

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

## **MEMOIRE**

PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

### **MAGISTER EN CHIMIE**

<p><b>ETUDE DE L'ELIMINATION D'UN COLORANT PAR DIFFERENTES METHODES PHOTOCIMIQUES EN MILIEU AQUEUX</b></p>
--

*OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE, PHYSIQUE ET  
ENVIRONNEMENT*

PAR

**ALIOUCHE SIHEM**

Devant Le Jury :

Président	: M. T. SEHILI	Professeur	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur	: M. K.E. DJEBBAR	Maître de Conférences	Université Mentouri-Constantine
Examineur	: M.A. BOULKAMH	Maître de Conférences	Université de Mentouri-Constantine
Examineur	: M. A. D. ROUAG	Professeur	Université Mentouri-Constantine

Soutenu publiquement le 18 Février 2007

A mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A mon mari

A tous ceux qui me sont chers

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement **LSTE** de l'Université Mentouri de Constantine sous la direction scientifique du Monsieur Kamel DJEBBAR, Maître de conférences à l'Université Mentouri de Constantine.

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

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

**Je** tiens à exprimer mes remerciements à Mr A. Boulkamh, Maître de conférences à l'Université de Constantine, non seulement pour avoir bien voulu examiner cette thèse, mais également pour son aide et sa gentillesse.

**Mes** remerciements vont également à Mr D.A. Rouag, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

**Je** remercie vivement Mr A. Zertal, Maître de conférences à l'université de Constantine pour son aide, son affabilité et sa gentillesse.

**J'**adresse également mes remerciements à tous les membres du laboratoire LSTE pour leur sympathie qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>CHPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I-1- GENERALITE SUR LES COLORANTS.....</b>	<b>3</b>
<b>1-1- La chimie des colorants.....</b>	<b>3</b>
<b>1-2- Différents types de colorants.....</b>	<b>4</b>
1-2-1- Colorants utilisés dans le textile .....	5
1-2-2- Colorants utilisés dans l'alimentation.....	8
<b>1-3- Toxicité des colorants.....</b>	<b>9</b>
1-3-1- Toxicité par les rejets industriels.....	9
1-3-2- Toxicité par les colorants alimentaires.....	10
<b>1-4- Méthodes d'élimination des colorants.....</b>	<b>11</b>
1-4-1- Procédé biologique.....	11
1-4-2- Méthodes de séparation.....	12
<b>I-2- LA PHOTOCHEMIE .....</b>	<b>14</b>
<b>2-1-Introduction.....</b>	<b>14</b>
<b>2-2- Principes fondamentaux de la photochimie.....</b>	<b>15</b>
<b>2-3- les Sources lumineuses.....</b>	<b>16</b>
2-3-1- Les lampes à vapeur de Hg.....	17
<b>2-4- Absorption de la lumière.....</b>	<b>20</b>
<b>2-5- les Transformation Photochimique.....</b>	<b>22</b>
3-5-1- Rendement Quantique.....	23
<b>2-6- Processus photophysique.....</b>	<b>24</b>
<b>I-3- METHODE DE DEGRADATION DE POLLUANTS EN MILIEU</b>	
<b>HOMOGENE ET HETEROGENE (POAs) .....</b>	<b>26</b>
<b>3-1- Milieu homogène.....</b>	<b>26</b>
<b>3-1-1- Photolyse directe UV.....</b>	<b>26</b>
<b>3-1-2- Mode de réactivité du radical OH<sup>•</sup>.....</b>	<b>26</b>
3-1-2-1 -Composés organique aliphatiques type RH.....	27
3-1-2-2- Composés aromatiques.....	27
3-1-2-3- Constante de vitesse de réaction.....	28
<b>3-1-2- Procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.....</b>	<b>29</b>
a) Le peroxyde d'hydrogène.....	29

<i>b) Photolyse du peroxyde d'hydrogène</i> .....	31
<i>c) Rendement quantique et mécanisme de la photodégradation du peroxyde d'hydrogène</i> .....	31
<i>d) Application du Procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV à la dégradation de composés organiques</i> .....	33
<i>e) Travaux réalisés sur le Cristal violet</i> .....	35
<b>3-1-3- Oxydation par le réactif de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup>)</b> .....	36
3-1-3-1- Introduction .....	36
3-1-3-2- Propriété physico-chimiques du fer (II) .....	36
3-1-3-3- Principaux mécanismes de l'action du fer (II) sur le H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	38
3-1-3-4- Oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton .....	39
3-1-3-5- Conclusion.....	40
<b>3-1- Milieu hétérogène</b> .....	41
<b>3-2-1-Introduction</b> .....	41
<b>3-2-2- Généralités sur la photocatalyse hétérogène</b> .....	41
3-2-2-1- La catalyse .....	41
3-2-2-2- le bioxyde de titane .....	43
<b>3-2-3- Le principe de la photocatalyse hétérogène</b> .....	46
<b>3-2-4- Développements et applications</b> .....	48
❖ <i>Application de la photocatalyse à la décontamination de l'eau</i> .....	50
<b>3-2-5- Facteur influençant la photocatalyse hétérogène</b> .....	51
3-2-5-1- Influence d'accepteur d'électron (O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	52
3-2-5-2- Influence du pH.....	54
3-2-5-3- Influence de la concentration en catalyseur.....	55
3-2-5-4- Influence de la concentration initiale en polluant.....	57
3-2-5-5- Conclusion.....	60

## CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<b>II-1- Introduction</b> .....	61
<b>II-2- Caractéristique physico-chimiques du Cristal violet</b> .....	61
<b>II-3- Réactifs utilisés</b> .....	62
<b>II-4- Dispositif d'irradiation</b> .....	62
II-4-1- <i>Photolyse et procédé d'oxydation avancés</i> .....	62
II-4-2- <i>Photocatalyse</i> .....	64

❖ Irradiation polychromatique à 365nm	64
<b>II-5- Méthodologie expérimentale</b>	65
II-5-1- Préparation des solutions	65
II-5-2- Démarche expérimentale	65
<b>II-6- Mode d'analyse</b>	66
II-6-1- pH métrie	66
II-6-2- Analyse par spectrophotométrie UV/visible	66
<b>II-7- Actinométrie</b>	66
II-7-1- Principe de l'actinométrie chimique	66
II-7-1-1- Actinométrie au Ferrioxalate de potassium	68
a) Photolyse de l'actinomètre	68
b) Détermination de flux photonique incident	69
 <b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
<b>III-1- Introduction</b>	71
<b>III-2- Etude spectrale du Cristal violet, du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et du persulfate</b>	71
III-2-1- Spectre UV/visible du CV	71
III-2-2- Spectre du peroxyde d'hydrogène et du persulfate	72
<b>III-3- Etude photochimique du Cristal violet en milieu homogène et en milieu hétérogène</b>	73
<b>III-3-1- Milieu homogène</b>	73
<b>III-3-1-1- Photolyse directe du CV à 254nm</b>	73
3-1-1-1- Influence de la concentration initiale du CV	73
3-1-1-2- Influence de l'intensité lumineuse	75
<b>III-3-1-2- Photolyse directe du CV à 365nm (Polychromatique)</b>	76
3-1-2-1- Influence de la concentration initiale	76
3-1-2-2- Etude comparative de la photolyse du CV à 254nm et 365nm	77
<b>III-3-1-3- Photooxydation par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV à 254nm</b>	78
3-1-3-1- Etude thermique du mélange (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -CV)	78
3-1-3-2- Etude photochimique du mélange (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -CV)	80
a) Evolution spectrale	80
a.a) Influence de la concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	81
<b>III-3-1-4- Phototransformation du CV par le procédé S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV à 254nm</b>	84

3-1-4-1- Etude thermique du mélange ( $S_2O_8^{2-}$ -CV).....	84
3-1-4-2- Etude de la phototransformation du CV par $S_2O_8^{2-}$ /UV .....	87
b) Influence de l'ajout du persulfate dans le processus de la décoloration.....	87
b.b) Etude comparative de la photooxydation du CV par les deux systèmes $H_2O_2$ /UV et $S_2O_8^{2-}$ /UV .....	89
<b>III-3-1-5- La dégradation du CV par la réaction de Fenton et de photo-Fenton à 254nm.....</b>	90
3-1-5-1- Oxydation par le réactif de Fenton (procédé $H_2O_2 / Fe^{2+}$ ).....	90
c) Influence de la concentration de $H_2O_2$ et du $Fe^{2+}$ ( $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ )..	90
3-1-5-2- Oxydation par le réactif de photo-Fenton (procédé $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$ ) .....	91
d) Conclusion.....	93
<b>III-3-2- Milieu hétérogène.....</b>	94
<b>III-3-2-1- L'adsorption du Cristal violet sur le <math>TiO_2</math> (en l'absence du rayonnement) .....</b>	94
<b>III-3-2-2- Etude de la dégradation photocatalytique du CV en présence de <math>TiO_2</math> à 365 nm .....</b>	94
3-2-2-1- Optimisation de la masse de $TiO_2$ .....	94
3-2-2-2- Processus de la décoloration par la photolyse directe (365nm) et par $TiO_2$ / UV .....	95
3-2-2-2- Influence des différents paramètres physico-chimiques sur la transformation photochimique du CV en présence de $TiO_2$ .....	96
e) Influence de la concentration initiale du CV .....	96
2e) Influence de la l'ajout de peroxyde d'hydrogène.....	98
3e) Influence du pH de la solution .....	99
4e) Influence des alcools .....	100
5e) Influence des sels sur la dégradation photocatalytique du CV .....	101
❖ Effet des chlorures.....	101
❖ Effet des sulfates.....	102
6e) Comparaison de l'activité photocatalytique de différents types de $TiO_2$ .....	103
3-2-2-4- Etude du modèle cinétique Langmuir - Hinslwood.....	106

<i>3-2-2-5- Conclusion</i> .....	107
<i>CONCLUSION GENERALE</i> .....	108
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i> .....	110

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. De ce fait, ils peuvent nuire tant à la faune qu'à la flore. Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation/coagulation et la biodégradation. Cependant, ces traitements se sont avérés soit insuffisants (limitation de leur capacité d'oxydation), soit trop onéreux (les polluants éliminés devraient subir encore d'autres traitements complémentaires comme l'incinération et/ou l'enfouissement). Compte tenu de cette situation, de nouveaux procédés de destruction de polluants ont été développés ces deux dernières décennies. L'efficacité de ces systèmes, appelés communément " procédés d'oxydation avancés", réside essentiellement en la production in situ de radicaux hydroxyles, qui sont considérés comme des espèces très réactives et non sélectives vis-à-vis de la plupart des composés organiques (constantes de vitesse de l'ordre de  $10^7$  à  $10^{10}$  mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> BUXTON et al, 1988). Ces techniques qui sont des plus prometteuses, seront donc appelées à jouer un rôle important dans le processus de décontamination des ressources en eau (eaux résiduaires industrielles et potables), en fournissant un moyen très efficace de minéralisation de ces polluants organiques. Le but de notre travail sera de comparer en phase homogène et hétérogène, divers procédés photochimiques de dégradation tels que :

- photolyse UV à 254 nm et à 365nm
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (254 nm)
- Persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)/ UV
- TiO<sub>2</sub>/ UV (365nm)
- Fe (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Fe (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV (254nm)

et de situer le degré d'efficacité de chacun. L'influence de facteurs sur le processus de décoloration comme : l'effet de concentration initiale en substrat, le pH, l'effet de sels, les ajouts de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainsi que ceux de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et enfin la masse du catalyseur sera étudiée. Elle nous permettra de mieux comprendre le mécanisme de ce processus.

Ce mémoire est constitué de trois grands chapitres :

- Un premier chapitre qui traitera en premier lieu des informations d'ordre général sur les colorants utilisés dans le domaine alimentaire et textile. Il traitera en second lieu les aspects théoriques de la photochimie en générale et de la photocatalyse. Cette étude, inclue également l'application des procédés d'oxydation avancés en milieu homogène et hétérogène.
- Un deuxième chapitre rassemblera tous les moyens d'analyse et les techniques expérimentales utilisées au cours de cette recherche
- Un troisième chapitre présentera tous les résultats expérimentaux et leurs discussions. A l'issue de ce travail, une conclusion générale comprendra les perspectives sera dégagée.

## ***1-1- GENERALITES SUR LES COLORANTS***

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

### ***1-1- 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 mieux adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphthylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation [1].

On sait 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 radiations non absorbées). Ceci se traduit par des transitions électroniques des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration à une conjugaison très étendue à plusieurs insaturations qui contribuent hautement à l'intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S ainsi que les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe.

De plus, ces chromophores possèdent souvent des auxochromes comme -OH, -NH<sub>2</sub> et des 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) où nous constatons que la couleur dépend bien de la structure moléculaire.

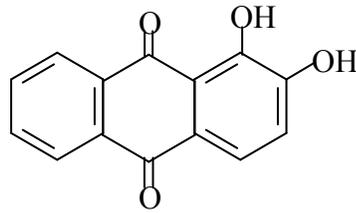


Figure1-1 : structure du colorant alizarine

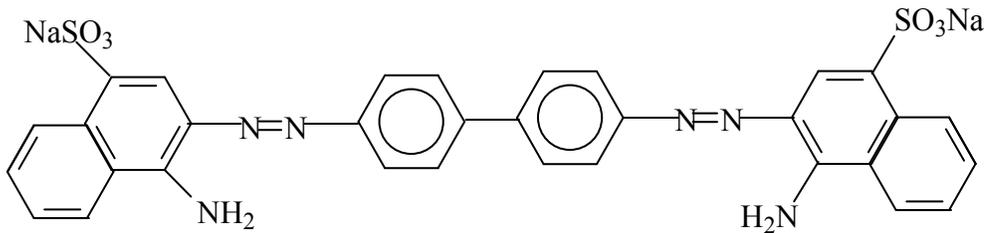


Figure1-2 : Structure du colorant Rouge Congo

### ***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, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude, nous exposerons les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation [2-3].

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

Nous distinguons essentiellement [2] :

- **Les colorants à mordant**, qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés 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).

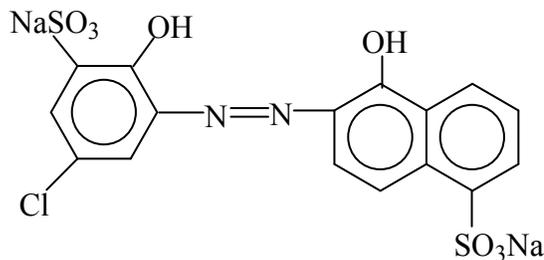


Figure1-3 : colorant C.I.mordant bleue 9

- **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 qui permettent leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est importante pour les nuances. La figure (1-4) illustre un exemple de ce colorant.

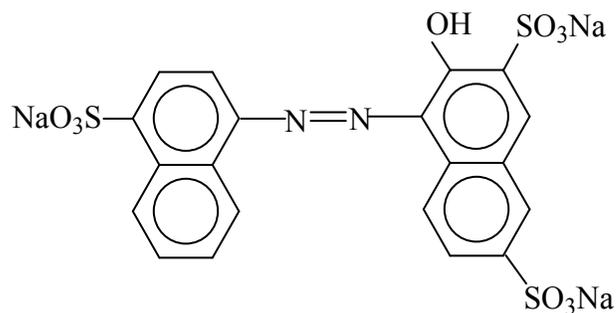


Figure1-4 : colorant C.I. Acid red 27

- **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).

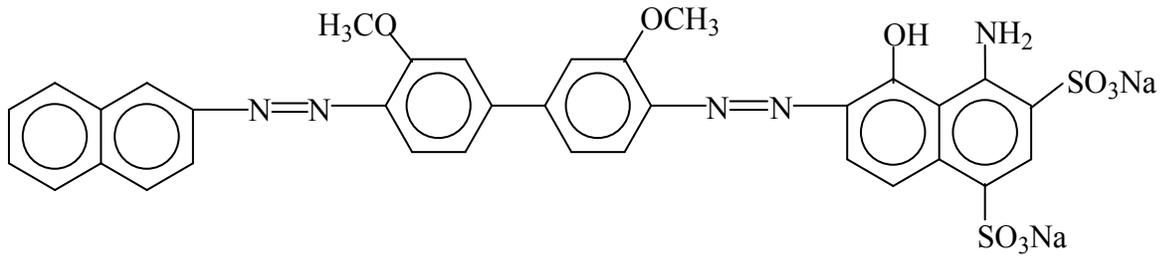


Figure.1-5 : colorant CI direct Bleue 1

- **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 pas 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 représenté dans la figure (1-6)).

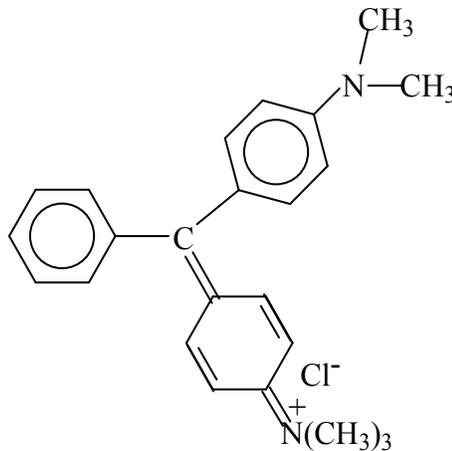
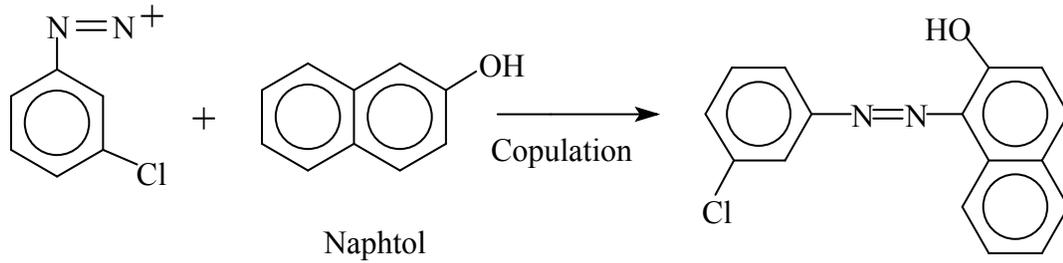
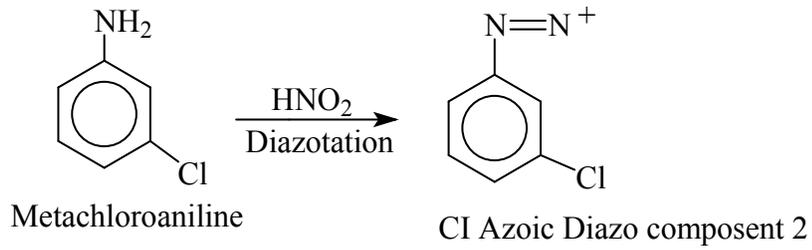


Figure1-6: colorant CI Basic green 4

-**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 [1] :



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

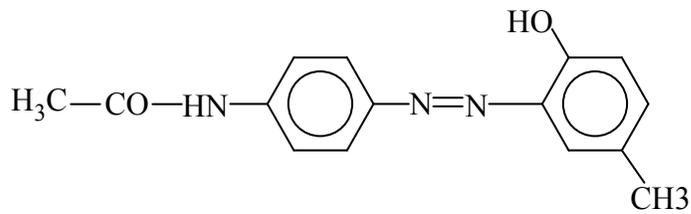


Figure1-7 : colorant CI Disperse Yellow 3

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).

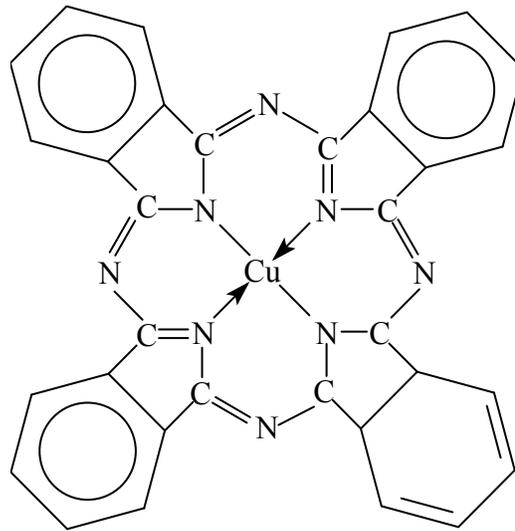


Figure1-8 : pigment synthétique

### ***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 classifier. Ainsi, depuis longtemps, un effort a été consentis dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la C.X-Rose Colour Index de 1924; est apparue ensuite celle de shültz en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils sont numérotés de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199).

Cependant, cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement où depuis peu de temps. Leur utilisation touche des domaines tels que [3] :

- 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.

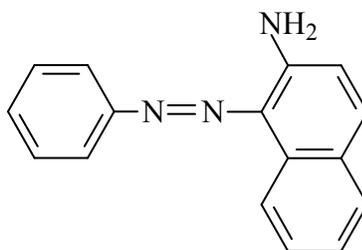


Figure 1-9 : Structure chimique du Jaune AB

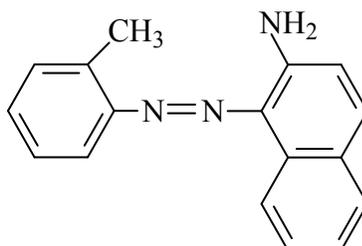


Figure 1-10 : Structure chimique du Jaune OB

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

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation [4].

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 [4-5].

- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l. [4-6].
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement [4-6].
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement [4-6].
- 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 [6].
- 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 Lanasy Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan [4-7].

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

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

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ces produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ceci a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait. [3] :

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

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

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

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

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

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

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

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

Nous citons quelques exemples :

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

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

### ***1-4- Méthodes 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

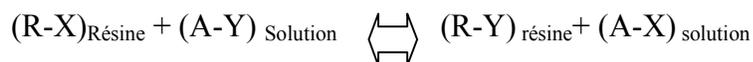
parent produit. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation [4]. Une décoloration de l'ordre de 22% a été obtenue par traitement biologique pour des colorants employés dans la teinture des fibres polyester et du coton [4].

Le traitement biologique est souvent caractérisé par des mesures de la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène). Ainsi, en situation d'anaérobie, le rendement d'élimination est de 80% pour la D.C.O dans le cas des effluents chargés (0,8kg/m<sup>3</sup>). Ce rendement n'est que de 50% pour des effluents encore plus chargés [4].

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 [4-8]. Des travaux récents menés sur l'élimination de colorants industriels rouges, bleus et jaunes (structure et poids moléculaire inconnues) par biodégradation sur boue activée, ont permis de montrer que l'élimination de ces substrats, par le procédé biologique, est insignifiante devant celle de POAs .

#### ***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 ( Cd<sup>2+</sup>, le Pb<sup>2+</sup> ... ).

- Rétention d'espèces anioniques tels que les nitrates, les sulfates etc....
- Elimination des colorants cationiques et anioniques [9-10].
- 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 [4].

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.

## ***I-2-LA PHOTOCHEMIE***

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

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

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

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

## 2-2-Principes fondamentaux de la photochimie

La lumière est une onde qui correspond à la vibration d'un champ électromagnétique et qui émet 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.

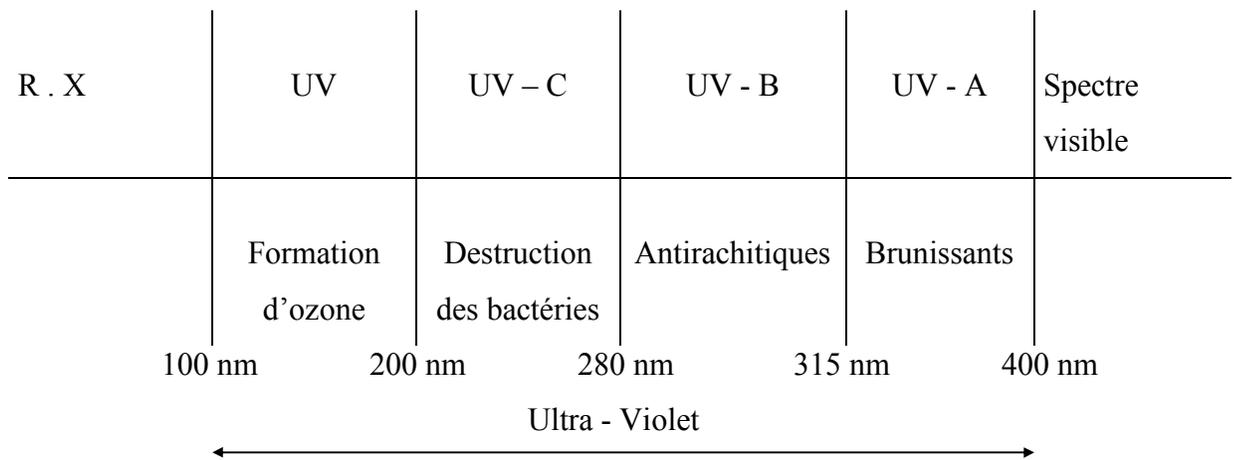


Figure 2-1: Spectre des rayons Ultra - Violets et leurs effets (FERRERE 1983). [11].

- 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.

### ***2-3- 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) [12].

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 la montre la figure 2-2, ces zones peuvent se recouvrir d'une source à l'autre.

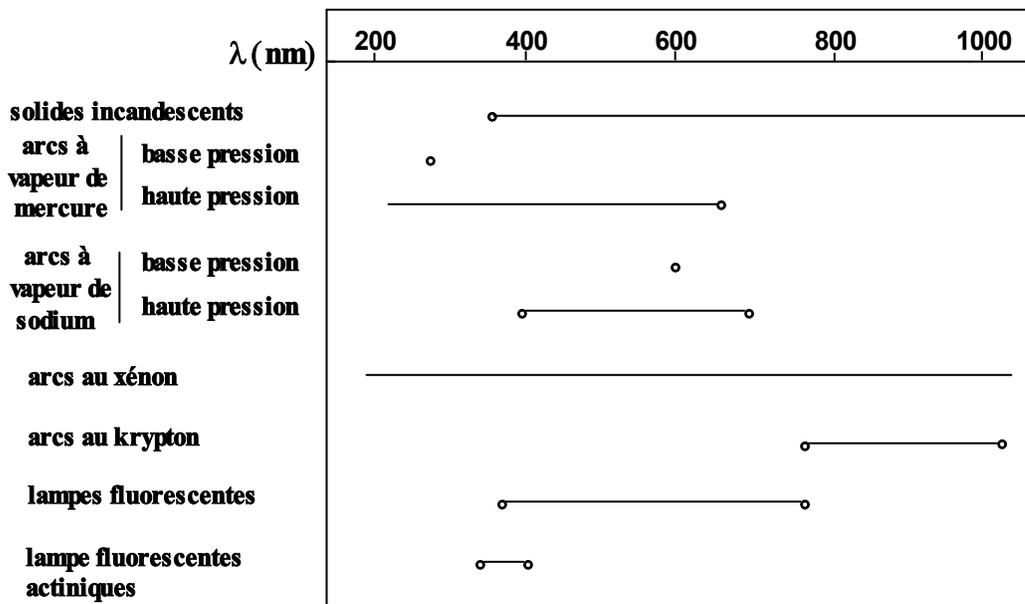


Figure 2- 2 : Zones d'émission de quelques sources lumineuses.

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 émise détermine la masse du réactif transformée 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.

### 2-3-1- 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 2-1).

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 à basse pression

Elles émettent essentiellement à 253,7 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante) et 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 (2-1) : 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	$10^{-3} - 10$	Basse pression
194,2		
253,7		
265,2		
265,4		
280,4	$10^3$	Moyenne pression
296,7		
302,1		
312,6		
313,1		
334,1	$8 \cdot 10^4$	Haute pression
365,0		
366,3		
404,6		
407,8		
435,8		
546,1		
577,0		
579,1		

## 2-4- 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 de ces électrons. On utilise alors 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 est d'une mole de quantum ou de photon (1 EINSTEIN) de longueur d'onde 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-violetes 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 =  $\aleph$  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 [13].

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

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

$l$  : 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 maximums d'absorption correspondants et leur coefficient d'extinction molaire.

Ainsi, pour une longueur d'onde précise, il est possible de calculer le coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ). 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.

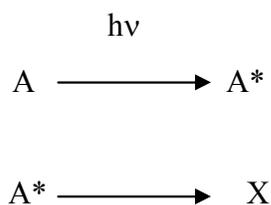
Les facteurs d'absorption, de réflexion et de transmission dépendent de la longueur d'onde de la lumière incidente. Si le milieu réactionnel est composé de plusieurs substances absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, seule la densité optique suit une loi additive.

Une réaction photochimique nécessite l'absorption, par la molécule, d'une radiation de longueur d'onde appropriée et un état électroniquement excité de la molécule est ainsi créé. Dans le domaine de longueurs d'onde généralement utilisé en photochimie (200 à 700 nm), l'énergie d'un photon se situe entre  $10^{-18}$  et  $3.10^{-19}$  J.photon<sup>-1</sup> soit une énergie comprise entre 600 et 180 KJ.mole<sup>-1</sup>. Dans ce domaine spectral, seules les molécules nécessitant une énergie inférieure à 600 KJ.mole<sup>-1</sup> pourront atteindre un état électroniquement excité.

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

### ***2-5- 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.

### **2-5-1- 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 .

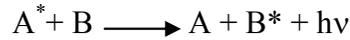
t : Temps de réaction

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.

### 2-6- *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  $S_1 \rightarrow S_0$ .
- 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  $S_1 \rightarrow T_1$ .

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.

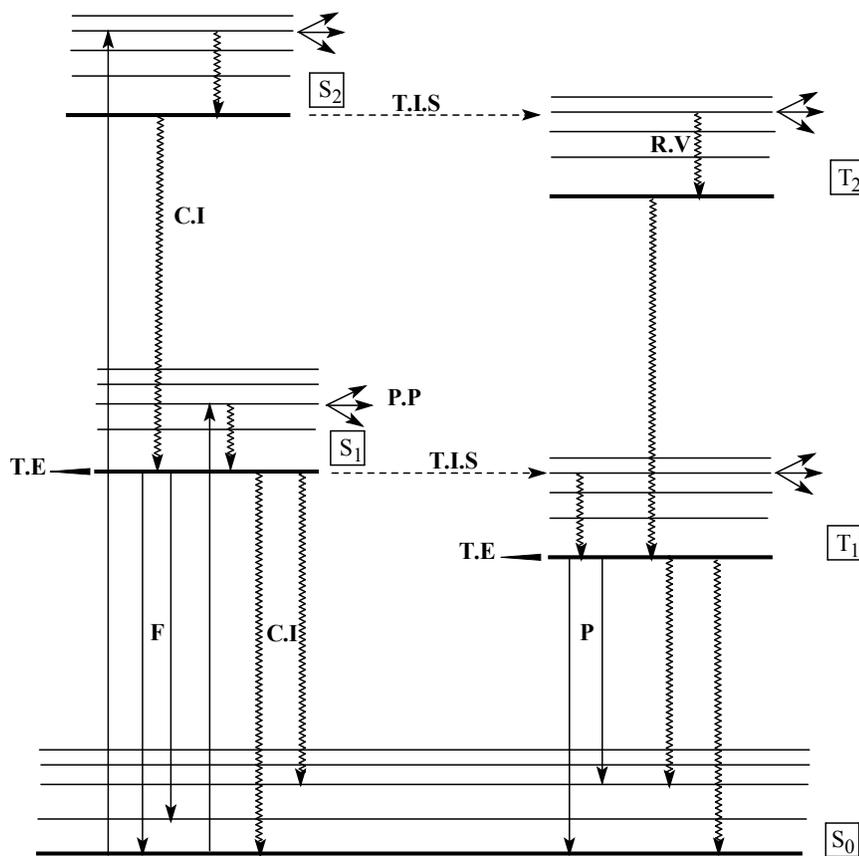


Figure : 2-3 : Diagramme de JABLONSKI.

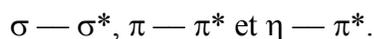
- P.P : Processus photochimique
- R.V : Relaxation vibrationnelle
- T.E : Transfert d'énergie
- T.I.S : Transition inter-système
- F : Fluorescence
- P : Phosphorescence
- C.I : Conversion interne

### ***1-3- METHODE DE DEGRADATION DE POLLUANTS EN MILIEU HOMOGENE ET HETEROGENE (POAs)***

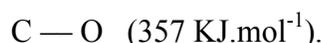
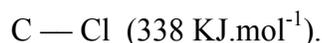
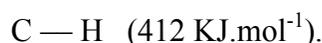
#### ***3-1-Milieu homogène***

##### ***3-1-1- Photolyse directe UV***

L'irradiation d'une molécule dans le domaine de son spectre d'adsorption s'accompagne de diverses transitions électroniques entre les orbitales moléculaires 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 [14] :



L'action du rayonnement UV, tant sur les composés organiques qu'inorganiques, a fait l'objet de nombreux travaux. Ceci 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 tels que :

- Les composées aliphatiques en général chlorés et bromés [14-16].
- Les composées aromatiques non substitués en l'occurrence le benzène [17] et les substitués tels que les aromatiques halogénés [18-20].
- Phénols et les Halogénophénols [21-22].
- Les triazines [23-24].

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

##### ***3-1-2- 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 d'un semi conducteur : le 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

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

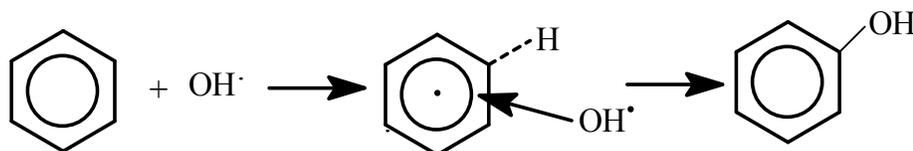
Le radical  $\cdot\text{OH}$  réagit sur ces substances par arrachement d'un atome d'hydrogène. Cette réaction conduit à la formation d'un radical  $\text{R}^{\cdot}$  et d'une molécule d'eau ; elle est considérée comme l'étape cinétiquement limitant :



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 [25] ont observé que les alcools ont une vitesse de réaction avec les radicaux  $\cdot\text{OH}$  plus élevée qu'avec les ions carboxylates.

### 3-1-2-2- 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, [26]).



Cette réaction conduit à la formation d'un composé hydroxylé. C'est aussi une substitution électrophile aromatique (ANBAR et al [25]) En présence de substituent, l'attaque des radicaux  $\cdot\text{OH}$  se produit de préférence sur les sites ortho ou para et faiblement sur les sites méta (CERCEK, [27]). De plus, cette réactivité varie selon le caractère donneur de ces

substituant. Ainsi, en présence de groupements donneurs d'électrons, l'attaque des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  se produit en grande majorité sur le site para.

### 3-1-2-2- Constante de vitesse de réaction :

Les constantes cinétiques de réaction de radicaux  $\bullet\text{OH}$  sur les substrats organiques ont été estimés à partir des expériences de radiolyse pulsée (génération de radicaux  $\bullet\text{OH}$ ) par la méthode de cinétique compétitive. Elles varient de  $510^6$  à  $10^{10} \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à température ambiante (BUXTON et al, 1988) (Tableau 3-1).

Tableau (3-1) : 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	$1,310^8$
Acide acétique	$(9,2-23)10^9$
Méthanol	$9,710^8$
Formaldehyde	$10^9$
Chloroforme	$(5-14)10^9$
Dichlorométhane	$5,810^7$
Trichlorethylène	$(4,0-4,3)10^9$
Benzène	$(7,8 \pm 0,3)10^9$
Phénol	$(6,6-14)10^9$
Chlorobenzène	$(1-4,5)10^9$
Aniline	$(9-14)10^9$
Nitrobenzène	$3,910^9$
Toluène	$3,010^9$
Acide benzoïque	$4,310^9$

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 substituant attracteurs (-COOH, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) pour les substances aromatiques.

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

#### a) Le peroxyde d'Hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée est le premier composé de la série des peroxydes. Il a été mis en évidence en 1818 par Thenard. La structure moléculaire de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présente une liaison O-O faible énergie.

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant chimique relativement fort. Les potentiels d'oxydation en comparaison avec d'autre oxydant sont donnés dans le tableau 3-2 [28]

Tableau (3-2) : Potentiels d'Oxydation

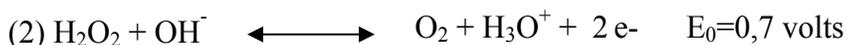
Oxydants	Réactions	Potentiel d'Oxydation (Volts)
Radical hydroxyle	$\text{OH}^\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \longleftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
Ozone	$\text{O}_3 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longleftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07
peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longleftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
Permanganate	$\text{MnO}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52
Bioxyde de Chlore	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \longleftrightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$	1,50
Chlore	$2\text{Cl} + 2\text{e}^- \longleftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36

Le peroxyde d'hydrogène est un amphotère d'oxydo-réduction [29]. Il se comporte :

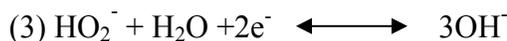
- Comme un oxydant :



- Et comme un réducteur :



En milieu alcalin, les équilibres correspondant à (1) et (2) seront donc



En considérant l'équilibre (1), la relation entre le potentiel et le pH est :  
 $E_0(1) = E_0 - 0,06\text{pH}$ .

Donc, quand le pH diminue,  $E_0(1)$  augmente. Cette relation traduit le fait que le pouvoir oxydant croît avec l'acidité.

Bien que le potentiel d'oxydation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  soit assez élevé, il se comporte comme un oxydant faible vis-à-vis des composés organiques[30]. La réactivité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  observée vis-à-vis de ces composés est donc rarement liée aux propriétés d'oxydo-réduction [31].

A l'image de l'ozone, le peroxyde d'hydrogène présente deux types de réactions : une réactivité directe ou moléculaire et une réactivité indirecte ou radicalaire [29].

La réactivité directe de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est fonction du pH puisqu'en milieu très acide, son caractère électrophile est très marqué. Dans l'eau on a :



$$K_a = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad ; \quad \log \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{HO}_2^-]} = pK_a - \text{pH}$$

Cette relation montre que lorsque le pH augmente, la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminue.

L'utilisation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  seul comme oxydant dans le traitement d'eau est pratiquée en désulfuration à  $\text{pH} < 8,5$ . La réaction est la suivante :

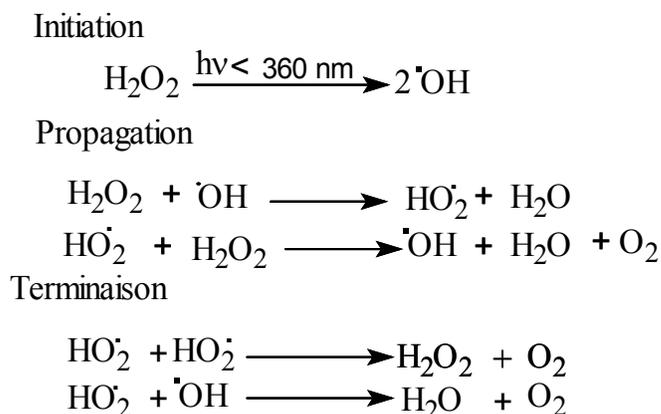


La décyanuration se fait à pH compris entre 7 et 10 [32-34].



**b) Photolyse du peroxyde d'hydrogène**

L'irradiation d'une solution de peroxyde d'hydrogène diluée à 253,7 nm conduit à la formation de radicaux hydroxyles par scission homolytique de la liaison O-O. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires dont les étapes sont les suivantes (HABER et WILLSTATER, [35]) :



Donc la photodissociation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mène à la formation d'eau et d'oxygène en fin de réaction (Produits finaux). Cependant, il est important de mentionner la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en tant qu'acide faible pour l'écriture de ces réactions.

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

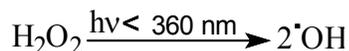
La détermination du rendement quantique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  repose essentiellement sur l'étude cinétique de ce composé ; ce qui nécessite donc la connaissance du flux photonique incident et par conséquent, celle du flux photonique absorbé.

Plusieurs auteurs ont déterminé la valeur de ce rendement ; on peut citer LEA [36], qui a calculé la valeur du rendement quantique à partir d'une loi cinétique du premier ordre d'équation :

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

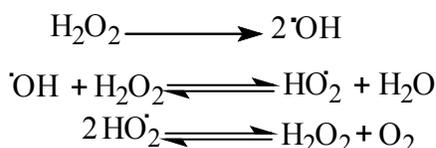
( $I_a$  est le flux photonique absorbé. Pour  $I_a > 510^{-7}$  Einstein  $\text{l}^{-1}\text{s}^{-1}$  la valeur du rendement quantique a été de l'ordre de  $1,39 \pm 0,11$ ). Egalement, HUNT et TAUBE [37] ont calculé le rendement quantique en faisant varier la température et en utilisant une lampe à vapeur de mercure à basse pression dont l'émission principale est à 253,7 nm. Ainsi, ils ont obtenu à  $25^\circ\text{C}$ ,  $0,98 \pm 0,05$  et  $0,76 \pm 0,05$  à  $0^\circ\text{C}$  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  $25^{\circ}C$  n'est pas celle qui correspond au rendement quantique de la réaction primaire de photolyse de  $H_2O_2$  :

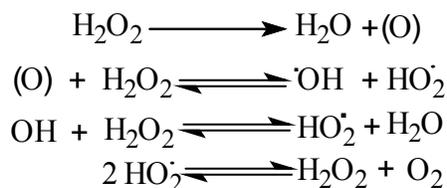


Deux mécanismes ont alors été suggérés :

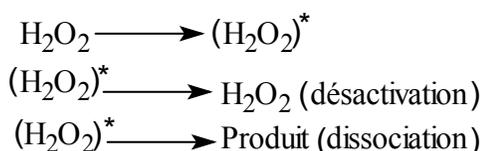
Mécanisme A



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  $H_2O_2$ . Cela peut faire penser à un processus primaire du type suivant :



(Où  $(H_2O_2)^*$  est la molécule activée).

Dans ces conditions, HUNT et TAUBE [37] 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 [38], de VOLMAN et CHEN [39]. HUNT et TAUBE [37] qui ont, en outre, mentionné que l'eau et l'oxygène sont des produits primaires de photolyse de  $H_2O_2$ , lesquels sont formés parallèlement aux radicaux hydroxyles ( $^{\bullet}OH$ ).

Cependant, BUXTON et WILMARTH [40] 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 [41].

**d) Application du procédé  $H_2O_2/UV$  à la dégradation de composés organiques**

Le procédé  $H_2O_2/UV$  a été très utilisé dans le processus d'oxydation de plusieurs composés organiques (aromatiques et aliphatiques). En faisant intervenir les radicaux  $\bullet OH$ , 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  $H_2O_2$ ) pour les utiliser dans le traitement des effluents industriels et des eaux potables.

**- Dégradation des composés aliphatiques.**

Une série de composés organochlorés volatils du type,  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  a été dégradée par  $H_2O_2/UV$ . 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, [42]). Les composés ne possédant pas d'atomes d'hydrogène comme  $CCl_4$  ou  $C_2Cl_6$  ne sont pas dégradés par  $H_2O_2/UV$  (GUITTONNEAU, [43]).

**- Dégradation des composés aromatiques :**

Le système  $H_2O_2/UV$  a été efficace dans la dégradation des composés aromatiques et leurs dérivés tels que :

- Benzène, Toluène et Phénol (MANSOUR, [44])
- Chlorophénols (MOZA et al, [45])
- Chlorobenzène, chloronitrobenzène et nitrobenzène (GUITTONNEAU et al, [46] ; NICOLE, [15]).

De plus, ces auteurs ont remarqué que :

- l'oxydation est plus rapide avec  $H_2O_2/UV$  qu'en photolyse UV seule
- La minéralisation est totale pour le chlore organique (ce dernier est transformé en chlorures)
- La minéralisation est incomplète pour l'azote organique (ce dernier devrait être transformé en  $NO_3^-$ )
- La dégradation du parent produit conduit à la formation des sous produits aromatiques hydroxylés.

**- Dégradation des colorants**

Comparativement à la photolyse directe UV à 253,7 nm, les procédés  $H_2O_2/UV$  (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  $H_2O_2$  ... peuvent influencer l'efficacité de ce système.

**Fatema A. Alshamsi**, et al [47] ont étudié la photodégradation du Cristal violet par le procédé  $H_2O_2$  /UV et le réactif de Fenton, ils ont remarqué que la dégradation de ce colorant par ces deux techniques est très efficace. Ils ont de plus observé que :

- Le processus de décoloration est indépendant du pH et qu'il suit une cinétique d'ordre 1 aussi bien pour  $H_2O_2$ /UV que pour le procédé Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ )
- Que les anions comme  $PO_4^{3-}$  ralentissent considérablement ce processus de décoloration principalement pour le procédé Fenton.

**J.C. Milano** et al [48] ont étudié la photooxydation du vert de malachite à 254 nm, par le procédé  $H_2O_2$ /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  $CO_2$  formé, de nombreux composés aromatiques et aliphatiques, qui sont difficilement dégradables.

**S. Al Quaradawi et Salman R.S.** [49] ont étudié la transformation photocatalytique de l'orange de méthyle en lumière solaire et en présence de  $TiO_2$ . 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  $TiO_2$  seul. Cependant, l'élimination de ce substrat a été consécutive par le procédé " lumière solaire/ $TiO_2$ " et pour les conditions expérimentales suivantes : pH=3,0, concentrations en colorant et en semi conducteur égales à  $4.10^{-5}$  M et 0,4% respectivement.

**Claudia Gomes Dasilva et al** [50] 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  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (C.A.+ $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), lequel a conduit à un meilleur taux d'élimination de ce composé.

**N. Daneshvar et al [51]** ont prouvé l'efficacité du procédé  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  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  $\text{TiO}_2$ . L'influence de divers paramètres, tels que le pH, les doses de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  et le substrat respectivement et en prenant la valeur 2.0 pour le pH.

**T.Sauer et al [52]** 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### ***3-1-3-Oxydation par le réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2+\text{Fe}^{2+}$ )***

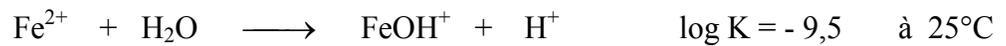
#### ***3-1-3-1-Introduction***

Le fer est le métal le plus abondant dans l'environnement. Il est présent dans beaucoup de roches, dans les sols, dans le compartiment aquatique (complexes solubles ou bien suspensions d'oxydes insolubles) et dans l'atmosphère (nuages, brouillard, pluie). Il est nécessaire à la vie de nombreuses espèces et il joue un rôle important dans la biosphère vis-à-vis de l'activité des protéines et des enzymes [54].

Dans le compartiment aquatique, sa concentration peut varier de  $0,2 \text{ nmol.l}^{-1}$  dans les eaux de surface des océans [55] à  $400 \mu \text{ mol.l}^{-1}$  dans les nuages urbains pollués [56]. Dans certaines eaux de ruissellement, particulièrement acides, la concentration peut être plus importante si le sol considéré a une teneur en fer élevée.

### 3-1-3-2- Propriétés physico-chimiques du fer (II)

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



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

A pH acide, il y a prédominance de l'espèce  $\text{Fe}^{2+}$ . Comme le montre la figure 3-1 qui représente la distribution des différentes espèces de fer (II) en fonction du pH.

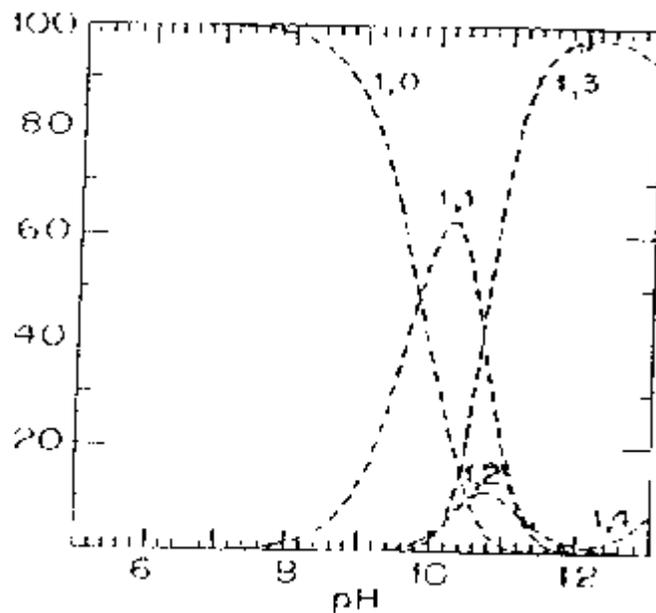


Figure 3-1 : Distribution des différentes espèces d'hydrolyse du fer (II) ( $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$ ) en fonction du pH [57]



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

Le potentiel normal d'oxydo-réduction du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est de 0,78 volts à pH = 0. Ce potentiel est constant tant que l'hydroxyde ferrique ne précipite pas, c'est à dire tant que le pH reste inférieur à une certaine limite  $\text{pH}_2$ , dépendant de la concentration et qui est liée au produit de solubilité  $K_{S_2}$  de l'hydroxyde ferrique.

$$\text{pH}_2 = 14 + \frac{1}{3} \frac{K_{S_2}}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{avec } K_{S_2} = 10^{-38} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}.$$

La figure 3-2 montre la courbe de variation du potentiel du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en fonction du pH.

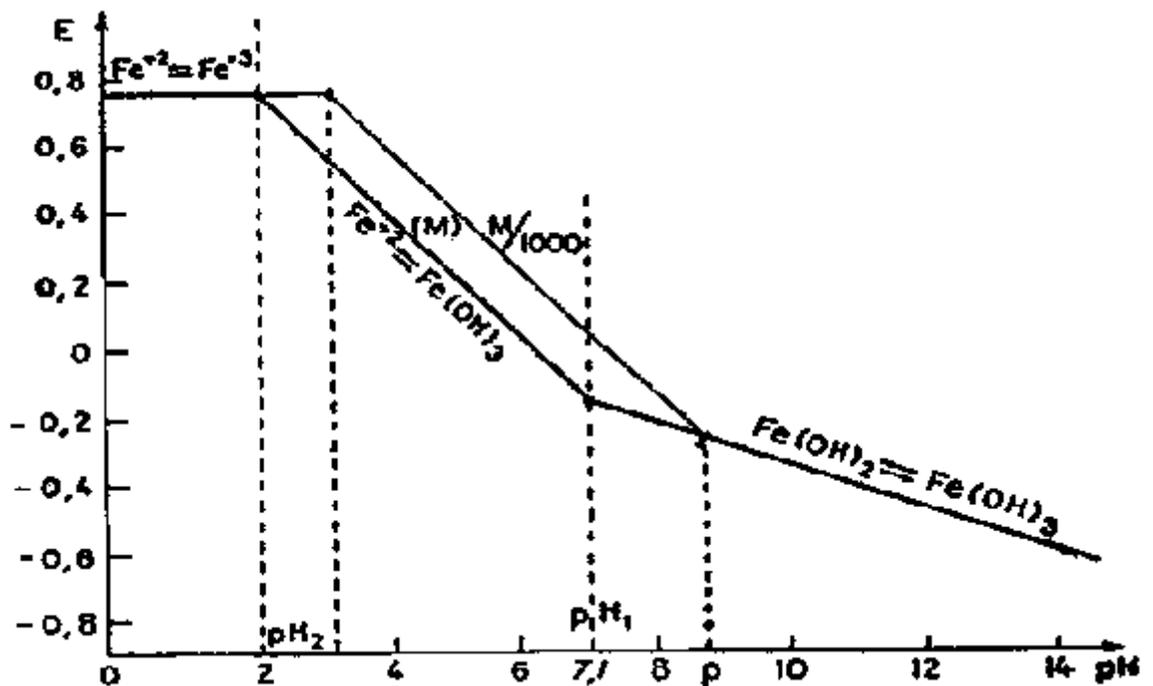


Figure 3-2: Variation du potentiel  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en fonction du pH [39].

Les sels ferreux ne se conservent pas à l'air. Cette oxydation, déjà lente normalement, devient pratiquement nulle si le sel ferreux est parfaitement pur. En milieu neutre ou alcalin, le potentiel  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est très bas: l'hydroxyde ferrique n'est plus oxydant. Par contre, l'hydroxyde ferreux devient très réducteur.

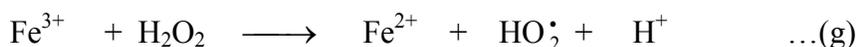
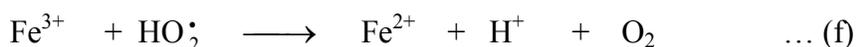
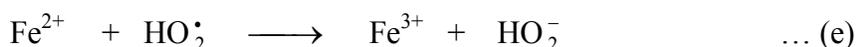
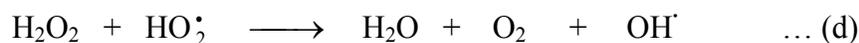
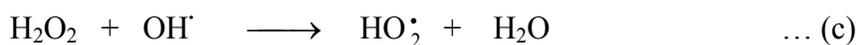
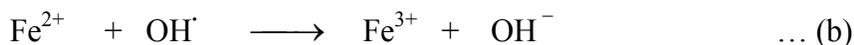
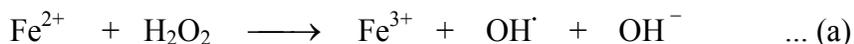
### 3-1-3-3- Principaux mécanismes de l'action du Fer (II) sur le $\text{H}_2\text{O}_2$

Le réactif de Fenton est formé à partir de la combinaison du fer (II) et du peroxyde d'hydrogène. Il conduit donc à une source de radicaux hydroxyle. En 1894, Fenton est arrivé à décrire l'action du système fer- $\text{H}_2\text{O}_2$  comme un oxydant puissant de l'acide tartrique [40].

Le mécanisme ainsi proposé par Haber et Weiss [41], admet alors comme première étape de l'action du fer (II) sur le peroxyde d'hydrogène, la réaction suivante:



Pour mieux expliquer ce mécanisme, Barb et al ont proposé une séquence de réactions [43]:



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

Braugher et al.[44] ont montré que pour un rapport molaire  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}] = 0,5$ , la décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  est très rapide et presque complète en 5 secondes.

#### ***3-1-3-4- Oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton***

L'oxydation par le système  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$  produit des radicaux hydroxyle qui ont une très grande affinité électronique. Ces radicaux se caractérisent par leur grande réactivité et leur faible sélectivité; et par conséquent, ils réagissent avec de nombreux composés organiques. Il faut noter que les meilleurs résultats de l'oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton, ont été obtenus à des pH acides [45-47].

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

Al Hayek et coll. [48] ont observé que:

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

Une étude comparative entre l'oxydation des pentachlorophénols (PCP) par le peroxyde d'hydrogène seul et l'oxydation des PCP par le réactif de Fenton a été développée par Sang et al.[49]. Ils ont constaté que pour une concentration de  $10^{-3}$  M de PCP et  $10^{-3}$  M de  $H_2O_2$  ( $[H_2O_2]/[PCP]: 1/1$ ), et  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $Fe^{2+}$ , la dégradation des PCP est beaucoup plus rapide que dans le cas du peroxyde d'hydrogène seul.

Récemment, Kouachi et al. [50] ont étudié l'action du réactif de Fenton sur les nitrophénols. Ils ont démontré que lorsque le rapport initial  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 0,5$ , la dégradation des nitrophénols ( $5 \times 10^{-4}$  M) est rapide. L'oxydation des trois nitrophénols conduit à la formation des produits intermédiaires hydroxylés qui sont:

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

### **3-1-3-5- Conclusion**

- L'oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton est meilleure en milieu acide (pH =3).
- L'oxydation des composés organiques par le système ( $H_2O_2 + Fe^{2+}$ ) dépend du rapport initial  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ .
- La réactivité du réactif de Fenton vis-à-vis des composés aromatiques dépend de la nature du substituant.
- La consommation du peroxyde d'hydrogène pour différents composés aromatiques est différente et augmente lorsque le cycle aromatique est hydroxylé.

### **3-2-Milieu hétérogène**

#### **3-2-1-Introduction**

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

Nous présentons dans ce qui suit, quelques notions de base pour la compréhension du phénomène photocatalytique.

#### **3-2-2-Généralités sur la photocatalyse hétérogène**

Le terme de photocatalyse est encore sujet à beaucoup de débats. Par exemple, Suppan [69] *et al* affirment que l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que dans une réaction, la lumière est suppléante au catalyseur, lequel est toujours le réactant principal.

En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur. Le terme de photoréaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée [70].

La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de *photoréaction* sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur.

##### **3-2-2-1-La catalyse**

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible [71]. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si celui-ci est un solide, il est capable alors de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface). La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

La vitesse  $r_c$  d'une réaction catalytique, se définit théoriquement comme le nombre de moles de réactif transformé par unité de temps et par une surface unité du catalyseur. La surface

réelle d'une quantité donnée de catalyseur étant parfois difficile à connaître, on préfère dans la pratique définir  $r_c$  par rapport à l'unité de masse de ce catalyseur :

$$r_c = A_c * \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) * g(C_k) \quad (1)$$

$r_c$  et  $A_c$  étant exprimés en  $\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ . La fonction  $g(C_k)$  correspond à la fonction des concentrations.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

1) transfert des réactifs vers la surface du solide : la diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux  $J_i$  (en  $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration  $C_i$  de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur : l'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et il y a formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.

3) Interactions entre réactifs adsorbés à la surface : il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.

4) Désorption des produits de la surface catalytique : une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

5) Transfert des produits quittant le catalyseur.

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :

1- de bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique ;

2-d'identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs ;

3-d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique.

### 3-2-2-2-Le bioxyde de titane

Le bioxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes allotropiques [72]. L'oxyde  $\text{TiO}_2$  appartient à la grande famille des oxydes  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS [73] et qui inclut la phase Magnéli ( $4 \leq n \leq 9$ ). L'oxyde  $\text{TiO}_2$  existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute-pression. Pour ajouter à cette complexité, le  $\text{TiO}_2$  peut accepter les formes non stœchiométriques de type  $\text{TiO}_{2-x}$  ou  $\text{TiO}_{2+x}$ .

Le rutile a un réseau tétraédrique de cations (figure 3-1). Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre  $\text{TiO}_6$  partage une arête commune le long de l'axe [001] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, suivi d'un arrangement de contact cation-anion- cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de  $\text{Ti}^{3+}$ , la conductivité électrique peut être induite *via* des interactions cation-cation ou  $\text{Ti}^{3+}$  - anion- $\text{Ti}^{4+}$  [74]. La distance inter-ionique moyenne [75] dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que de 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti



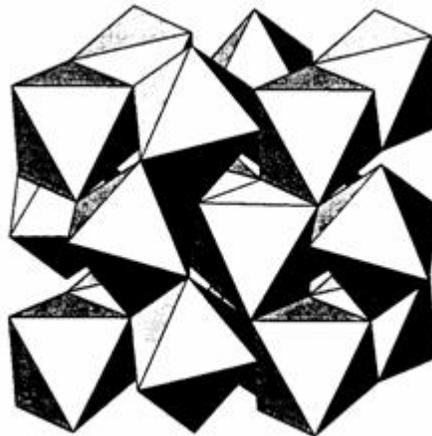
Figure (3-1) : Structure cristallographique du rutile [72]

L'anatase est une structure tétraédrique allongée [76] avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O (1,917 Å de moyenne) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile (figure 3-2).



Figure (3-2) : Structure cristallographique de l'anatase [72]

La brookite [77] est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures (figure 3-3).



**Figure(3-3) :** Structure cristallographique de brookite [72]

Les phases haute pression ont une structure columbite ( $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>), avec des octaèdres TiO<sub>6</sub> qui partagent deux arêtes, les arêtes partagées ont des distances O-O plus petites (figure 3-4).

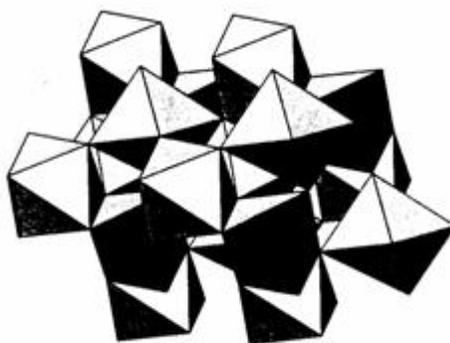


Figure (3-4) : Structure cristallographique de la phase haute pression [72]

***Quelques caractéristiques de l'oxyde de titane***

***1) Caractéristiques physiques***

Densité ( $\text{gcm}^{-3}$ )	4.05
Porosité apparente (%)	0

***2) caractéristiques thermiques***

Conductivité thermique à 20°C ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	2.5-5.0
Expansivité thermique, 20-1000°C ( $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	8-10
Point de fusion (°C)	1850

***3) Caractéristiques électriques***

Constante diélectrique	80-100
------------------------	--------

***4) Résistances chimiques***

Acides concentrés	Passable
Acides dilués	Bonne
Alcalins	Mauvaise
Métaux	Mauvaise

### 3-2-3- Le principe de la photocatalyse hétérogène

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernaient le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande gap initiés par Fujishima et Honda [78]. Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photoinduite par des électrodes en  $\text{TiO}_2$  rutile.

Malgré le fort engouement dans ces recherches, la conversion efficace en hydrogène par le soleil n'a été que d'un maigre pourcentage. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le  $\text{TiO}_2$  car l'absorption fondamentale se situe dans la région des U.V. (figure 3-5).

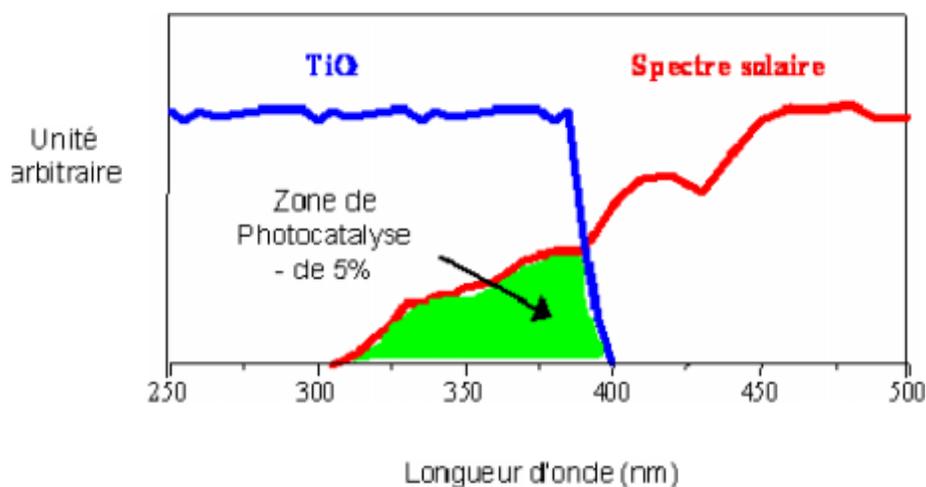
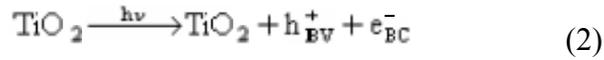


Figure (3-5) : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du  $\text{TiO}_2$ .

Au milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  dans l'eau.

Deux formes cristallines du  $\text{TiO}_2$  ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [72]. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm) [69]. L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après 385 nm (figure 3-5).

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du  $\text{TiO}_2$  par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (figure 3-6). Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou  $h^+$ ) et un site de réduction (un électron  $e^-$ ) :



Les indices BC, BV signifient respectivement bande de conduction et bande de valence

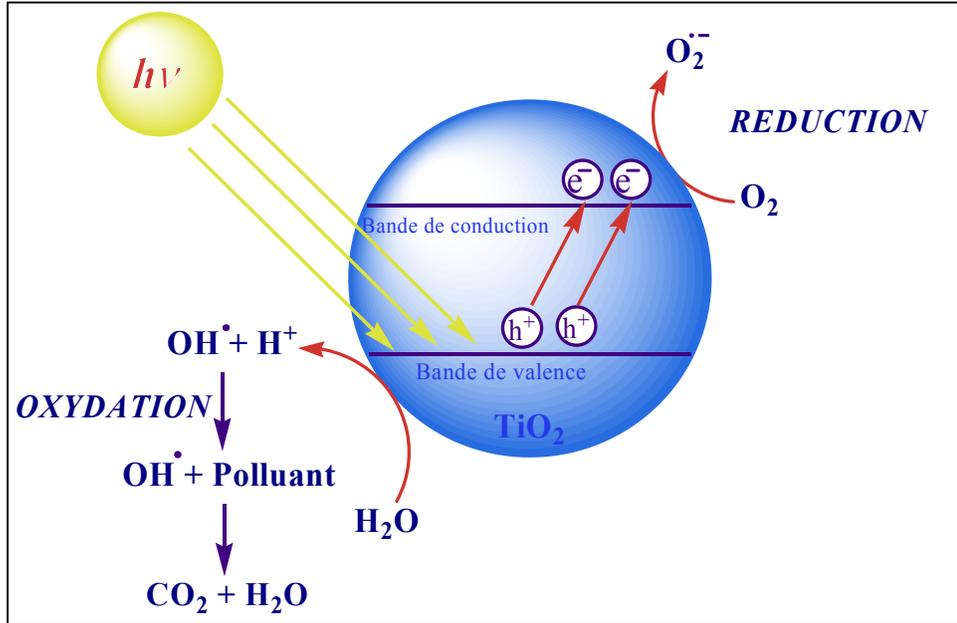


Figure 3-6 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

Les trous  $h^+$  réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $\text{OH}^-$  adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équations 3 à 5) en formant des radicaux hydroxyles et  $\text{R}^\circ$  :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes [79]. Cette réaction limite la recombinaison des charges (équation 6) :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde) :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%. De plus, seule une fraction du spectre solaire (5% environ, figure 3-5) est effectivement utilisable pour la dégradation.

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux [80] (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène,  $\text{Fe}^{3+}$ , ...) limitant la recombinaison des charges.



Le peroxyde d'hydrogène a le double avantage d'absorber dans l'U.V (< 300nm). Et de conduire à la formation de nouveaux radicaux hydroxyles :



Malheureusement, le coefficient d'absorption molaire est faible entre 200 et 300 nm (composante U.V. du spectre lumineux de la lampe). Il est alors nécessaire d'utiliser une très forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des produits.

### 3-2-4- Développements et application

Les études de laboratoire, que cela soit en phase gazeuse ou aqueuse, ont montré la capacité de la photocatalyse à dégrader un très grand nombre de composés de façon à obtenir comme produits finaux principaux : le gaz carbonique, l'eau et le diazote ou les nitrates. Les produits secondaires mis le plus souvent en évidence sont de petits acides et aldéhydes pour la partie carbonée et des oxydes d'azote pour la partie azotée. Seul en phase aqueuse le cycle triazinique n'a pu être dégradé et ouvert.

Les applications industrielles, commencent à être nombreuses avec deux modes de fonctionnement distincts :

- Un premier mode qui peut être qualifié de « passif » : le bioxyde de titane est déposé sur une surface éclairée par une lumière naturelle ou artificielle et les polluants qui se trouvent à proximité ou sur la surface sont alors détruits. On peut citer, par exemple, les

verres autonettoyants, les carreaux de faïence ou les couvertures de bassins de stockage d'effluents nauséabonds.

- Un deuxième mode pouvant être qualifié de « dynamique » a été conçu avec un réacteur de photocatalyse. Les gaz chargés de polluants organiques passent devant une surface photocatalytique éclairée (système léchant). Les polluants sont adsorbés et dégradés. Le procédé s'applique pour des effluents gazeux ne contenant que quelques mg. m<sup>-3</sup> de polluants.

Les explications potentielles sont nombreuses et les développements industriels sont en cours. Sachant que la photocatalyse est susceptible d'avoir une activité anti-bactérienne, on mesure l'étendu des applications dont certaines sont reprises dans le tableau (3-1).

De plus, de par sa capacité à traiter des effluents peu concentrés, la photocatalyse peut devenir une technique qui, combinée au charbon actif, se trouve bien adaptée pour des traitements de finition, avec lequel il y a un simple transfert de pollution. Elle représente ainsi le grand avantage de permettre la minéralisation totale du ou des polluants. Mais des progrès technologiques sont encore à réaliser en vue de développer les applications :

- Progrès sur les lampes ;
- Progrès sur le système catalytique (matériaux + supports) ;
- Progrès sur la configuration des réacteurs.

Tableau (3-1) : Les domaines d'application de la photocatalyse.

Domaines d'application de la photocatalyse					
Traitement de l'air			Traitement de l'eau		
Odeurs	Contaminants	Désinfection	Emanation de gaz	Eaux pures	Eaux usées
Réfrigérateur	Air intérieur	Laboratoires	Lagunes	Electroniques	Station d'épuration
Déjections	Cave à vin	Hôpitaux	Fosses de stockage	Pharmacie	Eaux de rejet de l'industrie
Bâtiment d'élevage	Hôpitaux	Chambres stériles	-	Eau potable	-
Habitacles de voitures, avions	-	-	-	-	-

❖ *Applications de la photocatalyse à la décontamination de l'eau*

Le bioxyde de titane est un des matériaux les plus basiques dans notre vie de tous les jours. Il est utilisé dans une grande variété de peintures, de cosmétiques et dans l'alimentaire. Aujourd'hui, la consommation annuelle de  $\text{TiO}_2$  dans le monde dépasse les trois millions de tonnes.

Pour des raisons évidentes, le type de  $\text{TiO}_2$  qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photocatalyse. La photoactivité du dioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Ce phénomène peut être un problème, car les peintures contiennent des molécules qui peuvent être dégradées par l'action photocatalytique.

Dans d'autres cas, la photoactivité du  $\text{TiO}_2$  joue un rôle positif : par exemple pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des bactéries, etc.... Pour toutes ces raisons, la technologie photocatalytique peut être l'objet de développements industriels [81].

Quand le  $\text{TiO}_2$  capture un rayonnement U.V., il se forme de l'oxygène activé à partir d'eau et d'oxygène de l'air à la surface du catalyseur. Ce procédé est similaire à la photosynthèse, dans laquelle la chlorophylle capture, sous la lumière solaire, de l'eau et du dioxyde de carbone pour donner de l'oxygène et du glucose. L'oxygène activé formé est fortement oxydant, il décompose les molécules organiques et tue les bactéries. Récemment, l'industrie du bâtiment a utilisé la photocatalyse sur couche mince pour ses propriétés stérilisantes, désodorisantes et anti-salissantes [81].

Actuellement, le phénomène super-hydrophile sur le photocatalyseur a été mis en évidence [82]. Dans notre environnement quotidien, la surface d'un matériau repousse l'eau de quelques degrés. Ce degré d'eau repoussé, est mesuré à l'aide d'une goutte d'eau posée à la surface du matériau. Sur le verre ou d'autres matériaux inorganiques, l'eau a un angle de contact compris en 20 et 30 degrés. Avec des résines, l'angle de contact de l'eau est généralement compris entre 70 à 90 degrés. Avec une résine hydrophobique, telle qu'une résine siliconée, l'angle de contact est supérieur à 90 degrés.

Peu de matériaux ont un angle de contact inférieur à 10 degrés, avec comme exception quelques matériaux adsorbant l'eau et qui ont été activés par du savon ou d'autres agents similaires. Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau et on dit qu'elle est « super-hydrophile ». Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps [82].

Quand la surface photocatalytique est exposée à un rayonnement U.V., l'angle de contact à la surface du  $\text{TiO}_2$  avec l'eau diminue graduellement. Après une exposition suffisante à la lumière, la surface devient super hydrophile. Ce caractère particulier peut être obtenu pendant un ou deux jours. L'angle de contact augmente progressivement durant cette période et devient hydrophobe. A ce stade, la super hydrophilité peut être retrouvée grâce à une exposition à la lumière U.V. Ce type de photocatalyseur est le seul connu possédant une propriété super hydrophile semi-permanente.

### ***3-2-5-Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène***

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur. Le catalyseur le plus utilisé est le dioxyde de titane car thermodynamiquement stable, non toxique et peu cher. Toutefois, il existe d'autres catalyseurs comme  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , .... Dans cette partie, nous ne décrivons que la photocatalyse par  $\text{TiO}_2$ .

#### ***- La photolyse directe***

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules passent à un état excité et cet excès d'énergie peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation qui entraînent :

- des modifications physiques : processus de désactivation radiatifs (fluorescence) ou non radiatifs (transfert d'énergie à une molécule ou photosensibilisation, transition d'un état excité à un autre état d'énergie inférieure) ;
- des modifications chimiques : la molécule peut subir une modification directe de son état excité en produit stable ou conduire à un intermédiaire réactif, par exemple un radical, capable d'amorcer une réaction en chaîne. Ces modifications peuvent avoir lieu sur la molécule isolée ou faire intervenir un autre réactif, par exemple l'oxygène.

L'absorption d'un quantum d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule. Le rendement quantique  $\phi$  d'une réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui réagissent sur le nombre de photons absorbés en un temps donné [83,84].

$$\Phi = \frac{r}{I_a} \quad (12)$$

avec  $r$  : le nombre de moles réagissant par unité de temps,

$I_a$  : le nombre de moles de photons absorbés par unité de temps,

Trois cas sont alors envisageables :

- si  $\phi = 1$  : chaque photon absorbé produit une transformation chimique ;
- si  $\phi < 1$  : d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique ;
- si  $\phi > 1$  : une réaction en chaîne se met en place à partir d'un produit de transformation chimique.

Le domaine de longueur d'onde utilisé se situe généralement entre 200 et 700 nm (U.V. et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont, en général, trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques.

Cependant, la photodégradation est lente. Par exemple, il faut 10 jours pour diminuer de 50% une solution d'acrinathrin à 50 mg/L. Une solution de 100 mg/L de pentachlorophénol, à pH 7,3 est décomposée de moitié en 48 heures. Bien que les vitesses de réaction photolytique soient différentes d'une solution à l'autre, Tomin [85] a classé une centaine de substances par demi-vie photolytique.

### ***3-2-5-1-Influence d'accepteurs d'électrons ( $O_2$ , $H_2O_2$ , ...)***

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement organiques. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire [86] :



L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur [87]. L'oxygène diminue la recombinaison trou/électron et forme des espèces  $O_2^{\circ-}$  très réactives [88].

La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression en oxygène ( $p_{O_2}$ ) dans l'eau. Dans tous les cas, la différence entre l'air ( $p_{O_2} = 0,21$  atm) et l'oxygène pur ( $p_{O_2} = 1$  atm) n'est pas drastique (figure 3-7). Ceci est très encourageant dans le cas d'un pilote industriel car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable.

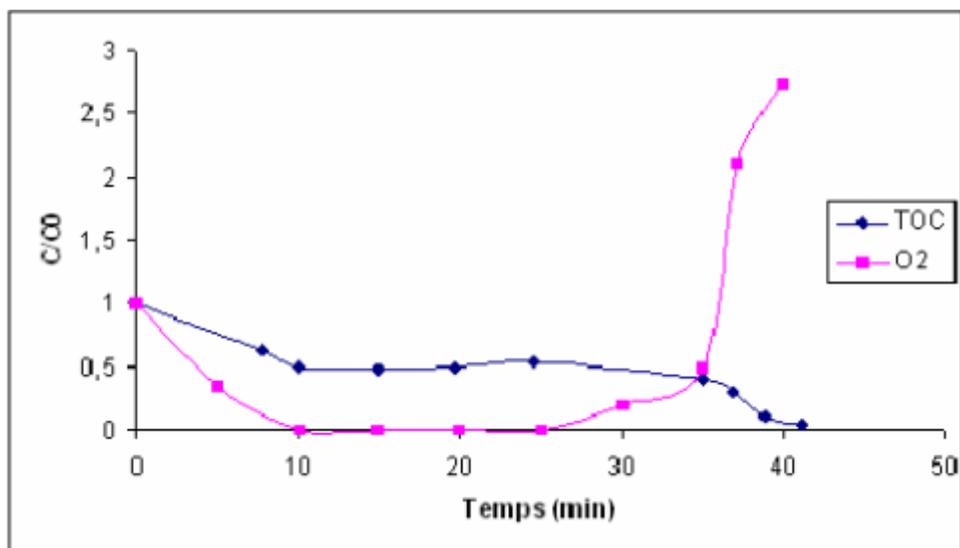


Figure (3-7) : Exemple d'effet de la concentration en oxygène dissous sur la minéralisation photocatalytique [89].

La figure (3-7) représente l'effet de l'oxygène sur la cinétique de dégradation d'un polluant suivie par la concentration en Carbone Organique Total (TOC). Lorsque tout l'oxygène a été consommé, la photominéralisation s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation.

L'ajout d'accepteur d'électron, permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène est meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène [90]. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3,0 eV tandis que pour le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elle est de 2,2 eV. De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH° par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié. Le pH du milieu joue un rôle important car l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la formation de radicaux hydroperoxydes HO<sub>2</sub>° en milieu acide :



Le pKa de la réaction précédente est de 4,88. La réaction de formation des radicaux HO<sub>2</sub>° est donc favorisée en milieu acide. Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent :



A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  a un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

### 3-2-5-2-Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  ainsi que la taille des agrégats [91]. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Zéro Charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Il est de 6,5 environ pour le  $\text{TiO}_2$  DEGUSSA P25 qui est le  $\text{TiO}_2$  le plus utilisé en photocatalyse expérimentale. Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée :



$$K_{\text{TiOH}_2^+} = \frac{(\text{TiOH})(\text{H})}{(\text{TiOH}_2^+)} \quad (18)$$



$$K_{\text{TiOH}} = \frac{(\text{TiO}^-)(\text{H})}{(\text{TiOH})} \quad (20)$$

Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par Kormann et al [78],  $\text{p}K_{\text{TiOH}_2^+} = 2,4$  et  $\text{p}K_{\text{TiOH}} = 8$ . La spéciation des espèces en fonction du pH est la suivante :

$$\text{TiOH} \geq 80\% \quad 3 < \text{pH} < 10 \quad (21)$$

$$\text{TiO}^- \geq 20\% \quad \text{pH} > 10 \quad (22)$$

$$\text{TiOH}_2^+ \geq 20\% \quad \text{pH} < 3 \quad (23)$$

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur.

L'influence du pH sur la taille des particules de TiO<sub>2</sub> en suspension aqueuse est représentée sur la figure (3-8).

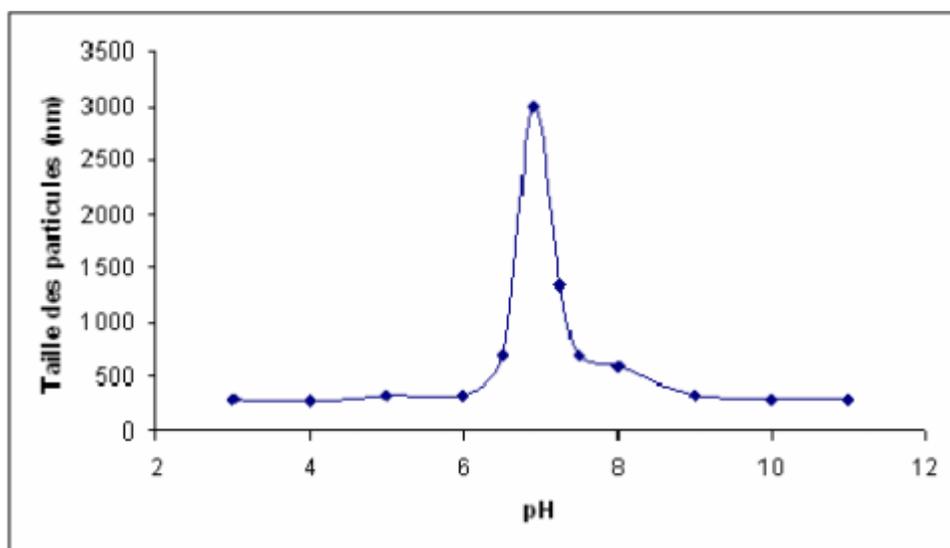


Figure (3-8) : Influence du pH sur la taille moyenne des particules de TiO<sub>2</sub> P25. en solution aqueuse ([TiO<sub>2</sub>]=0,2 g/L) [89].

Lorsque le pH approche du pH<sub>PZC</sub>, la charge de surface de l'oxyde disparaît. Il y a donc beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules, ce qui favorise le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO<sub>2</sub> [92]. Il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à pH 7, car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière. De plus, de larges clusters sédimentent plus facilement que de très faibles particules, ce qui nécessite une agitation plus vigoureuse pour maintenir une solution relativement homogène. Par contre, cette variation de la taille des particules peut être un avantage pour la séparation (par sédimentation ou filtration) du photocatalyseur de la solution traitée.

### ***3-2-5-3-Influence de la concentration en catalyseur***

Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur [93,94]. Cette

limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. En effet, pour une quantité bien définie de  $\text{TiO}_2$ , il est nécessaire de bien connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

L'idée émergente sur l'influence de la concentration en catalyseur est que la radiation incidente dans le photoréacteur et le chemin optique sont déterminants dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur [95] :

- Si la lampe est dans le réacteur, la concentration optimale en  $\text{TiO}_2$  est très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution) si le chemin optique est court (plusieurs mm). Dans les autres cas, plusieurs centaines de mg sont nécessaires pour un chemin optique de quelques cm ;

- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est court (1 à 2 cm), la vitesse maximale est obtenue avec une concentration en  $\text{TiO}_2$  de 1 à 2 g/L ;

- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est de plusieurs centimètres, la concentration en catalyseur appropriée est de plusieurs centaines de milligrammes par litre de solution.

Dans tous les cas, un effet d'écran se produit quand la concentration en  $\text{TiO}_2$  est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé (figure 3-9). De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution [96].

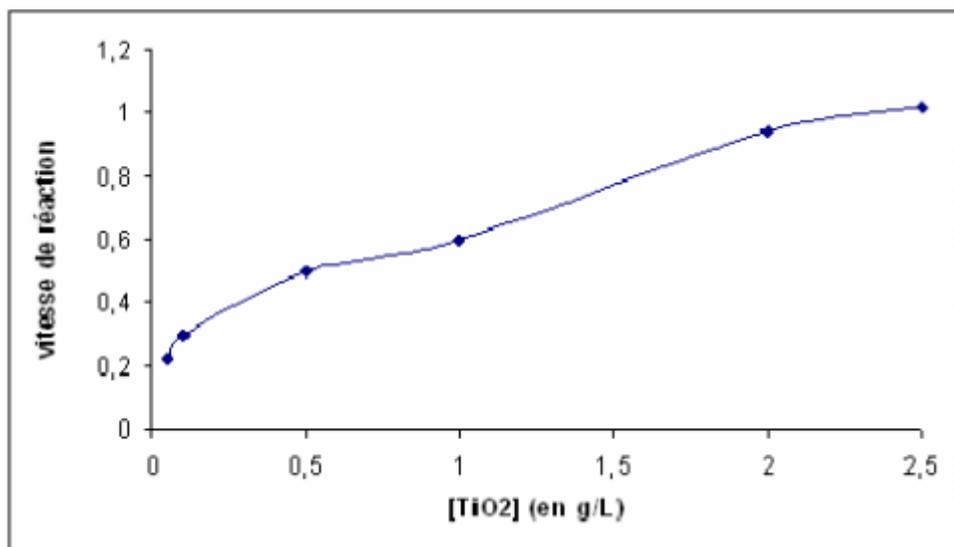


Figure (3-9) : Exemple d'influence de la  $[\text{TiO}_2]$  sur la cinétique de photocatalyse [89].

Pour bien caractériser un réacteur, il faut déterminer la quantité minimale de catalyseur pour laquelle la vitesse de réaction est la plus grande. Mais, il n'est pas nécessaire de tester une grande gamme de concentrations. Généralement, la vitesse de réaction augmente très faiblement avec la concentration en catalyseur, sauf aux faibles concentrations (inférieures à 100 mg/L) où le phénomène est plus visible. Après que la vitesse de réaction soit stabilisée pour des concentrations plus élevées en  $\text{TiO}_2$ , la vitesse de réaction va diminuer. Alors, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en catalyseur.

#### ***3-2-5-4- Influence de la concentration initiale en polluant***

Pour une faible concentration en polluant, l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Quatre cas sont alors possibles :

- la réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant.
- la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé.
- la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution.
- la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle de L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution. Bien que l'isotherme de L-H a été rapidement utilisé dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont « apparents ». Ils servent à décrire la vitesse de dégradation, et peuvent être utilisés pour optimiser un réacteur, mais ils n'ont pas de réalité physique, et ne peuvent être utilisés pour identifier les réactions de surface.

Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur [97]. Dans ces conditions, deux situations extrêmes sont définies pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur : (i) le substrat et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur et (ii) le réactant et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes sites actifs du catalyseur.

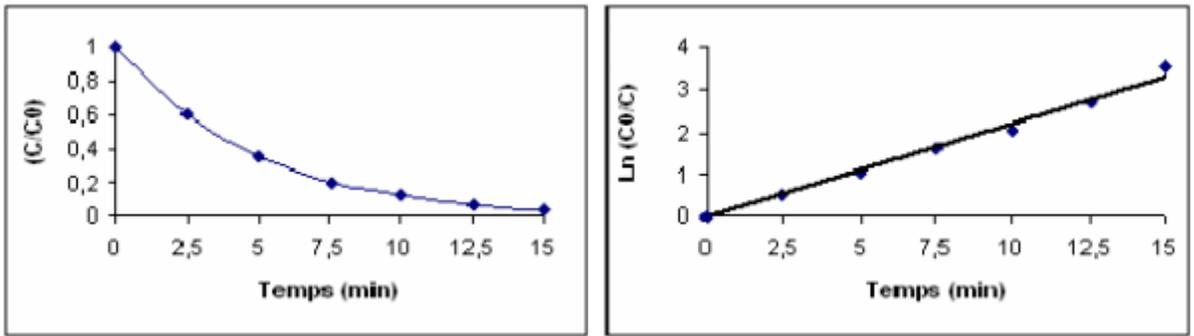


Figure (3-10) : Exemple de courbes types pour les cinétique de photodégradation [89].

En accord avec le modèle de L-H, la vitesse de réaction ( $r$ ) est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le substrat ( $\theta_x$ ). L'expression obtenue est la suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C + K_s C_s} \quad (24)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (25)$$

- Où  $k_r$  est la constante de vitesse de la réaction ;  
 $K$  est la constante d'adsorption du réactant ;  
 $C$  est la concentration au temps  $t$  ;  
 $K_s$  est la constante d'adsorption du solvant ;  
 $C_s$  la concentration en solvant (dans l'eau  $C_s \approx 55,5$  M).

Comme  $C_s \gg C$  et  $C_s$  pratiquement constante, la partie recouverte par l'eau est toujours identique. En intégrant l'équation précédente, on obtient :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K}{1 + K_s C_s} (C_0 - C) = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} t \quad (26)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r K t \quad (27)$$

Quand  $C_0$  (la concentration initiale) est très faible, l'équation peut être réduite en une équation de cinétique de premier ordre :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r t \quad (28)$$

Ainsi, si  $\ln(C_0/C)$  est tracé en fonction du temps (ou de l'énergie accumulée), une droite est obtenue ; elle permet de déterminer la constante de vitesse apparente (figure 3-10). De même, aux fortes concentrations, les équations peuvent être simplifiées pour s'adapter à l'ordre zéro. L'équation devient alors  $(C_0 - C) = k_r t$ .

Les équations (31) et (32) sont obtenues à partir des équations (26) et (27) où la concentration est la moitié de la concentration initiale ( $C/C_0 = 0,5$ ) :

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}(2)(1 + K_r C_s)}{k_r K} + \frac{0,5C_0}{k_r} \quad (29)$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}(2)}{k_r K} + \frac{0,5C_0}{k_r} \quad (30)$$

La photodécomposition conduit à des intermédiaires qui peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur. La concentration de ces intermédiaires varie en fonction de leur vitesse de minéralisation. L'équation (24) devient alors :

$$r = \frac{k_r K C}{1 + K C + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad (31)$$

Où  $i$  est le nombre d'intermédiaires formés durant la dégradation (le solvant est inclus dans la somme). La détermination des vitesses de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres sur ces cinétiques sont importantes pour la conception et l'optimisation de systèmes industriels. Les constantes de vitesse de réaction de L-H, sont utilisées pour comparer les vitesses de réaction sous différentes conditions expérimentales. Une fois que les constantes  $k_r$  et  $K$  ont été évalués, la disparition du réactant peut être estimée si tous les facteurs restent constants. Ainsi, une série de tests à différentes concentrations en substrat a été nécessaire pour démontrer que les résultats expérimentaux peuvent être ajustés avec ce modèle. La gamme de concentrations a été bien large pour permettre la linéarisation de L-H. Ainsi, il est possible de déterminer la vitesse initiale aux faibles concentrations jusqu'à la limite où la relation entre la vitesse initiale et la concentration initiale reste constante.

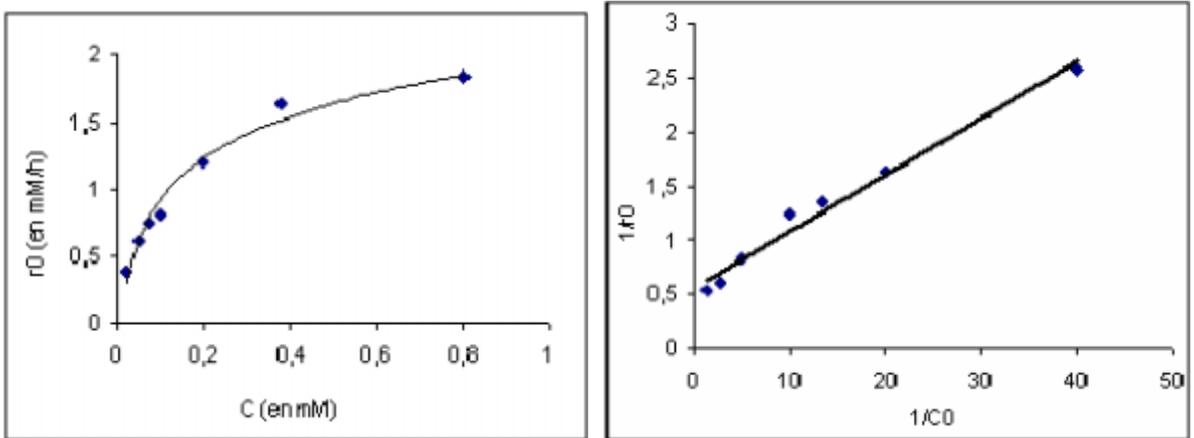


Figure (3-11) : Exemple de cinétique de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant [89].

La figure (3-11) représente la vitesse initiale calculée en fonction de la concentration en polluant. De 0 à 0,4 mM de substrat, la vitesse initiale est croissante. Après 0,4 mM, la saturation du catalyseur se produit et la vitesse de réaction devient constante. La constante peut être calculée en utilisant le modèle de L-H :

$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0} \Rightarrow \frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (32)$$

Pour connaître  $k_r$  et  $K$ , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations  $C_0$ . Si l'énergie accumulée est utilisée, l'équation 34 permet d'obtenir les constantes de la cinétique.

### 3-2-5-5- Conclusion

La photocatalyse hétérogène par le  $TiO_2$  est influencée par un grand nombre de facteurs. Ainsi, pour obtenir une bonne activité photocatalytique il est nécessaire de travailler dans les conditions suivantes :

1. en présence d'accepteurs d'électrons tels que  $O_2$  ou  $H_2O_2$  pour diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. La recombinaison des charges est également diminuée en présence d'ions métalliques en solution.
2. être en milieu acide ou basique pour que le  $TiO_2$  ait une charge de surface (en fonction du polluant à détruire). Cette charge permet d'augmenter et aussi de diminuer l'adsorption des polluants sur le catalyseur.
3. la concentration en catalyseur doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluants mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement.

**II-1- Introduction**

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

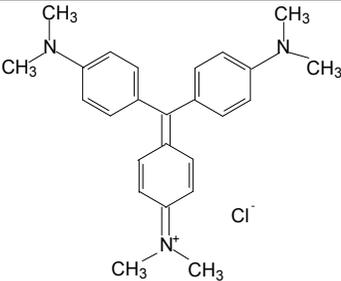
**II-2- Caractéristiques physico-chimiques du cristal violet**

Le choix du colorant étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure: cationique.
- Tension de vapeur: faible

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

Tableau (II-1) : Caractéristiques physico-chimiques du Cristal violet.

Nom Usuel	Cristal violet
Structure	
Masse Molaire	407.99 g.mol <sup>-1</sup>
Solubilité dans l'eau	Elevée
Utilité	- textile -colorant en bactériologie
Tension de vapeur	Faible

**II-3- Réactifs utilisés**

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

- Cristal violet .....  $C_{25}H_{30}N_3^+, Cl^-$
- Peroxyde d'hydrogène non stabilisé .....  $H_2O_2$  (30%)
- Acide nitrique concentré .....  $HNO_3$  (65%)
- Chlorure de sodium .....  $NaCl$
- Sulfate de sodium .....  $Na_2SO_4$
- Ethanol .....  $C_2H_5OH$  (99%)
- Hydroxyde de sodium .....  $NaOH$
- Persulfate de potassium .....  $K_2S_2O_8$
- Sel de Mohr .....  $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$
- Acide chloridrique .....  $HCl$
- Acide citrique .....  $C_6H_7O_8, H_2O$
- Hydrogénophosphate de di-sodium .....  $Na_2HPO_4$
- Di hydrogénophosphate de potassium .....  $KH_2PO_4$
- Chlorure de potassium .....  $KCl$
- Acide borique .....  $H_3BO_3$
- Bioxyde de titane .....  $TiO_2$

**II-4- Dispositif d'irradiation****II-4-1- Photolyse et procédés d'oxydation avancés**

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-Lampe30W.

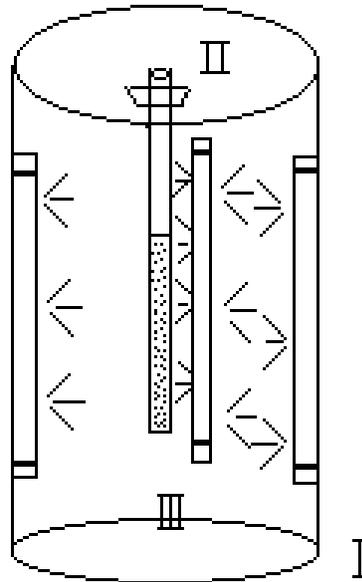


Figure II- 1 : Dispositif d'irradiation à 254 nm

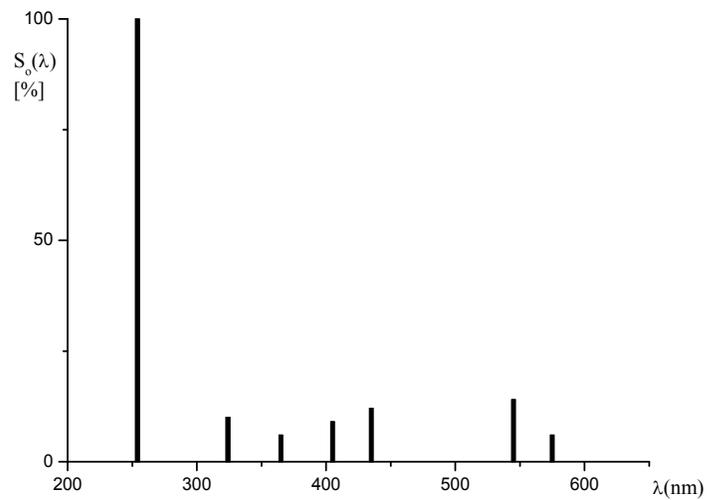
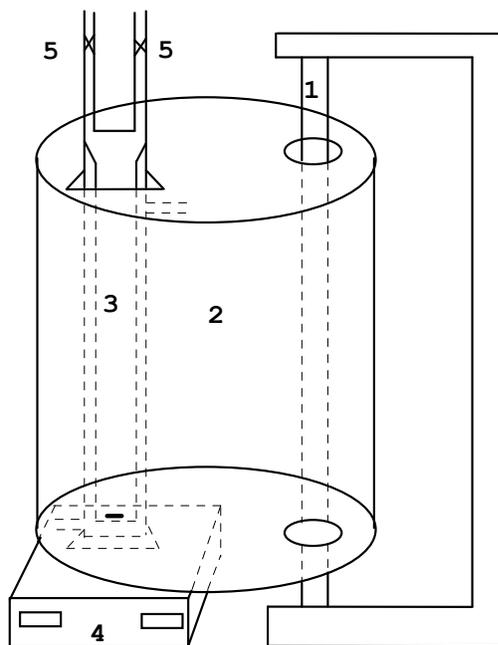


Figure II-2 : Spectre d'émission de la lampe germicide 30 w.

**II-4-2- Photocatalyse****❖ Irradiation polychromatique à 365 nm :**

Ce système d'irradiation, utilisé lors de la photocatalyse, est constitué d'un tube fluorescent « Philips TLAD 15 W/05 » placé à l'endroit de l'un des axes focaux d'un cylindre métallique à base elliptique (figure II-3). Le spectre d'émission de cette lampe, présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande de 50 nm à mi-hauteur (figure II-4).

Le réacteur en pyrex à double enveloppe, permettant une circulation d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. Nous avons donc travaillé avec un réacteur dont le volume est supérieur au volume de la solution irradiée. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.



- 1- Lampe
- 2- Cylindre à base elliptique
- 3- Réacteur en Pyrex (d'environ 40 ml de volume)
- 4- Agitateur
- 5- Robinet de remplissage

Figure II-3 : Dispositif d'irradiation à 365 nm

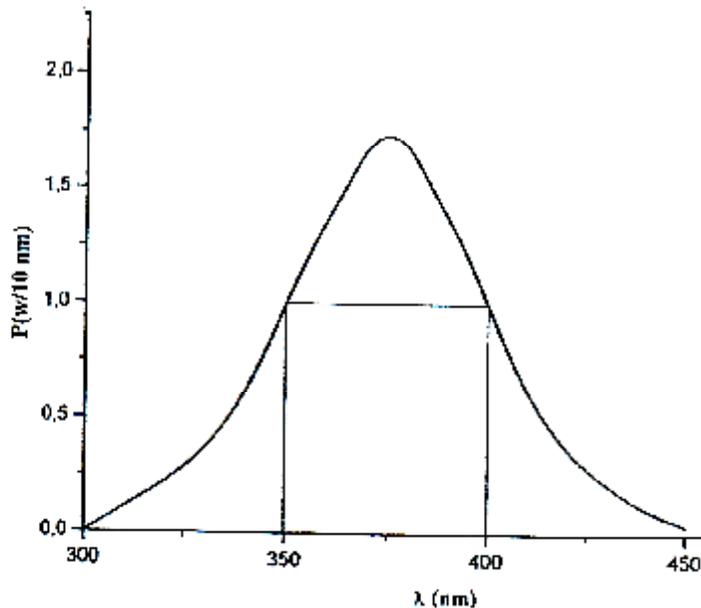


Figure II-4 : Spectre d'émission de la lampe à 365nm.

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

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

Les solutions mères en Cristal violet (10 ppm) ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau bidistillée à l'obscurité et sous agitation magnétique pour faciliter la dissolution. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage de colorant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles pour les deux techniques expérimentales.

### ***II-5-2- Démarche expérimentale***

En photolyse, pour les procédés d'oxydation avancés en phase homogène, le mode opératoire est simple et comporte les étapes suivantes :

- L'introduction des solutions du colorant dans le réacteur (80 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.

En photocatalyse, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation des solutions en colorants.
- l'introduction du catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) dans le réacteur.
- L'agitation de la suspension pendant 30 minutes à l'obscurité pour atteindre l'équilibre du colorant sur le  $\text{TiO}_2$ .
- Les prélèvements effectués aux temps de réactions voulus à l'aide de seringues munies de filtres Millipore (0,45 mm) qui permettent la séparation des phases solides et liquides.
- L'analyse du filtrat pour spectrophotomètre UV/ visible.

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

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

#### ***II-6-1- pH métrie***

Les mesures du pH (plus précisément les ajustements) des différentes solutions du colorant, 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 (photolyse et photocatalyse), l'évolution spectrale et les mesures de la densité optique des solutions du colorant, à différents temps de réaction, ont été suivies par spectrophotométrie. Le spectrophotomètre utilisé est de type " Helios  $\alpha$ -Unicam Spectronic".

### ***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). Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé la voie chimique.

#### ***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, alors, par application de la loi de BEER-LAMBERT, on peut écrire :

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-D})$$

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

$I_0$  : 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 :

$$I_a = I_0 \text{ d'où } I_0 = \frac{\Delta n}{\phi \cdot t}$$

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'actinomètre établie par BRAUN [98] est reportée dans le tableau (II-1), suivant le domaine de longueurs d'onde utilisé.

Tableau (II-1) : Rendement quantique des actinomètre chimiques en phase liquide d'après BRAUN [98]

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

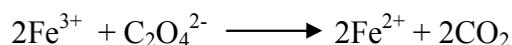
#### ***II-7-1-1- Actinométrie au Ferrioxalate de potassium***

La photolyse des composés dépend de la quantité de photons émis par la lampe utilisée. La détermination du flux photonique est donc un paramètre important, pour l'étude ultérieure du devenir de notre substrat. Pour cela, la mesure du flux photonique incident de la lampe émettant à 254nm, a été réalisée par actinométrie chimique en utilisant le système de Ferrioxalate de potassium ( $\Phi_{\text{act}, 254} = 1,25$ ) et d'un réacteur en quartz.

La solution actinométrique a été préparée en dissolvant 0.393g de Ferrioxalate de potassium  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dans 80 ml (capacité du réacteur) d'eau bidistillée contenant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, la solution obtenue est conservée à l'abri de la lumière.

##### ***a) Photolyse de l'actinomètre :***

L'irradiation de la solution actinométrique conduit à la réduction des ions ferriques en ions ferreux selon la réaction suivante :



La solution actinométrique ( $10^{-2}$  M de ferrioxalate de potassium) a été irradiée à 254nm pendant 15 minutes. Un prélèvement de 1 ml est effectué toutes les 5min et mélangé à 5 ml d'une solution tampon pH = 4,5 (0,1, 300ml de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  molaire et 180ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  normal dissous dans 500ml d'eau bidistillée), 5 ml de phénanthroline (1g/l) et ajusté à 50 ml avec de l'eau bidistillée. Cette solution, est agitée dans le noir pendant 30 min. Les ions ferreux formés lors de la photolyse sont alors complexés par 1,10-phénanthroline monohydrate, et le complexe formé peut être mis en évidence rapidement par un virage de la coloration de la solution du vert au rouge. Quantitativement, la solution est caractérisée par spectrophotométrie visible dans la région 450-550 nm qui correspond au domaine d'absorption du complexe « phénanthroline- $\text{Fe}^{2+}$  »; ce dernier ayant un maximum à 510 nm.

La concentration d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la solution est évaluée à partir de la courbe d'étalonnage suivant la démarche expérimentale précédente, en utilisant un sel de fer (II) qui  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La courbe obtenue est linéaire pour des concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  variant de 0 à  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M.

### ***b) Détermination du flux photonique incident***

Le flux photonique incident reçu par l'échantillon actinométrique, est proportionnel au nombre d'ions ferreux produits au cours de l'irradiation.

Le flux photonique incident  $I_{0,\lambda}$  est égale à :

$$I_{0,\lambda} = \frac{\Delta n}{\Phi_{Ac} \cdot t} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot V}{\Phi_{Ac} \cdot t} \text{ Einstein} \cdot \text{S}^{-1}$$

La concentration d'ions ferreux libérés par photolyse du Ferrioxalate de potassium se calcule par l'équation suivante :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{V_3 \cdot \Delta D_{510}}{V_2 \cdot l \cdot \epsilon_{510}}$$

D'où

$$I_{0,\lambda} = \frac{V_3}{V_2 \cdot l \cdot \epsilon_{510}} \cdot \frac{V}{\Phi_{Ac}} \cdot \frac{\Delta D_{510}}{t}$$

Avec :

T : Temps d'irradiation

V : Volume de la solution irradiée (0,08 l)

$V_2$  : Volume du prélèvement (0,001l)

$V_3$  : Volume de la fiole utilisée lors du dosage de  $\text{Fe}^{2+}$  (0,05 l)

$l$  : Trajet optique parcouru par le faisceau à travers la cellule spectrométrique (1 cm)

$\varepsilon_{510}$  : Coefficient d'extinction molaire du complexe  $\text{Fe}^{2+}$ - phénantroline

$\Phi_{Ac}$  : Rendement quantique de l'actinomètre à  $\lambda = 254\text{nm}$  (1,25)

$\Delta D_{510}$  : Différence entre la densité optique au temps  $t$  et celle au temps  $t = 0$

La courbe  $\Delta D_{510}$  permet d'obtenir le terme  $\frac{\Delta D_{510}}{t}$  correspondant à la pente de la droite obtenu

Expérimentalement on a trouvé  $\varepsilon_{510} = 11208 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , et  $\frac{\Delta D_{510}}{t} = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$ , d'où un flux

photonique incident [99]:

$$I_{0,254} = 1,66 \cdot 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{S}^{-1}$$

### III-1- Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de la photodégradation d'un colorant cationique, le Cristal violet, dans un milieu homogènes (photolyse directe UV à 254 nm et 365 nm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et enfin Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) et dans un milieu hétérogène [la dégradation photocatalytique en présence de TiO<sub>2</sub> à 365 nm].

L'influence de nombreux facteurs tels que, la concentration initiale de polluants, le pH, les alcools, l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et les sels inorganiques dans les deux milieux a été examinée.

### III-2- Etude spectrale du Cristal violet, du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et du persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)

#### III-2-1- Spectre UV/Visible du CV

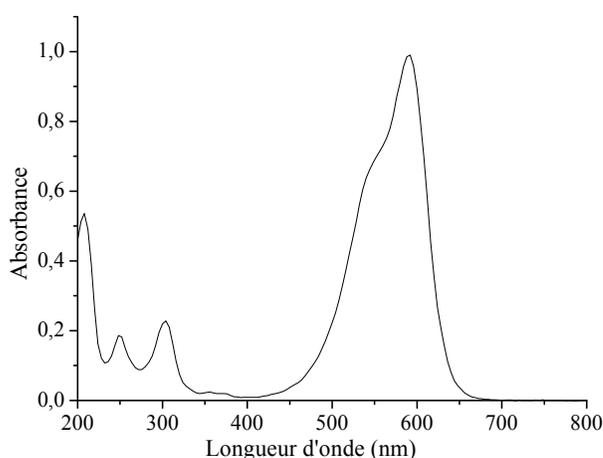


Figure III-1 : Spectre UV/Visible du Cristal violet (10<sup>-5</sup> M, pH= 6. 8)

Le spectre UV/Visible du Cristal violet à pH naturel (6.8) et en milieu dilué 10<sup>-5</sup>M, montre qu'il est constitué de 3 bandes d'intensité variables et localisées respectivement à 248 nm ( $\epsilon= 18700 \text{ l. mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ ), 304 nm ( $\epsilon= 23000 \text{ l.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ ) et 592 nm ( $\epsilon=101270 \text{ l.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ ).

Le pH a influé le comportement du Cristal violet en milieu acide (pH=3), où nous avons observé un changement de couleur de la solution, virant du violet au bleu violacé. Dans ces conditions, nous avons constaté un élargissement de la bande la plus intense ( $\lambda=592\text{nm}$ ) et une diminution relativement importante du coefficient d'absorption. ( $\epsilon=92000 \text{ l. mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ ). Par

contre, en milieu basique (pH=9), nous n'avons observé aucun changement sur la couleur ou les positions des bandes.

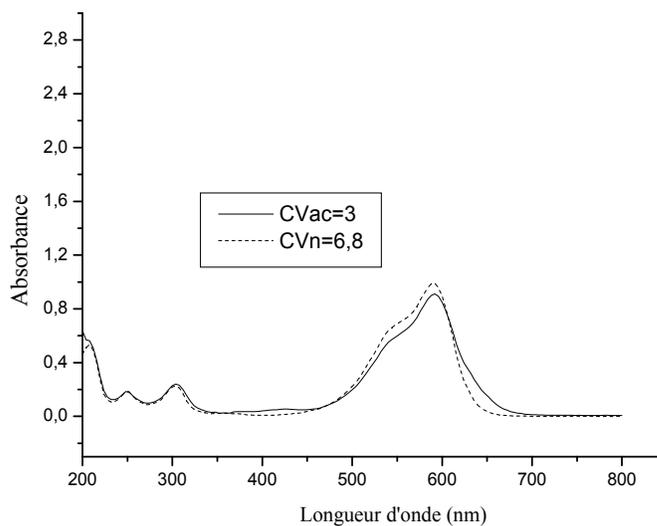


Figure III-2 : Spectre UV/Visible du CV à pH acide et basique

A 254nm, la longueur d'onde d'émission de la lampe, la valeur du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  est de l'ordre de  $12\,800\text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

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

Les deux spectres du peroxyde d'hydrogène et du persulfate, nous montrent, clairement, que ces deux produits absorbent dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 300 nm, et en particulier à 254 nm.

A cette longueur d'onde, nous pouvons déduire le coefficient d'absorption du peroxyde d'hydrogène et du persulfate à pH libre qui sont respectivement de l'ordre de  $18,8\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  et de  $46,2\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ .

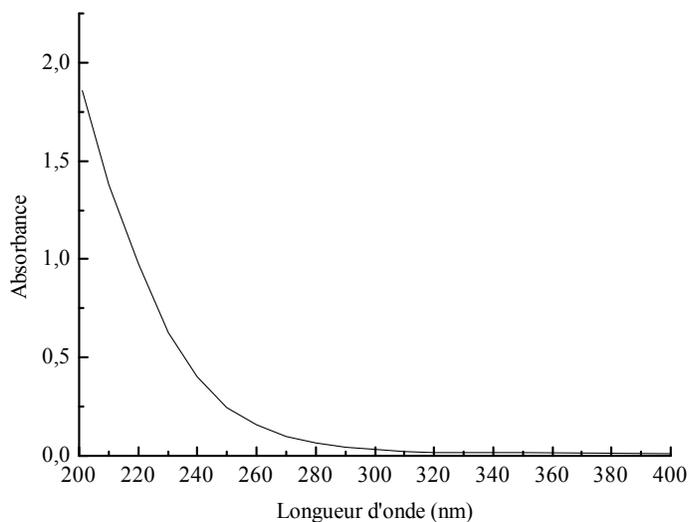


Figure II-3 : Spectre du peroxyde d'hydrogène ( $10^{-3}M$ ) à pH libre

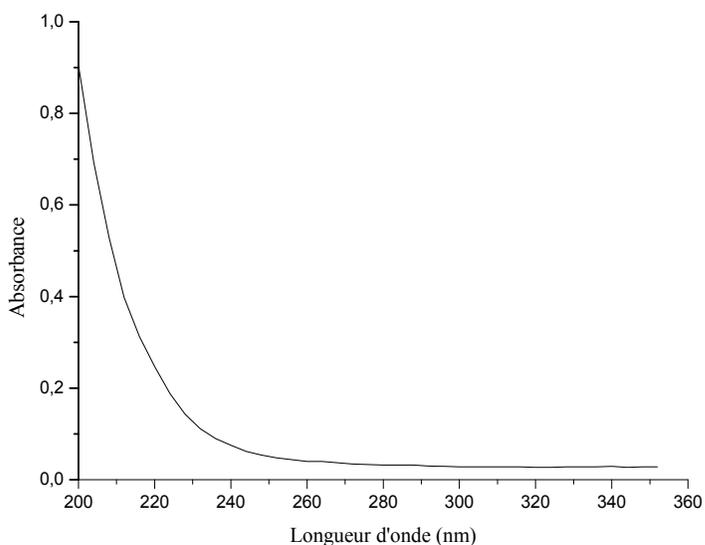


Figure II-4 : Spectre du persulfate de potassium ( $10^{-3}M$ ) à pH libre

### ***III-3- Etude photochimique du Cristal violet en milieu homogène et en milieu hétérogène***

#### ***III-3-1- Milieu homogène***

##### ***III-3-1-1- Photolyse directe du CV à 254 nm***

###### ***3-1-1-1-Influence de la concentration initiale du CV***

Les expériences de photolyse directe UV du Cristal violet à 254 nm, ont été effectuées en réacteur statique tubulaire, sans agitation, et sous éclairage externe par une lampe germicide, émettant un flux photonique incident ( $I_0=1,66 \cdot 10^{-7}$  Einstein.S<sup>-1</sup>). L'examen de la figure (III.5), montre l'évolution cinétique du processus de décoloration du colorant, pour différentes concentrations en fonction du temps d'irradiation. Les résultats obtenus permettent de déduire que celui-ci devient très difficilement photolysable, lorsque les doses en substrat augmentent.

En effet, le pourcentage de décoloration de la solution du Cristal violet augmente lorsque la concentration initiale de ce dernier diminue. Après 7 heures d'irradiation, nous avons obtenus des abattements de l'ordre de 80% (1ppm), de 72.8% (2ppm), 68.31% (3ppm), 53% (4ppm), et enfin de 36.94% (5ppm).

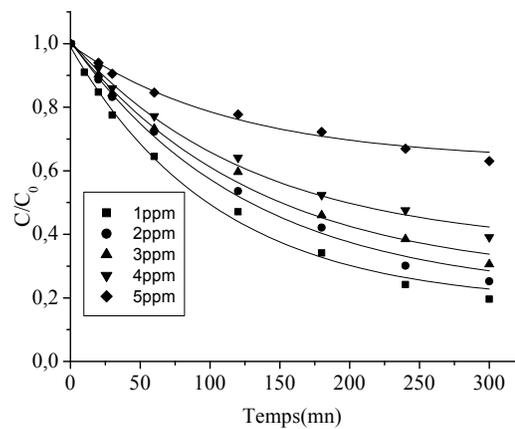


Figure III-5: Photolyse du cristal violet à 254 nm  
Evolution de la concentration du cristal violet en fonction du temps

De la même façon, les vitesses initiales varient également dans le sens inverse de la dose en colorant. Elles sont pratiquement égales à ( $0,67 \cdot 10^{-2}$  mg l<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>) pour 5ppm, à ( $1,06 \cdot 10^{-2}$  mg l<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) pour 4ppm, à ( $1,43 \cdot 10^{-2}$  mg l<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>) pour 3ppm, à ( $1,67 \cdot 10^{-2}$  mg l<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>) pour 2ppm et enfin à ( $1,72 \cdot 10^{-2}$  mg l<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>) pour 1ppm. (Figure III.-5).

Lorsque la concentration varie particulièrement entre 1ppm et 3ppm, on observe que les valeurs des paramètres telles que :  $t_{50\%}$ ,  $t_{60\%}$ , et  $t_{70\%}$  augmentent sensiblement. Ces temps deviennent très longs pour les concentrations les plus élevées (tableau III-1).

Tableau (III.1) : Valeurs de paramètres caractérisant le processus de décoloration du colorant à différentes concentrations

[Substrat] ppm	$t_{50\%}$ minutes	$t_{60\%}$ minutes	$T_{70\%}$ minutes
----------------	--------------------	--------------------	--------------------

1	98.25	138.62	202.03
2	129.65	181.83	283.13
3	152.32	222.81	Non atteint
4	198.54	Non atteint	Non atteint
5	Non atteint	Non atteint	Non atteint

Une étude cinétique montre que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1 (figure III.6), ces constantes cinétiques apparentes sont reportées dans le tableau (III.2)

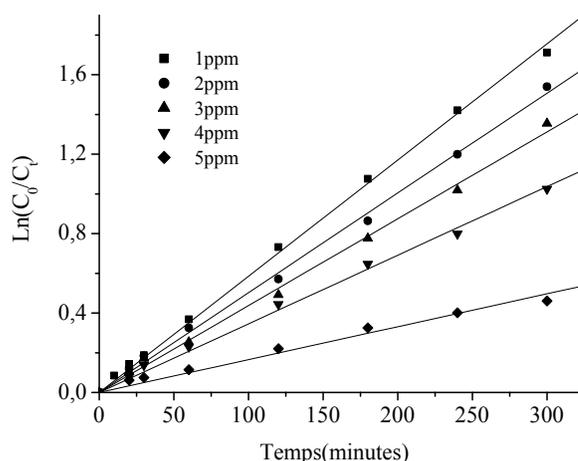


Figure III-6 : Etude cinétique du processus de décoloration du cristal violet par photolyse

Tableau (III.2) : Constantes cinétiques apparentes du CV obtenues par photolyse directe UV à (254nm)

Concentration du colorant (ppm)	Constante apparente (mn <sup>-1</sup> )	Coefficient de corrélation (R)
1	$5.85 \cdot 10^{-2}$	0,99955
2	$5.02 \cdot 10^{-2}$	0,99872
3	$4.37 \cdot 10^{-2}$	0,99822
4	$3.46 \cdot 10^{-2}$	0,99872
5	$1.66 \cdot 10^{-2}$	0,99506

### 3.1.1.2. Influence de l'intensité lumineuse

Le dispositif expérimental consiste en un réacteur tubulaire composé de trois lampes symétrique, grâce auquel, nous avons étudié aisément l'effet de l'intensité d'émission sur la photolyse du Cristal violet (3ppm). Le procédé consiste en l'irradiation du colorant d'abord par une lampe, puis simultanément par 2 et 3 lampes. La figure (III.7) indique que les vitesses

initiales augmentent sensiblement lorsque l'intensité d'émission augmente et les temps correspondent à 50% et 60% de décoloration, diminuent lorsque cette intensité d'émission croît (tableau III-3).

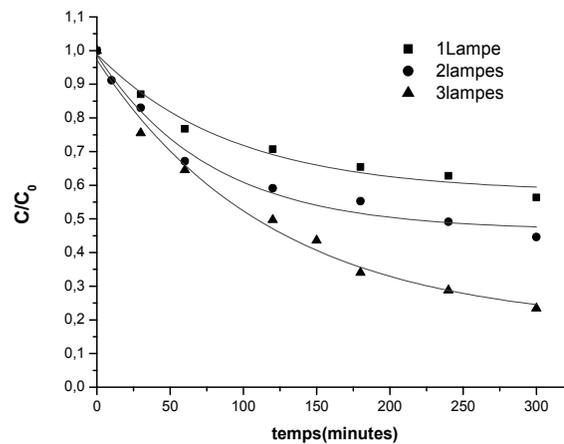


Figure III-7 : Photolyse du CV à 254nm

Influence de l'intensité lumineuse

Tableau III-3 : Influence de l'intensité lumineuse sur la photolyse du CV. Calcul des vitesses initiales et des temps correspondant à t<sub>50%</sub> et t<sub>60%</sub> de décoloration.

Paramètres	1 lampe	2 lampes	3 lampes
V <sub>0</sub> (initiale) (mg .l <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,67 10 <sup>-2</sup>	1,76 10 <sup>-2</sup>	2 10 <sup>-2</sup>
t <sub>50%</sub> (minutes)	152	149	120
t <sub>60%</sub> (minutes)	222,81	125	80

### III-3-1-2- Photolyse directe du CV à 365 nm (polychromatique)

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

Les expériences de photolyse directe UV à 365 nm ont été effectuées en réacteur statique à double enveloppe, avec agitation magnétique, en milieu dilué et en présence d'oxygène. Les résultats représentés en figure (III.8) montrent qu'à 365 nm, le processus de décoloration du Cristal violet est nettement ralenti, après 5 heures d'irradiation, nous avons obtenus des pourcentages de décoloration de l'ordre de : 43,46% (1ppm), 33,26% (2ppm), 30,53% (3ppm), 24,93% (4ppm) et 15,86% pour 5ppm.

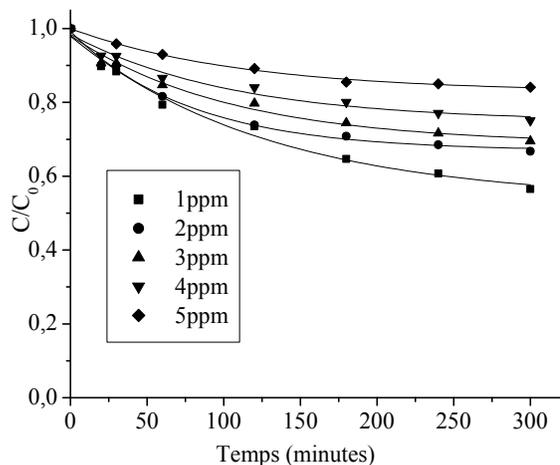


Figure III-8 : Photolyse du Cristal violet à 365nm  
Influence de la concentration du colorant

**3-1-2-2- Etude comparative de la photolyse du CV à 254 nm et 365 nm**

La figure (III.9) montre que le processus de décoloration à 365 nm pour nos conditions expérimentales a été plus lent que celui obtenu à 254 nm.

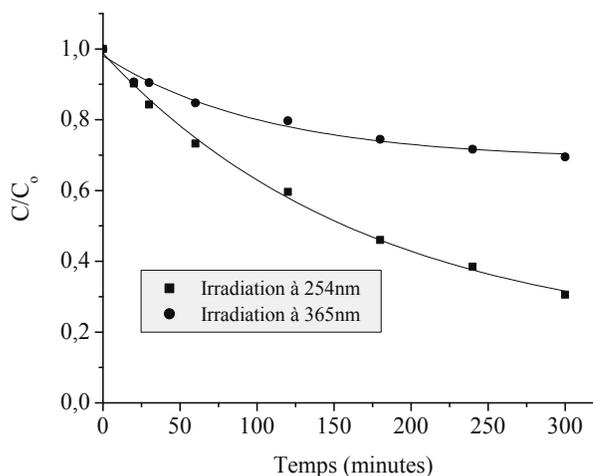


Figure III-9 : Etude comparative de la photolyse du Cristal violet (3ppm)  
à 254 et à 365 nm

Ce fait pourrait être attribué au flux photonique incident émis par cette source, plus énergétique comparativement à celui émis à 365 nm et au coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon_{254nm} > \epsilon_{365nm}$ ). La comparaison entre le processus de décoloration par photolyse directe à 365

et 254, permet de constater que les pourcentages de décoloration obtenus après 300 minutes d'irradiation, à 365 et 254 nm sont respectivement de 30.83% et 68.31%(figure III-9).

### III-3-1-3- Photooxydation par le procédé $H_2O_2/UV$ à 254 nm

#### 3-1-3-1- Etude thermique du mélange ( $H_2O_2$ -CV)

Avant de commencer l'étude du processus de décoloration du Cristal violet par  $H_2O_2/UV$ , il est nécessaire de vérifier les possibilités de réaction d'oxydation, pouvant se produire entre le colorant et le peroxyde d'hydrogène, en l'absence de rayonnement UV à 254 nm.

Nous avons préparé différentes solutions contenant une concentration fixe (3ppm) de colorant et des concentrations variables ( $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-1}M$ ) en  $H_2O_2$ . L'évolution thermique du mélange colorant (3ppm) et  $H_2O_2$  ( $10^{-3}M$ ), a été suivie au cours du temps par un balayage spectroscopiques, dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm. Les résultats reportés en figure (III.10), montrent que le spectre de notre substrat n'a subi aucune variation ; principalement sur le plan structural, où nous n'avons observé aucune apparition de nouvelles bandes (donc pas de formation de nouveaux produits).

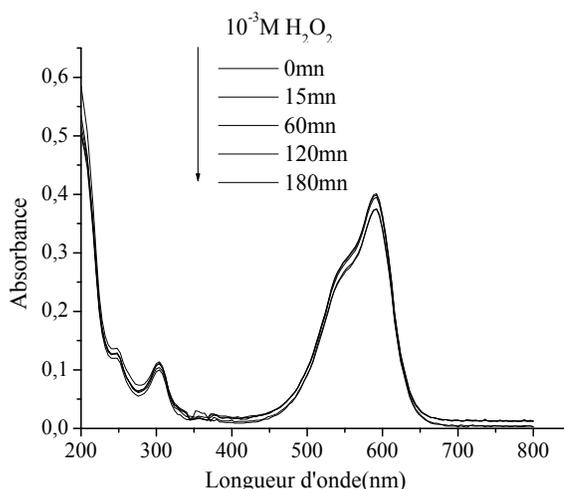


Figure III-10 : Evolution thermique du mélange : Cristal violet (3ppm)- $H_2O_2$  ( $10^{-3} M$ )

Cependant, pour des concentrations plus élevées en  $H_2O_2$  ( $10^{-2}$  et  $10^{-1}M$ ), nous avons remarqué d'une part, un changement sur le spectre global des deux mélanges, notamment, dans la zone comprise entre 200 et 350 nm, marquée par la disparition des bandes situées à 254 et 300 nm. D'autre part, nous avons remarqué une diminution sensible de l'absorbance de la bande la plus intense ( $\lambda=592$  nm). Ces faits, peuvent donc être attribués en premier lieu, à la somme des

deux spectres du colorant et du peroxyde d'hydrogène, et en second lieu, à une probable oxydation partielle du colorant pour les concentrations fortes en peroxyde d'hydrogène.

Sur la base de ces résultats, nous avons décidé d'orienter nos expériences sur la concentration en  $H_2O_2$  inférieurs à  $10^{-2}M$ , afin de bien montrer l'efficacité intrinsèque du procédé  $H_2O_2/UV$ . Un exemple d'évolution thermique du mélange : Cristal violet (3ppm). $H_2O_2$  ( $10^{-1}$  et  $10^{-2}M$ ) est montré en figure (III-11) et figure (III.12)

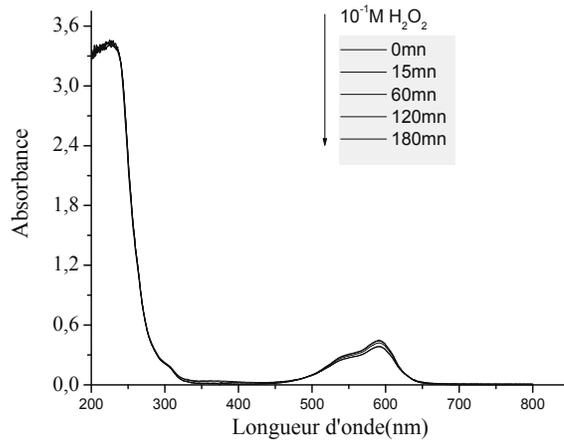


Figure III-11 : Evolution thermique du mélange : Cristal violet (3ppm)- $H_2O_2$  ( $10^{-1} M$ )

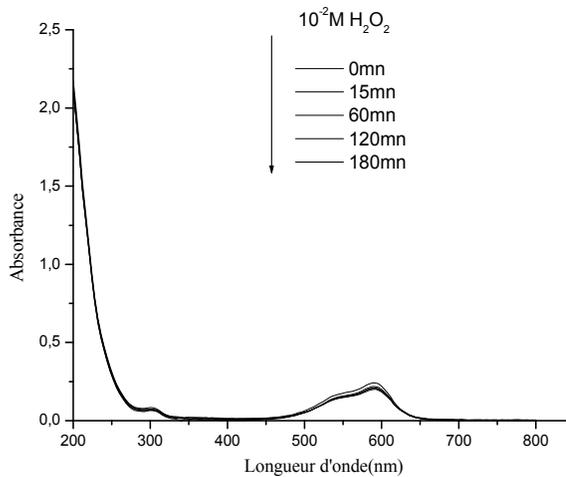


Figure III-12 : Evolution thermique du mélange : Cristal violet (3ppm)- $H_2O_2$  ( $10^{-2} M$ )

### 3-1-3-2- Etude photochimique du mélange (CV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

#### a) Evolution spectrale

La figure (III-13) décrit l'évolution spectrale d'une solution du Cristal violet (3ppm) lors de sa photooxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10<sup>-3</sup>M) à 254nm. Nous constatons que la décoloration est atteinte au bout de 35 minutes et elle est plus rapide que celle obtenue par photolyse directe à cette même longueur d'onde. Ce fait pourrait être attribué à la génération des radicaux OH<sup>•</sup> produits par la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, toujours à 254nm, ce qui a conduit à la disparition progressive de la bande la plus intense et de celle située entre 200 et 300 nm. Celles ci sont caractéristiques des transitions des cycles aromatiques π-π\* et n-π\*. Cependant, nous ne pouvons pas parler de minéralisation totale à ce stade, car si les composés aromatiques disparaissaient, les aliphatiques pourraient subsister dans le milieu.

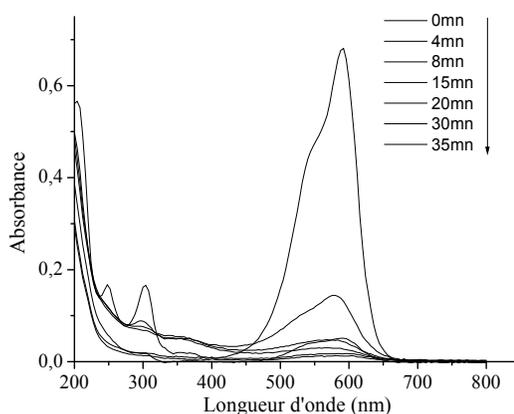
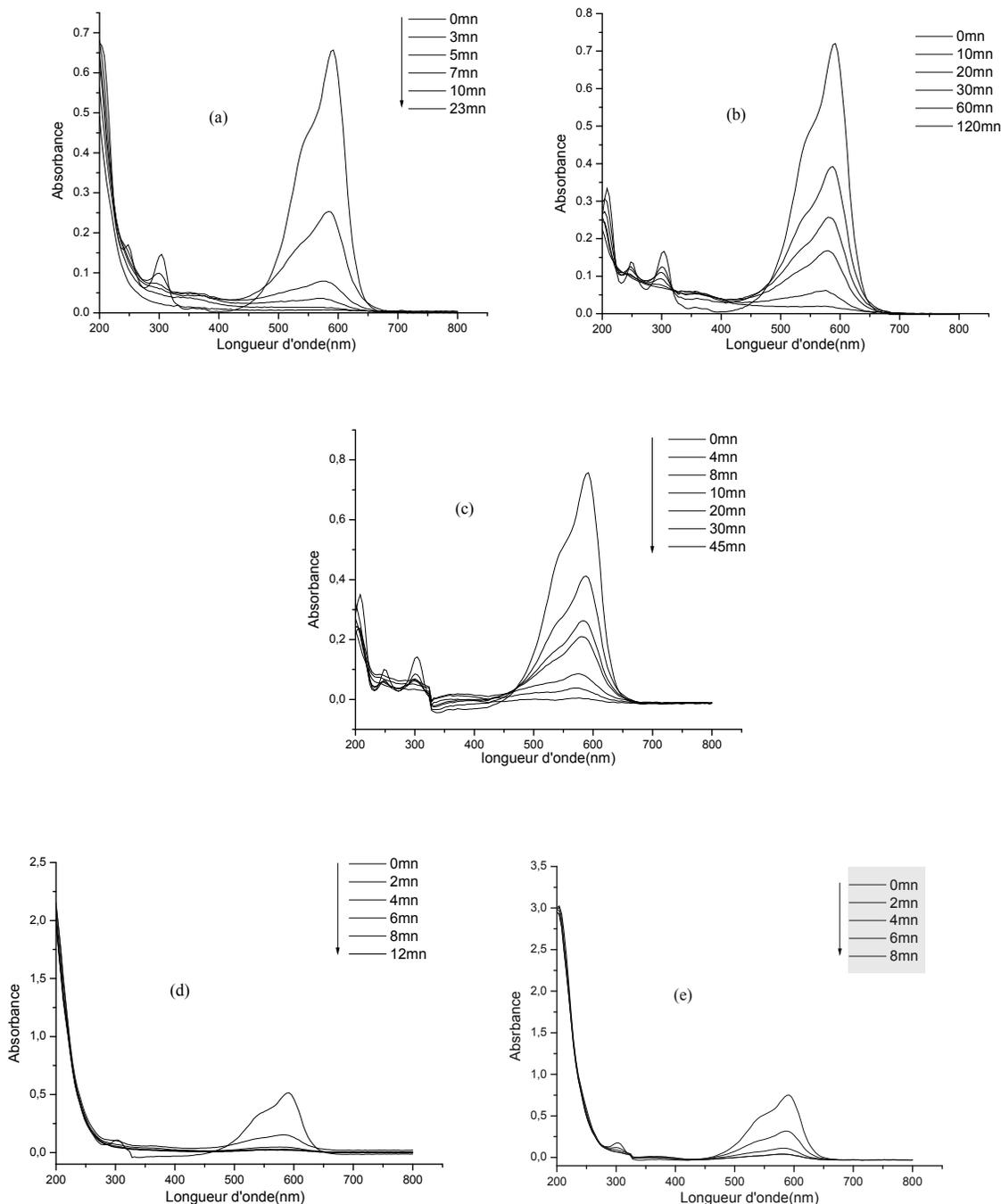


Figure III- 13: Evolution spectrale du processus de décoloration du Cristal violet (3ppm)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-3</sup>M) à 254nm

La figure (III-14) représente l'évolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du CV (3ppm) par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à différentes concentrations (10<sup>-4</sup>, 210<sup>-4</sup>, 210<sup>-3</sup>, 10<sup>-2</sup> et 210<sup>-2</sup>M).

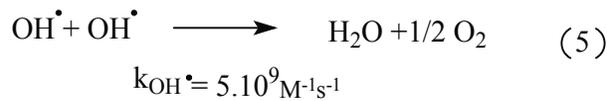
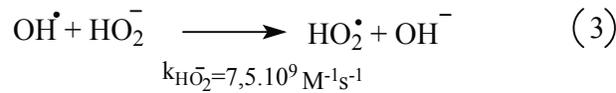
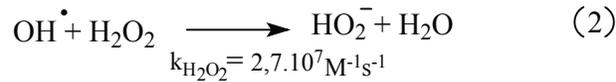


La figure (III-14) : l'évolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du CV (3ppm) par  $H_2O_2$  à différentes concentrations ; (a) :  $2 \cdot 10^{-3}$ , (b) :  $10^{-4}$ , (c) :  $2 \cdot 10^{-4}$ , (d) :  $10^{-2}$  et (e) :  $2 \cdot 10^{-2} M$ .

**a.a) Influence de la concentration en  $H_2O_2$**

La figure (III-15) montre que le processus de décoloration est fonction de la dose de  $H_2O_2$ . Si  $[H_2O_2]$  augmente, la vitesse de réaction  $V_0$  augmente en un temps relativement court (tels que

t50%, t90%, t100%). Ceci est dû à une plus forte participation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  existant dans le milieu réactionnel. Ces entités très réactives participent à la photodégradation du colorant par un processus radicalaire dont les étapes sont les suivantes :



La réaction (1) représente l'initiation. Les réactions (2) et (3) représentent la propagation et enfin les réactions (4) et (5) représentent la terminaison. Nous constatons également que les réactions (6) et (7) sont les réactions ultimes caractérisant l'oxydation par  $\text{OH}^\bullet$  du substrat et des sous produits.

Le terme final de tout ce processus devrait être la minéralisation laquelle sera caractérisée par la formation de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

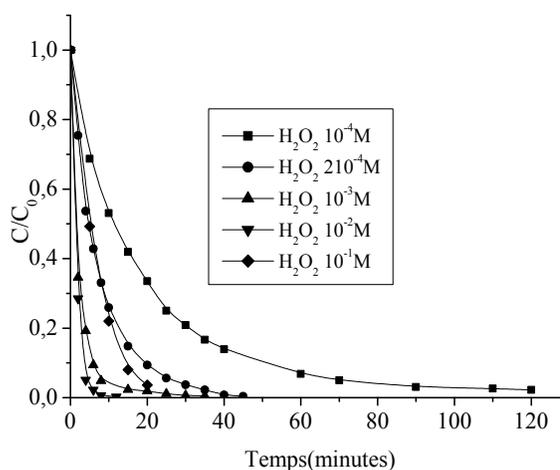


Figure III-15 : Processus de décoloration du cristal violet par  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Influence de La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$

Cependant, pour les concentrations plus élevées en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $10^{-1}\text{M}$ ), nous avons observé un accroissement de ces temps et une réduction des vitesses initiales ( $V_0$ ). Cette anomalie pourrait être attribuée à un effet de piégeage des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ce qui conduit donc, à optimiser son utilisation en tant que sensibilisateur. Les résultats sont résumés dans le tableau (III-4).

Tableau (III-4): Valeurs des paramètres  $t_{50\%}$   $t_{60\%}$   $t_{70\%}$  et ( $V_0$ ) caractérisant le processus de décoloration du colorant. Influence de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ M	$t_{50\%}$ minutes	$t_{90\%}$ minutes	$t_{100\%}$ minutes	$(V_0)$ $\text{mg.l}^{-1}\text{mn}^{-1}$
$10^{-4}$	11.57	51.25	>120	$5.03 \cdot 10^{-2}$
$2 \cdot 10^{-4}$	4.73	19.78	48.2	$9.63 \cdot 10^{-2}$
$10^{-3}$	1.66	14.65	35.12	$23.5 \cdot 10^{-2}$
$10^{-2}$	1.66	3.70	12.08	$\approx 23.5 \cdot 10^{-2}$
$10^{-1}$	4.73	14.65	$\approx 32$	$\approx 9.63 \cdot 10^{-2}$

Le processus de décoloration du Cristal violet par  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , est décrit correctement par une cinétique apparente d'ordre 1 (figure III-16) dont les constantes apparentes sont consignées dans le tableau III-5.

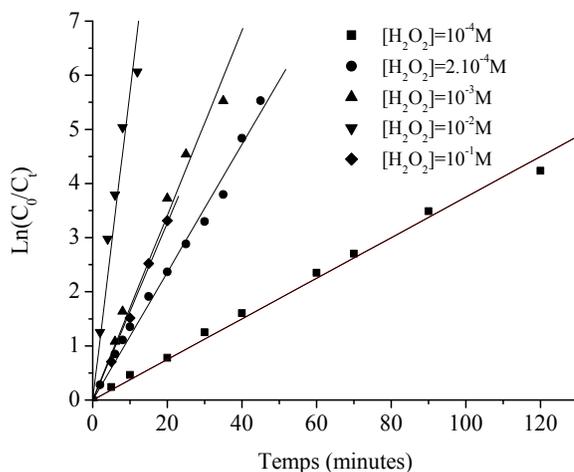


Figure III-16 : Etude cinétique du processus de décoloration du Cristal violet par  $H_2O_2/UV$  à 254 nm

Tableau (III-5) : Constantes cinétiques apparentes du Cristal violet photolyse directe UV à 254 nm

$[H_2O_2]_0$ M	Constante apparente ( $mn^{-1}$ )	Coefficient de corrélation (R)
$10^{-4}$	$3.74.10^{-2}$	0,99753
$2.10^{-4}$	$11.810^{-2}$	0,99555
$10^{-3}$	$17.05.10^{-2}$	0,99251
$10^{-2}$	$56.6.10^{-2}$	0,97837
$10^{-1}$	$16.6.10^{-2}$	0,99837

#### III-3-1-4- Phototransformation du Cristal Violet par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ à 254nm

Dans cette partie, nous exposons les résultats obtenus sur le plan thermique et photochimique pour le Cristal violet.

##### 3-1-4-1-Etude thermique du mélange ( $S_2O_8^{2-}$ - CV)

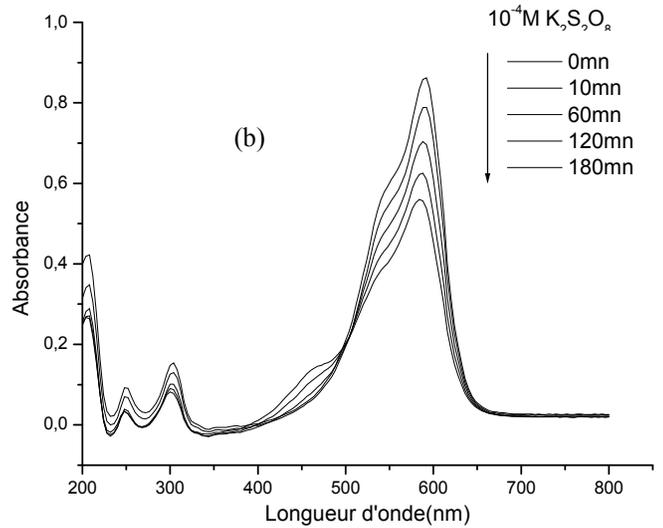
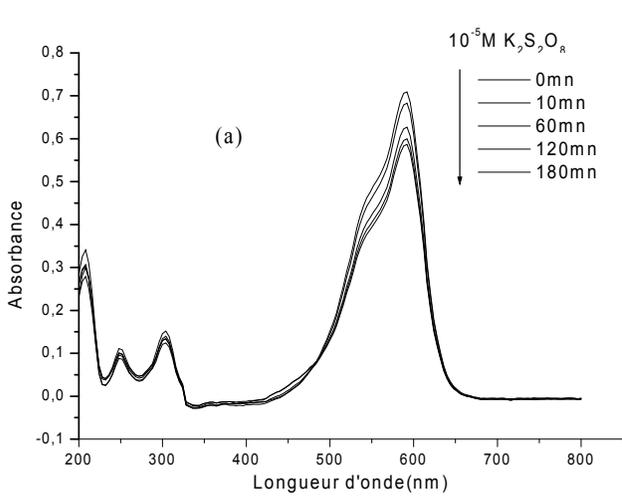
Comme avec le peroxyde d'hydrogène (En l'absence de rayonnement UV), nous avons mené des études thermiques de mélanges contenant le Cristal violet à des concentrations fixes de 3ppm, et du persulfate de potassium, à des concentrations variables,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $210^{-4}$  et  $10^{-3}M$ .

L'évolution thermique a été suivie par un balayage spectrophotométrique entre 200 et 800 nm et pour différents temps de réaction (figure(III-17)).

D'après les résultats, nous avons constaté une certaine sensibilité de ce colorant vis-à-vis au persulfate.

En effet, le processus de décoloration est significatif lorsque la concentration en persulfate est supérieure à  $10^{-5}M$ . Après 180mn d'irradiation, le taux de dégradation de ce colorant (figure III-17) en présence du persulfate, est de l'ordre de : 15,37% ( $10^{-5}M$ ), de 37.59% ( $10^{-4}M$ ), de 58.84% ( $2 \cdot 10^{-4}M$ ) et enfin, de 81.63% ( $10^{-3}M$ ) ; ce qui suggère ainsi, une possible transformation (élimination) du colorant par le biais d'interactions, entre ces deux réactifs.

De plus, nous avons observé pour ces concentrations, et au cours du même temps, des baisses de densités optiques plus importantes au niveau de la bande principale. Cette étude thermique, nous a permis de prendre en considération les doses de ce composé afin de faire apparaître l'efficacité propre du procédé  $S_2O_8^{2-}/UV$ .



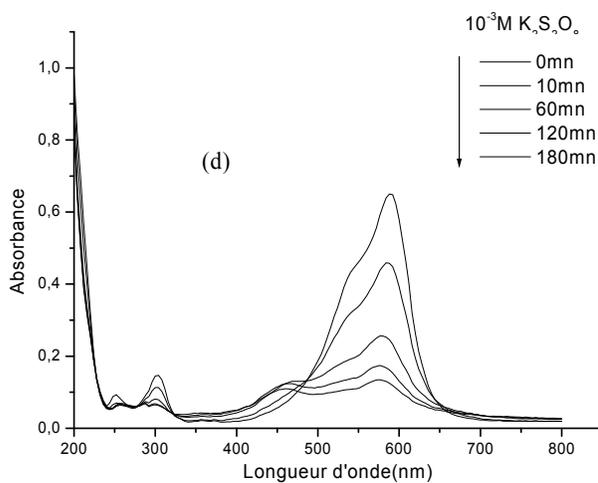
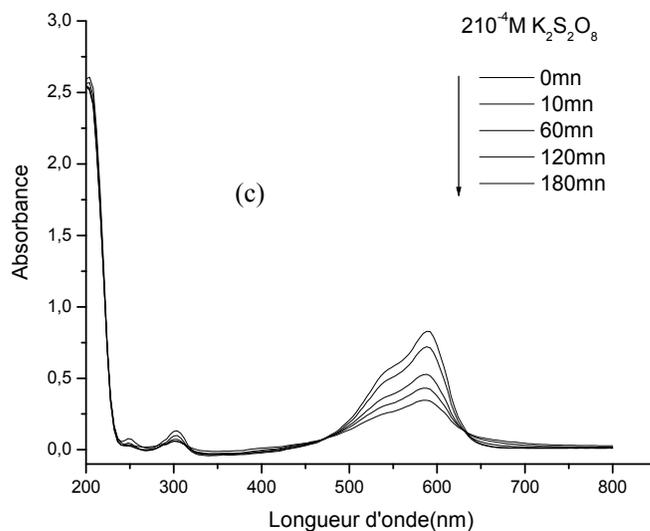


Figure (III-17) : Evolution spectrale du processus de décoloration du CV (3ppm) par  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  à différentes concentrations ; (a) :  $10^{-5}$ , (b) :  $10^{-4}$ , (c) :  $210^{-4}$  et (d) :  $10^{-3}$  M

### 3-1-4-2- Etude de la phototransformation du CV par $S_2O_8^{2-}/UV$

#### b) Influence de l'ajout du persulfate dans le processus de la décoloration

La photolyse de l'ion persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) à 254 nm conduit à la formation du radical  $SO_4^{\bullet-}$ . Le radical obtenu est un puissant oxydant ( $E^0_{SO_4^{\bullet-}/SO_4^{2-}} = 2,43$  Volt (ref)) qui présente une très large bande d'absorption entre 300 et 600 nm, avec un maximum au environs de 310 nm et un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de  $1300 \pm 300 M^{-1}cm^{-1}$ . Outre cela, le pKa de  $SO_4^{\bullet-}$ , indique ainsi que c'est la seule espèce qui est considérée.

Le processus de la photooxydation du substrat, procède selon un mécanisme radicalaire, caractérisé par les étapes classiques : l'initiation, la propagation, la terminaison et enfin l'extension de la propagation à l'oxydation proprement dite du substrat [100].



La figure (III-18) démontre l'efficacité de ce procédé dans le processus de décoloration de la solution du Cristal violet.

Les résultats obtenus ont montré que la vitesse d'élimination de ce composé a été plus rapide par  $S_2O_8^{2-}/UV$  que par photolyse directe UV. Cet état de fait est attribué à la participation des radicaux  $SO_4^{\bullet-}$  lesquels réagissent très rapidement ( $K_{SO_4^{\bullet-}}$  est de l'ordre de  $10^9 M^{-1}S^{-1}$ ).

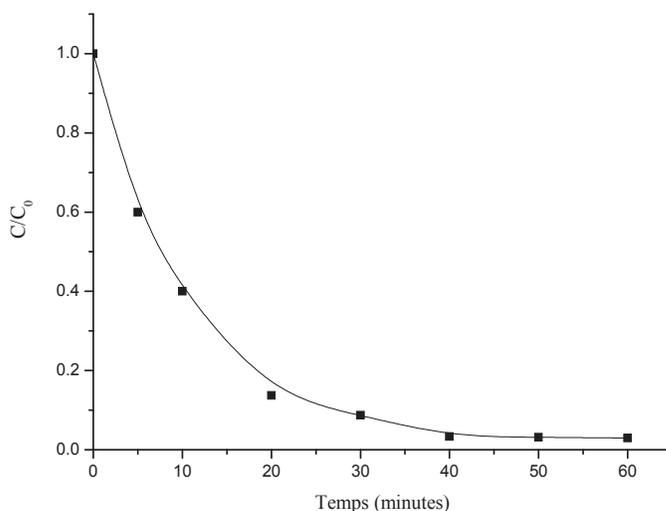


Figure III-18 : Processus de décoloration du CV en présence de  $S_2O_8^{2-}$  ( $10^{-5}M$ ) à 254nm

Nous constatons aussi que la décoloration dépend de la dose de persulfate utilisée (figure III-19), 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 592 nm, disparaissent au bout de 60 minutes pour la plus faible dose, soit  $10^{-5}M$  et au bout de 25 minutes pour la plus forte, soit  $10^{-3}M$ . Cette décoloration, pourrait être liée à la destruction progressive de la bande la plus intense, absorbant dans le visible du système conjugué, responsable de la couleur des transitions caractéristiques des cycles aromatiques qui constituent la molécule ( $\pi-\pi^*$  et  $\eta-\pi^*$ ).

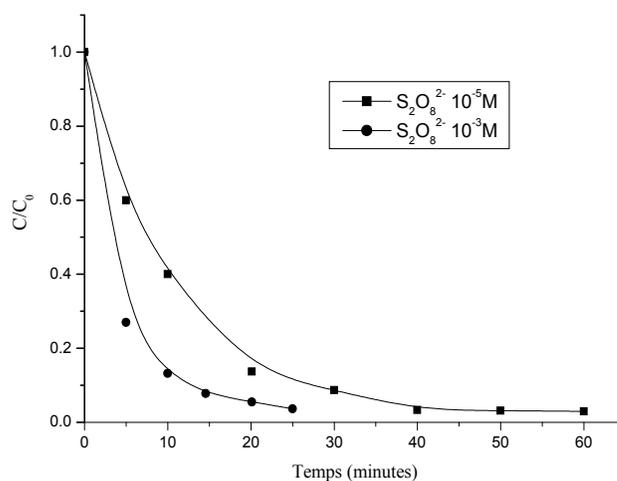


Figure III-19 : Processus de décoloration du CV par  $S_2O_8^{2-}$   
Influence de la concentration en  $S_2O_8^{2-}$

**bb) Etude comparative de la photooxydation du CV par les deux systèmes  $H_2O_2/UV$  et  $S_2O_8^{2-}/UV$**

A travers ces résultats, il apparaît clairement que les radicaux  $SO_4^{\bullet -}$  et  $OH^{\bullet}$  participent à l'oxydation du substrat. En comparant les résultats obtenus par  $H_2O_2/UV$  et  $S_2O_8^{2-}/UV$ , nous pouvons conclure à une efficacité légèrement supérieure du second système par rapport au premier, particulièrement, lorsque la concentration du réactant augmente (figure III-20).

Cependant, 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 III-6).

Tableau III-6 : Influence de  $H_2O_2$  et de  $S_2O_8^{2-}$  sur l'élimination complète des bandes d'absorption du Cristal violet (3ppm).

Système Oxydant	$10^{-5}$ M	$10^{-4}$ M	$2.10^{-4}$ M	$10^{-3}$ M
Temps (min) $H_2O_2/UV$	180	120	45	35
Temps (min) $S_2O_8^{2-}/UV$	60	40	-	25

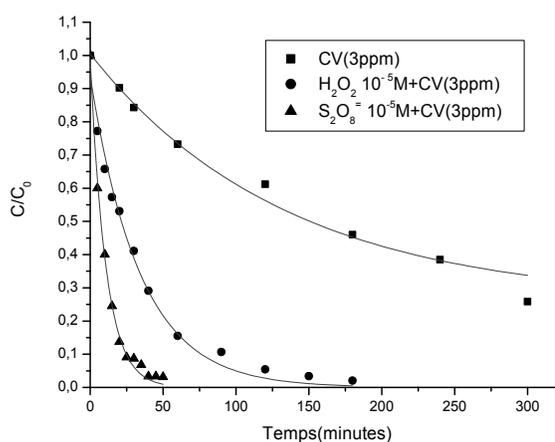


Figure (III-20) : Etude comparative de la photooxydation du CV par  $H_2O_2/UV$  et  $S_2O_8^{2-}/UV$  à 254nm

**III-3-1-5- La dégradation du CV par la réaction de Fenton et de Photo-Fenton à 254nm**

Les cinétiques de dégradation du Cristal violet, par deux procédés différents ont été déterminées :  $Fe^{2+}/H_2O_2$  (Fenton) et  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$  (254 nm) (Photo-Fenton).

Les résultats obtenus dans ce paragraphe, présentent également un intérêt dans le domaine du traitement des eaux usées.

**3-1-5-1-Oxydation par le réactif de Fenton (procédé  $Fe^{2+}/H_2O_2$ )**

L'oxydation du CV par le réactif de Fenton, a été réalisée à l'obscurité et pour les concentrations suivantes : CV (3ppm), fer (II)  $10^{-3}M$ , et en faisant varier celles du  $H_2O_2$  :  $210^{-4}$ ,  $510^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $210^{-3}$  et  $510^{-3}M$ , [le fer (II) étant libéré en solution par le sel de Mohr  $((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ ]. Il est à signaler que dans tous les cas, le pH est égal à 3 et que l'étude par ce procédé d'oxydation se fera en fonction des différents rapports :  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ .

**c) Influence du rapport  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$**

La figure (III-21) indique que plus de 75% du CV est dégradé après 90 minutes de contact avec le réactif de Fenton. Ce résultat démontre l'efficacité de ce procédé.

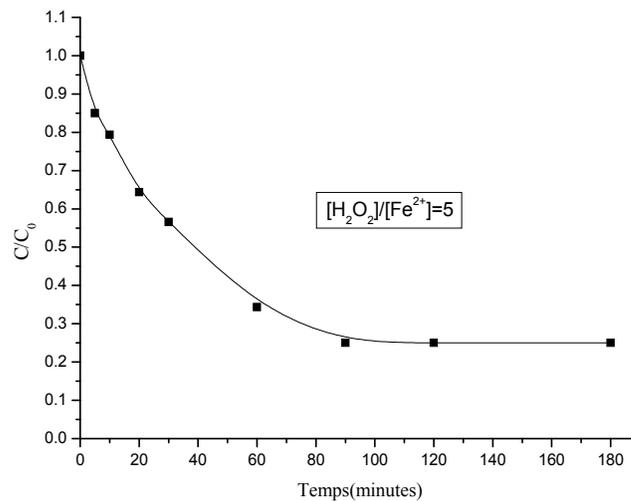


Figure III-21 : Cinétique de disparition du CV (3ppm) induite par le réactif de Fenton à

l'obscurité :  $[H_2O_2]_0 = 510^{-3} M$  ;  $[Fe^{+2}]_0 = 10^{-3} M$  ; pH = 3

Dans le but de déterminer la stœchiométrie convenable pour la dégradation du colorant, nous avons étudié l'oxydation de ce substrat à l'obscurité et pour différents rapports de  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$  (figure III-22).

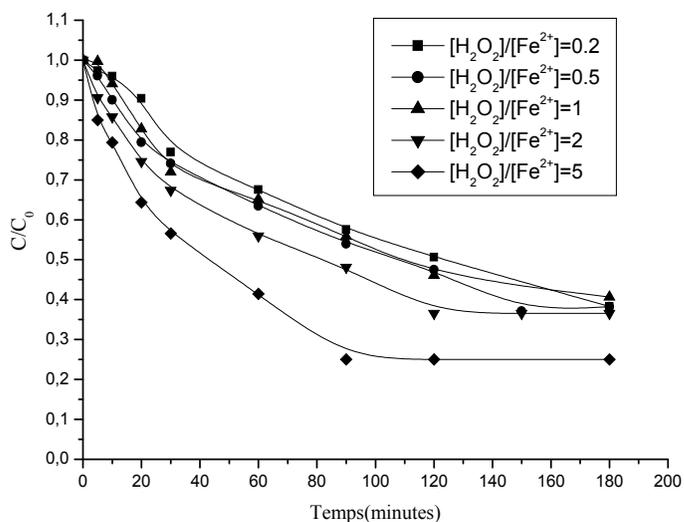


Figure III-22 : Influence du rapports  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$  sur la décoloration du CV par le réactif de Fenton en fonction du temps

D'après la figure (III-22), nous avons constaté que :

- L'oxydation du Cristal violet par le réactif de Fenton est rapide. Cela est dû à la forte réactivité des radicaux hydroxyle [47]
- Pour un rapport  $[H_2O_2] / Fe^{2+} = 5$ , la décoloration du Cristal violet est presque complète.

### 3-1-5-2- Oxydation par le réactif de Photo-Fenton (procédé $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ )

Bien que le réactif de Fenton soit un oxydant très performant, son pouvoir d'oxydation est renforcé par irradiation dans l'UV-visible. Le procédé associant le réactif de Fenton à la lumière ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ) est connu sous le nom de photo-Fenton. Cette observation a été largement confirmée pour le CV.

Comme le montre la figure (III-23) la décoloration du substrat est beaucoup plus rapide lorsque le mélange est exposé à la lumière ( $\lambda_{\text{irradiation}} = 254 \text{ nm}$ ) qu'en obscurité et où toutes les autres conditions expérimentales ont été identiques.

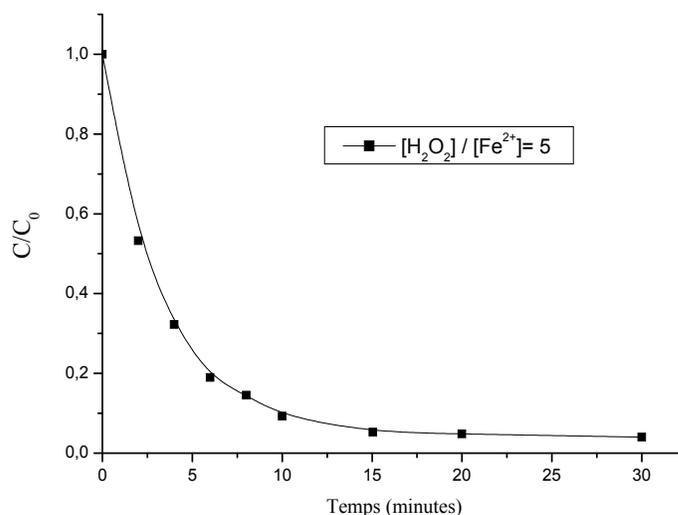


Figure (III-23) : Cinétique de décoloration du CV (3ppm) induite par le procédé Photo-Fenton :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 510^{-3} \text{ M} ; [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M} ; \text{pH} = 3$$

Pour étudier l'effet ou l'efficacité du procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  à 254 nm à dégrader le Cristal violet, nous avons irradiés à 254nm la solution du CV (3ppm) maintenue à pH=3 en présence de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) et des concentrations variables de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Rapports  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 - 0,5 - 1 - 2$  et 5 ).

La figure (III-24) démontre bien que l'augmentation de la vitesse d'élimination du CV est due au système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$  associé au rayonnement UV à 254nm.

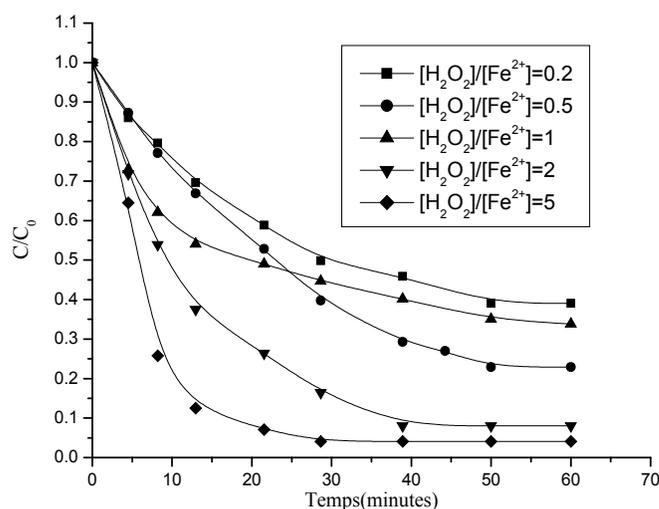
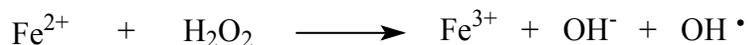


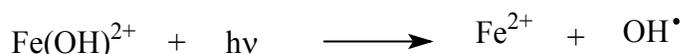
Figure III-24 : Influence du rapports  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$  sur la décoloration du CV par le procédé Photo-Fenton à 254nm

L'accélération de la décoloration du CV par irradiation du réactif de Fenton, peut être attribuée à la production supplémentaire de radicaux OH<sup>•</sup>. Cette production résulte en premier lieu, de la photoréduction des ions ferriques formés dans l'étape antérieure de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les ions ferreux (réaction de Fenton) [101,102] :

Réaction de Fenton :



Photooxydation de Fe(III) :



Les ions ferriques et leurs complexes, absorbent en effet dans l'UV et dans une partie du visible. En conséquence, l'irradiation dans ces domaines de longueurs d'ondes, contribue à l'accélération de la décoloration de ce polluant.

En plus de la production des radicaux OH<sup>•</sup>, la photoréduction des ions ferriques s'accompagne de la régénération des ions ferreux. Ces derniers vont induire la décomposition de nouvelles molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en initiant ainsi, une nouvelle réaction de Fenton, et assurant par là même, le développement d'un cycle catalytique dans lequel la production de radicaux OH<sup>•</sup> est renforcée.

### ***d) Conclusion***

Le procédé de Photo-Fenton est plus efficace que la réaction de Fenton dans la dégradation du CV. Ce résultat est important dans le domaine du traitement des eaux. En revanche, dans la transformation de polluants dans les conditions environnementales, sa contribution peut être la plus importante à faible pH et pour les composés les plus difficiles à dégrader.

### III-3-2- Milieu hétérogène

Le travail présenté dans cette partie, porte sur l'oxydation photocatalytique du CV en présence d'un semi-conducteur le  $\text{TiO}_2$ .

Cette étude a pour but, d'examiner la cinétique de dégradation du polluant, en fonction du temps d'irradiation et aussi, d'examiner l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la transformation photocatalytique du CV en présence de  $\text{TiO}_2$ .

#### III-3-2-1- L'adsorption du Cristal violet sur le $\text{TiO}_2$ (en l'absence du rayonnement)

Avant de procéder à l'étude photocatalytique de la décoloration du CV par  $\text{TiO}_2$  / UV, nous avons jugé utile de vérifier d'abord, la capacité d'adsorption du  $\text{TiO}_2$  vis-à-vis du substrat en l'absence de rayonnement UV. Pour ce faire, nous avons suivi l'évolution de ce processus pour un temps de 180 minutes et pour les conditions expérimentales suivantes:

[CV]= 3 mg/l,  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6.5$  et  $[\text{TiO}_2]= 1\text{g/l}$  ( $r = 250\text{tours/minutes}$ ).

Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du CV sur ce semi conducteur, a été faible pour ce temps de réaction figure (III-25). Ceci va donc nous permettre, de bien situer l'efficacité propre du système  $\text{TiO}_2$  / UV.

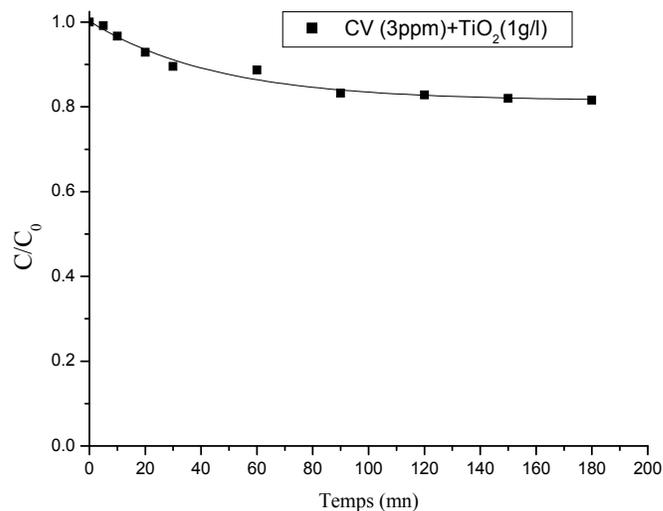


Figure III-25 : Adsorption du CV (3ppm) sur le  $\text{TiO}_2$  (1g/l)

#### III-3-2-2- Etude de la dégradation photocatalytique du CV en présence de $\text{TiO}_2$ à 365nm

##### 3-2-2-1- Optimisation de la masse de $\text{TiO}_2$

Des expériences ont été faites avec différentes valeurs de la masse du catalyseur. On a observé que le taux de décoloration augmente au fur et à mesure que la masse du catalyseur augmente, jusqu'à une certaine concentration (1-2g/l) où il est demeuré constant.

Une augmentation jusqu' à un degré limité de la concentration en catalyseur, peut favoriser l'adsorption des molécules de colorant et une activation des particules de  $TiO_2$ , impliquant dans ces conditions, un perfectionnement du taux de décoloration. Néanmoins, une dose élevée du catalyseur peut affecter la diffusion légère dans la solution, impliquant donc, une diminution de sa photoactivité ainsi que la diminution du taux de décoloration ;ce qui justifie la prise en compte de la concentration de 1g/l en photocatalyseur dans toutes les expériences (la figure III-26). Cette valeur, est également reportée par les données bibliographiques [103,104].

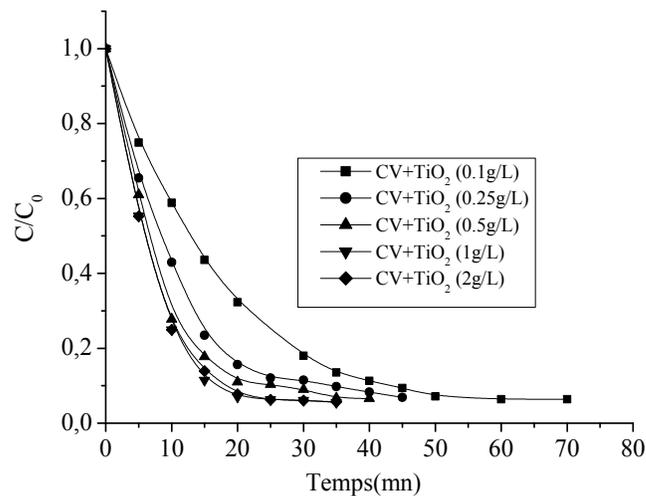


Figure III-26 : Influence de la masse du catalyseur sur le processus de décoloration en présence de  $TiO_2$ / UV ( $\lambda= 365nm$  et  $pH=6.9$ )

### ***3-2-2-2- Processus de décoloration par la photolyse directe (365 nm) et par $TiO_2$ /UV***

Pour faire apparaître l'efficacité du phénomène photocatalytique, des suspensions contenant  $TiO_2$  (1g/l) et du CV (3ppm) ont été mises d'abord, en contact et ensuite, irradiées à 365 de nm. Les résultats représentés sur la figure (III-27) ont prouvé que la décoloration du colorant est beaucoup plus rapide avec  $TiO_2$ /UV qu'avec la photolyse directe UV pour le temps de réaction considéré (300 minutes). Ce fait, pourrait être attribué à une adsorption relativement faible de substrat à cette longueur d'onde et à son rendement quantique de la photolyse. On a également observé dès le début, qu'aucune adsorption du cristal violet seul ne s'est produite en présence de  $TiO_2$ .

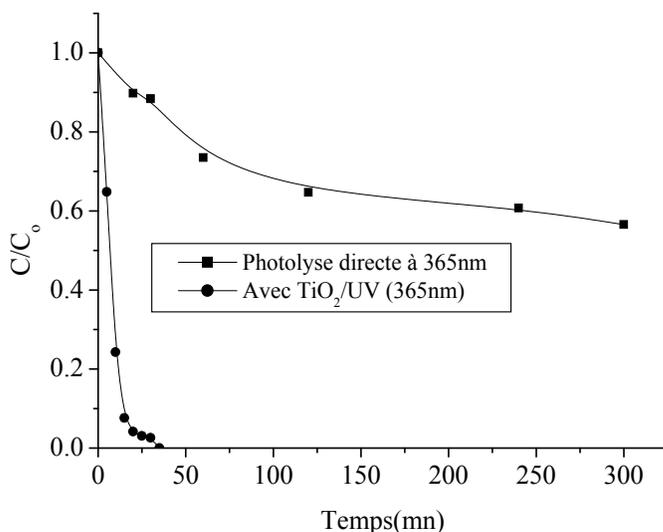


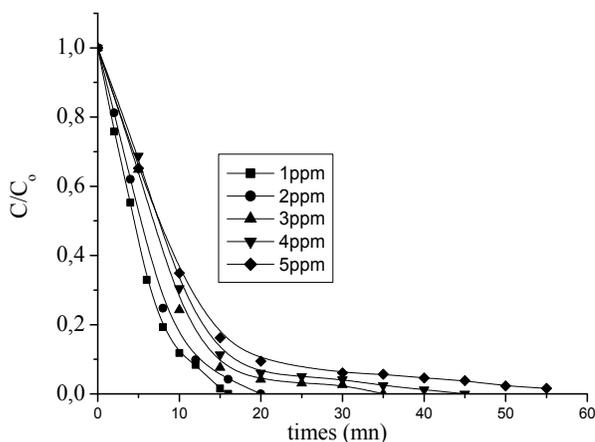
Figure III-27: Processus de décoloration du CV par la photolyse directe (365 nm) et par  $TiO_2/UV$  ( $[TiO_2]_0 = 1g/l, \lambda = 365 nm$  et  $pH=6.9$ )

**III-2-2-3- Influence des différents paramètres physico-chimiques sur la transformation photocatalytique du CV en présence de  $TiO_2$**

**e) Influence de la concentration initiale du CV**

L'influence de la concentration initiale du Cristal violet a été étudiée à pH égal à 6,9, à température ambiante et pour une concentration fixe en  $TiO_2$ .

La cinétique de la décoloration rapportée dans la figure (III-28), démontre que le pourcentage de la photodégradation dépend fortement de la concentration initiale.



FigureIII-28: Influence de la concentration initiale du colorant Sur le processus de décoloration ( $[TiO_2]_0= 1g/l, pH=6.9$ )

Dans nos conditions expérimentales, une étude cinétique montre que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1.

D'après la (figure III-29 et tableau III-7), nous avons observé que la constante de vitesse ( $k_{cv}$ ) diminue à mesure que la concentration du substrat augmente. Ce fait s'explique, par une plus faible participation de photons à mesure que la couleur de la solution devient plus intense (c'est-à-dire plus concentré) et donc par une faible activation de  $TiO_2$  (c'est-à-dire une faible production des radicaux  $\dot{OH}$ ).

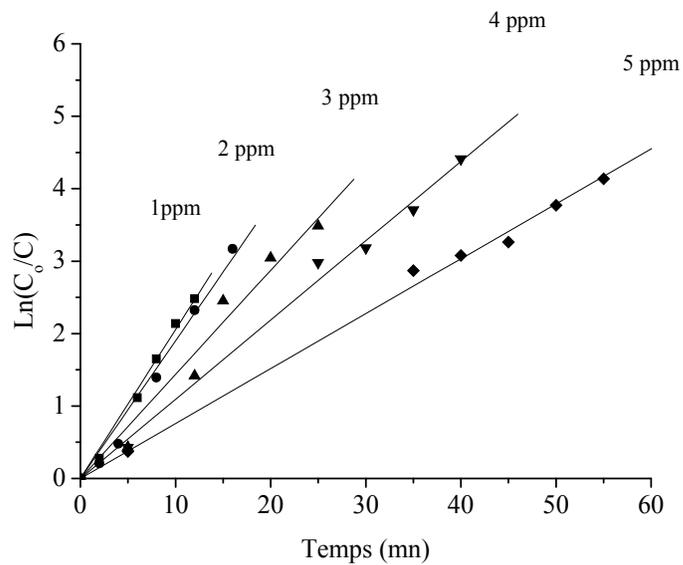


Figure III-29: Etude cinétique du processus de décoloration photocatalytique du Cristal violet

Tableau (III-7): Constantes cinétiques apparentes du CV obtenues Par la photocatalyse à 365nm

Concentration du substrat (ppm)	Constante apparente $k_{cv}$ ( $mn^{-1}$ )	Coefficient de corrélation R
1	0,20	0,99737
2	0,19	0,99564
3	0,14	0,98631
4	0,11	0,99694
5	0,076	0,99782

**2e) Influence de l'ajout du peroxyde d'hydrogène**

La dégradation photocatalytique du CV a été étudiée à de diverses concentrations en peroxyde d'hydrogène ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  M). Les résultats représentés dans la figure (III-30), ont prouvé que le pourcentage de processus de décoloration du substrat, augmente avec l'élévation de la concentration de  $H_2O_2$ . Cette accélération, pourrait être liée à l'inhibition de la recombinaison de électron-trou et également par la production de plus de radicaux  $OH^\bullet$  dans le milieu [105-106-107-108].

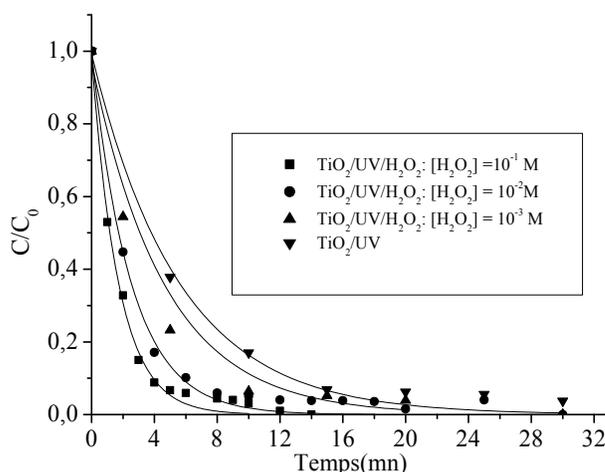
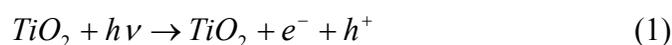


Figure III-30: Effet de la concentration de  $H_2O_2$  sur le procédé de décoloration du CV en présence de  $TiO_2(1g/l)$

Selon nos résultats expérimentaux représentés dans la figure (III-31), le procédé de décoloration a été bien décrit par une cinétique apparente d'ordre 1 ; démontrant de ce fait, le rôle positif joué par  $H_2O_2$ .

Nous avons noté une augmentation de la constante apparente à mesure que la concentration de  $H_2O_2$  a augmenté (tableau III-8).

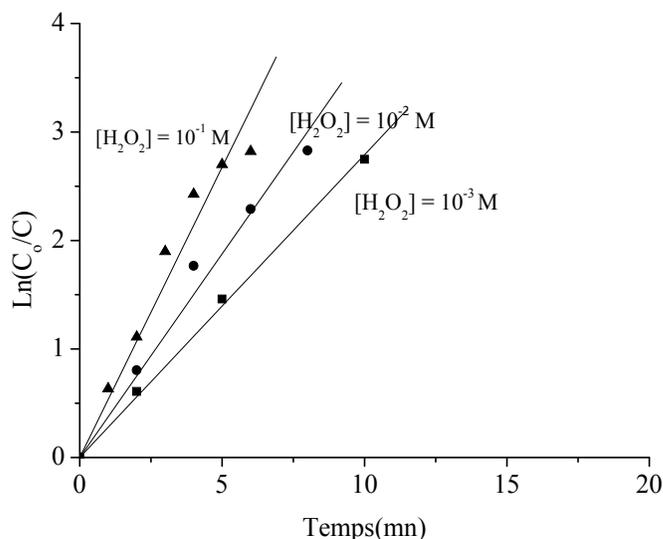


Figure III-31: Etude cinétique de la décoloration photocatalytique du CV en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tableau (III-8) : Constantes cinétiques apparentes du CV en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par la photocatalyse à 365nm

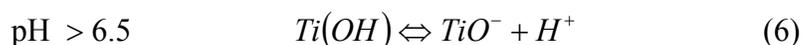
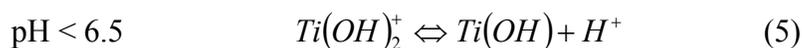
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] M	Constante apparente k <sub>cv</sub> (mn <sup>-1</sup> )	Coefficient de corrélation R
10 <sup>-3</sup>	0,279	0,99935
10 <sup>-2</sup>	0,375	0,99181
10 <sup>-1</sup>	0,534	0,98083

### 3e) Influence du pH de la solution

L'influence du pH sur la transformation du CV photocatalysée par TiO<sub>2</sub>, a été étudiée dans des milieux de différents pH: 2, 6(pH naturel du CV) et 10.

Le pH initial de la solution a été ajusté à 2 par l'ajout d'un tampon de phosphate-citrate et à 10 par un tampon contient de NaHCO<sub>3</sub> et de NaOH.

Le pH est un paramètre qui a une influence importante parce qu'il implique l'ionisation de la surface de photocatalyseur. En effet, la surface du catalyseur devient positivement chargée dans le milieu acide, négativement chargée dans le milieu basique et le neutre à pH ≈ 6,5. Pour ce dernier cas, ce point s'appelle le point de charge zéro ou " cpz") [103]:



Puisque le colorant a une structure cationique (c-à-d chargé positivement), le processus de décoloration de ce substrat a été favorisé dans le milieu basique figure (III-32), dû, d'une part à son adsorption sur la surface du photocatalyseur au moyen de forces électrostatiques, et d'autre part aux radicaux  $\text{OH}^\bullet$  produits par la photoactivité de ce support par le rayonnement UV à 365 nm.

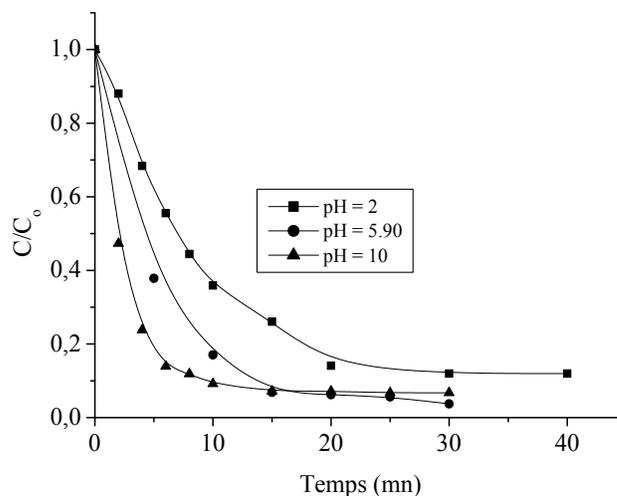


Figure III-32: Influence du pH sur le processus de décoloration photocatalytique du CV en présence de  $\text{TiO}_2$

#### 4e) Influence des alcools

Il est bien connu, que les alcools agissent comme pièges pour les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , lors des transformations qui se produisent en milieu homogène et hétérogène, associées ou non au rayonnement. Ils permettent, ainsi, de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation (ou photooxydation). Les données bibliographiques, indiquent que le choix est porté généralement sur l'éthanol, l'isopropanol et le ter-butanol en raison, de leur forte réactivité vis à vis des radicaux hydroxyles (constantes de vitesses élevées de l'ordre de  $10^9$ - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [109] et pour le ter-butanol elle est un peu inférieure [110]) et leur non interférence avec la lumière incidente (ils n'absorbent pas au-delà de 260 nm) [111].

Dans ce paragraphe, nous nous sommes proposés de tester un de ces alcools dans leur rôle de piège à radicaux lors de la photocatalyse du Cristal violet.

Les résultats représentés dans la figure (III-33), ont montré l'effet d'inhibition pour une faible concentration de l'éthanol (2% v/v). Il a été de l'ordre de 70% environ. On peut donc conclure, que le processus de dégradation par décoloration photocatalytique pourrait se produire

selon deux voies : une première, majoritaire, due aux radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et une seconde, minoritaire due aux trous positifs ( $h^+$ ) formés par l'irradiation de la surface de photocatalyseur ; comme rapporté par des données bibliographiques [112-113].

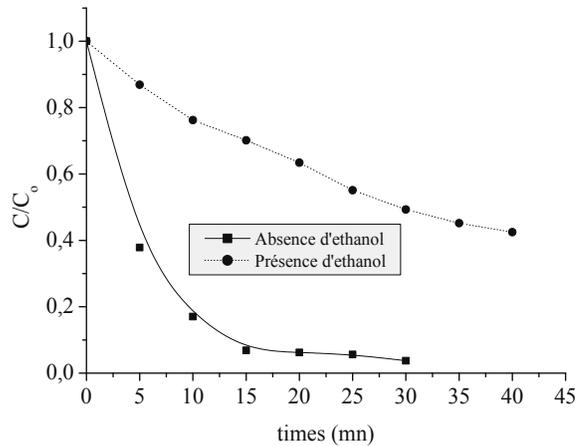


Figure III-33: Effet de l'éthanol (2% v/v) sur le processus de la décoloration du CV en présence de  $\text{TiO}_2$

### ***5e) Influence des sels sur la dégradation photocatalytique du CV***

A travers cette étude, on va essayer de montrer l'effet éventuel d'ions inorganiques, fréquemment présents dans les eaux industrielles ou les eaux de rivières, sur la cinétique de la décoloration du cristal violet en présence de  $\text{TiO}_2$ .

Pour évaluer l'importance de la présence des anions dans le milieu, un mélange du CV et de  $\text{TiO}_2$  a été irradié en présence des sels inorganiques, tels que les chlorures et les sulfates.

#### ***❖ Effet des chlorures***

La figure (III-34) montre l'effet inhibiteur des ions chlorure, sur la réaction de photodégradation du CV en présence de  $\text{TiO}_2$ . On a constaté que la vitesse de la dégradation, diminue progressivement avec une augmentation de la concentration du chlorure de sodium. Le pourcentage d'inhibition est notable pour une concentration de  $10^{-1}\text{M}$ .

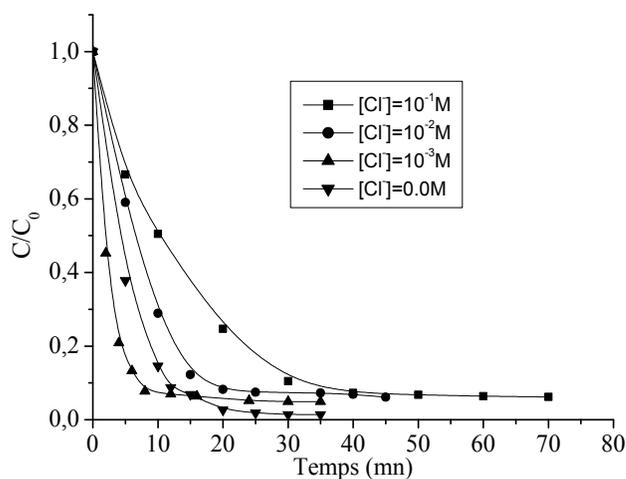


Figure III-34 : Influence de la concentration en NaCl sur la cinétique de dégradation du CV en présence de TiO<sub>2</sub>

Les ions chlorure peuvent alors ralentir la cinétique de la réaction par piégeage d'espèces oxydantes (les radicaux hydroxyle). Cependant, il est reconnu que les trous positifs réagissent rapidement avec certains anions [114].

Donc, la présence des ions chlorure diminue la teneur des radicaux OH<sup>•</sup> dans le milieu réactionnel ainsi que dans la photoadsorption de l'oxygène [115].

#### ❖ *Effet des sulfates*

Des irradiations ont été faites en présence de diverses concentrations en sulfates. Les résultats de la figure (III-35), démontrent clairement que lorsque les concentrations sont très élevées, le pourcentage de décoloration du colorant diminue. Ce fait, a pu être attribué à une adsorption concurrentielle entre le colorant et les anions.

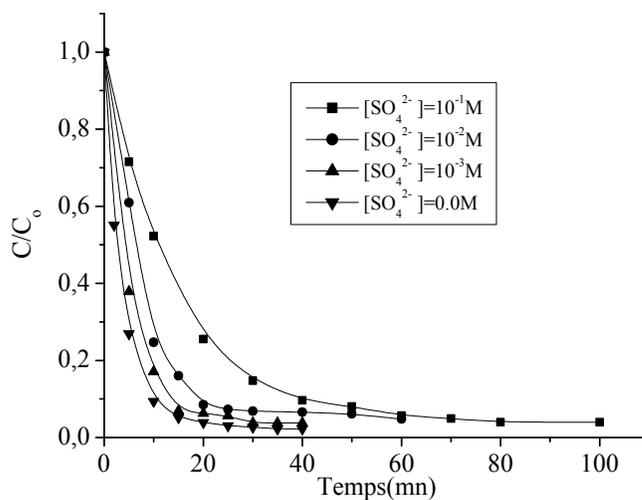


Figure III-35 : influence de la concentration en  $Na_2SO_4$  sur la cinétique de dégradation du CV en présence de  $TiO_2$

**6e) Comparaison de l'activité photocatalytique de différents types de  $TiO_2$**

Avant d'aborder la présentation des résultats, il nous paraît important de rappeler quelques caractéristiques physico-chimiques des différents types de  $TiO_2$ , auxquels nous nous sommes intéressés en les regroupant dans le tableau (III-9) [114].

Tableau (III-9) : Quelques propriétés physico-chimiques des semi-conducteurs utilisés (données du fournisseur).

	P25*	PC50	PC100	PC105	PC500
Aspect général	Poudre blanche				
Taille des particules (nm)	30	20-30	15-25	15-25	5-10
Diffraction Laser D50 (μ)	-	1,5	1,2	1,2	1,5
pH (suspension aqueuse à 10%)	3-4	2,5-4,5	1,5-3,5	3,5-5,5	5-7,5
TiO <sub>2</sub> (% en poids)	>97	≥97	≥95	≥95	≥95
SO <sub>3</sub> (% en poids)	-	≤0,8	≥0,8 ; ≤1,7	≤0,8	≤0,8
N <sub>2</sub> O (% en poids)	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
K <sub>2</sub> O (% en poids)	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Anatase (% en poids)	70-80	≥99	≥99	≥99	≥99
Surface spécifique (BET) (m <sup>2</sup> /g)	55	45 ± 5	80≤S≤100	75≤S≤95	>250
Refus tamis ≥0,85 mm (nombre de particules/kg)	-	0	0	0	0
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	3800	-	600-900	600-900	-

La dégradation photocatalytique du CV par différents types de TiO<sub>2</sub> Tiona PC, a été examinée et une comparaison établie avec le Degussa P25.

La figure (III-36) montre l'efficacité des TiO<sub>2</sub> Tiona PC à la dégradation photocatalytique du CV en comparaison à celle du Degussa P25.

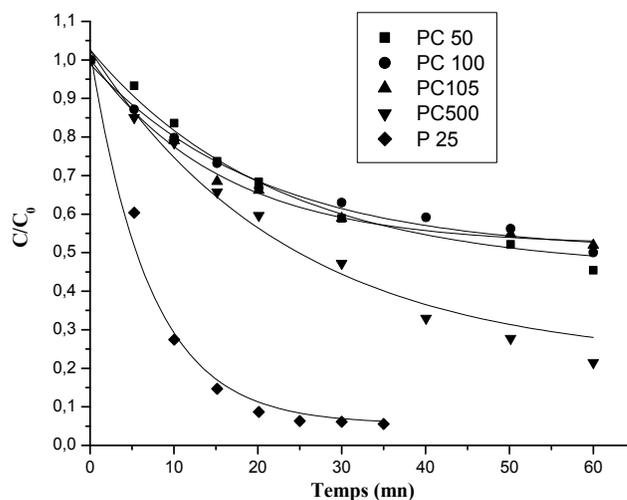


Figure III-36 : Phototransformation du CV (3ppm) en présence de différents types de  $TiO_2$  (1g/l)

Il en ressort que le bioxyde de titane Degussa P25, est le plus efficace malgré sa plus faible surface spécifique. Au sein de la série des Tiona, les Tiona PC105, PC100, et PC 50 ont presque la même activité photocatalytique, alors que, leurs surfaces spécifiques sont différentes,  $95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le PC105,  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le PC100 et de  $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le PC50.

Le Tiona PC500, qui présente une grande surface spécifique ( $> 250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), se singularise par une bien meilleure activité photocatalytique. Il s'avère donc que l'augmentation de la surface spécifique du photocatalyseur moyen connu pour accroître son efficacité, a donné des résultats contraires à ceux attendus lors du passage de Degussa P25 à PC 500.

Deux facteurs, ayant tous les deux trait à l'état de la surface, peuvent être avancés pour interpréter la déviation des résultats par rapports aux résultats attendus :

- Il est possible que les PC105, 100, 50 présentent une plus grande densité de défauts superficiels qui contribue à la recombinaison  $e^-/h^+$  et qui diminuent l'effet de l'augmentation de la surface spécifique. Un phénomène semblable a été observé par d'Oliveira et col, [117].
- La structure intime de la surface des PC, gardée confidentielle par la société

Millenium, peut être simplement défavorable à l'activité photocatalytique pour diverses causes : Morphologie générale, rapport Ti/O, présence de micropores dans lesquelles le micropolluant ne peut s'introduire et qui fournissent en quelques sortes une surface inactive.

### 3-2-2-4- Etude du modèle cinétique Langmuir – Hinshelwood

Le fait que le processus de décoloration a été étudié dans le milieu hétérogène, nous avons considéré le modèle modifié de cinétique de Langmuir-Hinshelwood qui tient compte des réactions se produisant à l'interface de solide-liquide:

$$v_0 = K'\theta = \frac{kKC_0}{1 + KC} \quad (1)$$

$v_0$  : Vitesse initiale

$\theta$  : Taux de recouvrement de la surface

k: Constante apparente de vitesse de disparition du colorant

K : Constante d'adsorption du CV

La droite représentant  $1/v_0$  en fonction de  $1/c_0$  permet la détermination de k et de K (la figure III-38). Les valeurs déduites de la représentation linéaire sont:  $k = 1,76 \cdot 10^{-6} \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $K = 7,07 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ .

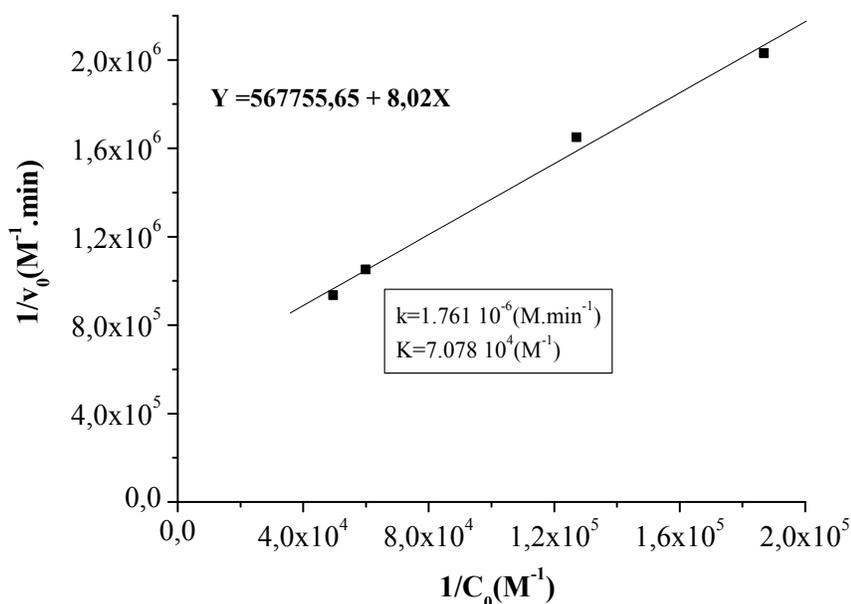


Figure III-38: Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood à la cinétique de la décoloration du CV

### 3-2-2-5- Conclusion

Le système  $\text{TiO}_2$  / UV a été plus efficace que la photolyse directe UV, dans le processus de décoloration à 365 nm. L'effet du pH,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et des sels (chlorures, sulfates) a influencé le pourcentage de décoloration du cristal violet, tels qu'une nette augmentation de la décoloration par addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou une diminution en présence des  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et l'éthanol.

Le modèle cinétique adaptés par Langmuir-Hishelwood, a permis la détermination des deux constantes: le taux de la disparition  $k$  et de la constante d'équilibre  $K$ . le système  $\text{TiO}_2$  a pu être considéré comme méthode prometteuse pour le traitement des eaux usées.

Cette étude a eu pour but de tester différents procédés photochimiques dans le processus de décoloration d'un colorant cationique (Cristal violet). Ces techniques, reposent sur la photolyse directe à 254 nm et à 365 nm ainsi que sur les procédés d'oxydation avancés aussi bien en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), qu'en phase hétérogène ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ). Les résultats obtenus dans ce travail, ont permis de bien situer l'efficacité de chaque techniques au cours de ce processus.

### Milieu Homogène

Tout d'abord, les expériences conduites en photolyse directe UV à 254 et 365 nm, en présence d'oxygène et en réacteur statique, ont montré que le cristal violet (3ppm) est photolysable ; particulièrement, à 254 nm. Ce fait, pourrait être attribué au flux photonique incident émis par cette source lequel est plus énergétique à celui émis à 365 nm. Par ailleurs, une étude cinétique menée à 254 nm a montré que le processus de décoloration d'une part, est considérablement retardé lorsque la concentration initiale en substrat est augmentée et que d'autre part, il est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1. Afin de mieux améliorer ce processus, des systèmes d'oxydations performants, connus sous le nom de "Procédés d'Oxydation Avancés", ont été utilisés. Il s'agit de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ . Leurs performances, paraissent liées aux radicaux  $\text{OH}^\bullet$  pour les trois premiers et aux radicaux anions  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  pour le dernier. Des résultats intéressants ont donc été obtenus mais restent tributaires, de leur comportement thermique. Ainsi, nous avons constaté que le colorant n'a subi aucun changement de structure que ce soit en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pour un domaine de concentration compris entre  $10^{-3}$  et  $210^{-1}$  M ou, en présence de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , pour un domaine de concentration compris entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  M. Cette étude préliminaire a été nécessaire afin de bien situer le comportement propre de ces procédés. Ainsi, sur la base de ces résultats, nous avons observé une amélioration sensible du rendement d'élimination de colorant tant avec  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , qu'avec  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ .

Concernant les procédés Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) et Photo-Fenton, des résultats intéressants ont été réalisés mais restent dépendants des conditions expérimentales. Ainsi, pour ces deux systèmes, les valeurs du pH et du rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  sont déterminantes, pour l'obtention d'une efficacité maximum du processus de décoloration. Celle-ci, a été constatée en milieu acide (pH $\approx$ 3) et pour  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 5$ . Par ailleurs, le couplage du rayonnement UV au procédé

$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Photo-Fenton) a contribué à améliorer grandement cette efficacité en augmentant sensiblement la concentration des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  dans le milieu réactionnel.

### Milieu Hétérogène

Dans cette phase, les expériences menées en présence du système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , ont abouti également à des résultats très prometteurs vis-à-vis du processus de décoloration et pour les conditions expérimentales suivantes :  $[\text{CV}] = 3\text{ppm}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 1\text{g/L}$  (celle-ci étant la valeur optimale) et pour une vitesse d'agitation  $r = 250\text{tours/minutes}$ . Pour l'étude cinétique, l'application du modèle de Langmuir-Hinshelwood a permis d'une part, l'évaluation des constantes de disparition  $k$  ( $1,76\text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ainsi que l'adsorption  $K$  ( $7,07\text{ M}^{-1}$ ) et d'autre part, de prouver que l'oxydation du cristal violet s'est produite par le biais des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  formés suite à l'activation du semi-conducteur à  $365\text{ nm}$ . Ce processus radicalaire qui est considéré comme majoritaire, a été largement confirmé par le test à l'alcool ; le processus mineur étant l'oxydation par les trous positifs. L'influence de divers paramètres sur la vitesse d'oxydation photocatalytique, a été aussi étudiée. Nous avons observé un accroissement de celle-ci pour des ajouts en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en milieu basique ( $\text{pH}\approx 10$ ) et son ralentissement, en présence d'ions tels que les chlorures et les sulfates (ces derniers pouvant agir comme des pièges à radicaux).

Cette étude est importante, dans la mesure où elle nous a permis de mieux situer le degré d'efficacité du procédé utilisé vis-à-vis de ces paramètres et bien comprendre le processus de décoloration.

Par ailleurs, les expériences conduites sur une variété de semi conducteur appartenant à la famille de l'oxyde de titane (les thionates) ont montré que le  $\text{TiO}_2$  DEGUSSA P25 a été le plus performant dans le processus de décoloration de la solution du Cristal violet.

Les méthodes photochimiques étudiées, peuvent d'une part, conduire à la destruction de la molécule et d'autre part, donner naissance à plusieurs sortes de produits intermédiaires 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 du substrat. Il serait aussi très utile, d'améliorer leur efficacité, en vue d'aboutir à une minéralisation avancée du carbone organique en  $\text{CO}_2$  et d'appliquer l'ensemble de ces méthodes sur des effluents réels. Ceci permettra de vérifier à nouveau, leur efficacité dans ces milieux plus complexes et d'évaluer le coût des traitements.

- [1]- P. Arnauld. Cours de chimie organique. 15<sup>ème</sup> édition. Dunod éditeur (1990).
- [2]- Recueil des nomen françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4<sup>ème</sup> édition AFNOR (1985).
- [3]- Jean Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears. Malone S.A. Edition (1986).
- [4]- Kebiche Ounissa., Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvortex de Ain.DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [5]- Walsh G.E., Bahner L. H. and Houninig W. B., *Env. Pollut. Ser.*, A, 21, 169-179 (1980).
- [6]- Meink F ; Stoof H ; Kohschuter H., Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2<sup>ème</sup> édition (1977).
- [7]- Balakina T.D and Baktueva L. A., *Plerum Publishing Corporation*, 1264-1267 (1987).
- [8]- Yatome C., Ogawa T., Itosh K., Sugigama A. and Idaka E., *J. SD.C*, 103, 11,395-398 (1987).
- [9]- Perineau F., Molinier J. and Gazet A., *Wat Res.* 17, 5, 559-67 (1983).
- [10]- Dussart O., Marmier – Dussart D., and Seraud B. , *la tribune de l'eau.*, 44, 554, 15-22 (1991).
- [11]- Fenere M., "Industries et Nuisances"., 100, 45-47 (1986).
- [12]- Braun M., Maurette M.T., et Oliveros E., "Technologie photochimique" édité par les presses polytechnique romandes (1986).
- [13]- Suppan P., principales of photochemistry, Monographs for Teachers., *Chemical Society.*, 22 (1972).

- [14]- 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).
- [15]- Nicole I., Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organotialogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Etude Cinétique et modélisation. Thèse de doctorat d'université de Poitiers (1990).
- [16]- Milano J. C., and Vernet J. L ., *Chemosphère.*, 17, n<sup>o</sup> 5, 963-71 (1988).
- [17]- Weir B. A., Sundstrum D. W. and Klei H. E., *Hazardous Waste and Hazardous Materiel*, 4, n<sup>o</sup> 2, 101-110 (1987).
- [18]- Dulin D., Drossman H., and Mill T., *Environ. Sci. Technol.*, 20, n<sup>o</sup> 1, 72-77 (1986).
- [16]- Tssot A., Boule P., and Lemaire J., *Chemosphère.*, 12, , n<sup>o</sup> 6, 859-872,(1983).
- [20]- Boule P., Guyon C., Tissot A. and Lemaire J., *Journal de chimie Physique*, 82, n<sup>o</sup> 5, 513-16 (1985).
- [21]- Joschek H. I. and Miller S. I., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, n<sup>o</sup> 14, 3273-3281(1966).
- [22]- Boule P., Guyon C. and Lemaire J., *Chemosphère.*, 13, n<sup>o</sup> 5/6, 603-613,(1982).
- [23]- Pape B. E. and Zabik M. J., *J. Agri. Food. Chem.* 18, 2, 202-207 (1970).
- [24]- Pape B. E. and Zabik M. J., *J. Agri. Food. Chem.* 20, 2, 316-320 (1972).
- [25]- Anbar M., Meyerstein D. and Néta P., *J. Phy. Chem.*, 70, n<sup>o</sup> 8, 2260-2262 (1966).
- [26]- Dorfman L. M., Taub L. A., and Buhler R. E., *J. Phy. Chem.*, 36, n<sup>o</sup> 11, 3051-3061, (1962).

- [27]- Cerceck B. and Ebert M., *Adv. Chem. Ser.*, 81,210 (1968).
- [28]- P.Meallier, J.Nury, B.Pouyet, C.Coste et J.Bastide, *Chemosphere*, **12**, 815 (1977).
- [29]- M. Dore. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Lavoisier. Tech.etDoc. (1989)
- [30]- W.J Masschelein., M Denis et R . Ledent. *Water and Sewage Works*, **8**, 69-72 (1977).
- [31]- H. Roques. Vol **2**, Lavoisier. Tech. et Doc. (1990).
- [32]- J.A. Fraser. et A.F . Sims. *Effluent Water-treat. J.*, **24**, 184-188 (1984).
- [33]- A.E.F. Sims. *Chimistry and Industry.*, **14**,555-558, (1990).
- [34]- D.A. Dohnalek et J.A. Fritzpatric. *Proc. Awwa. Conf.* 16-20 Mai. 255-281 (1982).
- [35]- Haber F. and Willstater R., *Ber. Deutch Chem.*, 64, 2884.(1931).
- [36]- Lea D. E., *Trans.Faraday Soc.*, 45, 81-85, (1949).
- [37]- Hunt T. P. and Taub H., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5999-6002, (1952).
- [38]- Baxendal J. H. and Wilson., *J. A., Trans. Faraday. Soc.*, 53,344-356,(1957).
- [39]- Volman D. H. and ChemJ. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4141-4144 (1959).
- [40]- Buxton G and Wilmarth W. K., *J. Phys. Chem.*, 67, 2835-2841, (1963).
- [41]- Hochnadel C. J., *radiation Research.*, 17, 286-301, (1962).
- [42]- 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).

- [43]- Guittouneau S., DE LAAT J., Dore M., Duguet J.P and Bonnel C., *Revue des sciences de l'eau.*, 1, n<sup>o</sup> 1-2,35-34, (1988 a).
- [44]- Mansour M., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 34, 89-95, (1985).
- [45]- Moza P. N., Fytianos K., Samanidou V. and Korte F., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 41, 678-682, (1988).
- [46]- Guittouneau S., DeLaat J., Doré M., Duguet J.P and Bonnel C., *Environ. Technol. Letters.*, 9, 1115-1128, (1988 b).
- [47]- Fatema A. Alshamsi, Amna S. Albadwawi./ *Dyes and Pigments* xx (2006) 1-5.
- [48]- J.C Milano et al. *Environ. Technol.*, Vol 16, 329-341 (1995).
- [49]- Al Quaradawi S. and Salaman R. S., *J. Photochem. Photobiol A : Chemistry*, 148, 161-168, (2002).
- [50]- Gomes Da sliva C. and Faria J.L., *J. Photochem. Photobiol A : Chemistry*, 155, 133-145 (2003).
- [51]- Daneshvar N., Salari D. and khataee A.R., *J. Photochem. Photobiol A : Chemistry*, 157, 111-116, (2003).
- [52]- T. sauer G., Gesconeto HJ.J and Moreira., *R. F. P.M.*, 149,147-154,(2002).
- [53]- Hung K. C., Couttenye R. A., and Hoag G. E. *chemosphere*, 49, 4, 413-420, (2002).
- [54]- S.O. Pehkonen, Y. Erel et M.R. Hoffmann; *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1731 (1992).
- [55]- J.H. Martin, R.M. Gordon et S.E. Fitzwater, *Nature*, **344**, 156(1990).
- [56]- M.H. Conklin et M.R. Hoffmann; *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 899 (1988).

- [57]- C.F. Base et R.E. Mesmer; A Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, 226-237 (1976).
- [58]- L. Hachspill, J. Besson et A. Herold; Chimie Minérale Tome 2, Ed. P.U.F., 1506-1525 (1958).
- [59]- H.J.H. Fenton; J. Chem. Soc., **65**, 899 (1949).
- [60]- F. Haber et J. Weiss; Proceeding of the Royal Society, A **147**, 332-351 (1934).
- [61]- G.U. Buxton, C.L. Greestock, W.P. Helman et A.B. Ross; J. Phys. Chem., **17**, 2, 513-886 (1988).
- [62]- G.W. Barb, J.H. Baxendale, P. Goerge et K.R. Hargrave; Nature, **163**, 692-694 (1949).
- [63]- J.M. Braugher, L.A. Duncun et R.L. Chase; J. Biol. Chem., **261**, **22**, 10282-10289 (1986).
- [64]- H.R. Heinsenhauer; J. Water Poll. Control Fed., **36**, **9**, 1116-1128 (1964).
- [65]- L.D. Sedlak et W.A. Andrew; Environ. Sci. Technol., **25**, **4**, 777-782 (1991).
- [66]- N. Al-Hayek; Thèse de Doctorat, Univ. de Poitiers, n° 408 (1985).
- [67]- L. Sang et J.B. Cerberg; Water Environ. Reseach, **64**, **5**, 682-690 (1992).
- [68]- N. Kouachi et T. Sehili; Technol. Environ. Chem., **68**, 141-157 (1999).
- [69]- P. Suppan, Chemistry and Light, Royal Society, of chemistry, Cambridge, 5, (1994).
- [70]- Semche- Eddine Chitour., Chimie des surface, introduction à la catalyse ., 2<sup>ème</sup> édition avec complément (1981).

- [71]- Tock B., Catalyse acido basique, Technique de l'ingénieur, J 1200.
- [72]- Le Roux H., Glasser L., Journal of Materials Chemistry, 7(5), 843-851, (1997).
- [73]- Bursill L. A., Hyde B. G., Prod. Solid Chem., 7, 177, (1972).
- [74]- Goodenough J. B., Physical Review, 117, 1442, (1960).
- [75]- Anderson S., Wadsley A. D., Nature (London), 211, 581, (1966).
- [76]- Cromer D. T., Herrington K., Journal of American Chemical Society, 77, 4708, (1955).
- [77]- Meagher E. P., Lager G. A., Can. Miner., 17, 77, (1979).
- [78]- Fujishima A. Honda K., Nature, 238, 37, 5(1972).
- [79]- Tanaka K., Capule M., Hichanaga T., Chemical Physics Letters, 187(1,2), 73-76, (1991).
- [80]- Amy Linsebigler et al., Chem. Rev., 95, 735, (1995).
- [81]- Blake D. M., Maness P. C., Huang Z., Jacoby W. A., Separation and Purification Methods, 28 (1), 1-50, (1999).
- [82]- Wang R., Hashimoto K., Fujishima A. A., Advanced Materials, 2, 135-138, (1998).
- [83]- Schiavello M., Augugliaro V., Loddo V., Palmisano L., Research Chemical Intermed., 25(2), 213-227, (1999).
- [84]- Augugliaro V., Loddo V., Marci G., Palmisano L., Journal of Catalysis, 166, 272-283, (1997).
- [85]- Tomin C., 10<sup>th</sup> ed. British Crop Protection Council and Royal Society of Chemistry, Croydon, UK, (1994).

- [86]- Poullos I., Kositzi M., Kouras A., Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 115, 175-183, (1998).
- [87]- Henderson M. A., Epling W. S., Perkins C. L., Peden C. H. Diebold U., Journal of Physical Chemistry, 103, 5328-5337, (1999).
- [88]- Konovalova T., Kispert L., Konovalov V., EPR study, Journal of Physical Chemistry, 103, 4672-4677, (1999).
- [89]- Malato S. Solar detoxification, chapitre 4, Edition de L'UNESCO, (2002).
- [90]- Baudini I. and all., Applied Catalysis B : Environmental, 26, 153-171, (2000).
- [91]- Tumura H and all., Environmental Science & Technology, 30(4), 1198-1204, (1996).
- [92]- Xi W., Geissen S. U., Water Research, 35(5), 1256-1262, (2001).
- [93]- Dionysiou D. and all., Applied Catalysis B : Environmental, 26, 153-171, (2000).
- [94]- Munner M. and all. Chem. Intermed., 25(7), 667-683, (1999).
- [95]- Malato S. and all., Water Science Technology, 35(4), 157-164, (1997).
- [96]- Wang Y., Journal of Physical Chemistry, 95, 1119- 1124, (1991).
- [97]- Cunningham J., Catalysis Today, 53, 145-158, (1999).
- [98]- Braun M., Maurette M.T., et Oliveros E., "Technologie photochimique" édité par les presses polytechnique romandes (1986).
- [99]- Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics Part 2. J.F. Rabek, A . Wiley6 Intersciences Publication. John and Sons (1807-1987) 943-347.

- [100]- Pape B. E. and Zabik M. J., *J. Agri. Food. Chem.* 18, 2, 202-207 (1970).
- [101]- C.H.Langford et J.H.Caray; *J.Chem*, **53**, 2430-2435 (1975).
- [102]- B.C.Faust et J.hoigné.; *Atmos. Environ*, **24 A**, 79-89 (1990).
- [103]- Sauer G., Cesconeto Neto.G. .José H.J. and Moreira. R.F.P.M. *J.*, 2002, *Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 149,147-154.
- [104]- Joaquin R . Dominguez , Jesus Beltran . *Catalysis Today* 101 (2005) 389-395.
- [105]- Chatterjee D. and Mahata A., 2002, *Journal of Photochem and Photobiol A*: 153, 199-204.
- [106]- Daneshvar N., Salari D.and Khataee A.R, 2003, *Journal of Photochem and Photobiol A*: 157, 111-116.
- [107]- Djebbar K., and Sehili T., 1998, *Pestic. Sci*, 54, 269-276.
- [108]- Malouki M.A. Sehili T. and Boule P., 1995, *Toxicol and Environ Chem*, 55, 235-246.
- [109]- Buxton G.U, Greenstock C.L., Helman W.P. and Ross A.B., 1988, *J. Phys.Chem.* ,17(2), 513-886.
- [110]- C.Richard et P.Boule ; *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, **38**, 431-440 (1995).
- [111]- Ivanov K. L., Glebov E. M., phyusnin V. F., Ivanov Yu. V., Grivin V. P., and Bazlin N. *M. J. Photochem. Photobiol A : Chemistry*, 133, 1-2, 99-104, (2000).
- [112]- Richard C. and Boule P., 1994, *New. J. Chem*, 18,547.
- [113]- Draper R.B and Fox M. A ., 1990, *Langmuir.*, 1396-1396.

- [114]- G . V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Holman et A.B. Ross, J.Phys. Chem, Ref Data, **17**, 513 (1988).
- [115]- A Sclafani, L. Palmisano et M. Schavello ; J. Phys. Chem., **94**, 829-832 (1990).
- [116]- Zertal Abdenour. Thèse doctorat d'état . Univ de Constantine. 89/ TIE/ 2002 . serie 07/CH2/ (2002).
- [117]- D'Oliveira.J.C, Guillard.C, Maillard. C et Pichat.P., J. Environ. Sci . Health ; A28(4) 941-962, (1993).

## RESUME

Ce travail a pour objectif de tester l'efficacité des techniques photochimiques, dans le processus de décoloration d'un colorant cationique, en l'occurrence, le Cristal violet, en milieu aqueux et dans deux phases distinctes : homogène et hétérogène.

En milieu homogène, la décoloration a d'abord été obtenue par photolyse directe à 254 nm et à 365 nm. Il a été constaté que le CV à 254 nm s'est photolysé plus rapidement qu'à 365 nm. Ce processus, est bien décrit par une cinétique apparente d'ordre 1 et où la constante de vitesse est de l'ordre de  $(4.37 \cdot 10^{-2} \text{mn}^{-1})$ , à une concentration du CV égale à 3 ppm. Afin d'améliorer le rendement d'élimination, des procédés d'oxydation avancés tels que  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  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. L'influence des facteurs tels que l'intensité lumineuse, les ajouts en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a augmenté la vitesse de dégradation du colorant dans le domaine des concentrations choisies. Cependant, une étude thermique conduite avant celle menée par les POAs, a été nécessaire, afin de détecter des transformations de structure du substrat, que ce soit en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et en l'absence du rayonnement UV. Dans ces conditions, les résultats obtenus n'ont montré aucune transformation structurale du CV, ce qui nous a donc permis de bien situer le degré d'efficacité des systèmes oxydants :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ .

En milieu hétérogène, les expériences ont montré d'abord, que l'adsorption du CV (3ppm) sur le  $\text{TiO}_2$  (1g/l) en l'absence de rayonnement UV, a été négligeable. Ces résultats sont importants, car ils permettent de bien situer la contribution propre du système CV/ $\text{TiO}_2$ /UV dans ce processus à 365nm. Comparativement à la photolyse directe UV (365nm), la décoloration du CV (3ppm) a été nettement plus rapide en présence de  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  pour les mêmes conditions expérimentales. Les temps de décolorations ont été de l'ordre de 300mn et 35mn respectivement. De plus, nous avons noté que le semi conducteur  $\text{TiO}_2$  (DEGUSSA P25) a été le plus efficace par rapport à la série de Tiona (PC50, PC100, PC105 et le PC 500). Par ailleurs, une étude cinétique à ceux de  $\text{TiO}_2$  DEGUSSA P25 a révélé que le processus de décoloration a été bien représenté par le modèle de Langmuir- Hinshelwood.

L'étude des facteurs tels que l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le pH, la concentration initiale du polluant et du catalyseur, a indiqué que ces derniers ont influé positivement le processus photocatalytique de décoloration du CV. Cependant, l'influence des alcools, et les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates est négative. Ils jouent un effet inhibiteur dans le processus de décoloration, où l'on a remarqué que le pourcentage d'inhibition a été notable pour le domaine des concentrations fixées.

**Mots clés :** Cristal violet, Rayonnement UV (à 254 et 365 nm),  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .

## Abstract

The aim of this work has been to test the effectiveness of photochemical methods in the decolouration process of a cationic dye, the crystal violet, in aqueous medium and in two different phases: homogeneous and heterogeneous.

In homogeneous medium, the dye discolouration has been first obtained by photolysis at 254 and 365 nm. It has been observed that the dye (3ppm) undergoes photolysis more quickly at this latter wavelength. This process was well described by an apparent kinetic law of order 1 and where the rate constant was  $4.37 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ . In order to improve the efficiency of its elimination we used 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 254nm. However, a thermal study has been necessary before that of the AOPs, because, it allowed us to predict if any structural transformations of the dye might occur in presence either of  $\text{H}_2\text{O}_2$  or  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  and in absence of UV radiations. In these conditions, the obtained results have pointed out that no structure modification. This shows us the degree of efficiency of these two AOP's.

In heterogeneous medium the experiments showed that adsorption of our dye (3ppm) on  $\text{TiO}_2$  (1g/l) and in absence of UV radiations has been negligible. Thus, we can appreciate the proper effectiveness of the  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  system which was superior to that in direct UV photolysis (365 nm). The decolouration time was about 35 and 300 minutes respectively. Moreover we noticed that  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 was the most effective photocatalyst comparatively to those belonging to the Thiona family (PC 50, PC100 and PC 105). The study of parameters like: addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH, pollutant concentration and mass catalyst has indicated that these latter have affected positively the photocatalytical process. By contrast we noticed the scavenger effect of salts (chloride and sulphate) and mainly of alcohol on the decolouration rate. In an other side, it has been observed that this process was well represented by the Langmuir - Hinshelwood model.

**Keys Words:** Crystal Violet, UV radiation, Photolysis (254nm and 365nm),  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .

## الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة فعالية تقنيات في الكيمياء الضوئية في عملية إزالة صبغ كاتيوني الذي يسمى بالكريستال البنفسجي في الوسط المائي المتجانس و غير المتجانس

في ا لوسط المتجانس: تم نزع الصبغ بواسطة التفكك الضوئي المباشر عند 254 nm و 365 nm، لقد لوحظ أن التفكك الضوئي للكريستال البنفسجي عند 254 nm أسرع من التفكك الضوئي عند 365 nm. هذه العملية موضحة أكثر بالحركية الظاهرة من الدرجة (1) بثابت سرعة ظاهري ( $4.3 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ ) عند تركيز من الكريستال البنفسجي يساوي 3ppm.

و بتحسين مردود الاختزال، تم استعمال عمليات الأكسدة المتقدمة  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . تأثير هذه الفعالية يكون مرتبط بالجدور  $\text{OH}^\cdot$  و  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  عند 254 nm، كما أن تأثير العوامل من حيث الشدة الضوئية، إضافة  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  مع  $\text{Fe(II)}$  و  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  زادت في سرعة اختزال الصبغ في مجال من التراكيز المختارة، بينما الدراسة الحرارية كانت ضرورية قبل عمليات الأكسدة المتقدمة لكي تبين لنا هل هناك تغيرات بنيوية على المركب في وجود  $\text{H}_2\text{O}_2$  أو  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  عند غياب الأشعة UV. في هذه الشروط، النتائج المحصل عليها بينت لنا أن الكريستال البنفسجي لم تحدث عليه أي تغيرات بنيوية، مما يسمح لنا إذن بمعرفة درجة فعالية النظامين المؤكسدين  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  و  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ .

في الوسط غير المتجانس: التجارب بينت لنا أن ا دمصاص الكريستال البنفسجي (3ppm) على  $\text{TiO}_2$  (1g/l) في غياب الأشعة UV مهم. هذه النتائج مهمة إذ سمحت لنا بمعرفة المساهمة الخاصة للنظام  $\text{CV}/\text{TiO}_2/\text{UV}$  في عملية إزالة الصبغ عند 365 nm. بالمقارنة مع التفكك الضوئي المباشر عند 365nm و عند نفس الشروط التجريبية، إزالة الصبغ عند 3ppm كانت أسرع في وجود  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . الأزمنة الموافقة لإزالة الصبغ تقدر ب 300 دقيقة و 35 دقيقة بالترتيب. زيادة على ذلك لاحظنا أن  $\text{TiO}_2(\text{DEGUSSA P25})$  هو الأكثر فعالية بالنسبة لسلسلة التيونات (PC500, PC 100, PC50) و (PC105). الدراسة الحركية بينت أن عملية إزالة الصبغ كانت موضحة جيدا في نموذج Langmuir-Hinshelwood.

دراسة العوامل مثل إضافة  $\text{H}_2\text{O}_2$  ، pH، التركيز الابتدائي للملوث و للمحفز بينت أن هذه الأخيرة تؤثر ايجابيا على التحفيز الضوئي، بينما تأثير الكحولات و الأملاح اللاعضوية مثل الكلوريدات و الكبريتات هو تأثير سلبي لأنها تلعب دور مثبت في عملية الاختزال، نلاحظ أن نسبة التثبيط معتبرة عند تراكيز محددة.

### الكلمات المفتاحية:

الكريستال البنفسجي CV، الأشعة UV (عند 254 nm و 365 nm)،  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$