

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

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

N° d'ordre:.....  
Série:.....

**MEMOIRE**

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

**Thème**

Contribution de methodes destructives (Photolyse et P.O.A's ) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo ) en solution aqueuse

**Par  
Baghrich OUALID**

Soutenu le : / / 2005

**Rapporteur :**

Djebbar K.E

Univ. Mentouri Constantine

## *Remerciements*

Ce travail a été effectué au laboratoire des sciences et Technologie de l'environnement LSTE de l'université de Constantine sous la direction scientifique de Monsieur K.Djebbar, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine. Que ce mémoire soit l'occasion de lui exprimer mes plus vifs remerciements ainsi que ma profonde gratitude pour m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son groupe de recherche. Je le remercie également pour son soutien moral, sa grande disponibilité, son écoute ainsi que ses conseils précieux qui m'ont orienté dans ce parcours.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus profonds à Monsieur T.Sehili, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, et qui m'ont fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur A.Zertal, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine, non seulement pour avoir bien voulu examiner cette thèse, mais également pour son aide précieuse, sa gentillesse et l'intérêt constant qu'il a apporté à mon travail, qu'il trouve ici l'expression de mon entière reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur D.A. Rouag, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également Monsieur. A. Bouchoul, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine qui a accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie Mr. A. Boulkamh, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine, pour son affabilité, sa gentillesse et ainsi que tous les autres membres du laboratoire.

Je ne saurai également oublié tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce mémoire.

|   |           |
|---|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE.....  | 1         |
| <b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>                                    |           |
| <b>I-1- GENERALITE SUR LES COLORANTS.....</b>                                   | <b>3</b>  |
| <i>1-1- Bref aperçu sur la chimie des colorants.....</i>                        | 3         |
| <i>1-2- Différents types de colorants.....</i>                                  | 4         |
| <i>1-2-1- Colorants utilisés dans le textile .....</i>                          | 5         |
| <i>1-2-2- Colorants utilisés dans l'alimentation.....</i>                       | 8         |
| <i>1-3- Toxicité des colorants.....</i>   | 9         |
| <i>1-3-1- Toxicité par les rejets industriels.....</i>                          | 9         |
| <i>1-3-2- Toxicité par les colorants alimentaires.....</i>                      | 10        |
| <i>1-4- Méthodes d'élimination des colorants.....</i>                           | 11        |
| <i>1-4-1- Procédé biologique.....</i>   | 11        |
| <i>1-4-2- Méthodes de séparation.....</i>                                       | 12        |
| <b>I-2- STRUCTURE DU CHARBON ACTIF ET ASPECT THEORIQUE DE L'ADSORPTION.....</b> | <b>14</b> |
| <i>2-1- Le charbon actif comme adsorbant.....</i>                               | 14        |
| <i>2-1-1- Production et activation du charbon.....</i>                          | 14        |
| <i>2-1-1-1- structure du charbon actif.....</i>                                 | 14        |
| <i>2-1-1-2- texture du charbon actif.....</i>                                   | 15        |
| <i>2-1-1-3- Propriétés superficielles du C.A.P.....</i>                         | 16        |
| <i>2-2- l'adsorption.....</i>   | 16        |
| <i>2-2-1- Physisorption.....</i>  | 16        |
| <i>2-2-2- Chimisorption.....</i>  | 17        |
| <i>2-2-3- Paramètre influençant l'adsorption.....</i>                           | 17        |
| <i>2-2-4- Différents types d'adsorption.....</i>                                | 17        |
| <i>2-2-4-1- Capacité d'adsorption.....</i>                                      | 17        |
| <i>2-2-4-2- le Concept d'adsorption isotherme.....</i>                          | 18        |
| <i>a) Isotherme de Langmuir.....</i>  | 18        |
| <i>b) Isotherme de Freundlich.....</i>  | 20        |
| <i>2-2-5- Cinétique d'adsorption.....</i>                                       | 23        |
| <i>2-3- Application.....</i>  | 24        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I-3- PHOTOCHEMIE : PHOTOLYSE ET PROCEDES D'OXYDATION AVANCES.....</b>                    | <b>26</b> |
| <b>3-1-Introduction.....</b>  | <b>26</b> |
| <b>3-2- Principes fondamentaux de la photochimie.....</b>                                   | <b>26</b> |
| <b>3-3- les Sources lumineuses.....</b>   | <b>27</b> |
| 3-3-1- Les lampes à vapeur de Hg.....   | 29        |
| <b>3-4- Absorption de la lumière.....</b>   | <b>30</b> |
| <b>3-5- les Transformation Photochimique.....</b>   | <b>33</b> |
| 3-5-1- Rendement Quantique.....   | 33        |
| <b>3-6- Processus photophysique.....</b>  | <b>34</b> |
| <b>3-7- Méthodes de dégradation de polluants par photolyse UV directe et par les</b>        |           |
| <b>Procédés d'oxydation avancée.....</b>  | <b>36</b> |
| 3-7-1- Photolyse directe UV.....  | 36        |
| 3-7-2- Mode de réactivité du radical OH <sup>•</sup> .....                                  | 36        |
| 3-7-2-1- composés organique aliphatiques type RH.....                                       | 37        |
| 3-7-2-2- composés aromatiques.....  | 37        |
| 3-7-3- Etude en milieu homogène.....  | 38        |
| 3-7-3-1- Procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....                                     | 38        |
| a) Photolyse H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....   | 38        |
| b) Rendement quantique et mécanisme de la photodégradation                                  |           |
| du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....  | 38        |
| c) Constante de vitesse de réaction.....  | 40        |
| 3-7-4- Procédé d'oxydation avancée en phase homogène.....                                   | 41        |
| 3-7-4-1- Principe de la photocatalyse hétérogène et production in situ                      |           |
| des radicaux OH <sup>•</sup> .....  | 41        |
| <b>3-8- Application.....</b>  | <b>42</b> |
| 3-8-1-Application du Procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV à la dégradation de composés |           |
| organiques.....   | 42        |
| 3-8-1-1- Dégradation des composés aliphatiques.....   | 43        |
| 3-8-1-2- Dégradation des composés aromatiques.....  | 43        |
| 3-8-1-3- Application du Procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV à la dégradation de       |           |
| colorants.....  | 43        |

## CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

|  |    |
|--|----|
| <b>II-1- Introduction</b> .....                              | 45 |
| <b>II-2- Choix des deux composés</b> .....                   | 45 |
| <b>II-3- Réactifs utilisés</b> .....                         | 46 |
| <b>II-4- Dispositif expérimentaux</b> .....                  | 46 |
| II-4-1- L'adsorption.....                                    | 46 |
| II-4-2- Photolyse et procédés d'oxydation avancé.....        | 46 |
| <b>II-5- Méthodologie expérimentale</b> .....                | 48 |
| II-5-1- Préparation des solutions.....                       | 48 |
| II-5-2- Préparation du support.....                          | 48 |
| II-5-3- Démarche expérimentale.....                          | 49 |
| <b>II-6- Mode d'analyse</b> .....                            | 49 |
| II-6-1- pH métrie.....                                       | 49 |
| II-6-2- Analyse par spectrophotométrie UV/visible.....       | 49 |
| <b>II-7- Actinométrie</b> .....                              | 50 |
| II-7-1- Principe de l'actinométrie chimique.....             | 51 |
| II-7-1-1- Actinométrie à l'oxalate d'uranyle.....            | 52 |
| a) préparation de la solution actinométrie.....              | 52 |
| b) Détermination de l'intensité de la lumière incidente..... | 52 |
| II-7-2- Principe de la radiométrie.....                      | 53 |
| II-7-2-1- Résultats exp. obtenus par radiomètre.....         | 54 |

## CHAPITRE III : ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE ET DU ROUGE CONGO SUR C.A.P.

|  |    |
|--|----|
| <b>III-1- Introduction</b> .....                       | 55 |
| <b>III-2- Etude spectrale des deux colorants</b> ..... | 55 |
| III-2-1- Spectre du Bleu de méthylène.....             | 55 |
| III-2-2- Spectre du Rouge Congo.....                   | 56 |
| <b>III-3- Etude du temps de contact</b> .....          | 58 |
| <b>III-4- Désorption</b> .....                         | 60 |
| III- 4-1- Cas du Bleu de méthylène.....                | 60 |
| III- 4-2- Cas du Rouge Congo.....                      | 61 |

|   |    |
|---|----|
| <b>III-5- Influence de paramètres</b> .....                                       | 61 |
| III-5-1- Influence de la concentration initiale.....                              | 61 |
| III-5-2- Influence du rapport S/L.....  | 62 |
| III-5-3- Influence de la température.....   | 63 |
| III-5-4- Influence du pH.....   | 64 |
| III-5-5- Influence des sels.....  | 66 |
| III-5-5-1- Cas de Bleu de méthylène.....  | 66 |
| a) sels monovalents.....  | 66 |
| b) sels bivalents.....  | 69 |
| c) Mélange de sels monovalents et bivalents.....                                  | 71 |
| III-5-5-2- Cas du Rouge Congo.....  | 72 |
| d) sels monovalents.....  | 72 |
| e) sels bivalents.....  | 74 |
| f) Mélange de sels monovalents et bivalents.....                                  | 77 |
| <b>III-6- Etude des adsorptions isothermes</b> .....                              | 78 |
| - Cas du Bleu de méthylène.....   | 81 |
| - Cas du Rouge Congo.....   | 82 |
| <b>III-7- Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène et du Rouge Congo</b> ..... | 82 |
| III-7-1- Cas du Bleu de méthylène.....  | 83 |
| III-7-2- Cas du Rouge Congo.....  | 85 |
| <b>III-8- Conclusion</b> .....  | 87 |

## **CHAPITRE IV : DEGRADATION PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE EN MILIEU HOMOGÈNE DU BLEU DE METHYLENE ET DU ROUGE CONGO**

|  |    |
|--|----|
| <b>IV-1- Introduction</b> .....  | 89 |
| <b>IV-2- caractéristiques spectres des deux colorants, du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<br/>et du persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)</b> ..... | 89 |
| IV-2-1- Retour sur les spectres UV/visible du BM <sup>+</sup> et du RC.....  | 89 |
| IV-2-1- spectre de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et de S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> .....   | 89 |
| <b>IV-3- Photolyse directe UV du Bleu de méthylène et du Rouge Congo</b> .....   | 91 |
| IV-3-1- Photolyse du Bleu de méthylène.....  | 91 |
| IV-3-2- Photolyse du Rouge Congo.....  | 92 |

|  |     |
|--|-----|
| IV-3-2-1- Influence de la concentration initiale .....   | 93  |
| IV-3-2-2- Influence du flux lumineux.....  | 95  |
| <b>IV-4- Photo oxydation des deux colorants par le procédé <math>H_2O_2/UV</math></b> .....                        | 96  |
| IV-4-1- Cas du Bleu de méthylène.....  | 96  |
| IV-4-1-1- Etude thermique du mélange $H_2O_2 + BM^+$ .....   | 96  |
| IV-4-1-2- Etude photochimique du mélange $H_2O_2 + BM^+$ .....   | 98  |
| i) milieu dilué.....   | 98  |
| ii) milieu concentré.....  | 99  |
| IV-4-1-3- Influence du flux lumineux.....  | 100 |
| IV-4-2- Cas du Rouge Congo.....  | 101 |
| IV-4-2-1- Etude thermique du mélange $H_2O_2 + RC$ .....   | 101 |
| IV-4-2-2- Etude photochimique du mélange $H_2O_2 + RC$ .....   | 102 |
| j) Evolution spectrale.....  | 102 |
| jj) Modélisation de l'influence de la concentration en $H_2O_2$ .....  | 104 |
| jjj) Influence du flux lumineux.....   | 107 |
| <b>IV-5- Photo oxydation des deux colorants par le procédé <math>S_2O_8^{2-}/UV</math></b> .....                   | 110 |
| IV-5-1- Cas du Rouge Congo.....  | 110 |
| IV-5-1-1- Etude thermique du mélange $S_2O_8^{2-} + RC$ .....  | 110 |
| IV-5-1-2- Etude photochimique du mélange $S_2O_8^{2-} + RC$ .....  | 112 |
| f) Aspect photochimique du persulfate.....   | 112 |
| ff) Evolution spectrale.....   | 113 |
| fff) Influence de la dose de $S_2O_8^{2-}$ dans le processus de<br>décoloration de la solution du Rouge Congo..... | 115 |
| ffff) Influence du flux lumineux.....  | 118 |
| IV-5-2- Cas du Bleu de méthylène.....  | 121 |
| IV-5-2-1- Etude thermique du mélange $S_2O_8^{2-} + BM^+$ : Aspect qualitatif.....                                 | 121 |
| IV-5-2-2- Evolution thermique de ( $S_2O_8^{2-} + BM^+$ ) en fonction du temps.....                                | 123 |
| <b>IV-6- Influence des alcools</b> .....   | 123 |
| IV-6-1- Système $H_2O_2/UV/RC$ .....   | 124 |
| IV-6-2- Système $S_2O_8^{2-}/UV/RC$ .....  | 124 |
| <b>II-7- Conclusion</b> .....  | 126 |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....   | 127 |
| <b>REFERENCES</b> .....  | 129 |

## **I-1- GENERALITE SUR LES COLORANTS : CARACTERISTIQUES, CLASSIFICATION ET TRAITEMENT.**

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

### ***1-1- bref aperçu sur la chimie des colorants :***

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Ce procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation (13).

Il est connu que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre la rayonnement du spectre visible et de la matière, et, d'autre part elle est le complément de la radiation absorbée (c'est-à-dire que la couleur observée résulte de la superposition des radiation non absorbées). Ce qui se traduit par des transitions des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration d'une part, à une conjugaison très étendue, et, d'autre part, à plusieurs insaturations qui contribuent hautement à sont l'intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe.

Ces chromophores possèdent souvent des auxochromes tels que OH, NH<sub>2</sub> et les halogènes .Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption donc de la couleur, en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat. Des exemples de colorants sont montrés dans les figures (1-1) et (1-2). Nous constatons que la couleur dépend de la structure moléculaire.

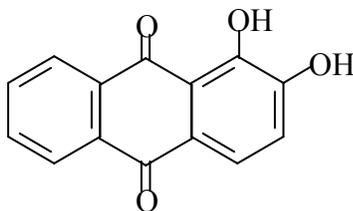


Figure.1-1 : structure du colorant alizarine

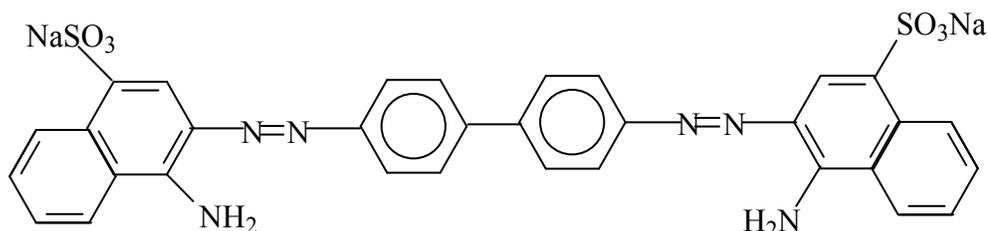


Figure.1-2 : Structure du colorant Rouge Congo

### 1-2- Différents types de colorants

Le premier colorant synthétique, la mauveine a été obtenu par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc...), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine etc. ...) puis finalement selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...). Actuellement les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans la colour index. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, celle-ci est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude nous nous bornons à présenter les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation (14,15).

**1-2-1- colorants utilisés dans le textile**

Nous distinguons essentiellement (14) :

- **Les colorants à mordant**, qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixé sur les fibres textiles par l'intermédiaires d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chromatables ». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par exemple par l'intermédiaire de groupe hydroxyles voisins. Un exemple de ce type de colorant est représenté en figure (1-3).

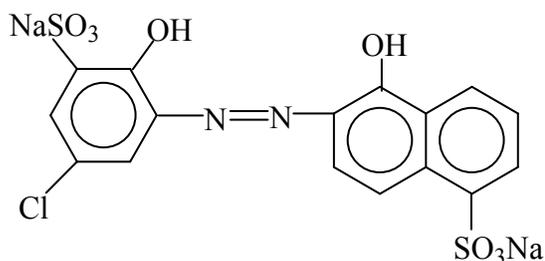


Figure.1-3 : colorant C.I.mordant bleu 9

-**Les colorants acides**, qui permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable de l'effet de coloration) et de groupe sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est importante pour les nuances. La figure (1-4) illustre un exemple de ce colorant.

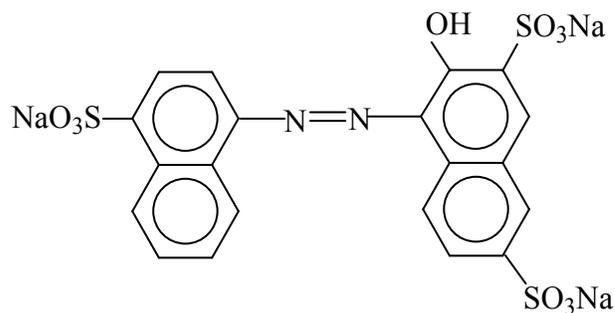


Figure.1-4 : colorant C.I. Acid red 27

-**Les colorants directs (ou substantifs)**, qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, Ils permettent d'obtenir

une grande variété de coloris et sont d'une application facile. ils présentent néanmoins une faible solidité au mouillé. Un exemple de structure est donné en Figure (1-5).

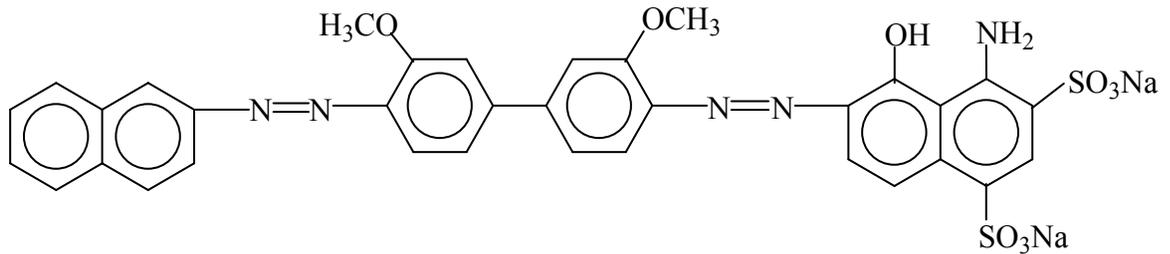


Figure.1-5 : colorant CI direct Bleue 1

-Les **colorants cationiques (ou basiques)**, qui sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. (Un modèle de structure est représentée dans la figure (1-6)).

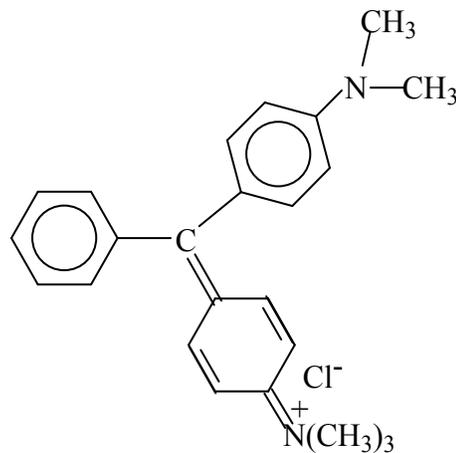
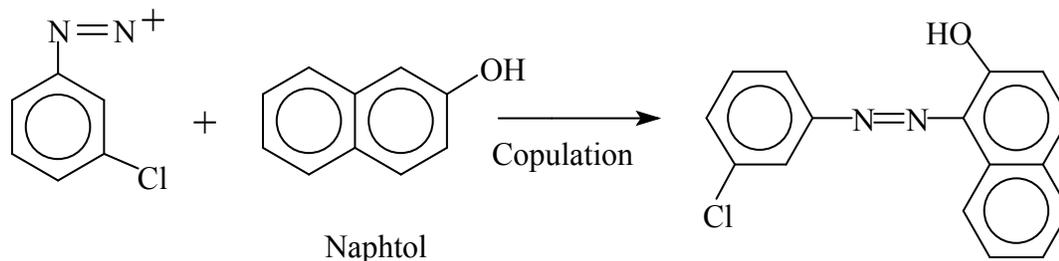
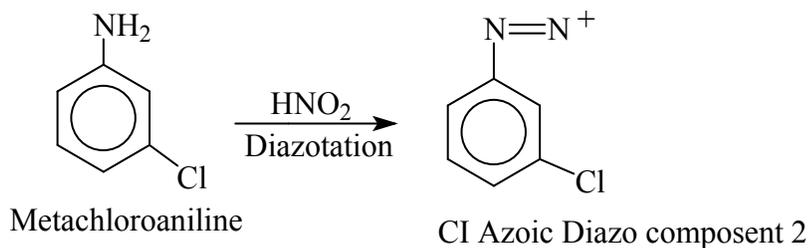


Figure.1-6 : colorant CI Basic green 4

-Les **colorants azoïques insolubles**, qui sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes. L'ensemble est schématisé par les réactions suivantes (13) :



Un exemple est représenté en figure (1-7).

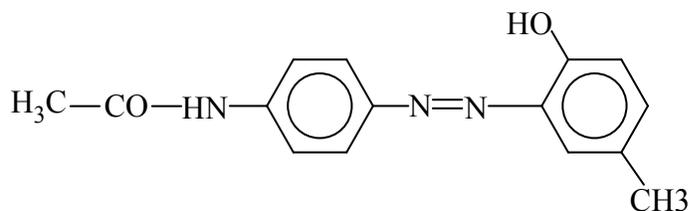


Figure.1-7 : colorant CI Disperse Yellow 3

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques. (Un exemple de pigment synthétique est montré dans la figure (1-8)).

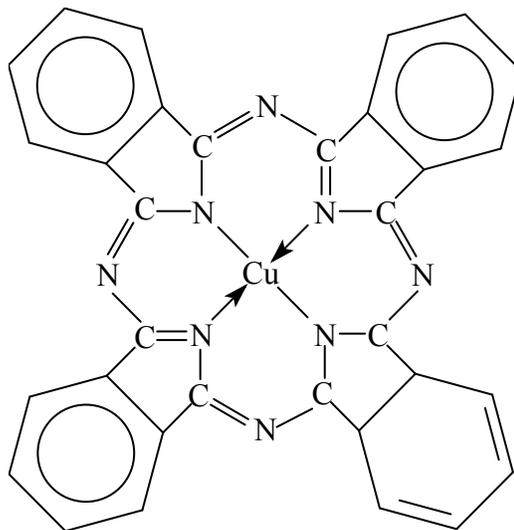


Figure.1-8 : pigment synthétique

### ***1-2-2- colorants utilisés dans l'alimentation :***

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classer. Ainsi depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la C.X-Rose Colour Index de 1924; est venue ensuite celle de shültz en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils portent les numéros de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199). Cependant cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement où depuis peu de temps. Leur utilisation touche les domaines tels que (15) :

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

Les figures (1-9) et (1-10) représentent les structures chimiques de deux variétés du colorant jaune (structure azoïque) utilisé dans les beurres et les margarines.

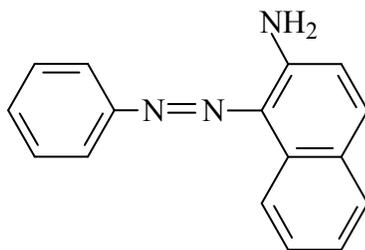


Figure.1-9 : Structure chimique du Jaune AB

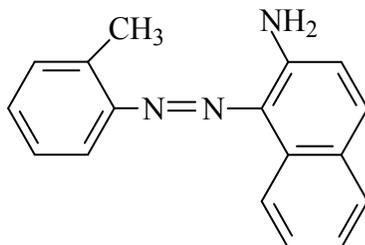


Figure.1-10 : Structure chimique du Jaune OB

### ***1-3- Toxicité des colorants.***

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

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation (3).

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A (3,16).
- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l. (3,17).

- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement (3,17).
- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement (3,17).
- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l (17).
- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyne Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan (3,18).

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

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

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ses produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ce qui a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait. (15) :

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

L'erythrosine est un colorant utilisé abondamment pour colorer les confiseries de toutes sortes. **CLEMENT** a montré que ce composé a provoqué des cas importants d'allergie chez les personnes sensibles et chez celles qui en font un large produit de consommation (les enfants par exemple).

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

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

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

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

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

Nous citons quelques exemples :

- les colorants azoïques, le rouge écarlate, le soudan III, l'orange SS (orange gras TX), l'amarante, le jaune AB, le jaune OB, le rouge ponceau, le soudan I, le rouge citrus etc....
- les dérivées du triphénylméthane tels que le vert lumière SF, le vert solide, le vert guinée, le bleu patenté (V), le violet cristallisé etc. ...
- les dérivées du diphénylamine comme l'auramine.
- Les dérivées de la phtaléine comme l'éosine, la fluorescéine, la rhodamine B etc. ...

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

#### ***1-4- Méthodes d'élimination des colorants***

##### ***1-4-1- procédé biologique :***

Basé sur les micros organismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation de composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation (3). Une décoloration de l'ordre de 22% a été obtenue par traitement biologique pour des colorants employés dans la teinture des fibres polyester et du coton (3).

Le traitement biologique est souvent caractérisé par des mesures de la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène). Ainsi en situation d'anaérobie, le rendement d'élimination est de 80% pour la D.C.O dans le cas des effluents chargés ( $0,8\text{kg/m}^3$ ). Ce rendement n'est que de 50% pour des effluents encore plus chargés (3). Toutefois, il convient de signaler, qu'une élimination totale de certains colorants a pu être obtenue, en utilisant une bactérie du type "Aeromonas hydrophila Var.24B". Cependant, ce microorganisme est sensible vis-à-vis des colorants contenant les groupements COOH (3,19). Des travaux récents menés sur l'élimination de colorants industriels rouge, bleu et jaune (structure et poids moléculaire inconnues) par biodégradation sur boue activée, ont permis de montrer que l'élimination de ces substrats, par le procédé biologique, est insignifiante devant celle de l'adsorption (3).

#### ***1-4-2- Méthodes de séparation : Echange d'ions***

L'échange ionique est un procédé d'élimination de polluants du type organique et inorganique existant en milieu aqueux. Il est basé sur la substitution d'un composé par un autre entre deux phases indépendantes, l'une solide et l'autre liquide.



Avec (X, Y) étant les espèce échangeables et A le solvant.

Il existe différents types d'échangeurs :

- les échangeurs cationiques forts où les sites sont des groupements sulfonates.
- les échangeurs cationiques faibles où les sites sont des groupements carboxyliques.
- les échangeurs anioniques où les sites sont des groupements amines.
- les échangeurs inertes qui possèdent la caractéristique essentielle de fixer les composés à éliminer.

Le principe de l'échange demeure lié principalement aux interactions électrostatiques (attraction) et aux forces de Van der Waals (affinité).

L'échange d'ion peut être appliqué dans les cas suivants :

- Rétention des métaux lourds toxiques ( $\text{Cd}^{2+}$ , le  $\text{Pb}^{2+}$  ...).
- Rétention d'espèces anioniques tels que les nitrates, les sulfates etc....
- Elimination des colorants cationiques et anioniques (20,21).
- Adoucissement des eaux (élimination du  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ).

Des travaux récents ont permis de montrer l'efficacité de l'élimination de 3 types de colorants (rouge, bleu et jaune) par échange d'ions sur une résine du type Amberlite IR 120. Rappelons que ces colorants sont utilisés dans l'usine textile de AIN DJASSER et que les quantités échangées par gramme d'échangeur sont de l'ordre de 53,42 mg/g pour le colorant rouge, de 24,00 mg/g pour le colorant bleu et enfin de 122,70 mg/g pour le colorant Jaune (3).

Il existe d'autres méthodes d'élimination non destructives telles que l'adsorption, la floculation-coagulation, les réactions de précipitation et destructives tels que la photolyse et les procédés d'oxydation avancés en milieu homogène et hétérogène. L'application de quelques unes de ces techniques sera présentée dans les autres parties de ce chapitre, à savoir, l'adsorption et la photochimie.

## **I-2- STRUCTURE DU CHARBON ACTIF ET ASPECT THEORIQUE DE L'ADSORPTION.**

Dans cette partie, nous exposons la suite de la synthèse bibliographique se rapportant à :

- la structure et aux caractéristiques du charbon actif.
- La théorie de l'adsorption et les paramètres la gouvernant. Des modèles cinétiques simples comme ceux de LANGMUIR et FREUNDLICH seront exposés.
- L'application du charbon actif dans le processus de rétention des composés organiques.

### ***2-1- Le charbon actif comme adsorbant.***

#### ***2-1-1- Production et activation du charbon.***

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500m<sup>2</sup>/g) et une porosité également très élevée.

Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles. Nous rappelons de façon brève les étapes de production de cet absorbant qui sont (22, 23, 24).

- Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc. ...
- La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.
- L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 °C environ. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) et la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) à des températures élevées.

Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption.

#### ***2-1-1-1- Structure du charbon actif***

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (figure.2-1) (22). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique (22,23), mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin (25).

D'ailleurs ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant (26,27).

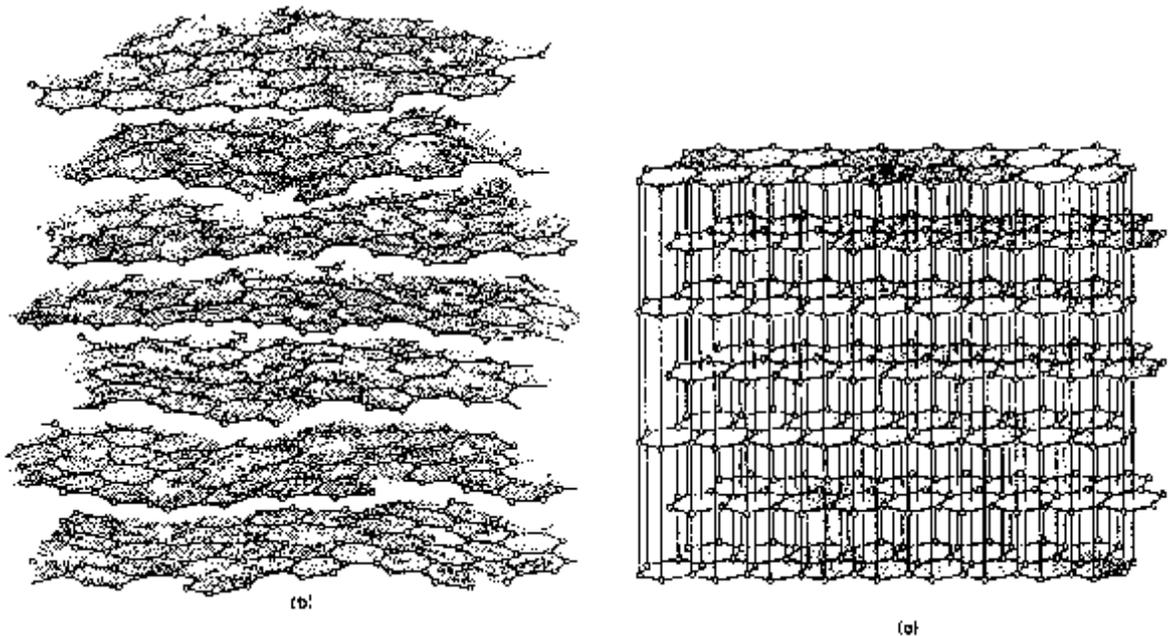


Figure. 2-1 : Structure cristalline: (a)- graphite ; (b)- charbon actif (22)

### ***2-1-1-2- Texture du charbon actif***

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores (22,28,29) .

- Les macropores : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2m<sup>2</sup>/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.

- Les mésopores : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å . Leurs surfaces spécifiques (25 à 75m<sup>2</sup>/g) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

- Les micropores : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95% ). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

### ***2-1-1-3- propriété superficielles du charbon actif***

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation (22,25). Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soient les propriétés acides du charbon (type L) soient les propriétés basiques (type H). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et les titrations ont permis de caractériser certaines fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones (22,25).

### ***2-2- L'adsorption***

L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) vers une phase solide. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat et la mise en jeu de types d'interaction entre l'adsorbant et le soluté (potentiel d'adsorption). Il existe deux processus importants : la physisorption et la chimisorption (22,25).

#### ***2-2-1- physisorption***

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (force de Van Der Waals) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible qui ne s'accompagne d'aucune modification de la molécule adsorbée (son identité est conservée), qui se produit aux basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Cependant MATSON et MARK (26) préfèrent utiliser le terme d'adsorption non spécifique qui est due aux forces de Van Der Waals (attraction). Elle intervient essentiellement entre la surface carbonée du support et le soluté.

### ***2-2-2- chimisorption***

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 K cal/mole. Ce processus se produit à des hautes températures et, est caractérisé par son irréversibilité. Comme pour la physisorption MATSON et al (22,30) préfère employer le mot d'adsorption spécifique qui résulte de la présence de groupements fonctionnels oxygénés se trouvant sur les contours de tout le réseau cristallin. Dans ces conditions ils peuvent être à la base d'interaction se produisant entre les diverses molécules organiques et la surface du matériau (charbon actif). Ce qui peut donc conduire à la formation de complexes avec les groupements carbonyles présents à sa surface.

### ***2-2-3- Paramètres influençant l'adsorption***

Ils peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer :

- La température qui définit la nature de l'adsorption.
- La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.
- La taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions (31,32).

### ***2-2-4- différents types d'adsorption isothermes***

#### ***2-2-4-1- Capacité d'adsorption.***

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante (33) :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V$$

$Q$  : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

$C_0$  : Concentration initiale du substrat (mg/l) à  $t=0$ .

$C_t$  : Concentration du substrat (mg/g) à l'instant  $t$  du processus d'adsorption.

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

$m$  : Masse du support (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption (33,34). De plus, elle trouve son application dans les divers modèles d'adsorption utilisés.

#### ***2-2-4-2- Le concept d'adsorption isotherme.***

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique (33,34).

Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux (33).

##### ***a) Isotherme de Langmuir :***

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques (33,35).

Elle repose sur les hypothèses suivantes (36) :

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- l'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.

- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_0 a C_e}{1 + a C_e}$$

Avec :

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

$Q_0$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

$a$  : coefficient d'adsorption.

$C_e$  : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/g)

La linéarisation de l'équation de Langmuir ( $\frac{1}{Q_e} = \frac{1+aC_e}{Q_0 a C_e} = \frac{1}{Q_0 a C_e} + \frac{1}{Q_0}$ ) permet de déterminer les paramètres  $Q_0$  et  $a$ . En représentant  $\frac{1}{Q_e} = f(\frac{1}{C_e})$ . Nous pouvons déduire ainsi :

-  $Q_0$  à partir de l'ordonnée à l'origine.

-  $a$  à partir de la pente.

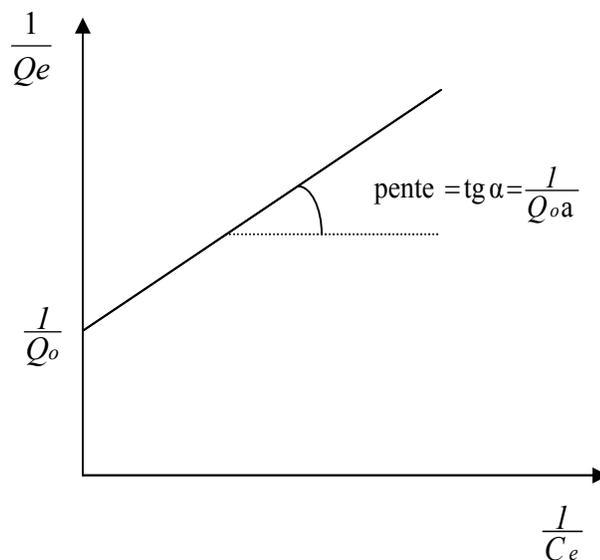


Figure.2-2 : modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

On peut également déduire  $Q_0$  à partir de la courbe expérimentale représentée par  $Q_e = f(C_e)$  qui n'est rien d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (Figure.2-3).

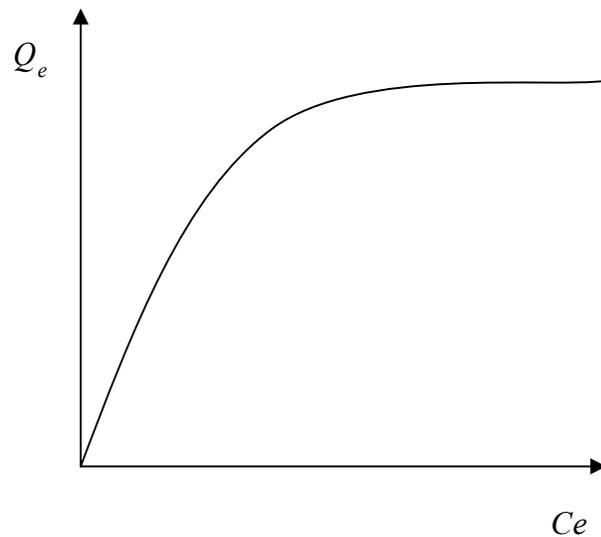


Figure.2-3 : isotherme d'adsorption  $Q_e = f(C_e)$

**b) Isotherme de Freundlich.**

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Il est représenté par une équation à deux paramètres ( $K_f$  et  $1/n$ ). Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = k_f C_e^{1/n}$$

Où :

$Q_e$  : Capacité d'adsorption en (mg/g).

$k_f$  : Constante de Freundlich.

$1/n$  : Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation ( $\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$ ) permet la détermination de  $k_f$  et de  $1/n$  (figure (2-4)). En représentant  $\ln Q_e = f(\ln(C_e))$ .

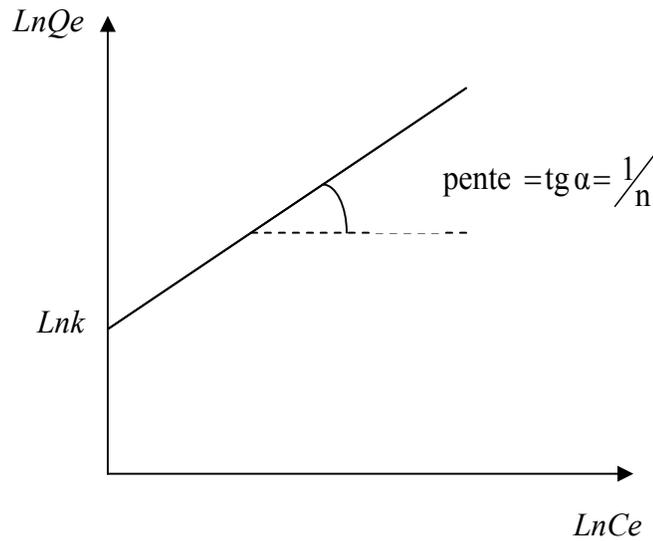


Figure. 2-4 : linéarisation de l'équation de Freundlich :  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$

$1/n > 1$  On a une forte adsorption tandis que pour  $1/n < 1$  on a une faible adsorption (figure 2-5).

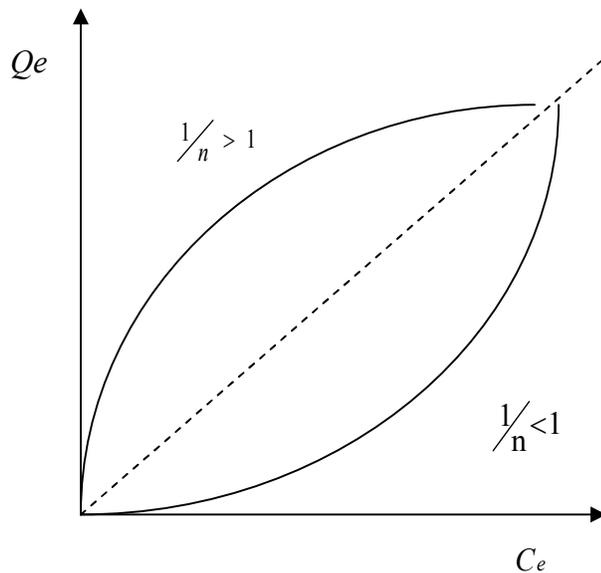


Figure.2-5 : courbe expérimentale de Freundlich :  $Q_e = f(C_e)$

D'autres types d'adsorption isothermes sont utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes (formation de multicouches porosité et influence du solvant) (37).

-L'isotherme du type (II) et (III) représente la formation de multicouches pour les valeurs fortes et faibles de  $(C/C_0)$ , respectivement (figure. 2-6 et 2-7).

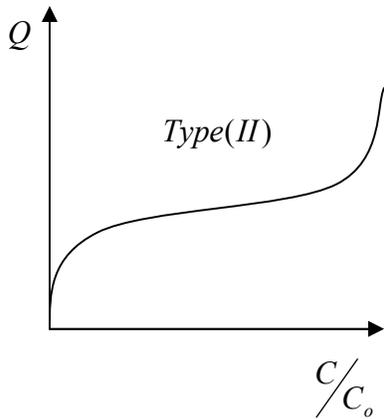


Figure.2-6 : Isotherme du type (II)  
Les multicouches se forment pour  
Les fortes valeurs de  $C/C_0$ .

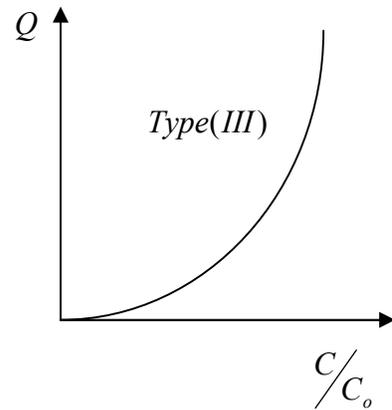


Figure.2-7 : Isotherme du type (III)  
Les multicouches se forment pour  
les faibles valeurs de  $C/C_0$ .

- Les isothermes du type IV et V qui représentent la formation de multicouches également, pour les mêmes conditions du rapport  $C_e/C_0$  mais en tenant compte de la porosité (figure 2-8 et 2-9).

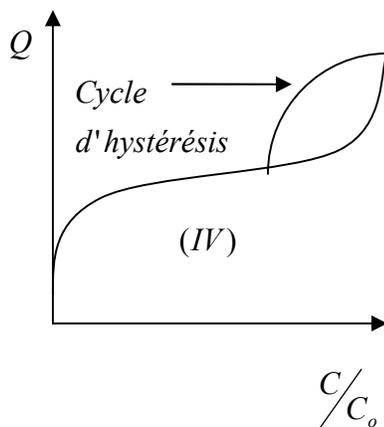


Figure.2-8 : Isotherme du type (IV) ;  
fortes valeurs de  $C/C_0$ .

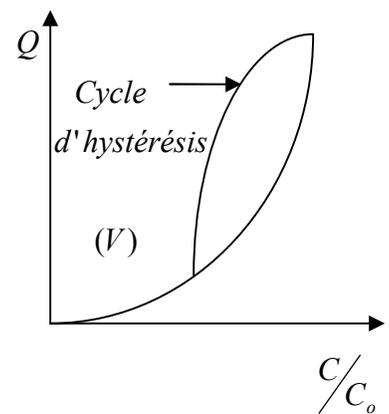


Figure.2-9 : Isotherme du type (V)  
faibles valeurs de  $C/C_0$ .

Par ailleurs, en tenant compte de la compétitivité du solvant ( $H_2O$  par exemple) lors du processus d'adsorption, d'autres isothermes ont été suggérés pour décrire ce phénomène. Il s'agit d'isothermes du type L, S, C et H (38) :

- Le type L, montre l'affinité relativement élevé entre l'adsorbant et l'adsorbant.
- Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbant augmente.

- Le type C, montre une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.

- Le type H qui indique une très grande affinité entre le substrat et le support.

Ces types sont représentés dans la figure (2-10).

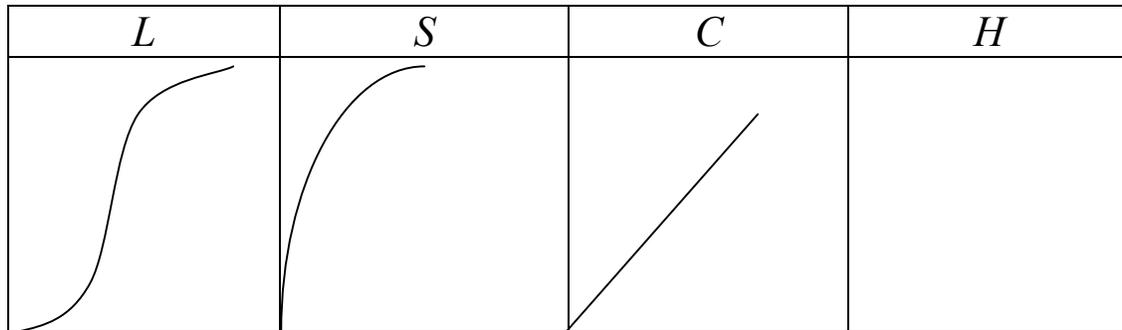


Figure. 2-10 : allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al (44).

### 2-2-5- Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption pourrait décrire le processus de transfert de matière (substrat) d'une phase liquide vers la phase solide (support) où elle fait intervenir les étapes suivantes (22) :

- La diffusion des molécules du substrat de la phase liquide externe à la phase liquide liée au support.
- La transfert des molécules du substrat à travers le film liquide, vers la surface de l'adsorbant.
- La diffusion du substrat vers les sites du support et sous l'influence du gradient de la concentration.
- L'adsorption proprement dite.

Le calcul de la constante d'adsorption ( $k_{ad}$ ) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple (LAGERGREN) :

$$\frac{dQ}{dt} = k_{ad} (Q_e - Q_t)^\alpha$$

Avec :

$Q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

$Q_t$  : Capacité D'adsorption à l'instant t.

$K_{ad}$  : Constante de vitesse d'adsorption du substrat.

$\alpha$  : Ordre de la réaction.

Dans le cas où  $\alpha=1$  (cas le plus fréquent) une linéarisation peut conduire à la détermination de la constante  $K_{ad}$  et à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées. Après intégration :

$$\frac{dQ_e}{Q_e - Q_t} = K_{ad} dt \Rightarrow \ln(Q_e - Q_t) = -K_{ad}t + \ln Q_e$$

$K_{ad}$  est déterminée graphiquement en représentant :  $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ .

### 2-3- Application

Les charbons actifs sont utilisés dans (39).

-Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produits à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

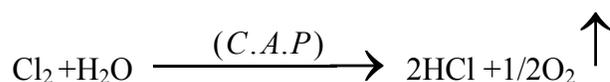
-Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles : il peut être considéré comme un complément au traité biologique ; Ce procédé a été utilisé par la station d'épuration de l'unité Couvertex de AIN-DJASSER, pour l'élimination des colorants.

-Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le charbon actif éliminé ainsi les composés toxiques non biodégradables.

-La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales).

-l'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :



On effectuée ainsi la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès.

Le charbon actif en poudre (C. A. P) donne d'excellents résultats pour l'élimination des colorants basiques. Des capacités de rétention élevées ont été obtenues : pour les colorants cationiques, le "Basic red 2GL" et "basic Yellow 21". Pour un temps de contact de 14 jours les capacités ont été respectivement de l'ordre de 390mg/g et 1240mg/g (3). (3,40).

Des travaux récents menés sur des colorants industriels du type rouge, bleu et jaune ont montré l'efficacité quant à leur rétention sur du charbon en poudre. Les capacités d'adsorption ont été de l'ordre de 94,25 mg/g, 333,34mg/g et 185,87mg/g respectivement et pour un temps de contact de 30 minutes (3).

Le charbon actif en grain (C. A. G) est utilisé dans les colonnes et peut être utile dans le traitement des eaux usées.

Notons enfin que les traitements utilisant le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement tels que la biodégradation.

### **I-3- PHOTOCHEMIE : PHOTOLYSE ET PROCEDES D'OXYDATION AVANCES.**

#### ***3-1- Introduction.***

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

#### ***3-2- Principes fondamentaux de la photochimie***

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

- Les rayons  $\gamma$  (de 0,005 à 0,025 nm).
- Les rayons x (de 0,025 à 100 nm).
- Les rayons UV (de 100 à 400 nm).
- La lumière visible (de 400 à 800 nm).
- Les rayons IR (de 800 à 30000 nm).

Le spectre de la lumière UV se divise en trois parties qui induisent des effets différents.

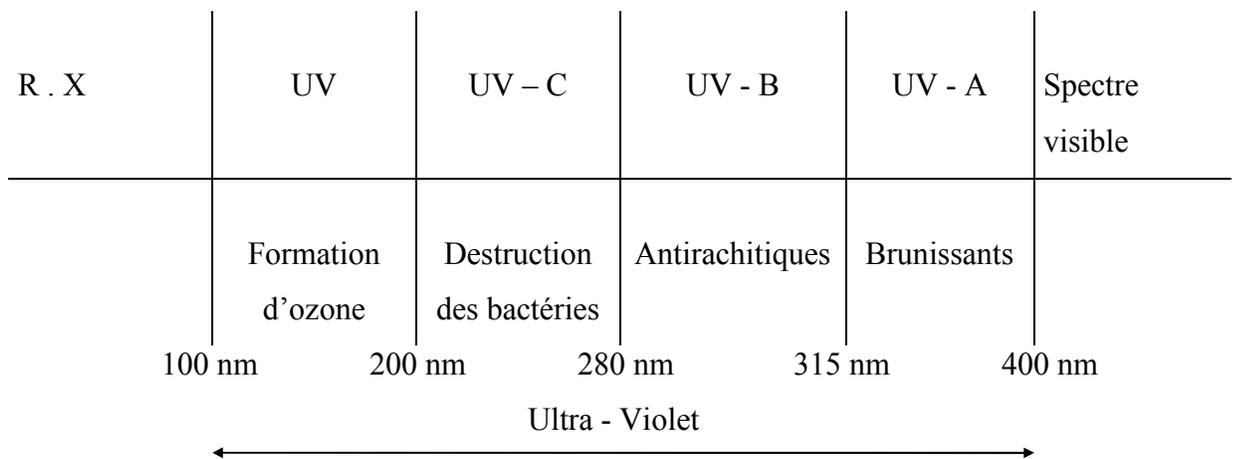


Figure. III-1 : Spectre des rayons Ultra - Violets et leurs effets (FERRERE 1983). (41).

- UV-A de 315 nm - 400 nm, les rayons favorisent la pigmentation de la peau.
- UV-B de 280 nm - 315 nm, les rayons favorisent la formation de la vitamine D anti-rachitique.
- UV-C de 200 nm - 280 nm, ils présentent des propriétés bactéricides.

En dessous de 200 nm, l'effet bactériologique est insignifiant car les rayons sont très vite absorbés par le milieu.

### 3-3- Les sources lumineuses

la production de la lumière est liée au phénomène de luminescence d'atomes lourds ou de molécules excitées : les transitions électroniques des états excités vers l'état fondamental peuvent s'accompagner par l'émission des radiations lumineuses. Les sources lumineuses peuvent être différenciées suivant la méthode de création des états excités dans le matériau lumineux :

- Dans les lampes à arc, un gaz est activé par décharge électronique entre deux électrodes. Les atomes de gaz sont excités par collision avec les électrons libres.
- Dans les lampes à incandescence, un filament (par exemple du tungstène) est porté à haute température par un courant électrique. L'énergie d'excitation est fournie sous forme de chaleur.
- Dans les lampes à tube fluorescent, la décharge électrique dans le gaz fournit l'énergie nécessaire à l'excitation d'un composé fluorescent déposé sur les parois du tube.

- Les lasers sont des sources lumineuses très spéciales. Alors que toutes les sources citées, précédemment, émettent dans toutes les directions une lumière non cohérente, l'effet laser, qui est basé sur le phénomène d'émission stimulée, permet de produire un faisceau de lumières cohérent, filiforme, de très forte intensité et de direction parfaitement définie (BRAUN, MAURETTE et OLIVEROS 1986).(42).

Ces différents types de sources présentent des raies ou des bandes d'émission dans différentes zones spectrales appartenant à l'ultra- violet, au visible et/ou à l'infra-rouge ; comme le montre la figure III-2, ces zones peuvent se recouvrir d'une source à l'autre.

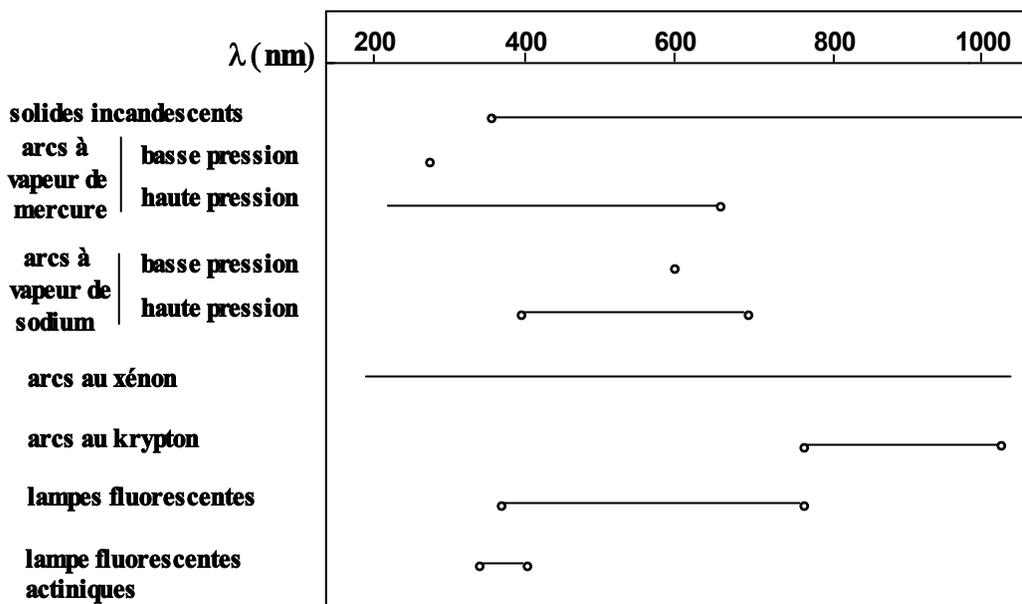


Figure III- 2 : Zones d'émission de quelques sources lumineuses.

Pour réaliser une transformation photochimique, la lumière doit être absorbée par le réactif. Par conséquent, les fréquences d'émission de la source doivent correspondre le plus précisément possible, aux fréquences d'absorption du produit de départ. Par ailleurs, la quantité de photons émis détermine la masse du réactif transformé par unité de temps. la géométrie de la source, en outre, définit une surface lumineuse plus ou moins importante qui permet d'irradier un volume plus ou moins grand.

Le choix d'un type de source lumineuse sera donc dicté par :

- La bonne coïncidence entre le spectre d'absorption du réactif et le spectre d'émission de la source.
- Le flux photonique émis par la source dans le domaine spectral utilisé.
- La géométrie de la source qui est étroitement liée à la géométrie du réacteur.

### ***3-3-1- Les lampes à vapeur de mercure***

Dans ce type de lampe, la décharge électrique entre les électrodes provoque l'excitation des atomes de mercure qui, en retombant dans leur état fondamental émettent des radiations. Les intensités relatives des différentes raies émises dépendent de la pression de mercure dans la lampe (tableau 3-1).

Il existe en fait trois types principaux d'arcs à vapeur de mercure : basse pression, moyenne pression et forte pression.

#### ■ Les lampes à vapeur de mercure basse pression

Elles émettent essentiellement à 253,7 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante) ainsi qu'à 184,9 nm. L'émission à 253,7 nm correspond à la raie de résonance de mercure. Celle de 184,9 nm peut représenter 10 à 15 % du flux photonique total mais elle est rapidement absorbée par l'oxygène, l'eau ou le matériau transparent (quartz) qui constituent l'enveloppe de la lampe. Ces lampes qui fonctionnent au voisinage de la température ambiante, ne nécessitent pas de refroidissement et leur puissance est fonction de la longueur de l'arc.

#### ■ La lampe à vapeur de mercure moyenne et haute pression.

La lampe à vapeur de mercure haute pression qui sera utilisée dans cette étude, présente un maximum d'émission à 365 nm (raie de résonance). Ce type de lampe fonctionne, comme les lampes à moyenne pression, dans des conditions de température beaucoup plus élevée que celle de la lampe à basse pression, d'où la nécessité d'utiliser un système de refroidissement approprié. Les atomes de mercure sont excités à de nombreux niveaux d'énergie différents et le spectre d'émission présente donc de nombreuses raies de forte intensité dans l'UV et le Visible.

La géométrie du tube contenant la vapeur de mercure peut être celle d'un cylindre droit mais aussi d'une spirale ou d'une boucle afin d'augmenter la longueur de l'arc et par, conséquent, le flux émis tout en limitant l'encombrement.

Comparées aux lampes basse pression, les lampes moyenne et haute pression ont une puissance UV beaucoup plus importante mais consomment plus d'énergie d'où un rendement inférieur à 10 % par rapport à celui des lampes basse pression . En traitement des eaux, elles conviennent pour tous les débits importants, mais une grande partie de leur puissance est dissipée sous forme de chaleur (600 à 900°C).

Tableau III - 1 : Principales raies d'émission du mercure et domaine spectral utilisable en fonction de la pression de mercure dans les lampes à vapeur de mercure.

| ( $\lambda$ nm)  | Pression de mercure (mm Hg) | Type de lampe    |
|--|-----------------------------|------------------|
| 184,9<br>194,2<br>253,7  | $10^{-3} - 10$              | Basse pression   |
| 265,2<br>265,4<br>280,4<br>296,7<br>302,1<br>312,6<br>313,1<br>334,1 | $10^3$                      | Moyenne pression |
| 365,0<br>366,3<br>404,6<br>407,8<br>435,8<br>546,1<br>577,0<br>579,1 | $8 \cdot 10^4$              | Haute pression   |

### ***3-4- Absorption de la lumière***

L'interaction d'une radiation électromagnétique et d'une molécule peut conduire à l'absorption d'un photon par cette molécule. On observe alors le passage d'un électron d'une orbitale occupée sur une autre libre et la création d'un état électromagnétiquement excité. Cet état n'apparaît que lorsque l'énergie du photon absorbé est au moins égale à la différence d'énergie entre la plus haute orbitale occupée et la plus basse orbitale vacante de la molécule. Il existe deux états électromagnétiquement excités dans une molécule, ils sont définis par un nombre extrêmement important: le spin total de tous les électrons S. Ce spin est obtenu par la sommation appropriée des vecteurs des moments de spin des électrons. On utilise la notion de multiplicité de spin M.

$$M = 2S + 1$$

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

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

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

h : Constante de PLANCK  $h=6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J. sec}^{-1}$ .

c : Célérité de la lumière  $C=3 \cdot 10^8 \text{ m. sec}^{-1}$ .

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

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

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

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

$$E = Nhc / \lambda \quad (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

N : nombre d'AVOGADRO ( $N=6,023 \cdot 10^{23}$ ).

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

$$E = \frac{1,20 \cdot 10^5}{\lambda} \quad (\text{KJ. Einstein}^{-1})$$

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

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

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

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

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

$$P_0 = P_a + P_r + P_t$$

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

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

Le facteur de transmission interne d'un milieu homogène, irradié par un faisceau de lumière monochromatique et contenant une seule substance absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, est donné par la loi de BEER-LAMBERT (43).

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

$\epsilon$  coefficient d'extinction molaire ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

l : l'épaisseur irradiée (cm).

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

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

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

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

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

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

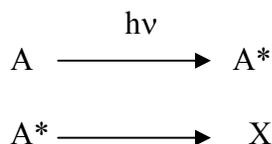
Une réaction photochimique nécessite l'absorption, par la molécule, d'une radiation de longueur d'onde appropriée et un état électroniquement excité de la molécule est ainsi créé. Dans le domaine de longueurs d'onde généralement utilisé en photochimie (200 à 700 nm), l'énergie d'un photon se situe entre  $10^{-18}$  et  $3 \cdot 10^{-19}$  J.photon<sup>-1</sup> soit une énergie comprise entre

600 et 180 KJ.mole<sup>-1</sup>. Dans ce domaine spectral, seules les molécules nécessitant une énergie inférieure à 600 KJ.mole<sup>-1</sup> pourront atteindre un état électroniquement excité.

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

### 3-5- Les Transformations photochimiques

L'absorption d'une radiation électromagnétique appartenant au domaine de l'UV et du visible, par une molécule, conduit celle-ci à différents états excités. Sa désactivation s'accompagne de processus primaires et secondaires. Les premiers consistent par exemple, en des réactions de réarrangements, de dimérisation, de formation de radicaux, de déionisation ; tandis que les seconds consistent en la réaction entre les espèces formées par les processus primaires et les produits existant dans le milieu. Globalement le processus de désactivation est représenté par le schéma suivant :



(X étant un intermédiaire ou une espèce primaire)



(Y étant un réactif)

Par irradiation lumineuse, il est possible de transformer une molécule ou de modifier sa réactivité. A condition de filtrer soigneusement l'excitation, on peut localiser les modifications à un groupement fonctionnel. En outre, comme les irradiations sont effectuées à température ambiante, l'importance des réactions thermiques reste faible et peut conduire à divers types de réactions photochimiques comme la photodissociation, les réarrangements moléculaires, les photoadditions et enfin les photoréductions.

#### 3-5-1- Rendement quantique

La transformation photochimique est caractérisée par son rendement quantique. On le définit par le rapport du nombre de molécules réagissant au nombre de photons absorbés par un système pendant un temps t et sous irradiation monochromatique :

$$\phi = \frac{\Delta n}{I_a t}$$

avec

$\Delta n$  : Le nombre de molécules réagissantes de la transformation photochimique pendant un temps  $t$

$I_a$  : Flux photonique absorbé par le système pendant ce temps  $t$ .

$t$  : temps de réaction

La notion de rendement quantique est indispensable à la compréhension du mécanisme de tout le processus photochimique ; il en découle que si :

- $\phi = 1$  : chaque photon absorbé produit une transformation photochimique
- $\phi < 1$  : d'autres processus de désactivation peuvent se produire concurremment aux principaux se produisant
- $\phi > 1$  : existence d'un mécanisme radicalaire en chaîne

### ***3-6- Processus photophysique***

C'est un processus où la molécule excitée peut perdre son énergie par désactivation radiative (fluorescence, phosphorescence) ou par désactivation non radiatives essentiellement par transfert d'énergie à une autre molécule non excitée (B) :



En réalité le phénomène est beaucoup plus complexe et comprend plusieurs étapes .

- Désactivations non radiatives
- Relation vibrationnelle : La molécule excitée peut perdre par collisions successives son énergie vibrationnelle et atteindre l'état  $S_1(r=0)$ . Elle est en générale très rapide.
- Conversion interne : C'est une transition non radioactive vers un niveau vibrationnellement excité de l'état fondamental  $S_1(r=0)$ . Ce transfert sera suivi d'une relation dans l'état fondamental ( $S_0$ ). Ce processus est lent et représenté par la transition  $S_1 \longrightarrow S_0$ .
- Conversion intersystème : Elle correspond au passage de  $S_1(r=0)$  vers un niveau vibrationnellement excité de l'état triplet noté (T) de  $S_1$ . Ce processus est représenté par la transition  $S_1 \longrightarrow T_1$ .

On notera que la durée de vie  $T$  d'un état triplet est toujours plus grande que celle d'un état singulet ( $10^{-9} \text{ s} \leq T \text{ triplet} \leq 10 \text{ s}$ ). Notons que le temps de décroissance de l'intensité de la phosphorescence qui est de l'ordre de  $10^{-5} - 10 \text{ sec}$  est plus long que celui de la fluorescence.

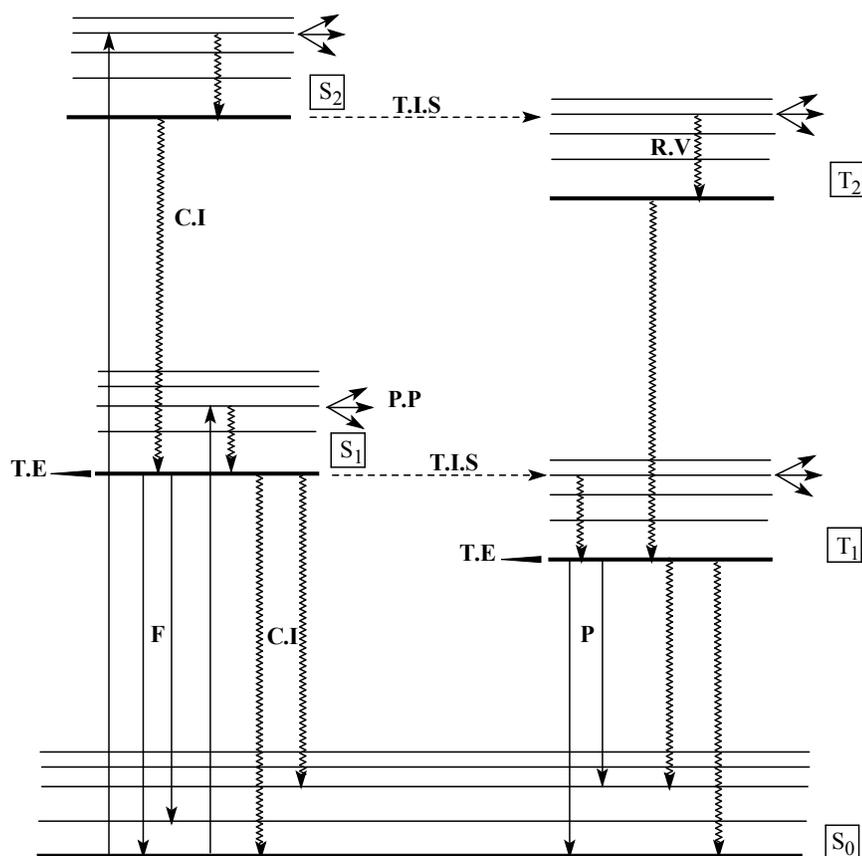


Figure : III - 3 : Diagramme de JABLONSKI.

P.P : Processus photochimique

R.V : Relaxation vibrationnelle

T.E : Transfert d'énergie

T.I.S : Transition inter-système

F : Fluorescence

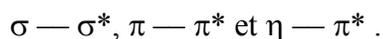
P : Phosphorescence

C.I : Conversion interne

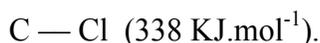
### ***3-7- Méthodes de dégradation de polluants par photolyse UV directe et par les procédés d'oxydation avancée***

#### ***3-7-2- Photolyse directe UV***

L'irradiation d'une molécule dans le domaine de son spectre d'adsorption s'accompagne de divers transitions électroniques entre les orbitales moléculaire liantes et anti liantes. Elles sont du type :



les énergies, mises en jeu par ces transitions, varient entre 300 et 600 KJ. Elles peuvent engendrer la rupture de liaison telles que (44) :



L'action du rayonnement UV, tant sur les composés organiques qu'inorganiques, a fait l'objet de nombreux travaux. Ce qui a permis de déterminer le degré d'efficacité de ce procédé dans leur cours d'élimination. Ainsi, l'application de cette technique a porté sur quelques types de composés tels que :

- les composés aliphatiques en général chlorés et bromés (44, 45, 46).
- les composés aromatiques non substitués en l'occurrence le benzène (47) et les substitués tels que les aromatiques halogénés (48, 49, 50).
- Phénols et les Halogénophénols (51, 52).
- Les triazines (53, 54).

La photolyse UV des colorants est très difficile à obtenir vu que ces composés absorbent majoritairement dans le visible (notre travail).

#### ***3-7 -2- Mode de réactivité du radical OH•***

Une fois produit en milieu homogène (photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 254 nm), ou en milieu hétérogène (activation de TiO<sub>2</sub> par un rayonnement à 365 nm), le radical hydroxyde OH• est très instable en milieu aqueux et réagit très rapidement et non sélectivement sur la plupart des composés organiques et minéraux. C'est donc une espèce chimique très oxydante qui se caractérise par un potentiel d'oxydation élevé: E° [OH•/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] =2,8 V (BUXTON et al 1988).

Toutefois dans le cadre de notre travail, nous nous limiterons à exposer seulement le mode de réactivité de ce radical vis-à-vis des composés aromatiques et aliphatiques. Il convient de noter qu'en milieu très basique le radical  $\cdot\text{OH}$  se dissocie pour donner  $\text{O}^{\cdot-}$  (BUXTON et al 1988) :



Etant donné son caractère nucléophile, cette entité présente une réactivité plus faible que celle du radical  $\text{OH}^{\cdot}$  sur les composés organiques et minéraux

### 3-7-2-1- Composés organiques aliphatiques type RH

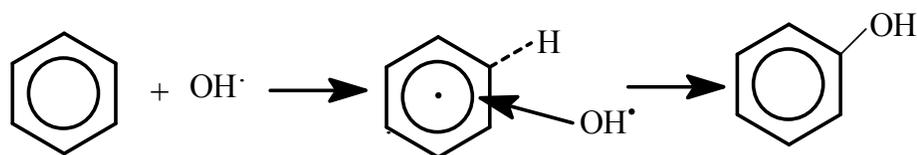
Le radical  $\cdot\text{OH}$  réagit sur ces substances par arrachement d'un atome d'hydrogène. Cette réaction conduit à la formation d'un radical  $\text{R}^{\cdot}$  et d'une molécule d'eau ; elle est considérée comme l'étape cinétiquement limitant :



La réactivité de ces composés est liée à certains facteurs comme l'effet inducteur et l'effet de résonance, donc à la position de l'atome d'hydrogène par rapport à un groupement activateur comme ( $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$  etc...). A ce titre ANBAR et al (55) ont observé que les alcools ont une vitesse de réaction avec les radicaux  $\cdot\text{OH}$  plus élevée qu'avec les ions carboxylates.

### 3-7-2-2- Composés aromatiques:

Dans ce cas le radical  $\cdot\text{OH}$  réagit sur le cycle aromatique comme un substituant électrophile en s'additionnant sur les doubles liaisons ; ce qui conduit donc à la formation du radical hydroxycyclohexadienyle (DORFMAN et al, (56).



Cette réaction conduit à la formation d'un composé hydroxylé. C'est aussi une substitution électrophile aromatique (ANBAR et al 55) En présence de substituants, l'attaque des radicaux  $\cdot\text{OH}$  se produit de préférence sur les sites ortho ou para et faiblement sur les sites méta (CERCEK, 57). De plus cette réactivité varie selon le caractère donneur de ces substituants. Ainsi en présence de groupements donneurs d'électrons l'attaque des radicaux  $\text{OH}^{\cdot}$  se produit en grande majorité sur le site para.

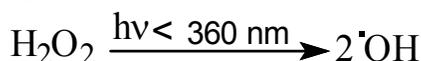
### 3-7-3- Etude en Milieu Homogène

#### 3-7-3-1- Procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV

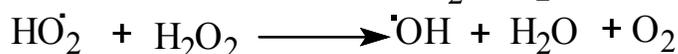
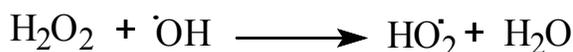
##### a) Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

L'irradiation d'une solution de peroxyde d'hydrogène diluée à 253,7 nm conduit à la formation de radicaux hydroxyles par scission homolytique de la liaison O-O. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires dont les étapes sont les suivantes (HABER et WILLSTATER, 58) :

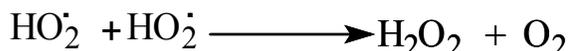
Initiation



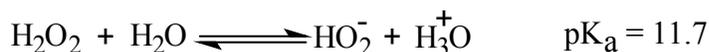
Propagation



Terminaison



donc la photodissociation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mène à la formation d'eau et d'oxygène en fin de réaction (produits finaux). Cependant il est important de mentionner la dissociation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en tant qu'acide faible pour l'écriture de ces réactions.



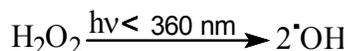
##### b) Rendement quantique et mécanisme de la photodégradation du peroxyde d'hydrogène

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

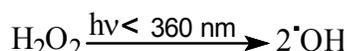
Plusieurs auteurs ont déterminé la valeur de ce rendement ; on peut citer LEA (59), qui a calculé la valeur du rendement quantique à partir d'une loi cinétique du premier ordre d'équation :

$$\frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \text{KI}_a$$

(I<sub>a</sub> est le flux photonique absorbé. Pour I<sub>a</sub> > 510<sup>-7</sup> Einstein l<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> la valeur du rendement

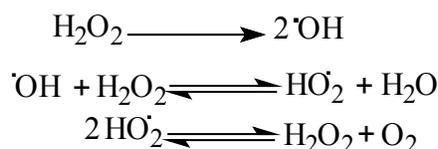


quantique a été de l'ordre de  $1,39 \pm 0,11$ ). Egalement, HUNT et TAUBE (60) ont calculé le rendement quantique en faisant varier la température et en utilisant une lampe à vapeur de mercure basse pression dont l'émission principale est à 253,7 nm. Ainsi, ils ont obtenu à 25°C,  $0,98 \pm 0,05$  et  $0,76 \pm 0,05$  à 0°C pour  $I_0 > 410^{-7}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]$  :  $0,017 \cdot 10^{-2}$  à  $0,186$  M dans l'eau ou dans une solution perchlorique  $10^{-2}$  M Einstein  $l^{-1}s^{-1}$ ). Cette variation du rendement quantique a amené ces deux auteurs à considérer que la valeur 1 à 25°C n'est pas celle qui correspond au rendement quantique de la réaction primaire de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  :

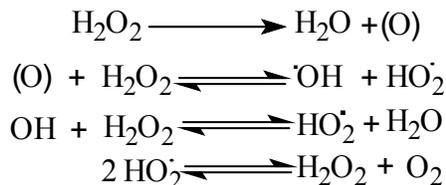


Deux mécanismes ont alors été suggérés :

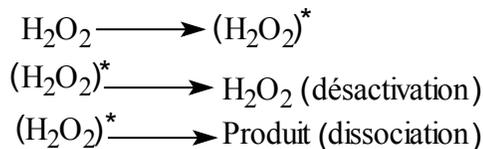
Mécanisme A



Mécanisme B



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



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

Dans ces conditions HUNT et TAUBE (60) ont montré que le rendement primaire de la réaction correspondant au nombre de molécules dissociées par molécule excitée est de 0,5. Ce qui équivaut à un rendement quantique globale de 1. Cette valeur a été confirmée par les travaux de BAXENDALE et WILSON (61), de VOLMAN et CHEN (62). HUNT et TAUBE (60) ont, en outre, mentionné que l'eau et l'oxygène sont des produits primaires de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lesquels sont formés parallèlement aux radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ).

Cependant BUXTON et WILMARTH (63) ont considéré que ces radicaux hydroxyles sont les seuls produits primaires résultant de la photolyse de  $H_2O_2$  ce qui a été admis par la suite, dans les autres travaux sur la photodécomposition du peroxyde d'hydrogène. Ils ont donc confirmé un résultat déjà obtenu par HOCHANADEL (64).

**c) Constante de vitesse de réaction :**

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

Tableau 5-1 : Constantes cinétiques de réaction hydroxyles sur quelques composés organiques aromatiques et aliphatiques.

| Composés         | Constantes cinétiques $\text{l mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|------------------|---|
| Acide formique   | $1,3 \cdot 10^8$  |
| Acide acétique   | $(9,2-23) \cdot 10^9$   |
| Méthanol         | $9,7 \cdot 10^8$  |
| Formaldehyde     | $10^9$  |
| Chloroforme      | $(5-14) \cdot 10^9$   |
| Dichlorométhane  | $5,8 \cdot 10^7$  |
| Trichlorethylène | $(4,0-4,3) \cdot 10^9$  |
| Benzène          | $(7,8 \pm 0,3) \cdot 10^9$                                    |
| Phénol           | $(6,6-14) \cdot 10^9$   |
| Chlorobenzène    | $(1-4,5) \cdot 10^9$  |
| Aniline          | $(9-14) \cdot 10^9$   |
| Nitrobenzène     | $3,9 \cdot 10^9$  |
| Toluène          | $3,0 \cdot 10^9$  |
| Acide benzoïque  | $4,3 \cdot 10^9$  |

D'après ce tableau on constate que :

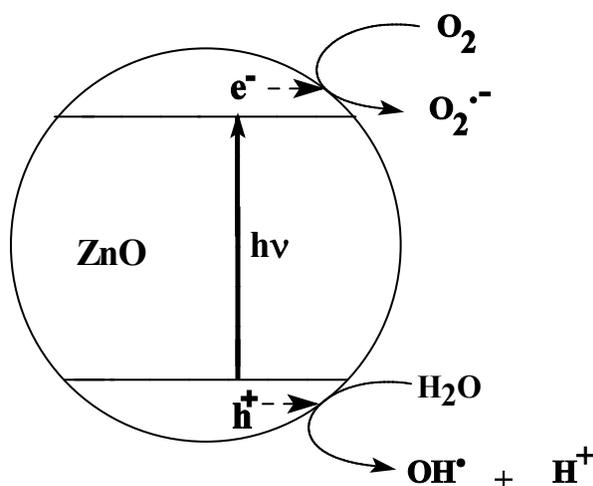
- Les constantes de vitesse obtenues avec les substances aliphatiques insaturées sont plus élevées que celles obtenues avec les substances aliphatiques saturées
- Les constantes de vitesse des substances saturées sont plus faibles que celles des substances aromatiques

- Les constantes de vitesse sont un peu plus élevées en présence de substituants donneurs (OH, -NH<sub>2</sub>, -Cl) qu'en présence de substituants attracteurs (-COOH, NO<sub>2</sub>) pour les substances aromatiques.

### 3-7-4- Etude en Milieu Hétérogène

#### 3-7-4-1- Principe de la photocatalyse hétérogène et production *in situ* des radicaux OH<sup>•</sup>

L'absorption par un semi-conducteur d'un photon d'énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap) provoque l'éjection d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) et génère une lacune (trou positif) dans la bande de valence. Si le même semi-conducteur est au contact d'un couple d'oxydoréduction approprié, cela va entraîner alors des réactions entre l'électron photogénéré et des espèces adsorbées réductibles, et entre le trou positif et des espèces adsorbées oxydables.

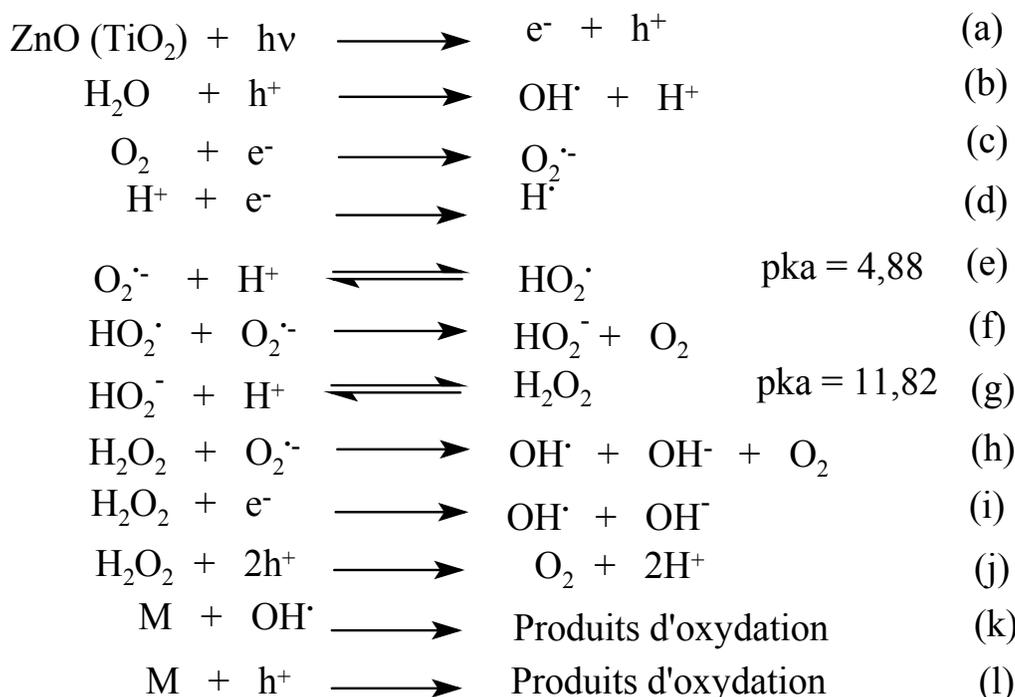


Par ce principe, l'activité photocatalytique présente un intérêt pour le stockage de l'énergie solaire (65) pour la synthèse chimique (FOX, 66 ; PICHAT, 65) et pour la décomposition des polluants des eaux.

En milieu aéré, l'électron libéré peut servir à piéger une molécule d'oxygène sous forme de O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et un nouvel état d'équilibre s'établit à la surface de l'oxyde photoconducteur (SEKATA et al, 67) (équation c). O<sub>2</sub><sup>•-</sup> conduit à la création de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> après formation de HO<sub>2</sub><sup>•</sup>. Les radicaux hydroxyles peuvent être formés à partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par la réaction de HABER-WEISS (équation h) ou par la réaction directe avec les électrons photogénérés. A faible pH et en phase aqueuse des protons adsorbés entrent en compétition avec l'oxygène pour capturer

l'électron photogénéré ce qui limite l'efficacité de l'oxygène dans son rôle d'accepteur d'électrons (équations c,d ; OLLIS et al, 68). Cependant, la présence des protons peut favoriser la création d'eau oxygénée et générer des espèces oxydantes actives (équations e, f, g ; OKAMOTO et al, 69 ; FUJIHARA et al, 70 ; IZUMI et al, 71 ). La forte concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formé en présence du substrat à oxyder est une conséquence de diminution de la recombinaison électron- trou positif (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) et la compétition entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la substance polluante notée M (réactions j , l).

L'ensemble des réactions impliqués dans ce processus sont représentés ci-dessous :



### 3-8- Application

#### 3-8-1- Application du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV à la dégradation de composés organiques.

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

**3-8-1-1- Dégradation des composés aliphatiques.**

Une série de composés organochlorés volatils du type,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  a été dégradée par  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Cela a conduit à une minéralisation totale du chlore organique en chlorures. Cependant Il n'a été constaté aucune formation de sous produits chlorés durant le processus (SUNDSTROM et al, 72). Les composés ne possédant pas d'atomes d'hydrogène comme  $\text{CCl}_4$  ou  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  ne sont pas dégradés par  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (GUITTONNEAU, 73).

**3-8-1-2- Dégradation des composés aromatiques :**

Le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a été efficace dans la dégradation des composés aromatiques et leurs dérivés tels que :

- Benzène, Toluène et Phénol (MANSOUR, 74 )
- Chlorophénols (MOZA et al, 75)
- Chlorobenzène, chloronitrobenzène et nitrobenzène (GUITTONNEAU et al, 76 ; NICOLE, 45).

De plus ces auteurs ont remarqué que :

- l'oxydation est plus rapide avec  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  qu'en photolyse UV seule
- La minéralisation est totale pour le chlore organique (ce dernier est transformé en chlorures)
- La minéralisation est incomplète pour l'azote organique (ce dernier devrait être transformé en  $\text{NO}_3^-$ )
- La dégradation du parent produit conduit à la formation des sous produits aromatiques hydroxylés.

**3-8-1-3- Application du procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  à la dégradation de colorants**

Comparativement à la photolyse directe UV à 253,7 nm, les procédés  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (milieu homogène) et semi-conducteur (milieu hétérogène) ont été plus efficaces dans l'élimination d'une classe de colorants, notamment, ceux employés dans le textile. Il s'agit de colorants cationiques et non cationiques (azoïque). il a été constaté, cependant, par les différents auteurs, que l'élimination du parent produit a conduit à la formation de plusieurs photoproduits plus toxiques et difficilement dégradables. Divers facteurs comme le pH, la température, la dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ... peuvent influencer l'efficacité de ce système.

J.C. MILANO et al (10) ont étudié la photooxydation du vert de malachite à 254 nm, par le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , en milieu aqueux. Ils ont constaté qu'à cette longueur d'onde et en absence

de peroxyde d'hydrogène la dégradation n'était pas significative. Par contre, en lui associant le rayonnement (254 nm), la dégradation était significative. Cependant, ils ont observé que la minéralisation de ce composé génère en plus du CO<sub>2</sub> formé, de nombreux composés aromatiques et aliphatiques, qui sont difficilement dégradables.

S.AL QUARADAWI et SALMAN R.S. (77) ont étudié la transformation photocatalytique de l'orange de méthyle en lumière solaire et en présence de TiO<sub>2</sub>. Ils ont remarqué qu'aucune dégradation de ce colorant ne s'est produite tant en lumière solaire directe qu'en milieu obscur et en présence de TiO<sub>2</sub> seul. Cependant l'élimination de ce substrat a été conséquente par le procédé "lumière solaire/TiO<sub>2</sub>" et pour les conditions expérimentales suivantes : pH=3,0, concentrations en colorant et en semi conducteur égales à 4.10<sup>-5</sup> M et 0,4% respectivement.

CLAUDIA GOMES DA SILVA et al (78) ont mené une étude sur la dégradation d'un colorant, en l'occurrence le "SG blé 155" par irradiation directe UV et par photocatalyse. Ces auteurs ont remarqué que la première voie a abouti à une dégradation efficace de ce produit mais seulement aux faibles concentrations alors que la seconde a donné de bons rendements d'élimination à des concentrations élevées. De plus, ils ont observé un effet de synergie du charbon actif sur le procédé TiO<sub>2</sub>/UV (C.A.+TiO<sub>2</sub>/UV), lequel a conduit à un meilleur taux d'élimination de ce composé.

N.DANESHVAR et al (79) ont prouvé l'efficacité du procédé TiO<sub>2</sub>/UV dans le processus d'élimination d'un colorant utilisé communément dans le textile : "le rouge acide 14". Ils ont remarqué qu'aucune dégradation de ce substrat ne s'est produite que ce soit en photolyse directe UV (254 nm) ou en adsorption sur le TiO<sub>2</sub>. L'influence de divers paramètres tels que le pH, les doses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de TiO<sub>2</sub> et du colorant a été examinée et optimisée. Ainsi les meilleurs résultats ont été obtenus pour des concentrations de 40 ppm et 20 ppm pour le TiO<sub>2</sub> et le substrat respectivement et en prenant la valeur 2.0 pour le pH.

T.SAUER et al (80) ont mené des investigations sur la dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque utilisé dans le textile : "Le safira HEXL". Pour ce colorant Les auteurs ont mentionnés :

- Qu'il n'est pas photolysable directement
- Qu'il n'est pas sensible au peroxyde d'hydrogène
- Que son adsorption dépend fortement du pH, principalement au point de charge zéro (pcz)
- Que le rendement d'élimination est élevé, simultanément, au point de charge zéro et en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### II-1- Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les propriétés physico-chimiques des deux colorants étudiés qui sont, le Bleu de Méthylène et le Rouge Congo, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ces deux substrats à savoir : l'adsorption (traitement non destructeur), la photolyse directe UV et l'oxydation par les procédés d'oxydation avancé (traitements destructeurs).

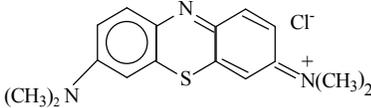
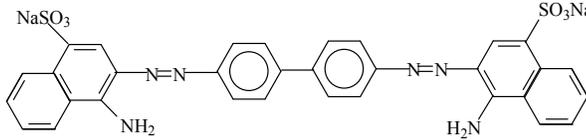
### II-2- Choix des deux colorants

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Tension de vapeur faible.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure différente : cationique pour le bleu de méthylène et diazoïque neutre pour le rouge Congo.

L'ensemble des propriétés est récapitulé dans le tableau (II-1).

Tableau (II-1) : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et du rouge Congo.

| Nom Usuel             | Bleu de Méthylène   | Rouge Congo  |
|-----------------------|---|--|
| Structure             |  |  |
| Masse Molaire         | 319,85 g.mol <sup>-1</sup>  | 696 g.mol <sup>-1</sup>  |
| Solubilité dans l'eau | Elevée  | Elevée   |
| Utilité               | Désinfectant et colorant en bactériologie   | Textile  |
| Tension de vapeur     | Faible  | Faible   |

### ***II-3- Réactifs utilisés***

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

- Bleu de méthylène ..... $C_{16}H_{18}N_3SCl$
- Rouge Congo ..... $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$
- Peroxyde d'hydrogène non stabilisé ..... $H_2O_2$  (30%)
- Charbon actif en poudre.
- Acide sulfurique concentré ..... $H_2SO_4$  (84 %)
- Acide nitrique concentré..... $HNO_3$  (65%)
- Chlorure de calcium..... $CaCl_2 \cdot 4H_2O$
- Sulfate de sodium..... $Na_2SO_4$
- Chlorure de baryum..... $BaCl_2 \cdot 2H_2O$
- Hydroxyde de sodium..... $NaOH$
- Persulfate de potassium.....  $K_2S_2O_8$

### ***II-4- Dispositif expérimentaux***

#### ***II-4-1- L'adsorption***

Les expériences se sont déroulées en "batch method" (dans un erlenmeyer simple de 100 ml), à température ambiante ( $22 \pm 2$  °C) et à une vitesse d'agitation de 250 tours/minutes. Il est à noter que le contrôle de température a été effectué par simple lecture au thermomètre. Par ailleurs pour assurer une bonne dispersion des particules solides du charbon actif, nous avons adopté la valeur de 1g/l (ou 0,1g/100ml) pour le rapport solide/liquide.

#### ***II-4-2- Photolyse et procédés d'oxydation avancé***

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

I. Enceinte cylindrique en cuivre.

II. Réacteur en quartz.

III. Lampe 30 W.

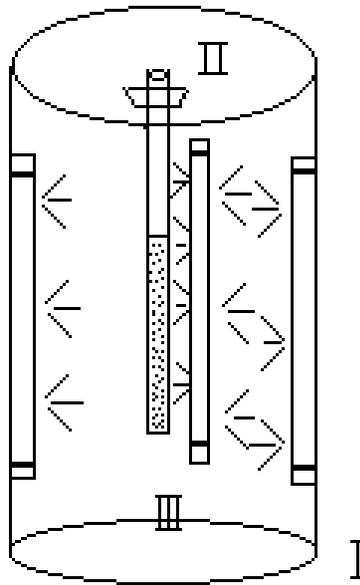


Figure II- 1 : Dispositif d'irradiation à 254 nm.

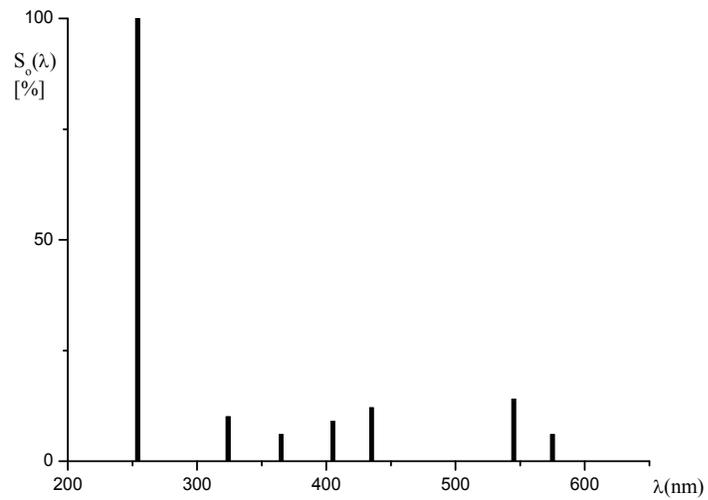


Figure II-2 : Spectre d'émission de la lampe germicide 30 w.

## ***II-5- Méthodologie expérimentale.***

### ***II-5-1- Préparation des solutions***

Les solutions mères en bleu de méthylène et en rouge Congo (1000 ppm) ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage des deux colorants ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles pour les deux techniques expérimentales.

### ***II-5-2- Préparation du support.***

Le charbon utilisé, qui est d'origine végétal, a été d'abord broyé dans un mortier et ensuite analysé par granulométrie dans le but d'obtenir des particules fines, caractérisées par un diamètre compris entre 0,08 mm et 0,1mm ( $0,08 \leq d < 0,1$ ).

Avant son emploi, il a été séché à 105 °C pendant 24 heures dans une étuve du type (HERAEUS) et conservé dans un dessiccateur. Son caractère acido-basique a été déterminé selon une procédure expérimentale simple (3). Différentes quantités du charbon actif ont été introduites dans 100 ml d'eau distillée, sous agitation pendant 30 minutes. La mesure du pH, obtenue après filtration (0,22 µm), a montré que ce support avait un caractère acide. Ce qui lui confère le type L (22). Cependant cette acidité diminue au fur et à mesure que la masse du charbon s'accroît (figure II-3).

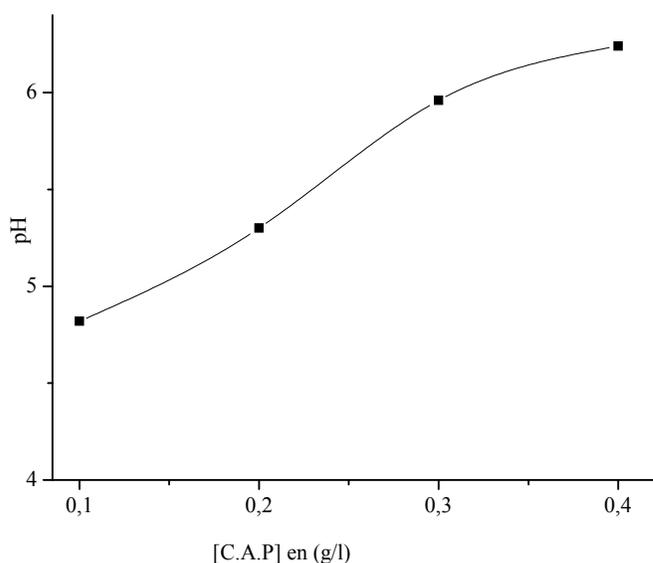


Figure II-3 : Influence de la masse d'adsorbant en fonction du pH

### ***II-5-3- Démarche expérimentale***

En adsorption, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation des solutions en colorants.
- l'introduction du support (C.A.P) dans les différents erlenmeyers
- La mise en agitation (250 tour/min) à température ambiante.
- Les prélèvements effectués aux temps de réactions voulus à l'aide de seringues munies de filtres qui permettent la séparation des phases solides et liquides.
- L'analyse du filtrat pour spectrophotomètre UV/ visible.

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

- L'introduction des solutions des deux colorants dans le réacteur (100 ml).
- L'irradiation continue des ces solutions à 254 nm.
- Les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une pipette à piston, sans avoir recours à une quelconque filtration (milieu homogène)
- Analyse par spectrophotométrie UV/visible.

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

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

Donc ces résultats ne sont que des moyennes.

### ***II-6- Mode d'analyse***

#### ***II-6-1- pH métrie***

Les mesures du pH (plus précisément les ajustements) des différentes solutions des deux colorants ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type « HANNA , HI 8521 ». Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4, 7 et 10.

#### ***II-6-2- Analyse par spectrophotométrie UV/visible***

Dans les deux techniques (adsorption et photochimie), l'évolution spectrale et les mesures de la densité optique des solutions des deux colorants, à différents temps de réaction, ont été suivies par spectrophotométrie. Dans ces conditions, le spectrophotomètre est du type " Helios  $\alpha$ -Unicam Spectronic".

les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenus par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage pour le  $\text{BM}^+$  et le RC respectivement. (Figure II-4 et II-5).

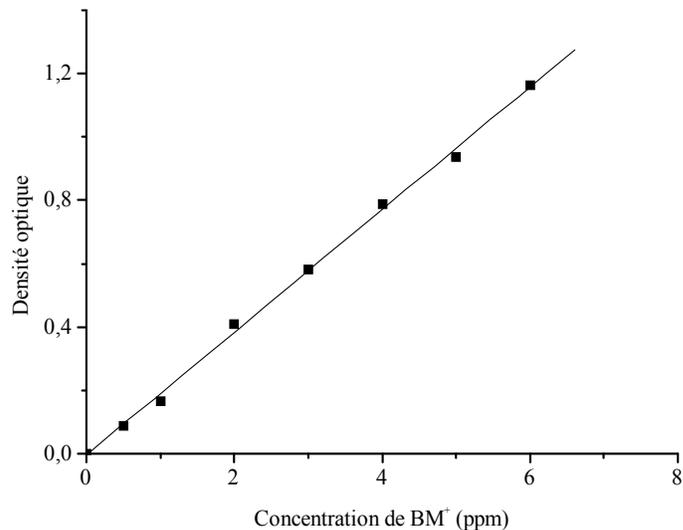


Figure II-4 : Courbe d'étalonnage de  $\text{BM}^+$

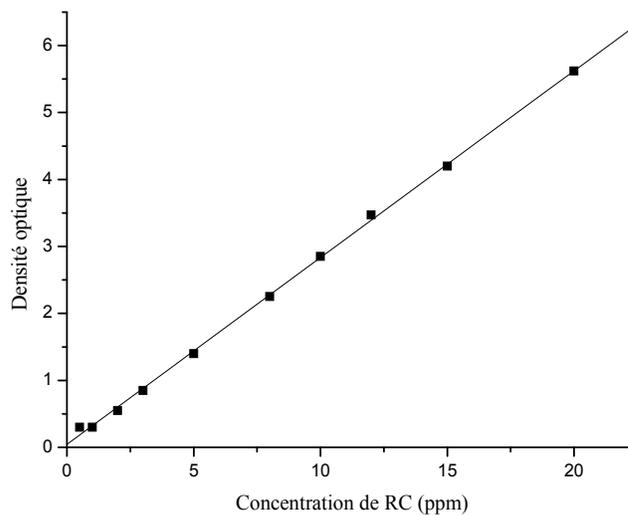


Figure II-5 : Courbe d'étalonnage de RC

### ***II-7- Actinométrie***

L'actinométrie est une technique qui permet de mesurer le flux photonique émis par la lampe. Elle peut être réalisée chimiquement (actinométrie chimique) ou physiquement (radiométrie)

### *II-7-1- Principe de l'actinométrie chimique*

L'actinométrie chimique permet d'obtenir le flux photonique incident d'une source lumineuse à une longueur d'onde  $\lambda$  et à une température données. Elle est basée sur l'utilisation d'une substance (actinomètre chimique) dont le rendement quantique est connu :

$$\phi = \frac{\Delta n}{I_a \cdot t}$$

Après détermination expérimentale du nombre de molécules d'actinomètre ( $\Delta n$ ) ayant réagi pendant un temps d'irradiation  $t$ , il est possible de calculer le flux photonique absorbé par la solution actinométrique ( $I_a$ ). Si la réaction photochimique de l'actinomètre est une réaction simple et si l'actinomètre est la seule substance qui absorbe à la longueur d'onde d'irradiation, en appliquant la loi de BEER-LAMBERT, on peut écrire :

$$I_a = I_o (1 - 10^{-D})$$

où  $I_a$  : flux photonique absorbé par l'actinomètre à la longueur d'onde  $\lambda$ .

$I_o$  : flux photonique incident à la longueur d'onde  $\lambda$

$D$  : densité optique interne de la solution actinométrique à la longueur d'onde  $\lambda$

Si  $D$  est supérieure à 2 pendant toute la durée d'irradiation, la quantité de la lumière absorbée est alors supérieure à 99 % du flux reçu ; on considère alors qu'il y a absorption totale des photons par l'actinomètre à la longueur d'onde  $\lambda$  et on peut écrire :

$$I_a = I_o \text{ d'où } I_o = \frac{\Delta n}{\phi \cdot t}$$

Si  $D$  ne reste pas supérieure à 2 pendant toute la durée d'irradiation, il devient nécessaire de tenir compte de la densité optique au cours de l'irradiation et, par conséquent, de la variation du nombre de photons absorbé en fonction du temps.

En toute logique, un actinomètre chimique, qui nécessite la connaissance du spectre d'émission de la lampe et du flux photonique reçu par la solution (ce flux s'exprime en photon  $s^{-1}$  ou en Einstein  $s^{-1}$ , où un Einstein est égal à une mole de photon), doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Un rendement quantique connu et peu sensible à la longueur d'onde, à la concentration, à la dose d'irradiation et à la température.
- Un coefficient d'extinction molaire élevé à la longueur d'onde d'irradiation.
- Les sous-produits de photolyse n'absorbent pas à la longueur d'onde d'irradiation.
- L'analyse de la transformation doit être simple et précise.

Une liste d'actinomètres établie par BRAUN (42) est reportée dans le tableau II-5 suivant le domaine de longueurs d'onde utilisé.

Tableau II-5 : Rendement quantique des actinomètres chimiques en phase liquide d'après BRAUN (42).

| Actinomètre                     | Domaine de $\lambda_{\text{ex}}$ (nm) | Rendement quantique |
|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| Oxalate d'uranyle               | 254-436                               | 0,58-0,49           |
| Ferrioxalate de potassium       | 250-436                               | 1,24                |
| <i>Ortho</i> -nitrobenzaldéhyde | 250-300                               | 0,50                |
| Acide chloroacétique (25°C)     | 254                                   | 0,31                |

### ***II-7-1-1- Actinométrie à l'oxalate d'uranyle***

#### **a) préparation de la solution actinométrique**

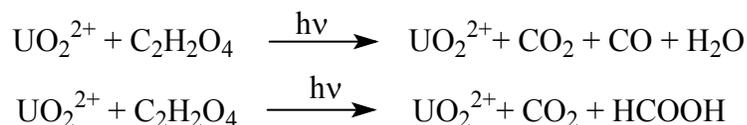
la solution de l'actinomètre est composée de sulfate d'uranyle  $10^{-2}$  M et d'acide oxalique dihydraté à  $5.10^{-2}$  M (NICOLE, 45). Les concentrations ont été choisies de manière à ce que tous les photons incidents soient absorbés pour un trajet optique donné et pendant toute la durée de l'irradiation.

#### **b) Détermination de l'intensité de la lumière incidente**

L'actinométrie à l'oxalate d'uranyle est utilisée pour mesurer le flux photonique incident  $I_0$  à des longueurs d'onde comprises entre 208 et 436 nm (45).

L'irradiation du mélange d'une solution de sulfate d'uranyle et d'une solution d'acide oxalique (rapport molaire au moins égale 2) conduit à la formation de complexes d'oxalate d'uranyle dont les principaux sont :  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  et  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Ces complexes absorbent alors la lumière dans l'UV et sensibilisent la décomposition des ions oxalates suivant les réactions :



Globalement la réaction photochimique conduit à la décomposition des ions oxalates :



Il est donc possible de relier le nombre de moles d'oxalates transformés pendant un temps  $t$  au

$$\text{flux photonique incident de la lampe : } I_0 = \frac{\Delta n \text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{\phi_\lambda t} = \frac{\Delta [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] V}{\phi_\lambda t}$$

avec :

$$\Delta [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_t - [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0$$

$\phi_\lambda = 0,6$  le rendement quantique de l'actinométrie

$V$  = Volume de la solution

$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_t$  et  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0$  étant les concentration en ions oxalates à l'instant  $t$  et  $t=0$ . Ces quantités sont dosable par manganimétrie.

Connaissance de toutes ces grandeurs permettra le calcul de  $I_0$  (flux photonique émis). Ainsi sa valeur expérimentale obtenue au niveau de notre laboratoire est de l'ordre  $1,33 \cdot 10^{-8} \text{ Ein} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  (81).

### ***II-7-2- Principe de la radiométrie***

La radiométrie est une technique basée sur la transformation d'une énergie lumineuse en énergie électrique dont l'intensité est fonction du flux photonique incident. Les radiomètres utilisés sont équipés soit d'un détecteur thermique soit d'un photo détecteur.

Pour le détecteur thermique, son principe réside en la conversion de l'énergie rayonnante ( $h\nu_0$ ) en un signal électrique après que celle-ci ait été transformée en chaleur (effet de température). Les principaux détecteurs thermiques rencontrés sont le bolomètre et le thermocouple. Ils sont indépendants de la longueur d'onde. Concernant le photodétecteur, le principe de fonctionnement est basé sur l'effet photoélectrique, qui consiste, en la conversion directe de l'énergie radiante  $h\nu_0$  en signal électrique. Contrairement aux détecteurs thermiques, ils varient en fonction de la longueur d'onde. Ce qui va donc nécessiter des étalonnages avant chaque mesure.

Les principaux photodétecteurs utilisés sont les photomultiplicateurs, les cellules photovoltaïques et les photoconducteurs.

Outre cela, les sources lumineuses n'étant pas ponctuelles, il est recommandé de faire plusieurs mesures, en plaçant le récepteur dans différentes positions par rapport à la source afin d'évaluer le flux totale moyen  $I_0$  émis par la source.

#### ***II-7-2-1- Actinométrie par radiométrie***

Nous avons tenté de mesurer le flux photonique incident émis par la lampe à l'aide d'un radiomètre à micro processeur type VLX-3W et muni d'un capteur à 254 nm. Ce capteur a été introduit par 4 fois et en trois positions par rapport la lampe, existante dans le réacteur. La mesure du flux émis, obtenue par simple lecture, a été de l'ordre de  $2,194 \text{ m.W/cm}^2$ . Cependant, pour d'éventuels calculs du rendement quantique de disparition de substrats, il serait plus intéressant d'utiliser de considérer la valeur du flux photonique incident déterminée par actinométrie chimique où la précision est meilleure.

### ***III-1- Introduction***

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption sur le charbon actif en poudre, du Bleu de méthylène et du Rouge Congo. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement :

- 1- L'étude spectrale des deux colorants en milieu acide, naturel et basique.
- 2- Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de saturation du support (adsorbant).
- 3- L'application des modèles cinétiques simples, en l'occurrence, ceux de Langmuir et de Freundlich, dans le but d'évaluer la capacité maximale d'adsorption.
- 4- L'influence de paramètres tels que le pH, la concentration initiale du substrat, le rapport S/L (S=adsorbant, L=adsorbat), les sels et la température. Ce qui permettra de bien situer l'efficacité du support par rapport à ces paramètres.
- 5- La cinétique d'adsorption qui nous permettra de déterminer d'une part, les constantes de vitesse d'adsorption et d'autre part, les constantes de diffusion intraparticulaires des deux colorants. Cette étude est nécessaire pour tenter de mieux comprendre les mécanismes régissant l'adsorption.

### ***III-2- Etude spectrale des deux colorants***

#### ***III-2-1- Spectre du Bleu de méthylène***

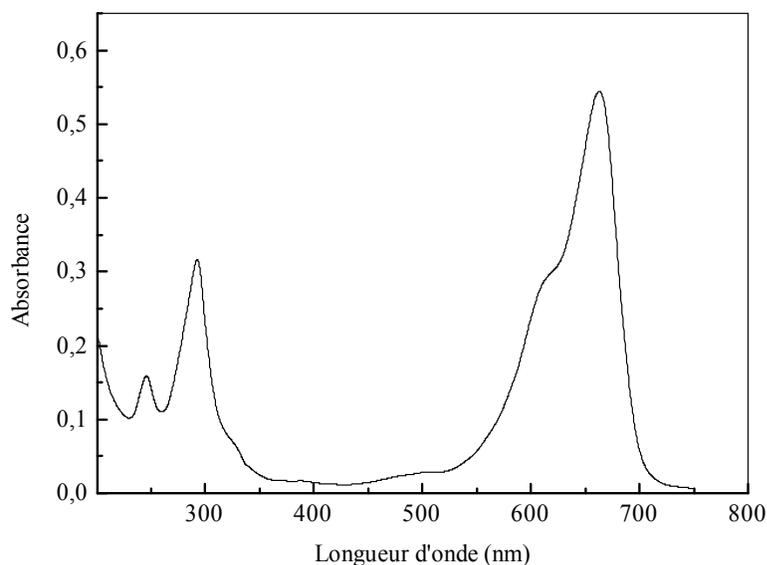


Figure III-1 : Spectre du bleu de Méthylène ( $10^{-5}$  M)

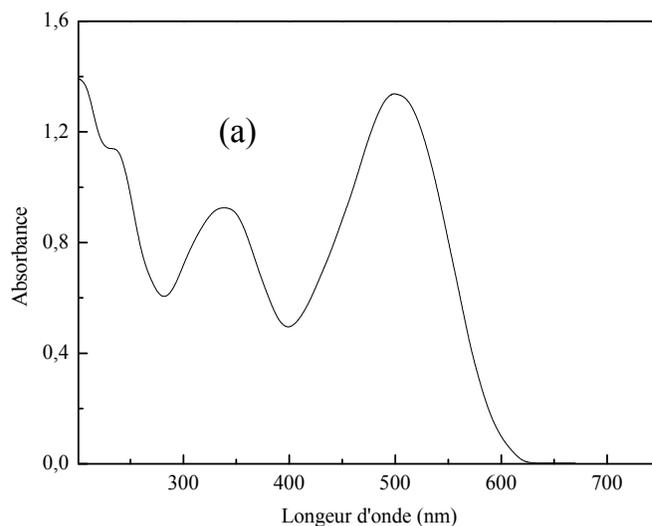
La Figure III-1 représente le spectre du Bleu de méthylène obtenu à pH naturel (5,9) et en milieu dilué ( $10^{-5}$  M). Elle montre l'existence de trois bandes d'intensité variable et localisées

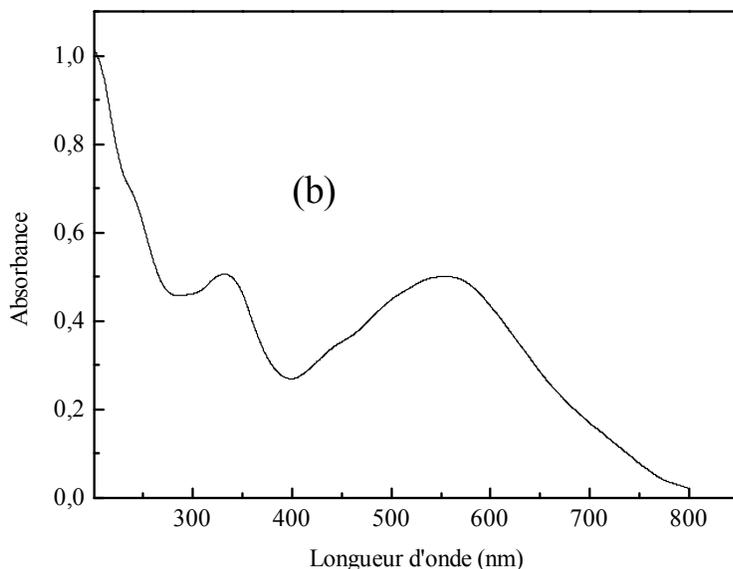
respectivement à 246 nm ( $\epsilon = 16000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), 293 nm ( $\epsilon = 33000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), et 662 nm ( $\epsilon = 57750 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). L'influence du pH, que ce soit en milieu acide (pH=1,82) ou en milieu basique (pH=11,53), n'a pas affecté le spectre d'absorption de ce colorant. En effet, nous n'avons observé aucun changement tant sur la couleur que sur les positions bandes, ce qui se traduit, par aucune variation dans leur coefficient d'absorption. Ce qui donc suggère l'existence d'une seule espèce en solution (figure III-1).

### III-2-1- Spectre du Rouge Congo

Le spectre du Rouge Congo  $5.10^{-5} \text{ M}$ , obtenu à pH naturel, qui est de 6,65 montre l'existence de trois bandes d'absorptions, d'intensité inégale et situées successivement à 237, 340 et à 498 nm. Pour un trajet optique de 1 cm, les coefficients d'absorption molaires de ces bandes sont de l'ordre de  $18800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $15200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et de  $21200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  respectivement.

Contrairement au Bleu de méthylène, le pH a influé sur le comportement du Rouge Congo, principalement en milieu acide (pH= 2,5), où l'on a observé de visu, un changement de couleur de la solution, virant ainsi du rouge au bleu violacé. Dans ces conditions nous avons constaté un élargissement et un déplacement de la bande la plus intense du spectre de 498 nm à 565 nm et une diminution relativement importante du coefficient d'absorption. Un calcul simple conduit à une valeur de  $10400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  (Figures III-2).





Figures III-2 : Spectre du Rouge Congo ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) ; (a) : pH = 6,65 et (b) : pH = 2,5

Par ailleurs, ce changement de couleur observé, indique la formation d'espèces résultant de la protonation du groupe basique ( $\text{NH}_2$ ) du colorant selon :



Ce fait, nous a amené à déterminer le  $\text{pK}_a$  du couple acido-basique en traçant la densité optique(D.O) en fonction du pH. D'après les résultats reportés dans la figure III-3 la valeur du  $\text{pK}_a$  est de 3,3. ce résultat corrobore avec celui donné par la littérature (82).

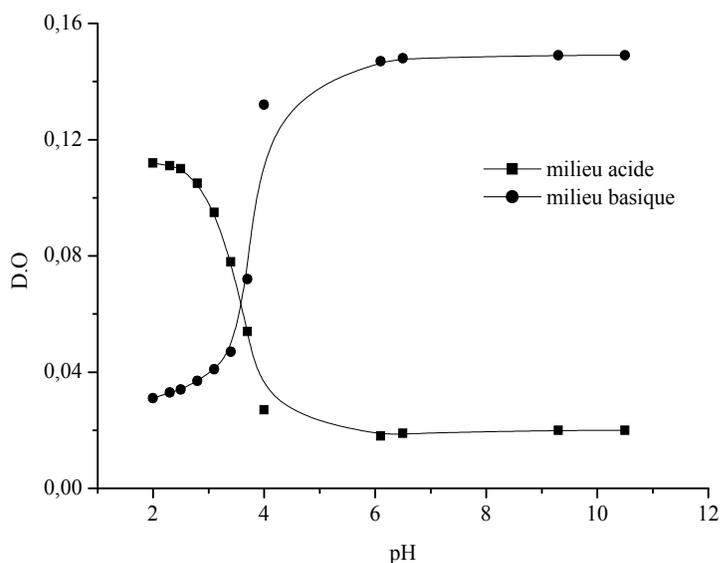


Figure III-3 : Détermination du  $\text{pK}_a$  du Rouge Congo

### *III-3 Etude du temps de contact*

L'étude de l'adsorption du Bleu de méthylène et du Rouge Congo sur le charbon actif en poudre, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat. Dans les deux cas, la procédure expérimentale suivie est simple ( "Batch method" ou flaconnage) et consiste à mettre en contact, séparément, 250 ppm de Bleu méthylène et 50 ppm de Rouge Congo, avec du charbon actif en poudre à 0,1g/100 ml. L'analyse par spectrophotomètre UV/Visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles de chaque substrat, lors des prélèvements effectués à différents temps de réaction. Ainsi la détermination du temps d'équilibre de chaque colorant, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou multicouches. Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montré que :

- Pour le Bleu de méthylène (250 ppm), le temps de contact est de 30 minutes et correspond à une élimination quasi totale de ce colorant, soit 99% environ. Ce qui démontre donc la forte affinité (ou fortes interactions de Van Der Waal) de ce substrat pour ce support. D'ailleurs ce fait est très bien perçu sur les figures III-4a et III-4b où le taux d'adsorption maximum est rapidement atteint pour devenir ensuite constant par la formation d'un palier. De plus, ce temps de contact diminue lorsque la concentration diminue. En effet il a été de l'ordre de 7 minutes pour 100 ppm de Bleu de méthylène et correspond là aussi à une élimination pratiquement complète du colorant (Figure III-4b).

- Pour le Rouge Congo (50 ppm), le temps de contact obtenu est de 70 minutes et ne correspond pas à une élimination suffisante de ce colorant, puisqu'elle n'est que de 75%. Par ailleurs l'extension de ce temps jusqu'à (180 minutes) ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage de disparition de ce composé, qui est de 19% seulement. Ce qui justifie bien, la prise en compte de ce temps de contact pour les autres expériences d'adsorption (Figure III-5).

Ainsi, on peut conclure que comparativement au Bleu de méthylène, le Rouge Congo possède une affinité relativement faible vis-à-vis du charbon actif.

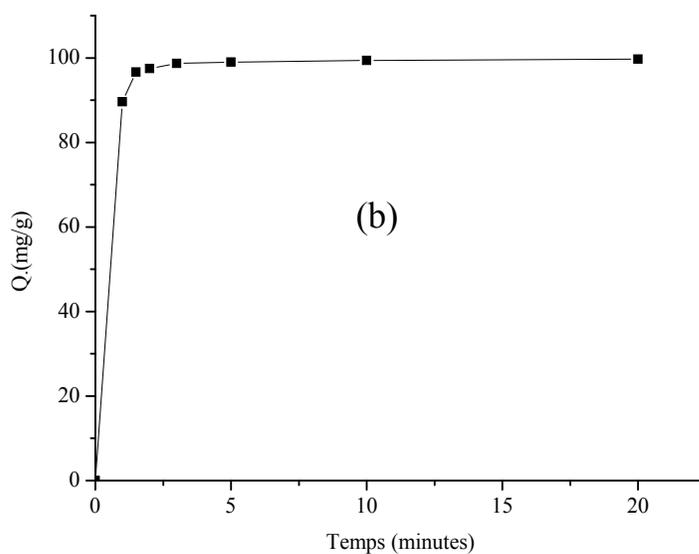
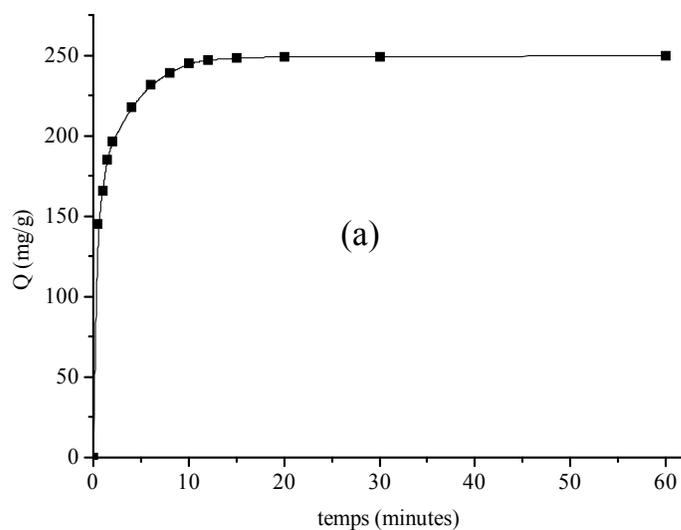


Figure III-4 : Cinétique d'adsorption du  $\text{BM}^+$  sur le C.A.P (a) :  $[\text{BM}]^+ = 250$  ppm et (b) :  $[\text{BM}]^+ = 100$  ppm.  $r=1\text{g/L}$  ;  $T=22$  °C ;  $\text{pH}=5,9$  et  $0,08 \leq d < 0,1$  mm; 250 tours/mn

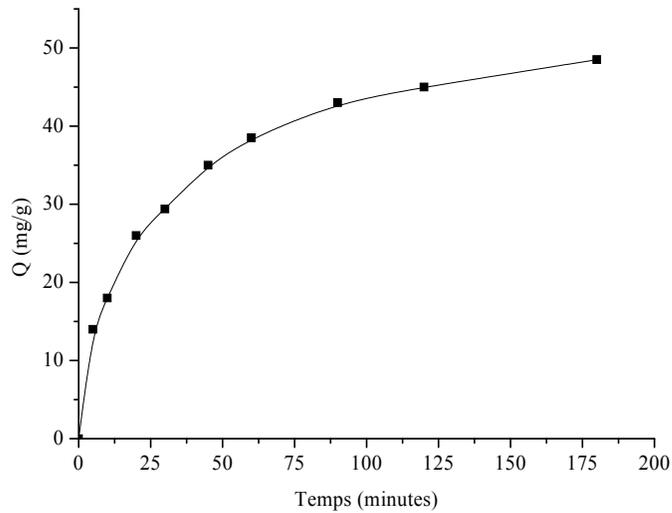


Figure III-5 : Cinétique d’adsorption du RC sur le C.A.P: [RC] = 50 ppm  
 $r=1\text{g/L}$  ;  $T=22\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}=6,65$  et  $0,08 \leq d < 0,1\text{ mm}$  ; 250 tours/mn

**III-4- Désorption**

Les expériences conduites dans cette partie ont pour but de tester le degré de solidité de rétention des deux colorants sur le charbon actif.

**III- 4-1- Cas du Bleu de méthylène**

Après que le Bleu de méthylène (250 ppm) ait été fixé sur le charbon actif (0,1 g/100 ml), pour une durée de 30 minutes, nous avons remis en contact cette quantité de support avec de l’eau distillée et de l’eau acidulée (ajustée à un  $\text{pH} = 2,4$ ). Des prélèvements ont été analysés par spectrophotomètre UV/visible à différents temps de réaction. Les résultats obtenus ont montré qu’aucune désorption significative ne s’est produite durant cette période (30 minutes). Les quantités de colorants mesurées sont extrêmement faibles, confirmant ainsi, que le processus de rétention ne procède pas par une réaction d’échange et que le  $\text{BM}^+$  est solidement retenu sur ce support (tableau III-1).

Tableau III-1 : Valeurs de la concentration ( $C_e$ ) lors de l’influence du pH sur la désorption du  $\text{BM}^+$  sur le C.A.P.

| temps(minute)                                | 2    | 10   | 30   | 60   |
|--|------|------|------|------|
| Ce (Eau neutre)<br>mg/L                      | 0,39 | 0,32 | 0,19 | 0,21 |
| Ce (Eau acidulée)<br>mg/L et $\text{pH}=2,4$ | 0,3  | 0,26 | 0,26 | 0,24 |

**III- 4-2- Cas du Rouge Congo**

Les mêmes expériences ont été refaites avec le rouge Congo en milieu neutre seulement. Dans ces conditions, nous n’avons observé, dans ce cas, aucune désorption significative au bout de 70 minutes confirmant ainsi le processus de rétention de ce colorant par le C.A.P dans ces conditions (tableau III-2).

Tableau III-2 : Valeurs de la concentration (Ce) lors de l’influence du pH sur la désorption du RC sur le C.A.P.

| Temps(minute)           | 5   | 30  | 60  | 90  |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Ce (Eau neutre)<br>mg/L | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,7 |

**III-5- Influence de paramètres sur l’adsorption**

**III-5-1- Influence de la concentration initiale**

L’examen des figures III-6 et III-7 montre l’influence de la concentration initiale de chaque colorant sur la capacité d’adsorption (la masse du support étant fixe). On constate que celle-ci croît en même temps que la concentration pour les deux substrats. Ce phénomène est encore mieux perçu avec le Bleu de méthylène qu’avec le Rouge Congo, où l’on a remarqué la formation de paliers, qui indique la formation de monocouches et une saturation rapide du support suite à une meilleur diffusion des molécules du Bleu de méthylène vers les sites d’adsorption qui sont encore libres.

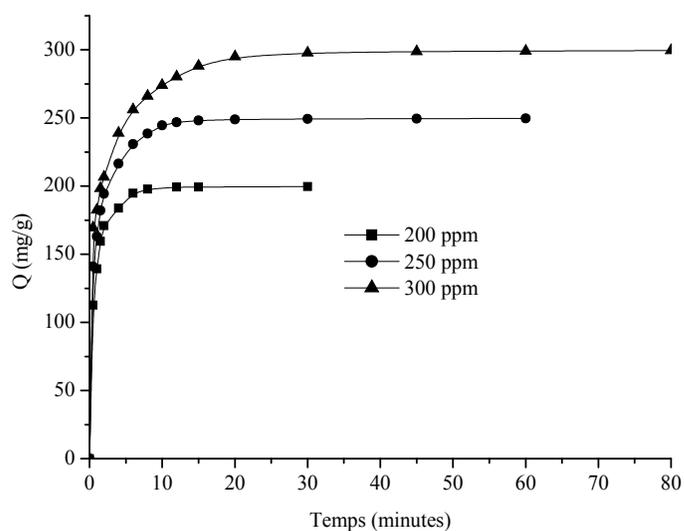


Figure III-6: Influence de la concentration initiale en BM<sup>+</sup>  
r=1g/L ; T=22 °C ; pH=5, 9 et 0,08 ≤ d < 0,1 mm; 250 tours/mn

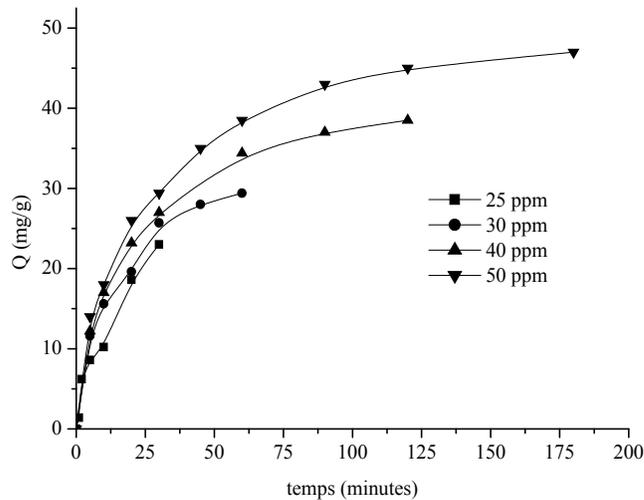


Figure III-7: Influence de la concentration initiale en R.C  
 $r=1\text{g/L}$  ;  $T=22\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}= 6,65$  et  $0,08 \leq d < 0,1 \text{ mm}$  ; 250 tours/mn

### III-5-2- Influence du rapport S/L

L'examen de l'influence du rapport S/L sur la capacité d'adsorption des deux colorants, a conduit à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant la concentration des deux colorants constantes en solution. Les figures III-8 et III-9 représentent les résultats obtenus au cours de ces expériences.

On a observé pour les deux colorants, que l'augmentation de la masse du support a entraîné un accroissement sensible de la vitesse d'adsorption. Ce fait pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une plus grande disponibilité de sites de fixation.

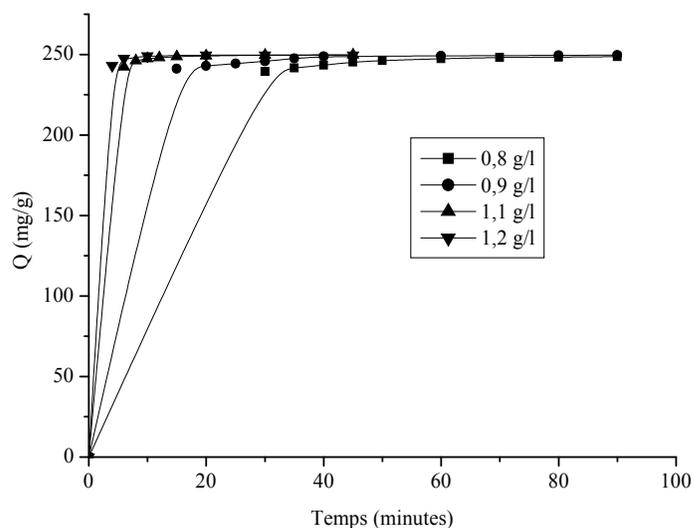


figure III-8 : Influence du rapport S/L sur l'adsorption du  $\text{BM}^+$  sur le C.A.P.  
 conditions :  $r=1\text{g/L}$  ;  $T=22\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}= 5,9$  et  $0,08 \leq d < 0,1 \text{ mm}$ .

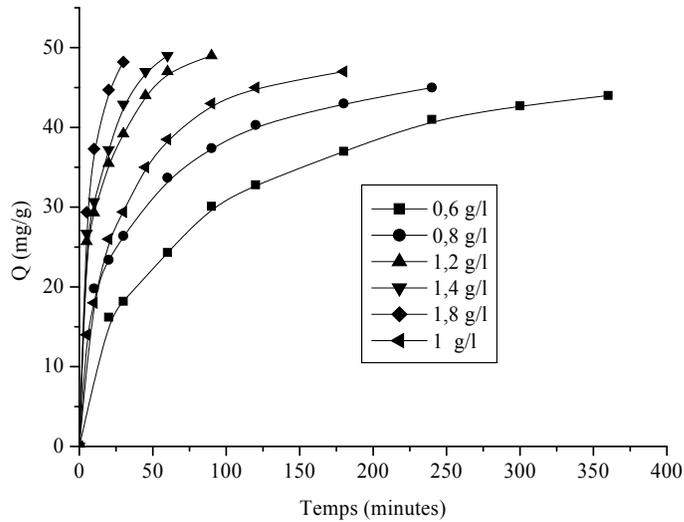


figure III-9 : Influence du rapport S/L sur l'adsorption du RC sur le C.A.P.  
conditions :  $r=1\text{g/L}$  ;  $T=22\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}= 6,65$  et  $0,08 \leq d < 0,1\text{ mm}$  ; 250 tour/mn.

Contrairement au Rouge Congo, cette vitesse d'adsorption a été beaucoup plus marquée pour le Bleu de méthylène en raison de l'excellente affinité qu'il possède envers cet adsorbat. De plus, il a été observé des phases de saturation pour les différentes valeurs du rapport S/L. Concernant la capacité totale de rétention, il est important de noter que celle-ci varie en même temps que le rapport S/L, principalement pour le RC. Dans ce dernier cas, on peut conclure que si le rapport S/L augmente, la capacité de rétention croît aussi et inversement. De plus, on observe que l'influence de ce rapport, paraît être lié à la structure du substrat.

### III-5-3- Influence de la température

Les figures III-10 et III-11 représentent l'influence de la température sur l'adsorption des deux colorants. Les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Ainsi il est intéressant de noter que l'apport du chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention des deux colorants, indépendamment de leur affinité pour ce support.

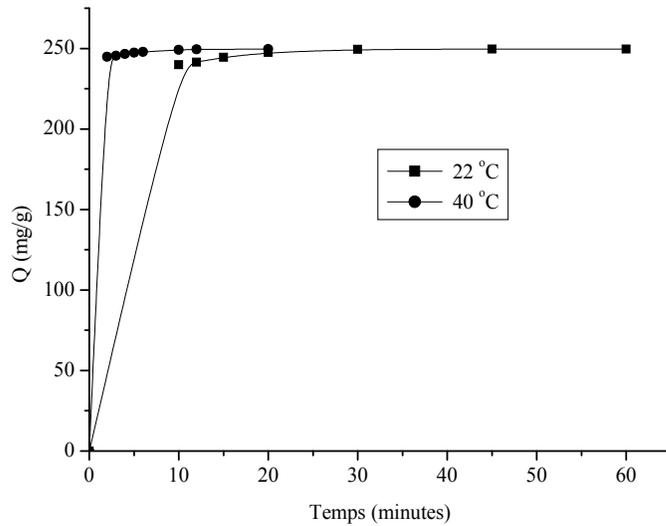


figure III-10 : Influence de la température sur l'adsorption du  $BM^+$  (250 ppm) sur le C.A.P. conditions :  $r=1\text{g/L}$  ;  $T=22\text{ °C}$  ;  $\text{pH}=5,9$  et  $0,08 \leq d < 0,1\text{ mm}$  ; 250 tours/mn

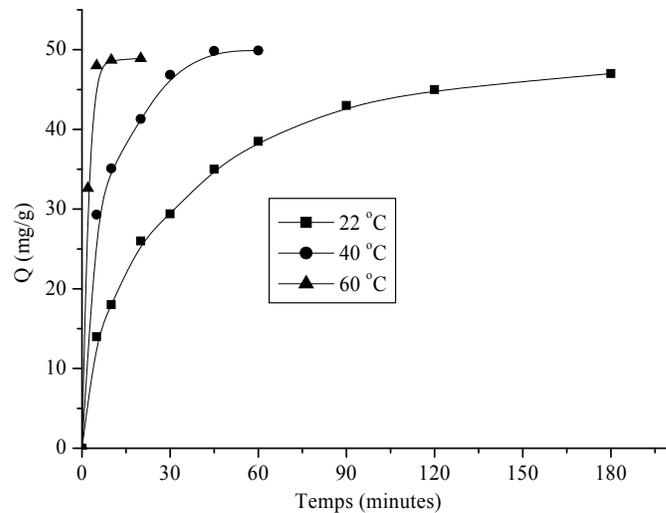


figure III-11 : Influence de la température sur l'adsorption du RC (50 ppm) sur le C.A.P. conditions :  $r=1\text{g/L}$  ;  $T=22\text{ °C}$  ;  $\text{pH}=6,65$  et  $0,08 \leq d < 0,1\text{ mm}$  ; 250 tours/mn

#### III-5-4- Influence du pH

L'influence de ce paramètre sur l'adsorption des deux colorants a été étudiée expérimentalement, en ajustant les solutions aux valeurs désirées du pH par  $\text{H}_2\text{SO}_4\ 3\text{N}$  et  $\text{NaOH}\ 3\text{N}$ , tout en gardant constantes : les concentrations en substrats (250 ppm en Bleu de méthylène et 50 ppm en Rouge Congo), la température ( $22^0 \pm 2^0\text{C}$ ) et enfin la vitesse d'agitation (250 tours/ minutes).

- Pour le Bleu de méthylène, les résultats observés sur la figure III- 12 ont montré que la capacité maximale et la vitesse de rétention n'ont pas subi de variations notables, que ce soit en milieu basique ou en milieu acide. Ce qui indique d'une part, que le processus de fixation ne procède pas par une réaction d'échange malgré la présence de groupement  $-\text{COOH}$  et que, d'autre part, il ne se produit aucune réaction de compétition entre les ions  $\text{H}^+$  et les cations du colorants pour les sites d'adsorption du support.

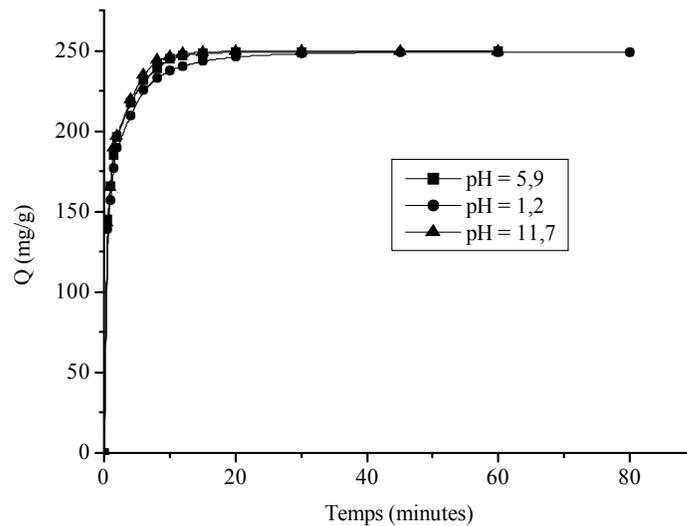


figure III-12 : Influence du pH sur l'adsorption du  $\text{BM}^+$  (250 ppm) sur le C.A.P.  
conditions :  $r = 1 \text{ g/L}$ ;  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $0,08 \leq d < 0,1 \text{ mm}$  ; 250 tours/mn

- Concernant le Rouge Congo, l'étude de l'influence du pH n'est pas aussi aisée que celle du Bleu de méthylène du fait de la formation d'espèce protonée, principalement à pH acide ( $\text{pka} = 3,3$ ). On s'est donc limité à l'influence du pH en milieu basique, milieu qui n'a engendré aucune modification de la structure du colorant. Dans ces conditions ( $\text{pH} = 11,50$ ) on a observé une légère diminution de la capacité de rétention, due probablement à une compétition, mais cependant faible pour les sites de l'adsorbant (Figure III-13).

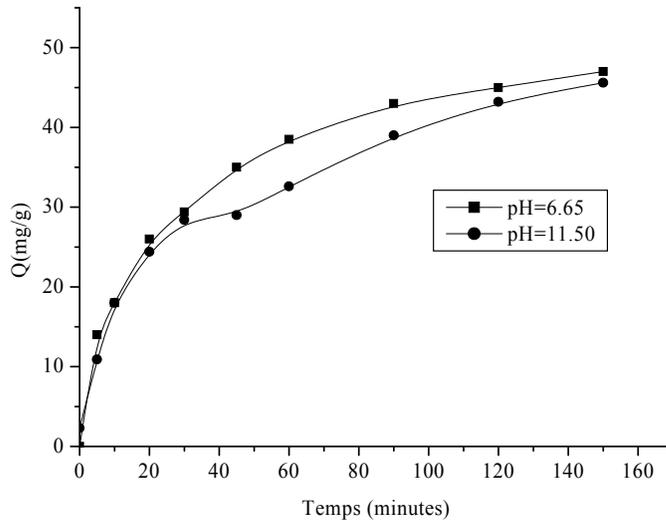


figure III-13 : Influence du pH sur l'adsorption du RC (50 ppm) sur le C.A.P.  
conditions :  $r = 1 \text{ g/L}$  ;  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  ; et  $0,08 \leq d < 0,1 \text{ mm}$  ; 250 tours/mn.

### ***III-5-5- Influence des sels***

Il est connu que les eaux naturelles et contaminées contiennent à des concentrations variables des ions organiques et inorganiques. Pour ces derniers, il s'agit principalement de cations de métaux lourds et légers et d'anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogénocarbonates. Ainsi dans le but de mieux comprendre l'impact de ces ions sur le processus de rétention des deux colorants sur le charbon actif en poudre, des expériences ont été effectuées, en mélangeant à chaque solution de colorant et au temps  $t=0$ , des sels de cations monovalents ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaHCO}_3$ ) et bivalents ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Outre cela, il convient de mentionner, que des études thermiques doivent être menées sur ces mélanges. Cela consiste, à suivre en fonction du temps et en absence de support, leur évolution, afin de pouvoir déceler d'éventuelles interactions.

#### ***III-5-5-1- Cas de Bleu de méthylène***

##### **-a) sels monovalents :**

Des expériences préliminaires ont été conduites sur des mélanges constitués par des sels de cations monovalents ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaHCO}_3$ ) à différentes concentrations ( $10^{-1} \text{ M}$ ,  $10^{-2} \text{ M}$  et  $10^{-3} \text{ M}$ ) et le Bleu de méthylène (10 ppm), pour un temps de réaction de 3 heures et en l'absence de support. Dans ces conditions, on n'a constaté aucune évolution thermique de ces mélanges étant donné que le spectre UV/visible de ce colorant n'a subi aucune variation dans son ensemble. (Figure III-14).

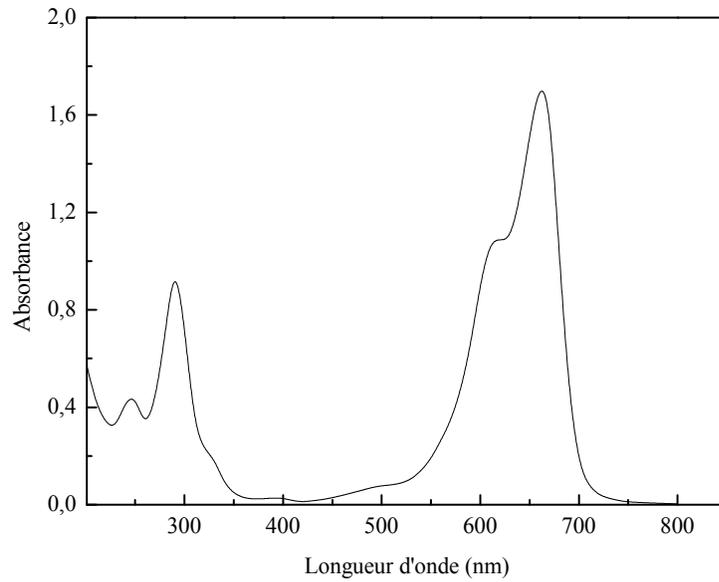
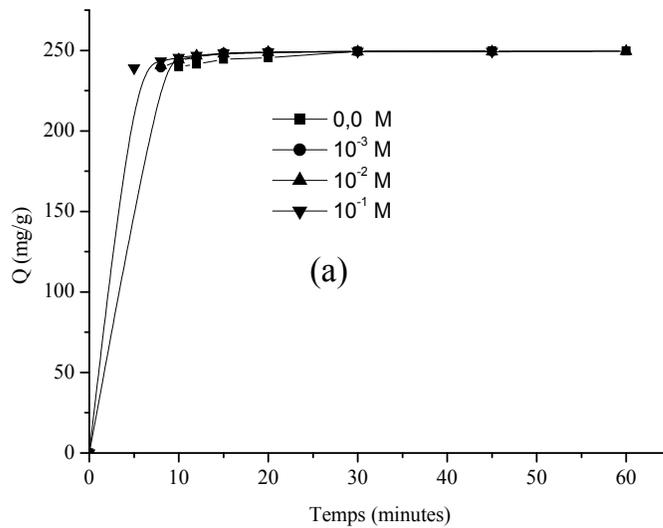
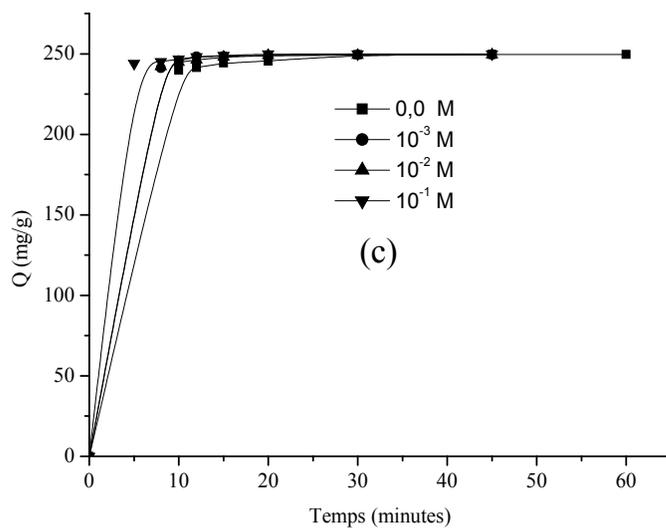
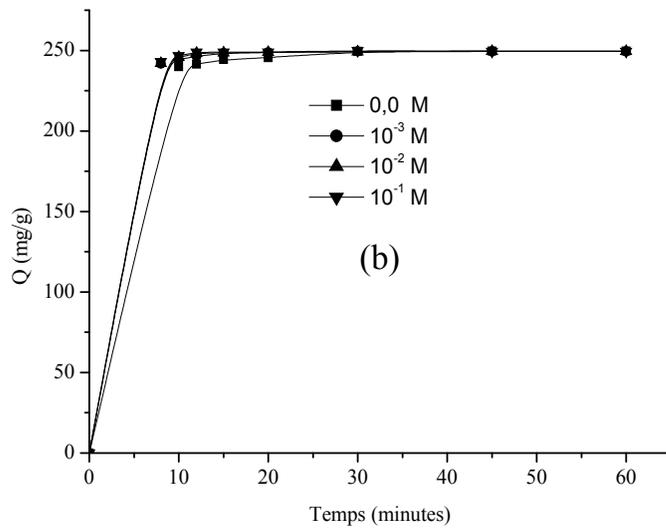


Figure III-14 : Evolution thermique du mélange :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-1}\text{M}$ ) +  $\text{BM}^+$  (10 ppm)  
En fonction du temps

Concernant l'adsorption, les résultats présentés dans les figures III-15 ont montré que l'influence de ces sels est pratiquement insignifiante tant sur la vitesse que sur la capacité maximale d'adsorption.





Figures 15 : Influence des sels sur l'adsorption du  $\text{BM}^+$  (250 ppm) sur le C.A.P : (a)  $\text{NaCl}$  , (b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et (c)  $\text{NaHCO}_3$  conditions :  $r=1\text{g/L}$  ;  $T=22\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}=5,9$  et  $0,08 \leq d < 0,1\text{ mm}$

De plus il est à noter que le pH est resté quasiment constant pour  $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et a par contre varié pour  $\text{NaHCO}_3$  en donnant à la solution un pH basique. Ce fait pourrait être attribué à son caractère amphotère ( $\text{pH}=8,1$ ). On peut donc conclure à une absence quasi-totale de compétitivité entre les sels et le Bleu de méthylène pour les sites de l'adsorbant quels que soient le nombre de charge des ions et leurs concentrations. Ce fait paraît être, également, lié à la texture du charbon actif laquelle, en plus de ses sites actifs, est composée d'un nombre important de pores de dimension variables pouvant servir à la rétention des ions de ces sels surtout que la taille de ces derniers est petite comparativement à celle des colorants.

**-b) sels bivalents**

Les mélanges réalisés à  $t=0$  entre les sels bivalents ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) à différentes concentrations ( $10^{-1}$  M,  $10^{-2}$  M et  $10^{-3}$  M) et le Bleu de méthylène (10 ppm) n'ont conduit à aucune évolution thermique, signifiant clairement l'absence d'interaction (réaction de complexation par exemple) entre ce colorant et ses composés. Cela s'est vérifié aisément sur leurs spectres UV/visible qui n'ont subi aucune variation durant ce temps de réaction (3heures). Un exemple est montré dans la figure III-16.

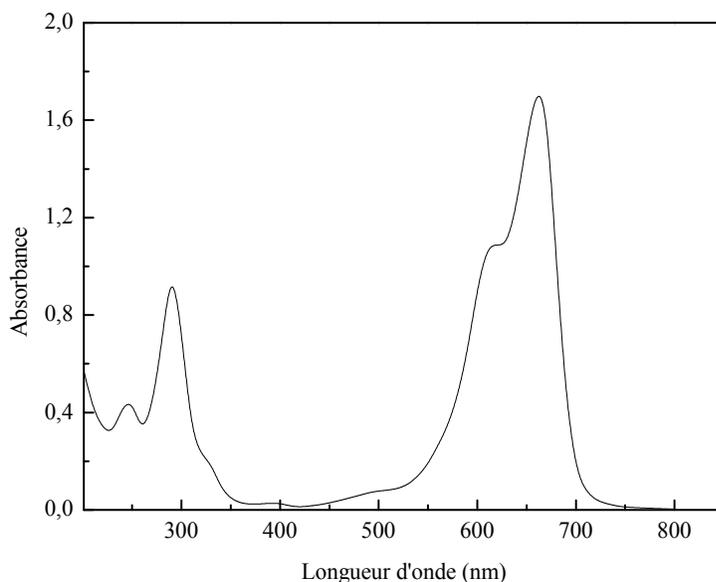
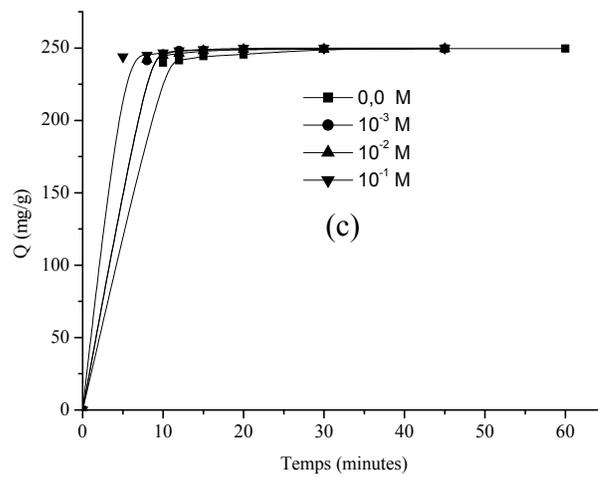
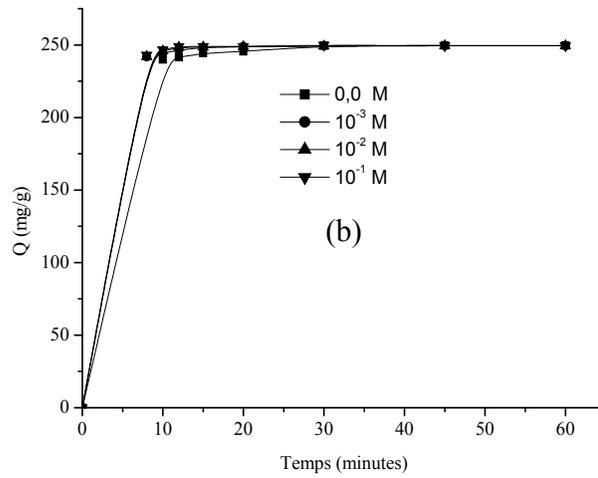
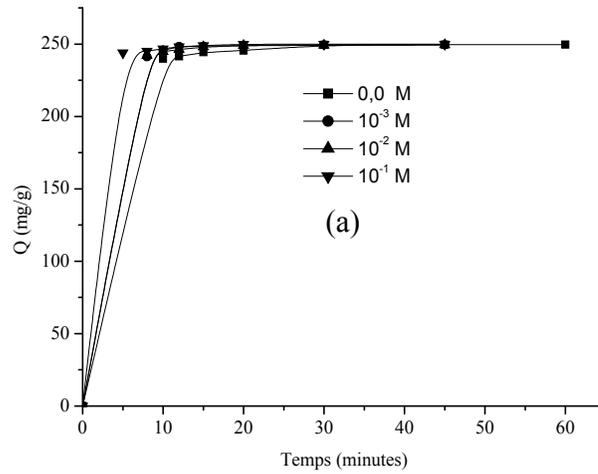


Figure III-16 : Evolution thermique du mélange :  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-1}$  M) +  $\text{BM}^+$  (10 ppm)  
En fonction du temps

Ainsi, comme pour les sels monovalents, on n'a observé aucune influence significative sur la vitesse et la capacité d'adsorption indépendamment des charges portées par leurs cations, leurs anions et leurs concentrations. Ce qui nous a amené à conclure, là-aussi, à une absence presque totale de compétition entre ces différentes espèces et le colorant pour les sites d'adsorption et au rôle joué par les pores dans le processus de rétention des cations émanant de ces sels . (Figures III-17).



Figures 17 : Influence des sels sur l'adsorption du  $\text{BM}^+$  (250 ppm) sur le C.A.P : (a)  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et (c)  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Conditions :  $r=1\text{g/L}$  ;  $T=22\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}=5,9$  et  $0,08 \leq d < 0,1\text{ mm}$

**-c) Mélange de sels monovalents et bivalents :**

Dans le but de mieux situer l'importance de la force ionique dans le processus d'adsorption, nous avons effectué des expériences, en gardant les mêmes conditions ( $[BM^+]=250$  ppm,  $T=22^0\pm 2^0C$  vitesse d'agitation 250 tours/min et  $r = 1$  g/L de support) en présence de deux types d'eau minérale « Youkous » et « Ifri » qui renferme chacune des quantités variables d'ions (tableaux III-3 et III-4).

Tableau III – 3 : Composition en sels minéraux de l'eau naturelle Youkous.

| Composition | Ca   | Mg   | K   | Na   | Bicarbonates | sulfates | Chlorures | Nitrates | Silices | Résidu sec |
|-------------|------|------|-----|------|--------------|----------|-----------|----------|---------|------------|
| C (mg/l)    | 67,3 | 10,1 | 4,8 | 11,9 | 216,07       | 27,36    | 20,82     | 2,5      | 2,33    | 230,87     |

Tableau III – 4 : Composition en sels minéraux de l'eau naturelle Ifri

| Composition | Ca | Mg   | K   | Na   | Bicarbonates | sulfates | Chlorures | Nitrates | Silices | Résidu sec |
|-------------|----|------|-----|------|--------------|----------|-----------|----------|---------|------------|
| C(mg/l)     | 74 | 20,2 | 2,1 | 15,8 | 265          | 35       | 36,5      | <2       | 8,7     | 380        |

Les résultats représentés dans la figure III-18 montrent que la force ionique a peu d'influence sur la vitesse et la capacité d'adsorption du  $BM^+$  sur le charbon actif. En conséquence, on peut conclure, dans ce cas aussi, à l'absence de compétition entre le colorant et toutes les espèces ioniques présentes en solution. Comme cela a été expliqué auparavant, ce comportement peut être dû à la texture du support.

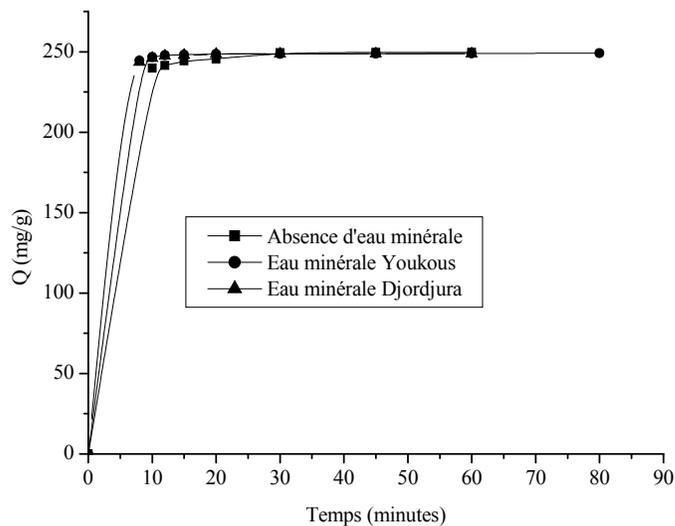


Figure 18 : Influence des eaux minérales sur l'adsorption du  $BM^+$  (250 ppm) sur le C.A.P conditions :  $r = 1$  g/L ;  $T = 22$  °C ;  $pH = 5,9$  et  $0,08 \leq d < 0,1$  mm

### III-5-5-2- Cas du Rouge Congo

#### d) Sels monovalents

Comme pour le Bleu de méthylène, l'étude thermique de divers mélanges constitués de Rouge Congo (50ppm) et de sels de cations monovalents (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaHCO<sub>3</sub>), ajoutés séparément à différentes doses (10<sup>-1</sup> M, 10<sup>-2</sup> M et 10<sup>-3</sup> M), n'a conduit à aucune variation de la densité optique aux conditions initiales (t=0), sauf pour la plus forte concentration (10<sup>-1</sup> M) où une baisse de l'ordre de 20 % ( c'est-à-dire une chute moyenne de 1,38 à 1,104) de l'absorbance a été enregistrée pour chacun de ces trois sels. A partir de cet instant initial et pour une durée de 3 heures, aucune modification du spectre d'absorption de ce colorant n'a été observée pour l'ensemble de ces mélanges. Ainsi pour les doses égales à 10<sup>-2</sup> M et 10<sup>-3</sup> M, on peut conclure à l'absence totale d'interaction susceptible de mener à des modifications de structure de notre substrat et par conséquent à celle du processus d'adsorption. Concernant la dose la plus forte 10<sup>-1</sup>M, la diminution de la densité optique aux conditions initiales seulement, a été observée principalement sur la bande la plus intense (498 nm). Quoique un peu faible, cette diminution pourrait influé même partiellement, sur le cours de l'adsorption de ce colorant sur le C.A.P. Des résultats identiques ont été également obtenus pour les autres sels (Figure III-19).

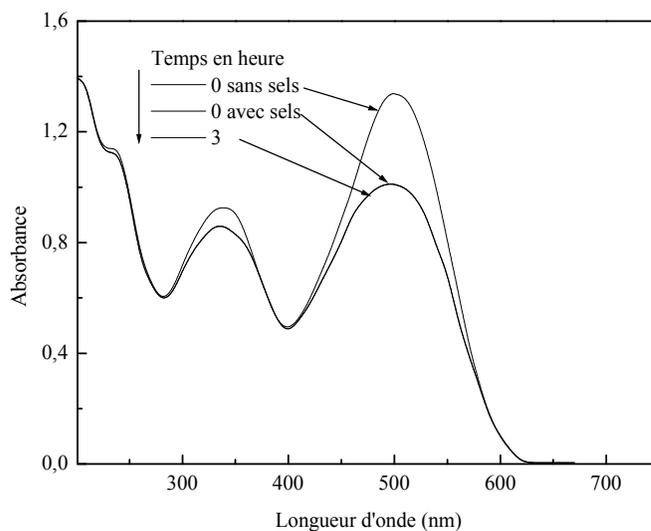
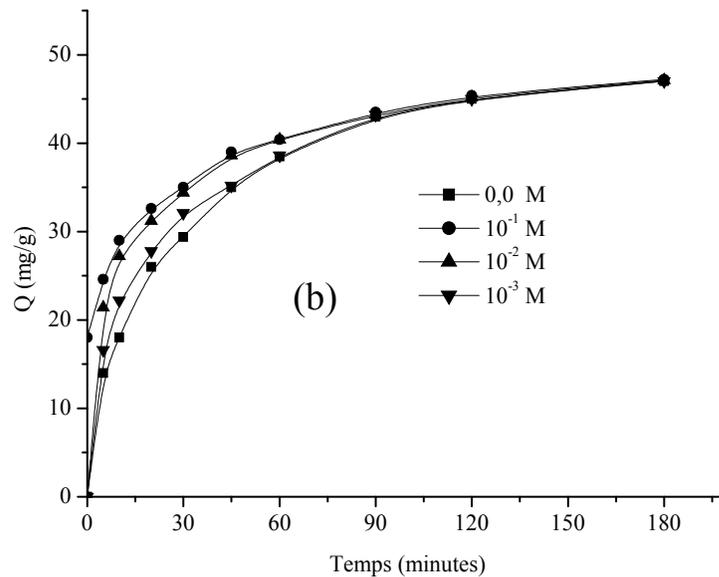
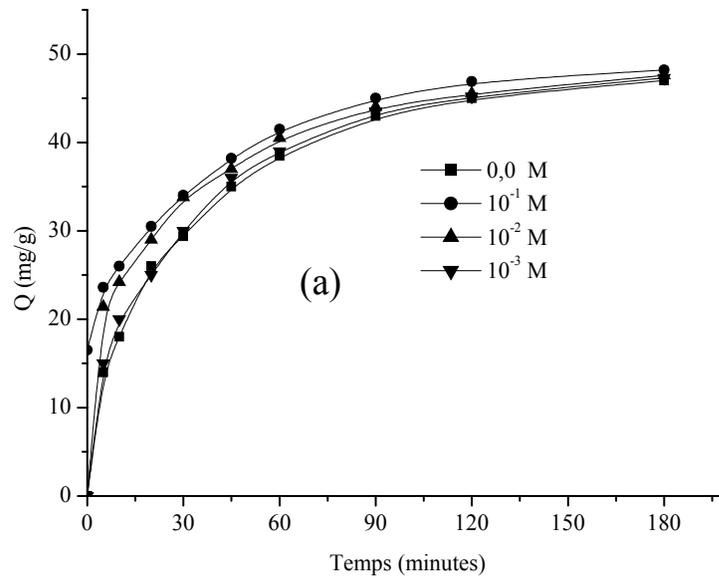
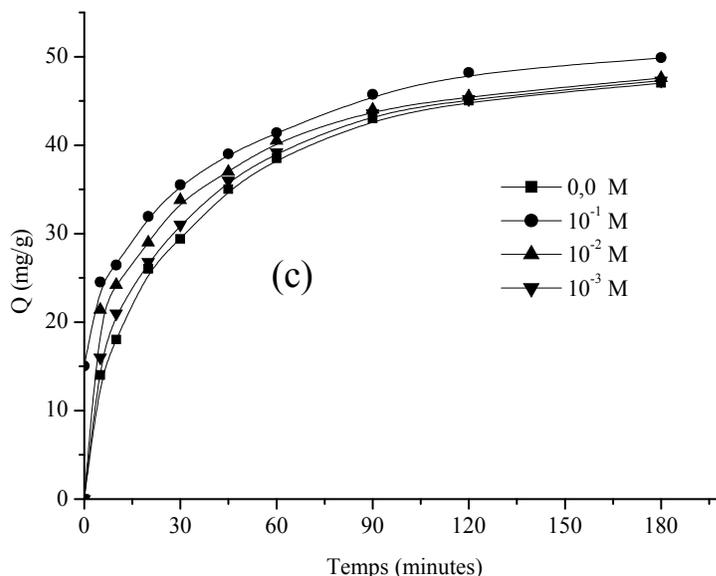


Figure III-19 : Evolution thermique du mélange NaCl (10<sup>-1</sup>M) + RC (50 ppm)  
En fonction du temps

L'étude de l'adsorption en leur présence et pour les conditions expérimentales suivantes ([RC] =50 ppm, T=22<sup>0</sup>C ±2<sup>0</sup>C vitesse d'agitation 250 tours/min et r = 1 g/L de support), a montré une influence se traduisant par une légère augmentation de la capacité et de la cinétique

de rétention particulièrement dans les 75 premières minutes et disparaissant ensuite pour atteindre la zone de plateaux de saturation, au-delà de 90 minutes. Cette augmentation, en outre, varie en même temps que la concentration, et la charge portée par les ions des sels se trouvant dans le milieu réactionnel (Figures III-20).





Figures III-20 : Influence des sels sur l'adsorption du RC (50 ppm) sur le C.A.P : (a) NaCl , (b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et (c) NaHCO<sub>3</sub>. Conditions :  $r = 1\text{g/L}$  ;  $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 6,65$  et  $0,08 \leq d < 0,1\text{ mm}$

Cependant, ce fait nous paraît un peu surprenant car on devrait s'attendre plutôt à une diminution de la capacité et de la vitesse de rétention, compte tenu d'une part de la faible affinité de ce colorant pour le charbon actif et d'autre part de l'effet de compétition entre ces différents sels et le substrat pour les sites de ce support. En effet, c'est le phénomène inverse que nous avons observé, particulièrement, pour la concentration la plus élevée en sels, soit  $10^{-1}\text{ M}$ . Ce qui va donc se caractériser, surtout, par une cinétique d'adsorption plus rapide par rapport à celle observée en présence de ces sels, pour de faibles concentrations ( $10^{-2}\text{ M}$  et  $10^{-3}\text{ M}$ ) et en leur absence. Ce fait pourrait donc être attribué à une possible transformation de la molécule de colorant, même partiellement et conduisant dans ces conditions, à une adsorption plus facile. Quant à la capacité d'adsorption, celle-ci est restée pratiquement constante.

#### e) sels bivalents

Dans ces expériences, nous avons également cherché à savoir si des variations de la D.O pourraient se produire, lors des mélanges effectués à  $t=0$  entre le Rouge Congo (50 ppm) et chacun des sels, à savoir MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O et BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O à différentes concentrations, soient  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}\text{ M}$ . Dans ces conditions, nous avons observé des chutes importantes de la D.O, principalement dans les cas suivants :

- de CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O où elle a baissé de 1,38 à 0,504 pour  $10^{-1}\text{ M}$ , de 1,38 à 0,580 pour  $10^{-2}\text{ M}$  et de 1,38 à 1,087 pour  $10^{-3}\text{ M}$ .

- de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  où elle a diminué de 1,38 à 0,834 pour  $10^{-1}\text{M}$  et de 1,38 à 0,895 pour  $10^{-2}\text{M}$  et de 1,38 à 1,085 pour  $10^{-3}\text{M}$ .
- de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  où elle a subi une décroissance de 1,38 à 0,365 pour  $10^{-1}\text{M}$  et de 1,38 à 0,820 pour  $10^{-2}\text{M}$  et de 1,38 à 0,810 pour  $10^{-3}\text{M}$ .

De plus des expériences complémentaires ont été menées sur le comportement thermique de ces mélanges ; elles ont alors révélé que:

- l'absorbance est restée constante pour le mélange  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-2}\text{M}$ ) + Rouge Congo (50 ppm) pour un temps de 180 minutes. (Figure III-21) .
- le même résultat a été obtenu avec le  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
- l'absorbance a encore diminué au-delà de la chute observée pour le mélange  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) + Rouge Congo (50 ppm) et s'est stabilisée à partir de 180 minutes.(Figure III-22).

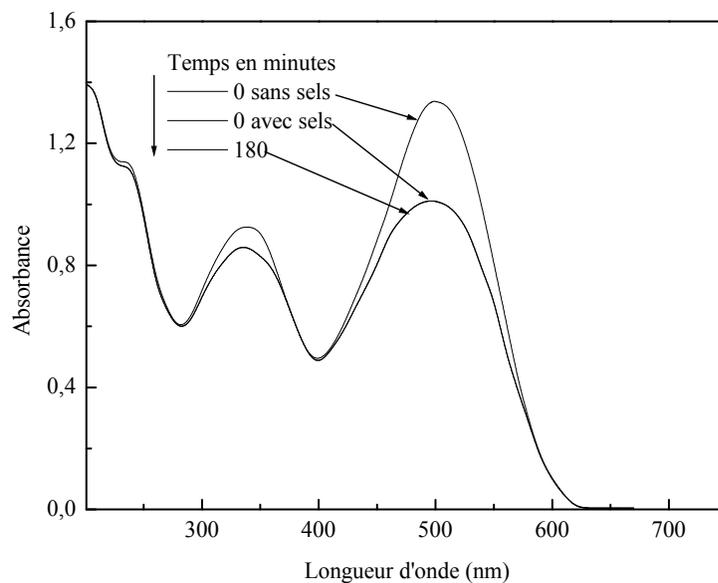


Figure III-21 : Evolution thermique du mélange  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}\text{M}$ )+ RC (50 ppm)  
En fonction du temps

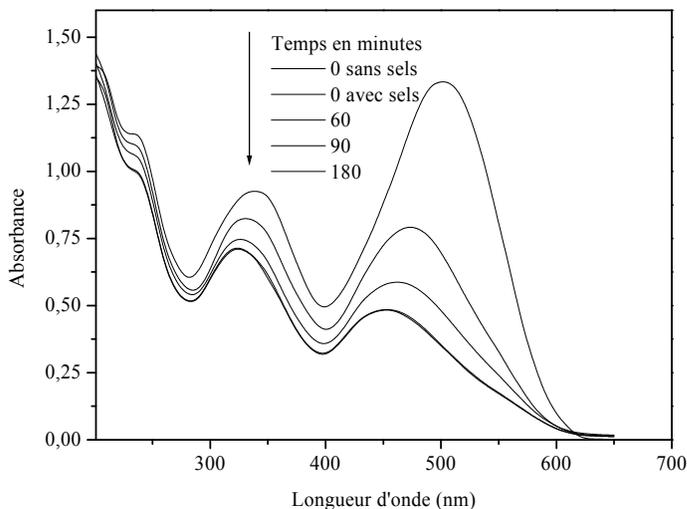
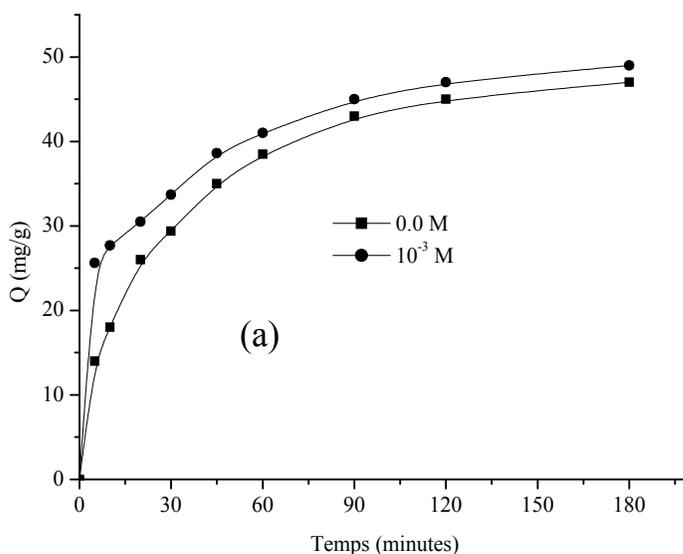
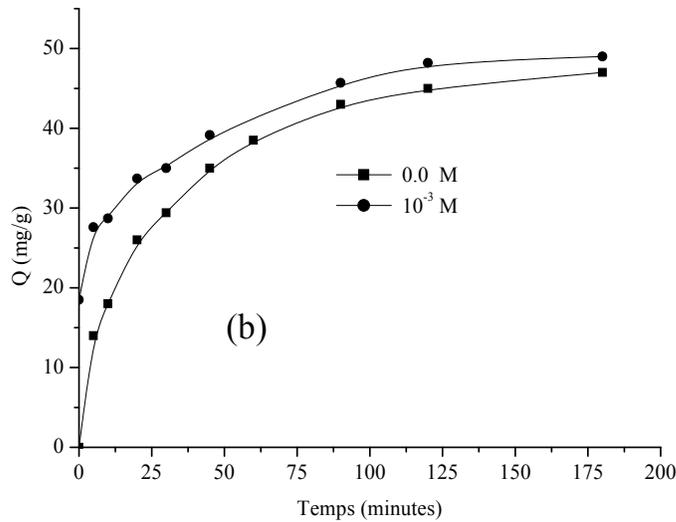


Figure III-22 : Evolution thermique du mélange  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) + RC (50 ppm)  
En fonction du temps

Compte tenu de ces résultats, nous avons étudié l'influence de ces sels sur l'adsorption du RC sur le C.A.P, en choisissant ceux dont la concentration affectent le moins possible la structure du colorant. Il s'agit de  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) et de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ). Ainsi les résultats reportés dans les figures III-23 montrent que la cinétique et la capacité de rétention augmentent en leur présence. Ce qui pourrait être attribué à une meilleure diffusion et fixation des molécules de colorants à travers la texture du support (ces fait sont identiques à ceux déjà relatés et expliqués précédemment (chapitre III, paragraphe III-1).





Figures III-23 : Influence des sels sur l'adsorption du RC (50 ppm) sur le C.A.P :  
 (a)  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Conditions :  $r=1\text{g/L}$  ;  $T=22^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}=6,65$  et  
 $0,08 \leq d < 0,1 \text{ mm}$

#### f) Mélange de sels monovalents et bivalents :

Dans le but de mieux situer l'importance de la force ionique dans le processus d'adsorption, nous avons effectué des expériences, en gardant les mêmes conditions ( $[\text{RC}] = 50 \text{ ppm}$ ,  $T=22^\circ \pm 2^\circ\text{C}$  vitesse d'agitation 250 tours/min et  $r=1\text{g/L}$  de support) en présence de deux types d'eau minérale « Youkous » et « Ifri », qui renferme chacune des quantités variables d'ions (tableaux III-3 et III-4).

Les résultats représentés dans la figure III-24 montrent que la force d'ionique a peu d'influence sur la vitesse et la capacité d'adsorption du RC sur le charbon actif. On peut, Par conséquence conclure, dans ce cas aussi, à l'absence de compétition entre le colorant et toutes les espèces ioniques présentes en solution. Ce comportement pourrait être dû à la texture du support.

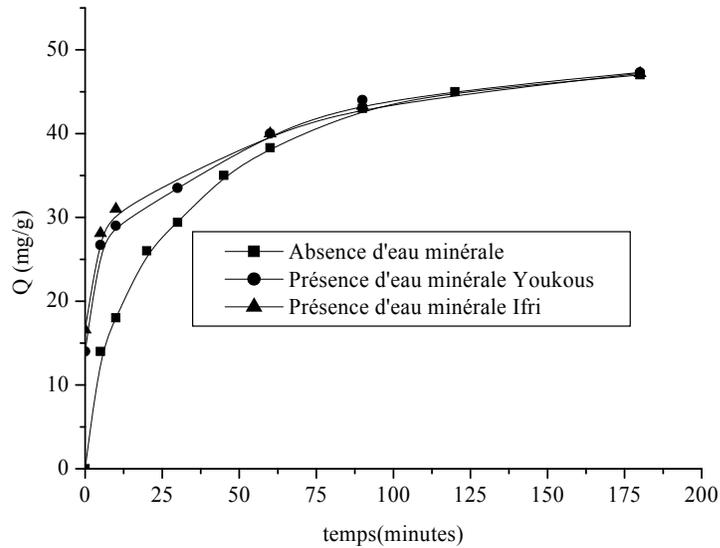
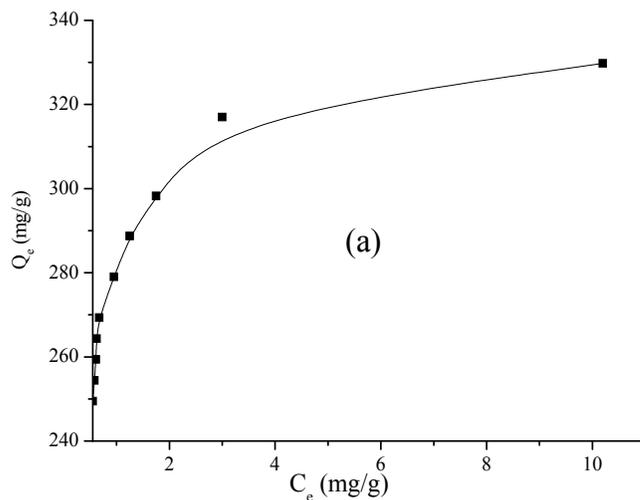
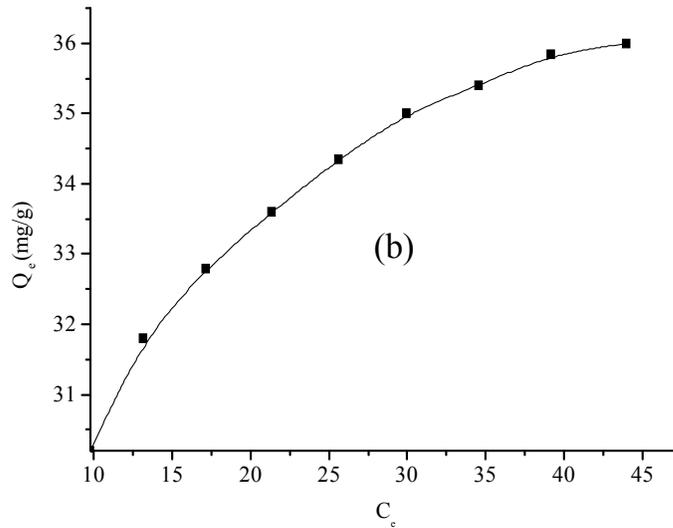


Figure III-24 : Influence des eaux minérales sur l'adsorption du RC (50 ppm) sur le C.A.P conditions :  $r = 1 \text{ g/L}$ ;  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 6,65$  et  $0,08 \leq d < 0,1 \text{ mm}$

### III-6- Etude des adsorptions isothermes

Les adsorptions isothermes jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$  où  $Q_e$  et  $C_e$  sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre des deux colorants (figures III-25).





Figures III- 25 : Adsorption isotherme ; (a) :  $BM^+$  et (b) : RC

En raison de leur simplicité, les modèles cinétiques, le plus couramment, utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich. Les figures III-26, III-27, III-28 et III-29 représentent les modèles linéaires du Bleu de méthylène et du Rouge Congo respectivement.

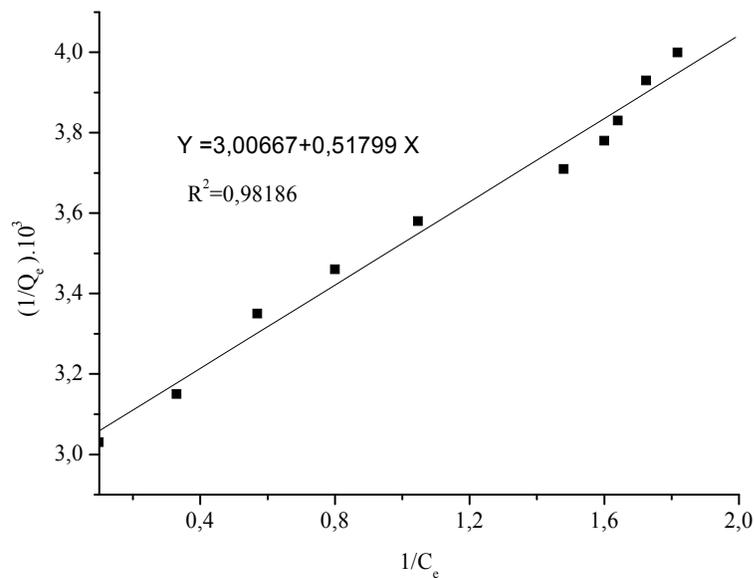


Figure III-26 : Modèle linéaire de LANGMUIR pour le  $BM^+$ .  $T=22\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5,9$  et  $0,08 \leq d < 0,1\text{ mm}$

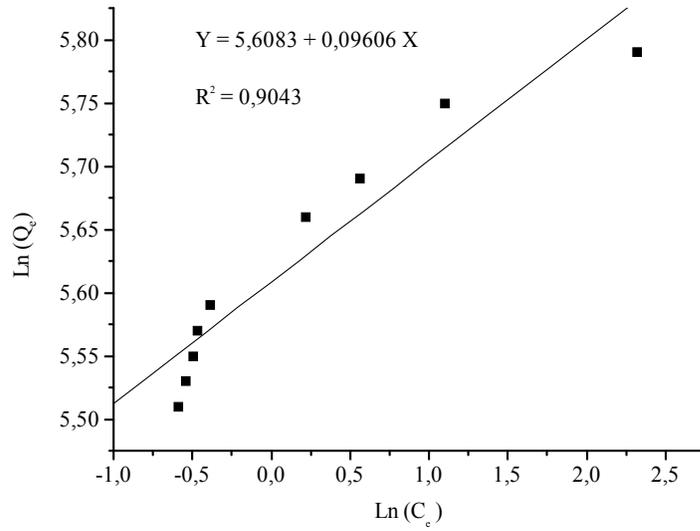


Figure III-27 : Modèle linéaire de FREUNDLICH pour le BM<sup>+</sup>. T=22 °C, pH=5,9 et 0,08 ≤ d < 0,1 mm

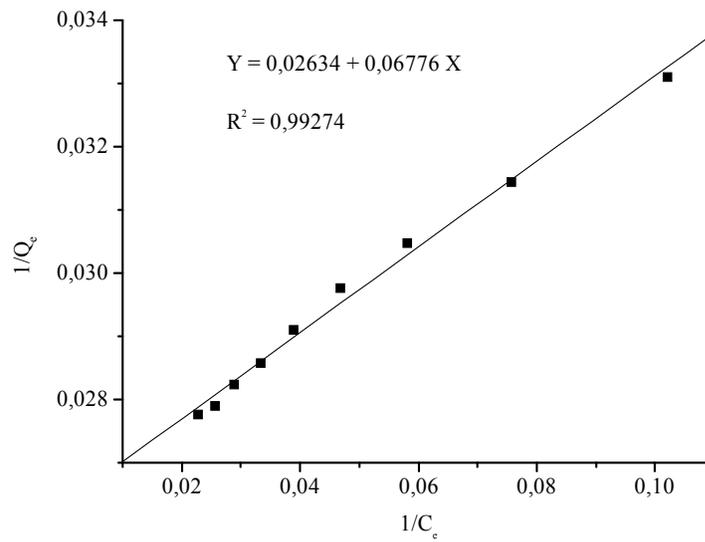


Figure III-28 : Modèle linéaire de LANGMUIR pour le RC. T=22 °C, pH=6,65 et 0,08 ≤ d < 0,1 mm

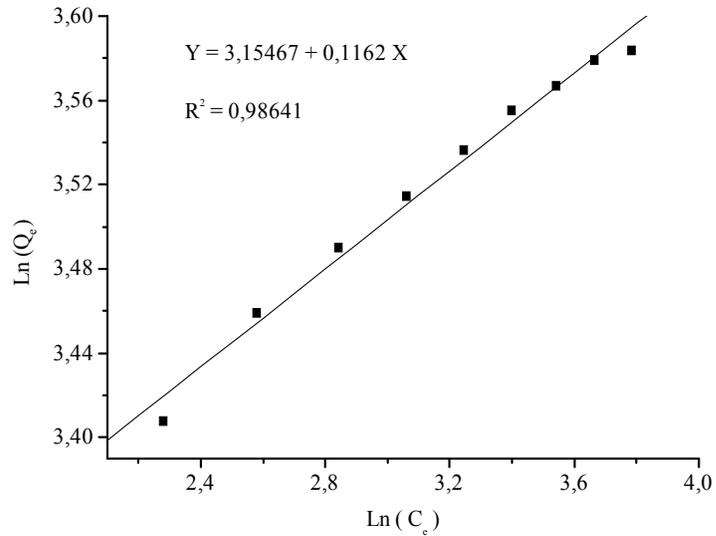


Figure III-29 : Modèle linéaire de FREUNDLICH pour le RC. T=22 °C, pH=6,65 et  $0,08 \leq d < 0,1$  mm

Les allures obtenues montrent que le processus d’adsorption des deux colorants pourraient se produire particulièrement en monocouche. Les principaux paramètres, caractérisant chaque modèle, sont résumés dans les tableaux (III- 5) et (III- 6) :

- **Cas du Bleu de méthylène**

Tableau III-5 : paramètres  $Q_0$ , a, n et  $k_f$  d’adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif.

| Modèles    | Equation  | $Q_0$ (mg/g) | a (L.mg <sup>-1</sup> ) | n et $k_f$ (mg/g)     | R(coefficient de corrélation) |
|------------|---|--------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| LANGMUIR   | $Q_e = \frac{Q_0 a C_e}{1 + a C_e}$ $\frac{1}{Q_e} = \frac{1 + a C_e}{Q_0 a C_e} = \frac{1}{Q_0 a C_e} + \frac{1}{Q_0}$ | 333          | 0,58                    | -                     | 0,9818                        |
| FREUNDLICH | $Q_e = k C_e^{\frac{1}{n}}$ $\ln Q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$   | -            | -                       | n =10,4<br>$k_f$ =271 | 0,9043                        |

- **Cas du Rouge Congo**

Tableau (III- 6) : paramètre  $Q_o$ , a, n et  $k_f$  d'adsorption du Rouge Congo sur le charbon actif.

| Modèles    | Equation  | $Q_o$ (mg/g) | a (L.mg <sup>-1</sup> ) | n et $k_f$ (mg/g)      | R(coefficient de corrélation) |
|------------|---|--------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------|
| LANGMUIR   | $Q_e = \frac{Q_o a C_e}{1 + a C_e}$ $\frac{1}{Q_e} = \frac{1 + a C_e}{Q_o a C_e} = \frac{1}{Q_o a C_e} + \frac{1}{Q_o}$ | 37,96        | 38,87                   | -                      | 0,99274                       |
| FREUNDLICH | $Q_e = k C_e^{\frac{1}{n}}$ $\ln Q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$   | -            | -                       | n=8,606<br>$k_f=23,44$ | 0,98641                       |

D'après les résultats obtenus, on peut déduire que le Bleu de méthylène est celui qui le mieux décrit par le modèle de Langmuir alors que le Rouge Congo l'est par les deux modèles à savoir Langmuir et Freundlich.

Il intéressant de noter que, indépendamment des concentration initiales utilisées pour chaque substrat, celui possédant la structure cationique, donc la plus acide, s'adsorbe plus facilement. Ce fait est confirmé par les valeurs des capacités maximales de rétention de chaque colorant qui sont de l'ordre de 333 mg/g pour le Bleu de méthylène et de 37,96 mg/g pour le Rouge Congo ; pour des temps d'équilibre respectifs de 30 minutes et de 70 minutes et de concentrations respectives de 250 ppm et 50 ppm

**III-7- Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène et du Rouge Congo.**

L'étude cinétique d'adsorption des deux colorants sur le charbon actif est liée d'une part au transfert de matière à l'interface solide/ liquide qui est une région caractérisée par toutes les résistances due au film et, d'autre part, à la diffusion intraparticulaire. Ces deux processus sont caractérisés, respectivement, par deux paramètres importants qui sont la constante d'adsorption ( $k_{ad}$ ) calculable d'après l'équation de LAGERGREN (3) ( $\ln(Q_e - Q_t) = -k_{ad} t + \ln Q_e$ ) et la constante de diffusion intraparticulaire ( $k_{pi}$ ) calculable à partir de l'équation cinétique  $\frac{x}{m} = f(\sqrt{t})$  où

$\frac{x}{m}$  est la quantité de substrat adsorbé par g d'adsorbant et t le temps (3, 83).

**III-7-1- Cas du Bleu de méthylène.**

A partir des résultats présentés sur la figure III-30, une étude cinétique montre que la vitesse d'adsorption peut être décrite par l'ordre 1 pour toutes les concentrations utilisées.

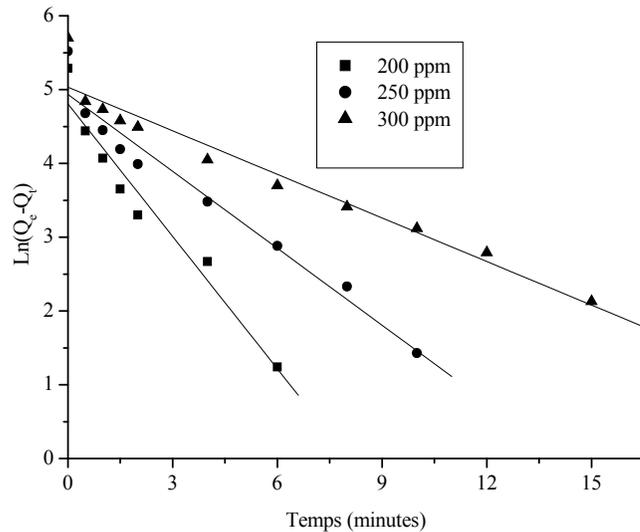


Figure III-30 :Cinétique d'adsorption de LAGERGREN du BM<sup>+</sup>

Ce qui va donc permettre le calcul des différentes constantes d'adsorption ( $k_{ad}$ ) qui s'y rapportent. Cependant, compte tenu de l'ordre de grandeur de ces constantes, on observe des écarts assez importants entre leurs valeurs, bien que la linéarité soit satisfaisante (ces écarts devaient être faibles pour une cinétique d'ordre 1). Ceci nous amène donc à penser que la cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène pourrait être décrite par une cinétique plus complexe où figureront des ordres fractionnaires (3) dans la vitesse. (tableau III-7).

Concernant le processus de diffusion des molécules de ce colorant dans les pores de ce support, il pourrait être étudiée simplement par l'équation mathématique  $\frac{x}{m} = f(\sqrt{t})$ . ( $\frac{x}{m}$  : quantité adsorbé par masse d'adsorbant). (83). Ainsi en se referant à la figure III-31, on observe trois phases :

- une première phase qui correspond à une diffusion rapide des molécules de substrat à travers la texture du charbon actif. Son évolution, au cours du temps, est linéaire et suit dans ces conditions une fonction du type "Y=AX" où A désignant la pente, n'est rien d'autre que la constante de diffusion intraparticulaire. Elle se situe dans l'intervalle compris entre 0 et 1 minute. De plus, on constate que celle-ci croit en même temps que la concentration du substrat (Tableau III- 5).
- une deuxième phase qui montre le ralentissement de la vitesse de diffusion à mesure que l'on se rapproche du remplissage des pores. La durée de cette phase varie en fonction de la

concentration du substrat. Elle est comprise entre 1 et 16 minutes pour 200 ppm, entre 1 et 20 minutes pour 250 ppm, et 300 ppm.

- Une troisième phase constituée de paliers et qui indique, donc, que la couche limite s'est fixée sur le support. Une valeur de celle-ci est obtenue en extrapolant par rapport à l'ordonnée :  $\frac{x}{m}$ .

On constate qu'elle augmente en même temps que la concentration du substrat et qu'elle correspond pratiquement à chaque concentration initiale utilisée en colorant. (Tableau III- 7).

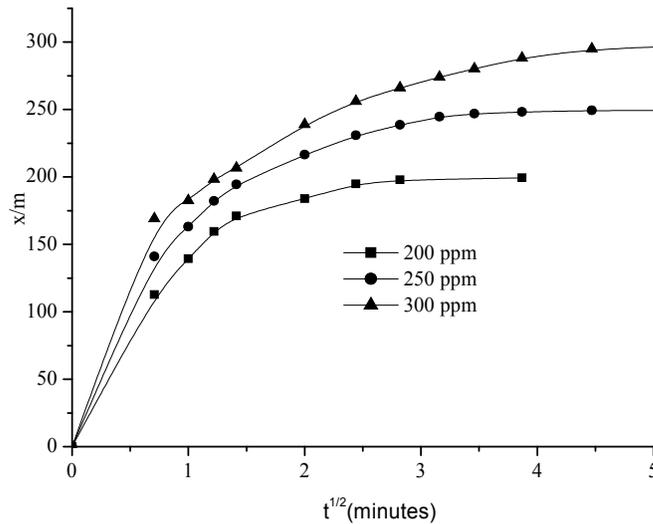


Figure III-31 :Equation cinétique du BM<sup>+</sup>

Tableau III-7: constante d'adsorption ( $k_{ad}$ ), de diffusion intraparticulaire ( $k_{pi}$ ) et valeur limite de la diffusion ( $C_{lim}$ ) du Bleu de méthylène.

| Concentration<br>Du colorant | $k_{ad}(\text{min}^{-1})$ | $k_{pi}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | $C_{lim}(\text{mg/g})$ |
|------------------------------|---------------------------|---|------------------------|
| 200                          | 0,597<br>$R^2=0,95257$    | 144,33  | 198,2                  |
| 250                          | 0,349<br>$R^2=0,97495$    | 214,0   | 249,6                  |
| 300                          | 0,21<br>$R^2=0,96444$     | 295,2   | 299,5                  |

L'ensemble de valeurs de ( $C_{lim}$ ) montre que la résistance due au film entourant le site n'est pas du tout élevée et permet, en conséquence, au Bleu de méthylène de s'adsorber plus facilement sur le charbon actif.

**III-7-2- Cas du Rouge Congo**

Comme pour le colorant précédent, les résultats portés sur la figure III-32 suivent une cinétique d'adsorption d'ordre 1 pour les concentrations choisies.

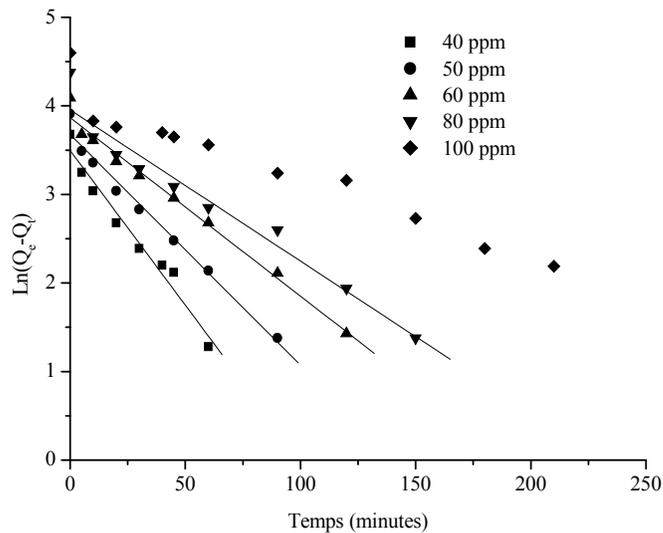


Figure III-32 :Cinétique d'adsorption de LAGERGREN du RC

Nous pouvons, donc, déduire les valeurs des constantes d'adsorption qui sont en rapport avec ces doses. Nous observons dans ce cas aussi, des écarts entre les valeurs de ces constantes mais qui sont moins prononcés que ceux obtenus avec le Bleu de méthylène. Ce qui montre que la cinétique d'adsorption du Rouge Congo est décrite correctement par l'équation de LAGERGREN, notamment pour les concentrations de l'ordre de 50 ppm, 60 ppm et 80 ppm.

L'écart étant assez faible entre les valeurs de ces constantes, il est donc aisé de déduire la valeur moyenne de la constante cinétique d'adsorption qui est  $k_{ad} = 0,0213 \text{ mn}^{-1}$ . Le temps qui lui est attribué est de l'ordre de  $t = \frac{1}{k_{ad}} = 47,61 \text{ minutes}$ . Ce qui représente donc, une cinétique d'adsorption relativement lente du Rouge Congo sur le charbon actif en poudre (tableau III-6 ).

Pour le processus de diffusion, nous utilisons toujours la relation cinétique  $\frac{x}{m} = f(\sqrt{t})$ . D'après la figure III-33 il s'effectue selon deux étapes :

- une première étape rapide où le processus de diffusion est linéaire pour l'ensemble des concentrations et pour un intervalle de temps compris entre 0 et 9 minutes. Cette étape est rapide et, est caractérisée par la rétention des molécules du colorant par les macro pores, (ces derniers étant adaptés aux molécules ayant une architecture complexe). Par ailleurs, cette linéarité nous permet le calcul des différentes constantes de diffusion, intraparticulaire ( $k_{pi}$ ) qui sont pratiquement d'égales valeurs, comparativement à celles obtenues avec le Bleu de méthylène.
- Une deuxième étape caractérisée par une diminution de la vitesse de diffusion pour atteindre ensuite des paliers pour des temps de réaction plus longs. Qui nous indiquent une probable saturation des pores. La durée de cette étape dépend de la concentration en substrat et augmente en même temps que celle-ci. Elle est comprise entre 9 et 81 minutes pour 40ppm, entre 9 et 144 minutes pour 50 ppm, entre 9 et 169 minutes pour 60 ppm et enfin entre 9 et 220 minutes pour 80 ppm. Par ailleurs, la formation des paliers est moins perceptible qu'avec le bleu de méthylène. Nous avons pu estimer le début de la limite de la diffusion par extrapolation ainsi que pour les deux dernières concentrations indiquant le commencement de la saturation des pores. Cette limite est liée également à la concentration (tableau III- 8 ).

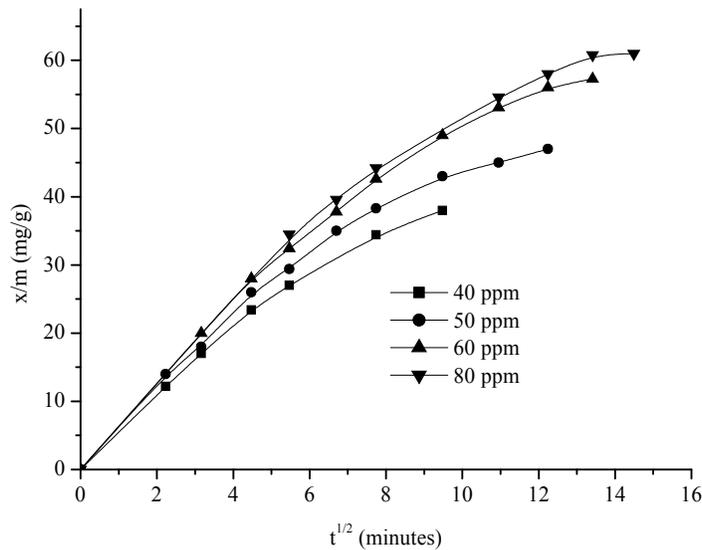


Figure III-33 :Equation cinétique du RC

Tableau III- 8 : constante d'adsorption ( $k_{ad}$ ), de diffusion intraparticulaire ( $k_{pi}$ ) et valeur limite de diffusion  $C_{lim}$  du Rouge Congo.

| Concentration du colorant (ppm) | $k_{ad}(\text{min}^{-1})$ | $k_{pi}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ | $C_{lim}(\text{mg/g})$ |
|---------------------------------|---------------------------|---|------------------------|
| 50                              | 0,026<br>$R^2=0,982$      | 5,74  | Non atteinte           |
| 60                              | 0,02<br>$R^2=0,975$       | 6,06  | Non atteinte           |
| 80                              | 0,018<br>$R^2=0,968$      | 6,06  | Non atteinte           |

Ainsi comparativement au Bleu de méthylène, le Rouge Congo rencontre des résistances à l'interface lors de son adsorption sur le C.A.P (ces résistances, rappelons-le, sont dues au film entourant les sites actif du support). Ce qui démontre ainsi sa faible affinité pour ce support.

### ***III-8-Conclusion***

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis de montrer que :

- 1- Le bleu de méthylène (250 ppm) s'adsorbe très facilement sur le C.A.P avec un temps de contact de 30 minutes lequel correspond à 99% de rétention. Ce qui lui confère une très forte affinité vis-à-vis de ce support.
- 2- Le Rouge Congo (50 ppm) s'adsorbe relativement moins bien sur ce support avec un temps de contact de 70 minutes qui correspond à 75 % d'adsorption. Ce qui lui donne une affinité relativement faible par rapport au C.A.P.
- 3- L'effet de température, du rapport S/L et de la concentration initiale ont eu une influence positive sur la capacité et la cinétique de rétention de ces deux colorants.
- 4- Les effets de sels cations monovalents et du pH n'ont pas affecté la capacité et la cinétique d'adsorption de ces deux colorants. On peut donc conclure à l'absence quasi totale de l'adsorption compétitive dans ces conditions.
- 5- Les effets de sels de cations bivalents ont été sans effet sur le  $\text{BM}^+$  mais ont influé positivement sur la capacité et surtout la cinétique d'adsorption du RC.

- 6- Les modèles cinétiques de LANGMUIR et de FRUENDLICH ont décrit correctement le processus d'adsorption pour le Rouge Congo. Pour le Bleu de méthylène ce processus n'a été bien représenté que par celui de LANGMUIR.

#### ***IV-1- Introduction :***

Le travail présenté dans cette partie porte sur la photo dégradation de deux colorants, en l'occurrence le Bleu de méthylène et le Rouge Congo. Pour ce faire, nous avons utilisé successivement la photolyse directe UV à 254 nm et les procédés avancés d'oxydation  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ . ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  étant les persulfates).

L'influence de paramètres tels que le pH, la concentration initiale en réactifs, l'intensité lumineuse et enfin les alcools sera étudiée.

Cependant, il convient de mentionner, qu'avant d'entreprendre l'ensemble de ces expériences de photooxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ , il a été nécessaire de procéder à l'étude de l'évolution thermique de ces mélanges en absence de rayonnement UV (c'est-à-dire  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{colorant}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{colorant}$ ); dans le seul but de déceler d'éventuelles réactions de précipitation et/ou de complexation par exemple.

#### ***IV-2- caractéristiques spectres des deux colorants, du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et du persulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )***

##### ***IV-2-1- Retour sur les spectres UV/visible du $\text{BM}^+$ et du $\text{RC}$ .***

Les spectres UV/visible des deux colorants ont été déjà étudiés dans différentes conditions expérimentales, notamment, à pH acide, basique et naturel. A cet effet, nous rappelons essentiellement que :

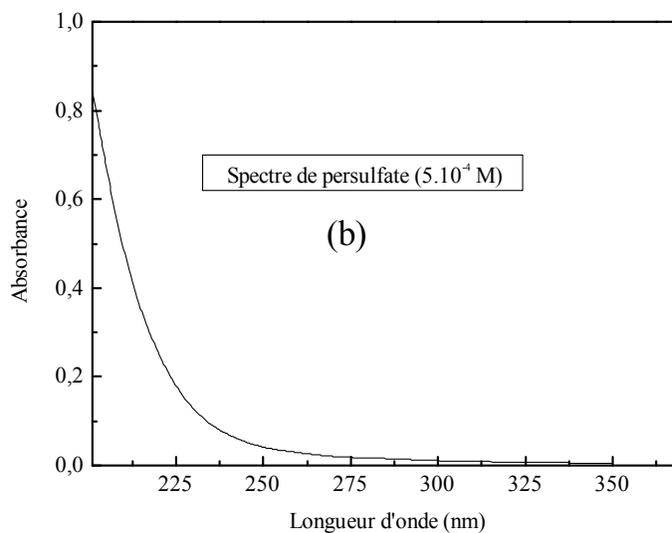
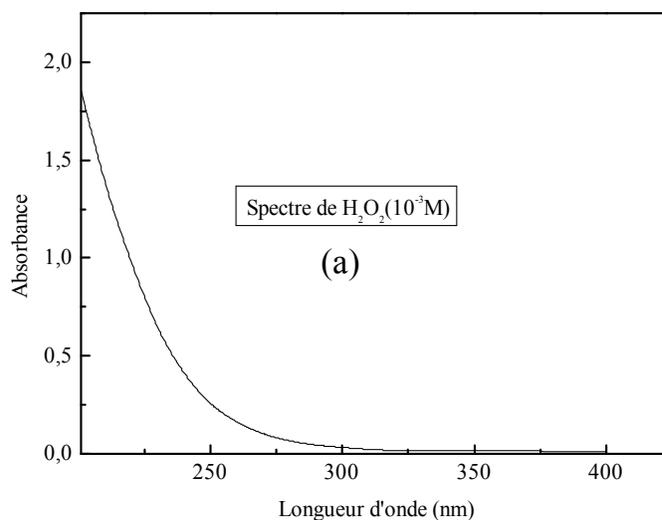
- le spectre du Bleu de méthylène est caractérisé par trois bandes d'absorption où la plus intense est localisée à 662nm ( $\epsilon_{\text{max}}=57750 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et la moins intense à 246nm ( $\epsilon_{\text{max}}=16000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). A 254 nm, qui est aussi la longueur d'onde d'émission de la lampe, la valeur du coefficient d'absorption est de l'ordre de  $12880 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Cette valeur étant faible, ceci laisse prévoir que la photolyse directe de ce colorant à cette longueur d'onde serait difficile.
- Le spectre du Rouge Congo est également caractérisé par trois bandes d'absorption localisées successivement à 498 nm ( $\epsilon_{\text{max}}=21200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), à 340 nm ( $\epsilon_{\text{max}}=15200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et enfin à 237nm ( $\epsilon_{\text{max}}=18800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). A 254 nm, la valeur du coefficient d'absorption de ce colorant est de  $\epsilon_{\text{max}}=14285,71 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Même si cette valeur est un peu plus élevée que celle du Bleu de méthylène, on pourra prévoir, là aussi que la photolyse directe du Rouge Congo sera lente à obtenir.

##### ***IV-2-1- spectre de $\text{H}_2\text{O}_2$ et de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$***

Les figures IV-1a et IV-1b représentent les spectres respectifs du peroxyde d'hydrogène et du persulfate à pH libre. Ils nous montrent, clairement, que ces produits

absorbent tous deux dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 300 nm, et en particulier à 254 nm.

A cette longueur d'onde nous pouvons déduire les coefficients d'absorption du persulfate et du peroxyde d'hydrogène à pH non contrôlé. Ils sont de l'ordre de  $72,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et de  $18,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  respectivement.



figures IV-1 a et IV-1 b : Spectre a ; Peroxyde d'hydrogène ( $10^{-3} \text{ M}$ ), b ; Persulfate de sodium ( $5.10^{-4}\text{M}$ ). pH libre

### ***IV-3- Photolyse directe UV du Bleu de méthylène et du Rouge Congo***

#### ***IV-3-1- Photolyse du Bleu de méthylène***

Les expériences de photolyse directe UV de ce colorant, à 254 nm, ont été effectuées en réacteur statique (type tubulaire) et sous éclairage externe par une lampe germicide, émettant un flux photonique incident  $I_0 = 1,33.10^{-8}$  (81). Ainsi nous avons constaté que (figure IV-2) :

- Pour une concentration de 50 ppm, aucune photolyse de ce colorant n'est produite après 22 heures d'irradiation. ( $D.O \gg 2$  tout au long de cette période )
- pour une concentration de 10 ppm et sur le même temps d'irradiation, une photolyse partielle de ce substrat a été obtenue.

En effet, le pourcentage de décoloration atteint, dans ces conditions, est de l'ordre de 52% après un temps 15 heures.

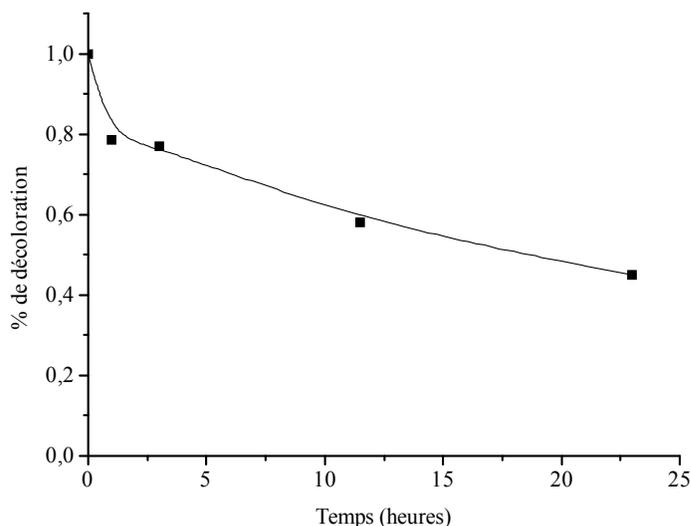


Figure IV-2 : Photolyse du  $BM^+$  (10 ppm) à 254 nm

Une étude cinétique montre que l'évolution de la concentration de la solution de Bleu de méthylène, plus précisément sa décoloration, pourrait être décrite par une cinétique apparente d'ordre 1 (Figure IV-3). Un calcul simple, conduit à une valeur de  $0,037 \text{ h}^{-1}$  pour cette constante ( $k_{app}$ ). Ce qui confirme bien, l'hypothèse formulée auparavant, quant à sa photolyse (faiblesse de son coefficient d'absorption à 254 nm).

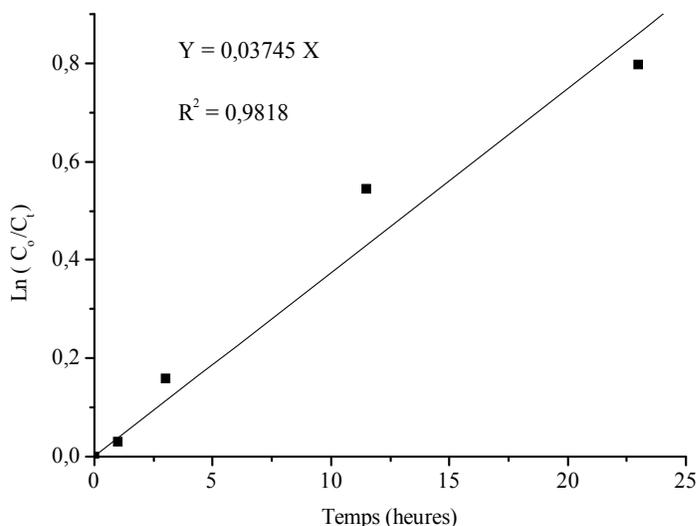


Figure IV-3 : Etude cinétique de la Photolyse du BM<sup>+</sup> (10 ppm) à 254 nm

**IV-3-2- Photolyse du Rouge Congo**

Le même dispositif a été utilisé de nouveau pour la photolyse directe du Rouge Congo. Comparativement au Bleu de méthylène, le Rouge Congo est plus facilement photolysable à cette longueur d’onde et pour la même concentration ( 10 ppm). En effet, les résultats obtenus, révèlent que le pourcentage de décoloration de ce colorant a été de 72,5 % après 7 heures d’irradiation à 254 nm. Ce qui pourrait être expliqué par la valeur du coefficient d’absorption molaire de ce colorant qui est un peu plus élevé que celle du Bleu de méthylène à cette longueur d’onde. (Figure IV-4).

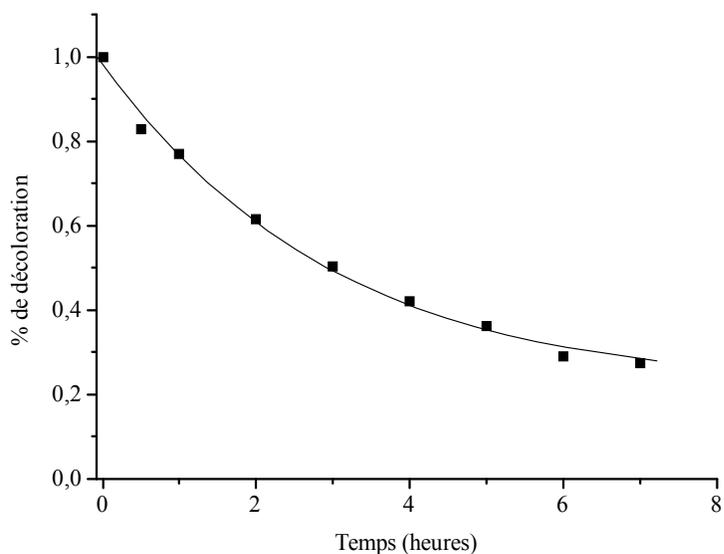


Figure IV-4 : Photolyse du RC (10 ppm) à 254 nm

La diminution de la concentration en Rouge Congo (10 ppm) constatée lors de l'irradiation UV en réacteur statique, peut être représentée par une loi cinétique apparente d'ordre 1 (Figure IV-5). Dans ces conditions la valeur de la constante cinétique apparente de photolyse du RC est de  $0,202 \text{ h}^{-1}$ . Ces résultats nous confirment bien que la photolyse du  $\text{BM}^+$  est plus difficile que celle du RC car la constante apparente de ce dernier est 5,46 plus élevée

$$\text{que celle du } \text{BM}^+ : \frac{(k_{\text{app}})_{\text{RC}}}{(k_{\text{app}})_{\text{BM}^+}} = \frac{0,202}{0,037} = 5,46.$$

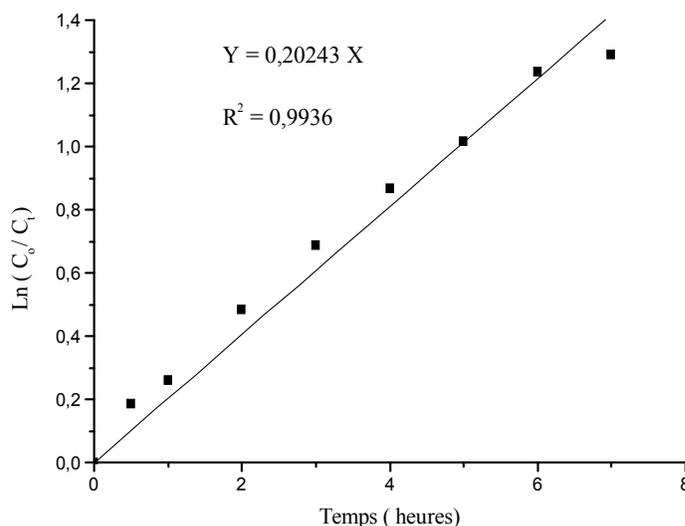


Figure IV-5 : Etude cinétique de la Photolyse du RC (10 ppm) à 254 nm

Dans ces conditions il nous a paru donc utile d'étudier l'influence de quelques paramètres comme la concentration initiale du substrat et l'intensité lumineuse.

#### ***IV-3-2-1- Influence de la concentration initiale***

L'étude de cet effet a montré que le pourcentage de décoloration de la solution de Rouge Congo augmente lorsque la concentration initiale de ce dernier diminue. En effet, après 7 heures d'irradiation, nous avons obtenu des abattements de l'ordre de 69% (20 ppm), de 58% (30 ppm), et enfin de 56% (40 et 50 ppm). Concernant les vitesses initiales, elles varient également dans le sens inverse de la dose en colorant. Elles sont, ainsi, pratiquement égales à  $0,76 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$  pour 20 et 30 ppm, à  $0,21 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$  pour 40 ppm, et enfin à  $0,16 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$  pour 50 ppm (Figure IV-6).

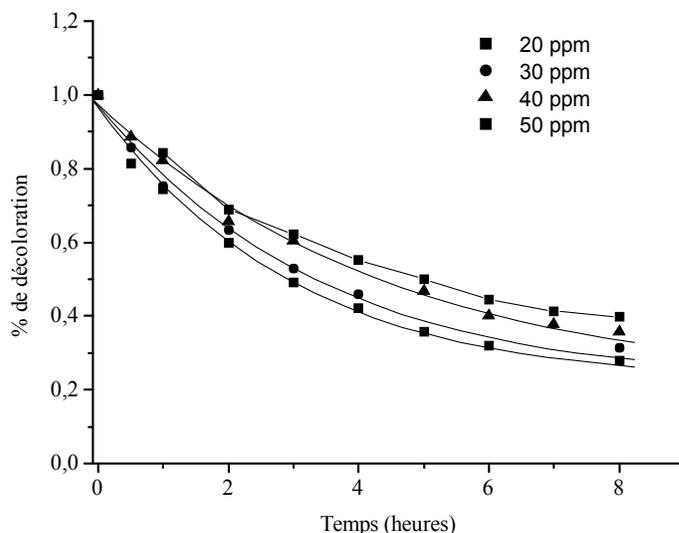


Figure IV-6 : Photolyse du RC à 254 nm. Influence de la concentration initiale

Une étude cinétique de la décoloration d’une solution du Rouge Congo, obtenue lors de sa photolyse directe UV (254 nm) et en réacteur statique, montre qu’elle pourrait être décrite par une loi cinétique apparente d’ordre 1 (Figure IV-7).

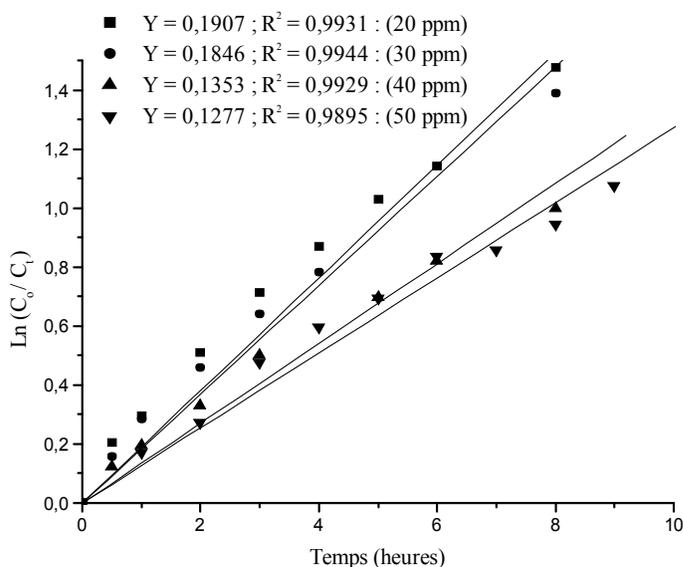


Figure IV-7 : Etude cinétique de la Photolyse du RC à 254 nm. Influence de la concentration initiale :20-50 ppm

Les constantes cinétiques apparentes d’ordre 1, pour nos conditions expérimentales ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $[\text{RC}]_0 = 10 \text{ à } 50 \text{ ppm}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ), sont résumées dans le tableau (IV-1).

Tableau (IV-1) : constantes cinétique apparentes d'ordre 1 de photolyse du RC.

| Concentrations initiales (ppm) | constantes cinétique apparentes d'ordre 1 (h <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|--|
| 10                             | 0,202  |
| 20                             | 0,1907   |
| 30                             | 0,1846   |
| 40                             | 0,1353   |
| 50                             | 0,1277   |

On observe que l'ordre 1 est vérifié, particulièrement, pour les concentrations diluées : 10 ppm, 20 ppm et 30 ppm.

**IV-3-2-2- Influence du flux lumineux**

Le type du dispositif expérimentale, (constitué de trois lampes entourant dans une symétrie parfaite, le réacteur tubulaire), a permis de mener facilement l'étude de l'effet de l'intensité d'émission sur la photolyse du Rouge Congo (50 ppm). Pour cela, il nous a suffi de procéder à l'irradiation de ce colorant d'abord, par une lampe, puis par 2 et 3 lampes simultanément. Les courbes données en figure IV-8, indiquent d'une part, que les vitesses initiales augmentent sensiblement lorsque l'intensité d'émission augmente et que d'autre part, les temps correspondant à 50% et 60% de décoloration diminuent lorsque cette intensité d'émission croît. Ce qui donc pourrait être attribué à un apport appréciable en flux photonique incident (tableau IV-2).

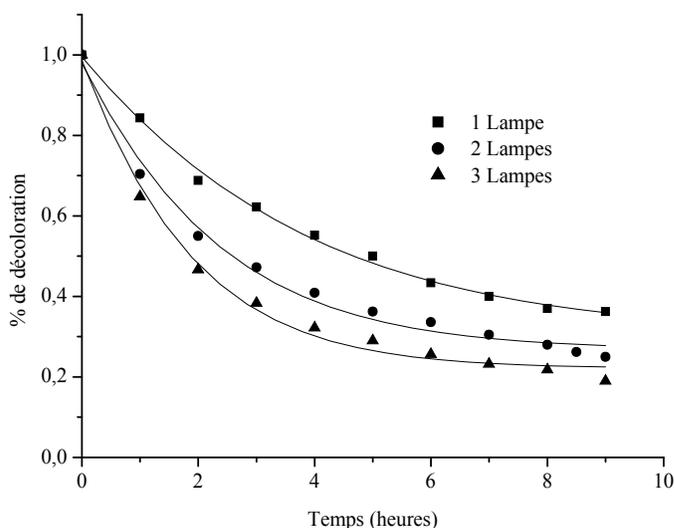


Figure IV-8 : Photolyse du RC (50 ppm) à 254 nm. Influence de l'intensité lumineuse

Tableau IV-2 : Influence de l'intensité lumineuse sur la photolyse du Rouge Congo  
Calcul des temps correspondant à  $t_{50\%}$  et  $t_{60\%}$ .

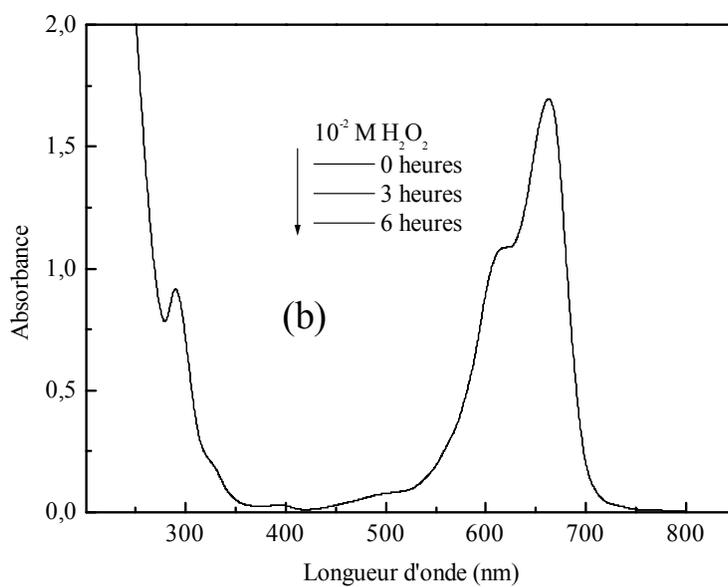
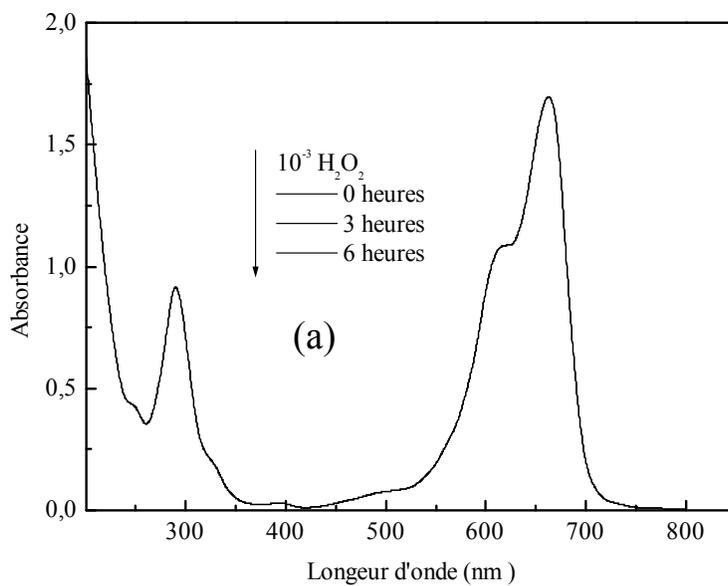
| Sources lumineuse   | 1 lampe | 2 lampes | 3 lampes |
|---------------------|---------|----------|----------|
| $t_{50\%}$ (heures) | 5,2     | 2,8      | 2        |
| $t_{60\%}$ (heures) | 9       | 5        | 3        |

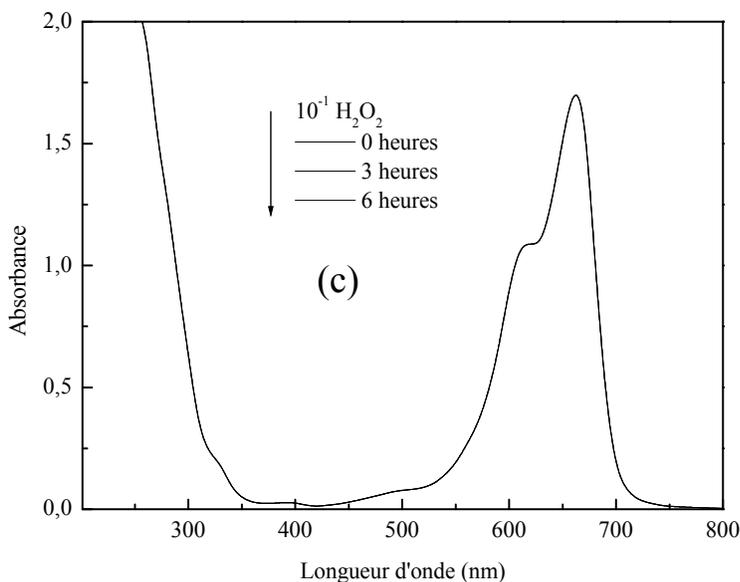
#### ***IV-4- Photo oxydation des deux colorants par le procédé $H_2O_2/UV$***

##### ***IV-4-1- Cas du Bleu de méthylène***

##### ***IV-4-1-1 Etude thermique du mélange $H_2O_2 + BM^+$***

Avant de commencer l'étude de la dégradation du Bleu de méthylène par le procédé  $H_2O_2/UV$ , il est nécessaire de vérifier d'abord les possibilités de réaction entre le peroxyde d'hydrogène et ce colorant, en absence d'irradiation à 254 nm. Pour ce faire, nous avons préparé différentes solutions contenant simultanément : une concentration fixe de ce colorant (10 ppm) et des concentrations variables en  $H_2O_2$  soient  $10^{-3}$  M,  $10^{-2}$  M et  $10^{-1}$  M. L'évolution thermique de ces mélanges a donc été suivie au cours du temps par des analyses spectrophotométriques, soit, par balayage dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm. Ainsi, les résultats représentés dans les figures IV-9abc, montrent que le spectre d'absorption du colorant n'a subi aucune variation., particulièrement, pour la plus faible concentration en  $H_2O_2$  soit  $10^{-3}$  M. Cependant, pour les autres concentrations en peroxyde d'hydrogène soit  $10^{-2}$  M et  $10^{-1}$  M, nous avons observé quelques changements dans le tracé spectral dans la zone comprise entre 200 et 350 nm seulement. On observe alors, le rétrécissement voire la disparition de la bande centrée à 300 nm. Ces faits ne pourraient donc résulter que de la somme des spectres des deux composés du mélange :  $H_2O_2$  et le  $BM^+$ . Au vu de ces résultats, on peut conclure que le Bleu de méthylène est pratiquement insensible au peroxyde d'hydrogène, indépendamment de la dose utilisée ( $10^{-3}$  M,  $10^{-2}$  M et  $10^{-1}$  M).





Figures IV-9 : évolution thermique du mélange  $BM^+$  (10 ppm) +  $H_2O_2$  : (a) = ( $10^{-3}$  M), (b) = ( $10^{-2}$  M) et (c) = ( $10^{-1}$  M)

#### *IV-4-1-2- Etude photochimique du mélange $H_2O_2$ + $BM^+$*

##### **i) milieu dilué**

La figure IV-10 décrit l'évolution spectrale d'une solution de Bleu de méthylène (10 ppm) lors de sa photo oxydation par  $H_2O_2/UV$  ( $[H_2O_2]_0 = 10^{-3}$  M et 254 nm). On observe que la décoloration de la solution est atteinte au bout de 90 minutes et, est plus rapide que celle obtenue par photolyse directe UV.

Ce processus de décoloration pourrait être expliqué par la disparition progressive de la bande la plus intense située dans le visible (662 nm) et des deux autres, fixées à 250 et à 300 nm et qui sont caractéristiques des transitions des cycles aromatiques  $\pi$ -  $\pi^*$  et n-  $\pi^*$ . Par ailleurs, ce processus pourrait être lié également à la destruction progressive du système conjugué, responsable de la couleur.

Cependant, nous ne pouvons parler de minéralisation totale à ce stade, car si les composés aromatiques ont disparu, les composés aliphatiques eux subsistent dans ce milieu.

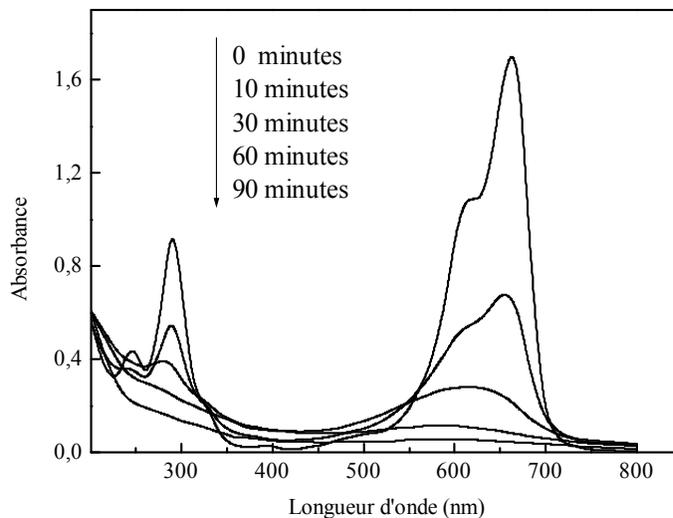


Figure IV-10 : Evolution spectrale ; processus de décoloration du  $BM^+$  (10 ppm) par  $H_2O_2/UV$  ( $[H_2O_2]_0 = 10^{-3} M$  et 254 nm).

**ii) milieu concentré**

La figure IV-11 représente la photo oxydation d'une solution de Bleu de méthylène concentré (50 ppm) par  $H_2O_2/UV$  à différentes concentrations ( $10^{-2} M$ ,  $5 \cdot 10^{-2} M$  et  $10^{-1} M$ ).

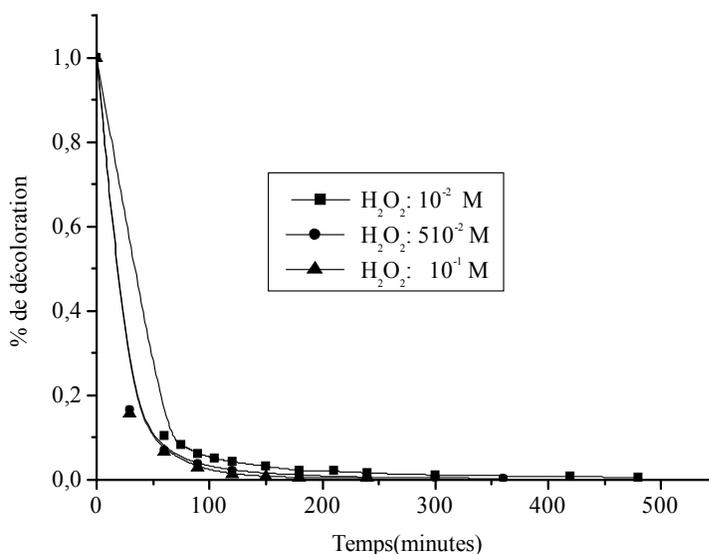
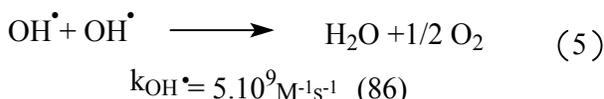
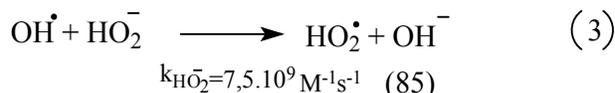
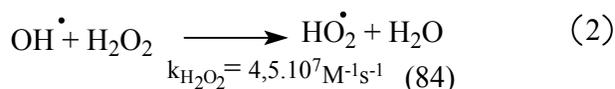


Figure IV-11 : processus de décoloration du  $BM^+$  (50 ppm) par  $H_2O_2/UV$   
Influence de la concentration initiale en  $H_2O_2$

On observe alors que :

- La présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente la vitesse de décoloration du BM<sup>+</sup> comparativement à celle obtenue en photolyse directe UV.
- L'efficacité de ce procédé croît sensiblement avec l'augmentation de la dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- L'efficacité de ce procédé, réside essentiellement, à la contribution des radicaux OH<sup>•</sup> produits in situ de la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 254 nm. Ces entités, très réactives, participent à la photo dégradation du colorant par un processus radicalaire dont les étapes sont les suivantes .



La réaction (1) représente l'initiation, les réactions (2) et (3) la propagation et enfin les réactions (4) et (5) la terminaison. Nous constatons, également, que les réactions (6) et (7) sont les réactions ultimes caractérisant l'oxydation du substrat et des sous produits par les radicaux OH<sup>•</sup>. Le terme final de tout ce processus, devrait être la minéralisation, qui sera caractérisée par la formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

#### ***IV-4-1-3- Influence du flux lumineux***

Afin d'améliorer l'efficacité de ce procédé, nous avons fait varier l'intensité lumineuse du même dispositif d'irradiation (ce dispositif est décrit dans le chapitre II, paragraphe II-4-2, page 46) et pour une seule concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soit 5.10<sup>-2</sup> M.

Pour cela, il nous a suffi de procéder à l'irradiation à 254 nm par une lampe, ensuite deux lampes et 3 lampes en même temps. Les courbes données dans la figure IV-12, montrent que la vitesse de décoloration de la solution du Bleu de méthylène (50 ppm), croît en même temps que l'intensité d'émission.

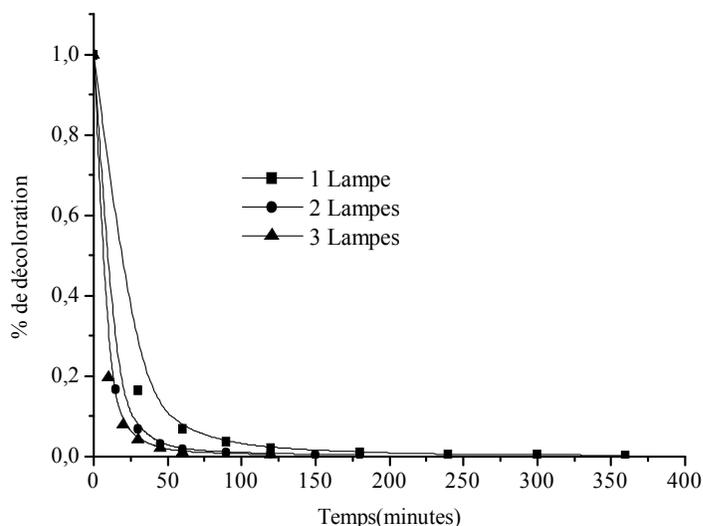


Figure IV-12 : Influence de l'intensité lumineuse sur le processus de la décoloration du  $BM^+$  (50 ppm) par  $H_2O_2/UV$  ( $[H_2O_2]_0 = 5.10^{-2} M$ )

Ils en découlent alors une amélioration sensible des temps de décoloration  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$  et  $t_{100\%}$  pour l'intensité d'émission maximale (tableau IV-3).

Tableau IV-3 : Influence de l'intensité lumineuse sur les temps  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$  lors du processus de décoloration du  $[BM^+]_0 = 50 \text{ ppm}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 5.10^{-2} M$ .

| Sources Lumineuse | $t_{50\%}$<br>(min) | $t_{90\%}$<br>(min) | $t_{100\%}$<br>(min) |
|-------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| 1 lampe           | 24,8                | 54,54               | 175                  |
| 2 lampes          | 11,36               | 29,5                | 96,36                |
| 3 lampes          | 7                   | 20,45               | 75                   |

**IV-4-2- Cas du Rouge Congo**

**IV-4-2-1- Etude thermique du mélange  $H_2O_2 + RC$**

Comme pour le Bleu de méthylène, nous avons mené des études thermiques relatifs à des mélanges contenant le Rouge Congo à une concentration fixe de 50 ppm et du peroxyde d'hydrogène à des concentrations variables, soient  $10^{-3} M$ ,  $2.10^{-3} M$ ,  $5.10^{-3} M$  et  $10^{-2} M$ . L'évolution thermique de chacun de ces mélanges qui a été suivie par balayage spectrophotométrique entre 200 et 800 nm, n'a montré aucune modification significative des bandes d'absorption caractérisant ce colorant, mais plutôt une addition des spectres de chacun des deux colorants et du peroxyde d'hydrogène. Ces expériences nous permettent ainsi, de

suivre le processus de décoloration du Rouge Congo par  $H_2O_2/UV$ . Un exemple de cette évolution thermique est montré sur la figure IV-13.

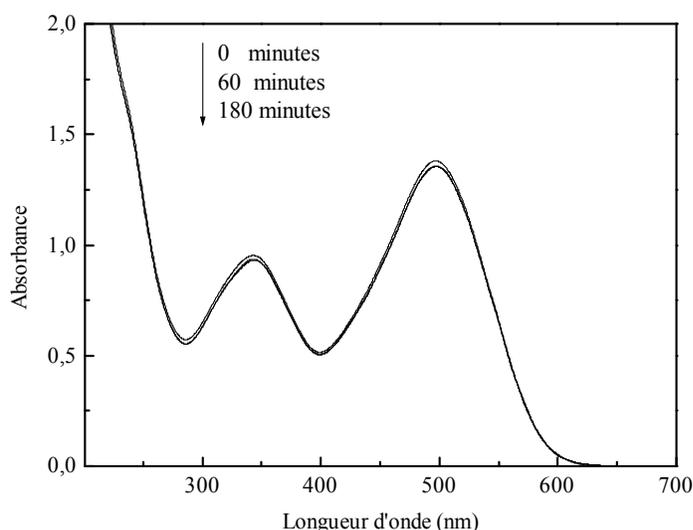


Figure IV-13 : évolution thermique du mélange RC (50 ppm) +  $H_2O_2$  ( $10^{-2}$  M)

#### ***IV-4-2-2- Etude photochimique du mélange $H_2O_2$ + RC***

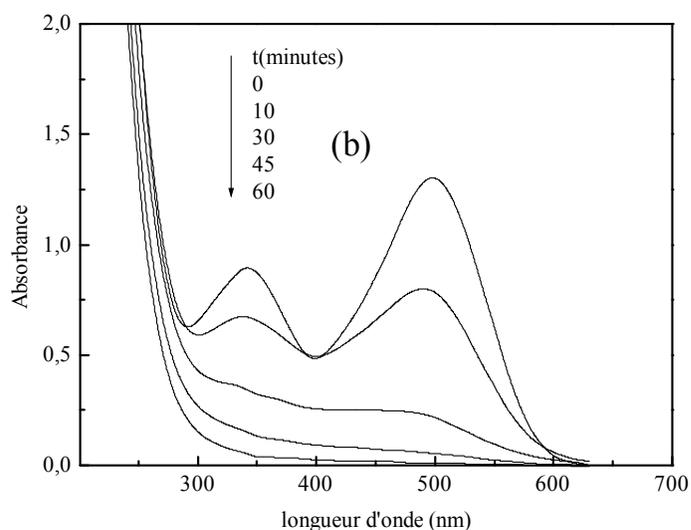
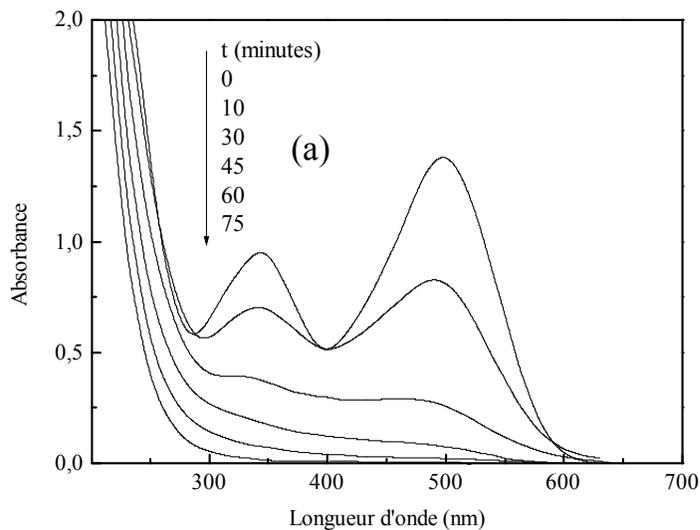
Comme pour la solution de Bleu de méthylène l'oxydation de celle du Rouge Congo par  $H_2O_2/UV$  repose essentiellement sur les radicaux  $OH^\bullet$  issus directement de la photolyse de  $H_2O_2$  à 254 nm. Ces entités qui sont, rappelons-le, très réactives et non sélectives, conduisent progressivement à un processus de décoloration en fonction du temps d'irradiation. Ainsi, dans ce paragraphe, nous allons exposer successivement :

- L'évolution spectrale de la décoloration de la solution du RC.
- La modélisation de l'influence de la concentration en  $H_2O_2$ .
- L'influence de l'intensité d'émission.
- L'influence des alcools.

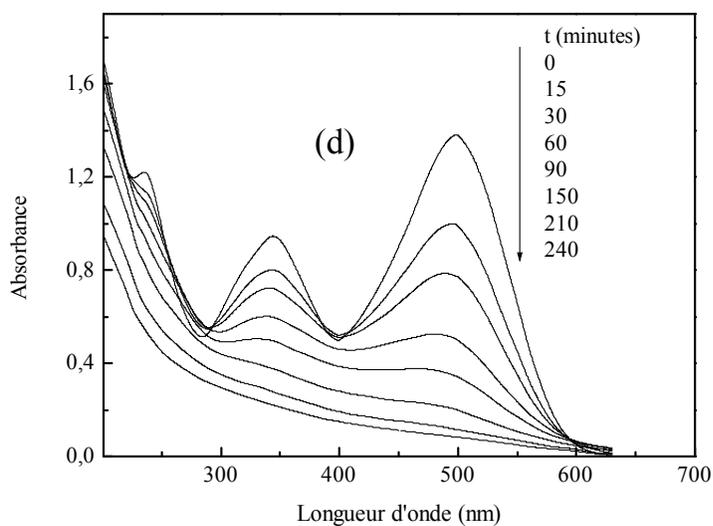
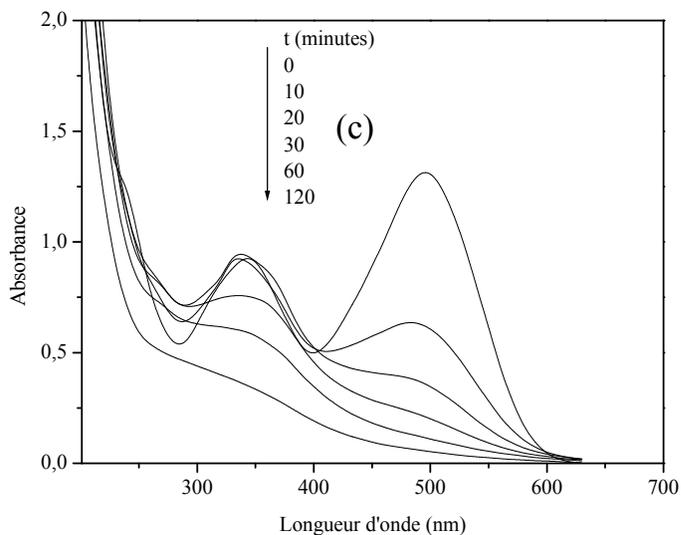
#### **j) Evolution spectrale**

Les figures IV-14 (a, b), IV-15(c, d) montrent l'évolution spectrale d'une solution de Rouge Congo (50 ppm) lors de sa photo oxydation par  $H_2O_2/UV$  et pour différentes valeurs de la concentration en  $H_2O_2$ . On remarque que la dose de  $H_2O_2$  influe grandement sur le temps de décoloration de la solution. En effet, plus la concentration de  $H_2O_2$  augmente, et plus le temps diminue. De plus, on constate également, que ce processus est lié à la disparition progressive des bandes d'absorption qui indique, comme dans le cas du Bleu de méthylène, la destruction des bandes essentielles qui caractérisent les cycles aromatiques, la conjugaison et

son extension et aux transitions du groupement  $-\ddot{N}=\ddot{N}-$ . Cependant, il faut se garder de penser qu'une minéralisation totale est atteinte lors de cette transformation. Des photoproduits à structures aliphatiques peuvent être présents dans ce milieu. Dans ces conditions des études complémentaires qui ne sont pas prévues dans le cadre de ce travail sont nécessaires pour les élucider (GC/MS).



Figures IV-14 : processus de décoloration du RC (50 ppm) par  $H_2O_2/UV$ . (a)  $[H_2O_2]_0 = 10^{-2} M$  et (b)  $[H_2O_2]_0 = 5.10^{-2} M$   
Evolution spectrale à 254 nm.



Figures IV-15 : processus de décoloration du RC (50 ppm) par  $H_2O_2/UV$ . (c) :  $[H_2O_2]_0 = 2.10^{-3} M$  et (d):  $[H_2O_2]_0 = 10^{-3} M$   
Evolution spectrale à 254 nm.

**jj)Modélisation de l'influence de la concentration en  $H_2O_2$**

La figure IV-16 représente l'effet de concentration en peroxyde d'hydrogène sur le processus de décoloration de ce colorant.

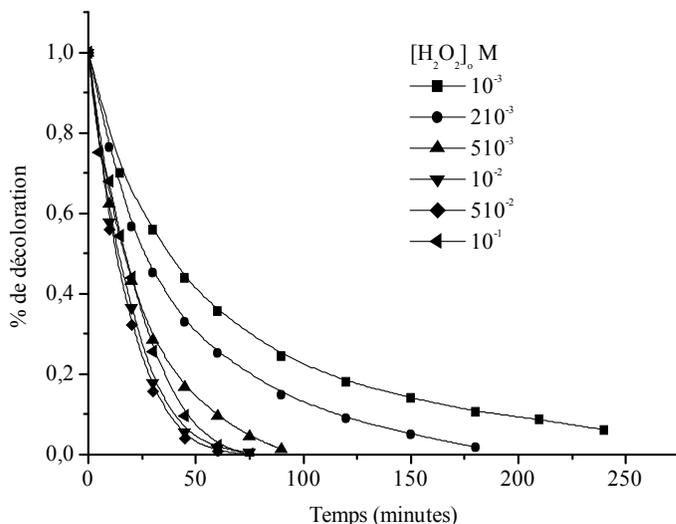


Figure IV-16 : processus de décoloration du RC (50 ppm) par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV  
Influence de la concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ainsi, nous pouvons déduire aisément les temps tels que t<sub>50%</sub>, t<sub>90%</sub>, t<sub>100%</sub> qui nous permettent, de situer le degré d'efficacité de ce procédé (Tableau IV-4).

Tableau IV-4 : Influence de la dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le processus de décoloration du RC. Calcul de t<sub>50%</sub>, t<sub>90%</sub>, t<sub>100%</sub>.

| [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub><br>M | t <sub>50%</sub><br>(min) | t <sub>90%</sub><br>(min) | t <sub>100%</sub><br>(min) |
|--|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 10 <sup>-3</sup>                                   | 32,42                     | 224,78                    | >250                       |
| 2.10 <sup>-3</sup>                                 | 27,37                     | 125,36                    | 180                        |
| 5.10 <sup>-3</sup>                                 | 18,73                     | 63,4                      | 90                         |
| 10 <sup>-2</sup>                                   | ≈18,73                    | 41,87                     | 75                         |
| 5.10 <sup>-2</sup>                                 | 14,4                      | 38,9                      | < 75                       |
| 10 <sup>-1</sup>                                   | 18,73                     | 49                        | 75                         |

D'après ces valeurs nous estimons que :

- les pourcentages du processus de décoloration, pour 50 minutes, sont multipliés par un facteur 3 environ lorsque la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varie de 10<sup>-3</sup> M à 5.10<sup>-3</sup> M. En outre, ils restent constants pour les autres variations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soient 10<sup>-2</sup> M, 5.10<sup>-2</sup> M, 10<sup>-1</sup> M.
- les temps correspondants à 50% et 90% de ce processus décroissent, au fur et à mesure que la dose en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente. Cependant, ces temps se remettent à augmenter pour une plus forte concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,1 M). Ce qui nous a amené à penser à une

optimisation quant à l'utilisation du peroxyde d'hydrogène, et ce afin d'éviter que les radicaux (OH<sup>\*</sup>) produits, ne deviennent eux-mêmes des piègeurs. Ces résultats ont été déjà mentionnés dans les données bibliographiques.(44).

La dégradation du RC par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV est décrit correctement par une loi cinétique apparente d'ordre 1 (Figure IV-17).

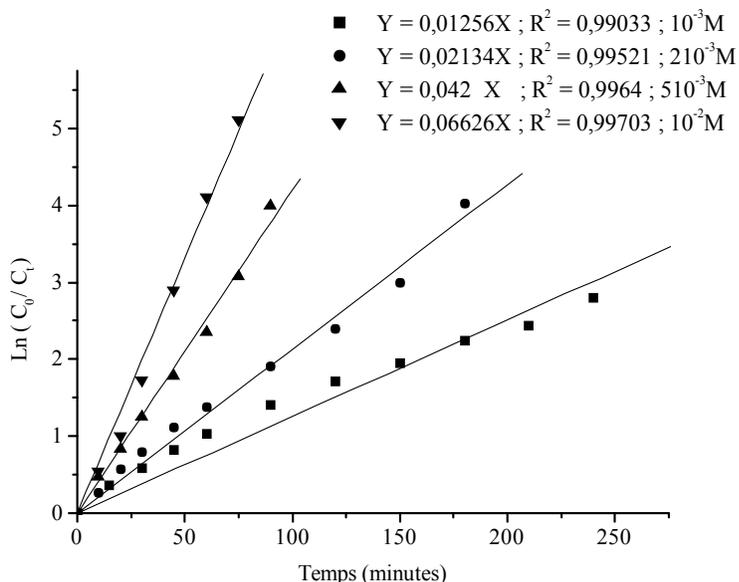


Figure IV-17 : Etude cinétique du processus de décoloration du RC (50 ppm) par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV .

Les constantes cinétiques apparentes d'ordre 1, pour nos conditions expérimentales (λ =254nm,[RC]<sub>0</sub>= 50 ppm et [ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 10<sup>-3</sup> M -10<sup>-2</sup> M, T=22<sup>0</sup>C ) sont résumées dans le tableau (IV-5).

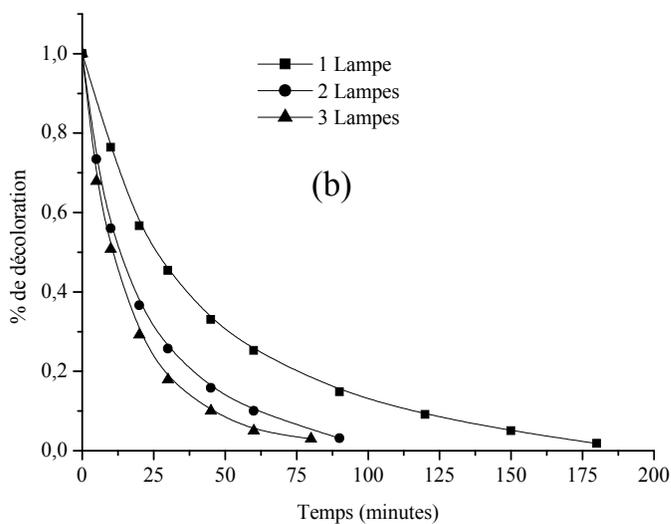
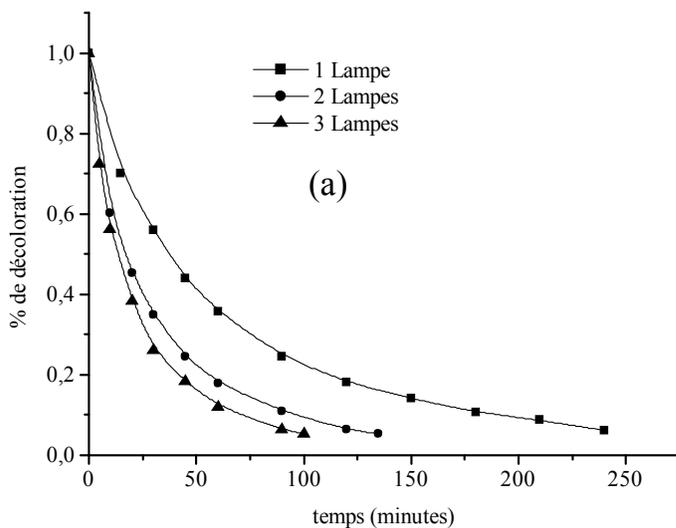
Tableau (IV-5) : constantes cinétique apparentes d'ordre 1 de photo oxydation du RC. Par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

| [ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> M | constantes cinétique apparentes d'ordre 1 (mn <sup>-1</sup> ) |
|--|---|
| 10 <sup>-3</sup>                                 | 0,01256   |
| 2.10 <sup>-3</sup>                               | 0,02134   |
| 5.10 <sup>-3</sup>                               | 0,042   |
| 10 <sup>-2</sup>                                 | 0,06626   |

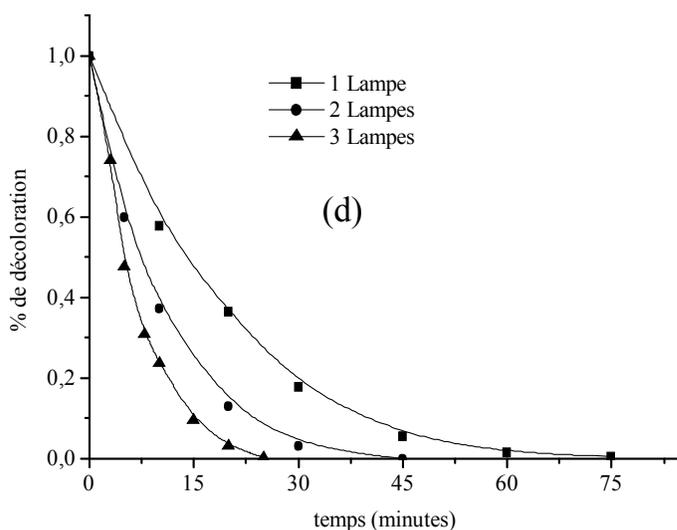
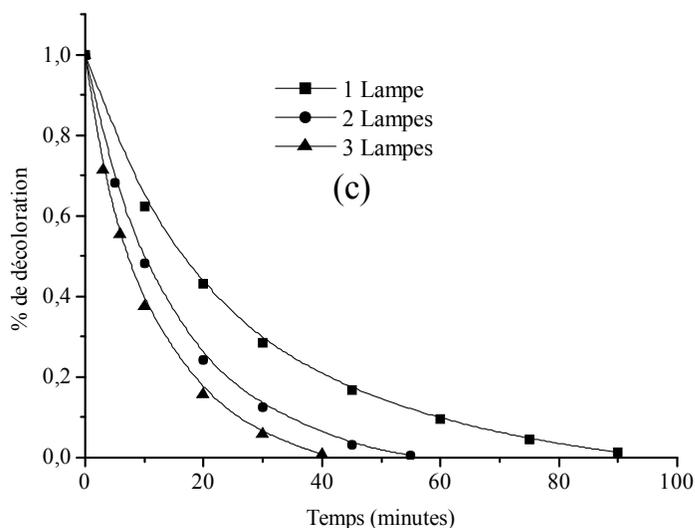
Les résultats démontrent bien l'influence de la concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la photooxydation du RC. En effet la constante de vitesse augmente en même temps que la dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**jjj) Influence du flux lumineux**

Les figures IV-18(a, b) et IV-19(c, d) montrent l'influence de l'intensité d'émission sur le processus de décoloration



Figures IV-18 : Influence de l'intensité lumineuse sur le processus de la Décoloration du RC (50 ppm) par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (a) : [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 10<sup>-3</sup> M et (b) : [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 2.10<sup>-3</sup> M



Figures IV-19 : Influence de l'intensité lumineuse sur le processus de la décoloration du RC (50 ppm) par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (c) : [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 5.10<sup>-3</sup> M et (d) : [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 10<sup>-2</sup> M

Comme pour le Bleu de méthylène, nous remarquons là-aussi, une amélioration sensible des vitesses initiales et des temps correspondant au processus de décoloration en utilisant d'abord une lampe, puis simultanément, deux et trois lampes. Cela, pourrait être attribué encore une fois, à un apport énergétique conséquent, en photons (Tableau IV-6 à IV-9).

Tableau IV-6 : Influence de l'intensité d'émission sur le processus de décoloration de la solution de RC. Calcul de  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$ .  $[H_2O_2]_0 = 10^{-3} M$ .

| Sources lumineuse | $t_{50\%}$ | $t_{90\%}$ | $t_{100\%}$ |
|-------------------|------------|------------|-------------|
| 1 lampe           | 40,46      | 234,10     | > 250       |
| 2 lampes          | 21,67      | 109,82     | >125        |
| 3 lampes          | 15,89      | 79,47      | >100        |

Tableau IV-7 : Influence de l'intensité d'émission sur le processus de décoloration de la solution de RC. Calcul de  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$ .  $[H_2O_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3} M$ .

| Sources lumineuse | $t_{50\%}$ | $t_{90\%}$ | $t_{100\%}$ |
|-------------------|------------|------------|-------------|
| 1 lampe           | 29,47      | 128,42     | > 175       |
| 2 lampes          | 16,31      | 66,31      | > 87        |
| 3 lampes          | 12,63      | 47,36      | > 75        |

Tableau IV-8: Influence de l'intensité d'émission sur le processus de décoloration de la solution de RC. Calcul de  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$ .  $[H_2O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$ .

| Sources lumineuse | $t_{50\%}$ | $t_{90\%}$ | $t_{100\%}$ |
|-------------------|------------|------------|-------------|
| 1 lampe           | 18,94      | 63,63      | 90          |
| 2 lampes          | 11,57      | 36,31      | 55          |
| 3 lampes          | 8,94       | 27,36      | 40          |

Tableau IV-9 : Influence de l'intensité d'émission sur le processus de décoloration de la solution de RC. Calcul de  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$ .  $[H_2O_2]_0 = 10^{-2} M$ .

| Sources lumineuse | $t_{50\%}$ | $t_{90\%}$ | $t_{100\%}$ |
|-------------------|------------|------------|-------------|
| 1 lampe           | 14,73      | 42,85      | 75          |
| 2 lampes          | 8,48       | 25,46      | 44,64       |
| 3 lampes          | 5,35       | 16,51      | 25,22       |

Ces valeurs globales montrent que l'effet combiné de l'intensité lumineuse et de la dose en peroxyde d'hydrogène, améliore considérablement le processus de décoloration de la solution du Rouge Congo par  $H_2O_2/UV$ . Ceci, s'illustre particulièrement, au niveau des vitesses initiales où elles sont multipliées par un facteur 3 pour une intensité d'émission maximale et aussi au niveau des temps de décoloration ( $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$ ) où la diminution est également importante. Ces résultats sont très comparables à ceux obtenus avec le Bleu de méthylène.

#### ***IV-5- Photo oxydation des deux colorants par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$***

Dans ce paragraphe, nous exposons, en détail, les résultats obtenus tant sur le plan thermique que photochimique, pour le Rouge Congo. Les résultats obtenus dans le thermique ont montré une faible modification de sa structure. Ce qui va donc rendre son étude photochimique plus aisée. Nous donnerons aussi quelques résultats réalisés avec le Bleu de méthylène, qui sont un peu plus complexes.

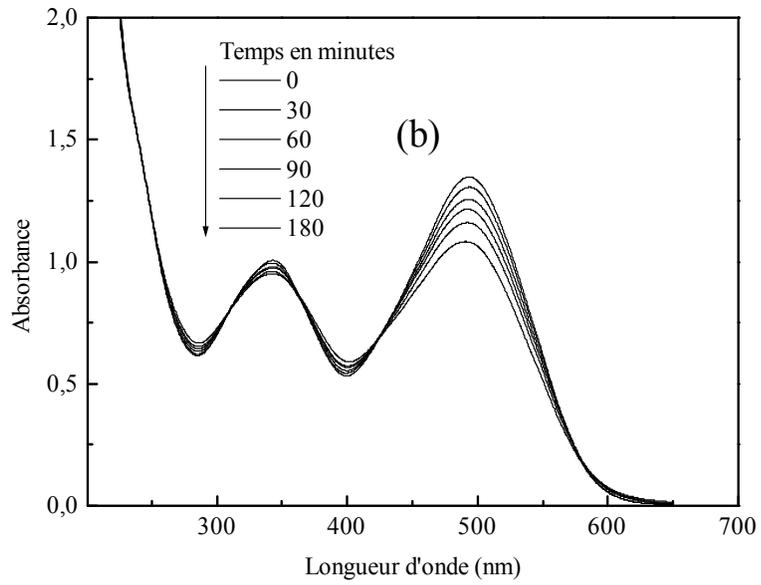
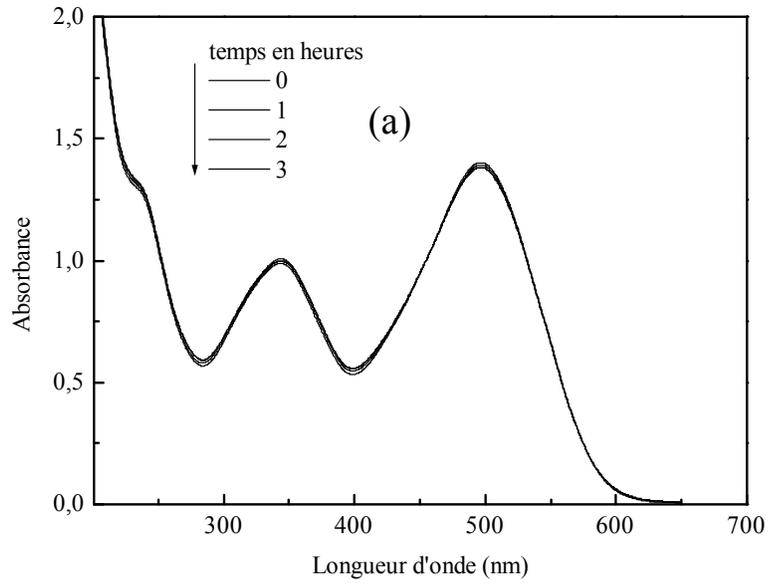
##### ***IV-5-1- Cas du Rouge Congo***

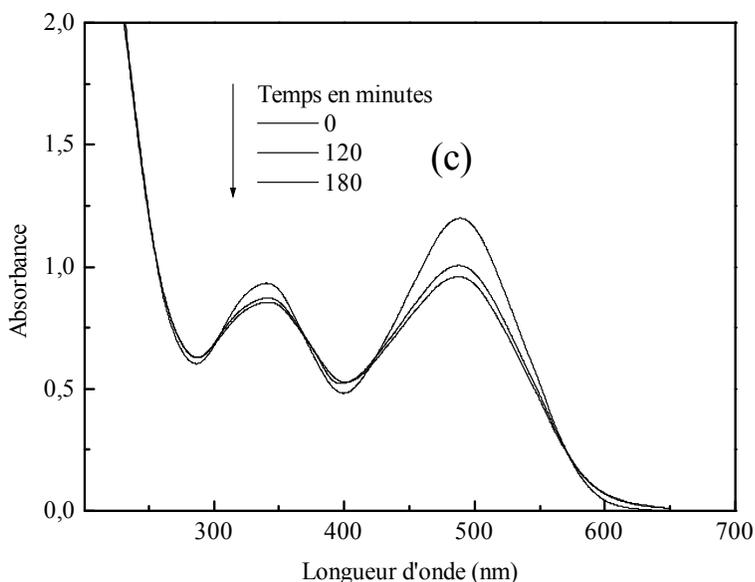
###### ***IV-5-1-1- Etude thermique du mélange $S_2O_8^{2-} + RC$***

Comme avec le peroxyde d'hydrogène, nous avons mené des études thermiques relatives à des mélanges contenant le Rouge Congo à des concentrations fixes de 50 ppm et du persulfate de sodium à des concentrations variables, soient  $10^{-3}$  M,  $510^{-3}$  M et  $10^{-2}$  M. L'évolution thermique a été suivie par balayage spectrophotométrique entre 200 et 700 nm et pour différents temps de réaction. A cet effet, il est intéressant de constater : (Figures IV-20 a, b et c).

- que les interactions entre le persulfate et le Rouge Congo sont pratiquement insignifiantes (pas de variations notables dans les bandes d'absorption localisées à 350 et 500 nm environ), pour un temps global de 180 minutes et pour les concentrations en persulfate égales à  $10^{-3}$  M et  $510^{-3}$  M. Cependant, comme dans les cas précédents, on observe toujours une somme de spectres des deux mélanges.
- que le processus de décoloration devient significatif lorsque la concentration en persulfate devient élevée ( $10^{-2}$  M), suggérant ainsi, une possible transformation (élimination) du colorant par le biais d'interactions entre ces deux réactifs. En effet, on a observé pour cette concentration et au cours du temps, des baisses de densités optiques plus importantes au niveau des deux bandes principales, comparativement à celles des deux autres (les deux bandes ont pratiquement disparu après 72 heures).

L'étude thermique de ces mélanges a montré l'absence quasi-totale (sinon très faible) d'interaction entre Le Rouge Congo et le persulfate, pour un temps global de 120 minutes tout au plus, et, pour un intervalle de concentration variant de  $10^{-3}$  M à  $10^{-2}$  M. Ainsi sur la base de ces résultats, nous avons pu étudier aisément la photodégradation de ce colorant par le procédé  $S_2O_8^{2-}/UV$ , nous permettant ainsi, de bien situer le degré intrinsèque de son efficacité.





Figures IV-20 : évolution thermique du mélange RC (50 ppm) +Na<sub>2</sub> S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
 (a) : [Na<sub>2</sub> S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sub>0</sub>= 10<sup>-3</sup> M, (b) [Na<sub>2</sub> S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sub>0</sub>= 5.10<sup>-3</sup> M et (c) : [Na<sub>2</sub> S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sub>0</sub>= 10<sup>-2</sup> M

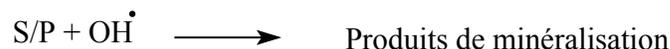
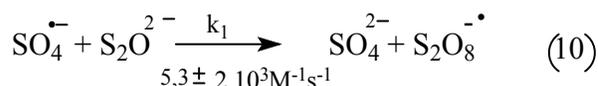
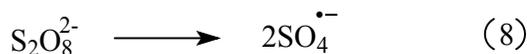
#### IV-5-1-2- Etude photochimique du mélange S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> + RC

##### f) Aspect photochimique du persulfate

Il est admis que la photolyse de l'ion persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) à 254 nm conduit à la formation du radical SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>. Le radical obtenu est un puissant oxydant E<sup>0</sup> (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 2,43 Volt) et présente une très large bande d'absorption entre 300 et 600 nm avec un maximum à 454 nm et un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de 1300 ± 300 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Etant donné que le pKa de SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> est inconnu et que son spectre UV/visible ne varie pas avec le pH on peut déduire que c'est la seule espèce généralement considérée.(87)

Son pouvoir oxydant, qui est similaire à celui du radical OH<sup>•</sup>, lui confère pratiquement la même réactivité que ce dernier. Les différences existent néanmoins au niveau de la sélectivité. En effet, les données bibliographiques indiquent que le radical SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> est plus sélectif vis-à-vis de composés organiques que le radical OH<sup>•</sup> et pourrait être, par conséquent, plus efficace dans le cours de leur dégradation.(88,89).

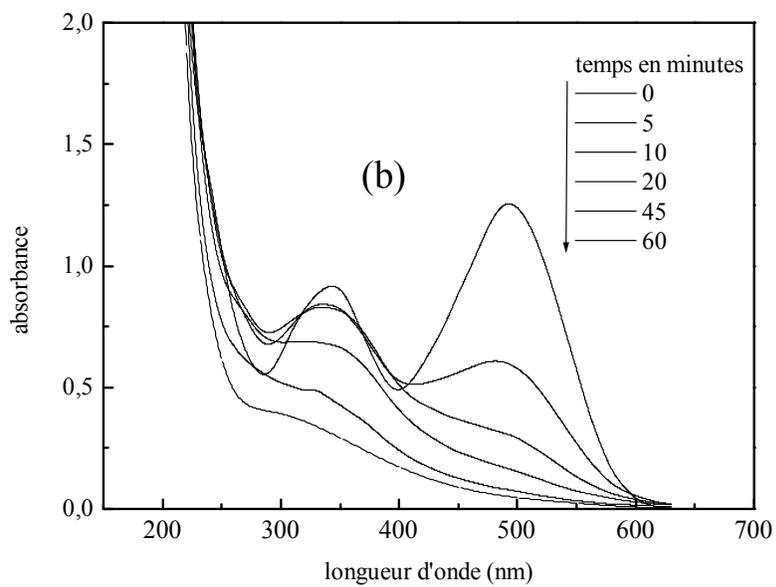
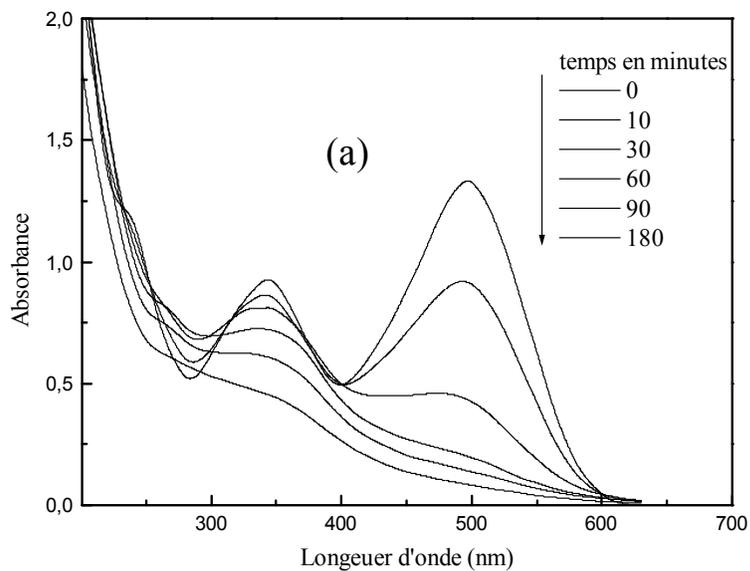
Le processus de la photo oxydation du substrat procède selon un mécanisme radicalaire, comportant les étapes classiques à savoir : l'initiation, la propagation, la terminaison et enfin l'extension de la propagation à l'oxydation proprement dite du substrat et des sous/produits (88).

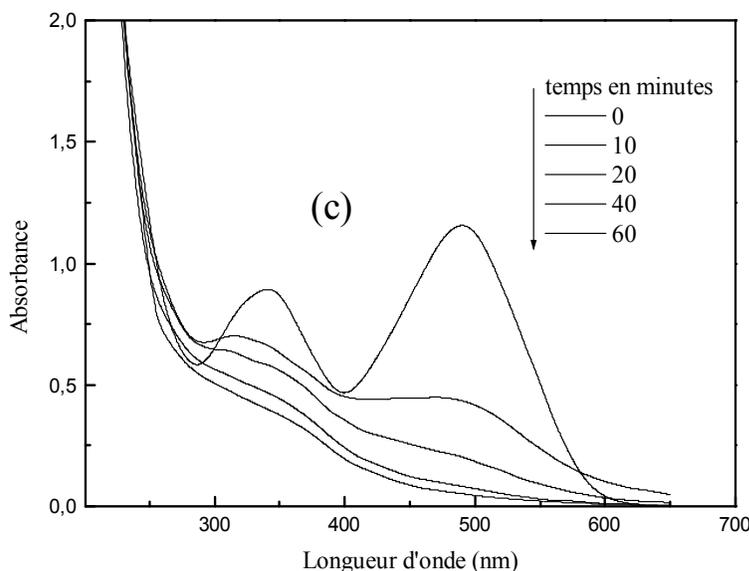


A travers ce mécanisme, il apparaît clairement que les radicaux  $SO_4^{\bullet -}$  et  $OH^{\bullet}$  participent à l'oxydation du substrat. L'étude de l'influence de certains paramètres, comme le pH et la concentration, seraient toutefois nécessaires pour mieux situer ce degré de participation.

#### ff) Evolution spectrale

Les figures IV-21 (a, b et c) illustrent l'évolution spectrale d'une solution de Rouge Congo (50 ppm) lors de sa photo oxydation par  $S_2O_8^{2-}/UV$  et pour différentes valeurs de la concentration en  $S_2O_8^{2-}$ . On constate que la dose de  $S_2O_8^{2-}$  influence hautement le temps de décoloration de la solution. En effet, plus la concentration de  $S_2O_8^{2-}$  augmente, et plus le temps diminue. De plus, on constate également, que ce processus est lié à la disparition progressive des bandes d'absorption qui indique, comme dans le cas de la photooxydation du RC par  $H_2O_2/UV$ , la destruction des bandes essentielles qui caractérisent les cycles aromatiques, la conjugaison et son extension.





Figures IV-21 : processus de décoloration du RC (50 ppm) par  $S_2O_8^{2-}/UV$ . (a) :  $[S_2O_8^{2-}]_0 = 10^{-3} M$ , (b) :  $[S_2O_8^{2-}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$  et (c) :  $[S_2O_8^{2-}]_0 = 10^{-2} M$ . Evolution spectrale à 254 nm.

#### fff) Influence de la dose de $S_2O_8^{2-}$ dans le processus de décoloration de la solution du Rouge Congo

L'examen de la figure IV-22 démontre l'efficacité de ce procédé dans le processus de décoloration de la solution du Rouge Congo. Nous constatons que celui-ci est dépendant de la dose de persulfate utilisé puisque la vitesse de cette décoloration s'accroît en même temps que l'augmentation de la concentration de ce réactif, et que, les bandes principales localisées à 350 et 500 nm disparaissent au bout de 180 minutes pour la plus faible dose ( $10^{-3} M$ ) et au bout de 60 minutes pour la plus forte ( $10^{-2} M$ ). De plus, cette décoloration pourrait être liée à la destruction progressive de la bande la plus intense du spectre et du système conjugué, responsable de la couleur. D'ailleurs celui-ci est lié à des transitions caractéristiques des cycles aromatiques et aux transitions du groupement  $-\ddot{N}=\ddot{N}-$  constituant la molécule :  $\pi-\pi^*$  et  $\eta-\pi^*$ . La participation de l'oxydation thermique du substrat à côté de la radicalaire, pourrait rendre encore plus complexe la dégradation du substrat par  $S_2O_8^{2-}/UV$ . Il est donc difficile dans ces conditions de situer l'efficacité réelle du radical  $SO_4^{\bullet-}$  dans le processus de la photo oxydation du colorant, particulièrement lorsque la concentration est élevée.

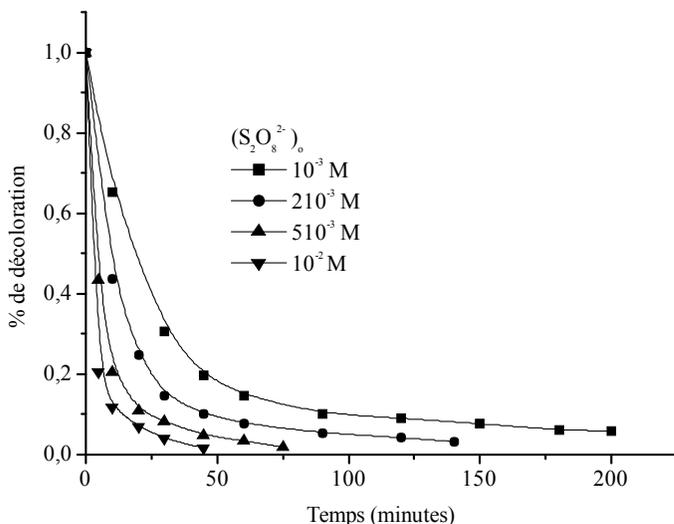


Figure IV-22 : processus de décoloration du RC (50 ppm) par  $S_2O_8^{2-}/UV$   
Influence de la concentration initiale en  $S_2O_8^{2-}$

En comparant les résultats obtenus par  $H_2O_2/UV$  et  $S_2O_8^{2-}/UV$ , on peut conclure à une efficacité légèrement supérieure du second système par rapport au premier, particulièrement, lorsque la concentration du réactif augmente. Toutefois ces résultats sont relatifs, car il y a une part d'oxydation thermique à prendre en considération lorsque la dose en persulfate est élevée. (Tableau IV-10).

Tableau IV-10 : Influence de  $H_2O_2$  et de  $S_2O_8^{2-}$  sur l'élimination complète des bandes d'absorption du Rouge Congo (50 ppm).

| Concentration de l'oxydant   | $10^{-3} M$ | $2 \cdot 10^{-3} M$ | $5 \cdot 10^{-3} M$ | $10^{-2} M$ |
|------------------------------|-------------|---------------------|---------------------|-------------|
| Temps (min) $H_2O_2/UV$      | 240         | 120                 | 60                  | 45          |
| Temps (min) $S_2O_8^{2-}/UV$ | 180         | 100                 | 45                  | 40          |

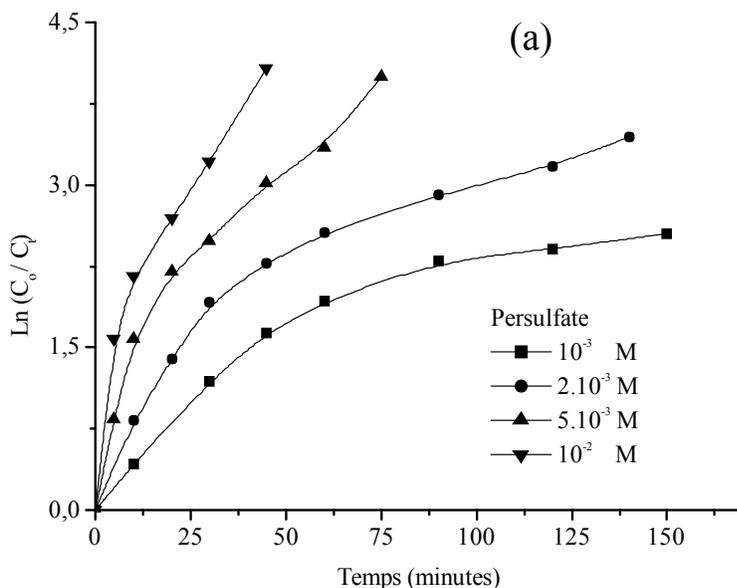
En se reportant à la figure IV-22, il est également important de traduire l'effet de concentration en persulfate par la mesure des temps correspondant aux différents pourcentages de décoloration à savoir :  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$ .

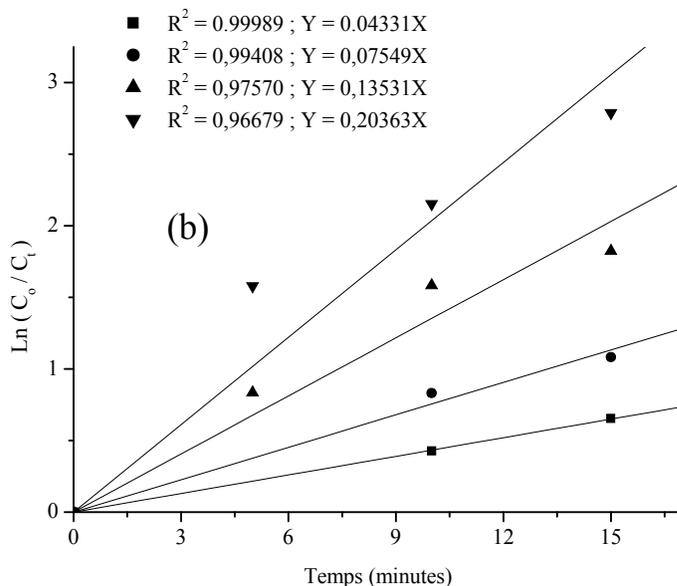
Ainsi, on observe que l'influence de la dose en  $S_2O_8^{2-}$  permet d'accélérer la vitesse de ce processus ; celle-ci est multipliée par un facteur environ de 6 lorsque la concentration en  $S_2O_8^{2-}$  est augmentée d'un facteur 10 ; ce qui réduit ainsi ces temps. (Tableau IV-11).

Tableau IV-11 : Détermination de  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$  et  $t_{100\%}$  lors de la décoloration du Rouge Congo (50 ppm) par  $S_2O_8^{2-}/UV$ . Influence de la dose de persulfate.

| $[S_2O_8^{2-}]_0$<br>M | $t_{50\%}$<br>(min) | $t_{90\%}$<br>(min) | $t_{100\%}$<br>(min) |
|------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| $10^{-3}$              | 22,48               | 130,17              | > 200                |
| $2 \cdot 10^{-3}$      | 14,20               | 50                  | < 125                |
| $5 \cdot 10^{-3}$      | 7,10                | $\approx 26,03$     | $\approx 80$         |
| $10^{-2}$              | 5,32                | 14,20               | $\approx 50$         |

La dégradation du RC par  $S_2O_8^{2-}/UV$  n'est décrite correctement par une loi cinétique apparente d'ordre 1 (Figure IV-23 a) que dans un intervalle de temps étroit, s'étendant de 0 à 15 minutes. (Figure IV-23 b).

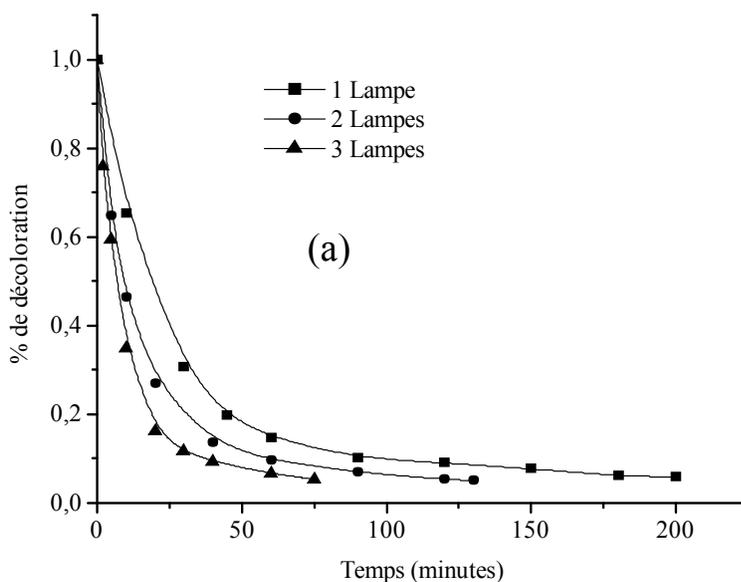


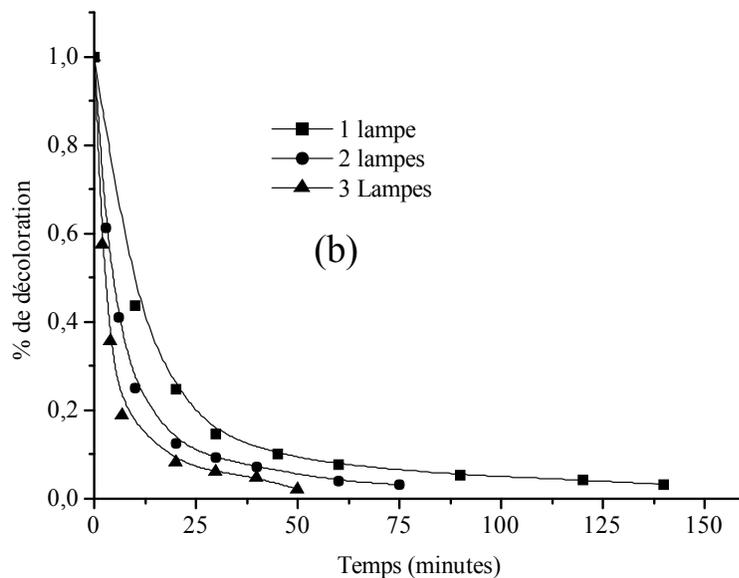


Figures IV-23a, IV-23b : Etude cinétique du processus de décoloration du RC (50 ppm) par  $S_2O_8^{2-}/UV$ .

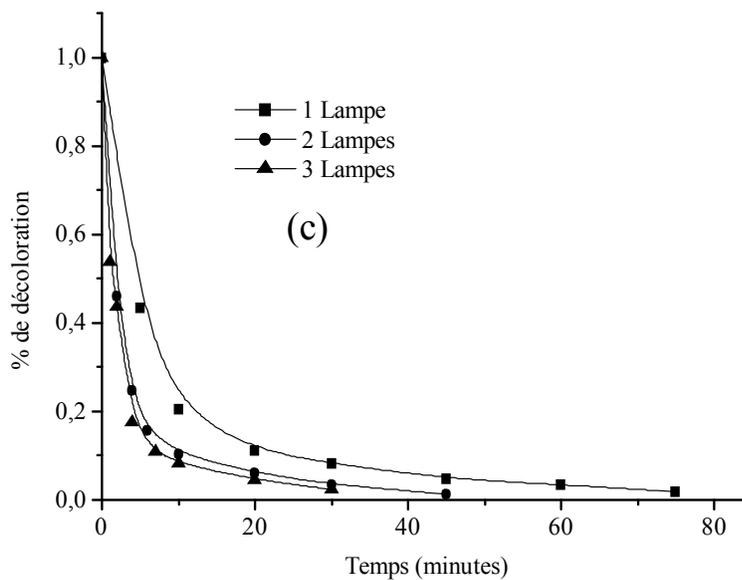
**ffff) Influence du flux lumineux**

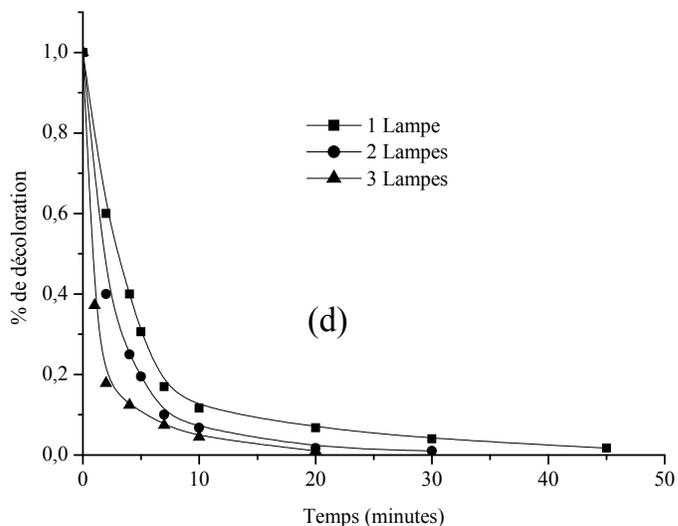
Pour étudier l'effet de ce paramètre sur le processus de décoloration du Rouge Congo, nous avons été amenés à utiliser le même dispositif expérimental qui consiste à éclairer successivement cette solution par 1 lampe, par 2 et 3 lampes simultanément. Les figures IV-24(a, b) et IV-25(c, d) représentent l'influence de l'intensité d'émission sur le processus de décoloration du rouge Congo par le système  $S_2O_8^{2-}/UV$ .





Figures IV-24 : Influence de l'intensité lumineuse sur le processus de la Décoloration du RC (50 ppm) par  $S_2O_8^{2-}/UV$  (a) :  $[S_2O_8^{2-}]_0 = 10^{-3} M$  et (b) :  $[S_2O_8^{2-}]_0 = 2.10^{-3} M$





Figures IV-25 : Influence de l'intensité lumineuse sur le processus de la Décoloration du RC (50 ppm) par  $S_2O_8^{2-}/UV$  (c) :  $[S_2O_8^{2-}]_0 = 5.10^{-3} M$  et (d) :  $[S_2O_8^{2-}]_0 = 10^{-2} M$

Comme pour les autres expériences ( $H_2O_2/UV/BM^+$ ,  $H_2O_2/UV/RC$ ) nous avons observé aussi une influence positive sur les paramètres tels que  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$  et enfin sur les pourcentages de décoloration. Ces derniers diminuent sensiblement dans le temps d'une part, lorsque le flux photonique augmente et d'autre part, lorsque la concentration en  $S_2O_8^{2-}$  augmente d'un facteur 10. On peut donc conclure, que cette efficacité pourrait résulter du couplage entre le rayonnement (variation du flux photonique incident) et de la variation de la concentration en persulfate (Tableaux IV-12, IV-13, IV-14 et IV-15).

Tableau IV-12 : Influence de l'intensité d'émission sur la décoloration du RC par le procédé  $S_2O_8^{2-}/UV$ . Calcul de  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$ .  $[S_2O_8^{2-}]_0 = 10^{-3} M$ .

| Sources lumineuse | $t_{50\%}$ | $t_{90\%}$ | $t_{100\%}$ |
|-------------------|------------|------------|-------------|
| 1 lampe           | 22,48      | 174,55     | > 200       |
| 2 lampes          | 13,01      | 81,06      | > 150       |
| 3 lampes          | 9          | 44,37      | > 75        |

Tableau IV-13 : Influence de l'intensité d'émission sur la décoloration du RC par le procédé  $S_2O_8^{2-}/UV$ . Calcul de  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$ ..  $[S_2O_8^{2-}]_0 = 2.10^{-3} M$ .

| Sources lumineuse | $T_{50\%}$ | $t_{90\%}$ | $t_{100\%}$ |
|-------------------|------------|------------|-------------|
| 1 lampe           | 11,78      | 57,26      | > 140       |
| 2 lampes          | 6,73       | 30         | > 70        |
| 3 lampes          | 4,04       | 20         | ≈ 60        |

Tableau IV-14 : Influence de l'intensité d'émission sur la décoloration du RC par le procédé  $S_2O_8^{2-}/UV$ . Calcul de  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$ ..  $[S_2O_8^{2-}]_0 = 5.10^{-3} M$ .

| Sources lumineuse | $T_{50\%}$ | $t_{90\%}$ | $t_{100\%}$ |
|-------------------|------------|------------|-------------|
| 1 lampe           | 5,82       | 34,73      | ≈ 90        |
| 2 lampes          | 3,13       | 14,34      | ≈ 50        |
| 3 lampes          | 1,70       | 9,41       | ≈ 40        |

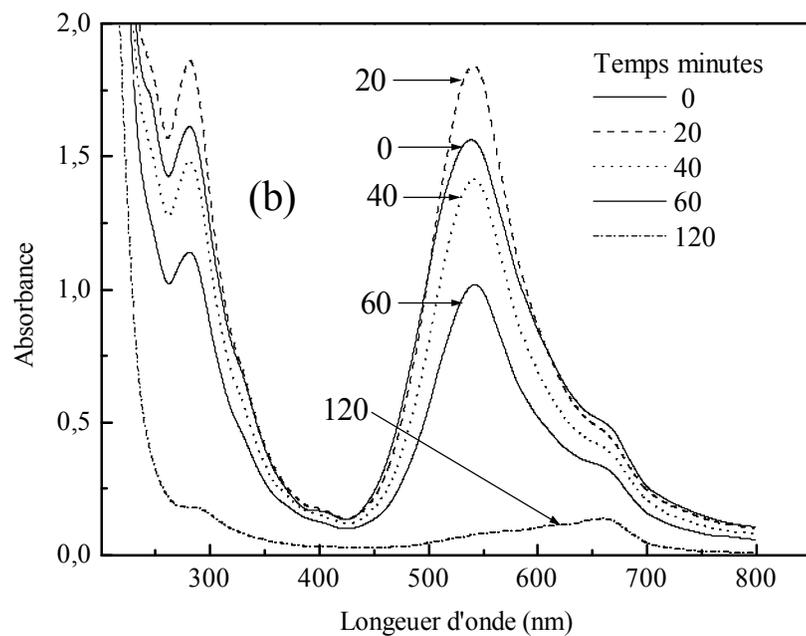
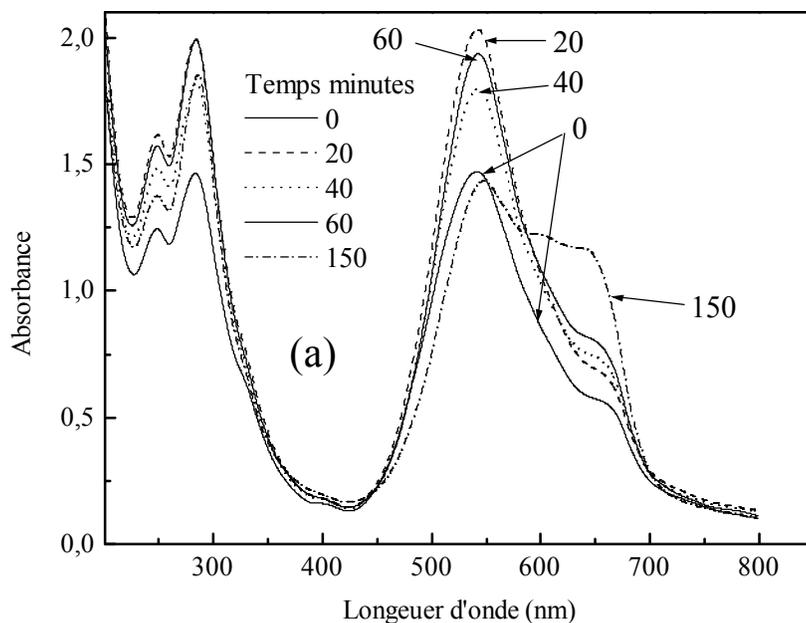
Tableau IV-15 : Influence de l'intensité d'émission sur la décoloration du RC par le procédé  $S_2O_8^{2-}/UV$ . Calcul de  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{100\%}$ ..  $[S_2O_8^{2-}]_0 = 10^{-2} M$ .

| Sources lumineuse | $t_{50\%}$ | $t_{90\%}$ | $t_{100\%}$ |
|-------------------|------------|------------|-------------|
| 1 lampe           | 6,05       | 19,53      | ≈ 50        |
| 2 lampes          | 5,26       | 10,19      | 30          |
| 3 lampes          | 1,84       | 6,61       | 22,5        |

#### ***IV-5-2- Cas du Bleu de méthylène***

##### ***IV-5-2-1- Etude thermique du mélange $S_2O_8^{2-} + BM^+$ : Aspect qualitatif.***

De la même façon qu'avec le peroxyde d'hydrogène nous nous sommes intéressés à l'évolution thermique, aux conditions initiales, de deux mélanges contenant chacun 50 ppm de  $BM^+$  et  $10^{-2} M$ ,  $10^{-3} M$  de persulfate de sodium. En outre, il est important de noter, qu'à l'instant initial, un changement de couleur du Bleu au violet s'est produit lors de ces deux mélanges. Ce qui pourrait indiquer de possibles réactions entre le colorant et le persulfate de sodium. Figure IV-26 (a, b).



Figures IV-26 : évolution thermique du mélange  $BM^+$  (50 ppm) +  $Na_2 S_2O_8$   
 (a) :  $[Na_2 S_2O_8]_0 = 10^{-3} M$  et (b) :  $[Na_2 S_2O_8]_0 = 10^{-2} M$

Dans ces conditions on observe :

- la disparition de la bande centrée à 247 nm pour  $10^{-3} M$  en persulfate (Figure IV-26 :a).
- l'existence des 3 bandes pour  $10^{-2} M$  en persulfate (Figure IV-26 :b).

- la diminution de la densité optique dans les deux cas de concentrations en persulfate ( celle-ci étant  $\gg 2$  pour 50 ppm de colorant seul, et donc non mesurable) ainsi qu'un déplacement hypsochrome de la bande la plus intense et qui est localisé à 552 nm. De plus on a constaté une modification de la forme de cette bande.
- L'apparition de l'épaulement vers 662 nm dans les spectres des deux mélanges.

Il est difficile d'une part de préciser la nature exacte de ce produit compte tenu des moyens dont nous disposons et d'autre part, de procéder aux études photochimique du système  $S_2O_8^{2-}/UV$ .

Malgré ces difficultés, nous présentons quand même, les quelques résultats qualitatifs obtenus lors de cette étude.

#### *IV-5-2-2- Evolution thermique du mélange $S_2O_8^{2-} + BM^+$ en fonction du temps.*

Les résultats reportés sur ces deux figures IV-26 a et b montrent pour les deux cas, en premier lieu, une augmentation de la DO au bout de 20 minutes, suivie d'une diminution de celle-ci pour les autres temps compris entre 40 et 150 minutes. On remarque alors :

- pour  $10^{-2}$  M, la disparition quasi-totale des deux bandes localisés à 300 et 550 nm qui pourrait engendrer par conséquent, le processus de décoloration et la destruction du cycle aromatique. Cependant, l'existence d'un maximum aux environs de 680 nm nous a révélé que la coloration pourrait persister même en étant très faible.
- pour  $10^{-3}$  M, la persistance de l'ensemble de bandes d'absorption avec une densité optique relativement élevée pour chacune, et, cela après 150 minutes. Dans ces conditions, le processus de décoloration et la destruction de cycles aromatiques ne seront pas atteints facilement. En outre, on note même l'apparition d'un épaulement entre 550 et 680 nm, montrant probablement la formation de nouveaux produits.

Ces résultats nous démontrent que l'étude globale de la photodégradation du  $BM^+$  par  $S_2O_8^{2-}/UV$  est, en conséquence, très complexe.

#### *IV-6 - Influence des alcools*

Il est bien connu que les alcools agissent comme pièges pour les radicaux  $OH^{\bullet}$  lors des transformations se produisant en milieu homogène et hétérogène, et, associées ou non au rayonnement. Ils permettent, ainsi, de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation (ou photo oxydation). Les données bibliographiques indiquent que le choix est porté généralement sur l'éthanol et l'isopropanol, en raison de leur forte réactivité vis à vis

des radicaux hydroxyles (constantes de vitesses élevées de l'ordre de  $10^9$ - $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et leur non interférence avec la lumière incidente (ils n'absorbent pas au-delà de 260 nm).(12).

Dans ce paragraphe, nous nous sommes proposés de tester ces deux alcools dans leur rôle de piège à radicaux lors de la photo oxydation du Rouge Congo par  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ .

#### IV-6-1 - Système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{RC}$

Pour ce système et pour les conditions expérimentales utilisées ( $[\text{RC}]_0 = 50 \text{ ppm}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  et 2 % (v/v) d'isopropanol ou d'éthanol), les résultats obtenus montrent que le processus de décoloration de la solution de colorant est fortement inhibée : soit 80% en présence d'isopropanol et à 78% en présence d'éthanol. Ils montrent, ainsi, que ce processus est lié, pratiquement, aux radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (Figure IV-27). Ces résultats montrent aussi que le peroxyde d'hydrogène n'a pas réagi sur les deux alcools, en terme de réactions red/ox.

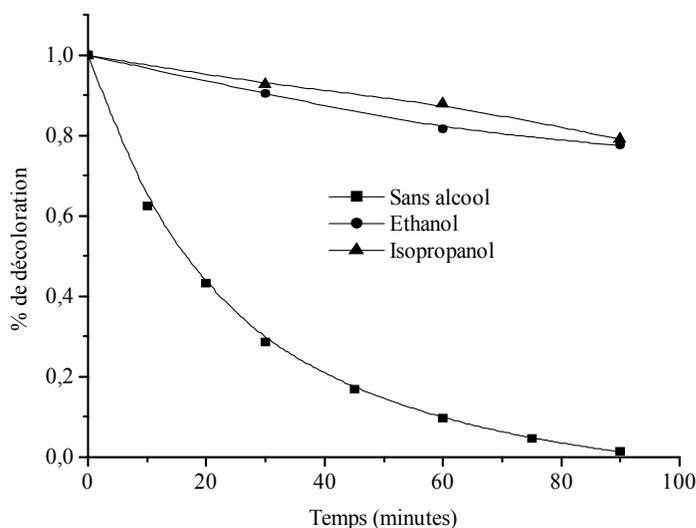


Figure IV-27 : Influence des alcools sur le processus de la Décoloration du RC (50 ppm) par  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  : Ethanol 2% (v/v) et Isopropanol 2% (v/v)

#### IV-6-2 - Système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}/\text{RC}$

Les mêmes expériences ont été faites en utilisant cette fois le persulfate de sodium à la place du peroxyde d'hydrogène ( $[\text{RC}]_0 = 50 \text{ ppm}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  et 2 % (v/v) d'isopropanol ou d'éthanol). Les résultats reportés sur les figures IV-28 a et b, démontrent clairement que ces deux alcools n'ont pu piéger efficacement les radicaux issus de la photolyse de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  à 254 nm. En effet, la comparaison des temps liés au processus de

décoloration, indique que celui-ci est, pratiquement, total au bout de 55 à 60 minutes, en absence d'alcools, et qu'en leur présence ce processus n'a pas été atteint pour ce même temps. Il est intéressant de remarquer, que cette décoloration n'est obtenue qu'au bout de 120 minutes, démontrant ainsi l'inefficacité de l'effet de pièges par ces deux alcools et se traduisant donc par un simple ralentissement.

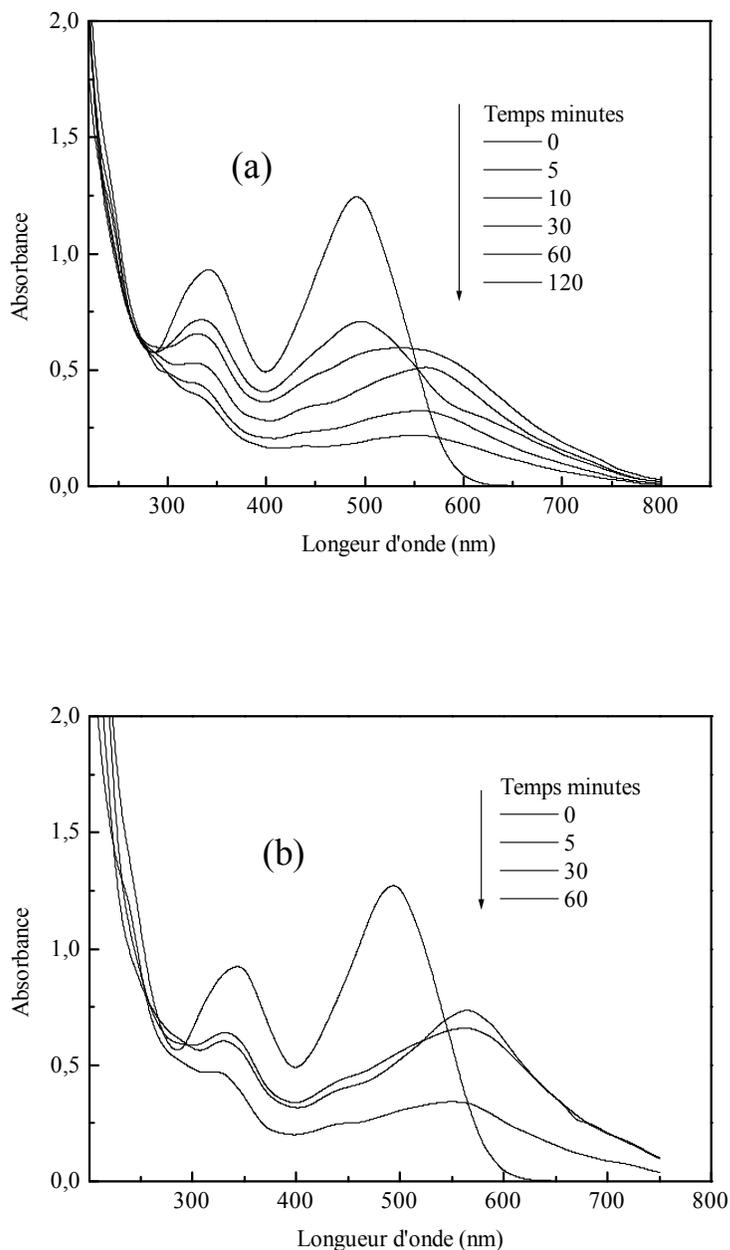


Figure IV-28 : Influence des alcools sur le processus de la décoloration du RC (50 ppm) par  $S_2O_8^{2-}$  /UV. Evolution spectrale : (a) Ethanol 2% (v/v) et (b) : Isopropanol 2% (v/v).

De plus, contrairement au procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , l'effet de piège par ces deux alcools s'est révélé inefficace en présence du système  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ . Ce fait pourrait donc être attribué principalement à l'oxydation par le persulfate (pouvoir oxydant fort) de l'éthanol et de l'isopropanol en acide éthanoïque et en propanone respectivement. Ces réactions se sont traduites par un virage rapide de la couleur, du Rouge au Bleu violacé, après que la solution ait été soumise aux irradiations (254 nm) et à partir d'un temps supérieur à 5 minutes. D'ailleurs, les spectres qui sont montrés sur les figures IV-28 a et b coïncident avec celui de la solution de RC seul, obtenu à  $\text{pH} = 2,55$ . Ce qui confirme bien la protonation des molécules de colorant par les ions  $\text{H}^+$  issus de cette oxydation.

#### ***IV-7-Conclusion***

En photochimie, les techniques destructives des colorants, ont utilisé la photolyse direct UV à 254 nm et deux procédés d'oxydation avancés à savoir  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ , à  $\lambda = 254$  nm. Les résultats obtenus ont indiqué :

- l'efficacité de la photolyse directe UV surtout dans le cas du RC.
- l'efficacité du procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  pour les deux colorants dans le domaine des concentrations utilisées et où l'étude thermique de ce mélange n'a montré aucune évolution.
- l'efficacité du procédé  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  surtout pour le RC et dans un domaine assez restreint en concentration en persulfate. Ce choix a été fait en fonction des évolutions thermiques du mélange ( $\text{RC} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). Ce qui n'a pas été le cas pour le  $\text{BM}^+$  où des évolutions thermiques ont pu être constatées.
- l'influence positive de l'intensité d'émission sur le processus de décoloration des deux colorants, que ce soit pour  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ou  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ .
- l'effet bénéfique des ajouts tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  sur ce processus.
- l'influence des alcools qui n'ont fonctionné comme piège à radicaux que pour  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et non  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ .

Dans ce dernier cas on a même relevé une protonation du RC suite à l'oxydation des alcools en acide et cétone pour l'éthanol et l'isopropanol respectivement.

## ***Conclusion***

En photochimie, les techniques destructives des colorants ont utilisé la photolyse direct UV à 254 nm et deux procédés d'oxydation avancés à savoir  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ , à  $\lambda = 254 \text{ nm}$ . Les résultats obtenus ont indiqué :

- l'efficacité de la photolyse directe UV surtout dans le cas du RC.
- l'efficacité du procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  pour les deux colorants dans le domaine des concentrations utilisées où l'étude thermique de ce mélange n'a montré aucune évolution.
- l'efficacité du procédé  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  surtout pour le RC et dans un domaine assez restreint en concentration en persulfate. Ce choix a été fait en fonction des évolutions thermiques du mélange (RC +  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). Ce qui n'a pas été le cas pour le  $\text{BM}^+$  où des évolutions thermiques ont pu être constatées.
- l'influence positive de l'intensité d'émission sur le processus de décoloration des deux colorants, que ce soit pour  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ou  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ .
- l'effet bénéfique des ajouts tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  sur ce processus.
- l'influence des alcools qui n'ont fonctionné comme piège à radicaux que pour  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et non  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ .

Dans ce dernier cas on a même relevé une protonation du RC suite à l'oxydation des alcools en acide et cétone pour l'éthanol et l'isopropanol respectivement.

Le travail présenté dans cette étude avait pour but d'étudier l'élimination de deux colorants en milieu aqueux : le Bleu de méthylène et le Rouge Congo. Pour cela, nous avons choisi deux méthodes ; la destructive (photolyse direct UV à 254 nm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV ) et la non destructive (adsorption sur le charbon active). Ainsi, les résultats expérimentaux obtenus dans ces deux axes, ont permis de mettre en évidence l'efficacité de l'ensemble de ces techniques dans le processus d'élimination des deux colorants qui se sont caractérisés visuellement par une décoloration que ce soit en photochimie ou en adsorption.

### ***Adsorption***

Les résultats obtenus dans cette partie, ont montré que le Bleu de méthylène présente une meilleure affinité que le Rouge Congo vis-à-vis du support (C.A.P) et pour les conditions expérimentales utilisées : [BM<sup>+</sup>] = 250 ppm, [RC] = 50 ppm, T=22<sup>0</sup>C ±2<sup>0</sup>C et [C.A.P] =0,1g/100ml. Ce qui pourrait donc, nous amener à penser, que la structure de la molécule peut jouer un rôle important dans ce processus. En effet, on a constaté que le colorant cationique (BM<sup>+</sup>) s'adsorbe plus facilement que le colorant azoïque (RC).

L'influence de divers paramètres a été étudiée en vue d'améliorer et de mieux comprendre le processus d'adsorption qui se caractérise essentiellement par la texture du support, par la capacité et par la cinétique de rétention. Ainsi toutes ces expériences ont permis d'aboutir à :

- un effet positif sur la cinétique d'adsorption des deux colorants pour la masse du support et la température. Notons que ce dernier paramètre, pourrait être alors considéré, comme un indicateur précieux quant à la nature du processus d'adsorption des deux colorants ; c'est à dire une physisorption ou une chimisorption
- un effet positif également sur la capacité d'adsorption pour la concentration initiale des deux substrats et démontrant, par là-même, une grande disponibilité des sites de rétention .
- un effet peu significatif de la force ionique constituée de sels de cations bivalents et monovalents, particulièrement, vis-à-vis du BM<sup>+</sup>. Ce qui dénote donc un absence quasi totale de la compétition entre ces sels et ce colorant et donc de l'échange réactionnel. Cependant, pour le Rouge Congo, les cations bivalents ont influé sur le processus en transformant partiellement la structure de la molécule de ce colorant.

### ***Photochimie***

Les expériences conduites d'abord en photolyse directe UV à 254 nm ont montré que le Rouge Congo se photolyse un plus facilement que le bleu de méthylène où les constantes cinétiques apparentes ont été de l'ordre de 0,202h<sup>-1</sup> et 0,037 h<sup>-1</sup> respectivement. L'efficacité ainsi obtenue pourrait être liée directement à l'absorbance des deux substrats

à 254 nm et où, celle du Rouge Congo ( $\epsilon_{\max}=14285,71 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) est un peu supérieure à celle du Bleu de méthylène ( $\epsilon_{\max}=12880 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Afin d'améliorer cette efficacité, des systèmes d'oxydation (appelés plus communément procédés d'oxydation avancés) ont été utilisés. Il s'agit de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ . Ainsi, des résultats intéressants ont été réalisés pour les deux colorants avec ces deux procédés, mais restent tributaires de leurs comportements thermiques. En effet, on a observé que :

- le  $\text{BM}^+$  n'a pas réagi avec le peroxyde d'hydrogène, mais a subi des transformations structurales en présence de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
- le RC est resté stable (pas de modifications de bandes) pour un domaine restreint des concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et surtout pour  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

Cette étude préliminaire, a été nécessaire afin de situer avec exactitude la valeur intrinsèque de chaque P.A.O

L'influence de certains facteurs tels que l'intensité d'émission, les ajouts de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a permis d'améliorer l'efficacité de la dégradation des deux colorants. Pour bien situer le rôle des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  dans le cours d'oxydation des deux substrats, deux alcools ont été utilisés : l'isopropanol et l'éthanol. Ce rôle a pu être mis en évidence en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et non avec  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , où ces deux alcools ont été oxydés (la solution s'est colorée en bleu violacé en présence de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ).

En conclusion, ce travail a permis de situer l'efficacité de système destructeur (oxydants photochimiques) et non destructeur (adsorption sur le charbon actif). Les résultats obtenus ont abouti, en commun, au processus de décoloration des solutions des deux colorants. Cependant des différences subsistent au niveau des deux techniques. Ainsi pour l'adsorption, la décoloration n'entraîne pas la destruction de la molécule mais seulement son transfert d'une phase à une autre. Ce qui donc nécessitera, des techniques additionnelles plus onéreuse telles que l'incinération ou la mise en décharge spéciale.

En photochimie la destruction de la molécule est obtenue mais peut donner naissance à plusieurs sortes de produits qui peuvent être à leur tour plus toxiques que le parent produit. Il serait alors très utile de les identifier et de suivre la minéralisation totale des solutions des deux substrats. Ceci ne peut être possible, qu'en améliorant l'efficacité de la dégradation en associant différents supports et oxydants aux procédés d'oxydation, en vue d'aboutir à une minéralisation avancée du carbone organique en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Aussi, il est important d'appliquer l'ensemble de ces techniques sur des effluents réels, afin de vérifier leur efficacité dans ces milieux plus complexes et d'évaluer ainsi les coûts de traitements.

- [1]- Bazer Bachi : A, Oxydation des colorants par le réactif de fenton. Etude comparative avec l'ozone .D.E.A de chimie industrielle. INSA . Toulouse (1980).
- [2]- Kuo W.G., *Wat. Res.*, 26, 7,881 – 886 (1992).
- [3]- Kebiche Ounissa., Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [4]- Specchiar A.T et al, *Chem . Eng. Comm*, 68, 99-117 (1988).
- [5]- Lisheng Z and Dobias B., *Water treatment.*, 7, 221-232 (1992).
- [6]- Miyata N., Cellulose. *Chem. Techn.*, 21, 551-561 (1987).
- [7]- Mckay et al., *Water, Air and sol pollution.*, 24, 307-322 (1985).
- [8]- Vysotskaya N.A., Borturn L.N., Ogurtsov N.A., Migdalovich E.A., Revina A.A. and Volodko V.V., *Radiat. Phys. Chem.*, 28, 5/6, 469-472 (1986).
- [9]- Rouba J., Perbowski J. and Kosl. *Env. Prot. Enging.*, 8,1-4, 121-134 (1982).
- [10]- J.C Milano et al. *Environ. Technol.*, Vol 16, 329-341 (1995).
- [11]- Kuo W.S., Ho P.H., *Chemosphère.*,45, 77 (2001).
- [12]- Buxton G. U. and Wilmouth W. K., *J. Phys. Chem.*, 67, 2835-41 (1988).
- [13]- P. Arnauld. Cours de chimie organique. 15<sup>ème</sup> édition. Dunod éditeur (1990).
- [14]- Recueil des nomes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4<sup>ème</sup> édition AFNOR (1985).
- [15]- Jean Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauewelears. Malone S.A. Edition (1986).
- [16]- Walsh G.E., Bahner L. H. and Houninig W. B., *Env. Pollut. Ser.*, A, 21, 169-179 (1980).
- [17]- Meink F ; Stoof H ; Kohschuter H., Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2<sup>ème</sup> édition (1977).
- [18]- Balakina T.D and Baktueva L. A., *Plerum Publishing Corporation*, 1264-1267 (1987).
- [19]- Yatome C., Ogawa T., Itosh K., Sugigama A. and Idaka E., *J. SD.C*, 103, 11,395-398 (1987).
- [20]- Perineau F., Molinier J. and Gazet A., *Wat Res.* 17, 5, 559-67 (1983).

- [21]- Dussart O., Marmier – Dussart D., and Seraud B. , *la tribune de l'eau.*, 44, 554, 15-22 (1991).
- [22]- DeLaat J., Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle. Université de Poitiers (1988).
- [23]- Smisek /M. and Cerney S., Active carbon . Manufacture properties and applications. **Elsevier Publishing Company Amesterdam** (1970).
- [24]- Jelly M., *Information Chimie.*, 166, 157-171 (1977).
- [25]- Cookson J.T., Adsorption Mechanismes : the chemtry of organic adsorption on activated carbon, in "carbon adsorption Haudbook". Edited by chrimisinoff P. N. and Ellerbush F ; **Ann Arbor science**, USA, (1978).
- [26]- Matson J. S. and Mark H. B., Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, Inc. New york (1971).
- [27]- Snoyink V. L. and Weber W. J., **Environ Sci.Tech.** 1,3, 228-234 (1967).
- [28]- Dubinin M. M., **Uspekki Khim** 24, 3, (1955).
- [29]- Atkins P.W., adsorption at surfaces, in Physical chemistry Edited by Oxford University press, Oxford (1978).
- [30]- Matson J. S, Mark H. B., Malkin M.B and Weber W. J., **J colloid Interface science** 31, 1, 116 (1969).
- [31]- Bekouche Salim : Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO<sub>2</sub>. Thèse Magistère. Université Mentouri Constantine (2003).
- [32]- Damel S. G., **Trans. Farad. Soc.**, 47 1345 (1951).
- [33]- Bellir Karima : "Caractérisation de la rétention du cuire par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges." Thèse, magistère Université mentouri Constantine (2002).
- [34]- Slejko E. L and Dekker M., Adsorption Technologie ; a step by step approach solutions to process evaluation and application. Ed M. Dekker, New York (1985).
- [35]- Langmuir I., **J. Am. Chem. Soc.**, 40, 1361 (1918).
- [36]- Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., **Water. Research.**, 25, 499-528 (1991).
- [37]- Destriau M, Dorthe G et Ben-Aim R. Cinétique et dynamique chimique. Editions techni Paris (1981).
- [38]- Gilles C.H., MC Evant M., Nakhawas S.W. and Smith D. J. **J. Chem. Soc.**, 3973 (1960).

- [39]- Dégremont, Memento technique de l'eau. 9<sup>ème</sup> Edition (1989).
- [40]- Mckay G and Al-Duri B.A.A., *Colourage*, 35, 20, 24-28 (1988).
- [41]- Fenere M., "Industries et Nuisances"., 100, 45-47 (1986).
- [42]- Braun M., Maurette M.T., et Oliveros E., "Technologie photochimique" édité par les presses polytechnique romandes (1986).
- [43]- Suppan P., principales of photochemistry, Monographs for Teachers., *Chemical Society*., 22 (1972).
- [44]- Tace. El Mostfa. Etude cinétique de la dégradation des chloroethanes et de S. triazines en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Thèse de doctorat de l'université de Poitiers (1993).
- [45]- Nicole I., Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organatialogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Etude Cinétique et modélisation. Thèse de doctorat d'université de Poitiers (1990).
- [46]- Milano J. C., and Vernet J. L ., *Chemosphère*., 17, n<sup>o</sup> 5, 963-71 (1988).
- [47]- Weir B. A., Sundstrum D. W. and Klei H. E., *Hazardous Waste and Hazardous Materiel*, 4, n<sup>o</sup> 2, 101-110 (1987).
- [48]- Dulin D., Drossman H., and Mill T., *Environ. Sci. Technol.*, 20, n<sup>o</sup> 1, 72-77 (1986).
- [49]- Tssot A., Boule P., and Lemaire J., *Chemosphère*., 12, , n<sup>o</sup> 6, 859-872,(1983).
- [50]- Boule P., Guyon C., Tissot A. and Lemaire J., *Journal de chimie Physique*, 82, n<sup>o</sup> 5, 513-16 (1985).
- [51]- Joschek H. I. and Miller S. I., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, n<sup>o</sup> 14, 3273-3281(1966).
- [52]- Boule P., Guyon C. and Lemaire J., *Chemosphère*., 13, n<sup>o</sup> 5/6, 603-613,(1982).
- [53]- Pape B. E. and Zabik M. J., *J. Agri. Food. Chem.* 18, 2, 202-207 (1970).
- [54]- Pape B. E. and Zabik M. J., *J. Agri. Food. Chem.* 20, 2, 316-320 (1972).
- [55]- Anbar M., Meyerstein D. and Néta P., *J. Phy. Chem.*, 70, n<sup>o</sup> 8, 2260-2262 (1966).
- [56]- Dorfman L. M., Taub L. A., and Buhler R. E., *J. Phy. Chem.*, 36, n<sup>o</sup> 11, 3051-3061, (1962).
- [57]- Cerceck B. and Ebert M., *Adv. Chem. Ser.*, 81,210 (1968).
- [58]- Haber F. and Willstater R., *Ber. Deutch Chem.*, 64, 2884.(1931).
- [59]- Lea D. E., *Trans.Faraday Soc.*, 45, 81-85,(1949).

- [60]- Hunt T. P. and Taub H., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5999-6002, (1952).
- [61]- Baxendal J. H. and Wilson., *J. A., Trans. Faraday. Soc.*, 53,344-356,(1957).
- [62]- Volman D. H. and ChemJ. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4141-4144 (1959).
- [63]- Buxton G and Wilmarth W. K., *J. Phys. Chem.*, 67, 2835-2841, (1963).
- [64]- Hochnadel C. J., *radiation Research.*, 17, 286-301, (1962).
- [65]- Pichat P, Fox. M. A., "Photoinduced electron transfert" , Part D. Fox and Charmon M., Eds. Elsevier (Amsterdam the Netherlands), (1988).
- [66]- Fox m. A., *Acc. Chem Res.*, 16, 314-321, (1983).
- [67]- Sekata M., Kwan T., Sancier K., Fujita Y., Fukuzawa S. and Kirino Y., *J. Res. Indus. Cataly.* 16(1), 53, (1968).
- [68]- Ollis D. F., Pelizzetti E. and Serpone N., "Photolysis Fundamentals and applications ". N. Serpone and E. Pelizzetti Eds. (Toronto, Canada) (1989).
- [69]- Okamoto K., Yamanoto Y., Tanaka H. and Itaya A., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 58, 2023,(1985).
- [70]- Fujihara M., Satoh Y. and Osa T., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 55, 666, (1982).
- [71]- Izumi I., Fan F.R.F and Bard A. J., *J. Phys. Chem.*, 85,218, (1981).
- [72]- Sundstrum D. W., Klei H. F., NaletteT. A., Reidy D. J. and Weir B.A., *Hazardous Waste and Hazardous Materiel*, 3, n<sup>o</sup> 1, 101-110, (1986).
- [73]- Guittonneau S., DE LAAT J., Dore M., Duguet J.P and Bonnel C., *Revue des sciences de l'eau.*, 1, n<sup>o</sup> 1-2,35-34, (1988 a).
- [74]- Mansour M., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 34, 89-95, (1985).
- [75]- Moza P. N., Fytianos K., Samanidou V. and Korte F., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 41, 678-682, (1988).
- [76]- Guittonneau S., DeLaat J., Doré M., Duguet J.P and Bonnel C., *Environ. Technol. Letters.*, 9, 1115-1128, (1988 b).
- [77]- Al Quaradawi S. and Salaman R. S., *J. Photochem. Photobiol A : Chemistry*, 148, 161-168, (2002).
- [78]- Gomes Da sliva C. and Faria J.L., *J. Photochem. Photobiol A : Chemistry*, 155, 133-145 (2003).
- [79]- Daneshvar N., Salari D. and khataee A.R., *J. Photochem. Photobiol A : Chemistry*, 157, 111-116, (2003).

- [80]- T. sauer G., Gesconeto HJ.J and Moreira., **R. F. P.M.**, 149,147-154,(2002).
- [81]- Halladja Sabrina. Thèse de Magister. Univ. de Constantine. (2000).
- [82]- The MERCK INDEX \* Ninth Edition. Page 321.U.S.A(1976).
- [83]- Khare S,K., ponday K. K., srivastrara R. M. and singh N.N., **Env. Tech. Let.**, 9, 1163-1172, (1988).
- [84]- Rabani J. « Pulse radiolysis of Alkaline solutions » **Radiations. Chemistry., I series** 81, 131-151, (1968).
- [85]- Christensen H. S., sehsted H., and corfitzan H., **J. Phys. Chem.**, 86, 1588, (1982).
- [86]- Stahelin J., Buhlur R. E. and Hoigné J., **J. Phys. Chem.**, 88, n<sup>o</sup> 24, 5999-6004,(1984).
- [87]- Giang Truong Le., Influence des ions chlorure , nitrate et sulfate sur les vitesses de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et d'oxydation de composes organiques par les systèmes Fe(II)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe(III)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Etude spectrophotométrique et modélisation cinétique. Thèse doctorat . Université de Poitiers (2003).
- [88]- Hung K. C., Couttenye R. A., and Hoag G. E. **chemosphere**, 49, 4, 413-420, (2002).
- [89]- Ivanov K. L., Glebov E. M., phusnin V. F ., Ivanov Yu. V., Grivin V. P., and Bazlin N. M. **J. Photochem. Photobiol A : Chemistry**, 133, 1-2, 99-104, (2000).

## **RESUME**

Le but de cette étude a été de tester l'efficacité de deux techniques différentes, destructive (photolyse et procédés d'oxydation avancé) et non destructive (adsorption sur le charbon actif), dans le processus d'élimination en milieu aqueux de deux colorants : le Rouge Congo et le Bleu de méthylène.

En adsorption, les expériences ont montré que le Bleu de méthylène (250 ppm) s'adsorbe plus facilement que le Rouge de Congo (50 ppm) avec des temps de contact 30 minutes et de 70 minutes respectivement. Les pourcentages ont été de l'ordre de 99% pour le premier substrat et de l'ordre de 75% pour le second. L'étude des facteurs, tels que la température, la masse du support et la concentration, a indiqué que ces derniers ont influé positivement sur la cinétique et la capacité d'adsorption. Cependant, l'influence de la force ionique en générale et du pH a été insignifiante sur ce processus de rétention.

En photochimie, la décoloration a d'abord été obtenue par photolyse directe à 254 nm. Il a été constaté que le Rouge Congo (10 ppm) s'est photolysé plus rapidement que le Bleu de méthylène (10 ppm). Ce processus est bien décrit par une cinétique apparente d'ordre 1 et où les constantes sont de l'ordre de  $0,202 \text{ h}^{-1}$  et de  $0,037 \text{ h}^{-1}$  respectivement. Afin d'améliorer le rendement d'élimination, des procédés d'oxydation avancés tels que  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  ont été utilisés. Cette efficacité paraît être liée aux radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  produits in situ et à 254 nm respectivement. Les influences de facteurs tels que l'intensité d'émission, les ajouts en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (BM<sup>+</sup> et RC) et en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (RC), ont augmenté la vitesse de dégradation des deux colorants dans le domaine des concentrations choisies. Cependant, une étude thermique a été nécessaire avant celle des procédés d'oxydation avancés, car celle-ci, nous a permis de prévoir si des transformations de ces deux composés pouvaient se produire en l'absence du rayonnement UV. Dans ces conditions, les résultats obtenus ont indiqué que seul le BM<sup>+</sup> a subi des modifications en présence de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Ce qui nous a donc permis de bien situer le degré d'efficacité de ces deux systèmes oxydants. Par ailleurs, l'influence d'agents piègeurs comme les alcools, a démontré que la photo oxydation des deux colorants, est due uniquement aux radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Ce qui a été constaté seulement pour le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . En revanche, cet effet n'a pu être observé avec  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ , en raison de l'oxydation de ces alcools.

**Mots clefs** : Adsorption, charbon actif, BM<sup>+</sup>, RC, Rayonnement UV, Sels, Photolyse,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et alcools.

## ***ABSTRACT***

The aim of this study has been to situate the efficiency of two methods: destructive (photolysis and A.O.P's) and non destructive (adsorption on activated carbon), in the course of elimination of two dyes in aqueous medium: the Congo red and the Methylene Blue. In adsorption, experiences have showed that Methylene Blue (250 ppm) has been retained. More easily than Congo red (50 ppm) on activated carbon, with contact times of 30 minutes and 70 minutes respectively. The percentages of adsorption were 99% for the first substrate and 75% for the second.

The study of parameters as temperature, mass of support, and concentration, has indicated that these latter have affected positively kinetic and capacity of adsorption. However, the effect of the ionic strength and pH has not been significant. In photochemistry, the discolouration of both dyes has been first, obtained by photolysis at 254 nm. It has been observed that Congo red (10 ppm) undergoes photolysis more rapidly than methylene Blue (10 ppm). This process is well described by an apparent kinetic of order 1 and the rate constants were  $0,202 \text{ h}^{-1}$  and  $0,037 \text{ h}^{-1}$  respectively. In order to improve the efficiencies of elimination of both dyes, we have used the AOP's such as  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  and  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ . This efficiency seems to be linked to radicals  $\text{OH}^\bullet$  and  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  produced "in situ" at 254 nm.

The influence of parameters, like the intensity of emission, the additions of  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{BM}^+$  et  $\text{RC}$ ) and  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $\text{RC}$ ) has increased the rate of degradation. However, a thermal study has been necessary before that of the AOPs, because, it allowed us to predict if transformations of both compounds could occur, in absence of radiations UV. In these conditions, the obtained results have pointed out that only  $\text{BM}^+$  has undergone to modifications in presence of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . This shows us the degree of efficiency of these AOP's. The scavenger effect of  $\text{OH}^\bullet$  by alcohols has been seen for  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  only

**Keys Words** : Adsorption, activated carbon,  $\text{BM}^+$ ,  $\text{RC}$ , Radiation UV, Salts, Photolysis,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and alcohols.