

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

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

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

N° d'ordre :

Série :

## **THESE**

Présentée pour obtenir le diplôme de :

**DOCTORAT 3<sup>ème</sup> cycle**

Option : Chimie Analytique et Environnement

# **PHOTODEGRADATION DE DEUX COLORANTS AZOIQUES EN PHASE HOMOGENE ET HETEROGENE**

Par

**M<sup>lle</sup> BOUKHEDOUA Soraya**

Devant le jury :

<b>Président :</b>	Mr Abdelaziz BOULKAMH	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
<b>Rapporteur :</b>	Mme Razika ZOUAGHI	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
<b>Examineur:</b>	Mme Samira GHIZELLAOUI	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
<b>Examineur:</b>	Mme Akila KACEM CHAOUCH	MCA	Université Salah Boubnider Constantine 3

**Thèse soutenue le : 10 novembre 2022**



## *Dédicace*

*A la mémoire de mon père*

*A ma chère mère que dieu lui accorde une longue vie, aucune  
dédicace ne saura vous exprimer la profondeur de mes  
sentiments*

*A mes aimables frères et sœurs*

*A tous les membres de ma famille*

*A mes grands amis et collègues*

*A tous ceux qui me sont chers*

*A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour*



## Remerciement

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Frères Mentouri Constantine 1.

Je tiens d'abord à remercier Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude à ma directrice de thèse Mme **Razika ZOUAGHI**, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, d'avoir dirigé et assuré la responsabilité scientifique de cette thèse. Qu'elle trouve ici témoignage de ma reconnaissance pour la formation qu'elle m'a permis d'acquérir, l'aide précieuse et les conseils qu'elle m'a prodigués.

J'exprime ma profonde reconnaissance et gratitude à Mr le Professeur **Tahar SEHILI**, directeur du Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, pour m'y avoir accueillie et pour la confiance et l'aide qu'il m'a témoignées.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Mr **Abdelaziz BOULKAMH**, Professeur de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, de m'avoir fait l'honneur d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Il m'est agréable d'associer à ces remerciements Mme **Samira GHIZELLAOUI**, Professeur de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, d'accepter de juger ce mémoire et de faire partie de ce jury.

Je suis très honorée de la présence à ce jury de Mme **Akila KACEM CHAOUCH**, Maître de conférences A de l'Université Salah Boubnider Constantine 3. Je lui adresse mes remerciements pour avoir bien voulu accepter de juger cette thèse et d'en être l'examinatrice.

Enfin, je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.



## Abréviations et symboles

<b>A<sub>0</sub> :</b>	Absorbance initiale
<b>A<sub>t</sub> :</b>	Absorbance à l'instant t
<b>B :</b>	Matrice des coefficients
<b>BC :</b>	Bande de conduction
<b>BET :</b>	Isothermes classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller
<b>BO<sub>3</sub><sup>-</sup> :</b>	Borate
<b>BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> :</b>	Dioxyde de brome
<b>BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> :</b>	Bromate
<b>Br<sub>2</sub> :</b>	Brome
<b>BV :</b>	Bande de valence
<b>b<sub>0</sub>, b<sub>i</sub> et b<sub>ij</sub> :</b>	Coefficients du modèle calculés en utilisant les résultats expérimentaux
<b>C<sub>e</sub> :</b>	Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (ppm)
<b>ClO<sub>2</sub> :</b>	Dioxyde de chlore
<b>ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> :</b>	Chlorate
<b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> :</b>	Perchlorate
<b>Cl<sub>2</sub> :</b>	Chlore
<b>CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> :</b>	Ion carbonate
<b>C<sub>p</sub> :</b>	Nombre de répliques du point central.
<b>C<sub>t</sub> :</b>	Concentration en solution à l'instant t (mol L <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>0</sub> :</b>	Concentration initiale (mol L <sup>-1</sup> )
<b>DCO :</b>	Demande Chimique en Oxygène (mg. L <sup>-1</sup> )
<b>DL50 :</b>	Dose létale 50
<b>E<sub>g</sub> :</b>	Energie de la bande gap
<b>ESH :</b>	Electrode standard à hydrogène
<b>ENH :</b>	Electrode normal à hydrogène
<b>eV :</b>	Electron volt
<b>E<sup>0</sup> :</b>	Potentiel redox (Potentiel standard d'oxydo-réduction)
<b>e- :</b>	Electron
<b>F<sub>2</sub> :</b>	Fluorure
<b>HClO :</b>	Acide hypochloreux
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> :</b>	Ion bicarbonate
<b>HO· :</b>	Radicaux hydroxyle

<b>HO<sub>2</sub>'</b> :	Superoxyde
<b>HSO<sub>5</sub><sup>-</sup></b> :	Ion peroxymonosulfate
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> :	Peroxyde d'hydrogène
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b> :	Acide borique
<b>h<sup>+</sup></b> :	Trou positif
<b>hv</b> :	Energie des photons
<b>IO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> :	Iodate
<b>IO<sub>3</sub>'</b> :	Iodyl
<b>IO'</b> :	Iodosyl
<b>IO<sub>2</sub>'</b> :	Iodoxy
<b>IO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> :	Periodate
<b>IO<sub>4</sub>'</b> :	Periodyl
<b>I<sub>0</sub></b> :	Intensité lumineuse (mW. cm <sup>-2</sup> )
<b>k</b> :	Nombre de facteurs
<b>k<sub>f</sub></b> :	Constante de la relation de Freundlich (L. g <sup>-1</sup> ),
<b>k<sub>L</sub></b> :	Constante de Langmuir
<b>k<sub>app</sub></b> :	Constante apparente de dégradation (min <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>L-H</sub></b> :	Constante de Langmuir Hinselwood (mg. L <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )
<b>KMnO<sub>4</sub></b> :	Permanganates
<b>k<sub>1</sub></b> :	Constante de vitesse de l'adsorption du premier ordre
<b>k<sub>2</sub></b> :	Constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de sorption. (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
<b>m adsorbant</b> :	Masse du support (g),
<b>MeO</b> :	Méthyle Orange
<b>Min</b> :	Minute,
<b>n</b> :	Coefficient de l'équation de Freundlich,
<b>NaBO<sub>2</sub></b> :	Métaborate
<b>NaBO<sub>3</sub>,</b> <b>Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup></b> :	Perborate de sodium
<b>nm</b> :	Nanomètre.
<b>OF<sub>2</sub></b> :	Difluorure d'oxygène
<b>O<sub>2</sub></b> :	Dioxygène
<b>O<sub>3</sub></b> :	Ozone
<b>'O</b> :	Oxygène
<b>pKa</b> :	Constante d'acidité

<b>P :</b>	Puissance de la lampe (mW. Cm <sup>-2</sup> )
<b>POA :</b>	Procédés d'oxydation Avancée
<b>Prob. :</b>	Probabilité
<b>PZC :</b>	Point de zero charge
<b>pH :</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>PDS :</b>	Peroxydisulfate
<b>Q<sub>e</sub> :</b>	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g <sup>-1</sup> ),
<b>Q<sub>max</sub> :</b>	Capacité d'adsorption à saturation mg.g <sup>-1</sup>
<b>Q<sub>t</sub> :</b>	Quantité adsorbée à un instant t (mg g-1)
<b>R :</b>	Rendement quantique(%),
<b>R<sup>2</sup> :</b>	Coefficient de corrélation
<b>RA14 :</b>	Rouge Acide 14
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> :</b>	Sulfate
<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> :</b>	Radical Sulfate
<b>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup></b>	Persulfate
<b>t :</b>	Temps (min)
<b>T :</b>	Température (°C)
<b>TiO<sub>2</sub> :</b>	Dioxyde de titane
<b>T-But:</b>	Ter-butanol (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH)
<b>U<sub>ij</sub> :</b>	Valeur de la variable naturelle j à l'expérience i
<b>UV :</b>	Ultra violet
<b>U<sup>o</sup><sub>j</sub>:</b>	Valeur de la variable naturelle au centre du domaine
<b>V :</b>	Volume de la solution (substrat) (litre).
<b>X :</b>	Matrice du modèle
<b>XeF:</b>	Difluorure de xénon
<b>X<sub>i</sub> :</b>	Niveau du facteur attribué au facteur i
<b>X<sub>ij</sub> :</b>	Valeur de la variable codée j pour l'expérience i
<b>X<sub>i</sub> X<sub>j</sub> :</b>	Représente le niveau de l'interaction entre les facteurs i et j
<b><sup>t</sup>X :</b>	Matrice transposée de X
<b>X<sub>0</sub> :</b>	Valeur de la variable i au centre du domaine d'étude
<b>Y :</b>	Matrice des réponses
<b>Y<sub>dég</sub> :</b>	Réponse « taux de dégradation photocatalytique »
<b>Y<sub>prédit</sub> :</b>	Valeurs calculées par le modèle (%)
<b>Y<sub>résiduel</sub> :</b>	Valeurs des résidus (%)

<b>ZnO :</b>	Oxyde de zinc
<b><math>\epsilon_{\max}</math> :</b>	Coefficient d'adsorption molaire ( $\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
<b><math>\Delta E</math> :</b>	Différence d'énergie
<b><math>\Delta U_j</math> :</b>	Pas de variation de la variable naturelle j
<b><math>\Delta X</math> :</b>	Différence entre le niveau maximal de la variable et sa valeur au centre du domaine
<b><math>\lambda</math> :</b>	Longueur d'onde (nm)
<b><math>\lambda_{\text{bg}}</math> :</b>	Longueur d'onde de la bande de Gap (nm)

# Liste des figures

## Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Figure I. 1 :</b> Squelette de l'azobenzène.....	13
<b>Figure I. 2 :</b> Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).....	13
<b>Figure I. 3 :</b> Mécanisme de l'activité photocatalytique du semi-conducteur activé par la lumière.....	31

## Chapitre II : Techniques expérimentales

<b>Figure II. 1 :</b> Dispositif expérimental utilisé pour les irradiations à 254 nm (a). Spectre d'émission d'une lampe germicide 254 nm (b).....	73
<b>Figure II. 2 :</b> Dispositif expérimental utilisé pour les irradiations monochromatique à 365 nm (a). Spectre d'émission de la lampe (b).....	74
<b>Figure II. 3 :</b> Dispositif d'irradiation à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ (a). Spectre d'émission de la lampe ( $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ ) (b).....	74
<b>Figure II. 4 :</b> Dispositif d'irradiation à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 800 \text{ nm}$ ; Appareil SUNTEST CPS+ Atlas (a). Courbe de distribution spectrale (b).....	75
<b>Figure II. 5 :</b> Radiomètre VLX-3W de marque Vilber-Lourmat équipés des sondes.....	76
<b>Figure II. 6 :</b> pH mètre « HANNA, HI 8521 ».....	76
<b>Figure II. 7 :</b> Spectrophotomètre UV-Visible «Thermo scientific».....	77
<b>Figure II. 8 :</b> Variation de la densité optique en fonction de la concentration du colorant obtenue par spectromètre UV-Visible (Courbe d'étalonnage). (a) MeO, (b) RA14.....	77
<b>Figure II. 9 :</b> Réacteur de type DCO –HANNA C 9800 pour la combustion des échantillons à 480°C...80	
<b>Figure II. 10 :</b> Courbe d'étalonnage de la DCO obtenue par spectrophotométrie UV-Visible dans la gamme de 2 à 30 $\text{mg L}^{-1}$ .....	81
<b>Figure II. 11 :</b> Courbe d'étalonnage pour dosage de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	82

## Chapitre III : Photodégradation homogène à 254 nm

<b>Figure III. 1 :</b> Spectre UV-Visible du Méthyle Orange à différents pH.....	85
<b>Figure III. 2 :</b> Variation de la structure de Methyl Orange (MeO).....	85
<b>Figure III. 3 :</b> Evolution de l'absorbance de la forme moléculaire et anionique du RA14 avec la variation du pH initial. En insertion : Détermination pKa du Rouge Acide 14.....	86
<b>Figure III. 4 :</b> Structure moléculaire du Rouge Acide 14.....	86
<b>Figure III. 5 :</b> Evolution de la stabilité des deux substrats $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ à l'abri de la lumière.....	87
<b>Figure III. 6 :</b> Spectres d'absorption UV de différents oxydants étudiés ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ) à pH libre.....	88
<b>Figure III. 7 :</b> Evolution des mélanges Colorant/Oxydant. (a) MeO, (b) RA14 ; $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[\text{Oxydant}] = 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ à l'obscurité.....	88
<b>Figure III. 8 :</b> Cinétiques de décoloration de différentes concentrations initiales des deux colorants par photolyse directe à 254 nm (a) : MeO, (b) : RA14.....	89
<b>Figure III. 9 :</b> Effet de la concentration en $\text{H}_2\text{O}_2$ sur la décoloration du MeO et du RA14 par le système $\text{UV}_{254\text{nm}} / \text{H}_2\text{O}_2$ . (a) MeO ; (b) RA14 ; $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ; $\text{pH}_{\text{naturel}} : [5 - 6]$ .....	90
<b>Figure III. 10 :</b> Evolution de la constante cinétique du système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}_{254\text{nm}}$ en fonction de la concentration en $\text{H}_2\text{O}_2$ . En insertion : linéarisation du modèle cinétique lors de la décoloration des deux colorants (pseudo premier ordre) : (a) MeO, (b) RA14 ; $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ; $\text{pH}_{\text{naturel}} : [5 - 6]$ . .....	91

<b>Figure III. 11 :</b> Evolution des cinétiques de la dégradation du MeO et du RA14 en présence de différentes concentrations en $IO_3^-$ en fonction du temps. (a) MeO, (b) RA14; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH_{naturel} : [5 - 6]$ .....	93
<b>Figure III. 12 :</b> Evolution de la constante cinétique du MeO et du RA14 en fonction de la concentration initiale en $IO_3^-$ . Insertion : Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation. (a) MeO, (b) RA14 ; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH = naturel$ .....	94
<b>Figure III. 13 :</b> Evolution cinétique de la décoloration du MeO et du RA14 au cours d'irradiation pour les différentes concentrations initiales en $BrO_3^-$ . (a) MeO, (b) RA14 ; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH_{naturel} : [5 - 6]$ .....	96
<b>Figure III. 14 :</b> Evolution de la constante cinétique du MeO et du RA14 en fonction des concentrations de $BrO_3^-$ . Insertion : Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation. (a) MeO, (b) RA14 ; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH_{naturel} : [5 - 6]$ .....	97
<b>Figure III. 15 :</b> Effet de la concentration initiale en $ClO_3^-$ sur l'irradiation du MeO et du RA14 : (a) MeO, (b) RA14 ; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH_{naturel} : [5 - 6]$ .....	98
<b>Figure III. 16 :</b> Influence de la concentration du $ClO_4^-$ sur la décoloration du MeO et du RA14 par le système $ClO_4^-/UV_{254nm}$ . (a) MeO, (b) RA14 ; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH_{naturel} : [5 - 6]$ .....	99
<b>Figure III. 17 :</b> Effet de la concentration initiale de $BO_3^-$ sur la cinétique de dégradation du MeO et du RA14. (a) MeO, (b) RA14 ; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH_{naturel} : [9.5 - 11]$ .....	100
<b>Figure III. 18 :</b> Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre de la photo-oxydation du MeO et du RA14 par le système $BO_3^-/UV_{254 nm}$ . Insertion : Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation. (a) MeO, (b) RA14 ; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH = naturel$ .....	100
<b>Figure III. 19 :</b> Cinétiques de décoloration du MeO et du RA14 par le système $BO_3^-/UV_{254 nm}$ à pH naturel et $H_2O_2/UV_{254 nm}$ dans le même pH ( $\approx 9,7$ ). (a) MeO, (b) RA14; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[BO_3^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[H_2O_2] = 9,5 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ .....	102
<b>Figure III. 20 :</b> Cinétiques de minéralisation du MeO et du RA14 par $H_2O_2/UV_{254 nm}$ et $BO_3^-/UV_{254 nm}$ avec le temps d'irradiation. (a) MeO, (b) RA14 ; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[Oxydant] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ .....	103
<b>Figure III. 21 :</b> Etude comparative de la cinétique de décomposition du MeO et du RA14 par différentes concentrations en oxydants. (a) MeO, (b) RA14, $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH = naturel$ , $T = 20 \pm 1 \text{ C}^\circ$ .....	104
<b>Figure III. 22 :</b> Constants apparentes de la photodégradation du MeO et du RA14 par différents systèmes. $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[oxydant] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ ; $pH = naturel$ , $T = 20 \pm 1 \text{ C}^\circ$ .....	105
<b>Figure III. 23 :</b> Influence de l'ajout du ter-butanol sur la photodegradation du MeO et du RA14 par le procédé $H_2O_2/UV_{254nm}$ . (a) MeO, (b) RA14; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[H_2O_2] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH = naturel$ .....	106
<b>Figure III. 24 :</b> Effet du ter-butanol sur la photooxydation du MeO et du RA14 par le système $BO_3^-/UV_{254 nm}$ . (a) MeO, (b) RA14; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[BO_3^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH = naturel$ .....	107
<b>Figure III. 25 :</b> Effet du ter-butanol sur la photooxydation du MeO et du RA14 par le système $IO_3^-/UV_{254 nm}$ . (a) MeO, (b) RA14; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[IO_3^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH = naturel$ .....	107
<b>Figure III. 26 :</b> Effet du ter-butanol sur la photooxydation du MeO et du RA14 par le système $BrO_3^-/UV_{254 nm}$ . (a) MeO, (b) RA14; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[BrO_3^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH = naturel$ .....	108
<b>Figure III. 27 :</b> Effet de l'ajout de NaCl sur la dégradation du MeO et du RA14 par les différents procédés Oxydant/UV. (a) MeO, (b) RA14 ; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[Oxydant] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ à pH naturel et $T = 20 \pm 1 \text{ C}^\circ$ .....	110
<b>Figure III. 28 :</b> Effet de l'ajout de $NaNO_3$ sur la dégradation du MeO et du RA14 par les différents procédés Oxydant/UV, (a) MeO, (b) RA14 ; $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[Oxydant] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ à pH naturel et à $T = 20 \pm 1 \text{ C}^\circ$ .....	112

<b>Figure III. 29 :</b> Effet de l'ajout de $\text{NaHCO}_3$ sur la dégradation du MeO et du RA14 par les différents procédés Oxydant/UV, (a) MeO, (b) RA14 ; $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[\text{Oxydant}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ à pH naturel et à $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ .....	114
<b>Figure III. 30 :</b> Effet de l'ajout de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ sur la dégradation du MeO et du RA14 par les différents procédés Oxydant/UV, (a) MeO, (b) RA14 ; $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[\text{Oxydant}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ à pH naturel et à $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ .....	116

## **Chapitre IV : Photodégradation hétérogène**

### **Partie 1 : Adsorption**

<b>Figure IV. 1:</b> Influence du temps de contact sur les cinétiques d'adsorption des deux colorants sur $\text{TiO}_2$ -PC500 ( $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ; $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ; pH = naturel; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	121
<b>Figure IV. 2 :</b> Isothermes d'adsorption du RA14 et MeO sur $\text{TiO}_2$ PC500. ( $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ , pH = naturel, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	123
<b>Figure IV. 3 :</b> Modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants par l'équation de Langmuir (a) (forme I), (b) : (forme II) ( $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ , pH = naturel, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	125
<b>Figure IV. 4 :</b> Modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants par l'équation de Freundlich. ( $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ , pH = naturel, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	125
<b>Figure IV. 5:</b> Influence de la concentration du substrat sur les cinétiques d'adsorption sur $\text{TiO}_2$ -PC500. (a) : MeO, (b) : RA14 ( $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ; pH = naturel; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	126
<b>Figure IV. 6 :</b> Effet de la concentration de MeO et de RA14 sur la quantité adsorbée sur $\text{TiO}_2$ -PC500. ( $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ; pH = naturel ; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	127
<b>Figure IV. 7 :</b> Influence de la masse de $\text{TiO}_2$ PC500 sur la cinétique d'adsorption du MeO et du RA14 ( $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ; pH = naturel; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	128
<b>Figure IV. 8 :</b> Influence de la masse de $\text{TiO}_2$ PC500 sur la quantité adsorbée ( $Q_e$ ) du MeO et du RA14. ( $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ; pH = naturel ; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	128
<b>Figure IV. 9 :</b> Influence du pH initial de la solution sur la cinétique d'adsorption du MeO et du RA14. (a) MeO, (b) RA14 ; ( $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ; $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	129
<b>Figure IV. 10 :</b> Influence du pH initial de la solution sur la quantité adsorbée à l'équilibre du MeO et du RA14 ( $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ; $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	130
<b>Figure IV. 11 :</b> Influence des ions inorganiques sur la cinétique d'adsorption des deux substrats. (a) MeO, (b) RA14 ; ( $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ; $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	132
<b>Figure IV. 12 :</b> Effet des anions sur la quantité adsorbée de RA14 sur $\text{TiO}_2$ PC500 ; ( $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$ , $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , pH = naturel, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	133
<b>Figure IV. 13 :</b> Influence des accepteurs d'électron sur la cinétique d'adsorption des deux substrats. (a) MeO, (b) RA 14 ; ( $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ; $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	135
<b>Figure IV. 14 :</b> Effet des accepteurs d'électron sur la quantité adsorbée de RA14 sur $\text{TiO}_2$ PC500 ; ( $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ , $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , pH = naturel, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	135

### **Partie 2: Dégradation photocatalytique**

<b>Figure IV. 1:</b> Effet de la concentration du colorant sur la photolyse directe du MeO et du RA14 sous irradiation monochromatique (365 nm).....	140
<b>Figure IV. 2 :</b> Cinétiques de la dégradation du MeO et du RA14 par photocatalyse en présence de $\text{TiO}_2$ PC500. $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$ , $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , pH=naturel, $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ .....	142
<b>Figure IV. 3 :</b> Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation des deux colorants à une concentration initiale $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ .....	143

<b>Figure IV. 4 :</b> Cinétique de dégradation photocatalytique du MeO et du RA14 par le système $TiO_2/UV$ sous différentes sources d'irradiation. En insertion : photolyse directe en absence de $TiO_2$ ; (a) : MeO, (b) : RA14 ; ( $[TiO_2]=1,0 \text{ g. L}^{-1}$ , $[Colorant]_0= 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH = \text{naturel}$ ).....	145
<b>Figure IV. 5 :</b> Décoloration du MeO et du RA14 par différentes masses de $TiO_2$ sous irradiation à 365 nm. (a) : MeO (b) : RA14. ( $[Colorant]_0=6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ).....	146
<b>Figure IV. 6 :</b> Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation des deux colorants à une concentration initiale $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ; (a) : MeO ; (b) : RA14.....	146
<b>Figure IV. 7 :</b> Décoloration du MeO et du RA14 pour différentes concentration en $TiO_2$ PC500 dans des suspensions aqueuses irradiées. ( $[Colorant]_0= 6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $pH = \text{naturel}$ ; $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).....	147
<b>Figure IV. 8 :</b> Cinétique de décoloration du MeO et du RA14 à différentes concentrations initiales en présence de $TiO_2$ ( $1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ) ; (a) : MeO, (b) : RA14.....	148
<b>Figure IV. 9 :</b> Linéarisation du modèle cinétique de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre). (a) : MeO, (b) : RA14.....	148
<b>Figure IV. 10 :</b> Evolution de $K_{app}$ en fonction de la concentration initiale du colorant. ( $[TiO_2]= 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ; $pH = \text{naturel}$ ; $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).....	149
<b>Figure IV. 11 :</b> Influence de la concentration initiale en colorant sur la constante apparente de photodécoloration du MeO et du RA14 ; En insertion : Modélisation de Langmuir-Hinshelwood ( $[TiO_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$ , $pH = \text{naturel}$ , $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).....	150
<b>Figure IV. 12 :</b> Influence du pH sur le processus de décoloration photocatalytique du MeO et du RA14 en présence de $TiO_2$ . (a) : MeO, (b) : RA14 ; ( $[Colorant]_0=6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[TiO_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ , $pH = \text{naturel}$ , $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).....	151
<b>Figure IV. 13 :</b> Influence du pH sur le processus de décoloration photocatalytique du MeO et du RA14 en présence de $TiO_2$ . (a) : MeO, (b) : RA14 ; ( $[Colorant]_0=6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[TiO_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ , $pH = \text{naturel}$ , $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).....	152
<b>Figure IV. 14 :</b> Evolution de $K_{app}$ en fonction du pH pour le système $TiO_2/UV$ . (a) : MeO et (b) : RA14 ( $[Colorant]_0= 6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[TiO_2]_0= 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ; $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).....	153
<b>Figure IV. 15 :</b> Effet des ions inorganiques sur les cinétiques de dégradation par le système $TiO_2/UV$ . (a) : MeO et (b) : RA14 ( $[Colorant]_0= 6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[TiO_2]_0= 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ; $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).....	154
<b>Figure IV. 16 :</b> Effet de la concentration en anions sur la décoloration photocatalytique du RA14 et du MeO en présence de $TiO_2$ PC500 : ( $[TiO_2]=1 \text{ g. L}^{-1}$ , $[Colorant]_0= 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH = \text{naturel}$ , $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).....	156
<b>Figure IV. 17 :</b> Effet de la concentration de $H_2O_2$ sur le procédé de décoloration du MeO et du RA14 en présence de $TiO_2$ PC500. (a) : MeO et (b) : RA14 ( $[Colorant]_0= 6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ; ( $[TiO_2]_0= 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ; $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).....	157
<b>Figure IV. 18 :</b> Influence de la concentration initiale en oxydant sur la décoloration photocatalytique du MeO et du RA14 en présence de $TiO_2$ ( $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ; $[TiO_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$ ; $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).....	160
<b>Figure IV. 19 :</b> Effet de la concentration en accepteurs d'électron sur la photodécoloration du RA14 et du MeO en présence de $TiO_2$ PC500. ( $[TiO_2]=1 \text{ g. L}^{-1}$ , $[Colorant]_0= 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , $pH = \text{naturel}$ , $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).....	162

### **Partie 3 : Modélisation de la dégradation du RA14 par le $TiO_2$ -P25/UV**

<b>Figure IV. 1 :</b> Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude .....	169
<b>Figure IV. 2 :</b> L'ajustement des réponses connues pour obtenir une approximation de la surface de réponse .....	171
<b>Figure IV. 3 :</b> Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs. Douze points d'expériences sont au milieu des arêtes du cube et trois points centraux ont été ajoutés .....	173

<b>Figure IV. 4 :</b> Pourcentage d'adsorption du RA14 à l'équilibre. $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$ .....	174
<b>Figure IV. 5 :</b> Photolyse directe du RA14 et photocatalyse en présence de $\text{TiO}_2$ P25. $[\text{RA14}] = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ , $P = 45 \text{ mW. cm}^{-2}$ , $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$ .....	176
<b>Figure IV. 6 :</b> Effet de la concentration de RA14. $[\text{TiO}_2 \text{ P25}] = 1 \text{ g. L}^{-1}$ ; $P = 45 \text{ mW. cm}^{-2}$ .....	176
<b>Figure IV. 7 :</b> Effet de la concentration en $\text{IO}_3^-$ ; $[\text{RA14}] = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ , $P = 65 \text{ mW. cm}^{-2}$ .....	177
<b>Figure IV. 8 :</b> Effet de la puissance de la lampe .....	177
<b>Figure IV. 9 :</b> Effet de la puissance lumineuse ; $[\text{RA14}] = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[\text{IO}_3^-] = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ , $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$ .....	177
<b>Figure IV. 10 :</b> Effets principaux des facteurs sur la dégradation de RA14 .....	182
<b>Figure IV. 11 :</b> Graphique des interactions pour le RA14 .....	183
<b>Figure IV. 12 :</b> Surface de réponse du rendement de la photocatalyse en fonction des facteurs .....	184
<b>Figure IV. 13 :</b> Régression linéaire pour le RA14 .....	185
<b>Figure IV. 14 :</b> Diagramme des résidus de la réponse .....	187



# *Liste des tableaux*

## *Chapitre I : Etude bibliographique*

<i>Tableau I. 1</i> : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	8
<i>Tableau I. 2</i> : Type de colorants et leur structure principale selon la classification chimique .....	10
<i>Tableau I. 3</i> : Classification tinctoriale des colorants.....	11
<i>Tableau I. 4</i> : Principaux méthodes de traitement des effluents.....	15
<i>Tableau I. 5</i> : Comparaison des deux types d'adsorption.....	16
<i>Tableau I. 6</i> : Classification des principaux Procédés d'Oxydation Avancée.....	22
<i>Tableau I. 7</i> : Valeurs des potentiels d'oxydation des principaux oxydants en traitement des eaux .....	22
<i>Tableau I. 8</i> : Potentiels d'oxydoréduction de quelques accepteurs d'électron.....	38
<i>Tableau I. 9</i> : Principales caractéristiques physico-chimiques des deux colorants.....	44

## *Chapitre II : Techniques expérimentales*

<i>Tableau II. 1</i> : Réactifs et produits utilisés.....	72
---	----

## *Chapitre III : Photodégradation homogène à 254 nm*

<i>Tableau III. 1</i> : Propriétés spectrophotométriques de MeO en solution aqueuse ( $6 \times 10^{-5}$ mol. L <sup>-1</sup> ).....	85
<i>Tableau III. 2</i> : Propriétés spectrophotométriques de RA14 en solution aqueuse ( $6 \times 10^{-5}$ mol. L <sup>-1</sup> ).....	87
<i>Tableau III. 3</i> : Photooxydation du MeO et du RA14 ( $6 \times 10^{-5}$ mol. L <sup>-1</sup> ) par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV <sub>254 nm</sub> . Calcul des pourcentages d'élimination (après 30 min d'irradiation), des coefficients de corrélation et des constantes cinétiques apparentes. (a) : MeO, (b) : RA14.....	92
<i>Tableau III. 4</i> : Constantes de pseudo-premier ordre et rendement de décoloration à 25 min par système IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV <sub>254nm</sub> . (a) : MeO, (b) : RA14.....	95
<i>Tableau III. 5</i> : Constante de pseudo-premier ordre et rendement de décoloration à 15 min par BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV <sub>254 nm</sub> .....	97
<i>Tableau III. 6</i> : Constantes de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation.....	100
<i>Tableau III. 7</i> : Constantes de vitesse (k) et coefficients de corrélation (R <sup>2</sup> ) pour la dégradation des deux substrats dans 10 <sup>-2</sup> mol. L <sup>-1</sup> d'oxydant dans les différents systèmes.....	105

## *Chapitre VI : Photodégradation hétérogène*

### *Partie 1 : Adsorption*

<i>Tableau IV. 1</i> : Paramètres de Langmuir et Freundlich.....	125
--	-----

### *Partie 2 : Dégradation photocatalytique*

<i>Tableau IV. 1</i> : Taux d'abattement, constante cinétique apparente et coefficient de corrélation du MeO et du RA14.....	143
<i>Tableau IV. 2</i> : Paramètres de Langmuir-Hinshelwood.....	150

### **Partie 3 : Modélisation de la dégradation du RA14 par le TiO<sub>2</sub>-P25/UV**

<i>Tableau IV. 1</i> : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs.....	173
<i>Tableau IV. 2</i> : Valeurs réelles et valeurs codées des niveaux et des facteurs.....	178
<i>Tableau IV. 3</i> : Valeurs de la réponse mesurée $y_{\text{dég}}$ .....	179
<i>Tableau IV. 4</i> : Valeurs des coefficients du modèle en variables codées.....	180
<i>Tableau IV. 5</i> : Test des effets.....	180
<i>Tableau IV. 6</i> : Valeurs résiduelles pour le RA14.....	186

# Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	5

## *Chapitre I : Etude bibliographique*

<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2. Généralités sur les colorants.....</b>	<b>7</b>
I.2.1. Historique.....	8
I.2.2. Utilisation et application des colorants.....	9
I.2.3. Classification des colorants.....	9
I.2.4. Colorants azoïques.....	12
I.2.5. Nécessité de traiter les eaux contaminées en colorants azoïques.....	13
<b>I.3. Méthodes d'élimination des colorants.....</b>	<b>15</b>
I.3.1. Adsorption.....	15
I.3.1.1. Quelques généralités sur l'adsorption.....	16
I.3.1.2. Paramètres affectant l'adsorption.....	17
I.3.1.3. Adsorption des colorants sur les semiconducteurs.....	18
<b>I.4. La photolyse directe.....</b>	<b>20</b>
<b>I.5. Procédés d'oxydation avancée (POAs).....</b>	<b>21</b>
I.5.1. Radicaux hydroxyle.....	22
I.5.2. Procédés photochimiques homogènes.....	23
I.5.2.1. Procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	24
I.5.2.2. Procédé IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV.....	25
I.5.2.3. Procédé BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV.....	26
I.5.2.4. Procédés ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV et ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /UV.....	26
I.5.2.5. Procédé BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV.....	27
I.5.3. Procédés photochimiques hétérogènes.....	29
I.5.3.1. Principe de la photocatalyse :.....	29
I.5.3.2. Procédé TiO <sub>2</sub> /UV.....	32
I.5.3.3. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique des polluants organiques dans le traitement des eaux usées.....	33
❖ <b>Influence de la concentration initiale du catalyseur.....</b>	<b>33</b>
❖ <b>Influence de la surface spécifique.....</b>	<b>34</b>
❖ <b>Effet de La taille des particules du photocatalyseur .....</b>	<b>34</b>

❖ Effet du pH de la solution.....	34
❖ Influence de la concentration initiale du colorant.....	35
❖ Influence de la température.....	36
❖ Influence du flux lumineux.....	36
❖ Durée de vie des porteurs de charge photogénérés.....	36
❖ Effet de la présence des anions inorganiques.....	40
<b>I.6. Présentation des colorants étudiés.....</b>	<b>43</b>
I.6.1. Méthodes d'élimination des deux colorants.....	45
I.6.1.1. Procédés classiques :.....	45
I.6.1.2. Procédés d'oxydation avancée :.....	46
I.6.2. Dégradation des polluants organiques par les POAs.....	50
<b>I.7. Conclusion.....</b>	<b>53</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>55</b>

## *Chapitre II : Techniques expérimentales*

<b>II.1. Introduction.....</b>	<b>72</b>
<b>II.2. Produits chimiques.....</b>	<b>72</b>
II.2.1. Réactifs chimiques.....	72
II.2.2. Semi-conducteurs.....	73
<b>II.3. Dispositifs expérimentaux.....</b>	<b>73</b>
II.3.1. Irradiations en enceinte.....	73
II.3.1.1. Irradiation monochromatique à 254 nm.....	73
II.3.1.2. Irradiation monochromatique à 365 nm.....	73
II.3.1.3. Irradiation polychromatique ( $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ ).....	74
II.3.2. Dispositif d'irradiation SUNTEST CPS+.....	75
<b>II.4. Appareillage.....</b>	<b>76</b>
II.4.1. Radiomètre.....	76
II.4.2. pH-métrie.....	76
II.4.3. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	77
<b>II.5. Démarche expérimentale.....</b>	<b>78</b>
II.5.1. Préparation des solutions.....	78
II.5.2. Protocole expérimental.....	78
II.5.2.1. Dégradation par photolyse directe et par les POAs en phase homogène (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV/IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , UV/BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , UV/ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , UV/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> et UV/BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ).....	78
II.5.2.2. Dégradation par photocatalyse en phase hétérogène (UV/TiO <sub>2</sub> ).....	79
<b>II.6. Méthodes d'analyses.....</b>	<b>79</b>

II.6.1. Minéralisation.....	79
II.6.2. Dosage chimique de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	81
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>83</b>

### *Chapitre III : Photodégradation homogène à 254 nm*

<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>84</b>
<b>III.2. Etude spectrale des deux colorants (MeO et RA14).....</b>	<b>84</b>
III.2.1. Spectre d'absorption UV-visible du MeO.....	84
III.2.2. Spectre d'absorption UV-visible du RA14.....	86
III.2.3. Stabilité des deux colorants à l'obscurité.....	87
III.2.3.1. Stabilité des deux colorants avec le temps.....	87
III.2.3.2. Etude du comportement des deux colorants en présence des oxydants à l'obscurité.....	87
<b>III.3. Phototransformation directe des deux colorants (MeO et RA14) à 254 nm.....</b>	<b>89</b>
III.3.1. Photolyse directe du MeO et du RA14.....	89
III.3.2. Photooxydation de MeO et de RA14 par le procédé Oxydant/UV.....	89
III.3.2.1. Phototransformation par le procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV <sub>254 nm</sub> .....	89
III.3.2.2. Phototransformation par le procédé oxy-halogène/UV <sub>254 nm</sub> .....	92
III.3.2.3. Phototransformation par le Procédé BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV <sub>254 nm</sub> .....	99
III.3.3. Comparaison de l'efficacité des procédés étudiés vis-à-vis les deux colorants :.....	103
III.3.4. Effet du ter-butanol sur les différents systèmes étudiés.....	106
III.3.4.1. Procédés H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV <sub>254 nm</sub> et BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV <sub>254 nm</sub> .....	106
III.3.4.2. Procédés IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV <sub>254 nm</sub> et BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV <sub>254 nm</sub> .....	107
III.3.5. Effet de sels sur la photooxydation de MeO et de RA14 par les procédés Oxydant/UV.....	108
III.3.5.1. Influence de l'ajout des ions Cl <sup>-</sup> .....	108
III.3.5.2. Influence de l'ajout des ions NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	110
III.3.5.3. Influence de l'ajout des ions HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	113
III.3.5.4. Influence de l'ajout des ions SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	114
<b>III.4. Conclusion.....</b>	<b>116</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>118</b>

### *Chapitre IV : Photodégradation hétérogène*

#### *Partie 1 : Adsorption*

<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>120</b>
<b>IV.2. Etude du temps de contact.....</b>	<b>120</b>
<b>IV.3. Classification et modélisation des isothermes d'adsorption .....</b>	<b>122</b>

IV.3.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	122
IV.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	123
<b>IV.4. Influence de certains paramètres sur l'adsorption des deux substrats sur le catalyseur.....</b>	<b>126</b>
IV.4.1. Effet de la concentration initiale du colorant :.....	126
IV.4.2. Effet de la concentration de l'adsorbant.....	127
IV.4.3. Effet du pH :.....	129
IV.4.4. Effet de sels :.....	131
IV.4.5. Effet de l'ajout des accepteurs d'électron.....	133
<b>IV.5. Conclusion :.....</b>	<b>136</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>138</b>

## *Partie 2: Dégradation photocatalytique*

<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>140</b>
<b>IV.2. Photolyse directe du MeO et du RA14 à 365 nm monochromatique.....</b>	<b>140</b>
<b>IV.3. Photocatalyse par le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>).....</b>	<b>141</b>
IV.3.1. Décoloration du MeO et du RA14 par le système TiO <sub>2</sub> /UV.....	141
IV.3.2. Effet des paramètres opératoires sur la photocatalyse.....	144
IV.3.2.1. Effet de la nature de la source d'irradiation.....	144
IV.3.2.2. Effet de la concentration du photocatalyseur.....	145
IV.3.2.3. Influence de la concentration initiale du colorant.....	145
IV.3.2.4. Influence du pH de la solution.....	151
IV.3.2.5. Effets des additifs minéraux sur la photodégradation du MeO et du RA14.....	153
IV.3.2.6. Effet de l'ajout des accepteurs d'électron.....	157
<b>IV.4. Conclusion.....</b>	<b>163</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>165</b>

## *Partie 3 : Modélisation de la dégradation du RA14 par le TiO<sub>2</sub>-P25/UV*

<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>168</b>
<b>IV.2. Quelques rappels sur le principe des plans d'expériences.....</b>	<b>169</b>
IV.2.1. Facteurs, niveaux, Réponses.....	169
IV.2.2. Surface de réponse :.....	170
IV.2.3. Variables codées.....	170
<b>IV.3. Modèle mathématique utilisé « Plan de Box-Behnken ».....</b>	<b>171</b>
<b>IV.4. Résultats.....</b>	<b>174</b>
IV.4.1. Dégradation photocatalytique par TiO <sub>2</sub> -P25/UV.....	174

IV.4.1.1. Taux d'adsorption.....	174
IV.4.1.2. Etude cinétique de la dégradation du RA14 par photolyse et photocatalyse.....	175
IV.4.1.3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la photodégradation du RA14.....	175
IV.4.1.3.1. Influence de la concentration en polluant .....	176
IV.4.1.3.2. Influence de la concentration en iodate .....	176
IV.4.1.3.3. Influence de la puissance de la lampe .....	177
IV.4.2. Domaine expérimental.....	178
IV.4.3. Réponse étudiée.....	178
IV.4.4. Calcul des coefficients du modèle en fonction des variables codées.....	179
IV.4.4.1...Effets principaux des facteurs.....	181
IV.4.4.2. Interactions entre les variables.....	182
IV.4.5. Evaluation de la qualité du modèle.....	185
IV.4.5.1. Tests statistiques.....	185
IV. 4.5.2. Analyse des résidus.....	186
IV.4.5.3. Qualité du modèle .....	187
<b>IV.5. Conclusion.....</b>	<b>187</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>189</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>191</b>



# **Introduction générale**



**Introduction générale :**

Avec l'augmentation de la population et l'accélération de l'urbanisation, l'industrie se développe rapidement à l'échelle mondiale pour répondre aux besoins des populations, entraînant la génération d'un nombre croissant de contaminants organiques, provoquant une grave pollution de l'environnement. L'industrie est considérée comme la source principale de la pollution de l'eau qui est l'un des problèmes environnementaux les plus graves au monde. Les eaux usées industrielles peuvent avoir un impact immense sur les écosystèmes en raison de leur composition complexe, de leur faible biodégradabilité et de leur forte toxicité [1]. La conséquence de cette pollution est la croissance rapide de zones mortes désoxygénées à travers les océans, les mers et les lacs avec un impact grave sur les organismes vivants et leur environnement [2]. Plusieurs industries telles que le textile, le cuir, les cosmétiques, l'alimentation, le papier, le plastique, la peinture, les pigments, les produits pharmaceutiques et les unités d'emballage utilisent des colorants pour conférer de la couleur [3, 4].

Les eaux usées textiles et les eaux usées des résidus pharmaceutiques sont devenues des exemples d'eaux usées industrielles difficiles à dégrader en raison de leur rendement prodigieux et des composés organiques contenus très stables [1]. plus de 50% des colorants sont utilisés dans l'industrie du textile et des tanneries [5]. Les colorants textiles ont des compositions complexes, une synthèse facile, des structures chimiques stables et des caractéristiques de décomposition difficiles [1].

L'utilisation de colorants naturels dans certaines industries comme l'industrie alimentaire et pharmaceutique ne remplace pas les colorants synthétiques, car la plupart d'entre eux ne sont pas très stables [6]. Par conséquent, la production de couleurs synthétiques est estimée à 800 000 tonnes / an [7]. L'industrie textile seule génère environ 40 à 65 L d'eaux usées, contaminées par ces colorants, par kilogramme de production. Cette eau représente 17 à 20 % du total des eaux usées industrielles. Des études récentes indiquent qu'environ 12 % des colorants synthétiques sont gaspillés pendant les opérations de traitement et de fabrication et qu'environ 20 % de ces colorants rejetés dans les flux d'eaux usées [1, 3].

On observe que seulement une partie par million ou 1,0 mg/L de concentration de colorant pourrait conférer une couleur notable à l'eau [8]. De plus, les colorants ont un effet indirect sur la flore et la faune aquatiques car ils minimisent la diffusion de la lumière solaire à travers l'eau. En outre, les colorants peuvent contribuer à la toxicité de la flore et de la faune aquatiques et peuvent également être cancérigènes/mutagènes et causer de graves troubles au corps humain,

tels qu'un dysfonctionnement du système reproducteur, des reins, du cerveau, du foie et d'autres organes du corps [3].

La famille des colorants azoïques, est la plus utilisée dans l'industrie textile. Elle constitue 65% du marché des colorants industriels [5, 9], la présence d'au moins une liaison azoïque (-N = N-) rend le composé très stable et résiste à la rupture avec la capacité de s'accumuler et persiste dans l'environnement [10], la structure complexe de la plupart des colorants les rend résistants à la biodégradation [11]. Les colorants azoïques sont bien connus pour leur toxicité et leur nature récalcitrante [10]. Les colorants azoïques sont facilement convertis en amines aromatiques dangereuses dans des conditions hypoxiques [1]. Par conséquent, il est inévitable et obligatoire d'éliminer les colorants des flux d'eaux usées avant leur rejet.

Diverses technologies de traitement physique, chimique et biologique ont été développées pour éliminer la toxicité de ces eaux usées dans l'environnement. La coagulation et le traitement biologique sont les méthodes de traitement traditionnelles les plus utilisées [1, 12-15]. Bien que ces technologies présentent des avantages, elles ne peuvent pas décomposer complètement les polluants organiques dans les eaux usées industrielles [1, 16], et par conséquent, il est urgent d'explorer et de développer de nouvelles technologies pour traiter les eaux usées industrielles réfractaires [1].

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont des méthodes oxydantes spécifiques, généralement utilisées pour dégrader partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques non biodégradables tels que les colorants. Ils reposent principalement sur la formation de radicaux libres intermédiaires, essentiellement des radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ). Ces radicaux sont de nature moins sélective et hautement réactive par rapport à d'autre espèce oxydante telle que l'oxygène et le chlore. Le potentiel d'oxydation standard plus élevé des radicaux hydroxyles  $E^0 = 2,8 \text{ V}$  les rend extrêmement efficaces pour l'oxydation de plusieurs polluants organiques[3].

Les POAs en phase homogène sont divisés en procédés photochimiques et non photochimiques: les POAs non photochimiques incluent : Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), Like-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 /\text{Fe}^{3+}$  ), ozonation ( $\text{O}_3 /\text{OH}^-$  ), peroxydation ( $\text{O}_3 /\text{H}_2\text{O}_2$  ), radiolyse, sonolyse, ... et ceux photochimiques (en présence de lumière) : photolyse par UV,  $\text{H}_2\text{O}_2 /\text{UV}$ ,  $\text{O}_3 /\text{UV}$ , photo-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 /\text{Fe}^{2+} /\text{UV}$ ), photo-Like-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 /\text{Fe}^{3+} /\text{UV}$ ) et d'autre part en phase hétérogène :  $\text{TiO}_2 /\text{UV}$ ,  $\text{ZnO}/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 /\text{UV}$ , ...etc

Ces procédés sont efficaces pour la dégradation de nombreux contaminants réfractaires et nocifs jusqu'à la minéralisation totale [2] .

L'objectif principal de cette étude est d'examiner et de comparer l'efficacité de divers procédés d'oxydation avancée photochimiques en phase homogène: ( $\text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{IO}_3^- / \text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{BrO}_3^- / \text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{ClO}_3^- / \text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{ClO}_4^- / \text{UV}_{254\text{nm}}$  et  $\text{BO}_3^- / \text{UV}_{254\text{nm}}$ ) et en phase hétérogène ( $\text{TiO}_2 / \text{UV}_{365\text{nm}}$ ) à la dégradation du Méthyle Orange (MeO) et du Rouge Acide 14 (RA14) en solution aqueuse. Cette étude sert à optimiser les conditions maximisant l'élimination de chaque colorant par chaque procédé. Comme elle a le but d'améliorer la compréhension de la modélisation de Box-Behnken à 3 facteurs de la dégradation du RA14 par le procédé  $\text{TiO}_2\text{-P25}/\text{UV}_{\text{suntest}}$ .

Ce travail est réparti sur quatre grands chapitres. Le premier correspond à l'étude bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques, et en particulier les colorants azoïques, la problématique des effluents contaminés par les colorants et leur impact sur l'environnement et les êtres vivants. Il présente une vue générale sur les traitements des eaux par les procédés conventionnels et par les procédés d'oxydation avancée en milieu homogène et hétérogène. Comme il cite quelques travaux et les résultats trouvés par des recherches antérieures.

Le deuxième chapitre présente le détail de l'ensemble des méthodes expérimentales et du matériel utilisé au cours de cette étude.

Le troisième chapitre est focalisé sur la comparaison de la dégradation du MeO et du RA14 par différents POAs en milieu homogène. Après l'étude spectrale des deux colorants, on a suivie les cinétiques de dégradation de chaque colorant dans le système  $\text{UV}_{254\text{nm}}$  et Oxydant/  $\text{UV}_{254\text{nm}}$ , ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{IO}_3^- / \text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{BrO}_3^- / \text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{ClO}_3^- / \text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{ClO}_4^- / \text{UV}_{254\text{nm}}$  et  $\text{BO}_3^- / \text{UV}_{254\text{nm}}$ ). L'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la cinétique de décoloration des deux colorants tel que l'effet de la concentration initiale des oxydants, l'effet de la concentration des sels inorganiques ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et l'effet du ter-butanol ont été étudiées.

L'étude de la dégradation en milieu hétérogène est l'objet du quatrième chapitre. Ce chapitre est décomposé en trois parties. La partie 1 est consacrée à l'étude de l'adsorption du MeO et du RA14 sur le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ , étant donné que l'adsorption est une étape préalable très importante avant l'étude de la photocatalyse. On a, tout d'abord, déterminé le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre adsorption/désorption et l'influence de plusieurs paramètres

opérateurs tels que : la concentration du colorant, la masse en catalyseur, l'addition de divers oxydants et des sels inorganiques, et en fin une étude des isothermes d'adsorption a été effectuée.

La deuxième partie inclut les résultats obtenus suite à la photodégradation du MeO et du RA14 par photocatalyse hétérogène sous irradiation monochromatique à 365 nm. L'effet de différents paramètres expérimentaux sur la cinétique de dégradation est discuté.

La dernière partie est constituée d'un aperçu sur la méthode d'optimisation des résultats par les plans d'expériences. Un plan factoriel de Box-Behnken de trois facteurs à trois niveaux a été réalisé pour l'étude la photodégradation du RA14 par le TiO<sub>2</sub>-P25 sous irradiation solaire simulée (Suntest). Les trois facteurs examinés sont : la concentration en polluant, la concentration en iodate et le flux photonique. Le taux de dégradation ( $Y_{\text{dég}}$ ) du RA14 est la réponse choisie pour l'optimisation et l'identification des interactions entre les trois facteurs étudiés.

A la fin de ce travail, une conclusion générale qui résume les résultats les plus importants de cette étude a été donnée.

### References bibliographiques

- [1] L. Liu, Z. Chen, J. Zhang, D. Shan, Y. Wu, L. Bai, B. Wang, Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review, *Journal of Water Process Engineering*, 42 (2021) 102122.
- [2] K.O. Badmus, J.O. Tijani, E. Massima, L. Petrik, Treatment of persistent organic pollutants in wastewater using hydrodynamic cavitation in synergy with advanced oxidation process, *Environmental science and pollution research*, 25 (2018) 7299-7314.
- [3] P. Verma, S.K. Samanta, Microwave-enhanced advanced oxidation processes for the degradation of dyes in water, *Environmental Chemistry Letters*, 16 (2018) 969-1007.
- [4] A.P. Bhat, P.R. Gogate, Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: a review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides, *Journal of Hazardous Materials*, 403 (2021) 123657.
- [5] A. Kistan, V. Kanchana, L. Sakayasheela, J. Sumathi, A. Premkumar, A. Selvam, A.A. Thaminum, Titanium dioxide as a catalyst for photodegradation of various concentrations of methyl orange and methyl red dyes using Hg vapour lamp with constant pH, *Oriental Journal of Chemistry*, 34 (2018) 1000.
- [6] D. Cristea, G. Vilarem, Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn, *Dyes and Pigments*, 70 (2006) 238-245.
- [7] M. Krishnaveni, R. Kowsalya, Characterization and decolorization of dye and textile effluent by laccase from *Pleurotus florida*-a white-rot fungi, *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2 (2011).
- [8] R. Malik, D. Ramteke, S. Wate, Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, *Waste management*, 27 (2007) 1129-1138.
- [9] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 1-14.
- [10] S.K. Sharma, H. Bhunia, P.K. Bajpai, Photocatalytic decolorization kinetics and adsorption isotherms of a mixture of two anionic azo dyes: Reactive Red 120 and Reactive Black 5, *Desalination and Water Treatment*, 44 (2012) 261-268.
- [11] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO<sub>2</sub>-suspension, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 81 (2004) 439-457.
- [12] G.-h. Liu, Z. Ye, K. Tong, Y.-h. Zhang, Biotreatment of heavy oil wastewater by combined upflow anaerobic sludge blanket and immobilized biological aerated filter in a pilot-scale test, *Biochemical Engineering Journal*, 72 (2013) 48-53.
- [13] X. Liu, X.-M. Li, Q. Yang, X. Yue, T.-T. Shen, W. Zheng, K. Luo, Y.-H. Sun, G.-M. Zeng, Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*, 200 (2012) 39-51.
- [14] B. Merzouk, B. Gourich, K. Madani, C. Vial, A. Sekki, Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study, *Desalination*, 272 (2011) 246-253.
- [15] Y. Wang, M. Chang, Y. Pan, K. Zhang, L. Lyu, M. Wang, T. Zhu, Performance analysis and optimization of ammonium removal in a new biological folded non-aerated filter reactor, *Science of the Total Environment*, 688 (2019) 505-512.

[16] M. Mohajerani, M. Mehrvar, F. Ein-Mozaffari, An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment, Int J Eng, 3 (2009) 120-146.

# **Chapitre I :**

## Etude bibliographique



### I.1. Introduction

La pollution de l'environnement est un problème grave à l'échelle mondiale. En effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Parmi ces rejets ceux chargés en colorants, qui sont responsables des nuisances dans la mesure où la plupart d'entre eux sont toxiques et non biodégradables [1].

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à donner une vue générale sur les colorants, la pollution, le danger environnemental qu'ils engendrent et les techniques de traitement utilisées pour la dépollution des eaux usées. Nous avons présenté différents procédés d'oxydation avancée (POAs) homogènes et hétérogènes, leur capacité à dégrader les solutions polluées et les facteurs qui affectent ces procédés, en donnant quelques travaux antérieurs réalisés auparavant.

### I.2. Généralités sur les colorants

Depuis l'époque préhistorique, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Le terme colorant désigne la substance ou le mélange organique capable de transmettre sa couleur au substrat [2]. Les colorants sont utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres ingrédients, qui confèrent ou altèrent la couleur du produit. En raison de l'absorption ou de la réflexion de la lumière visible, il se produit une perception visuelle de la couleur.

Les colorants sont des substances chargées négativement et positivement et un anion donne généralement la couleur à la molécule. Un bon colorant doit avoir une couleur appropriée ainsi qu'une couleur attrayante, la propriété de se lier au substrat, l'hydrosolubilité et l'affinité pour le substrat. Le colorant a une couleur due à l'absorption de la lumière du spectre UV (de 380 à 750 nm). Il contient un système chromophore (groupe aromatique conjugué (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron  $n$ ) ou des complexes de métaux de transition), résonance des électrons et contient des auxochromes. Les groupements auxochromes permettent d'assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou d'établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer. Dans la suite, nous représentons les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante (*Tableau I. 1*) [3-6].

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

Principaux groupes chromophores	Principaux groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino -NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH <sub>3</sub> , -COOH, -SO <sub>3</sub> H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I <sup>-</sup> )
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br <sup>-</sup> )
	Chloro (Cl <sup>-</sup> )

Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système  $\pi$ , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées. Dans l'antiquité, les matières colorantes sont provenus des plantes et des insectes, mais récemment, les colorants sont synthétisés [2, 7].

### I.2.1. Historique

L'industrie des colorants synthétiques est apparait en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui était bientôt suivie par d'autres[8].

De nouveaux colorants synthétiques commencent à apparaître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [8].

### I.2.2. Utilisation et application des colorants

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie et un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés au but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. L'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs qui utilisent les colorants synthétiques. Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités [9]. Ils sont employés dans l'industrie textile de la fourrure et du cuir, l'industrie textile à usage vestimentaire et médicale, ainsi que dans les industries de la décoration, de la construction, et du transport....[2, 10, 11] L'industrie agroalimentaire mondiale (colorants alimentaires) utilise une quantité très importante de colorants naturels ou synthétiques (en France, de 100 à 150 tonnes par an), particulièrement dans les conserves, les confiseries, les boissons, et aussi dans les fruits et les légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre comme additifs de produits alimentaires [12].

Ils sont aussi utilisés dans plusieurs autres domaines d'application [2, 11]:

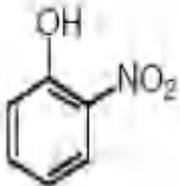
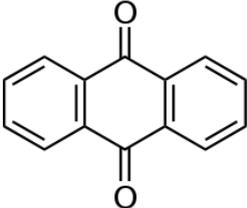
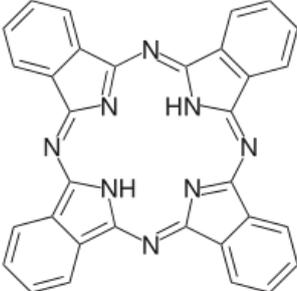
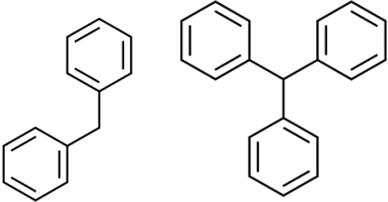
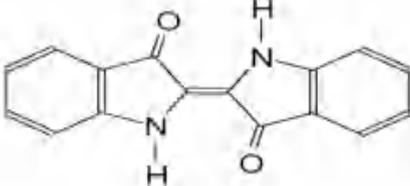
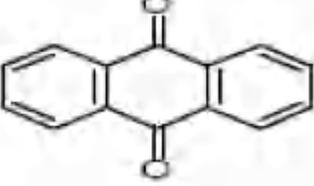
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramique et les enduits.
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

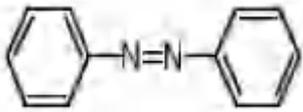
### I.2.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur origine [13], soit naturel (végétale, animale et minéral) ou synthétiques. La classification des colorants synthétiques repose sur leur composition chimique précisément la nature de son groupe chromophore [14] (azoïques, anthraquinoniques, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.), cette classification intéresse beaucoup plus le fabricant de matières colorantes.

Le *Tableau I. 2* représente quelques familles des colorants selon la classification chimique.

**Tableau I. 2 :** Type de colorants et leur structure principale selon la classification chimique [15-17].

Type de colorant	Structure principale
<p><b>Les colorants nitrés et nitrosés :</b> leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	
<p><b>Les colorants xanthène :</b> constitués d'un cycle de pyrène entouré de deux cycles benzéniques, dérivés substitués du xanthène.</p>	
<p><b>Les phthalocyanines:</b> ont une structure complexe possédant un atome métallique central.</p>	
<p><b>Triphenylméthanes leurs dérivés :</b> sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.</p>	 <p>Diphenylméthane      Triphenylméthane</p>
<p><b>Les colorants indigoïdes :</b> tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent</p>	
<p><b>Les colorants anthraquinoniques :</b> Leur formule générale dérivée de l'antracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyle ou amino</p>	

<p><b>Les colorants azoïques</b> : sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques</p>	
--	---

Une autre classification, plus importante pour le teinturier, par domaines d'application (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.), selon la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (**Tableau I. 3**).

**Tableau I. 3** : Classification tinctoriale des colorants [18].

Classe de colorants	Propriétés
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles, La plupart de ces colorants sont azoïques (jaune à rouge), anthraquinoniques ou triphénylméthanés (bleu et vert)
Basiques	Cationiques, Hydrosolubles appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux, ces produits résistent mal à l'action de la lumière.
Métallifères	sont des complexes forts contenant un atome métallique, Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé.
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre).
mordants	Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques, Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanés.

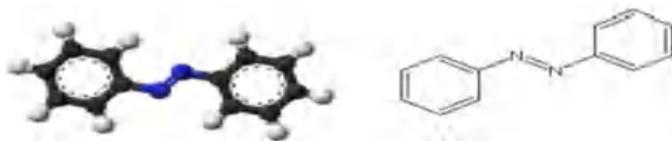
dispersés	Très peu hydrosoluble (en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion).
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre.
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorants.
De cuve	Insolubles dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement, bonne résistance aux agents de dégradation, cher.

Notre travail sera dédié à l'étude de la dégradation des colorants azoïques. La suite de cette bibliographie sera alors focalisée sur cette famille de colorants.

### I.2.4. Colorants azoïques

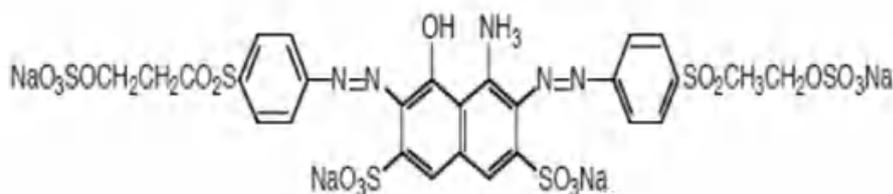
Les colorants azoïques, comme on a noté dans le *Tableau I. 1*, sont des composés constitués de deux noyaux benzéniques reliés par un groupe fonctionnel azo (-N=N-). Ces radicaux aromatiques ont généralement une combinaison de groupes substituant, notamment hydroxyle (-OH), méthyle (-CH<sub>3</sub>), nitro (-NO<sub>2</sub>), acide sulfonique (-SO<sub>3</sub>H) et sels de sodium (-SO<sub>3</sub>Na) [19, 20]. Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les biazoïques et les polyazoïques obtenus par une réaction de diazotation suivi d'une réaction de condensation. Le colorant résultant est un composé stable [6]. Les colorants azoïques forment une gamme étendue de nuances (du jaune au bleu, au vert et même au noir), ils rencontrent dans plusieurs classes de colorants (acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau). Grâce à ces propriétés telles que la résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile [21], comme ils peuvent être utilisés dans plusieurs domaines: imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [22]. Plus d'un million de tonnes de colorant est fabriqué chaque année dans le monde. Cependant, ce type de colorants représente environ 70% de la totalité des colorants disponibles sur le marché [23]. L'accumulation de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine à cause de leur stabilité et leur résistance à la biodégradation [24, 25].

L'introduction de groupe azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène (*Figure I. 1*), est jaune-orangé.



**Figure I. 1 :** *Squelette de l'azobenzène*

L'introduction des groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple de colorant diazoïque **figure I. 2**). La présence dans un tel édifice de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général, plus le système  $\pi$  de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules réduit la vivacité des nuances.



**Figure I. 2 :** *Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5)*

Les substituants fixés sur les noyaux aromatiques ont une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyle. Les groupes acétamide  $-NCOCH_3$  et hydroxyle  $-OH$  interagissent sur le noyau aromatique en délocalisant les électrons  $\pi$  du noyau et les électrons non appariés des hétéroatomes. En conséquence, le noyau phényle est enrichi en électrons ce qui favorise les attaques électrophiles [16].

### **I.2.5. Nécessité de traiter les eaux contaminées en colorants azoïques**

La présence de couleur et d'anneaux aromatiques sous forme d'amine aromatique dans les rejets industriels, pose un énorme problème pour l'environnement, car ces colorants ne donnent pas seulement la couleur, la turbidité et l'odeur mais ils sont aussi dans la plupart du temps toxiques, non biodégradable et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques classiques [3, 11, 26, 27]. Ce qui provoque également de graves préoccupations menant à une pollution de l'environnement avec un risque élevé de nuire à la santé de toutes les formes vivantes dans la nature [22].

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été l'objet de plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour

étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [28]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux, où il s'est avéré que les colorants basiques et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [29].

L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL 50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [30]. Or, le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [27].

Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [31]. Les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [18, 32]. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [33]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules [30] et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [33, 34].

La toxicité des colorants azoïques pourrait être liée, à la diminution de l'oxygène dissout dans les milieux aqueux et à la présence des substituants sur les noyaux aromatiques notamment les halogènes (particulièrement Cl) et les groupes nitro (-NO<sub>2</sub>). Par ailleurs leur non biodégradabilité est dû à leur poids moléculaire élevé et à leur structure complexe.

La présence de ces colorants dans l'eau potable avec des concentrations plus grande que 3,1 µg. L<sup>-1</sup>, engendre des problèmes de santé pour l'être humaine (cancer) [5, 27, 35].

L'inefficacité dans le traitement des effluents des tanneries et des industries textiles et l'élimination incorrecte de manière irrégulière peuvent affecter la santé humaine et l'environnement [19, 36].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants.

**I.3. Méthodes d'élimination des colorants**

Les techniques de dépollution dans les industries textiles se divisent en trois catégories [37, 38] et sont résumé dans le tableau suivant :

**Tableau I. 4 :** Principaux méthodes de traitement des effluents.

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

**I.3.1. Adsorption**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide. Les adsorbants les plus généralement utilisés sont le charbon actif, cendres volantes, oxydes de métal, chitosane, biomasse, la goethites, la silice, Corynebacterium glutamicum, l'amidon, la zéolite (naturelle ou modifiée), la mousse de polyéther et différents champignons se sont également avérés efficaces dans l'adsorption des colorants, et récemment des nanomatériaux sont utilisés tels que: des nanotubes de carbone pour le déplacement des métaux lourds et des polluants organiques [39-44]. L'inconvénient de l'adsorption est le problème de transfère de polluant à éliminer à une autre fraction.

**I.3.1.1 Quelques généralités sur l'adsorption**

la technique d'adsorption a reçu une grande attention en raison de plusieurs avantages inhérents tels que la haute performance, la facilité de manipulation et l'absence de génération d'intermédiaires toxiques [22]

L'adsorption est le phénomène physico-chimique dans lequel des molécules d'une espèce (gaz ou liquide) appelées adsorbat se fixées sur la surface d'un solide (adsorbant). Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures [45]. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface. L'étape d'adsorption du micropolluant sur le semi-conducteur est une étape déterminante dans le processus photocatalytique. La conception et l'étude des processus d'adsorption et de transfert de masse du colorant sur le TiO<sub>2</sub> nécessitent d'avoir des données sur les constantes d'équilibre qui pourraient être utilisées dans les modèles cinétiques [46]. Dans la plupart des cas, l'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique en phase hétérogène.

Le processus d'adsorption peut être une adsorption physique qui implique seulement des forces intermoléculaires relativement faibles, ou une adsorption chimique qui implique la formation d'une liaison chimique entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique conduit à la formation d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat sur la surface par des forces de valence résiduelle des molécules de surface. L'adsorption physique résulte de la condensation moléculaire dans les capillaires du solide [47].

Le *Tableau I. 5* regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

*Tableau I. 5* : Comparaison des deux types d'adsorption [48].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Cinétique	Très rapide	Lente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Processus de désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches
Réversibilité	Réversible	Irréversible

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux colorées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption et l'oxydation catalytique restent les plus efficaces parmi les méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants [49-53]. Le procédé d'adsorption est largement utilisé par divers chercheurs pour l'élimination des métaux lourds et des polluants organiques [47].

### I.3.1.2 Paramètres affectant l'adsorption

Le processus d'adsorption en générale peut s'influencer par plusieurs paramètres et propriétés du support et du substrat et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [54, 55].

#### ❖ Caractéristiques de la molécule

**Taille des molécules adsorbées :** En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

**Solubilité :** plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue.

**pKa :** La majorité des études montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal à pKa [56-58]. Le pH reste un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

**Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée :** les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induit des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur.

❖ **Structure de l'adsorbant :** Elle joue un rôle déterminant dans l'adsorption du substrat à la surface de l'adsorbant, par la taille de ses particules. En effet il y a une relation inverse entre la taille des particules et la surface de contact, par conséquent la petite taille des particules augmente son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

### I.3.1.3 Adsorption des colorants sur les semiconducteurs

L'adsorption est un facteur très important dans la photocatalyse des colorants, où la quantité adsorbée sur la surface du semi-conducteur sera la première à être dégradée. L'adsorption du colorant dépend de sa concentration initiale. En générale, pour une même quantité du catalyseur, le taux de dégradation augmente avec la diminution de la concentration en colorant [59, 60]. Ce qui peut être expliqué par l'adsorption d'une grande quantité de la matière organique à la surface du support, ce qui conduit à empêcher les photons d'atteindre la surface du catalyseur, et par conséquent une réduction de la formation des radicaux  $\cdot\text{OH}$ , ce qui diminue l'efficacité de la photodégradation.

- **Isothermes d'adsorption**

Le comportement des systèmes adsorbant/adsorbât diffère de l'un à l'autre. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gazeuse, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi les quels l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir [61, 62].

#### a) Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus employé dans la littérature pour décrire les résultats trouvés au cours de l'adsorption des polluants organiques en solution aqueuse.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [63, 64] :

- 1) la surface de l'adsorbant est uniforme, c-à-d., l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites
- 2) les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées), donc une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption.
- 3) toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme,
- 4) à l'adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées,

- 5) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est fixe,
- 6) la réaction d'adsorption est réversible.

A une température constante, la quantité adsorbée à l'équilibre (noté  $Q_e$ ) est dépend de la capacité maximale d'adsorption ( $Q_{max}$ ), de la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) du soluté et à la constante d'affinité  $K_L$  par l'équation :

$$Q_e/Q_{max} = K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (I. 1)$$

La transformée linéaire de ce modèle est d'écrite par l'équation [65] :

$$1/Q_e = 1/Q_{max} + (1/K_L \cdot Q_{max}) \cdot 1/C_e \quad (I. 2)$$

La linéarité du tracé de  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  permet de déterminer la pente  $1/K_L \cdot Q_{max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_{max}$ , donc de déterminer des deux paramètres d'équilibre de l'équation ( $Q_{max}$  et  $K_L$ ).

L'isotherme de Langmuir est caractérisé par sa simplicité et le fait que les paramètres  $Q_{max}$  et  $K_L$ , qui permettent de l'évaluer, ont un sens physique. La valeur de  $K_L$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de  $Q_{max}$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire [66].

### b) Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été publiée en 1894 par Freundlich et Küster. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [67], elle est caractérisée par le facteur  $1/n$  d'hétérogénéité. Elle décrit l'adsorption réversible et n'est pas limitée à la formation de la monocouche. La distribution d'énergie pour les sites adsorbants (dans l'isotherme de Freundlich) suit une fonction de type exponentiel proche de la situation réelle. Le taux d'adsorption/désorption varie avec la force de l'énergie aux sites d'adsorption. Cette isotherme peut être décrite par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (I. 3)$$

Avec :

$Q_e$  : quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$  : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_f$  et  $1/n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

Si  $(1/n)$  est égal à l'unité l'adsorption est linéaire. Ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (comme dans le modèle de Langmuir) de point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbé et l'adsorbant.

Si la valeur de  $1/n$  est plus petite que 1, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente, dans ce cas, de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent.

Quand la valeur de  $1/n$  est plus grande que 1, le lien d'adsorption devient faible ; l'adsorption est défavorable en raison des diminutions de capacité d'adsorption [62, 68].

La transformée linéaire de l'expression de Freundlich permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente [62, 65, 68] :

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (\text{I. 4})$$

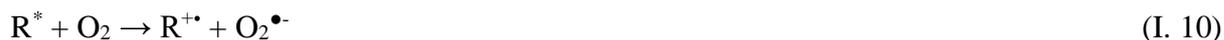
En traçant  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$

### **I.4. La photolyse directe**

Le rayonnement ultraviolet (UV) est un rayonnement électromagnétique caractérisé par une longueur d'onde intermédiaire entre celle de la lumière visible et celle des rayons X. Les ultraviolets ont été découverts en 1801 par le physicien allemand J. Wilhelm Ritter qui observa pour la première fois des effets du soleil sur les sels d'argent (AgCl).

La gamme UV est habituellement subdivisée en quatre régions: UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm), UV-C (280-200 nm) et UV-V (200-100 nm, lumière ultraviolette sous vide) qui induisent des phototransformations spécifiques vis-à-vis des composés chimiques [69]. Les sources les plus courantes de la lumière UV sont les lampes à vapeur de mercure basse pression, les lampes à vapeur de mercure moyenne pression et les lampes à arc pulsé au xénon.

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ( $\lambda < 250$  nm). L'application de la photolyse directe UV nécessite que les chromophores absorbent les photons de la lumière et subissent une dégradation de l'état excité par une série de processus photochimiques incluant la rupture des liaisons, la modification des groupes fonctionnels et les changements structurels qui provoquent des interactions intermoléculaires [69-72], comme c'est montré dans les équations (I. 9, I. 10 et I. 11).



Les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance sont les principales raisons pour lesquelles la photolyse directe est abandonnée.

### I.5. Procédés d'oxydation avancée (POAs)

Les procédés d'oxydation avancés sont définis comme des processus qui génèrent des radicaux hydroxyle en quantité suffisante pour affecter le traitement de l'eau. Au cours de ces dernières années, les POAs se sont avérées être des méthodes innovantes et excellentes pour la dégradation des matériaux dangereux pour l'environnement [19]. Parmi cette variété de composés les colorants, les liquides ioniques, les produits pharmaceutiques, les composés organiques chlorés, et les composés phénoliques [73-77]. Les traitements d'effluents contenant des colorants azoïques, utilisant les procédés d'oxydation avancée (POAs), présentent des applications potentielles, une fois qu'ils peuvent modifier la structure chimique du colorant azoïque, atténuant voire éliminant les dommages de ces effluents. Ils sont définis comme des processus impliquant la génération et l'utilisation d'agents oxydants forts, principalement les radicaux hydroxyle (HO<sup>•</sup>) en raison de leur non sélectivité et de leur fort potentiel standard ( $E^0_{HO^{\bullet}/H_2O} = 2,8 \text{ V/ESH}$ ) [78-80]. Dans les eaux usées colorées, le radical hydroxyle attaque les liaisons azoïques insaturées du chromophore, décolorant ainsi l'effluent [19].

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être subdivisés en quatre groupes : [20]

- Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $Fe^{2+}/H_2O_2$  et  $H_2O_2/O_3$ , ...)
- Les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (UV/ $H_2O_2$ , UV/ $O_3$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ , UV/ $TiO_2$ , ...)
- Les procédés d'oxydation sonochimiques
- Les procédés d'oxydation électrochimiques

Le couplage ou non de ces procédés cités précédemment avec l'irradiation ultraviolette a donné l'idée d'une nouvelle classification des POAs ; en deux catégories (**Tableau I. 6**) [81, 82].

- Les procédés photochimiques : tous les procédés qui utilisent la lumière UV
- Les procédés non photochimiques

**Tableau I. 6 :** Classification des principaux Procédés d'Oxydation Avancée. [79, 83, 84]

Procédés photochimiques	Procédés non photochimiques
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ozonation
UV/O <sub>3</sub>	Peroxonation (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Photocatalyse homogène (photo-Fenton)	Oxydation électrochimique
Photocatalyse hétérogène (UV/TiO <sub>2</sub> , UV/ZnO, UV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ...etc)	Radiolyse
Sonophotocatalyse	Sonolyse
	Plasma froid

### I.5.1. Radicaux hydroxyle

L'oxydation par HO<sup>•</sup> a toujours fait l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancée. Le radical hydroxyle est l'un des plus forts oxydants parmi ceux basés sur l'oxygène (**Tableau I. 7**). Ce dernier peut être produit par différents procédés [85] : chimique, photochimique et électrochimique. Ils réagissent avec les molécules cibles avec des constantes de vitesse dans l'ordre de 10<sup>7</sup>-10<sup>10</sup> L. mol<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup> [86, 87].

**Tableau I. 7 :** Valeurs des potentiels d'oxydation des principaux oxydants en traitement des eaux [82, 88-90].

Espèce oxydante	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
h <sup>+</sup> (TiO <sub>2</sub> )	3,50
Fluorure (F <sub>2</sub> )	3,03
Radical hydroxyle (HO <sup>•</sup> )	2,80
Sulfate (SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> )	2,60
Oxygène ( <sup>•</sup> O)	2,42
Iodosyl (IO <sup>•</sup> )	2,30
Ozone (O <sub>3</sub> )	2,07
Persulfate S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	2,01
Iodoxy (IO <sub>2</sub> <sup>•</sup> )	~ 1,80
Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Superoxyde (HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> )	1,70
Periodate (IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	1,60
Permanganates (KMnO <sub>4</sub> )	1,51
Acide hypochloreux (HClO)	1,49
ClO <sub>2</sub>	1,50
Chlore (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Dioxygène (O <sub>2</sub> )	1,23
Iodate (IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	1,20
Brome	1,06
Iode	0,53

Les oxydants puissants comme XeF et OF<sub>2</sub> ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité et leurs nocivités sous formes réduites. Contrairement, les radicaux hydroxyle sont des oxydants :

- Non toxiques
- Non corrosifs pour les équipements
- Simples à manipuler.

Ces radicaux hydroxyle sont également caractérisés comme des agents oxydants non sélectifs et peuvent réagir avec des composés organiques par addition électrophile de OH, par abstraction d'atomes d'hydrogène, ou par transfert d'électrons [70, 80, 86]



En général, les réactions (I. 12) et (I. 13) sont extrêmement rapides et entraînent une nouvelle oxydation d'intermédiaires de poids moléculaire plus faible ou en cas de minéralisation complète en dioxyde de carbone et l'eau. Les réactions de transfert d'électrons des radicaux hydroxyle avec les composés organiques (Equation I. 14) sont rares [91].

La réactivité des HO<sup>•</sup> dépend de plusieurs paramètres tels que la densité électronique de la molécule, la force des liaisons C-H, les facteurs statistiques, etc... De même la structure chimique du polluant influe directement sur la réactivité de ces radicaux; elle dépend de la stabilité du radical formé dans le cas des alcanes. Cependant, il est difficile de prévoir cette réactivité dans le cas des composés aromatiques [70].

Les radicaux libres HO<sub>2</sub><sup>•</sup> et leur base conjuguée O<sub>2</sub><sup>•-</sup> sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyle [92].

### I.5.2. Procédés photochimiques homogènes

La photodégradation indirecte (par photooxydation ou photosensibilisation) est fondée sur la photolyse des agents oxydants par la lumière UV pour former des radicaux hydroxyle, lesquels réagissent ensuite avec les polluants organiques.

Plusieurs procédés en phase homogène ont été réalisés pour la dépollution des eaux, tels que le procédé Acétone/UV (photosensibilisation) [93], NaOCl/UV [94] O<sub>3</sub>/UV et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV [95, 96], Fe<sup>3+</sup>/UV, Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Ferrioxalate/UV, Ferrioxalate /UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [97], photo Fenton et like photo Fenton [98-100], photo-electro-Fenton [101], complexes [102-106], S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/UV [107, 108], H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV [74, 93, 107, 108], Oxyhalogèneure/UV [109].

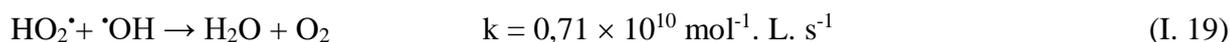
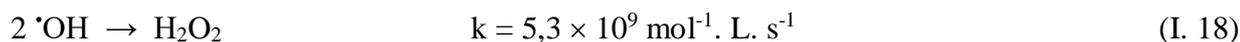
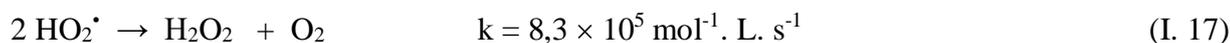
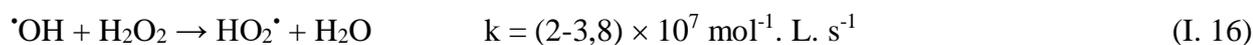
Les oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), le persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>), le periodate (IO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et l'iodate (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) peuvent produire des radicaux intermédiaires tels que Iodosyl (IO<sup>•</sup>), Iodoxy (IO<sub>2</sub><sup>•</sup>), Iodyl (IO<sub>3</sub><sup>•</sup>), periodyl (IO<sub>4</sub><sup>•</sup>), Hydroxyle (•OH, E<sup>0</sup> = 2,8 V) et Sulfate (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) qui sont très efficaces pour la dégradation des polluants organiques[90].

La présence de ces oxydants dans les eaux usées peut photooxyder les polluants organiques. Des recherches antérieures ont trouvé un comportement différent des polluants organiques vis-à-vis la photooxydation par différents oxydants dans un milieu homogène.

### I.5.2.1 Procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

La photolyse combinée avec le peroxyde d'hydrogène (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est une alternative pour la dégradation des produits organiques toxiques parce que ce processus peut se produire naturellement [110].

La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm. La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène à des longueurs d'onde inférieures à celle-ci, donne lieu à la formation de radicaux hydroxyle (HO<sup>•</sup>) par coupure homolytique de la liaison O-O [111]. La production des radicaux hydroxyle permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions sont :



Le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV est le POA le plus efficace dans l'élimination des colorants, principalement en raison de l'élimination de la couleur intense, du manque de formation de boues et de l'élimination de la DCO élevée dans un temps de rétention court [112-114]. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple

irradiation UV. De plus, ce système offre l'avantage d'une grande mobilité, ce qui permet de l'installer pour une courte période sur un site donné [115]. Aussi, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est un oxydant facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau et ne nécessite pas une séparation du milieu réactionnel puisque l'excès en  $\text{H}_2\text{O}_2$  se transforme rapidement en composés non toxiques [116].

Cependant, il est moins efficace pour les eaux usées fortement colorées et les colorants dispersés ou en cuve, et conduit également à la formation des sous-produits indésirables [117], comme il présente plusieurs inconvénients liés à la valeur très faible du coefficient d'extinction molaire de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en UV ainsi qu'au fait que ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique ( $98,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH et la présence de consommateurs de radicaux. Aussi, à une forte turbidité le radical hydroxyle formé va rapidement subir des réactions avec les constituants de la matrice aqueuse, y compris les matières organiques naturelles, les autres composés organiques présents, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  lui-même et les espèces carbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) [118]. Ces derniers sont connus comme ayant un effet inhibiteur sur l'efficacité de dégradation des composés organiques. Par exemple, les travaux de Daneshvar et al. (2007) [119] montrent que la présence de sels minéraux ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $1 \text{ g. L}^{-1}$ ) réduit la vitesse de dégradation du nitro-4 phénol. Comme ils mentionnent que l'ajout des ions chlorure conduit également à une légère diminution de la vitesse de l'abattement du nitro-4 phénol. Aussi, la plupart des études menées sur cette méthode soulignent l'importance de l'optimisation des paramètres (dose et concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , concentration en polluant, temps de réaction, intensité UV, etc.) [120-122].

### I.5.2.2 Procédé $\text{IO}_3^-/\text{UV}$

Habituellement, les oxydants sont présents dans les eaux usées. L' $\text{IO}_3^-$  pourrait dominer certains systèmes aquatiques, dans certaines eaux de surface et souterraines, les eaux de mer ainsi que les eaux du robinet désinfectées au chlore ou à l'ozone. Les concentrations en  $\text{IO}_3^-$  ont été mesurées dans une plage de  $2,4 \text{ nmol. L}^{-1}$  -  $242,7 \text{ nmol. L}^{-1}$  dans les eaux du robinet et de mer et  $4,5 \text{ nmol. L}^{-1}$  -  $24,0 \text{ nmol. L}^{-1}$  dans les eaux de surface et souterraines. L' $\text{IO}_3^-$  est thermodynamiquement stable et il est considéré comme un puits souhaité d'espèces d'iode stables dans l'eau potable [123]. En effet, comme cet ion est plus stable que l' $\text{I}^-$  et non toxique [124-126], la plupart des autorités sanitaires ont préférentiellement recommandé l' $\text{IO}_3^-$  comme additif au sel de table ou source d'iode alimentaire pour corriger la carence en iode [123, 124, 126]. La concentration d' $\text{IO}_3^-$  dans les eaux usées rejetées par les laboratoires d'analyse et l'industrie alimentaire est relativement élevée [90, 126], comme il est considéré comme un photooxydant très efficaces,

où, la photodécomposition de l'iodate génère des espèces très réactives (tels que HO<sup>•</sup>, IO<sub>2</sub><sup>•</sup>, IO<sub>3</sub><sup>•</sup> et IO<sup>•</sup>) capable de détruire des polluants organiques [90] selon la réaction (I. 20) :



Cependant, il existe peu de données dans la littérature pour confirmer cette hypothèse. Le mécanisme sera détaillé dans le chapitre III. Ainsi, l'IO<sub>3</sub><sup>-</sup> rejeté dans les eaux usées peut oxyder photochimiquement les polluants organiques dans les eaux polluées, alors l'utilisation potentielle d'iodate photoactivé à température ambiante est intéressante, réalisant dans une certaine mesure l'auto-épuration de l'eau [90].

### I.5.2.3 Procédé BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV

Le bromate (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) est généralement généré à partir de l'ion bromure au cours du processus d'ozonation dans les stations d'épuration d'eau [127, 128], il peut être formé par l'oxydation du bromure en hypobromite (BrO<sup>-</sup>) et l'oxydation du bromite (BrO<sub>2</sub><sup>-</sup>) au bromate (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [129-131]. Aussi, il a été observé dans l'eau après d'autres traitements d'oxydation avancée tel que l'ultraviolet combiné au procédé persulfate (UV/persulfate), UV/chlorine [127, 132-134].

Le bromate est un désinfectant inorganique en processus de minéralisation avec un potentiel d'oxydation de 1,4 V en milieu acide. Leur pouvoir oxydant oriente les chercheurs à étudier leur effet comme photooxydant pour la dégradation de différents polluants organiques. Le bromate subit une photolyse en solution aqueuse et se décompose pour générer plusieurs espèces radicalaires (BrO<sub>3</sub><sup>•</sup>, O<sup>•-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, etc). (Équations I. 21- I. 23). La formation de ces espèces réactives est responsable de l'activité photo-oxydante du bromate [135].



Le Bromate a un effet similaire à celui de l'Iodate, leur présence dans les rejets peut réduire la pollution organique dans les eaux usées dans l'environnement par photolyse de ces ions.

### I.5.2.4 Procédés ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/UV

Une réaction chimique complexe de l'ozone avec l'ion chlorure en solution aqueuse à pH entre 5,5 et 12, conduit à la formation d'ion chlorate ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> comme produit principal et d'ion perchlorate ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> comme sous-produit [136].

Les sels de perchlorate sont rares à l'état naturel mais peuvent être présents dans certains engrais. Ils sont synthétisés industriellement en grande quantité pour les carburants des fusées, les munitions ainsi que les feux d'artifices. L'ion perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) est très soluble dans l'eau et stable.

Le chlorate est un sel inorganique qui fonctionne comme un agent oxydant, en particulier en présence d'un acide fort, qui est utilisé à diverses fins médicales, vétérinaires et à autres différents domaines. L'anion chlorate est instable dans l'eau et se décompose pour former de l'hypochlorite et de l'oxygène et réagit facilement avec les matières organiques [137].

La décomposition du  $\text{ClO}_3^-$  sous irradiations UV montrée dans les réactions suivantes (Equations I. 24 - I. 26): [135]



Les ions chlorates  $\text{ClO}_3^-$  ont été testés par des chercheurs, mais ils ne montrent aucune photoréactivité vers 4-chlorophénol [138], ils se sont souvent avérés les moins efficaces. De plus ils n'absorbent presque pas de rayonnement UV et ils n'ont été que très peu utilisés.

### I.5.2.5 Procédé $\text{BO}_3^-/\text{UV}$

Le bore est présent naturellement dans l'environnement : air, eau et sol. Il constitue 0.001% de la croûte terrestre. On ne le rencontre pas sous forme pure. Il se trouve sous forme de borates dans les océans, les roches sédimentaires, la houille, le schiste et certaines huiles minérales. On peut aussi le trouver en très petites quantités dans les eaux souterraines [139, 140].

Dans la nature, le bore est systématiquement lié à 3 ou à 4 atomes d'oxygène. En solution aqueuse, il forme un couple acide/base entre l'acide borique  $\text{B}(\text{OH})_3$  et l'ion borate  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . L'équilibre entre ces deux espèces se fait selon la réaction :



A force ionique nulle, à 25°C, et à pression atmosphérique, le pKa de l'acide borique est égal à 9,23 [141]. La spéciation du bore en solution est donc simple, l'acide borique est majoritaire jusqu'à pH~9, puis l'ion borate prédomine aux pH supérieurs [142].

Le bore et ses composés ont beaucoup d'applications, dans divers domaines. L'élément bore est notamment utilisé dans l'industrie métallurgique. On l'utilise dans les réacteurs atomiques et

dans les technologies utilisant de hautes températures, la construction de missiles et la technologie des fusées. Aussi, dans la production de verre, la combustion du charbon, la fonte du cuivre, dans les cellules photovoltaïques comme semi-conducteur et comme addition de fertilisants agricoles.

Certains composés du bore sont employés dans la préparation de détergents et des agents antimicrobiens, de savons, d'adoucisseurs d'eau, de préparation pour bain et de cosmétiques. On peut les utiliser aussi comme retardateur de flamme et désinfectant de fruits et légumes [139, 140, 142, 143], et dans la préparation de médicaments, comme ils entrent dans la fabrication des émaux, servent d'antioxydants lors des travaux de soudage ; il sont aussi employés dans le cuir, dans les textiles, dans les peintures et par les industries de transformation du bois [142].

L'utilisation massive du bore et ces composés augmente sa présence dans l'environnement. Mais sa concentration introduit dans l'environnement du fait des activités humaines reste plus faible que celle du bore présent naturellement [139].

Le perborate de sodium est une poudre blanche cristalline, fine, antiseptique, inodore et soluble dans l'eau [144]. il est largement utilisé dans de nombreux produits ménagers couramment utilisés, y compris les bains de bouche, les liquides de nettoyage et les agents de blanchiment [145, 146], avec la formule empirique  $\text{NaBO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . C'est également une source très pratique de peroxyde d'hydrogène en solution et un agent oxydant doux moins coûteux, solide et facile à manipuler qui a été utilisé pour diverses transformations de groupes fonctionnels organiques [147, 148]. Il a une stabilité de stockage exceptionnelle et aucune sensibilité aux chocs [149]. McKillop et Sanderson (1995) rapportent également qu'il est non toxiques et que ni le réactif ni les produits qui en résultent ne sont considérés comme nocifs pour l'homme ou l'environnement à de faibles concentrations [146].

Les formes mono- et tétrahydrate sont les formes commerciales les plus courantes. La forme tétrahydrate en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  donne la forme monohydrate selon l'équation suivante :



Le perborate de sodium subit une hydrolyse au contact de l'eau, produisant du  $\text{H}_2\text{O}_2$  et du métaborate de sodium ( $\text{NaBO}_2$ ), comme dans la réaction I. 29. Dans les solutions aqueuses alcalines,  $\text{NaBO}_2$  réagit et forme de l'acide borique,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et de l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), comme indiqué dans la réaction I. 30 [150]. La combinaison des réactions (I. 29) et (I. 30) est illustrée dans la réaction (I. 31)



$\text{H}_3\text{BO}_3$  est le principal sous-produit de la dissolution du perborate de sodium dans l'eau. La spéciation du borate dans l'eau dépend du pH.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  est un acide polyprotique et se dissocie en  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ,  $\text{HBO}_3^{2-}$  et  $\text{BO}_3^{3-}$ . Les pKa de la dissociation de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sont de 9,24, 12,40 et 13,40, respectivement [151].  $\text{H}_3\text{BO}_3$  est un acide faible et est également couramment utilisé comme tampon de pH dans la plage de pH de 7,5 à 9,2 [152]. Le piégeage au borate des radicaux hydroxyle a été étudié par Buxton et Sellers (1987) [153]. Ils rapportent un taux de piégeage des radicaux hydroxyle pour  $\text{H}_3\text{BO}_3$  nettement moins que celui des espèces  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la matière organique naturelle et les carbonates. En conséquence, on s'attend à ce que le piégeage des radicaux hydroxyle par  $\text{H}_3\text{BO}_3$  soit minimal.

La polyvalence du perborate de sodium dans l'oxydation de divers groupes fonctionnels tels que les thiols, les sulfures, les amines, les oléfines et les organoboranes a été mise en évidence comme une alternative chimique verte au peroxyde d'hydrogène [154].

### **I.5.3. Procédés photochimiques hétérogènes**

L'effet photocatalytique des semi-conducteurs a été signalé pour la première fois par Fujishima et Honda en 1972 pour la décomposition de l'eau [155, 156]. Ensuite, cet effet s'est concentré sur l'assainissement de l'environnement dans les années 1990.

Au cours des dernières décennies, la photocatalyse à base de semi-conducteurs (hétérogène), en tant que procédé d'oxydation avancée (POA) le plus efficace, est reconnu comme un procédé respectueux de l'environnement, sans danger, rentable et écologique pour la dégradation efficace de divers composés organiques nocifs. Cette méthode est basée sur la production d'oxydants radicalaires hydroxyle et superoxyde puissants non sélectifs lors de l'irradiation d'un matériau semi-conducteur par des photons UV ou visibles avec une énergie suffisante. Ces radicaux peuvent attaquer les polluants organiques et les diviser en fragments plus petits et les convertir finalement en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  [157-159].

#### **I.5.3.1 Principe de la photocatalyse :**

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.

L'oxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) repose sur le même principe général de la photocatalyse hétérogène, il absorbe la lumière à  $\lambda < 385 \text{ nm}$ .

Lorsqu'un semi-conducteur est éclairé avec une lumière UV ou solaire, un électron ( $e^-$ ) est promu de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB) en laissant un trou comme le montre la **figure I. 3**. La concentration de la paire électron-trou dans une particule de semi-conducteur dépend de l'intensité de la lumière incidente et des caractéristiques électroniques des matériaux. La longueur d'onde seuil correspondante requise pour l'excitation d'un semi-conducteur est régie par l'équation suivante :

$$E_{bg} \text{ (eV)} = 1240 / \lambda_{bg} \text{ nm} \quad (\text{I. 32})$$

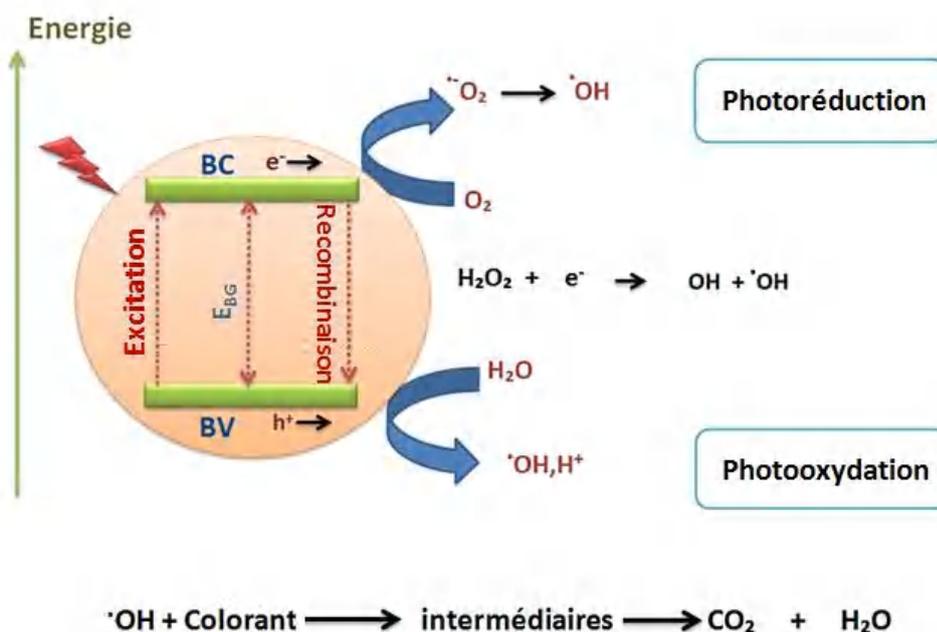


En l'absence de piègeurs d'électron appropriés, les paires électron-trou photogénérées peuvent se recombiner et dissiper l'énergie d'entrée sous forme de chaleur en quelques nanosecondes. Ainsi, la présence des espèces telles que les accepteurs d'électrons (i.e. oxydant) et les donneurs d'électrons (i.e. réducteur) sont nécessaires pour le processus photocatalytique prolongeant la durée de recombinaison électron-trou.

Une autre méthode est l'ajout des ions métalliques multivalents aux solution [160, 161]. Le mécanisme de leur influence sur le processus photocatalytique est basé sur la réaction des ions métalliques réduits par les électrons de la bande de conduction. Lorsqu'il est adsorbé sur la surface du catalyseur, l'ion métallique peut en outre être retourné à son état oxydé par les trous chargés positivement.

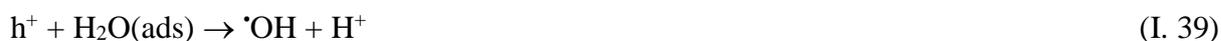
L'oxygène est couramment utilisé comme accepteur d'électrons. Il peut réagir avec l'électron photo-généré à la surface des semi-conducteurs grâce aux équations suivantes :



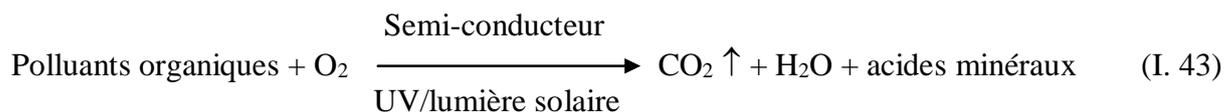


**Figure I. 3 :** Mécanisme de l'activité photocatalytique du semi-conducteur activé par la lumière

Les trous photogénérés, ayant une affinité pour les électrons, sont des agents oxydants très puissants. Après avoir migré vers la surface du semi-conducteur, ils oxydent la molécule d'eau adsorbée ou l'ion hydroxyde pour former des radicaux hydroxyle.



Le radical hydroxyle photogénéré est une espèce très réactive avec un électron non apparié. En raison de son potentiel d'oxydation très élevé (2,8 eV), il peut oxyder de manière non sélective tout type de polluants organiques dans les eaux usées en dioxyde de carbone et leurs acides minéraux. Par conséquent, le processus photocatalytique global peut être résumé par la réaction suivante :



Le mécanisme, détaillé ci-dessus, est bien établi pour la minéralisation des polluants organiques à l'aide d'un photocatalyseur (semi-conducteur) [138, 156, 162].

De nombreuses recherches sur la photocatalyse hétérogène évoquées dans la littérature ont démontré que la plupart des composés organochlorés ainsi que les pesticides, les herbicides et

les colorants, sont complètement oxydés en produits non toxiques, tels que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [163]. L'électron et le trou photogénérés peuvent également être utilisés pour la réduction et l'oxydation, la décomposition de l'eau et la décontamination bactérienne avant la recombinaison. Cela rend le semi-conducteur utile pour de multiples applications [156].

Il est évident que l'activité photocatalytique, de n'importe quel catalyseur, ne dépend pas de sa surface spécifique toute seule, mais il existe d'autres paramètres hors la disponibilité des sites actifs, ceux sont les propriétés cristallines tels que : la structure, la taille des pores, la densité des  $\cdot\text{OH}$ , le nombre et la nature des sites piégeant ainsi que les caractéristiques d'adsorption /désorption [164].

Hermann et ces collaborateurs [165] ont résumé le processus de photocatalyse hétérogène en cinq étapes principales :

- Le transfert par diffusion des polluants de la phase fluide vers la surface du semi-conducteur.
- L'adsorption d'au moins un des polluants.
- Réaction de la phase adsorbée.
- Désorption des produits de la réaction.
- Elimination de ces produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide.

Cette technique a connu une application à grande échelle n'a cessé de se développer, plusieurs photocatalyseurs ont été testés :  $\text{CeO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{BaTiO}_3/\text{UV}$ ,  $\text{CdS}/\text{UV}$ ,  $\text{ZnS}/\text{UV}$  [166],  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  et  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [74, 77, 167-173],  $\text{KIO}_4/\text{TiO}_2/\text{UV}$  [174, 175],  $\text{ZnO}/\text{UV}$  [77, 176-179], les oxydes de fer naturels et synthétiques (Goethite [180, 181], Hématite [73, 182, 183]) et la Sonocatalyse [184].

### I.5.3.2 Procédé $\text{TiO}_2/\text{UV}$

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) a été largement utilisé dans la production commerciale de pigments [185], des filtres solaires [186], des pommades [187] et des dentifrices [188].

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le catalyseur semi-conducteur le plus largement utilisé, car il présente une stabilité thermodynamique et photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il est chimiquement et biologiquement inerte, il résiste à la photo-corrosion, peu coûteux, facile à produire et à utiliser. Il a été largement utilisé comme semi-conducteurs prometteur pour la dégradation photocatalytique des divers types de polluants environnementaux dans l'air ou dans l'eau [189-192], et même des contaminants toxiques, chimiquement stables et persistants tels que le phénol [165, 193, 194], les colorants organiques

[195, 196], les pesticides [195, 197], les liquides ioniques [74, 77], les produits pharmaceutiques [198, 199]. De plus, cette méthode présente un potentiel de désinfection élevé [165, 200-202]. L'absorption de la lumière par l'oxyde de titane dans la région de la lumière visible peut également être bénéfique pour les applications extérieures en cas d'irradiation solaire naturelle (environ 45% du spectre solaire est dans le domaine visible). L'efficacité photocatalytique peut être augmentée en augmentant l'absorption de  $\text{TiO}_2$  dans la lumière visible via l'adsorption de peroxyde d'hydrogène à la surface, formant ainsi une espèce de Ti-peroxo de couleur jaune [192, 203, 204].

Le dioxyde de titane existe naturellement sous plusieurs formes cristallines. Les plus connues sont le rutile, l'anatase et la brookite. Ces deux dernières sont des phases métastables conduisant lors d'un traitement thermique à des températures supérieures à 500 °C (valeur seuil variable selon la taille des particules) au rutile [205, 206], phase thermodynamiquement stable.

Toutefois, il a été observé que la phase ayant la plus forte activité photocatalytique est la phase anatase [155, 207]. Celui-ci a une bande interdite de l'ordre de 3,23 eV et absorbe à une longueur d'onde maximale égale à 384 nm, ce qui favorise la réduction du dioxygène et par conséquent la diminution des recombinaisons ( $e^-/h^+$ ).

### **I.5.3.3 Paramètres influençant la dégradation photocatalytique des polluants organiques dans le traitement des eaux usées**

L'efficacité du traitement des systèmes photocatalytiques dépend de plusieurs facteurs qui influent la cinétique de la photocatalyse, essentiellement les paramètres opératoires, tels que le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique à dégrader, l'intensité de la lumière, la température, la présence des agents oxydants et de la matière organique et inorganique [208-211], la concentration en  $\text{O}_2$  dans la solution [212] et les paramètres liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, phase cristallines, porosité) [213-215]. Cependant, l'interaction de ces facteurs n'est pas toujours facile à prendre en compte. La recherche des conditions optimales d'élimination des polluants est ainsi relativement complexe car elle dépend des différents facteurs cités ci-dessus.

#### **❖ Influence de la concentration initiale du catalyseur**

Des études révèlent que la vitesse de dégradation photocatalytique est directement proportionnelle à la quantité du catalyseur. L'amélioration de dégradation par l'augmentation de la masse du catalyseur est due à l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du photocatalyseur, conduisant à une augmentation du nombre des radicaux hydroxyle et superoxydes [216], jusqu'à une valeur limite (optimale) qui dépend de la géométrie et des

conditions de fonctionnement du photoréacteur, à laquelle tous les grains du  $\text{TiO}_2$  sont photoactivés [217].

Cependant au-delà de la valeur optimale, la vitesse de réaction diminue à cause de la réduction de l'absorption des photons qui due à la perte de lumière par diffusion avec une charge de photocatalyseur en excès [218-220], l'interception de la lumière par la suspension [221] et l'agglomération des particules du catalyseur [133].

De nombreux chercheurs ont intéressé d'étudier l'influence de la concentration du catalyseur sur la photodégradation des colorants dans les eaux usées [133, 222-225].

### ❖ Influence de la surface spécifique

La surface joue un rôle important sur l'activité photocatalytique de semi-conducteur. Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les  $e^-$  et les  $h^+$  avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires  $e^-/h^+$ . Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante [226-229].

### ❖ Effet de La taille des particules du photocatalyseur :

Par rapport aux microparticules, les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ont, en général, une activité photocatalytique plus élevée [13,14]. Cela est dû au petit diamètre des nanoparticules, dans lesquelles la charge nécessite un effort minimal pour se transférer à la surface. Si la taille des particules diminue, la distance que les électrons et les trous photogénérés doivent parcourir jusqu'à la surface où les réactions ont lieu est réduite, réduisant ainsi la probabilité de recombinaison. Pour les microparticules de photocatalyseur  $\text{TiO}_2$ , la profondeur de pénétration des rayons UV est limitée et s'élève à environ 100 nm. Cela signifie que la partie interne de la microparticule du photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  reste dans un état passif [15].

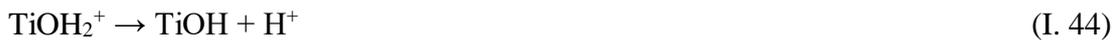
### ❖ Effet du pH de la solution

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques qui joue un grand rôle dans les réactions de dégradation par la photocatalyse [230]. L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de la photodégradation des colorants, est une tâche très difficile en raison de ses rôles multiples [222]. Le changement du pH du milieu n'affecte pas seulement la charge de surface des particules du photocatalyseur mais aussi la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader [231]. Malato et al. (2009) [201] ont mentionné que le diamètre peut alors varier de 0,3 à 4  $\mu\text{m}$  en fonction de la distance au point isoélectrique.

La charge de la surface est un paramètre important lorsqu'il s'agit d'étudier les procédés de surface comme la photocatalyse. Pour tous les types de catalyseur, il existe toujours une valeur appelée le point de charge zéro où la charge de surface est nulle. Kormann et al, (1991) [232] ont présenté la spéciation des espèces de surface de  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH. Le PZC varie suivant la nature de  $\text{TiO}_2$  utilisé. Le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est égal à 6,2 pour PC500 et 6,8 pour P25 [167].

Un photocatalyseur est caractérisé par :

une charge de surface globalement positive si  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ;



une charge globalement négative si  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ;



une charge globalement neutre si  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}}$

La surface du  $\text{TiO}_2$  aura ainsi une affinité avec les espèces chargées qui dépendent du pH de la solution, celles chargées positivement s'adsorbent préférentiellement à  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  (surface chargée négativement), et en présence des anions (tels que phosphate, sulfate, nitrate, chlorure, carbonates et hydrogénocarbonates) la surface repousse les anions et aucun effet négatif n'est observé sur la dégradation photocatalytique [233, 234]. Alors qu'à  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , la présence des anions peuvent ainsi diminuer l'efficacité photocatalytique [235-238]. En revanche, la dégradation des espèces neutres est peu sensible aux variations de pH car ils n'ont pas d'interaction électrostatique avec le photocatalyseur [229]. Aux pH proches du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , la charge de la surface devient nulle. Les phénomènes de répulsion électrostatique entre les particules sont plus faibles, ce qui favorise le phénomène d'agrégation qui peut limiter la transmission et l'absorption de la lumière. La surface spécifique de  $\text{TiO}_2$  est diminuée et l'efficacité de dégradation peut être abaissée [229]. Cette propriété peut par ailleurs être utilisée pour la récupération du photocatalyseur après traitement.

Les effets du pH sur la dégradation photocatalytique des colorants ont été étudiés par de nombreux chercheurs [133, 223, 225, 239-241].

### ❖ Influence de la concentration initiale du colorant

La vitesse de dégradation est reliée au taux de formation des radicaux  $\cdot\text{OH}$  sur la surface du catalyseur et du taux des radicaux  $\cdot\text{OH}$  réagissent avec les molécules du polluant. À mesure que la concentration initiale de colorant augmente, la possibilité de réaction entre les molécules de colorant et les substances oxydantes augmente également, ce qui entraîne une augmentation du taux de décoloration grâce à la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{h}^+$ ). Contrairement aux solutions incolores, l'efficacité de la dégradation du colorant diminue à mesure que la concentration du colorant augmente. La raison peut être due à une diminution de la génération des radicaux  $\cdot\text{OH}$  à la surface du photocatalyseur dans le cas d'une

concentration élevée de colorant car les sites actifs sont recouverts de particules de colorant. Comme il peut être dû à l'effet écran UV du colorant lui-même [242, 243]. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera, donc il y a une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [242]. Aussi, Le colorant présent à une concentration élevée peut absorber la lumière UV en concurrence avec les particules de  $\text{TiO}_2$  réduisant l'efficacité de la réaction catalytique du fait que les concentrations de  $\cdot\text{OH}$  et de  $\text{O}_2^{\cdot-}$  ont diminué [157, 244, 245].

### ❖ Influence de la température

La dégradation photocatalytique ne nécessite pas de chaleur et peut se produire à température ambiante, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. Néanmoins, le plage de température optimale pour la photodégradation est de 20 à 80 °C [218, 246]. Dans cette plage, la température a peu d'effet sur le phénomène électronique de la photocatalyse. Au-dessus de 80 °C, l'adsorption des réactifs devient défavorable et pourrait constituer l'étape limite, rendant la photodégradation moins efficace. Une augmentation de la température réduit la solubilité de l'oxygène et diminue également l'adsorption de l'oxygène, facilitant la recombinaison des charges  $e^-/h^+$  photogénérées, réduisant les performances du photocatalyseur [247].

### ❖ Influence du flux lumineux

Le flux photonique est un des paramètres les plus importants dans le processus photocatalytique. Un certain nombre d'études ont été réalisées [173, 248]. Le taux de formation de paires électrons/trous dépend de l'intensité de la lumière [249]. leur effet sur la cinétique du processus de dégradation photocatalytique, dû à la compétition entre la génération électron-trou et la recombinaison électron-trou, a été résumé [250] comme suit:

À faible intensité lumineuse, la formation de paire  $e^-/h^+$  domine et la vitesse de réaction photocatalytique apparente est proportionnelle à l'intensité lumineuse ;

Aux intensités lumineuses intermédiaires, la génération de paire  $e^-/h^+$  est en compétition avec la recombinaison de paire  $e^-/h^+$  et la vitesse de réaction photocatalytique est linéaire à la racine carrée de l'intensité lumineuse ;

À des intensités lumineuses élevées, l'absorption du photocatalyseur devient un facteur limitant, par conséquent, l'intensité lumineuse accrue n'améliore pas la vitesse de réaction photocatalytique.

### ❖ Durée de vie des porteurs de charge photogénérés

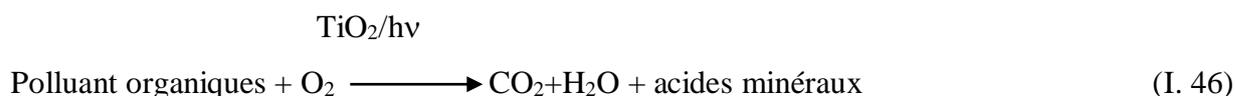
La durée de vie des paires  $e^-/h^+$  générés par la photocatalyse est un facteur fondamental affectant le système photocatalytique. Les résultats des études spectroscopiques montrent que les intervalles de temps entre les réactions redox ou la recombinaison impliquant des porteurs de charge sont extrêmement courts, ce qui réduit considérablement l'activité photocatalytique du

TiO<sub>2</sub>. Dans le cas de la recombinaison de porteurs de charge dans un intervalle suffisamment rapide (<0,1 ns), l'activité photocatalytique du semi-conducteur n'est pas observée. Par exemple, la durée de vie des paires électron-trou de ~ 250 ns (TiO<sub>2</sub>) est considérée comme relativement longue [49, 251].

- **Effet de l'oxygène dissous**

En photodégradation, l'aération est nécessaire pour fournir de l'oxygène, ce qui réduit la recombinaison électron-trou en piégeant l'électron (accepteur d'électrons) et en formant des radicaux superoxyde pour oxyder les polluants [156, 247, 252-254].

L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire [255] :



La quantité de l'oxygène mise en jeu dans le processus de la dégradation photocatalytique est un paramètre important. Le flux d'air (d'oxygène) dans le système photocatalytique doit être bien régler, un mauvais flux d'oxygène peut entraîner un effet défavorable sur la réaction photocatalytique tel qu'il est rapporté dans la littérature [221]. Généralement la réaction de l'oxygène est lente et sa quantité présente est faible, ce qui rend la recombinaison rapide réduisant l'efficacité du traitement. Des travaux ont montré que l'augmentation de la quantité d'oxygène dans la solution entraîne une amélioration globale de la performance photocatalytique [256, 257]. Mais il faut préciser que l'utilisation de l'oxygène pur revient excessivement chère. Son remplacement par de l'air est préférable. Il a été observé une légère influence de l'air sur la vitesse de dégradation [229, 258]. Par conséquent, les chercheurs s'orientent vers l'ajout d'additifs (souvent des oxydants) pour compenser le manque d'oxygène et prolonger cette durée de vie [138].

- **Influence de l'ajout des agents oxydants (accepteurs d'électron)**

L'activité photocatalytique des semi-conducteurs est généralement limitée par le phénomène de recombinaison électron/trou ( $e^-/h^+$ ), L'oxygène agit efficacement comme un piège d'électron. Quand l'oxygène est limité, la recombinaison électron/trou dans TiO<sub>2</sub> est rapide, Ce qui va conduire à une perte d'énergie et par conséquent l'obtention d'un rendement quantique faible. Au lieu de l'oxygène, les oxydants inorganiques tels que IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, BrO<sub>3</sub>, le ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peuvent capter des électrons de la bande de conduction et former les radicaux intermédiaires réactifs, augmentant de ce fait la photodégradation des substrats organiques par des trous de valence [109, 135]

L'ajout de ces espèces à caractère oxydant a amélioré la photo-dégradation des polluants. Cette augmentation de l'efficacité de la dégradation en présence des oxydants est due à la capture

d'électrons et à la formation d'intermédiaires radicalaires hautement réactifs [156]. Cependant, ces additifs ont des effets différents selon le catalyseur, le rayonnement utilisé, le polluant et le pH du milieu [135].

D'après le **Tableau I. 8**, ces accepteurs d'électrons ont des potentiels d'oxydoréduction plus élevés que ce impliqué par l'oxygène, donc ils sont meilleurs piègeurs d'électrons.

**Tableau I. 8** : Potentiels d'oxydoréduction de quelques accepteurs d'électron

accepteur d'électrons	potentiels d'oxydoréduction
$O_2 / O_2^{\bullet -}$	-0,28V
$H_2O_2 / OH^{\bullet}$	0,80 V
$BrO_3^- / BrO_2^{\bullet}$	1,15 V
$O_2 / H_2O$	1,23V
$ClO_3^- / Cl_2$	1,47V
$BrO_3^- / Br_2$	1,48V
$IO_4^- / IO_3^-$	1,55V
$H_2O_2 / H_2O$	1,77 V
$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$	2,01 V, 1,96 V

Dans le cas des conditions adéquat pour la photolyse de ces oxydants, ils génèrent également des radicaux hydroxyle ainsi que d'autres espèces oxydantes qui augmentent l'efficacité de la dégradation.

Ce qui est généralement admis est que l'addition d'oxydants avec  $TiO_2$  améliore la dégradation et la minéralisation dans presque tous les cas, Cette amélioration est d'autant plus importante que la concentration en oxydant augmente et ce jusqu'à une certaine concentration pour laquelle on aura une inhibition de la dégradation. Pour présenter de bons résultats au vue d'une application de dépollution, l'oxydant doit remplir certaines critères comme : avoir un faible coût, se dissocier en produits non toxiques et mener à la formation de radicaux hydroxyle ou d'autres agents oxydants [201].

Le spectre d'absorption de quelques oxydants les plus utilisés dans la littérature est représenté par Selvam et al. (2007) [259], où les oxydants seront plus activés pour des longueurs d'onde < 300 nm, donc l'utilisation des lampes monochromatiques émettant à 254 nm est plus efficace que la lampe émise principalement à 365 nm.

• **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme accepteur d'électron**

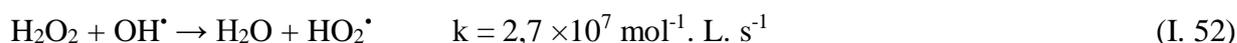
Le peroxyde d'hydrogène qui est un des premiers oxydants à avoir été testés dans ce type d'application, c'est un meilleur accepteur d'électrons par rapport à l'oxygène [229]. Il est caractérisé par sa grande disponibilité commerciale, sa stabilité thermique ainsi que sa solubilité très élevée dans l'eau ce qui le rend facile à utiliser. Il est capable de former des radicaux hydroxyle soit en piégeant un électron (Equation I. 47) soit par réaction avec O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Equation I. 48) [109, 260].



Sa dissociation à des longueurs d'onde < 360 nm produise des radicaux hydroxyle (Equation I. 49) [111].



Généralement, l'addition modérée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente l'efficacité mais le surdosage diminue les vitesses de dégradation [249, 261-263], et entraîne des effets négatifs sur la dégradation car il y a modification de la surface de TiO<sub>2</sub> par adsorption de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur les sites actifs ainsi qu'une inhibition des espèces réactives comme les trous et les radicaux hydroxyle selon les équations suivantes (Equation I. 50 - I. 52). En effet, ces deux réactions (Equation I. 51 et I. 52) consomment les radicaux hydroxyle et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques [249, 260, 264-266].



L'optimisation de sa concentration est donc nécessaire, plusieurs chercheurs ont fixé le rapport molaire optimal de 10 à 100 entre le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le polluant. Donc à des concentrations très élevées de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la dégradation s'inhibe [201, 255, 267].

• **Accepteurs d'électrons à base d'halogène**

Ces accepteurs d'électrons peuvent jouer un double rôle en tant qu'accepteurs d'électrons et oxydants en permettant la formation des radicaux libres tels que IO<sub>3</sub><sup>•</sup> et /ou IO<sub>4</sub><sup>•</sup> et BrO<sub>2</sub><sup>•</sup> et /ou BrO<sup>•</sup> pour le periodate et le Bromate respectivement, qui sont très efficaces dans la dégradation des polluants organiques. Le periodate absorbe fortement dans le domaine de l'UV  $\lambda < 350\text{nm}$  pour générer des espèces réactives.

Un grand nombre de travaux a été réalisé sur différents composés organiques est montre que le periodate est l'oxydant le plus efficace [3, 260, 268], Pareillement, le bromate s'est avéré aussi bénéfique dans la dégradation de quelques polluants organiques [269-271].

Les ions chlorates  $\text{ClO}_3^-$  ont également été testés mais ils se sont révélés les moins efficaces par exemple pour la dégradation du 4-chlorophénol [138], de l'atrazine et des dioxines chlorées [269]. De plus ils n'absorbent presque pas de rayonnement UV et ils n'ont été que très peu utilisés.

La différence entre ces oxydants oxyhalogénés est liée au fait que leur action dépend fortement des différences d'électronégativité et du rayon atomique des atomes d'halogènes.

Entre ces trois oxyhalogènes, l'électronégativité des halogènes est dans l'ordre de  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  tandis que selon certain chercheurs, l'efficacité d'oxydation se fait dans l'ordre inverse. L'halogène le plus électropositif ( $\text{I}^-$ ) est un attracteur d'électrons très fort, donc il conduit à une augmentation de la vitesse de dégradation par génération de  $\text{h}^+$  et formation de radicaux hydroxyle. D'autre part, le rayon atomique de l'halogène dans l'oxydant oxyhalogéné joue également un rôle important. Les atomes de Br et Cl sont liés au même nombre d'atomes d'oxygène, l'atome de Cl ayant un rayon atomique plus petit que le Br, l'encombrement stérique causé par les atomes d'oxygène fait que l'interaction halogène-catalyseur est considérée plus faible dans  $\text{ClO}_3^-$ , et la capacité de piégeage d'électrons sur la surface du catalyseur  $\text{TiO}_2$  sera alors plus faible [260].

### ❖ Effet de la présence des anions inorganiques

Il est admis que certains anions inorganiques coexistent souvent dans les eaux usées industrielles ou les eaux de rivières. Les analyses physico-chimiques des eaux ont souvent révélé la présence des ions carbonates, chlorures, sulfates, phosphates, nitrates avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements [272, 273]. La présence des anions inorganiques, en solution, peut influencer la vitesse de dégradation photocatalytique des substrats organiques [135] selon leur nature, la nature de la molécule à traiter et le milieu de traitement, d'une part par l'adsorption des anions sur la surface de  $\text{TiO}_2$  (P25 et PC500) surtout à  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , empêche l'adsorption des molécules à dégrader et d'autre part, ces ions peuvent consommer les radicaux hydroxyle en formant des radicaux moins réactifs.

Plusieurs travaux précédents [273-275] rapportent que la présence d'anions inorganiques peut provoquer une diminution de l'efficacité du procédé photocatalytique, en raison du piégeage des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  par ces anions. Elles diffèrent aussi sur le taux d'inhibition provoqué par ces

anions. Les travaux de Daneshvar et al. (2007) [119] montrent que la présence de  $1\text{g. L}^{-1}$  des sels minéraux ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) diminue la vitesse de dégradation du nitro-4 phénol.

- **Effet des ions chlorure**

Une concentration élevée des ions chlorures est habituellement présente dans les eaux industrielles, entraînant un effet inhibiteur de la réaction de dégradation photocatalytique de la plupart des colorants. Cet effet peut être dû à un blocage des sites actifs du photocatalyseur et/ou la compétition de ces anions avec le polluant à réagir avec les espèces radicalaires oxydantes générées selon la réaction suivante [276] :

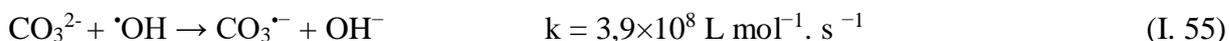
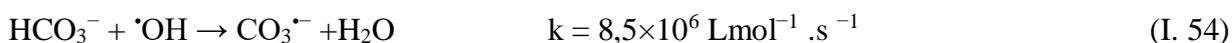


Les radicaux  $\text{Cl}^\cdot$  peuvent jouer le rôle d'un oxydant aux polluants en participant au processus de dégradation. Cependant, la génération des radicaux  $\text{Cl}^\cdot$  forme des composés organiques chlorés [277], lesquels sont connus pour être très nocif.

- **Effet des ions bicarbonates**

Les ions bicarbonate et carbonate sont habituellement présents dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux usées. Le pH est un facteur important dans ce cas, puisqu'il influe directement sur la prédominance de ces ions en solution aqueuse. Dans les eaux naturelles, et à  $\text{pH} = 6,5 - 8,5$ , les ions carbonates sont moins présents que les ions hydrogénocarbonate ( $\text{pKa} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,25$ ) [278, 279].

Les ions carbonates et bicarbonates peuvent réagir avec les  $\cdot\text{OH}$  générés par des réactions photocatalytiques formant des espèces radicalaires moins réactives que ces derniers (réactions I. 54 et I. 55) [280]:



Ces ions peuvent jouer le rôle d'un inhibiteur dans la photocatalyse, ce qui dû à leur adsorption à la surface des particules de catalyseur qui provoque un recul de l'adsorption du micropolluant et ralentit l'oxydation directe de ce dernier par les trous positifs.

Aussi des travaux de recherches [77, 281] ont montré que le radical carbonate ( $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ) ( $E^0 = 1,78 \text{ V}$ ,  $\text{pH} = 7$ ) est une espèce oxydante sélective et puissante contre certains composés organiques plus que le radical  $\cdot\text{OH}$ . Son effet dépend aussi du semi conducteur utilisé, dont l'étude de la dégradation photocatalytique du même polluant organique (un liquide ionique) et dans les mêmes conditions par  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  donne des résultats complètement différents [77].

- **Effet des ions sulfate**

Les ions sulfate sont naturellement et largement distribués dans l'environnement aquatique et rejetés avec les déchets des industries qui emploient des sulfates et de l'acide sulfurique. Ces radicaux peuvent voir un effet négatif ou positif sur la photodécomposition des polluants organiques.

Généralement, la vitesse de réaction photocatalytique s'influe positivement en présence des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sauf pour quelques cas tel que l'indigo carmine. Les ions sont adsorbés à la surface du  $\text{TiO}_2$  et par conséquent réagissent avec les trous positifs photo-produits ( $h^+$ ) [282]:



Ce radical formé est considéré comme un oxydant fort ( $E^0 = 2.6 \text{ eV}$ ) capable de réagir avec les composés organiques soit en arrachant un atome d'hydrogène du carbone saturé, en l'ajoutant à un carbone non saturé ou aromatique, ou en enlevant un électron d'un anion carboxylate et de certaines molécules neutres [283]. De plus, Il peut participer au processus de la photodégradation à travers la réaction suivante [284] :



La formation des radicaux  $\text{HO}^{\bullet}$  peut améliorer la vitesse de réaction photocatalytique. Comme il 'y a des cas d'inhibition résulte du piégeage d'espèces oxydantes (les radicaux hydroxyle) par les radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  qui sont moins réactifs que les radicaux  $^{\bullet}\text{OH}$  et les trous positifs  $h_{\text{BV}}^+$  ( $E^0_{\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^-} = 2,6 \text{ V}$ ). Ces radicaux ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) peuvent se former par la réaction entre l'anion sulfate avec les radicaux et les trous positifs selon les réactions suivantes [285, 286] :



- **Effet des ions nitrate**

Les ions nitrate sont très solubles dans l'eau, présents de façon naturelle dans l'environnement. Aussi les activités humaines telles que l'utilisation des fertilisants synthétiques et de fumiers, associée aux cultures et à l'élevage intensifs favorise l'apparition de nitrates dans l'eau, ainsi, la décomposition de la matière végétale et animale peut être une source des ions nitrate.

Ces ions, comme les sels cités précédemment, peuvent jouer le rôle d'un inhibiteur comme ils peuvent améliorer la dégradation photocatalytique (tel que l'Indigo carmine et le Bleu patenté). Il a été montré que, les ions nitrates sont faiblement adsorbés à la surface de  $\text{TiO}_2$  [287].

Selon des auteurs [276], ces ions génèrent des radicaux  $\cdot\text{OH}$  en présence de la lumière solaire selon les équations suivantes :



Les espèces radicalaires  $\text{NO}_3^{\cdot-}$  est moins réactives que les radicaux  $\cdot\text{OH}$ .

### I.6. Présentation des colorants étudiés

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux colorants appartenant à la même famille (Azoïque). Le MeO et le RA14 sont deux colorants azoïques sélectionnés dans cette étude en tant que modèles de colorant à dégrader à cause de leur toxicité et leur persistance une fois qu'ils sont déchargés dans l'environnement naturel. L'analyse des deux substrats est simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible. Dans un but comparatif, les deux colorants ont été choisis différemment au point de vue structurale.

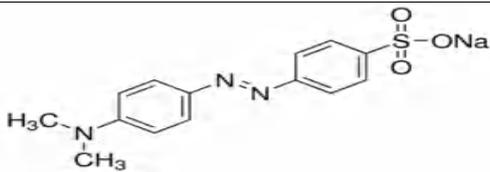
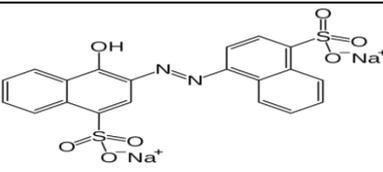
Le MeO appartient à la famille anionique ou acide, aussi appelé Hélianthine de formule chimique  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ . Ce colorant se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune orangé, largement utilisé dans l'imprimerie, la fabrication du papier, les industries pharmaceutiques, agro-alimentaires et dans les laboratoires de recherche [167, 288-290], et comme colorant dans les industries du textile et du cuir [290, 291]. Il est couramment utilisé en chimie comme indicateur coloré pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune orangé) [290]. Znad et ses collègues (2018) ont rapporté que MeO était également utilisé comme indicateur dans la méthode colorimétrique pour l'analyse du fénotérol en présence d'autres médicaments anti-asthmatiques et dans la méthode de dosage cinétique de la cyproheptadine dans les industries pharmaceutiques [290, 291]. Le méthyle orange est un colorant azoïque cancérigène, il peut provoquer des vomissements et de la diarrhée. Des niveaux élevés d'exposition à ce colorant peuvent entraîner la mort [292]. Il est également métabolisé en amines aromatiques par les micro-organismes intestinaux. Le méthyle orange est stable, présente une faible biodégradabilité et est soluble dans l'eau, il est donc difficile de l'éliminer des solutions aqueuses par des méthodes courantes de purification ou de traitement de l'eau [289, 290].

Cependant, le RA14 est un colorant azoïque organique de couleur rouge vif, polaire et peu soluble dans l'eau, souvent utilisé dans les laboratoires pour l'analyse photométrique du Mg, Pd, Cu, Sn et Cr. Il est largement utilisé dans l'alimentation (boissons, confiserie, fromage fondu aromatisé, pâte de poisson et pâte de crustacés) qui est interdit depuis plusieurs années dans

plusieurs pays [293, 294], dans le secteur de l'industrie pharmaceutique [295-297] et plusieurs autres industries telles que les textiles [157, 298] et les cosmétiques [295]. Il n'est pas considéré comme extrêmement toxique, mais il peut avoir divers effets nocifs, sa présence en fortes concentrations a des effets toxiques [296]. Le RA14 a un effet toxique sur les fonctions hépatiques et rénales, glycémie, profil lipidique, augmentation du poids corporel et symptômes du stress oxydatif dans les tissus des rats mâles. Il augmente la créatinine, l'urée, l'albumine et le protéines totales [295]. Al Reza et al. (2019) [299] ont rapporté une insuffisance rénale ure, hépatotoxicité et oncogénèse hépatique chez la souris due à ce colorant. Le RA14 peut rarement provoquer des réactions cutanées et respiratoires chez les personnes sensibles, même à la dose approuvée [296].

Les principales caractéristiques physico-chimiques des deux colorants sont résumées dans le **Tableau I. 9**.

**Tableau I. 9 :** Principales caractéristiques physico-chimiques des deux colorants.

Nom	Méthyle Orange (MeO)	Rouge Acide 14 (RA14)
Famille	Azoïque	Azoïque
Formule brute	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>
Appellation Chimique	acide 4-benzènesulfonique (forme acide); 4-benzènesulfonate de sodium (sel de sodium) ; 4-(Diméthylamino)-azobenzène-4'-sulfonate de sodium	disodium 4-hydroxy-2-[(E)-(4-sulfonato-1-naphthyl)diazenyl]naphthalene-1-sulfonate
Synonyms	Hélianthine, Orange III	E122, Carmoisine, Rouge Azorubine, Acide Rubine, Rouge Alimentaire 3
Masse molaire (g. mol <sup>-1</sup> )	327,34	502,428
Solubilité dans l'eau (g. L <sup>-1</sup> )	5,20 g. l <sup>-1</sup> dans l'eau à 20 °C	Peu ou pas soluble
Structure		

### I.6.1. Méthodes d'élimination des deux colorants

Dans cette partie nous présentons des recherches antérieures sur les diverses techniques utilisées pour dégrader les colorants étudiés.

#### I.6.1.1 Procédés classiques :

- **Adsorption**

**Siraorarnroj 2022** [300] ont préparé des charbons nanoporeux de haute performance directement à partir de résidus de feuilles de mûrier (*Morus alba* L.) par la carbonisation hydrothermale avec un réactif chimique combiné au traitement assisté par micro-ondes. Le charbon poreux ML purifié a été appliqué avec succès pour l'adsorption du MeO, où le test de performance d'adsorption a été effectué par l'unité d'agitation en utilisant une concentration de 100 ppm de MeO. Le résultat a montré une adsorption élevée de 99 % à 30 °C sous une pression ambiante (1 atm). Cette méthode a montré une grande attention pour l'adsorption des colorants avec une cinétique d'adsorption rapide, et une excellente capacité d'adsorption.

**Liu et al. (2021)** [301] ont synthétisé et comparé un charbon économique à base de sucre et un charbon à base de sucre modifié à l'aide d'espèces bimétalliques de lanthane et de cobalt par une méthode simple pour la première fois. Les résultats obtenus indiquent que la surface spécifique et le volume des pores du La/Co-SC sont supérieurs à ceux du carbone à base de sucre (SC) d'origine. De plus, le La/Co-SC présente une excellente performance d'adsorption avec le méthyle orange, qui est environ 2,5 fois meilleure que le SC d'origine. Des investigations plus poussées révèlent que le processus d'adsorption est endothermique et qu'il obéit au modèle cinétique de pseudo-second ordre et au modèle isotherme de Langmuir. De plus, le La/Co-SC montre une bonne capacité de régénération, indiquant son grand potentiel en tant qu'adsorbant économique et respectueux de l'environnement.

**Baocheng et al. (2007)** [302] ont étudié le comportement d'adsorption du Rouge Acide 14 en solution aqueuse sur les sols DG06, GSE17200 et GSE17201. Les résultats expérimentaux indiquent que le modèle de Freundlich exprime mieux l'isotherme d'adsorption que le modèle de Langmuir et que le modèle de pseudo-second ordre réalise bien l'adsorption du RA14 sur les trois sols. Sur la base du modèle de pseudo-second ordre, l'étude thermodynamique d'adsorption du RA14 sur le sol DG06 a montré que le processus d'adsorption sur DG06 est principalement de nature physique. De plus, les résultats ont prouvé que la diminution du pH ou l'augmentation de la salinité (NaCl) améliore l'adsorption du RA14 par DG06, GSE17200 et GSE17201.

**Arami et al. (2008)** [303] ont étudié l'adsorption du RA14 sur la membrane microporeuse et mésoporeuse de la coquille d'œuf en solution aqueuse dans un système discontinu en fonction des paramètres tels que : la concentration initiale de colorant, le pH, le temps de contact, la taille des particules et les doses de biosorbant à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . La surface spécifique de la membrane de la coquille d'œuf s'est révélée être de  $2,2098 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La cinétique du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et les modèles de diffusion intra-particulaire ont été utilisés pour décrire les données cinétiques. Les données expérimentales correspondaient bien au modèle de cinétique de pseudo-second ordre à des valeurs de pH de 2 à 8 et au modèle de cinétique de pseudo-premier ordre à des valeurs de pH de 10 et 12. Les isothermes d'équilibre ont été analysées par les modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Redlich-Petersons. Une désorption maximale de plus de 89,6 % a été atteinte pour le RA14 en solution aqueuse à  $\text{pH} = 12$ . Les résultats indiquent que cette membrane pourrait être utilisée avec succès comme biomatériau efficace pour l'élimination de la couleur résiduelle des effluents.

### I.6.1.2 Procédés d'oxydation avancée :

La dégradation du MeO et du RA14 par les procédés d'oxydation avancée a été largement étudiée. Nous citons quelques exemples :

**Huang et al (2008)** [304], ont étudié la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de méthyle orange par  $\text{TiO}_2$  modifié par Pt chargé sur la zéolite naturelle, préparé par une technique de sol-gel et un procédé de dépôt photoréducteur. Les particules de Pt jouent le rôle d'un piège à électron pour inhiber la recombinaison de la paire  $e^-/h^+$  photogénérés en améliorant la photodégradation. Le pH du milieu et l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  influencent fortement la vitesse de dégradation où le méthyle orange s'adsorbe mieux à des pHs faibles.

Une autre étude de dégradation du même colorant par le procédé Fenton, utilisant du fer métallique à zéro valence (la poudre de fer) comme source de  $\text{Fe}^{2+}$ , a été réalisée à l'obscurité et en présence de lumière UV (photo-Fenton) par **Gomathi Devi et al (2009)** [305] qui ont prouvé que l'efficacité était améliorée en présence des irradiations UV et de poudre de  $\text{Fe}^0$ . Le taux de dégradation est diminué à des doses de fer plus élevées et également à des concentrations d'oxydant plus élevées en raison de la précipitation à la surface qui désactive la surface du fer. Bien que  $\text{H}_2\text{O}_2$  soit un meilleur oxydant que l'ammonium persulfate à tous égards, il est plus susceptible d'être désactivé par les piègeurs de radicaux hydroxyle. La diminution de la constante de vitesse en présence de capteur de radicaux hydroxyles est plus importante pour  $\text{H}_2\text{O}_2$  que pour l'ammonium persulfate. Au milieu très acide, l'apparition d'acide benzène sulfonique substitué par une amine ralentit la vitesse de décoloration, cependant à un pH très

basique, la formation d'aniline réduit la minéralisation du MeO. L'efficacité de la poudre de fer après recyclage est mieux en présence de  $H_2O_2$  qu'en présence d'ammonium persulfate.

**Elamin et al. (2013)** [306] ont également évalué la dégradation photocatalytique du MeO par des matériaux ZnO nanostructurés tels que des nanotubes et des nanofeuillets synthétisés par voie hydrothermique. La photodégradation a été réalisée en utilisant la lumière UV ( $\lambda = 253,7$  nm). Les résultats obtenus ont montré que les nanofeuilles de ZnO sont plus efficaces par rapport aux nanotubes grâce à la surface la plus grande des nanofeuilles.

**Wang et al. (2005)** [307] ont préparé et étudié l'activité photocatalytique du mélange ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> pour la décoloration du MeO sous irradiation UV et ont trouvé que ce mélange était photocatalytiquement plus actif que TiO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> mais légèrement moins actif que ZnO.

Des travaux de **Haji et al. (2011)** [308] incluent l'étude de la dégradation d'une solution aqueuse de MeO en utilisant le procédé  $H_2O_2$ /UV après l'ajout de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). La présence de  $H_2O_2$  a accéléré le processus de dégradation du colorant. Une étude approfondie du processus  $H_2O_2$ /UV a été réalisée en étudiant l'influence de la concentration de colorant, du dosage de  $H_2O_2$ , de la puissance d'irradiation UV et de la surface de la solution exposée à la source UV. Il a été constaté que, dans les plages étudiées, le taux de dégradation du colorant augmentait avec l'augmentation de la puissance d'irradiation UV et de la surface de la solution exposée à l'irradiation UV. Une concentration optimale de  $H_2O_2$  s'est avérée exister pour la réaction de dégradation de ce colorant.

**Bouanimba et al. (2015)** [167] ont été intéressés à la décoloration photocatalytique d'une solution aqueuse du MeO ( $3 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>) contenant du TiO<sub>2</sub> Degussa P25 et Millennium PC500 en présence d'une lampe UV à mercure moyenne pression (lumière UV-A à max = 365 nm). L'effet de différents paramètres a été examiné tel que le pH, l'ajout de  $H_2O_2$  et des anions inorganiques ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  et  $HPO_4^{2-}$ ) en présence des deux catalyseurs. L'évolution de la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  en fonction du pH indique qu'elle joue un rôle important sur la cinétique de dégradation du MeO en présence de différentes sources de protons dans la gamme du milieu acide. L'adsorption du colorant sur les deux catalyseurs montre une forte dépendance au pH, et l'adsorption joue un rôle dans la réaction photocatalytique en milieu acide et alcalin. La décoloration est fortement renforcée en présence de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). L'ajout de sels tels que NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaHCO<sub>3</sub> réduit considérablement l'efficacité de décoloration.

**Huang et al. (2008)** [133] ont étudié la dégradation de Méthyle Orange par le  $\text{TiO}_2$  dopé par le Pt modifié et chargé sur une zéolite naturelle, Ils ont trouvé que l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a amélioré la réaction dont la concentration optimale de ce dernier est égale à  $1,2 \text{ mmol. L}^{-1}$ . Une étude comparative de la dégradation photocatalytique du même polluant ( $0,1 \text{ mmol}$ ) dans l'eau en présence de  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  (degussa P25) et le couplage  $\text{TiO}_2/\text{Oxydant}$  sous irradiation UV, a été réalisée par **Zhiyong et al. (2008)** [309] qui ont constaté que l'efficacité de la photodécoloration est dans l'ordre  $\text{KIO}_4 + \text{TiO}_2 \gg \text{KIO}_4 > \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 > \text{TiO}_2 > \text{H}_2\text{O}_2$  et la photoméniralisation est dans l'ordre  $\text{TiO}_2 \approx \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{KIO}_4 + \text{TiO}_2 \gg \text{KIO}_4$ .

**Kansal et al. (2007)** [310] ont effectué une étude sur la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse du MeO en utilisant divers semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), l'oxyde stannique ( $\text{SnO}_2$ ), le sulfure de zinc ( $\text{ZnS}$ ) et le sulfure de cadmium ( $\text{CdS}$ ) sous irradiation UV et la lumière solaire. Des expériences similaires ont été réalisées en faisant varier le pH (2–10), la quantité de catalyseur ( $0,25\text{--}2,0 \text{ g/l}$ ) et la concentration initiale de colorant ( $5\text{--}200 \text{ mg/l}$ ). Les résultats expérimentaux ont indiqué que la décoloration maximale (plus de 90%) du colorant s'est produite avec le catalyseur  $\text{ZnO}$  et à pH basique et que l'adsorption maximale de MeO a été remarquée à pH 4. L'ordre d'efficacité de la décoloration de divers photocatalyseurs est  $\text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \text{CdS} > \text{SnO}_2 > \text{ZnS}$ . La réduction de la DCO se produit à un rythme plus rapide sous la lumière solaire par rapport à la lumière UV.

**Khennaoui et al. (2012)** [311] ont synthétisé le decatungstate de sodium ( $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ ) et ils l'ont utilisé dans la photodégradation du MeO ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ ). Des paramètres comme le pH de la solution, la quantité du catalyseur et la concentration initiale du colorant affectent l'efficacité de l'élimination. La dégradation optimale a été obtenue pour un pH = 4,9, la concentration la plus faible du substrat,  $6 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$  du support et  $I = 310 \text{ W}$ .

**Khennaoui et al. (2017)** [312] ont étudié la dégradation du MeO par un procédé photo-fenton hétérogène en utilisant une argile naturelle bon marché locale sous irradiation solaire. Les résultats indiquent que la vitesse de photodégradation de MO a nettement augmenté en présence d'argile par rapport à la photolyse directe pour une concentration de substrat de  $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ , les conditions optimales pour une meilleure dégradation ont été obtenues pour ( $[\text{argile}] = 1 \text{ g. L}^{-1}$  et pH = 3 en présence de  $[\text{acide oxalique}] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ ).

**Wang et al. (2010)** [313] ont mesuré les espèces réactives générées dans l'oxydation anodique avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  électrogénéré et le procédé électro-Fenton lors de la dégradation du RA14. Ils ont trouvé qu'après 2 h de réaction électro-Fenton,  $118,7 \text{ } \mu\text{mol. L}^{-1}$  de  $\cdot\text{OH}$  ont été produits, ce qui était beaucoup plus élevé que celui du processus d'oxydation anodique- $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $63,2 \text{ } \mu\text{mol. L}^{-1}$ ).

$\text{H}_2\text{O}_2$  est largement généré et  $\text{Fe}^{3+}$  est efficacement réduit sur la grande surface de la cathode en fibre de charbon actif. Le procédé électro-Fenton permet une dégradation plus efficace du RA14 que le procédé Fenton conventionnel, et son efficacité actuelle est significativement affectée par le pH initial et la concentration initiale du colorant. Le procédé électro-Fenton conduit également à une biodégradabilité accrue, ce qui devrait faciliter le traitement biologique ultérieur.

**Wang et al. (2008)** [314] ont étudié la minéralisation du Rouge Acide 14 par le procédé photoélectro-Fenton dans un réacteur électrochimique non divisé avec une anode  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$  et une cathode en fibre de charbon actif capable de générer le  $\text{H}_2\text{O}_2$  électrochimiquement. Les résultats indiquent que le procédé électro-Fenton a minéralisé 60 à 70 % du colorant, tandis que le photoélectro-Fenton pourrait le minéraliser plus efficacement (plus de 94 % d'élimination du carbone organique total) même à de faibles densités de courant assistées par irradiation UV après 6 h d'électrolyse. L'efficacité du courant de minéralisation du procédé photo-électro Fenton a augmenté avec l'augmentation des concentrations du RA14. De plus, le pH initial de la solution allant de 1,49 à 6,72 avait peu d'influence sur la minéralisation, probablement en raison de la formation d'acides carboxyliques organiques qui équilibraient l'augmentation du pH provoquée par la génération cathodique d'hydrogène gazeux. La cathode de fibre de charbon actif a montré une stabilité à long terme au cours de plusieurs essais expérimentaux pour la dégradation du RA14, indiquant son bon potentiel d'application pratique dans le traitement des polluants organiques réfractaires dans des solutions aqueuses.

**Mahmoodi and Arami 2006** [315] ont utilisé les nanoparticules d'oxyde de titane (IV) immobilisées pour la dégradation photocatalytique du RA14 sous irradiation d'une lampe UV-C (200–280 nm et 15 W, Philips). Ils ont constaté que l'adsorption est négligeable, alors que le processus photocatalytique est efficace. La vitesse de réaction a été considérablement inhibée par le carbonate. Les anions formiate, acétate et oxalate ont été détectés comme intermédiaires aliphatiques dominants où ils ont ensuite été oxydés lentement en  $\text{CO}_2$ . Les anions nitrate et sulfate ont été détectés en tant que produits de minéralisation photocatalytique de RA14. Les résultats montrent que l'utilisation de paramètres opérationnels optimaux peut conduire à une décoloration et une minéralisation complètes des solutions de colorants.

**Thiam et al. (2015)** [316] ont traité des solutions du RA14 en présence de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  ou  $\text{Cl}^-$  par oxydation électrochimique avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  électrogénéré et électro-Fenton, avec  $\text{Fe}^{2+}$  comme catalyseur, à densité de courant constante. Le colorant et ses produits d'oxydation ont été oxydés par le radical hydroxyle et/ou  $\text{HClO}$  formé à l'anode à partir de l'oxydation de l'eau ou du  $\text{Cl}^-$ ,

respectivement, dans l'oxydation électrochimique- $\text{H}_2\text{O}_2$ , ainsi que par le radical hydroxyle produit en masse à partir de la réaction de Fenton entre le  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{H}_2\text{O}_2$  généré dans le procédé électro-Fenton. Dans les deux méthodes, le processus de décoloration était toujours beaucoup plus rapide dans le milieu  $\text{Cl}^-$  en raison de l'oxydation rapide des composés colorés par  $\text{HClO}$ , renforcée par l'augmentation de la densité de courant et de la concentration de  $\text{Cl}^-$ . Les solutions avec  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{ClO}_4^-$  ont été plus rapidement décolorées dans l'électro-Fenton en raison du pouvoir d'oxydation plus élevé des radicaux hydroxyle. Jusqu'à 15 produits aromatiques ont été détectés ainsi que des acides carboxyliques linéaires courts comme le tartronique, l'oxalique, l'oxamique et le formique. La grande persistance des complexes Fe(III)-oxalate explique la minéralisation partielle de la solution du RA14 dans le procédé électro-Fenton. Le nitrate et le sulfate étaient les principaux ions libérés au cours du processus de minéralisation.

**Daneshvar et al. (2003)** [157] ont prouvé que le RA14 n'est plus photolysable à 254 nm. Ils ont trouvé que leur adsorption sur la surface du  $\text{TiO}_2$  est plus importante à des pH faibles. Ils déterminent les valeurs optimales pour le procédé  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  de pH= 2, de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 mmol .L<sup>-1</sup>), de  $\text{TiO}_2$  (40 ppm) et du colorant (20 ppm).

Dans une autre étude de **Daneshvar et al. (2004)** [298], la dégradation photocatalytique du rouge acide 14 en présence de ZnO a été détaillée. L'efficacité de la photodégradation était faible et négligeable en l'absence de ZnO et de lumière UV respectivement. Les cinétique de réaction étaient de premier ordre ( $K_{\text{app}} = 0,0548 \text{ min}^{-1}$ ). L'ajout d'une quantité adaptée de peroxyde d'hydrogène a amélioré la décoloration, tandis que l'excès de peroxyde d'hydrogène pouvait inhiber la formation de radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ). L'ajout d'éthanol a inhibé la photodégradation du colorant, ce qui indique que les radicaux hydroxyles jouent un rôle significatif dans la photodégradation du colorant. Cela ne devrait pas nuire à l'oxydation directe causée par les trous positifs.

### I.6.2. Dégradation des polluants organiques par les POAs

La toxicité et la résistance de la plupart des polluants organiques aux traitements biologiques et conventionnels nécessitent l'orientation des chercheurs vers la dégradation utilisant les procédés d'oxydation avancée, pour éliminer ces substances récalcitrantes. En effet, des études ont été menées sur la phototransformation de ces polluants par différentes procédés d'oxydation homogène (Oxydant/UV) et hétérogène en présence d'un semi conducteur. La dégradation photocatalytique a émergé comme un potentiel puissant et une méthode polyvalente pour traiter le problème des eaux usées. De nombreux chercheurs ont été intéressés à la dégradation de différents polluants organiques en utilisant diverses techniques d'oxydation avancée.

Généralement la présence de ces oxydants seuls ou avec  $\text{TiO}_2$  améliore la photodégradation et la minéralisation dans presque tous les cas, par exemple avec le persulfate [3, 265, 317-324] ainsi qu'avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  [264-266] et le peroxymonosulfate [325].

**Haddad et al. (2019)** [90], ont montré que le système  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$  est très efficace dans la dégradation du colorant vert lumière SF jaunâtre (superfine) dans l'eau déminéralisée grâce aux radicaux iodés formés lors de l'irradiation à 254 nm ( $\text{IO}_2^\bullet$  et  $\text{IO}^\bullet$ ). Comme ils ont prouvé que la présence d'ions chlorure et nitrate, même à des doses élevées (jusqu'à  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) et les acides humiques, aux concentrations habituelles n'a pas affecté la dégradation du colorant étudié, alors que les ions sulfate ( $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) réduisaient de moitié l'efficacité de ce procédé.

**Chia et al. (2004)** [326] ont appliqué le procédé ( $\text{UV}/\text{IO}_4^-$ ) à la dégradation du 4-chlorophénol sous irradiation à 266 nm et un pH de 3, et ils ont trouvé que la cinétique de réaction est de pseudo-premier ordre. La réduction non significative de la dégradation en présence de tert-butanol suggère que les radicaux hydroxyle ne sont pas responsables de la dégradation. Le même procédé a été testé par **Bendjama et al. 2018** [327] pour le traitement de l'eau de mer contaminée par le colorant noir de chlorazol. L'effet bénéfique de cette technique dépend fortement des paramètres opératoires. Plus intéressant encore, la présence du tensioactif sodium dodecyl sulfate n'a pas affecté le processus de dégradation. Aussi **Lee et Yoon, 2004** [328], ont examiné la décoloration du colorant réactif noir 5 par le procédé  $\text{UV}/\text{IO}_4^-$  sous irradiation UV à 254 nm, et ont trouvé que l'oxygène dissous n'a eu aucun effet mesurable sur la vitesse de décoloration du colorant réactif. Aucune dépendance au pH de la vitesse de décoloration n'a été observée sur la plage de pH de 1,5 à 10, quelle que soit la spéciation du periodate. Sur la base de ces résultats, les principaux oxydants responsables de la décoloration du RB5 avec l' $\text{UV}_{254\text{nm}}$  se sont avérés être  $^\bullet\text{OH}$  et  $\text{IO}_3^\bullet$  ( $\text{I}^{\text{VI}}$ ), après avoir considéré les six espèces intermédiaires qui seraient produites à la suite de la photolyse au periodate, à savoir les espèces radicalaires ( $^\bullet\text{OH}$ ,  $\text{IO}_3^\bullet$  et  $\text{IO}_4^\bullet$ ) et les espèces non radicalaires ( $\text{O}_3$ ,  $\text{IO}_4^-$  et  $\text{IO}_3^-$ ).

**Ghodbane et al. (2014)** [329] ont également étudié la dégradation de l'acide bleu 25 par le procédé  $\text{UV}/\text{IO}_4^-$  à 253,7 nm. Les résultats montrent le taux de dégradation maximal est situé à  $1 \text{ mmol. L}^{-1}$  où la dégradation était influencée par le pH et par la concentration en periodate et en colorant.

**Konstantinou et Albanis** [222] ont affirmé que  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  étaient bénéfiques pour la photooxydation des colorants de différents groupes chimiques y compris le groupe des colorants azoïques. Le même résultat a été trouvé par d'autres chercheurs sur différents polluants organiques [242, 264, 318].

**Maurino et al. (1997)** [317], ont testé la photooxydation de 1,4 dioxane sous irradiation entre 280 nm et 400 nm, et ils trouvent que  $S_2O_8^{2-}$  est plus efficace que  $H_2O_2$  (0,01 mol.  $L^{-1}$ ). Le même résultat a été obtenu par **Saien et al. (2011)** [323] utilisant 1 mmol.  $L^{-1}$  d'oxydant à pH = 7 pour la photodégradation de Triton X-100 à 365 nm. **Malato et al. (1998)** [264] ont trouvé l'ordre :  $S_2O_8^{2-}$  > Oxone >  $H_2O_2$  pour la dégradation du pentachlorophenol. Aussi, en **2007**, **Selvam et al. (2007)** [259] ont tester la photo-oxydation de 4-fluorophénol en présence de divers oxydants et l'efficacité a été de l'ordre  $UV/IO_4^- > UV/S_2O_8^{2-} > UV/H_2O_2 > UV/BrO_3^- > UV/ClO_3^-$ . Ainsi, ils ont examiné la photodégradation du même polluant par le procédé  $TiO_2/Oxydant/UV$  et  $ZnO/Oxydant/UV$  à pH = 4 et à pH = 9. Le même ordre d'efficacité a été trouvé pour le système  $ZnO/Oxydant/UV$  dans les deux pH étudiés :

$ZnO/IO_4^-/UV > ZnO/BrO_3^-/UV > ZnO/S_2O_8^{2-}/UV > ZnO/ClO_3^-/UV > ZnO/H_2O_2/UV$

Alors que pour le système  $TiO_2/Oxydant/UV$  l'ordre est :

à pH = 9 :  $TiO_2/IO_4^-/UV > TiO_2/BrO_3^-/UV > TiO_2/S_2O_8^{2-}/UV > TiO_2/H_2O_2/UV > TiO_2/ClO_3^-/UV$

Tandis qu'à pH = 4:

$TiO_2/IO_4^-/UV > TiO_2/BrO_3^-/UV > TiO_2/H_2O_2/UV > TiO_2/S_2O_8^{2-}/UV > TiO_2/ClO_3^-/UV$

Alors que l'ordre :  $IO_4^- > H_2O_2 > S_2O_8^{2-} > BrO_3^- > ClO_3^-$  (0,7 g  $L^{-1}$ ) a été déterminée par **Ravichandran et al. (2007)** [271] à pH = 5 pour la défluoridation de l'acide pentafluorobenzoïque sous illumination à 254 nm en absence de photocatalyseur, et l'ordre :  $IO_4^- > S_2O_8^{2-} > BrO_3^- > ClO_3^- > H_2O_2$  en présence de ZnO. D'après **Yu et al. (2010)** [109], l'ajout d'oxydants (1 mmol.  $L^{-1}$ ) aux  $UV/TiO_2$  Degussa P25 a amélioré la photodécoloration du Noir réactif 5 à 254 nm. Les constantes de vitesse de décoloration étaient de pseudo-premier ordre où  $k_{(pH=4)} > k_{(pH=7)} > k_{(pH=10)}$  et variaient avec l'oxydant ajouté dans les systèmes  $UV_{254nm}/TiO_2/oxydant$ , l'ordre est  $NaIO_4$  (0,558  $min^{-1}$ ) >  $Na_2S_2O_8$  (0,044  $min^{-1}$ ) >  $NaBrO_3$  (0,036  $min^{-1}$ ) >  $H_2O_2$  (0,035  $min^{-1}$ ) > absence d'oxydant (0,033  $min^{-1}$ ). Les valeurs de la vitesse de dégradation pour le système  $UV_{254nm}/oxydant$  suit l'ordre :  $UV/NaIO_4$  (0.377  $min^{-1}$ ) >  $UV/Na_2S_2O_8$  (0.156  $min^{-1}$ ) >  $UV/H_2O_2$  (0.105  $min^{-1}$ ) >  $UV/NaBrO_3$  (0.101  $min^{-1}$ ) >  $UV$  (0.002  $min^{-1}$ )[109].

**Hamed Eskandarloo et al. (2014)** [137] ont montré aussi l'effet positif de l'addition des oxydants sur l'efficacité photocatalytique du système à lit fixe  $TiO_2/NiO$  qui se classe dans l'ordre suivant :  $IO_4^- > S_2O_8^{2-} > H_2O_2 > HSO_5^- > BrO_3^- > ClO_3^-$ .

**Sadik al. (2017)** [330] La photodécoloration du colorant Ponceau 4R a été réalisée en utilisant une combinaison de  $TiO_2$  et d'irradiation UV (254 nm) à un pH de 6. L'addition des oxydants

inorganiques a améliorée le système catalytique UV/TiO<sub>2</sub>. La cinétique de premier ordre avec l'ordre décroissant de l'efficacité de décoloration NaIO<sub>4</sub> > Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> > TiO<sub>2</sub>.

### I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, une présentation des données bibliographiques sur les colorants, leur origine, leur utilisation et leur classification et en particulier les colorants azoïques est réalisée. Cette étude mis en évidence quelques généralités sur les colorants azoïques à étudier (le Méthyle Orange (MeO) et le Rouge Acide 14 (RA14)), leurs propriétés, leurs structures, les dangers, les risques et les problèmes environnementaux causés par cette pollution, et la nécessité de la dépollution de ces rejets contenant ces polluants.

Dans cette partie, nous avons abordé aux différentes techniques de traitement des eaux usées, les procédés d'oxydation avancée (POAs) homogènes et hétérogènes utilisés dans cette thèse et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément qui reposent sur la formation des radicaux qui possède un pouvoir oxydant puissant en présence de la lumière UV et mènent souvent à une minéralisation complète des polluants.

Ce chapitre a cherché à démontrer que les oxydants utilisés sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques.

Aussi, la photocatalyse hétérogène par le TiO<sub>2</sub> a fait l'objet de nombreuses études et a montré une grande efficacité vis-à-vis la minéralisation de la majorité des composés organiques. Une étude préalable sur l'adsorption de composés organiques sur le TiO<sub>2</sub> doit être réalisée car il s'agit de la première étape essentielle au déroulement de la réaction photocatalytique.

Mais cette efficacité est affectée par plusieurs facteurs :

- La concentration du polluant
- la quantité de catalyseur : la concentration en catalyseur doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluant mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement,
- la source lumineuse : il n'est pas nécessaire de travailler avec une source lumineuse très puissante car le processus est limité par le transfert de masse à la surface du catalyseur.
- l'ajout d'un accepteur d'électrons : nécessaire pour diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants,
- la présence des anions inorganiques dans le milieu,

- le pH : le pH du milieu entraîne des modifications des caractéristiques du semi conducteur et du colorants ce qui permet d'augmenter ou de diminuer l'adsorption des polluants sur le catalyseur influençant l'efficacité du procédé photocatalytique;
- la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation, une température ambiante permet des économies d'énergie ;

Et à la fin de cette recherche bibliographique nous avons donnés quelque exemple des travaux antérieurs sur la dégradation des colorants par quelques procédés d'oxydation avancée tels que l'oxydation photochimique et la photocatalyse hétérogène.

**Références bibliographiques**

- [1] M. Bilal, T. Rasheed, H.M. Iqbal, Y. Yan, Peroxidases-assisted removal of environmentally-related hazardous pollutants with reference to the reaction mechanisms of industrial dyes, *Science of the Total Environment*, 644 (2018) 1-13.
- [2] K.G. Pavithra, V. Jaikumar, Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75 (2019) 1-19.
- [3] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poulios, V. Tsiridis, Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 85-94.
- [4] A. Zille, Laccase reactions for textile applications, (2005).
- [5] F. Zee, Anaerobic azo dye reduction, Netherlands: Wageningen University, (2002).
- [6] R. PERRIN, S.J. Pierre, *Chimie industrielle*, 2eme ed.1999.
- [7] L. Zhenwang, C. ZhenLu, L. Jianyan, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 2000, pp. 15-21.
- [8] H. Zollinger, *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, John Wiley & Sons 2003.
- [9] J. Ghautier, J. Kiger, F. Pellerin, *Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire*, Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson, (1964).
- [10] W. Fung, *Coated and laminated textiles*, Woodhead Publishing 2002.
- [11] M. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, *Documents pour le médecin du travail*, (2004) 565-576.
- [12] I.E.O. Cerda, Procédé de production de caramels prébiotiques riches en dianhydrides de fructose: études cinétique et rhéologique à l'échelle laboratoire et extrapolation par CFD, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI; Universidad Autónoma de San Luis ..., 2017.
- [13] M. Singh, F. Patel, N. Modi, Extraction of Natural Dye From Selected Flora for Textile Coloration, *Asian Journal of Science and Technology*, 11 (2020) 11023-11031.
- [14] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Université Côte d'Azur (ComUE), 2016.
- [15] A. Demirbas, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 1-9.
- [16] H. Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24 (2011) 209-238.
- [17] E. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne La Vallée, 2004.
- [18] L. Nassima, Dégradation photocatalytique du mordant bleu 13 en milieu hétérogène, (2017).
- [19] B.L. Alderete, J. da Silva, R. Godoi, F.R. da Silva, S.R. Taffarel, L.P. da Silva, A.L.H. Garcia, H.M. Júnior, H.L.N. de Amorim, J.N. Picada, Evaluation of toxicity and mutagenicity of a synthetic effluent containing azo dye after advanced oxidation process treatment, *Chemosphere*, 263 (2021) 128291.
- [20] G. Lofrano, S. Meriç, G.E. Zengin, D. Orhon, Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review, *Science of the Total Environment*, 461 (2013) 265-281.
- [21] H.-Y. Shu, M.-C. Chang, Development of a rate expression for predicting decolorization of CI Acid Black 1 in a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Dyes and Pigments*, 70 (2006) 31-37.
- [22] R. Gurav, S.K. Bhatia, T.-R. Choi, Y.-K. Choi, H.J. Kim, H.-S. Song, S.M. Lee, S.L. Park, H.S. Lee, J. Koh, Application of macroalgal biomass derived biochar and bioelectrochemical system with *Shewanella* for the adsorptive removal and biodegradation of toxic azo dye, *Chemosphere*, 264 (2021) 128539.

- [23] A.B. Dos Santos, F.J. Cervantes, R. Yaya-Beas, J.B. Van Lier, Effect of redox mediator, AQDS, on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor, *Enzyme and Microbial Technology*, 33 (2003) 942-951.
- [24] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15 (1986) 479-491.
- [25] M. Capon, V. Courilleau-Haverlant, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs, Cultures et techniques* 1993.
- [26] N.M. Mahmoodi, M. Arami, N.Y. Limaee, N.S. Tabrizi, Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst, *Chemical Engineering Journal*, 112 (2005) 191-196.
- [27] E. Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [28] J.C. Greene, G.L. Baughman, Effects of 46 Dyes on Population Growth of Freshwater Green Alga *Scenedesmus capricornutum*, *Text. Chem. Color*, 28 (1996) 23-30.
- [29] E. Clarke, R. Anliker, *Organic dyes and pigments, Anthropogenic compounds*, Springer 1980, pp. 181-215.
- [30] H. Zollinger, *Color Chemistry-Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*, VCH Publ, New York, (1987) 85-87.
- [31] L. Rehn, Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten, *Arch. Klin Chir.*, 50 (1895) 588.
- [32] IARC, *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Human, Some Industrial Chemicals and Dyestuffs*, World Health Organization, International Agency for Research on Cancer Lyon, 1982.
- [33] I.W.G.o.t.E.o.t.C.R.o.C.t. Humans, I.A.f.R.o. Cancer, *Some industrial chemicals and dyestuffs*, International Agency for Research on Cancer 1982.
- [34] M. Evans, P. George, N. Uri, The [Fe(OH)]<sup>+</sup> 2 and [Fe(O 2 H)]<sup>+</sup> 2 complexes, *Transactions of the Faraday Society*, 45 (1949) 230-236.
- [35] J.-S. Bae, H.S. Freeman, Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*, *Dyes and Pigments*, 73 (2007) 126-132.
- [36] B. Lellis, C.Z. Fávaro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, *Biotechnology Research and Innovation*, 3 (2019) 275-290.
- [37] S. Barclay, C. Buckley, *Waste minimization guide for the textile industry, A step towards cleaner production*, 1 (2000).
- [38] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, The study of the effects of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II, *Dyes and Pigments*, 54 (2002) 67-78.
- [39] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 70-80.
- [40] S. Rani, R. Mahajan, Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters for adsorptive removal of dye Basic Blue 9 by ground nut shells and Eichhornia, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (2016) S1464-S1477.
- [41] N.B. Douissa, L. Bergaoui, S. Mansouri, R. Khiari, M.F. Mhenni, Macroscopic and microscopic studies of methylene blue sorption onto extracted celluloses from *Posidonia oceanica*, *Industrial Crops and Products*, 45 (2013) 106-113.
- [42] C. Ozer, M. Imamoglu, Y. Turhan, F. Boysan, Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94 (2012) 1283-1293.
- [43] L. Wang, J. Zhang, A. Wang, Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgitite composite, *Desalination*, 266 (2011) 33-39.
- [44] A. Chiavola, *Textiles, Water Environment Research*, 81 (2009) 1696-1730.

- [45] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO<sub>2</sub>-suspension, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 81 (2004) 439-457.
- [46] B. Boulinguez, P. Le Cloirec, D. Wolbert, Revisiting the Determination of Langmuir Parameters □ Application to Tetrahydrothiophene Adsorption onto Activated Carbon, *Langmuir*, 24 (2008) 6420-6424.
- [47] T.A. Khan, V.V. Singh, D. Kumar, Removal of some basic dyes from artificial textile wastewater by adsorption on Akash Kinari coal, (2004).
- [48] C.E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, Office des publications universitaires 2004.
- [49] B. Bakbolat, C. Daulbayev, F. Sultanov, R. Beissenov, A. Umirzakov, A. Mereke, A. Bekbaev, I. Chuprakov, Recent developments of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis in the hydrogen evolution and photodegradation: a review, *Nanomaterials*, 10 (2020) 1790.
- [50] L.-j. Luo, J. Li, J. Dai, L. Xia, C.J. Barrow, H. Wang, J. Jegatheesan, M. Yang, Bisphenol A removal on TiO<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub>-reduced graphene oxide composite by adsorption and photocatalysis, *Process Safety and Environmental Protection*, 112 (2017) 274-279.
- [51] C.H. Nguyen, M.L. Tran, T.T. Van Tran, R.-S. Juang, Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO<sub>2</sub>/ZnO/rGO composites, *Separation and Purification Technology*, 232 (2020) 115962.
- [52] K.Y. Kumar, H. Saini, D. Pandiarajan, M. Prashanth, L. Parashuram, M. Raghu, Controllable synthesis of TiO<sub>2</sub> chemically bonded graphene for photocatalytic hydrogen evolution and dye degradation, *Catalysis Today*, 340 (2020) 170-177.
- [53] T. Madrakian, A. Afkhami, M. Ahmadi, Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99 (2012) 102-109.
- [54] C. Perrat, *Devenir pesticides dans les sols: validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption*, Mémoire de DEA. Laboratoire de Chimie, Physique appliquées et environnement, INSA Lyon, (2001).
- [55] M. Mekaoui, *Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau*, Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, Rabat, Maroc, (2001).
- [56] J. Gao, J. Maguhn, P. Spitzauer, A. Kettrup, Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH, *Water research*, 32 (1998) 1662-1672.
- [57] S.W. Karickhoff, D.S. Brown, T.A. Scott, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water research*, 13 (1979) 241-248.
- [58] L. Pussemier, Interaction of pesticides with organic matter of soil, *Revue de l'Agriculture (Belgium)*, (1978).
- [59] K.M. Reza, A. Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review, *Applied Water Science*, 7 (2017) 1569-1578.
- [60] A. Kumar, G. Pandey, A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials, *Mater. Sci. Eng. Int. J.*, 1 (2017) 1-10.
- [61] R. Huchon, *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports " medias": application à la conception d'un photoréacteur pilote*, Lyon 1, 2006.
- [62] Z. Rawajfih, N. Nsour, Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 298 (2006) 39-49.
- [63] C. Chitour, *Chimie physique des phénomènes de surface*, OPU Alger, (1979).
- [64] O. Bouras, *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation*, Limoges, 2003.
- [65] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [66] P.C. Hiemenz, *Principles of colloid and surface chemistry*, 1986.

- [67] R. Calvet, M. Tercé, J. Arvieu, Bibliographical review. Adsorption of pesticides by soils and their constituents. I. Description of the phenomenon of adsorption, *Annales Agronomiques*, 1980, pp. 33-62.
- [68] A.S. Özcan, A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276 (2004) 39-46.
- [69] T. Oppenländer, Mercury-free sources of VUV/UV radiation: application of modern excimer lamps (excilamps) for water and air treatment, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6 (2007) 253-264.
- [70] O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical reviews*, 93 (1993) 671-698.
- [71] F.H. Frimmel, Photochemical aspects related to humic substances, *Environment International*, 20 (1994) 373-385.
- [72] M.I. Stefan, UV photolysis: background, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, (2004) 7-48.
- [73] I. Mouhoub, N. Bouanimba, N. Laid, T. Sehili, Photodegradation of Cyproheptadine using heterogeneous iron oxide–oxalate complex system under UV illumination, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 398 (2020) 112487.
- [74] A. Boutiti, R. Zouaghi, S.E. Bendjabeur, S. Guittonneau, T. Sehili, Photodegradation of 1-hexyl-3-methylimidazolium by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>: influence of pH and chloride, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336 (2017) 164-169.
- [75] K.M.S. Hansen, A. Spiliotopoulou, R.K. Chhetri, K. Bester, H.R. Andersen, Ozonation for degradation of pharmaceutical of hospital wastewater, *22nd IOA World Congress and Exhibition: Ozone and Advanced Oxidation: Leading-edge science and technologies*, 2015.
- [76] G.R. Peyton, Modeling advanced oxidation processes for water treatment, (1990).
- [77] O.N.E.H. Kaabeche, R. Zouaghi, S. Boukhedoua, S. Bendjabeur, T. Sehili, A comparative study on photocatalytic degradation of pyridinium–based ionic liquid by TiO<sub>2</sub> and ZnO in aqueous solution, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17 (2019).
- [78] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  in aqueous solution, *Journal of physical and chemical reference data*, 17 (1988) 513-886.
- [79] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, (1987).
- [80] C. Von Sonntag, Degradation of aromatics by advanced oxidation processes in water remediation: some basic considerations, *Aqua- Journal of Water Supply: Research and Technology*, 45 (1996) 84-91.
- [81] S. Parsons, *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, IWA publishing 2004.
- [82] H. GAFFOUR, Élimination de nitrophénols par des procédés d'oxydation avancée, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid, 2011.
- [83] A. Mota, L. Albuquerque, L.C. Beltrame, O. Chiavone-Filho, A. Machulek Jr, C. Nascimento, Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review, *Brazilian journal of petroleum and gas*, 2 (2009).
- [84] M.C. Edelaoui, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Université de Marne la Vallée, 2004.
- [85] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- [86] J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: dissociating organic compounds, *Water research*, 17 (1983) 185-194.
- [87] C. Huang, C. Dong, Z. Tang, Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste management*, 13 (1993) 361-377.

- [88] R.C. West, M.J. Astle, CRC handbook of chemistry and physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 1987), p. D-71, (1979).
- [89] D.R. Stanisavljev, M.C. Milenković, A.D. Popović-Bijelić, M.D. Mojović, Radicals in the Bray–Liebhafsky oscillatory reaction, *The Journal of Physical Chemistry A*, 117 (2013) 3292-3295.
- [90] A. Haddad, S. Merouani, C. Hannachi, O. Hamdaoui, B. Hamrouni, Intensification of light green SF yellowish (LGSFY) photodegradation in water by iodate ions: Iodine radicals implication in the degradation process and impacts of water matrix components, *Science of the Total Environment*, 652 (2019) 1219-1227.
- [91] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical reviews in environmental science and technology*, 36 (2006) 1-84.
- [92] B.H. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross, Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sup>-</sup> 2 radicals in aqueous solution, *Journal of physical and chemical reference data*, 14 (1985) 1041-1100.
- [93] I. Bousnoubra, K. Djebbar, A. Abdessemed, T. Sehili, Decolorization of methyl green and bromocresol purple in mono and binary systems by photochemical processes: direct UV photolysis, Acetone/UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. A comparative study, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 27710-27725.
- [94] A. Abdessemed, K.E. Djebbar, A.S. El-Kalliny, T. Sehili, THE IMPACTS OF UV DIRECT PHOTOLYSIS AND (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/NaOCl) ADVANCED OXIDATION PROCESSES ON THE DEGRADATION OF MONOCHLORAMINE USING LOW PRESSURE (LP) LAMP.
- [95] A. Arslan, E. Topkaya, D. Bingöl, S. Veli, Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach, *Sustainable Environment Research*, 28 (2018) 65-71.
- [96] D. Alrousan, P. Dunlop, Evaluation of ozone-based oxidation and solar advanced oxidation treatment of greywater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 104309.
- [97] K.E. Djebbar, A. Zertal, N. Debbache, T. Sehili, Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes, *Journal of environmental management*, 88 (2008) 1505-1512.
- [98] S. Fassi, K. Djebbar, I. Bousnoubra, H. Chenini, T. Sehili, Oxidation of bromocresol green by different advanced oxidation processes: Fenton, Fenton-like, photo-Fenton, photo-Fenton-like and solar light. Comparative study, *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 4982-4989.
- [99] K. Benhamouda, T. Sehili, K. Djebbar, Fast and Efficient Methylene Blue Photodegradation Process Using Natural Iron Oxide as Catalyst in the Dark and Under Irradiation, (2018).
- [100] J.-B. Tarkwa, N. Oturan, E. Acayanka, S. Laminsi, M.A. Oturan, Photo-Fenton oxidation of Orange G azo dye: process optimization and mineralization mechanism, *Environmental Chemistry Letters*, 17 (2019) 473-479.
- [101] W. Wang, Y. Li, Y. Li, M. Zhou, O.A. Arotiba, Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of sulfamethazine using an active gas diffusion electrode without aeration, *Chemosphere*, 250 (2020) 126177.
- [102] I. Ghoul, N. Debbache, B.A. Dekkiche, N. Seraghni, T. Sehili, Z. Marín, J.A. Santaballa, M. Canle, Fe (III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 378 (2019) 147-155.
- [103] M.E. Benssassi, L. Mammeri, K. Talbi, B. Lekikot, T. Sehili, J.A. Santaballa, M. Canle, Removal of paracetamol in the presence of iron (III) complexes of glutamic and lactic acid in aqueous solution under NUV irradiation, *Separation and Purification Technology*, 261 (2021) 118195.
- [104] M.E. Benssassi, L. Mammeri, T. Sehili, M. Canle, First evidence of a photochemical process including an iron-aspartate complex and its use for paracetamol elimination from aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 409 (2021) 113132.

- [105] N. SERAGHNI, B.A. DEKKICHE, S. BELATTAR, N. DEBBACHE, T. SEHILI, Impact d'un agent complexant du fer dans le procede de photo-fenton sur la degradation du 3-methylphenol en phase homogene, *Journal of Water and Environmental Sciences*, 1 (2017) 258-263.
- [106] N. Seraghni, B. Dekkiche, S. Belattar, N. Debbache, T. Sehili, Role of Fe (III) and oxalic acid in the photo-Fenton system for 3-methylphenol degradation in aqueous solution under natural and artificial light, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16 (2018).
- [107] S. Fassi, I. Bousnoubra, T. Sehili, K. Djebbar, Degradation of "Bromocresol Green" by direct UV photolysis, Acetone/UV and advanced oxidation processes (AOP's) in homogeneous solution (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV). Comparative study, *Journal of Materials and Environmental Science*, 3 (2012) 732-743.
- [108] D. Kamel, A. Sihem, C. Halima, S. Tahar, Decolourization process of an azoique dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium, *Desalination*, 247 (2009) 412-422.
- [109] C.-H. Yu, C.-H. Wu, T.-H. Ho, P.A. Hong, Decolorization of CI Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study, *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 578-583.
- [110] E.C. Catalkaya, F. Kargi, Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2007) 244-253.
- [111] I. Nicole, Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, *Wat. Res.*, 24 (1990) 157-168.
- [112] I.A. Alaton, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes, *Water research*, 36 (2002) 1143-1154.
- [113] K. Ikehata, M.G. El-Din, Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review, *Ozone: science & engineering*, 26 (2004) 327-343.
- [114] B. Paphane, L. Ramirez, Chemical pre-treatment of anionic surfactants contaminated waste water at Enaspol AS using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV light waste water pre-treatment method, *J Environ Anal Toxicol*, 3 (2013) 2161-0525.
- [115] L.V. Hoang, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux, Poitiers, 2009.
- [116] S. Kommineni, J. Zoeckler, A. Stocking, P. Liang, A. Flores, R. Rodriguez, T. Brown, R. Per, A. Brown, 3.0 Advanced oxidation processes, center for groundwater restoration and protection national water research institute, (2000).
- [117] C. Pearce, J. Lloyd, J. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments*, 58 (2003) 179-196.
- [118] E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden, The R OH, UV concept to characterize and the model UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in natural waters, *Environmental science & technology*, 41 (2007) 2548-2553.
- [119] N. Daneshvar, M. Behnajady, Y.Z. Asghar, Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Influence of operational parameters and reaction mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2007) 275-279.
- [120] M. Antonopoulou, E. Evgenidou, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media, *Water research*, 53 (2014) 215-234.
- [121] B. Vaferi, M. Bahmani, P. Keshavarz, D. Mowla, Experimental and theoretical analysis of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes treating aromatic hydrocarbons and MTBE from contaminated synthetic wastewaters, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 1252-1260.
- [122] A. Karci, I. Arslan-Alaton, M. Bekbolet, G. Ozhan, B. Alpertunga, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and Photo-Fenton treatment of a nonylphenol polyethoxylate in synthetic freshwater: Follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity, *Chemical Engineering Journal*, 241 (2014) 43-51.
- [123] F.-X. Tian, X.-J. Hu, B. Xu, T.-Y. Zhang, Y.-Q. Gao, Phototransformation of iodate by UV irradiation: kinetics and iodinated trihalomethane formation during subsequent chlor (am) ination, *Journal of Hazardous Materials*, 326 (2017) 138-144.

- [124] T.-Y. Zhang, Y.-L. Lin, A.-Q. Wang, F.-X. Tian, B. Xu, S.-J. Xia, N.-Y. Gao, Formation of iodinated trihalomethanes during UV/chloramination with iodate as the iodine source, *Water research*, 98 (2016) 199-205.
- [125] S. Allard, C. Nottle, A. Chan, C. Joll, U. Von Gunten, Ozonation of iodide-containing waters: Selective oxidation of iodide to iodate with simultaneous minimization of bromate and I-THMs, *Water research*, 47 (2013) 1953-1960.
- [126] H. Bürgi, T. Schaffner, J. Seiler, The toxicology of iodate: a review of the literature, *Thyroid*, 11 (2001) 449-456.
- [127] X. Huang, L. Wang, J. Zhou, N. Gao, Photocatalytic decomposition of bromate ion by the UV/P25-Graphene processes, *Water research*, 57 (2014) 1-7.
- [128] R. Hofmann, R. Andrews, Potential side effects of using ammonia to inhibit bromate formation during the ozonation of drinking water, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6 (2007) 739-743.
- [129] U. von Gunten, A. Bruchet, E. Costentin, Bromate formation in advanced oxidation processes, *Journal-American Water Works Association*, 88 (1996) 53-65.
- [130] W.R. Haag, J. Hoigne, Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, *Environmental science & technology*, 17 (1983) 261-267.
- [131] M.S. Siddiqui, G.L. Amy, R.G. Rice, Bromate ion formation: a critical review, *Journal-American Water Works Association*, 87 (1995) 58-70.
- [132] W.-f. Chen, Z.-Y. Zhang, Q. Li, H.-Y. Wang, Adsorption of bromate and competition from oxyanions on cationic surfactant-modified granular activated carbon (GAC), *Chemical Engineering Journal*, 203 (2012) 319-325.
- [133] X. Huang, G. Naiyun, D. Yang, Bromate ion formation in dark chlorination and ultraviolet/chlorination processes for bromide-containing water, *Journal of Environmental Sciences*, 20 (2008) 246-251.
- [134] C. Liu, U. Von Gunten, J.-P. Croué, Enhanced bromate formation during chlorination of bromide-containing waters in the presence of CuO: catalytic disproportionation of hypobromous acid, *Environmental science & technology*, 46 (2012) 11054-11061.
- [135] H. Eskandarloo, A. Badiei, M.A. Behnajady, Study of the effect of additives on the photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye in the presence of immobilized TiO<sub>2</sub>/NiO nanoparticles: artificial neural network modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 6881-6895.
- [136] A.V. Levanov, O.Y. Isaikina, Mechanism and Kinetic Model of Chlorate and Perchlorate Formation during Ozonation of Aqueous Chloride Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (2020) 14278-14287.
- [137] H. Eskandarloo, A. Badiei, Photocatalytic application of titania nanoparticles for degradation of organic pollutants, *Nanotechnology for optics and sensors*, (2014) 108-132.
- [138] S.T. Martin, A.T. Lee, M.R. Hoffmann, Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO<sub>2</sub>/UV process: increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons, *Environmental science & technology*, 29 (1995) 2567-2573.
- [139] M. Çöl, C. Çöl, Environmental boron contamination in waters of Hisarcik area in the Kutahya Province of Turkey, *Food and Chemical Toxicology*, 41 (2003) 1417-1420.
- [140] A. Wyness, R. Parkman, C. Neal, A summary of boron surface water quality data throughout the European Union, *Science of the Total Environment*, 314 (2003) 255-269.
- [141] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [142] B.M.C. Summaries, US Bureau of Mines: US Department of the Interior, Washington, 1994.
- [143] P. Harben, *Borates: the industrial minerals handybook*, Metal Bulletin PLC: London, (1995).
- [144] G. Aboudharam, F. Fouque, C. Pignoly, A. Claisse, A. Plazy, *Éclaircissement dentaire*, EMC-Médecine Buccale, 3 (2008) 1-15.

- [145] J.M. Matthews, Bleaching with Sodium, Perborate, Industrial & Engineering Chemistry, 3 (1911) 191-193.
- [146] Z.F. Monge, Advanced oxidation of drinking water using ultraviolet light and alternative solid forms of hydrogen peroxide, (2011).
- [147] D. RAJMANE, G. GOKAVI, KINETICS AND MECHANISM OF KEGGIN TYPE 12-TUNGSTOCOBALTATE (II) CATALYZED POTASSIUM IODIDE OXIDATION BY PERBORATE.
- [148] C. Karunakaran, R. Venkataramanan, Conversion of anilines into azobenzenes in acetic acid with perborate and Mo (VI): correlation of reactivities, Chemical Papers, 73 (2019) 375-385.
- [149] A. McKillop, W.R. Sanderson, Sodium perborate and sodium percarbonate: cheap, safe and versatile oxidising agents for organic synthesis, Tetrahedron, 51 (1995) 6145-6166.
- [150] N. Goel, N. Sinha, B. Kumar, Growth and properties of sodium tetraborate decahydrate single crystals, Materials Research Bulletin, 48 (2013) 1632-1636.
- [151] Y.P. Pereygin, D.Y. Chistyakov, Boric acid, Russian journal of applied chemistry, 79 (2006) 2041-2042.
- [152] M. Vela, J. Vilche, A. Arvia, The dissolution and passivation of polycrystalline iron electrodes in boric acid-borate buffer solutions in the 7.5–9.2 pH range, Journal of applied electrochemistry, 16 (1986) 490-504.
- [153] G. Buxton, R. Sellers, Reactivity of the hydrated electron and the hydroxyl radical with boric acid in aqueous solutions, International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, 29 (1987) 137-140.
- [154] M.G. Choi, S. Cha, J.E. Park, H. Lee, H.L. Jeon, S.-K. Chang, Selective perborate signaling by deprotection of fluorescein and resorufin acetates, Organic letters, 12 (2010) 1468-1471.
- [155] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, nature, 238 (1972) 37-38.
- [156] S. Meenakshisundaram, Environmental photocatalysis/photocatalytic decontamination, Handbook of Eco materials, (2017) 1-16.
- [157] N. Daneshvar, D. Salari, A. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 157 (2003) 111-116.
- [158] E. Vulliet, J.-M. Chovelon, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Factors influencing the photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides by TiO<sub>2</sub> aqueous suspension, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 159 (2003) 71-79.
- [159] H. Derikvandi, A. Nezamzadeh-Ejhieh, Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature, Journal of Hazardous Materials, 321 (2017) 629-638.
- [160] J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens, H. Bruning, Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO<sub>2</sub> and metallized TiO<sub>2</sub> suspensions. Part (I): photocatalytic activity and pH influence, Water research, 33 (1999) 661-668.
- [161] A. Hameed, M. Gondal, Laser induced photocatalytic generation of hydrogen and oxygen over NiO and TiO<sub>2</sub>, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 219 (2004) 109-119.
- [162] M.R. Prairie, L.R. Evans, B.M. Stange, S.L. Martinez, An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, Environmental science & technology, 27 (1993) 1776-1782.
- [163] S. Chergui–Bouafia, R. Alloune, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications, Rev. Energ. Renouvelables ICRES-07 Tlemcen, (2007) 163-170.
- [164] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in solid state chemistry, 32 (2004) 33-177.
- [165] J.-M.M.J. Herrmann, Disdier J. Guillard C. Laine J. Malato S., Blanco J. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension, Catal. Today, 54 (1999) 255-265.

- [166] L. Naidja, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, (2010).
- [167] N. Bouanimba, N. Laid, R. Zouaghi, T. Sehili, Effect of pH and inorganic salts on the photocatalytic decolorization of methyl orange in the presence of TiO<sub>2</sub> P25 and PC500, *Desalination and Water Treatment*, 53 (2015) 951-963.
- [168] N. Laid, N. Bouanimba, R. Zouaghi, T. Sehili, Comparative study on photocatalytic decolorization of an anionic and a cationic dye using different TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 19357-19373.
- [169] S. Bendjabeur, R. Zouaghi, B. Zouchoune, T. Sehili, DFT and TD-DFT insights, photolysis and photocatalysis investigation of three dyes with similar structure under UV irradiation with and without TiO<sub>2</sub> as a catalyst: Effect of adsorption, pH and light intensity, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190 (2018) 494-505.
- [170] S. Bendjabeur, R. Zouaghi, O. Kaabeche, T. Sehili, Parameters affecting adsorption and photocatalytic degradation behavior of gentian violet under UV irradiation with several kinds of TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 15 (2017).
- [171] A. Kistan, V. Kanchana, L. Sakayasheela, J. Sumathi, A. Premkumar, A. Selvam, A.A. Thaminum, Titanium dioxide as a catalyst for photodegradation of various concentrations of methyl orange and methyl red dyes using Hg vapour lamp with constant pH, *Oriental Journal of Chemistry*, 34 (2018) 1000.
- [172] N. Bouanimba, N. Laid, R. Zouaghi, T. Sehili, A comparative study of the activity of TiO<sub>2</sub> degussa P25 and millennium PCs in the photocatalytic degradation of bromothymol blue, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16 (2018).
- [173] R. Zouaghi, A. Zertal, B. David, S. Guittonneau, Photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 20 (2007) 163-172.
- [174] B. Gözmen, M. Turabik, A. Hesenov, Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO<sub>2</sub>/periodate system, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 1487-1495.
- [175] Y. Zhiyong, Q. Ruiying, Y. Runbo, W. Zhiyin, L. Huanrong, Photodegradation comparison for methyl orange by TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and KIO<sub>4</sub>, *Environmental technology*, (2018).
- [176] T. Sehili, P. Boule, J. Lemaire, Photocatalysed transformation of chloroaromatic derivatives on zinc oxide II: Dichlorobenzenes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 50 (1989) 103-116.
- [177] K. Djebbar, T. Sehili, Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide and zinc oxide in aqueous solution, *Pesticide science*, 54 (1998) 269-276.
- [178] S. AZIZI, N. MESRI, T. SEHILI, L. HADJERIS, L. HERISSI, Degradation of methyl green by a supported photocatalyst: Economic technique for the depollution.
- [179] N. Laid, N. Bouanimba, R. Zouaghi, T. Sehili, Study of the photocatalytic degradation of a cationic dye in aqueous solution by different types of catalysts, *Sciences & Technologie. A, sciences exactes*, (2014) 75-82.
- [180] M. el mehdi Benacherine, N. Debbache, I. Ghoul, Y. Mameri, Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 335 (2017) 70-77.
- [181] Y. Mameri, N. Debbache, M. el mehdi Benacherine, N. Seraghni, T. Sehili, Heterogeneous photodegradation of paracetamol using Goethite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Goethite/oxalic acid systems under artificial and natural light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 315 (2016) 129-137.
- [182] H. Mechakra, T. Sehili, M. Kribeche, A. Ayachi, S. Rossignol, C. George, Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous

- solution: Reaction monitoring and degradation pathways, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 317 (2016) 140-150.
- [183] S. Belaidi, T. Sehili, L. Mammeri, K. Djebbar, Photodegradation kinetics of 2, 6-dimethylphenol by natural iron oxide and oxalate in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 237 (2012) 31-37.
- [184] R. Zouaghi, B. David, J. Suptil, A. Boutiti, S. Guittonneau, Sonochemical and sonocatalytic degradation of monolinuron in water, *Ultrasonics sonochemistry*, 18 (2011) 1107-1112.
- [185] G. Pfaff, P. Reynders, Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments, *Chemical reviews*, 99 (1999) 1963-1981.
- [186] R. Zallen, M. Moret, The optical absorption edge of brookite TiO<sub>2</sub>, *Solid State Communications*, 137 (2006) 154-157.
- [187] J.H. Braun, A. Baidins, R.E. Marganski, TiO<sub>2</sub> pigment technology: a review, *Progress in organic coatings*, 20 (1992) 105-138.
- [188] S. Yuan, W. Chen, S. Hu, Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine, *Materials Science and Engineering: C*, 25 (2005) 479-485.
- [189] H.M. Jalali, Kinetic study of photodegradation of methylene blue over P25-graphene and P25-CNT nanocomposites using Monte Carlo simulation, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 91 (2017) 1337-1344.
- [190] J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernandez-Alba, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catalysis Today*, 54 (1999) 353-367.
- [191] N. Guettaï, H.A. Amar, Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study, *Desalination*, 185 (2005) 439-448.
- [192] T. Gyulavári, Z. Pap, G. Kovács, L. Baia, M. Todea, K. Hernádi, G. Veréb, Peroxo group enhanced nanorutile as visible light active photocatalyst, *Catalysis Today*, 284 (2017) 129-136.
- [193] R. Kun, S. Tarján, A. Oszkó, T. Seemann, V. Zöllmer, M. Busse, I. Dékány, Preparation and characterization of mesoporous N-doped and sulfuric acid treated anatase TiO<sub>2</sub> catalysts and their photocatalytic activity under UV and Vis illumination, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 3076-3084.
- [194] G. Veréb, Z. Ambrus, Z. Pap, Á. Kmetykó, A. Dombi, V. Danciu, A. Cheesman, K. Mogyorósi, Comparative study on UV and visible light sensitive bare and doped titanium dioxide photocatalysts for the decomposition of environmental pollutants in water, *Applied Catalysis A: General*, 417 (2012) 26-36.
- [195] W. Bahnemann, M. Muneer, M.M. Haque, Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions, *Catalysis Today*, 124 (2007) 133-148.
- [196] M. Qamar, B. Merzougui, D. Anjum, A.S. Hakeem, Z.H. Yamani, D. Bahnemann, Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline Fe-doped titanium dioxide, *Catalysis Today*, 230 (2014) 158-165.
- [197] K. Kovács, J. Farkas, G. Veréb, E. Arany, G. Simon, K. Schrantz, A. Dombi, K. Hernádi, T. Alapi, Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of phenylurea herbicides, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 51 (2016) 205-214.
- [198] M.G. Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 1929-1937.
- [199] W. Lin, H. Zheng, P. Zhang, T. Xu, Pt deposited TiO<sub>2</sub> films with exposed {0 0 1} facets for photocatalytic degradation of a pharmaceutical pollutant, *Applied Catalysis A: General*, 521 (2016) 75-82.

- [200] A. Bonnefond, E. González, J.M. Asua, J.R. Leiza, J. Kiwi, C. Pulgarin, S. Rtimi, New evidence for hybrid acrylic/TiO<sub>2</sub> films inducing bacterial inactivation under low intensity simulated sunlight, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 135 (2015) 1-7.
- [201] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.
- [202] S. Malato, M. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, I. Oller, I. Polo, R. Sánchez-Moreno, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 42 (2016) 15-23.
- [203] K. Sahel, L. Elsellami, I. Mirali, F. Dappozze, M. Bouhent, C. Guillard, Hydrogen peroxide and photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 188 (2016) 106-112.
- [204] G. Xiang, Y.G. Wang, D. Wu, T. Li, J. He, J. Li, X. Wang, Size-Dependent Surface Activity of Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals: Facile Surface Modification and Enhanced Photocatalytic Performance, *Chemistry—A European Journal*, 18 (2012) 4759-4765.
- [205] K.-R. Zhu, M.-S. Zhang, J.-M. Hong, Z. Yin, Size effect on phase transition sequence of TiO<sub>2</sub> nanocrystal, *Materials Science and Engineering: A*, 403 (2005) 87-93.
- [206] C.-S. Kim, I.-M. Kwon, B.K. Moon, J.H. Jeong, B.-C. Choi, J.H. Kim, H. Choi, S.S. Yi, D.-H. Yoo, K.-S. Hong, Synthesis and particle size effect on the phase transformation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *Materials Science and Engineering: C*, 27 (2007) 1343-1346.
- [207] A. Sclafani, J. Herrmann, Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 13655-13661.
- [208] H. Yang, G. Li, T. An, Y. Gao, J. Fu, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: A case of sulfa drugs, *Catalysis Today*, 153 (2010) 200-207.
- [209] V. Vamathevan, H. Tse, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, Effects of Fe<sup>3+</sup> and Ag<sup>+</sup> ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water, *Catalysis Today*, 68 (2001) 201-208.
- [210] X. Zhao, G. Xiao, X. Zhang, H. Su, T. Tan, The Effect of Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on the Photocatalytic Degradation of Dyes by the Chitosan-TiO<sub>2</sub> Complex, *Applied biochemistry and biotechnology*, 168 (2012) 183-197.
- [211] T.E. Doll, F.H. Frimmel, Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibrac acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO<sub>2</sub> materials—determination of intermediates and reaction pathways, *Water research*, 38 (2004) 955-964.
- [212] J.L. Muzyka, M.A. Fox, Oxidative photocatalysis in the absence of oxygen: methyl viologen as an electron trap in the TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalysis of the Diels—Alder dimerization of 2, 4-dimethyl-1, 3-pentadiene, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 57 (1991) 27-39.
- [213] D. Beydoun, Development of a novel magnetic photocatalyst: Preparation, characterisation and implication for organic degradation in aqueous systems, University of New South Wales 2000.
- [214] N.H. Salah, M. Bouhelassaa, S. Bekkouche, A. Boulti, Study of photocatalytic degradation of phenol, *Desalination*, 166 (2004) 347-354.
- [215] E.A. Kozlova, A.V. Vorontsov, Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of organophosphorous compounds, *international journal of hydrogen energy*, 35 (2010) 7337-7343.
- [216] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β-naphtol en présence de TiO<sub>2</sub>, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (2007) 1187-1194.
- [217] K.S. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and applied chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [218] S. Mozia, Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review, *Separation and Purification Technology*, 73 (2010) 71-91.

- [219] H. Ling, K. Kim, Z. Liu, J. Shi, X. Zhu, J. Huang, Photocatalytic degradation of phenol in water on as-prepared and surface modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Catalysis Today*, 258 (2015) 96-102.
- [220] S.R. Patil, U. Akpan, B. Hameed, S. Samdarshi, A comparative study of the photocatalytic efficiency of Degussa P25, Qualigens, and Hombikat UV-100 in the degradation kinetic of congo red dye, *Desalination and Water Treatment*, 46 (2012) 188-195.
- [221] S. Chakrabarti, B.K. Dutta, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 112 (2004) 269-278.
- [222] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 1-14.
- [223] M. Saquib, M.A. Tariq, M. Faisal, M. Muneer, Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Desalination*, 219 (2008) 301-311.
- [224] S. Liu, J.-H. Yang, J.-H. Choy, Microporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanosols pillared montmorillonite for photocatalytic decomposition of methyl orange, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 179 (2006) 75-80.
- [225] J. Sun, L. Qiao, S. Sun, G. Wang, Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> catalysts under visible light and sunlight irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 155 (2008) 312-319.
- [226] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis: science and technology*, Springer 2002.
- [227] M. Malati, The photocatalysed removal of pollutants from water, *Environmental technology*, 16 (1995) 1093-1099.
- [228] K. Tanaka, M.F. Capule, T. Hisanaga, Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action, *Chemical Physics Letters*, 187 (1991) 73-76.
- [229] I. Bousnoubra, Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO, Université des Frères Mentouri Constantine, 2017.
- [230] A.M. Tayeb, D.S. Hussein, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity for methylene blue, *American Journal of Nanomaterials*, 3 (2015) 57-63.
- [231] H. Zhan, K. Chen, H. Tian, Photocatalytic degradation of acid azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension II. The effect of pH values, *Dyes and Pigments*, 37 (1998) 241-247.
- [232] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions, *Environmental science & technology*, 25 (1991) 494-500.
- [233] M. Feng, X. Wang, J. Chen, R. Qu, Y. Sui, L. Cizmas, Z. Wang, V.K. Sharma, Degradation of fluoroquinolone antibiotics by ferrate (VI): Effects of water constituents and oxidized products, *Water research*, 103 (2016) 48-57.
- [234] V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, L. Marchese, G. Martra, F. Miano, Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion, *Applied Catalysis*, 69 (1991) 323-340.
- [235] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, *Water research*, 44 (2010) 2997-3027.
- [236] T. Tang, G. Lu, W. Wang, R. Wang, K. Huang, Z. Qiu, X. Tao, Z. Dang, Photocatalytic removal of organic phosphate esters by TiO<sub>2</sub>: Effect of inorganic ions and humic acid, *Chemosphere*, 206 (2018) 26-32.
- [237] M.L. Tran, C.-C. Fu, R.-S. Juang, Effects of water matrix components on degradation efficiency and pathways of antibiotic metronidazole by UV/TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Journal of Molecular Liquids*, 276 (2019) 32-38.
- [238] A.M. Dugandžić, A.V. Tomašević, M.M. Radišić, N.Ž. Šekuljica, D.Ž. Mijin, S.D. Petrović, Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336 (2017) 146-155.

- [239] P. Borker, A. Salker, Photocatalytic degradation of textile azo dye over  $Ce_{1-x}Sn_xO_2$  series, *Materials Science and Engineering: B*, 133 (2006) 55-60.
- [240] K. Santhi, M. Navaneethan, S. Harish, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, Synthesis and characterization of  $TiO_2$  nanorods by hydrothermal method with different pH conditions and their photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 500 (2020) 144058.
- [241] W. Baran, A. Makowski, W. Wardas, The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence  $TiO_2$ , *Dyes and Pigments*, 76 (2008) 226-230.
- [242] M. Saquib, M. Muneer,  $TiO_2$ -mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes and Pigments*, 56 (2003) 37-49.
- [243] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of  $ZnO$  and  $TiO_2$ , *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77 (2003) 65-82.
- [244] J. Grzechulska, A.W. Morawski, Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 45-51.
- [245] W.Z. Tang, H. An, UV/ $TiO_2$  photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere*, 31 (1995) 4157-4170.
- [246] B.H. Diya'uddeen, W.M.A.W. Daud, A.A. Aziz, Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, 89 (2011) 95-105.
- [247] M. Canle, M.I.F. Pérez, J.A. Santaballa, Photocatalyzed degradation/abatement of endocrine disruptors, *Current opinion in green and sustainable chemistry*, 6 (2017) 101-138.
- [248] N. Bouanimba, R. Zouaghi, N. Laid, T. Sehili, Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of  $TiO_2$  as photocatalysts, *Desalination*, 275 (2011) 224-230.
- [249] I. Ani, U. Akpan, M. Olutoye, B. Hameed, Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by  $TiO_2$ -and  $ZnO$ -based photocatalysts: recent development, *Journal of cleaner production*, 205 (2018) 930-954.
- [250] D.F. Ollis, Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions, Photochemical conversion and storage of solar energy, Springer 1991, pp. 593-622.
- [251] Q. Yang, L. Dong, R. Su, B. Hu, Z. Wang, Y. Jin, Y. Wang, F. Besenbacher, M. Dong, Nanostructured heterogeneous photo-catalysts for hydrogen production and water splitting: A comprehensive insight, *Applied Materials Today*, 17 (2019) 159-182.
- [252] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann,  $TiO_2$  for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 398-406.
- [253] M. Yasmina, K. Mourad, S.H. Mohammed, C. Khaoula, Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by  $TiO_2$ , *Energy Procedia*, 50 (2014) 559-566.
- [254] T.A. Konovalova, L.D. Kispert, V.V. Konovalov, Surface modification of  $TiO_2$  nanoparticles with carotenoids. EPR study, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 4672-4677.
- [255] I. Poullos, M. Kositzi, A. Kouras, Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 115 (1998) 175-183.
- [256] V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti, Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 16 (1988) 89-109.
- [257] K.-i. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, A. Itaya, Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over  $TiO_2$  powder, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58 (1985) 2015-2022.
- [258] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, I. Di Somma, Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach, *Applied Catalysis B: Environmental*, 170 (2015) 90-123.

- [259] K. Selvam, M. Muruganandham, I. Muthuvel, M. Swaminathan, The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol, *Chemical Engineering Journal*, 128 (2007) 51-57.
- [260] S. Irmak, E. Kusvuran, O. Erbatur, Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 54 (2004) 85-91.
- [261] C. Andriantsiferana, E.F. Mohamed, H. Delmas, Sequential adsorption-photocatalytic oxidation process for wastewater treatment using a composite material TiO<sub>2</sub>/activated carbon, *Environmental Engineering Research*, 20 (2015) 181-189.
- [262] W.Z. Khan, I. Najeeb, M. Tuiyebayeva, Z. Makhtayeva, Refinery wastewater degradation with titanium dioxide, zinc oxide, and hydrogen peroxide in a photocatalytic reactor, *Process Safety and Environmental Protection*, 94 (2015) 479-486.
- [263] W. Chu, C. Wong, The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations, *Water research*, 38 (2004) 1037-1043.
- [264] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, M. Maldonado, Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species, *Applied Catalysis B: Environmental*, 17 (1998) 347-356.
- [265] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poullos, Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (2005) 81-89.
- [266] C.Y. Jimmy, T. Kwong, Q. Luo, Z. Cai, Photocatalytic oxidation of triclosan, *Chemosphere*, 65 (2006) 390-399.
- [267] K. Tanaka, T. Hisanaga, K. Harada, Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 48 (1989) 155-159.
- [268] N. Kashif, F. Ouyang, Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO<sub>2</sub>, *Journal of Environmental Sciences*, 21 (2009) 527-533.
- [269] E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero, M. Grätzel, Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO<sub>2</sub> of 2-chlorophenol, 2, 7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species, *New journal of chemistry* (1987), 15 (1991) 351-359.
- [270] S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathway, *Applied Catalysis A: General*, 334 (2008) 386-393.
- [271] L. Ravichandran, K. Selvam, M. Swaminathan, Effect of oxidants and metal ions on photodefluorination of pentafluorobenzoic acid with ZnO, *Separation and Purification Technology*, 56 (2007) 192-198.
- [272] J. Keggin, The structure and formula of 12-phosphotungstic acid, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 144 (1934) 75-100.
- [273] H. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> by inorganic ions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 37-44.
- [274] K.-H. Wang, Y.-H. Hsieh, C.-H. Wu, C.-Y. Chang, The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methylbenzoic acid in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension, *Chemosphere*, 40 (2000) 389-394.
- [275] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO<sub>2</sub> dispersions under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 15 (1998) 147-156.
- [276] B. Van der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, *Environmental science & technology*, 37 (2003) 3733-3738.
- [277] C. Anselme, E. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle, 1996.

- [278] J.-K. Kim, A. Matic, J.-H. Ahn, P. Jacobsson, An imidazolium based ionic liquid electrolyte for lithium batteries, *Journal of power sources*, 195 (2010) 7639-7643.
- [279] L. Mammeri, Dégradation photocatalytique du 1-naphtol en présence d'oxyde de fer naturel chromophore et de  $\text{TiO}_2$  en solution aqueuse, (2016).
- [280] P.B. Webb, M.F. Sellin, T.E. Kunene, S. Williamson, A.M. Slawin, D.J. Cole-Hamilton, Continuous flow hydroformylation of alkenes in supercritical fluid– ionic liquid biphasic systems, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 15577-15588.
- [281] S. Canonica, T. Kohn, M. Mac, F.J. Real, J. Wirz, U. von Gunten, Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds, *Environmental science & technology*, 39 (2005) 9182-9188.
- [282] W. Eckenfelder, A. Bowers, J. Roth, *Chemical oxidation*, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc, (1992) 1-10.
- [283] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, Pilot-scale peroxidation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) of sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 98 (2003) 91-106.
- [284] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions, *Dyes and Pigments*, 36 (1998) 313-322.
- [285] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, (2011) 129-137.
- [286] B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot, M. Armand, Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4583-4588.
- [287] J.M. Montgomery, Consulting Engineers, Inc, *Water Treatment Principles and Design*, (1985) 0.2-0.4.
- [288] M. Bhowmik, K. Deb, A. Debnath, B. Saha, Mixed phase  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$  magnetic nanocomposite for enhanced adsorption of methyl orange dye: Neural network modeling and response surface methodology optimization, *Applied Organometallic Chemistry*, 32 (2018) e4186.
- [289] F.P. Sejie, M.S. Nadiye-Tabbiruka, Removal of methyl orange (MO) from water by adsorption onto modified local clay (kaolinite), *Physical Chemistry*, 6 (2016) 39-48.
- [290] M.F. Hanafi, N. Sapawe, A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes, *Materials Today: Proceedings*, 31 (2020) A141-A150.
- [291] H. Znad, K. Abbas, S. Hena, M.R. Awual, Synthesis a novel multilamellar mesoporous  $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$  for photo-catalytic degradation of methyl orange dye in aqueous media, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 218-227.
- [292] A.A.A. Eljiedi, A. Kamari, Removal of methyl orange and methylene blue dyes from aqueous solution using lala clam (*Orbicularia orbiculata*) shell, *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, 2017, pp. 040003.
- [293] V. Peksa, M. Jahn, L. Štolcová, V. Schulz, J. Proška, M. Procházka, K. Weber, D. Cialla-May, J.r. Popp, Quantitative SERS analysis of azorubine (E 122) in sweet drinks, *Analytical chemistry*, 87 (2015) 2840-2844.
- [294] A. Basu, G.S. Kumar, Study on the interaction of the toxic food additive carmoisine with serum albumins: A microcalorimetric investigation, *Journal of Hazardous Materials*, 273 (2014) 200-206.
- [295] K. Amin, H.A. Hameid II, A. Abd Elsttar, Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats, *Food and Chemical Toxicology*, 48 (2010) 2994-2999.
- [296] A. Gičević, L. Hindija, A. Karačić, Toxicity of azo dyes in pharmaceutical industry, *International Conference on Medical and Biological Engineering*, Springer, 2019, pp. 581-587.
- [297] I.S. Khan, M.N. Ali, R. Hamid, S.A. Ganie, Genotoxic effect of two commonly used food dyes metanil yellow and carmoisine using *Allium cepa* L. as indicator, *Toxicology reports*, 7 (2020) 370-375.

- [298] N. Daneshvar, D. Salari, A. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162 (2004) 317-322.
- [299] M.S.A. Reza, M.M. Hasan, M. Kamruzzaman, M.I. Hossain, M.A. Zubair, L. Bari, M.Z. Abedin, M.A. Reza, K.M. Khalid-Bin-Ferdaus, K.M.F. Haque, Study of a common azo food dye in mice model: Toxicity reports and its relation to carcinogenicity, *Food science & nutrition*, 7 (2019) 667-677.
- [300] S. Siraorarnroj, N. Kaewtrakulchai, M. Fuji, A. Eiad-ua, High performance nanoporous carbon from mulberry leaves (*Morus alba* L.) residues via microwave treatment assisted hydrothermal-carbonization for methyl orange adsorption: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Materialia*, 21 (2022) 101288.
- [301] X. Liu, Y. Wu, H. Ye, J. Chen, W. Xiao, W. Zhou, Z.N. Garba, I. Lawan, L. Wang, Z. Yuan, Modification of sugar-based carbon using lanthanum and cobalt bimetal species for effective adsorption of methyl orange, *Environmental Technology & Innovation*, 23 (2021) 101769.
- [302] Q. Baocheng, Z. Jiti, X. Xiang, C. Zheng, Z. Hongxia, Z. Xiaobai, Adsorption behavior of Azo Dye CI Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils, *Journal of Environmental Sciences*, 20 (2008) 704-709.
- [303] M. Arami, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent, *Chemical Engineering Journal*, 139 (2008) 2-10.
- [304] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite, *Dyes and Pigments*, 77 (2008) 327-334.
- [305] L.G. Devi, S.G. Kumar, K.M. Reddy, C. Munikrishappa, Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 459-467.
- [306] N. Elamin, A. Elsanousi, Synthesis of ZnO nanostructures and their photocatalytic activity, *Journal of Applied and Industrial Sciences*, 1 (2013) 32-35.
- [307] C. Wang, B.-Q. Xu, X. Wang, J. Zhao, Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> mixture, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 3500-3506.
- [308] S. Haji, B. Benstaali, N. Al-Bastaki, Degradation of methyl orange by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 134-139.
- [309] Y. Zhiyong, H. Keppner, D. Laub, E. Mielczarski, J. Mielczarski, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi, Photocatalytic discoloration of Methyl Orange on innovative parylene-TiO<sub>2</sub> flexible thin films under simulated sunlight, *Applied Catalysis B: Environmental*, 79 (2008) 63-71.
- [310] S. Kansal, M. Singh, D. Sud, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 581-590.
- [311] B. Khennaoui, M.A. Malouki, Z.R. Salah, A. Zertal, Homogeneous Photodegradation of an Azo Dye (Orange Methyl) by Decatungstates of Sodium, *Journal of Environmental Science and Engineering. A*, 1 (2012) 844.
- [312] B. Khennaoui, M. Malouki, M.C. López, F. Zehani, N. Boutaoui, Z.R. Salah, A. Zertal, Heterogeneous photo-Fenton process for degradation of azo dye: methyl orange using a local cheap material as a photocatalyst under solar light irradiation, *Optik*, 137 (2017) 6-16.
- [313] A. Wang, Y.Y. Li, J. Ru, The mechanism and application of the electro-Fenton process for azo dye Acid Red 14 degradation using an activated carbon fibre felt cathode, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85 (2010) 1463-1470.
- [314] A. Wang, J. Qu, H. Liu, J. Ru, Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 393-399.
- [315] N.M. Mahmoodi, M. Arami, Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182 (2006) 60-66.

- [316] A. Thiam, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Effect of anions on electrochemical degradation of azo dye Carmoisine (Acid Red 14) using a BDD anode and air-diffusion cathode, *Separation and Purification Technology*, 140 (2015) 43-52.
- [317] V. Maurino, P. Calza, C. Minero, E. Pelizzetti, M. Vincenti, Light-assisted 1, 4-dioxane degradation, *Chemosphere*, 35 (1997) 2675-2688.
- [318] V. Augugliaro, C. Baiocchi, A.B. Prevot, E. García-López, V. Loddo, S. Malato, G. Marci, L. Palmisano, M. Pazzi, E. Pramauro, Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> under solar irradiation, *Chemosphere*, 49 (2002) 1223-1230.
- [319] T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, J. Zhao, N. Serpone, H. Hidaka, Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives, *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (2003) 13-24.
- [320] T.K. Lau, W. Chu, N.J. Graham, The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>: study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization, *Environmental science & technology*, 41 (2007) 613-619.
- [321] J. Criquet, N.K.V. Leitner, Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis, *Chemosphere*, 77 (2009) 194-200.
- [322] M.C. Yeber, L. Díaz, J. Fernández, Catalytic activity of the SO<sub>4</sub><sup>-</sup> radical for photodegradation of the azo dye Cibacron Brilliant Yellow 3 and 3, 4-dichlorophenol: Optimization by application of response surface methodology, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 215 (2010) 90-95.
- [323] J. Saien, Z. Ojaghloo, A. Soleymani, M. Rasoulifard, Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate, *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011) 172-182.
- [324] Y.-T. Lin, C. Liang, J.-H. Chen, Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol, *Chemosphere*, 82 (2011) 1168-1172.
- [325] J. Madhavan, B. Muthuraaman, S. Murugesan, S. Anandan, P. Maruthamuthu, Peroxomonosulphate, an efficient oxidant for the photocatalysed degradation of a textile dye, acid red 88, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 1875-1887.
- [326] L.-H. Chia, X. Tang, L.K. Weavers, Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution, *Environmental science & technology*, 38 (2004) 6875-6880.
- [327] H. Bendjama, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: case of chlorazol black, *Marine pollution bulletin*, 126 (2018) 557-564.
- [328] C. Lee, J. Yoon, Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165 (2004) 35-41.
- [329] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of anthraquinonic dye in water by photoactivated periodate, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 4100-4109.
- [330] W.A. Sadik, A.W. Nashed, A.-G.M. El-Demerdash, Photodecolourization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189 (2007) 135-140.



# **Chapitre II:**

## Techniques expérimentales



## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents produits et réactifs et les réacteurs photochimiques utilisés ainsi que les méthodes et les protocoles expérimentaux pour chaque POA étudié au but de la photodégradation du MeO et du RA14 en milieu homogène et hétérogène.

## II.2. Produits chimiques

### II.2.1. Réactifs chimiques

Les différents réactifs ont été utilisés sans purification supplémentaire.

La formule brute, la provenance ainsi que la pureté des produits chimiques utilisés au cours de ce travail sont résumées dans le *Tableau II. 1*.

**Tableau II. 1** : Réactifs et produits utilisés

Produit	Formule brute	Provenance	Pureté
Rouge Acide 14 (RA14)	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$	Axopharma	/
Méthyle Orange (MeO)	$C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$	Merck	/
Acide perchlorique	$HClO_4$	Merck	60%
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	VWR prolabo	> 98%
Hydrogen peroxide	$H_2O_2$	VWR prolabo	30 %, d =1.11
Sulfate de sodium	$Na_2SO_4$	VWR prolabo	100.1%
Bicarbonate de sodium	$NaHCO_3$	VWR prolabo	99,7 – 100,3 %
Sodium Bromate	$NaBrO_3$	Fluka	
Tétrachlorure de Titane	$TiCl_4$	Fluka	98%
Perborate de sodium tétrahydrate	$NaBO_3 \cdot 4H_2O$	VWR prolabo	
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	VWR prolabo	95%
Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	VWR prolabo	99%
Potassium Iodate	$KIO_3$	Merck	
potassium Chlorate	$KClO_3$	Merck	
potassium Perchlorate	$KClO_4$	Merck	
Tertiobutanol (T-But)	$C_4H_{10}O$	Sigma-Aldrich (USA)	≥99%
Silver sulfate	$Ag_2SO_4$	Sigma-Aldrich (USA)	/
Mercury(II) Sulfate	$HgSO_4$	BiochemChemopharm	99-100%
Chlorure de sodium	$NaCl$	Labosi	99,5 %
Nitrate de sodium	$NaNO_3$	VWR prolabo	99.9%

## II.2.2. Semi-conducteurs

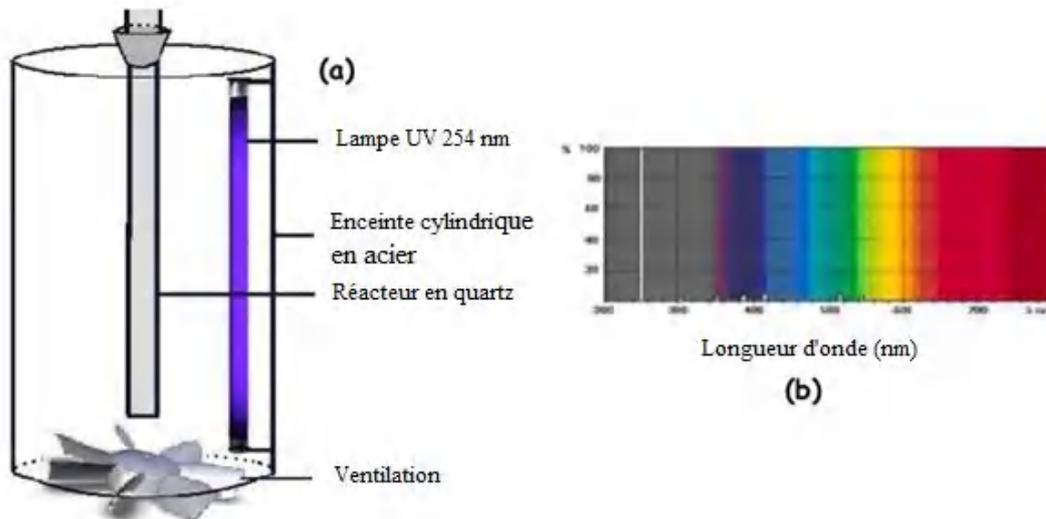
- **TiO<sub>2</sub> Degussa P25** : Le TiO<sub>2</sub> P25 a été obtenu de la société Degussa et était principalement sous forme d'anatase (80% d'anatase, 20% de rutile), avec une taille de particule moyenne de 20 nm et une surface spécifique BET de 55 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> [1].
- **TiO<sub>2</sub> PC500** : a été acheté de la société des produits chimiques inorganiques Millenium et a été caractérisé par Laid et al. en 2016 [2].

## II.3. Dispositifs expérimentaux

### II.3.1. Irradiations en enceinte

#### II.3.1.1 Irradiation monochromatique à 254 nm

Pour la photodégradation à 254 nm, nous utilisons un réacteur en quartz de diamètre de 2,5 cm placé verticalement au centre d'une enceinte cylindrique en acier, irradié par une lampe germicide à vapeur de mercure basse pression de puissance 30 W, et refroidi par un ventilateur. Cette lampe émet des rayons de longueur d'onde monochromatique à 253.7 nm (la raie de résonance du mercure) et présente un flux photonique égal à 2,66 mW. cm<sup>-2</sup>. Le spectre d'émission de cette lampe est présenté sur la *figure II. 1*.

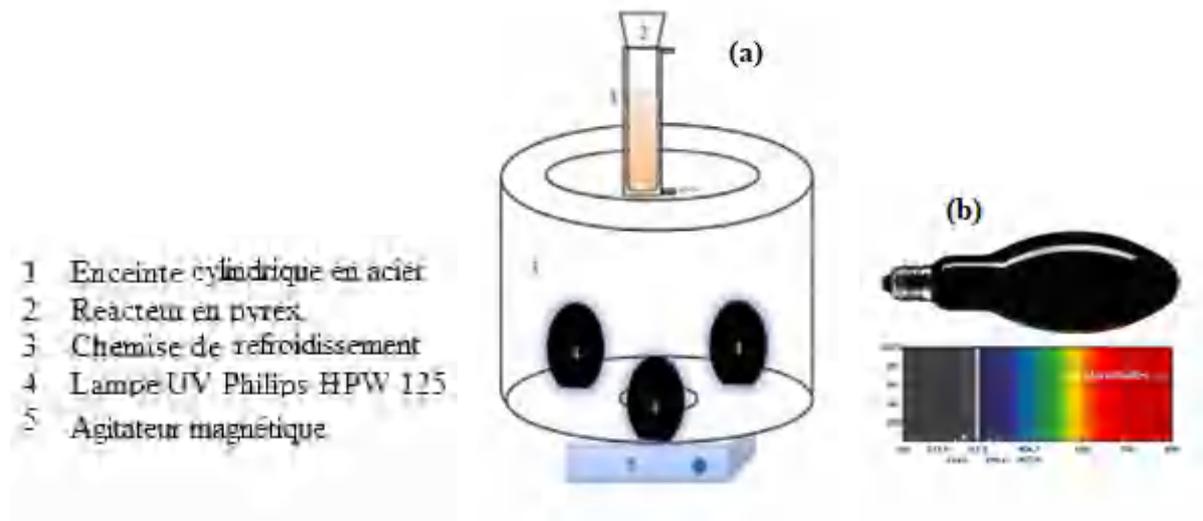


**Figure II. 1** : Dispositif expérimental utilisé pour les irradiations à 254 nm (a). Spectre d'émission d'une lampe germicide 254 nm (b).

#### II.3.1.2 Irradiation monochromatique à 365 nm

Le dispositif d'irradiation monochromatique à 365 nm est constitué d'une lampe de type Philips HPW 125 à vapeur de mercure moyenne pression, filtrée par un globe noir. Un réacteur en pyrex double paroi d'un diamètre de 2,5 cm et d'une longueur de 20 cm permet la circulation d'eau pour fixer la température au cours de la manipulation ainsi que la ventilation pour éviter

l'échauffement du système et un agitateur pour assurer l'homogénéisation de la solution et la bonne dispersion des mélanges. L'intensité lumineuse de cette lampe est de  $1,97 \text{ mW. cm}^{-2}$ .

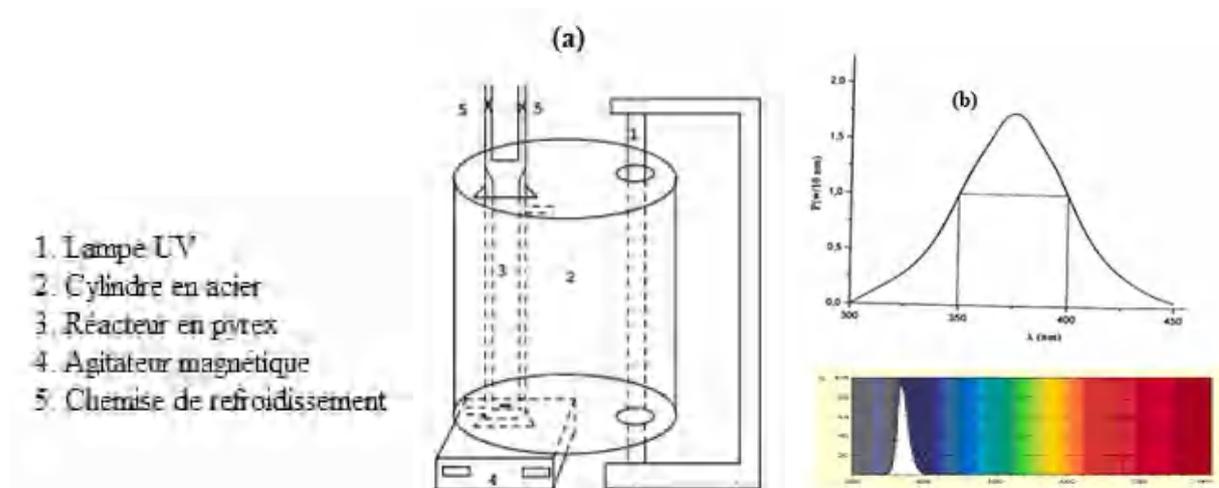


**Figure II. 2 :** Dispositif expérimental utilisé pour les irradiations monochromatique à 365 nm (a). Spectre d'émission de la lampe (b).

### II.3.1.3 Irradiation polychromatique ( $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ )

Ce système d'irradiation est une enceinte en acier équipée d'une lampe «Philips TLAD 15 W/05» d'une intensité de  $0,45 \text{ mW. cm}^{-2}$ , d'après le spectre d'émission de la lampe, le maximum d'émission est situé vers 365 nm et la largeur de la bande à mi-hauteur est de 50 nm (**figure II. 3 (b)**).

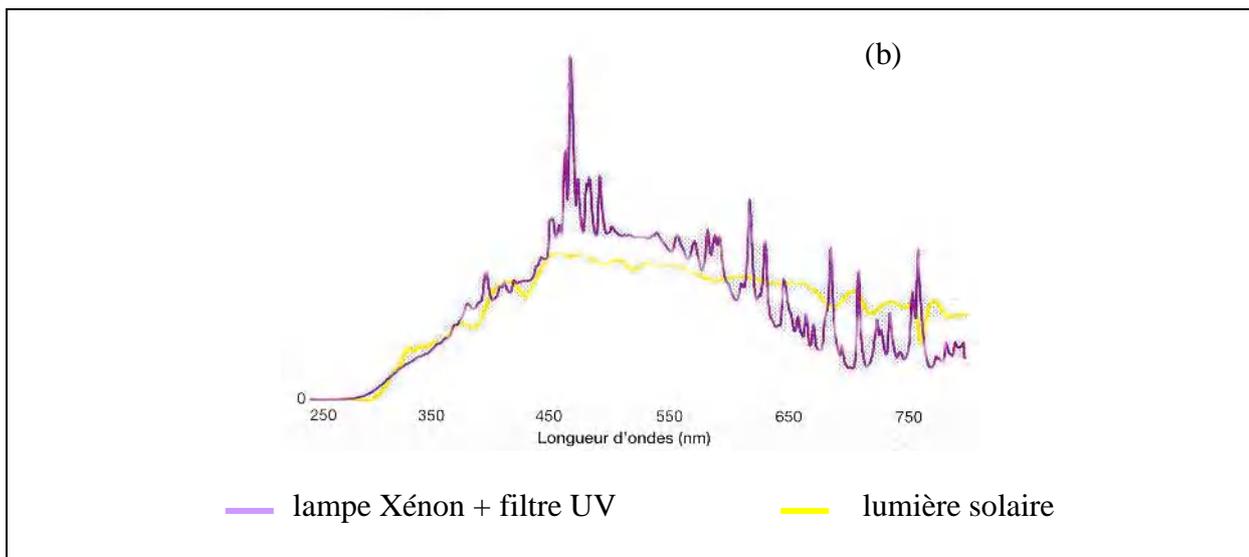
Un réacteur, en pyrex double enveloppe permet la circulation d'eau pour assurer le refroidissement, est fixé verticalement au centre de l'enceinte, avec une agitation permanente qui assure l'homogénéité des mélanges. Les mélanges sont agités de façon permanente à l'aide d'un agitateur magnétique pour l'obtention d'une solution homogène.



**Figure II. 3 :** Dispositif d'irradiation à  $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$  (a). Spectre d'émission de la lampe ( $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ ) (b).

### II.3.2. Dispositif d'irradiation SUNTEST CPS+

Le SUNTEST CPS+ (Atlas) (*Figure II. 4 (a)*) permet de réaliser des irradiations simulant au mieux le rayonnement solaire grâce à sa lampe à arc xénon pour des longueurs d'onde allant de 290 à 800 nm (*Figure II. 4 (b)*). Cette lampe comporte un filtre en quartz avec un revêtement IR et un filtre additionnel qui permet d'adapter la distribution spectrale en fonction de l'application spécifique prévue. L'intensité lumineuse délivrée est beaucoup plus importante que celle des lampes précédentes avec des puissances surfaciques d'irradiation variant de 25 à 76,5 mW. cm<sup>-2</sup>. Les échantillons irradiés dans l'enceinte sont refroidis à l'aide d'un système de ventilation et d'un cryothermostat permettant de maintenir la température à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .



**Figure II. 4 :** Dispositif d'irradiation à  $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 800 \text{ nm}$  ; Appareil SUNTEST CPS+ Atlas (a). Courbe de distribution spectrale (b).

## II.4. Appareillage

### II.4.1. Radiomètre

Les flux lumineux émis par les différentes lampes utilisées durant ce travail ont été mesurés par un radiomètre de type «VLX-3W », issu par Vilber-Lourmat, Marne la Vallée, France, équipé de deux sondes (cellules photoélectriques). La sonde est positionnée au même niveau que la solution de l'échantillon, permettant de mesurer l'intensité lumineuse ( $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

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



*Figure II. 5 : Radiomètre VLX-3W de marque Vilber-Lourmat équipé des sondes.*

### II.4.2. pH-mètre

Un pH mètre de type «HANNA, HI 8521 » a été utilisé pour effectuer les différentes mesures de pH. L'appareil a été étalonné avec des solutions tampons standards à pH = 4, pH = 7 et pH = 10 de VWR Prolabo.



*Figure II. 6 : pH mètre « HANNA, HI 8521 »*

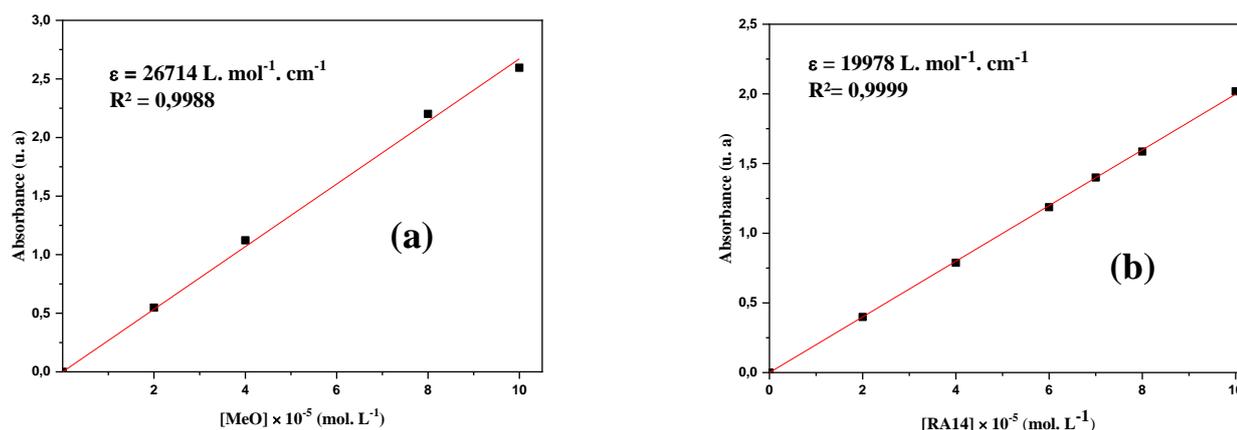
### II.4.3. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Les différentes valeurs d'absorbances et les spectres UV-Visible ont été effectués par un spectrophotomètre « Thermo scientific spectrophotometer » piloté par un ordinateur et contrôlé par le logiciel « Thermo INSIGHT » pour l'enregistrement et le traitement des spectres dans une gamme de longueurs d'onde entre 200 nm et 800 nm.



**Figure II. 7 :** Spectrophotomètre UV-Visible «Thermo scientific».

La cuve de mesure utilisée est en quartz de 1 cm de trajet optique. Les blancs sont réalisés dans une cellule en quartz identique à la précédente avec de l'eau ultra pure. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage. L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en colorant variant de  $2 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> à  $10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup> à pH naturel (**figure II. 8**).



**Figure II. 8 :** Variation de la densité optique en fonction de la concentration du colorant obtenue par spectromètre UV-Visible (Courbe d'étalonnage). (a) MeO à 465 nm, (b) RA14 à 516 nm.

## **II.5. Démarche expérimentale**

### **II.5.1. Préparation des solutions**

Toutes les solutions ont été préparées avec l'eau ultra pure.

- **Préparation des substrats**

Dans une fiole jaugée, les solutions mères des substrats ont été préparées en dissolvant une quantité du colorant dans l'eau ultra pure et on continue jusqu'au tri de jauge. Cette préparation est suivie par une agitation durant 30 min sur un agitateur magnétique à l'obscurité, suivi par la mesure du pH et du spectre UV-Visible.

Pour établir la courbe d'étalonnage de chaque colorant, on fait des dilutions à partir de la solution mère pour préparer des solutions filles de concentrations désirées.

### **II.5.2. Protocole expérimental**

#### **II.5.2.1 Dégradation par photolyse directe et par les POAs en phase homogène (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, UV/BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, UV/ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, UV/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et UV/BO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

La solution mère du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été préparée par dilution de 1 ml du peroxyde d'hydrogène dans 100 ml d'eau accompagné par une agitation continue à l'abri de la lumière et à température ambiante. Les autres oxydants sont préparés par dissolution de la poudre dans 100 ml d'eau.

Les solutions préparées sont conservées au réfrigérateur et une vérification de l'absorbance est faite avant chaque utilisation.

- **Etude de l'oxydation chimique**

Les tests de comportement de chaque colorant vis-à-vis la présence d'un oxydant ont été réalisés dans une fiole de 100 ml évitant le contact avec la lumière.

- **Etude photochimique**

Un volume de 100 ml de la solution à irradier a été introduit dans un réacteur (soit le colorant seul dans le cas de la photolyse directe ou bien le mélange avec l'oxydant utilisé dans le cas de la photo-oxydation). Un prélèvement est effectué avant l'irradiation à un temps t=0 min, ensuite le chronomètre se déclenche juste au moment de l'allumage de la lampe et une série d'échantillons a été prélevée à différents temps d'irradiation à l'aide d'une seringue. Le milieu est homogène, donc l'analyse des échantillons est réalisée sans filtration.

### II.5.2.2 Dégradation par photocatalyse en phase hétérogène (UV/TiO<sub>2</sub>)

- **L'adsorption**

Les études d'adsorption des colorants sur le TiO<sub>2</sub> sont réalisées en introduisant une quantité donnée du catalyseur testé dans un réacteur durant 60 min à température fixe contrôlée par la circulation d'eau, sous agitation magnétique (bonne dispersion des particules du catalyseur) et à l'abri de la lumière pour assurer que le phénomène d'adsorption est le seul responsable de toutes variations de la concentration du substrat. Les prélèvements sont effectués aux différents temps et filtrés à travers des filtres millipores (0,45 µm).

Après 30 minutes d'adsorption, un échantillon correspondant à 0 min d'irradiation a été prélevé et le chronomètre est déclenché au moment de la mise du mélange sous irradiation. Les prélèvements durant cette étude ont été filtrés sur des filtres (Millipore HA 0,45µm) avant l'analyse.

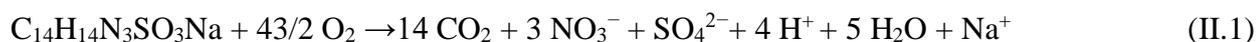
## II.6. Méthodes d'analyses

### II.6.1. Minéralisation

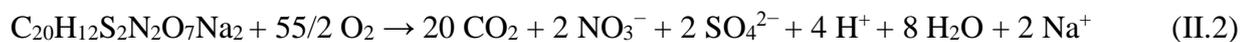
La demande chimique en oxygène (DCO) est une méthode très utilisée pour la détermination de la pollution organique totale d'une eau. Elle est basée principalement sur l'oxydation de la matière organique présente dans le milieu à chaud et en milieu sulfochromique concentré et sur le dosage du chrome hexavalent résiduel [3].

D'une manière générale, la minéralisation des deux colorants étudiés peut être résumée par les réactions II.1 et II.2 :

MeO:



RA14:



- **Mode opératoire**

Dans ce travail, le suivi de la minéralisation a été réalisé par la micro-DCO introduisant dans des tubes à essai :

- 3 ml de la solution acide (0,66 g de sulfate d'argent dissout dans 100 ml d'acide sulfurique 96%).
- 0,1 g de sulfate de mercure.
- 2 ml d'échantillon ou d'eau distillée pour le blanc.

- 1 ml de dichromate de potassium ( $8,33 \times 10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup> pour les valeurs de DCO comprises entre 5-150 mg L<sup>-1</sup> ou  $2,5 \times 10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup> pour la gamme 2-30 mg L<sup>-1</sup>). En effet, la gamme utilisée dans notre cas est celle entre 5-150 mg. L<sup>-1</sup> Après fermeture hermétique et homogénéisation, les tubes sont placés dans un thermoréacteur (**Figure II. 9**) WTW CR 3200 pendant 2 h à 150°C. Laisser refroidir pendant environ 1 heure.



**Figure II. 9 :** Réacteur de type DCO –HANNA C 9800 pour la combustion des échantillons à 480°C.

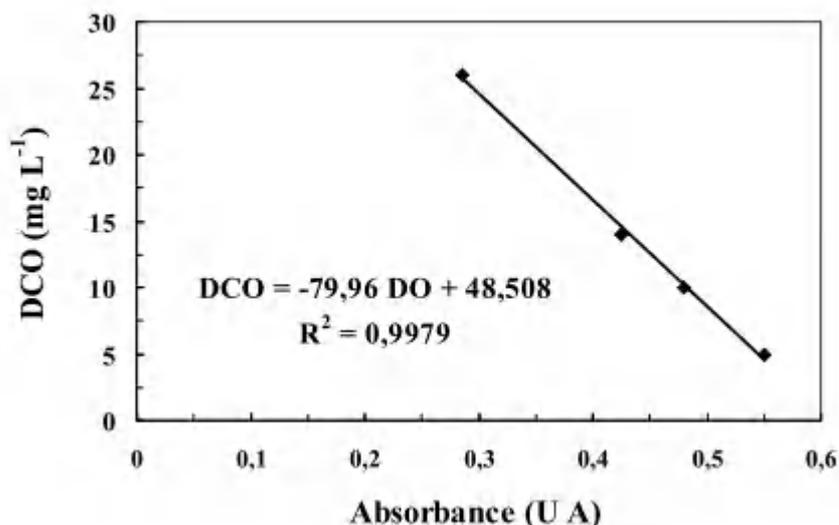
L'absorbance du Chrome résiduaire est évaluée par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde de 440 nm (La longueur d'onde d'absorption maximale du dichromate de potassium). La valeur de la DCO correspondante est exprimée par la relation :

$$\text{DCO (\%)} = [\text{DCO}_{(\text{blanc})} - \text{DCO}_{(t)}] / \text{DCO}_{(\text{blanc})} \times 100 \quad (\text{II. 3})$$

DCO (blanc) : DCO du blanc (mg. L<sup>-1</sup>).

DCO (t) : DCO de l'échantillon au temps t (mg. L<sup>-1</sup>).

La droite d'étalonnage obtenue en traçant la DCO en fonction de l'absorbance est indiquée sur la **Figure II. 10**.



**Figure II. 10 :** Courbe d'étalonnage de la DCO obtenue par spectrophotométrie UV-Visible dans la gamme de 2 à 30 mg L<sup>-1</sup>.

### II.6.2. Dosage chimique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le dosage du peroxyde d'hydrogène pour des concentrations entre 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> a été effectué par la méthode au Chlorure de Titanium. Cette technique repose sur la formation d'un complexe jaune résultant de la réaction du peroxyde d'hydrogène et le Ti(IV) en milieu acide par le Tétrachlorure de Titane (TiCl<sub>4</sub>) en présence de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) selon la réaction suivante (Réaction II. 4) :



Le dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été effectué dans une fiole jaugée de 10 ml selon le protocole expérimental suivant :

- 0,8 ml d'une solution acide de Chlorure de Titanium.
- 0,8 ml d'une solution d'acide sulfurique concentrée (36 N).
- 2 ml de l'échantillon a analysé.

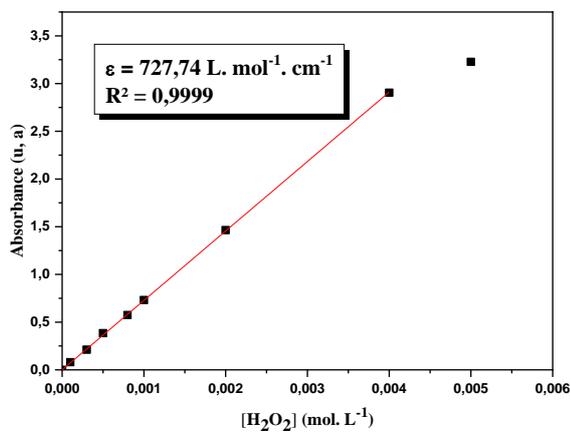
La solution est ensuite complétée avec de l'eau ultra-pure. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ 10 min pour que tout le peroxyde d'hydrogène réagisse. La lecture de l'absorbance s'effectue à 410 nm [4, 5]. Les concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont calculées à partir de la loi de Beer-Lambert (eq. II. 5)

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mol. L}^{-1}\text{)} = A_{410\text{nm}} / (l \times \epsilon) \quad (\text{II. 5})$$

A<sub>410nm</sub> : Absorbance de l'échantillon mesurée à 410 nm.

l : longueur du trajet optique (1 cm)

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire de ce complexe déterminé par étalonnage ( $727.74 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), il est proche de celle de la littérature [6] (**Figure II. 11**).



**Figure II. 11** : Courbe d'étalonnage pour dosage de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### Références bibliographiques

- [1] I. Bousnoubra, K. Djebbar, T. Sehili, Study of The Adsorption of a Cationic Dye (Methylgreen) on Zinc Oxide in Aqueous Medium. Validity of Some Isotherm Models in This Process, *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*, 8 (2017) 1812-+.
- [2] N. Laid, N. Bouanimba, R. Zouaghi, T. Sehili, Comparative study on photocatalytic decolorization of an anionic and a cationic dye using different TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 19357-19373.
- [3] O. Thomas, N. Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués, *Analisis*, 14 (1986) 300-302.
- [4] G. Eisenberg, Colorimetric determination of hydrogen peroxide, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15 (1943) 327-328.
- [5] H. Pobiner, Determination of hydroperoxides in hydrocarbon by conversion to hydrogen peroxide and measurement by titanium complexing, *Analytical Chemistry*, 1961, pp. 1423-1426.
- [6] J.E. Frew, P. Jones, G. Scholes, Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution, *Analytica Chimica Acta*, 155 (1983) 139-150.

# **Chapitre III :**

Photodégradation homogène

à 254 nm



### III.1. Introduction

La photolyse directe est le phénomène de décomposition par absorption de la lumière UV émise à la longueur d'onde appropriée à chaque molécule, avec une énergie suffisante à affecter les liaisons chimiques qui pourra alors subir une transformation chimique directe en produit stable, ou bien à des intermédiaires réactifs tels que les radicaux, qui à leur tour capables d'amorcer une réaction en chaîne. Tandis que certains sous-produits formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [1]. Ce procédé est souvent inefficace pour la dégradation de la majorité des polluants organiques, alors qu'une nette amélioration de l'efficacité d'oxydation a été constatée lors de l'ajout des oxydants au milieu. La photolyse de ces derniers, donne lieu à la formation des espèces radicalaires oxydantes responsables de la dégradation des polluants organiques [2-5].

Dans ce chapitre, après une étude spectrale des deux colorants, nous présentons les résultats obtenus et les discussions relatifs à la dégradation de deux colorants azoïques (Méthyle Orange et Rouge Acide 14) en milieu homogène par photolyse directe, puis par le couplage Oxydant/UV<sub>254 nm</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/UV et BO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV). Nous avons en outre examiné l'effet de la concentration de l'oxydant sur l'efficacité de chaque procédé étudié. Ensuite une étude comparative a été réalisée entre les différents procédés de dégradation. Finalement, l'effet du *ter*-butanol et de l'addition de certains sels (anions inorganiques) a été testé. Les cinétiques et la vitesse de dégradation des deux substrats sont effectuées dans tous les procédés étudiés.

Les différents comportements des colorants vis-à-vis les procédés de dégradation nous ont conduits à s'intéresser à effectuer une étude comparative de l'effet de ces techniques sur la photodégradation des deux colorants azoïques.

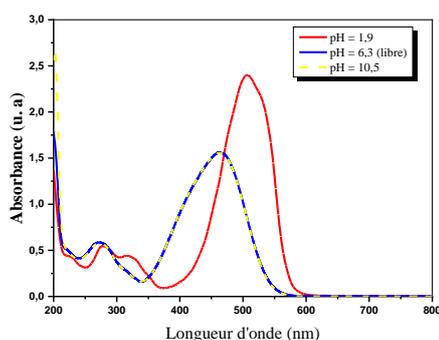
### III.2. Etude spectrale des deux colorants (MeO et RA14)

#### III.2.1. Spectre d'absorption UV-visible du MeO

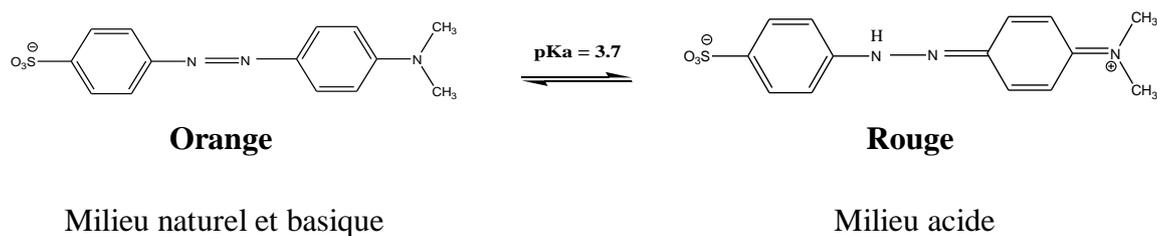
Les spectres expérimentaux du Méthyle Orange avec une concentration de  $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> à différents pH sont présentés sur la *Figure III. 1*. Le MeO présente deux bandes, la bande la plus intense est située dans la région visible à 465 nm et caractérisée par un coefficient d'absorption molaire  $\epsilon = 26714 \pm 50$  mol. L<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>, dû à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupe azo ( $-N = N-$ ), représentant la couleur de la solution de colorant et l'autre est plus faible, située dans la région ultraviolette à 272 nm ( $\epsilon = 9133 \pm 50$  mol. L<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>) due à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans le cycle aromatique.

A  $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$ , la forme anionique prédomine et aucun changement des deux bandes n'a été observé. Cela pourrait indiquer que la structure n'a pas été modifiée. Cependant, en milieu acide

(pH < pKa -1), le spectre d'absorption UV – visible a un effet bathochrome de la bande principale à 508 nm et a une augmentation considérable du coefficient d'absorption molaire à  $\epsilon = 40033 \pm 50 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 277 nm. Dans cette gamme de pH, prédomine la forme moléculaire qui peut fixer un proton (**Figure III. 2**). De plus, le changement de couleur de l'orange au rouge a été observé. La valeur du pKa du MeO a été déterminée par Bouanimba et al. (2015), (pKa = 3,7) qui est en accord avec la valeur théorique de pKa = 3,44 [6].



**Figure III. 1 :** Spectre UV-Visible du Méthyle Orange à différents pH.



**Figure III. 2 :** Variation de la structure de Methyl Orange (MeO)

Les principales caractéristiques spectrophotométriques des deux formes de MeO sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau III. 1 :** Propriétés spectrophotométriques de MeO en solution aqueuse ( $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ).

Forme moléculaire		Forme anionique	
$\lambda_{\text{Max}}$ (nm)	$\epsilon$ (mol. L <sup>-1</sup> . cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{Max}}$ (nm)	$\epsilon$ (mol. L <sup>-1</sup> . cm <sup>-1</sup> )
508	40033 ± 50	465	26714 ± 50
275	9150 ± 50	272	9133 ± 50

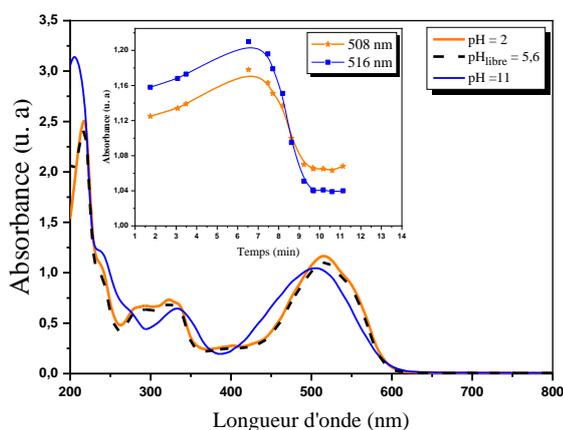
Avec :

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (mol. L<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>).

$\lambda_{\text{max}}$  (nm) : Longueur d'onde correspondre à l'absorption maximale.

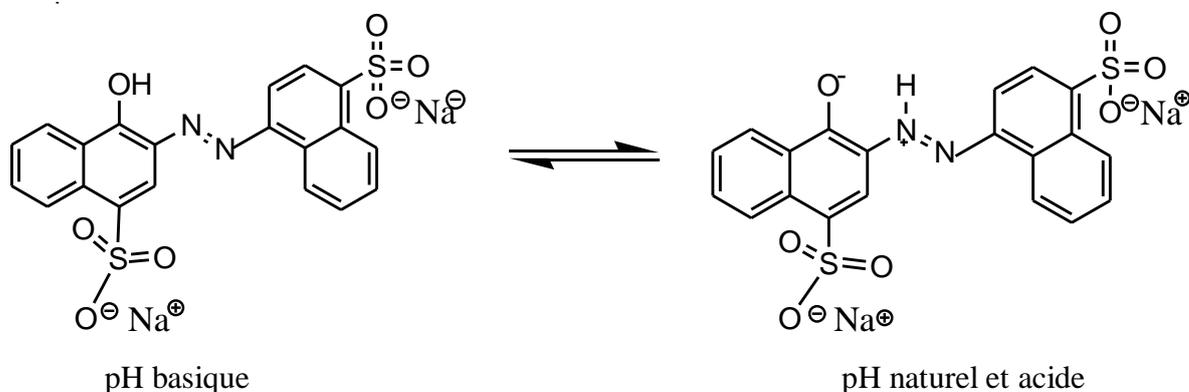
### III.2.2. Spectre d'absorption UV-visible du RA14

Les spectres d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse du RA14 ( $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>) à pH libre (pH=5,6), acide (pH=2) et basique (pH=11) sont illustrés sur la **figure III. 3**. Le spectre de la solution à pH naturel est caractérisé par un épaulement situé à 240 nm, une large bande autour de 300 nm et une bande principale située à 516 nm ( $\epsilon = 19978 \pm 50$  mol<sup>-1</sup>. L. cm<sup>-1</sup>) en raison de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupe azoïque. En milieu basique, un léger déplacement des positions des bandes a été observé avec la variation du pH, mais aucun changement significatif de la couleur n'a été observé.



**Figure III. 3 :** Evolution de l'absorbance de la forme moléculaire et anionique du RA14 avec la variation du pH initial. **En insertion :** Détermination pKa du Rouge Acide 14.

La valeur du pKa déterminée graphiquement est égale à 8,5 et obtenue en enregistrant l'absorbance à  $\lambda_{\max}$  du spectre de la solution aqueuse du RA14 à différents pH. L'intersection des tracés à deux longueurs d'onde (correspond à la fois au maximum d'absorption des deux formes). La forme anionique est prédominante à  $\text{pH} > \text{pKa} + 1$  tandis que la forme moléculaire en milieu acide ( $\text{pH} < \text{pKa} - 1$ ).



**Figure III. 4 :** Structure moléculaire du Rouge Acide 14.

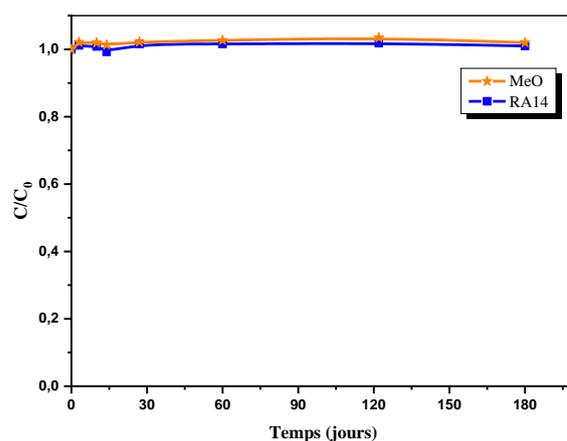
**Tableau III. 2** : Propriétés spectrophotométriques de RA14 en solution aqueuse ( $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>).

Forme moléculaire		Forme anionique	
$\lambda_{\text{Max}}$ (nm)	$\epsilon$ (mol. L <sup>-1</sup> . cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{Max}}$ (nm)	$\epsilon$ (mol. L <sup>-1</sup> . cm <sup>-1</sup> )
508	$40033 \pm 50$	516	$19978 \pm 50$

### III.2.3. Stabilité des deux colorants à l'obscurité

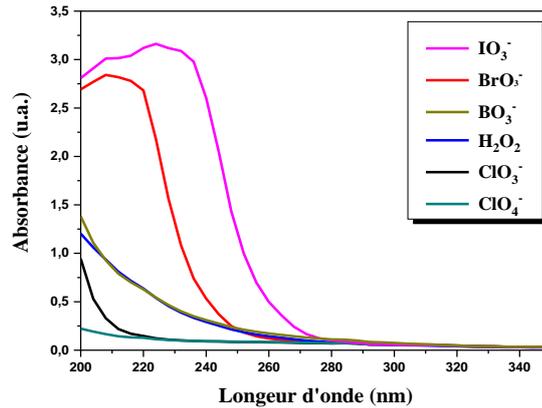
#### III.2.3.1 Stabilité des deux colorants avec le temps

Les spectres UV-visible de chaque solution aqueuse de MeO seul et de RA14 seul à une concentration de  $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>, placée à l'obscurité pendant 180 jours, ont montré aucune dégradation a été observée. La concentration de la solution reste relativement constante, donc les solutions de MeO et de RA14 sont stables thermiquement, il n'y a pas de dégradation en absence de la lumière et à température ambiante.

**Figure III. 5** : Evolution de la stabilité des deux substrats  $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> à l'abri de la lumière.

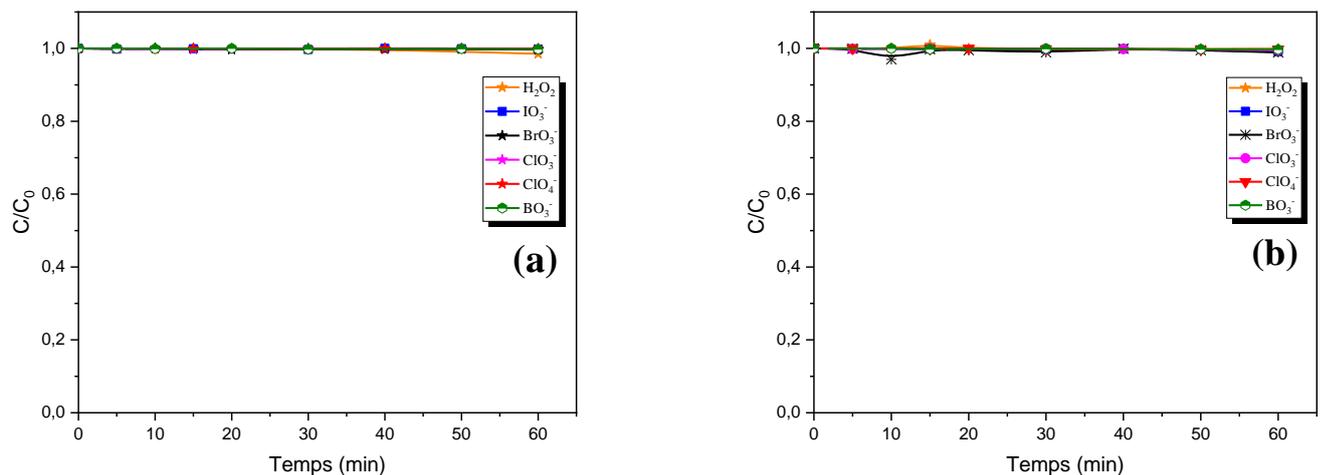
#### III.2.3.2 Etude du comportement des deux colorants en présence des oxydants à l'obscurité

Les oxydants utilisés dans cette étude ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{BO}_3^-$ ) absorbent dans un domaine de longueur d'onde inférieur à 300 nm (**Figure III. 6**).



**Figure III. 6 :** Spectres d'absorption UV de différents oxydants étudiés ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ) à pH libre.

Une étude préliminaire du comportement de chaque colorant en présence des oxydants à l'obscurité est requise avant de commencer à étudier le couplage avec la lumière UV. Pour ce faire, l'évolution d'une solution aqueuse de chaque colorant de concentration  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  en mélange avec la concentration étudiée la plus élevée en oxydant ( $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ ) a été suivie pendant une heure du temps à l'abri de la lumière par balayage spectrophotométrique, dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm. Les spectres résultant du mélange Colorant/oxydant ne subissent aucune modification, sauf la somme des deux spectres du substrat et d'oxydant.



**Figure III. 7 :** Evolution des mélanges Colorant/Oxydant. (a) MeO, (b) RA14 ;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[\text{Oxydant}] = 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$  à l'obscurité.

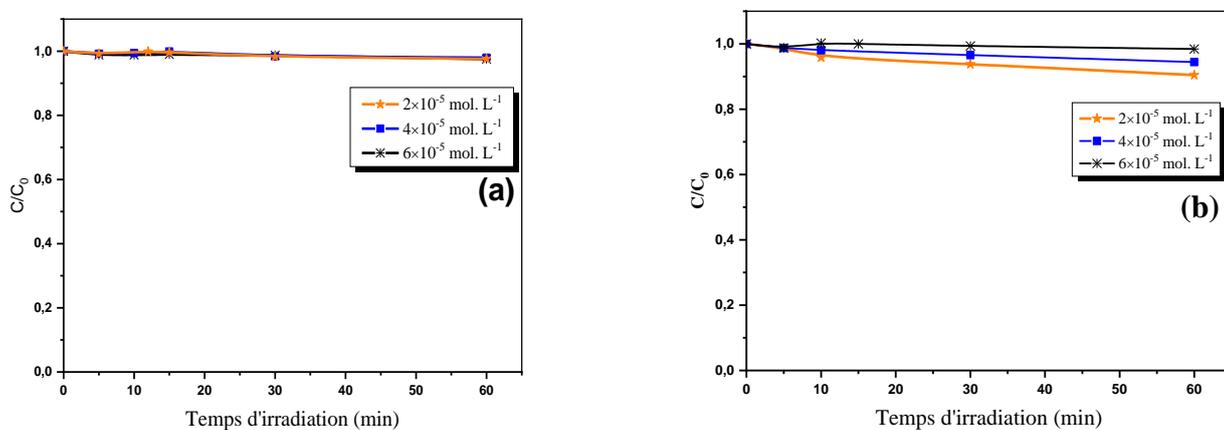
Les résultats présentés en **Figure III. 7**, montrent que le taux d'oxydation est quasi nul, donc les deux substrats sont stables en présence de tous les oxydants étudiés, et aucune oxydation directe des deux colorants a été observée en absence de rayonnement.

### III.3. Phototransformation directe des deux colorants (MeO et RA14) à 254 nm

#### III.3.1. Photolyse directe du MeO et du RA14

L'irradiation UV des solutions de MeO et de RA14 à 254 nm, dans les conditions opératoires de pH naturel et de température ambiante et d'une intensité de  $2.66 \text{ mW.cm}^{-2}$  durant une heure de temps, montre que la photolyse est extrêmement faible dans le domaine des concentrations de  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  à  $2 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  où le taux de décoloration est compris entre 2 % et 2,5 % pour le MeO et entre 2 % et 10 % pour le RA14 (**Figure III. 8**). Le rendement obtenu était très faible, ce qui traduit l'inefficacité de ce procédé pour éliminer les deux colorants. Alors que S. Haji et al. (2011) ont trouvé une décoloration de 26% d'une solution aqueuse de MeO ( $7,80 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ) de ce colorant durant 4 heures d'irradiation ( $I = 26,8 \text{ mW. Cm}^{-2}$ ), cela peut être expliquée par la différence des conditions expérimentales et la puissance élevée [7].

Il est donc indispensable de tester d'autres systèmes photocatalytiques tels que : la photocatalyse homogène (oxydant /UV<sub>254nm</sub>) ou hétérogène (TiO<sub>2</sub>/UV<sub>365nm</sub>).



**Figure III. 8** : Cinétiques de décoloration de différentes concentrations initiales des deux colorants par photolyse directe à 254 nm (a) : MeO, (b) : RA14.

#### III.3.2. Photooxydation de MeO et de RA14 par le procédé Oxydant/UV

##### III.3.2.1 Phototransformation par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV<sub>254 nm</sub>

Un grand nombre d'auteurs a rapporté que le couplage du rayonnement ultraviolet et du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est considéré comme un moyen simple, peu coûteux et efficace pour décomposer les micropolluants organiques [8].

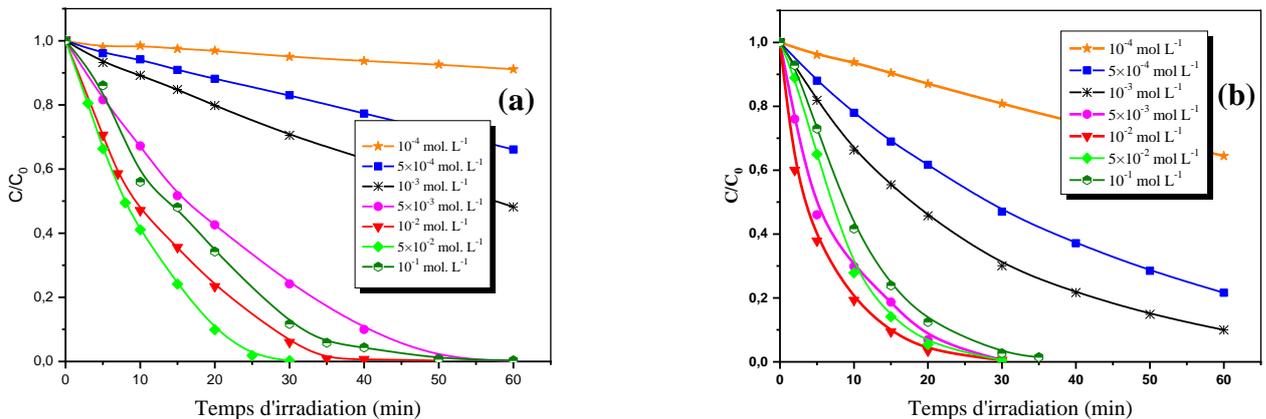
La photolyse du peroxyde d'hydrogène sous irradiation UV provoque une coupure homolytique de la liaison O—O de la molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [9, 10] donnant lieu à la formation des radicaux hydroxyle selon l'équation (III.1) :



Le radical hydroxyle photo-généré est l'espèce oxydante responsable de la dégradation rapide et non sélective de la plupart des composés organiques [7, 11].

Plusieurs facteurs peuvent influencer la génération des radicaux hydroxyle telles que : la concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la présence de consommateurs de radicaux (tel que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en forte concentration et les alcools).

Dans le but d'évaluer l'efficacité du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub>, l'irradiation d'une solution aqueuse de concentration initiale 6×10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup> des deux substrats à pH libre a été réalisée sous rayonnements UV<sub>254 nm</sub> en présence de différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène (*Figure III. 9*).



**Figure III. 9 :** Effet de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la décoloration du MeO et du RA14 par le système UV<sub>254nm</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (a) MeO ; (b) RA14 ; [Colorant]<sub>0</sub>= 6×10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup> ; pH<sub>naturel</sub> : [5 – 6].

La concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est un paramètre expérimental qui influe de manière considérable l'efficacité de ce procédé. Afin d'optimiser la concentration de ce dernier, on a choisi une gamme de concentrations de 10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup> à 10<sup>-1</sup> mol. L<sup>-1</sup> en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Comme prévu, il apparaît clairement que le couplage UV<sub>254nm</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un effet positif sur la photodécoloration des deux substrats, dû aux radicaux hydroxyle formés par la photolyse du peroxyde d'hydrogène qui améliorent de manière considérable ce processus de dégradation [7].

Selon les résultats obtenus, nous avons observé une amélioration de la dégradation d'environ 5% à 100% et de 19 % à 100 % pour une concentration de 10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup> et 5×10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour le MeO et le RA14 respectivement après 30 min d'irradiation. Donc le taux de disparition

du MeO et du RA14 par le processus combiné UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est d'autant plus efficace lorsque la concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est élevée. Ceci s'explique par la génération d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyle qui attaquent ces polluants.

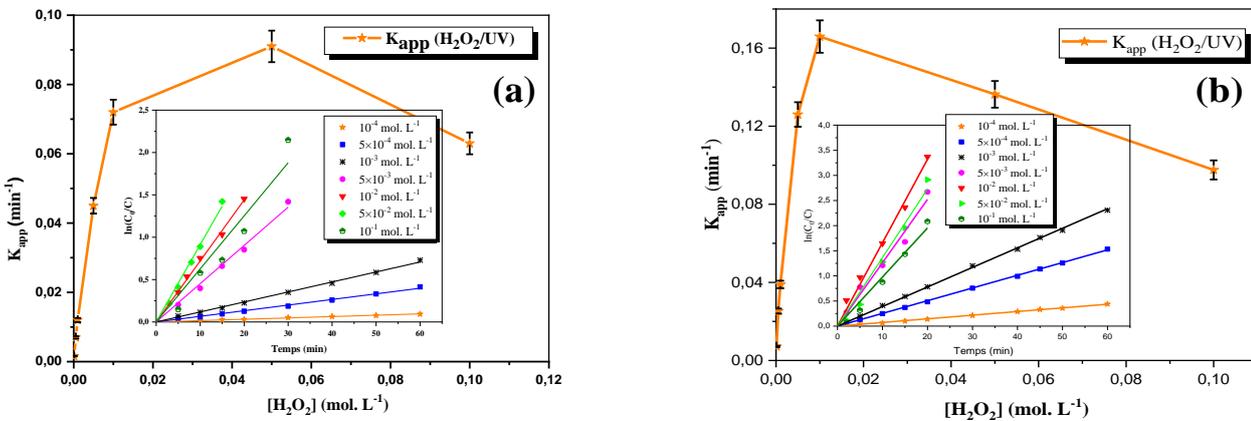
La droite résultant des tracés ln (C<sub>0</sub>/C) en fonction du temps (où C<sub>0</sub> est la concentration initiale et C est la concentration résiduelle au temps t), selon l'équation III.2, montre que ce processus est bien représenté par une cinétique de pseudo-premier ordre (**Figure III. 10**).

$$\ln (C_0/C) = k_{app}.t \quad (III.2)$$

Pour les deux colorants, il existe une concentration optimale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour laquelle la décoloration a été la plus importante. La constante de vitesse pour une concentration optimale de 5×10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> et 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> pour le MeO et le RA14 respectivement est de 0,091 min<sup>-1</sup> et 0,166 min<sup>-1</sup>. Cependant, au-delà de cette concentration, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est devenu un piège aux radicaux hydroxyle et forme des radicaux oxygène et peroxy qui sont beaucoup moins réactifs (Eq III.3 et III.4). Ainsi, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la formation des radicaux hydroxyle qui se dimérisent facilement (Eq III.5). Où, son excès (au-dessus de la valeur optimale) entre en compétition avec le polluant pour interagir avec les radicaux HO•, ce qui ralentisse la vitesse de dégradation et diminue l'efficacité du processus et conduit à l'auto-inhibition [7, 12-14].



En outre, un résultat similaire a été obtenu par Haji et al. (2011) sur la photodégradation de MeO (7,80 × 10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup>) [7].



**Figure III. 10 :** Evolution de la constante cinétique du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254nm</sub> en fonction de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **En insertion :** linéarisation du modèle cinétique lors de la décoloration des deux colorants (pseudo premier ordre) : (a) MeO, (b) RA14 ; [Colorant]<sub>0</sub> = 6×10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup> ; pH<sub>naturel</sub> : [5 – 6].

La constante cinétique (k) associée, le coefficient de détermination ( $R^2$ ), la différence de pH et la vitesse de photodégradation du MeO à 30 min d'irradiation avec différentes concentrations initiales de  $H_2O_2$  ont été déterminés et présentés dans le **Tableau III. 3**.

**Tableau III. 3** : Photooxydation du MeO et du RA14 ( $6 \times 10^{-5}$  mol.  $L^{-1}$ ) par  $H_2O_2/UV_{254}$  nm. Calcul des pourcentages d'élimination (après 30 min d'irradiation), des coefficients de corrélation et des constantes cinétiques apparentes. (a) : MeO, (b) : RA14.

(a)

$[H_2O_2]$ (mol. $L^{-1}$ )	$K \times 10^3$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	Taux de dégradation (%) (30 min)	$\Delta pH$
$10^{-4}$	$2,00 \pm 0,10$	0,992	5	0,06
$5 \times 10^{-4}$	$7,00 \pm 0,35$	0,998	17	-0,55
$10^{-3}$	$12,00 \pm 0,60$	0,999	30	-0,69
$5 \times 10^{-3}$	$45,00 \pm 2,25$	0,996	76	-1,82
$10^{-2}$	$72,00 \pm 3,60$	0,999	93	-1,52
$5 \times 10^{-2}$	$91,00 \pm 4,55$	0,997	100	-2,32
$10^{-1}$	$63,00 \pm 3,15$	0,968	89	-1,77

(b)

$[H_2O_2]$ (mol. $L^{-1}$ )	$K \times 10^3$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	Taux de dégradation (%) (30 min)	$\Delta pH$
$10^{-4}$	$7 \pm 0,35$	0,999	19	0,8
$5 \times 10^{-4}$	$25 \pm 1,25$	0,999	53	1,22
$10^{-3}$	$39 \pm 1,95$	0,999	70	2,16
$5 \times 10^{-3}$	$126 \pm 6,3$	0,991	97	2,89
$10^{-2}$	$166 \pm 8,3$	0,996	100	2,56
$5 \times 10^{-2}$	$136 \pm 6,8$	0,988	100	2,24
$10^{-1}$	$98 \pm 4,9$	0,988	100	1,45

### III.3.2.2 Phototransformation par le procédé oxy-halogène/ $UV_{254}$ nm

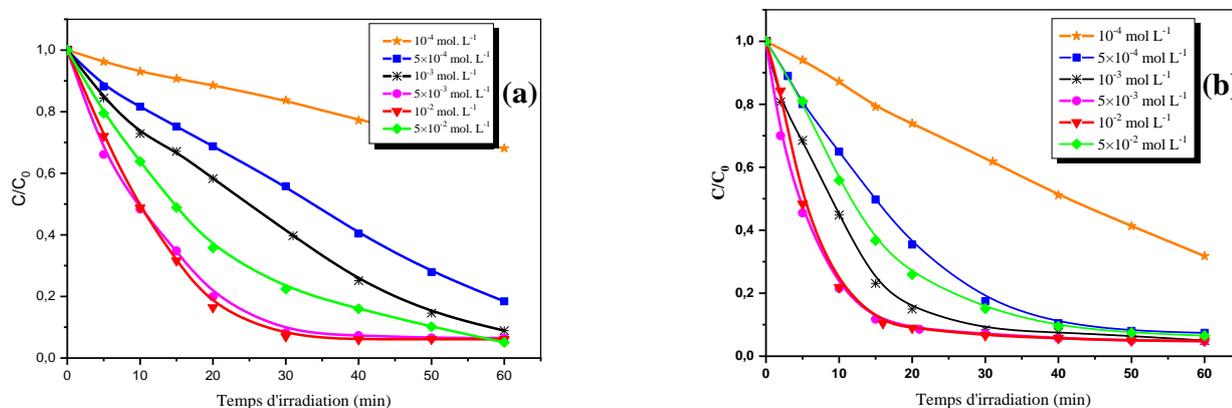
Dans cette partie, l'efficacité de couplage de quatre oxydants à base d'halogène (où  $XO_3^- = IO_3^-$  ou  $BrO_3^-$  ou  $ClO_3^-$ ) avec une irradiation à 254 nm a été testée pour la photodécoloration de MeO et de RA14 ( $6 \times 10^{-5}$  mol.  $L^{-1}$ ). De nombreux travaux se concentrent sur la photodécomposition des halogénures d'anions  $XO_3^-$  en solution aqueuse et suggèrent le mécanisme suivant [15] :



Ce processus peut également suggérer le transfert d'électron vers la couche d'hydratation conduisant à la formation d'un électron hydraté et le radical  $\text{XO}_3^{\cdot}$  (réaction III.9). Les ions halogénures sont considérés comme des piègeurs d'électrons (constante de vitesse supérieure à  $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) empêchant la détection de l'électron hydraté [15].

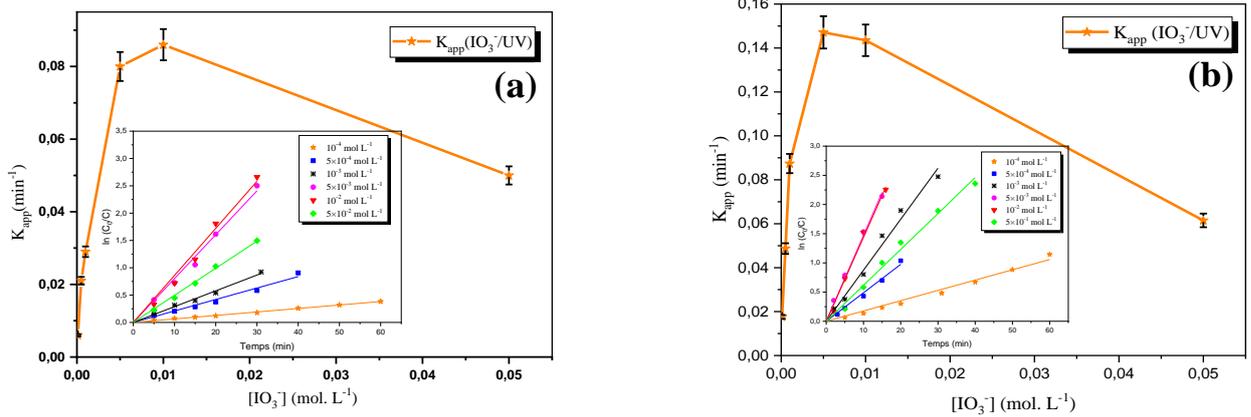
### III.3.2.2.1. Procédé $\text{IO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$

Dans ce travail, nous avons étudié la dégradation de MeO et de RA14 par le procédé  $\text{IO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$  dans un intervalle allant de  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à  $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'oxydant afin d'optimiser la concentration de  $\text{IO}_3^-$  pour l'élimination de  $6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  du substrat. Les cinétiques de la **Figure III. 11** montrent l'effet de la concentration initiale sur la dégradation des deux substrats en fonction du temps d'irradiation.



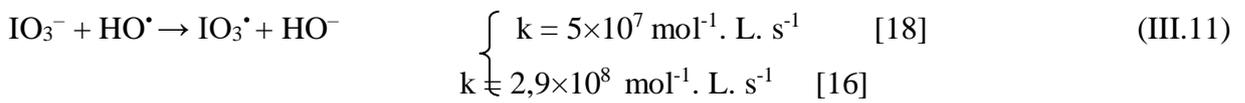
**Figure III. 11 :** Evolution des cinétiques de la dégradation du MeO et du RA14 en présence de différentes concentrations en  $\text{IO}_3^-$  en fonction du temps. (a) MeO, (b) RA14;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{naturel}} : [5 - 6]$ .

Ce système était significativement efficace pour la décoloration des deux substrats selon la cinétique de réaction de pseudo-premier ordre, où on constate un accroissement de la vitesse de décoloration du substrat au fur et à mesure que la concentration en  $\text{IO}_3^-$  augmente, jusqu'à une certaine valeur limite de celle-ci. La dégradation la plus rapide a été obtenue en présence de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'iodate pour le MeO et le RA14 respectivement (**Figure III. 12**).

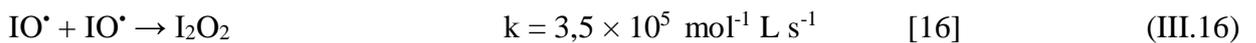
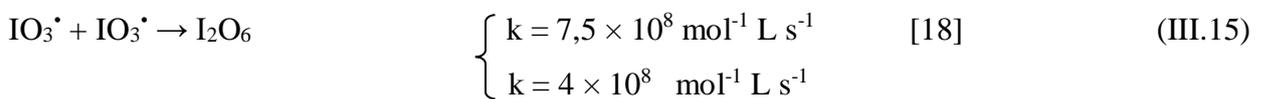


**Figure III. 12 :** Evolution de la constante cinétique du MeO et du RA14 en fonction de la concentration initiale en  $IO_3^-$ . Insertion : Représentation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation. (a) MeO, (b) RA14 ;  $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, pH= naturel.

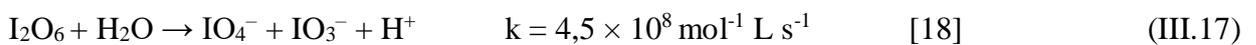
Amichai et Treinin ont découvert qu'à pH neutre, la photolyse directe de  $IO_3^-$  à 254 nm génère des espèces intermédiaires radicalaires  $IO^\bullet$  (iodosyl),  $IO_2^\bullet$  (iodoxy),  $IO_3^\bullet$  avec des maximum d'absorption à 480, 715 et 360 nm respectivement et des espèces  $HO^\bullet$  [16] qui ont un potentiel d'oxydation élevé et conduisent à détruire tous les composés organiques. La photodégradation de l'iodate (réaction III.10) génère des espèces réactives  $IO_2^\bullet$  et  $HO^\bullet$ , puis  $IO_3^-$  réagit avec  $HO^\bullet$  et  $IO_2^\bullet$  produisant  $IO_3^\bullet$  et  $IO^\bullet$  (réaction III.11 et III.12) selon le mécanisme suivant [17] :



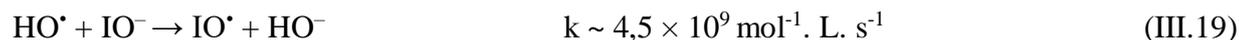
D'autres espèces ( $I_2O_4$ ,  $H_2O_2$  and  $I_2O_6$ ) pourraient être le résultat du processus de recombinaison radicalaire selon les réactions :



La dimérisation de  $IO^\bullet$  et  $IO_3^\bullet$  pourrait produire les anions  $IO_2^-$  et  $IO_3^-$



A noter que les anions  $IO^-$  et  $I^-$  ont été récemment identifiés comme des produits de la photolyse UV de l'iodate en solutions aqueuses à 254 nm [17].



De plus, Barat et al. (1972) ont effectué la photolyse directe de l'iodate à pH neutre et ils ont trouvé une seule bande d'absorption attribuée à l'absorption de  $\text{IO}_2^\bullet$ , alors que la bande correspond au radical  $\text{IO}_3^\bullet$  n'apparaît pas, ce qui indique que d'autres réactions comme la réaction (III.19) sont impliquées dans la consommation des radicaux hydroxyle [18] conduisant à l'inhibition de la réaction III.11.

Le taux de disparition a été augmenté jusqu'à 92% pour  $10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup> de l' $\text{IO}_3^-$ , au-delà de cette concentration le taux a été diminué. Le fait de ne pas atteindre 100% peut-être expliqué par la formation des sous-produits qui absorbent à 465 nm et qui font obstacle au contrôle de la bande caractéristique du MeO à 465 nm.

Les résultats obtenus (la constante apparente, le rendement d'élimination et le la différence de pH) sont illustrés dans le **Tableau III.4**.

**Tableau III. 4 :** Constantes de pseudo-premier ordre et rendement de décoloration à 25 min par système  $\text{IO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$ . (a) : MeO, (b) : RA14.

(a)

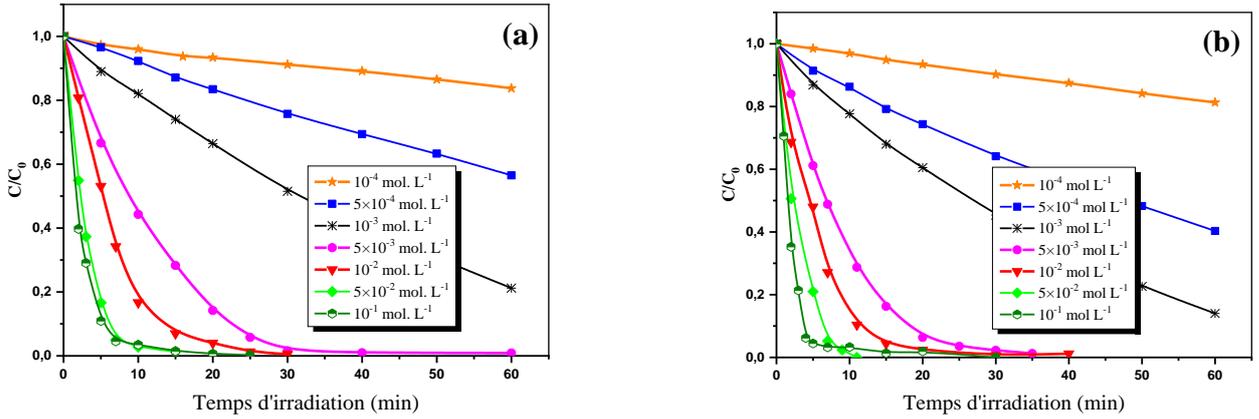
$[\text{IO}_3^-]$ (mol. L <sup>-1</sup> )	$K \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Taux de dégradation (%) (25 min)	$\Delta\text{pH}$
$10^{-4}$	$6,00 \pm 0,30$	0,999	14	0,15
$5 \times 10^{-4}$	$21,00 \pm 1,05$	0,992	38	-0,19
$10^{-3}$	$29,00 \pm 1,45$	0,996	50	-0,23
$5 \times 10^{-3}$	$80,00 \pm 4,00$	0,996	85	-0,19
$10^{-2}$	$86,00 \pm 4,30$	0,994	92	-0,38
$5 \times 10^{-2}$	$50,00 \pm 2,50$	0,999	71	-0,22

(b)

$[\text{IO}_3^-]$ (mol. L <sup>-1</sup> )	$K \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Taux de dégradation (%) (25 min)	$\Delta\text{pH}$
$10^{-4}$	$18 \pm 0,90$	0,993	21	-0,95
$5 \times 10^{-4}$	$49 \pm 2,45$	0,994	50	-0,36
$10^{-3}$	$87 \pm 4,35$	0,993	77	-0,23
$5 \times 10^{-3}$	$147 \pm 7,35$	0,998	88	-0,53
$10^{-2}$	$147 \pm 7,35$	0,996	89	-0,61
$5 \times 10^{-2}$	$144 \pm 7,20$	0,996	63	-0,71

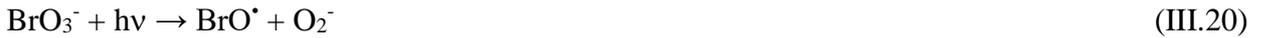
III.3.2.2.2. Procédé  $\text{BrO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$ 

Dans cette partie, nous avons suivi l'évolution de la photooxydation des deux substrats ( $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>) par le système  $\text{BrO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$  à différentes concentrations de  $\text{BrO}_3^-$  (de  $10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup> à  $10^{-1}$  mol. L<sup>-1</sup>) et nous avons constaté que la dégradation de MeO et de RA14 est fonction de la concentration en bromate dans le domaine étudié (*Figure III. 13*).



**Figure III. 13 :** Evolution cinétique de la décoloration du MeO et du RA14 au cours d'irradiation pour les différentes concentrations initiales en  $\text{BrO}_3^-$ . (a) MeO, (b) RA14 ;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>,  $\text{pH}_{\text{naturel}} : [5 - 6]$ .

Ce système a conduit à une réduction significative de la concentration résiduelle en substrat. La photolyse de  $\text{BrO}_3^-$  formant des radicaux intermédiaires  $\text{BrO}_3^\bullet$ ,  $\text{BrO}^\bullet$  et  $\text{BrO}_2^\bullet$  qui absorbent à  $\lambda_{\text{max}} = 315, 350$  et  $475$  nm, respectivement, selon le mécanisme suivant [15] :



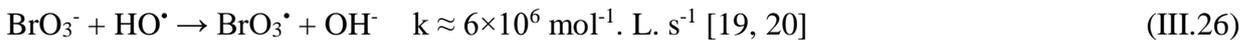
La décomposition du bromate produit un radical hypobromite (réaction III.24)



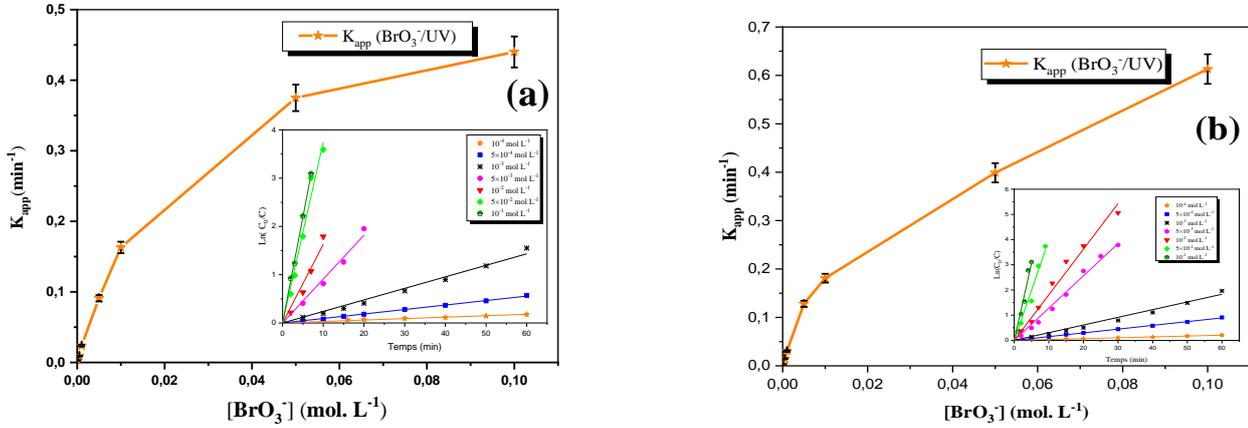
La décomposition de  $\text{BrO}_3^\bullet$  conduit à la formation de radicaux  $\text{BrO}^\bullet$ .



Il a été proposé que  $\text{HO}^\bullet$  réagisse avec  $\text{BrO}_3^-$  conduisant à la formation d'un radical  $\text{BrO}_3^\bullet$  (réaction III.26) [15].



Avec l'augmentation de la concentration de  $\text{BrO}_3^-$  de  $10^{-4}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  à  $10^{-1}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ , le taux de dégradation passera de 5% à 99% pour les deux colorants après 15 min d'irradiation. La droite  $\text{Ln}(C_0/C)$  montre une cinétique du pseudo premier ordre pour les deux colorants azoïques (en insertion *Figure III. 14*).



**Figure III. 14 :** Evolution de la constante cinétique du MeO et du RA14 en fonction des concentrations de  $\text{BrO}_3^-$ . **Insertion :** Représentation de  $\text{Ln}(C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation. (a) MeO, (b) RA14 ;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{naturel}$  : [5 – 6].

Les valeurs des constantes apparentes pour différentes concentrations, le coefficient de détermination ( $R^2$ ), la différence entre le pH initial et final et la vitesse de décomposition ont été illustrés dans le *Tableau III. 5*.

**Tableau III. 5 :** Constante de pseudo-premier ordre et rendement de décoloration à 15 min par  $\text{BrO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$ .

(a)

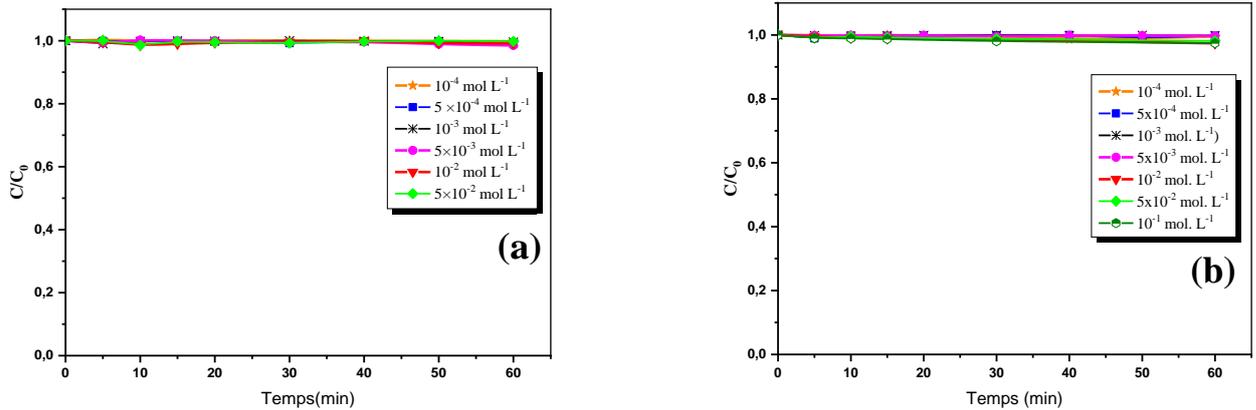
$[\text{BrO}_3^-](\text{mol. L}^{-1})$	$K \times 10^3 (\text{min}^{-1})$	$R^2$	Taux de dégradation (%) (15 min)	$\Delta\text{pH}$
$10^{-4}$	$3,00 \pm 0,15$	0,991	5	0,23
$5 \times 10^{-4}$	$9,00 \pm 0,45$	0,999	13	0,34
$10^{-3}$	$24,00 \pm 1,20$	0,994	26	0,00
$5 \times 10^{-3}$	$91,00 \pm 4,55$	0,992	72	-1,00
$10^{-2}$	$163,00 \pm 8,15$	0,980	92	-0,88
$5 \times 10^{-2}$	$375,00 \pm 18,75$	0,990	99	-0,92
$10^{-1}$	$440,00 \pm 22,00$	0,999	99	-0,91

(b)

[BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ](mol. L <sup>-1</sup> )	K×10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Taux de dégradation (%) (30 min)	ΔpH
10 <sup>-4</sup>	3 ± 0,10	0,999	6	-1,3
5×10 <sup>-4</sup>	15 ± 0,75	0,999	21	-1,37
10 <sup>-3</sup>	31 ± 1,55	0,991	32	-1,46
5×10 <sup>-3</sup>	128 ± 6,40	0,995	84	-1,45
10 <sup>-2</sup>	181 ± 9,05	0,991	96	-1,31
5×10 <sup>-2</sup>	399 ± 19,95	0,988	99	-1,14
10 <sup>-1</sup>	613 ± 30,65	0,982	100	-1,11

### III.3.2.2.3. Procédés ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254nm</sub> et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254nm</sub>

Dans ce travail, l'effet de la concentration de ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> entre 10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup> et 5×10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> sur la photodécomposition de 6×10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup> de chaque colorant a été testé, et les résultats sont illustrés sur la *Figure III. 15*.



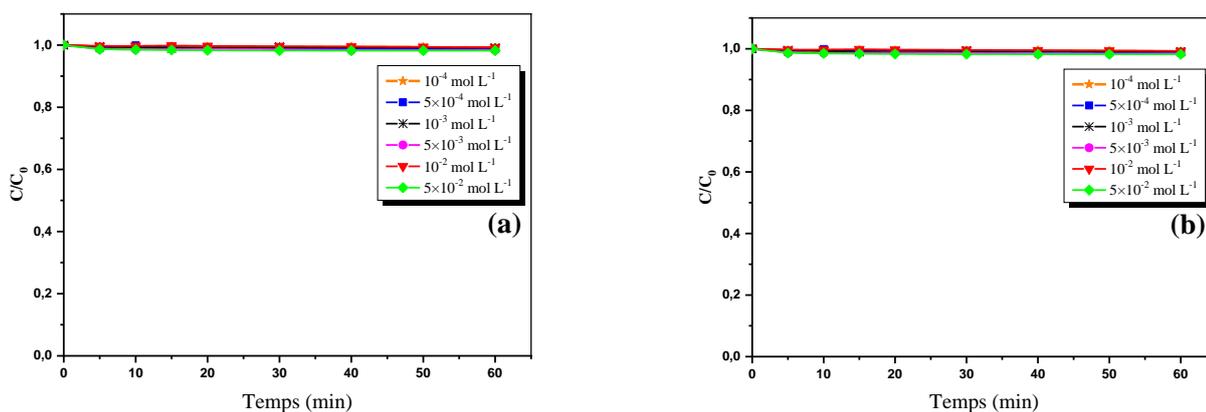
**Figure III. 15 :** Effet de la concentration initiale en ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> sur l'irradiation du MeO et du RA14 : (a) MeO, (b) RA14 ; [Colorant]<sub>0</sub> = 6×10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup>, pH<sub>naturel</sub> : [5 – 6].

Ceux-ci montrent que la concentration initiale de nos substrats n'a pas été modifiée pendant 60 min d'irradiation à 254 nm, donc les ions chlorate ne se décomposent pas car ils n'absorbent pas à cette longueur d'onde. Selon les spectres de la *Figure III. 6*, ces ions ont un spectre d'absorption dans un domaine de longueur d'onde inférieur à 230 nm. Les anions chlorates sont instables dans l'eau et se décomposent pour former l'hypochlorite et l'oxygène et peuvent réagir avec les composés organiques [21], où la décomposition de ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> sous irradiation UV illustrée dans les réactions suivantes (Eqs. III.27 - III.29) [21, 22];





Pour confirmer les résultats précédents, on a testé la photodégradation des deux colorants on utilisant l'oxydant  $\text{ClO}_4^-$  pour des concentrations varient entre  $10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup> et  $5 \times 10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup>. D'après la **Figure III. 16** aucune réduction de la concentration du colorant n'a observé quelle que soit la concentration en oxydant. Ce résultat est le même que ce obtenu par le système  $\text{ClO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$ .



**Figure III. 16 :** Influence de la concentration du  $\text{ClO}_4^-$  sur la décoloration du MeO et du RA14 par le système  $\text{ClO}_4^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$ . (a) MeO, (b) RA14 ;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>,  $\text{pH}_{\text{naturel}}$  : [5 – 6].

### III.3.2.3 Phototransformation par le Procédé $\text{BO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$

L'étude de l'efficacité du système  $\text{BO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$  pour la décoloration des deux colorants a été réalisée dans la gamme de concentration  $10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup> –  $10^{-1}$  mol. L<sup>-1</sup> de  $\text{BO}_3^-$  en solution aqueuse. L'efficacité de ce système augmente en fonction de la concentration en ions borate pour le MeO et le RA14, le taux de dégradation est augmenté de 6 % et 25 % ( $10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup>) à 100% et 98 % ( $10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup>) respectivement au cours de 60 minutes d'irradiation. Lorsque la concentration en borate atteint cette valeur ( $10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup>), la constante de vitesse de décoloration du MeO était diminuée comme le montre la **Figure III. 17** et la **Figure III. 18**.

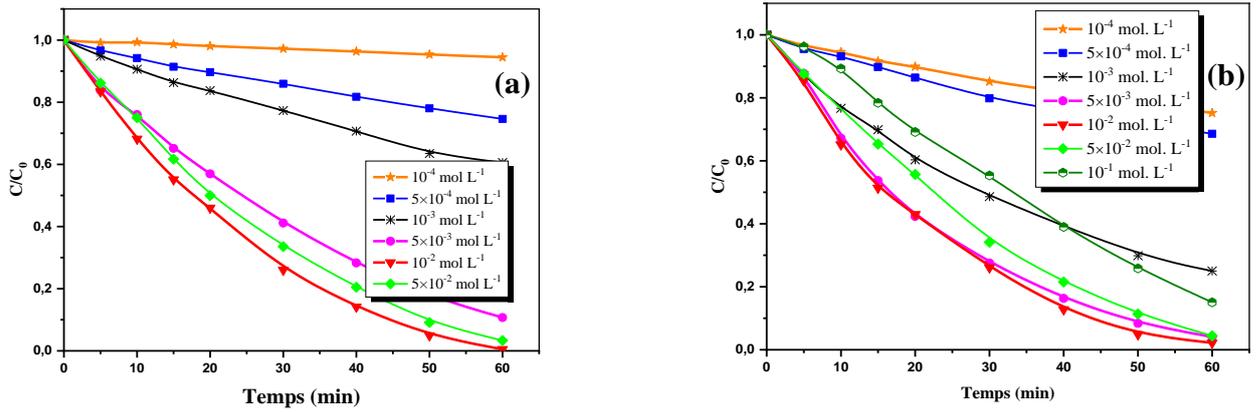


Figure III. 17 : Effet de la concentration initiale de  $\text{BO}_3^-$  sur la cinétique de dégradation du MeO et du RA14. (a) MeO, (b) RA14 ;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{naturel}} : [9.5 - 11]$ .

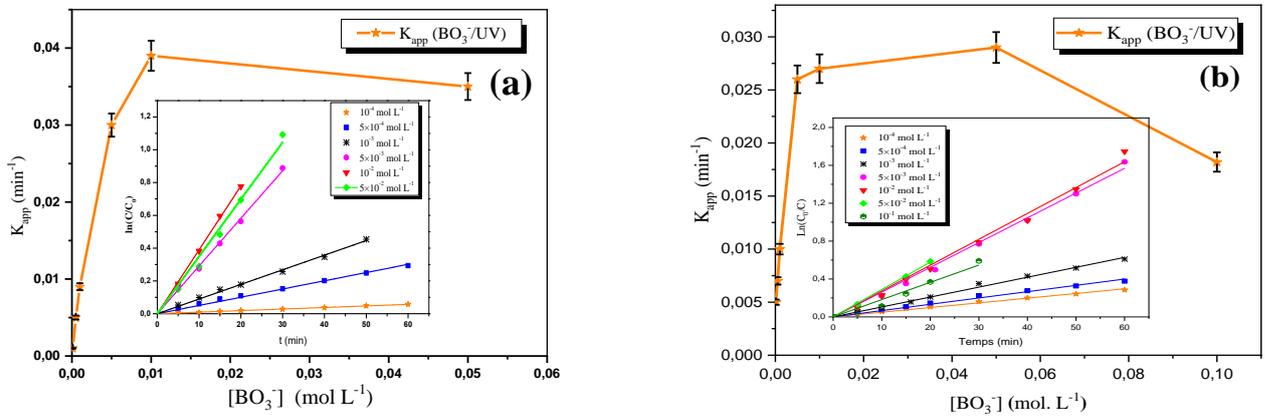


Figure III. 18 : Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre de la photo-oxydation du MeO et du RA14 par le système  $\text{BO}_3^-/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ . Insertion : Représentation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation. (a) MeO, (b) RA14 ;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = \text{naturel}$ .

Les valeurs de  $k$ ,  $R^2$ , le taux de décoloration et  $\Delta\text{pH}$  après 60 min d'irradiation sont résumés dans le **Tableau III.6**.

Tableau III. 6 : Les constantes de pseudo-premier ordre et les coefficients de corrélation.

(a)

$[\text{BO}_3^-] \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$	$\text{K} \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\text{R}^2$	Taux à 60 min (%)	$\Delta\text{pH}$
$10^{-4}$	$1,00 \pm 0,05$	0,996	6	-0,03
$5 \times 10^{-4}$	$5,00 \pm 0,25$	0,997	25	-0,10
$10^{-3}$	$9,00 \pm 0,45$	0,998	39	-0,09
$5 \times 10^{-3}$	$30,00 \pm 1,50$	0,998	89	-0,53
$10^{-2}$	$39,00 \pm 1,95$	0,999	100	-0,71
$5 \times 10^{-2}$	$35,00 \pm 1,75$	0,995	97	-0,40

(b)

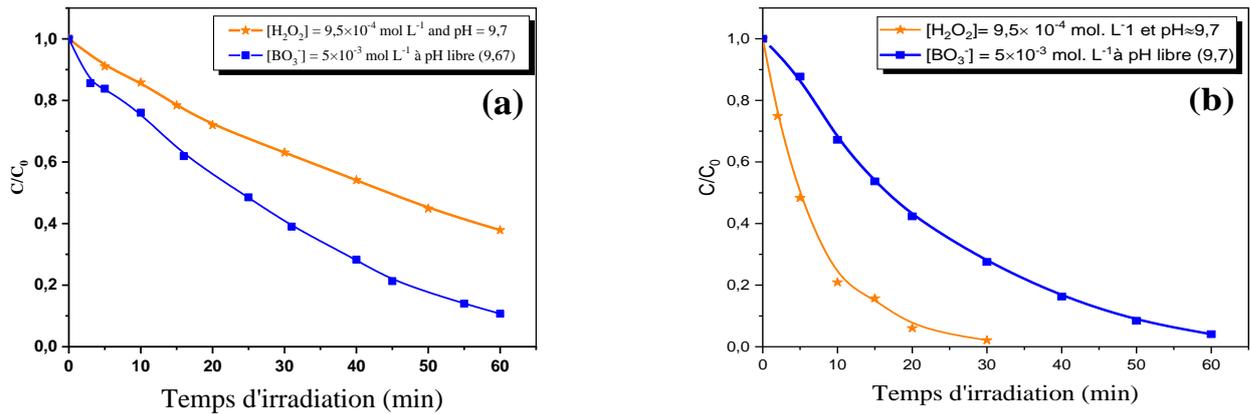
[BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mol. L <sup>-1</sup> )	K × 10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Taux à 60 min (%)	ΔpH
10 <sup>-4</sup>	5 ± 0,25	0,996	25	-1,1
5×10 <sup>-4</sup>	7 ± 0,35	0,995	31	-0,83
10 <sup>-3</sup>	10 ± 0,50	0,998	75	-0,65
5×10 <sup>-3</sup>	26 ± 1,30	0,998	96	-0,4
10 <sup>-2</sup>	27 ± 1,35	0,996	98	0,04
5×10 <sup>-2</sup>	29 ± 1,45	0,999	96	0,14
10 <sup>-1</sup>	18 ± 0,90	0,977	85	0,14

La photo-oxydation de MeO et de RA14 par le système perborate/UV<sub>254 nm</sub> peut être due à la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lorsque le perborate est mis en contact avec de l'eau [5], pour cela nous sommes intéressés à confirmer la génération de cet oxydant.

Nous avons préparé une solution de perborate dans de l'eau ultrapure (5×10<sup>-3</sup> mol. L<sup>-1</sup>) et nous avons surveillé la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avant et pendant l'irradiation durant une heure. La concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formée au contact du perborate avec l'eau a été déterminée (9,56×10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup>) par la méthode mentionnée dans le chapitre précédent :



L'hydrolyse du perborate au contact de l'eau produit du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et du métaborate de sodium (NaBO<sub>2</sub>) (réaction III.30). Dans les solutions aqueuses alcalines, le NaBO<sub>2</sub> réagit avec l'eau et forme de l'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) comme indiqué dans la réaction (III.31). La combinaison des réactions (III.30) et (III.31) donne la réaction (III.32). Pour savoir si H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est le seul responsable de cette photodégradation, nous avons réalisé une étude de la photodégradation de chaque colorant dans les mêmes conditions générées par le perborate ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 9,5×10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup> et pH = 9,67). Comme il apparaît sur la **Figure III. 19**, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> généré est responsable de 62% de la décoloration du MeO alors que la décoloration du RA14 est améliorée de 72 % à 100 % durant 30 min d'irradiation, donc d'autres espèces ont également participé à la photodégradation de ce polluant organique dans le système perborate/UV<sub>254 nm</sub>.

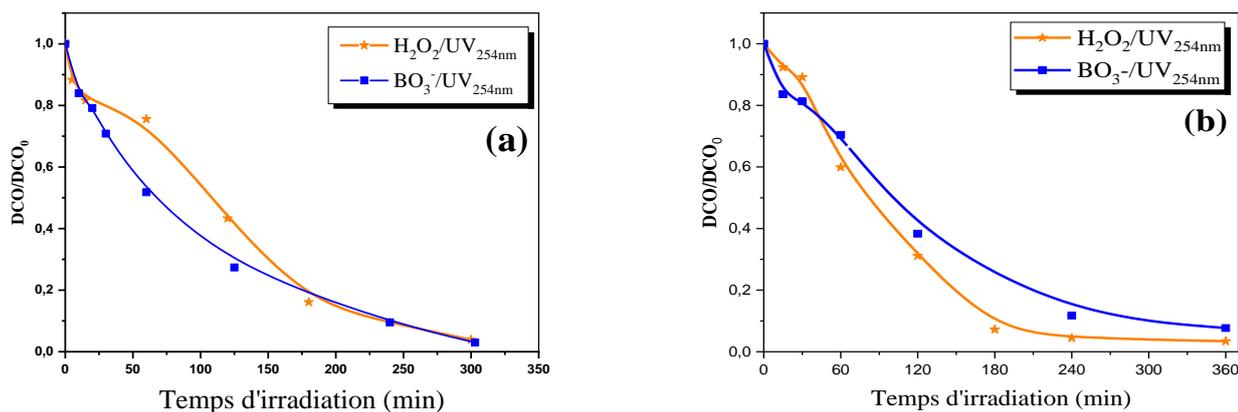


**Figure III. 19 :** Cinétiques de décoloration du MeO et du RA14 par le système  $\text{BO}_3^-/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  à pH naturel et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  dans le même pH ( $\approx 9,7$ ). (a) MeO, (b) RA14;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[\text{BO}_3^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,5 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ .

Pour comparer la dégradation des deux substrats par les deux procédés  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  et  $\text{BO}_3^-/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ , nous avons suivi la minéralisation de ce colorant azoïque. Nous avons étudié l'évolution de la DCO en fonction du temps lors du traitement à pH naturel, et en présence de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sous irradiation UV à 254 nm, comme le montre la **Figure III. 20**.

D'après les résultats obtenus, le système  $\text{BO}_3^-/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  est plus efficace au départ, tandis que les deux processus atteignent la même vitesse de minéralisation de la solution aqueuse contenant du MeO après 300 min d'irradiation, alors que la minéralisation du RA14 est peu efficace par le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  par rapport à l'autre système. Ainsi, la minéralisation des deux colorants diminue durant le temps d'irradiation pour le système (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) mais d'une façon plus lente par rapport au temps de leur décoloration ce qui est expliqué par la transformation du colorant à des produits intermédiaires. Donc la minéralisation nécessite un temps plus long. Le système UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  à 254 nm est efficace pour la dégradation complète du MeO dans le traitement des eaux usées.

Sindelar et al. ont comparé l'efficacité des systèmes UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/Percarbonate, et UV/Perborate pour la réduction de la matière organique naturelle et de la minéralisation à partir des sources d'eau alternatives, ils obtiennent que les trois oxydants se comportent statistiquement de la même manière pour l'élimination des polluants en présence des UV $_{254 \text{ nm}}$ . Mais pour la réduction de la DCO,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  est le meilleur oxydant chimique, suivi du Perborate/ $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  et Percarbonate/ $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  [5]

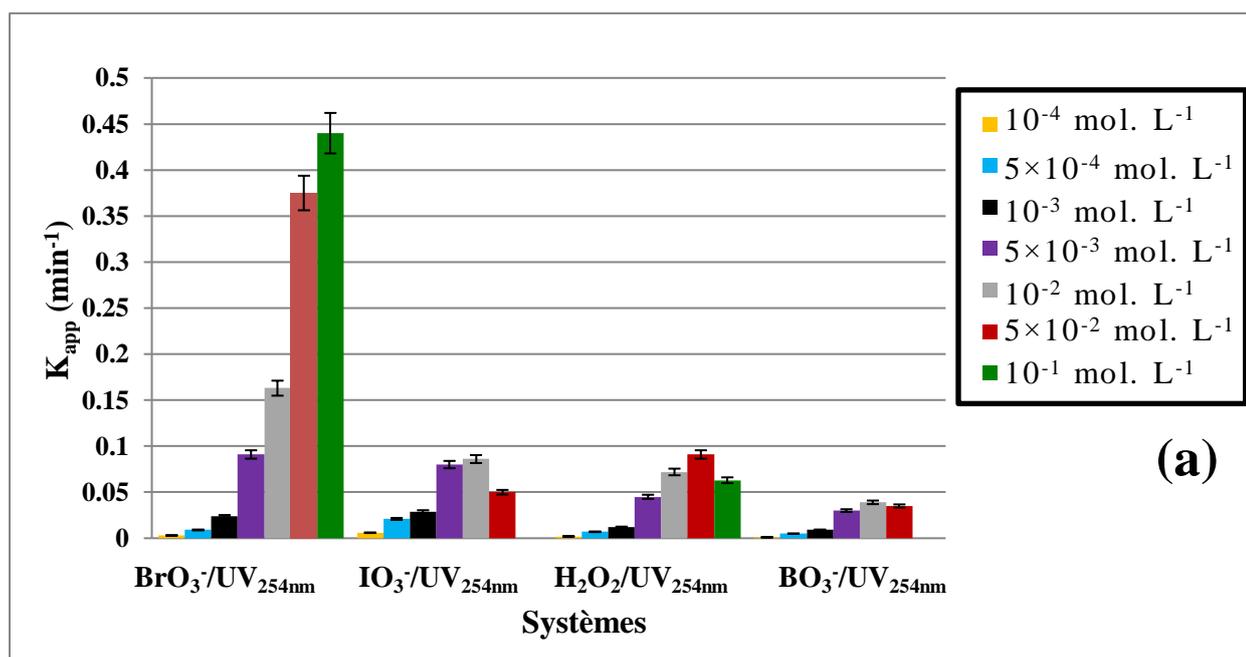


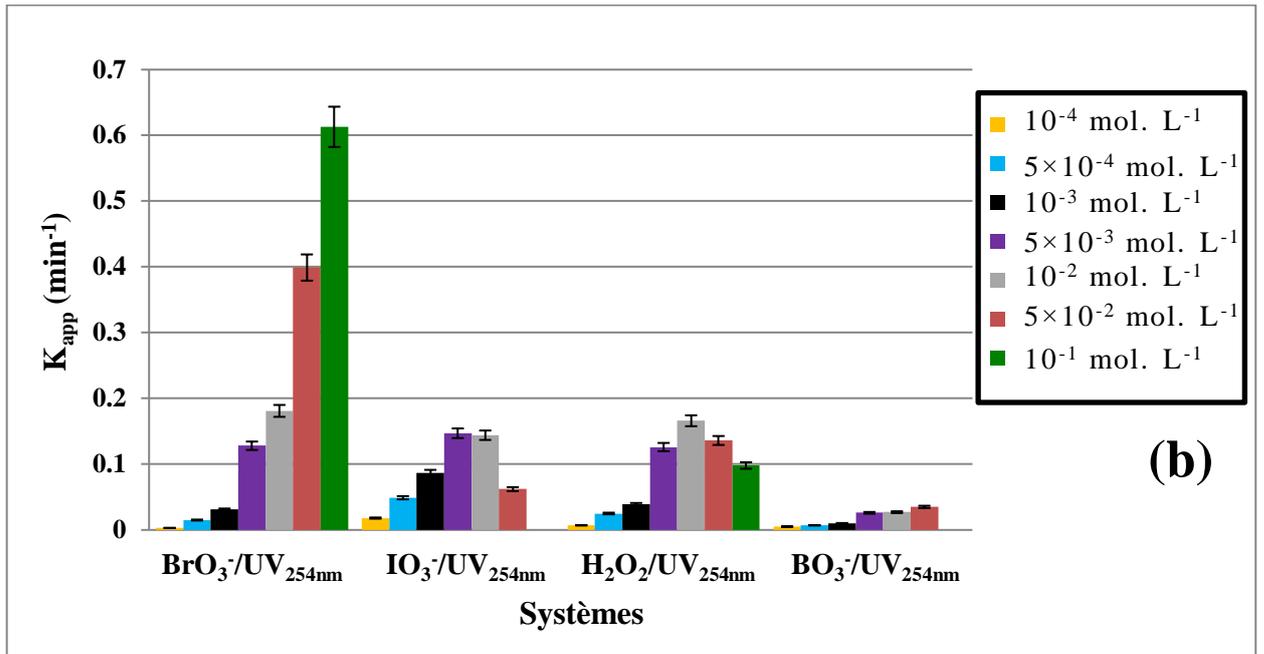
**Figure III. 20 :** Cinétiques de minéralisation du MeO et du RA14 par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub> et BO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254 nm</sub> avec le temps d'irradiation. (a) MeO, (b) RA14 ; [Colorant]<sub>0</sub> = 6 × 10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup>, [Oxydant] = 5 × 10<sup>-3</sup> mol. L<sup>-1</sup>.

### III.3.3. Comparaison de l'efficacité des procédés étudiés vis-à-vis les deux colorants :

Afin de tester l'efficacité en terme de cinétique de certains procédés d'oxydation avancée en phase homogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/UV, BO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV) pour l'élimination des deux colorants azoïques (MeO et RA14) de l'eau à 254 nm une étude comparative dans les mêmes conditions a été réalisée.

Les histogrammes suivants comparent l'efficacité des différents processus étudiés avec différentes concentrations en oxydants. Il a été clairement observé à partir de la **Figure III. 21** que le procédé BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254 nm</sub> est le plus efficace et le plus rapide par rapport aux autres systèmes, nous avons sélectionné la concentration [OX] = 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> pour comparer l'efficacité des processus XO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254nm</sub>.

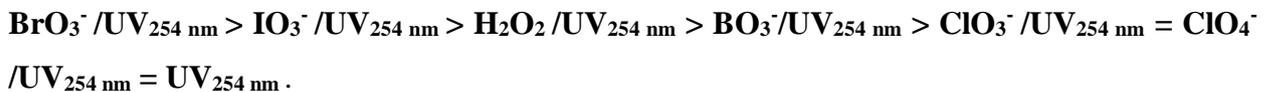




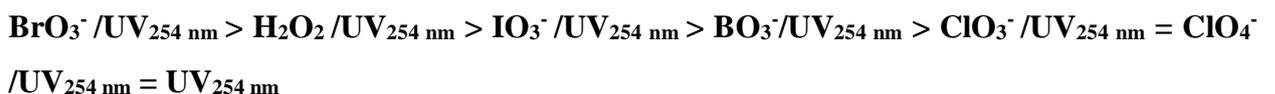
**Figure III. 21 :** Etude comparative de la cinétique de décomposition du MeO et du RA14 par différentes concentrations en oxydants. (a) MeO, (b) RA14,  $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $pH = \text{naturel}$ ,  $T = 20 \pm 1 \text{ C}^\circ$ .

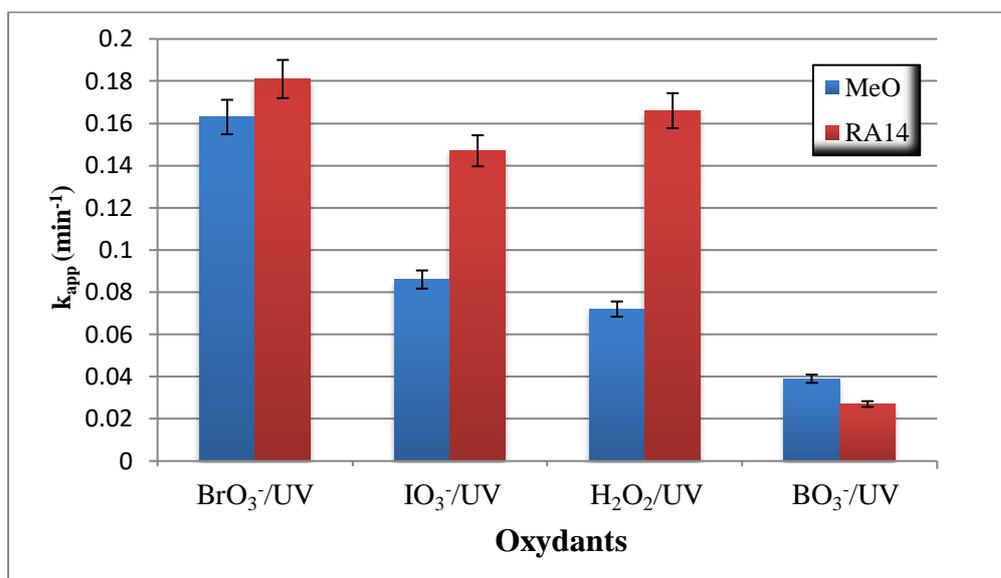
Dans les conditions de nos expériences, la comparaison de performances des différents procédés à une concentration de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  en oxydant semble favoriser le procédé  $\text{BrO}_3^-/\text{UV}$  pour la dégradation du MeO et le procédé  $\text{IO}_3^-/\text{UV}$  pour la dégradation du RA14. Alors qu'à une concentration de  $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  la dégradation des deux colorants favorise le procédé  $\text{BrO}_3^-/\text{UV}$ .

Les cinétiques de la photodégradation du MeO et du RA14, en utilisant chacun des oxydants à une concentration de  $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  (**Figure III. 22**), ont montré que les plus grandes constantes cinétiques ont été atteintes par le procédé  $\text{BrO}_3^-/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  ( $k_{\text{app}} = 0,163 \text{ min}^{-1}$  et  $0,181 \text{ min}^{-1}$  pour le MeO et le RA14 respectivement). En présence de cette concentration en oxydant, les résultats ont montré que l'efficacité pour dégrader le MeO suit l'ordre :



Tandis que la dégradation du RA14 est dans l'ordre :





**Figure III. 22 :** Constantes apparentes de la photodégradation du MeO et du RA14 par différents systèmes.  $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[oxydant] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ ;  $pH = \text{naturel}$ ,  $T = 20 \pm 1 \text{ C}^\circ$ .

Ces résultats n'ont aucun rapport avec l'absorption de ces ions (**Figure III. 6**). Les valeurs des constantes apparentes et des coefficients de corrélation pour les deux colorants sont présentés dans le **Tableau III.7**.

**Tableau III. 7 :** Constantes de vitesse (k) et coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour la dégradation des deux substrats dans  $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  d'oxydant dans les différents systèmes.

Système	MeO		RA14	
	$K \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$K \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV <sub>254 nm</sub>	163 ± 8,15	0,998	181 ± 9,05	0,991
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV <sub>254 nm</sub>	86 ± 4,30	0,993	147 ± 7,35	0,9964
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV <sub>254 nm</sub>	72 ± 3,60	0,996	166 ± 8,3	0,996
BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /UV <sub>254 nm</sub>	39 ± 1,95	0,999	27 ± 1,35	0,996

Des travaux antérieurs ont montré des résultats différents où Yu et al. (2010) ont trouvé que la dégradation du Reactive Black 5 suivait l'ordre : UV<sub>254 nm</sub>/NaIO<sub>4</sub> > UV<sub>254 nm</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> > UV<sub>254 nm</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV<sub>254 nm</sub>/NaBrO<sub>3</sub> > UV<sub>254 nm</sub> [24]. De plus, Ravichandran et al. (2007) ont trouvé la photodéfluoridation de l'acide pentafluorobenzoïque selon l'ordre : UV<sub>254nm</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> > UV<sub>254nm</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV<sub>254nm</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > UV<sub>254nm</sub>/BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> [25]. Comme indiqué dans une autre étude dans laquelle la dégradation de quatre composés sulfonamides antimicrobiens a été étudiée dans divers systèmes UV/oxydants (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaBrO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et ils ont constaté que la capacité des oxydants dépend de la structure moléculaire du polluant [20].

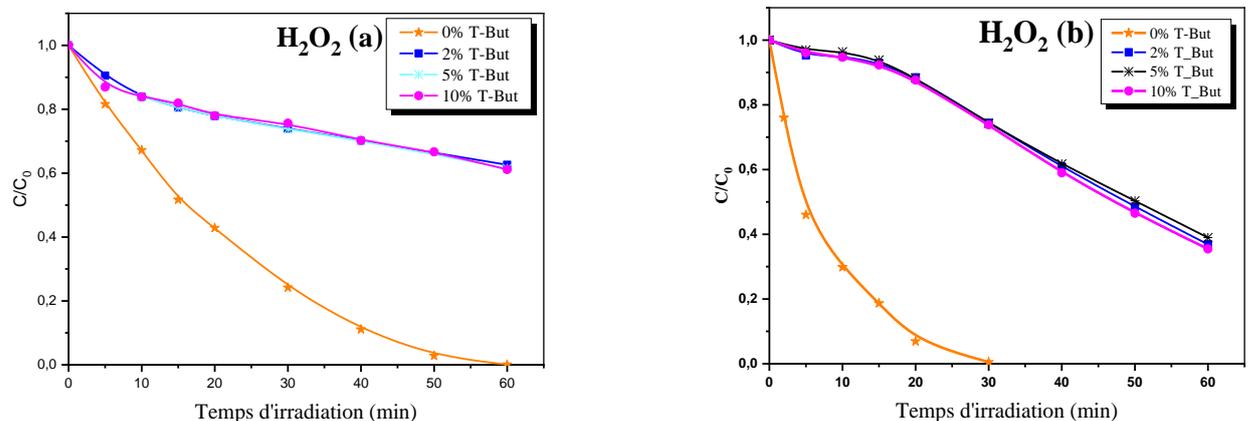
### III.3.4. Effet du ter-butanol sur les différents systèmes étudiés

Dans le but de déterminer le taux de participation des radicaux hydroxyle à la phototransformation du MeO par chaque procédé Oxydant/UV<sub>254 nm</sub>, le ter-butanol (T-but) a été ajouté comme piège à ces radicaux.

Une série d'expériences a été réalisée en variant la quantité du ter-butanol de 2 % à 10 %. Les expériences ont été effectuées en utilisant une concentration initiale en colorant de  $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> et une concentration en Oxydant de  $5 \times 10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup> dans les mêmes conditions opératoires précédentes.

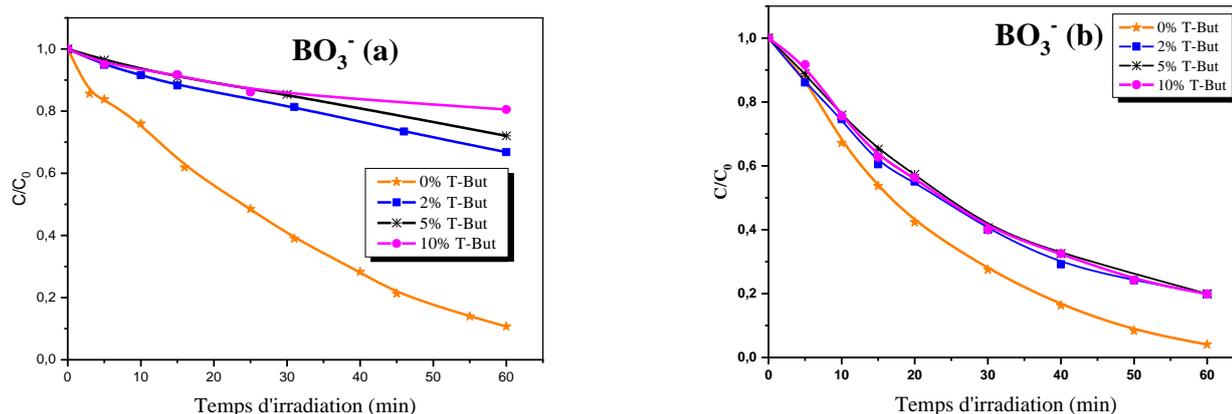
#### III.3.4.1 Procédés H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub> et BO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254 nm</sub>

L'ajout du ter-butanol au système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub> a changé le taux de la phototransformation du MeO de 100 % à 40 % durant une heure d'irradiation et du RA14 de 100 % à 26% durant 30 min d'irradiation (**Figure III. 23**), cette inhibition partielle montre que les radicaux hydroxyle sont responsables de 60% et 74 % de la dégradation du MeO et RA14 respectivement dans ce système. Cela indique qu'un autre mécanisme opère simultanément avec celui faisant intervenir les radicaux <sup>•</sup>OH. Le même résultat a été trouvé par Fassi et al. (2012) quand ils ont étudié l'inhibition de la dégradation du Vert de bromocrésol par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub> à l'aide de ter-butanol [26].



**Figure III. 23 :** Influence de l'ajout du ter-butanol sur la photodegradation du MeO et du RA14 par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub>. (a) MeO, (b) RA14; [Colorant]<sub>0</sub> =  $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] =  $5 \times 10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>, pH = naturel.

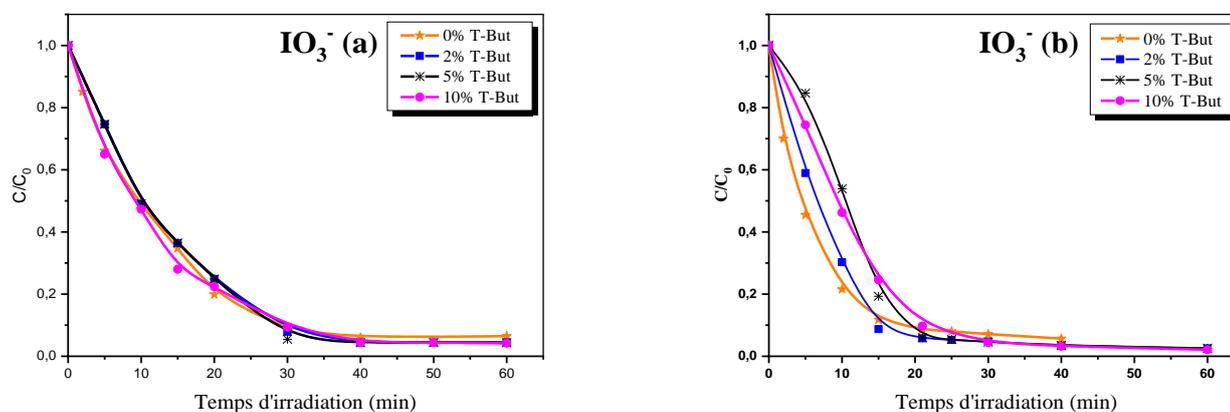
Une étude similaire de la dégradation par le système BO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254 nm</sub> a été réalisée. Comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formé est responsable de la photodécoloration du MeO et du RA14, le ter-butanol inhibe partiellement la réaction de la photooxydation (**Figure III. 24**), comme nous l'avons constaté avec le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub>.



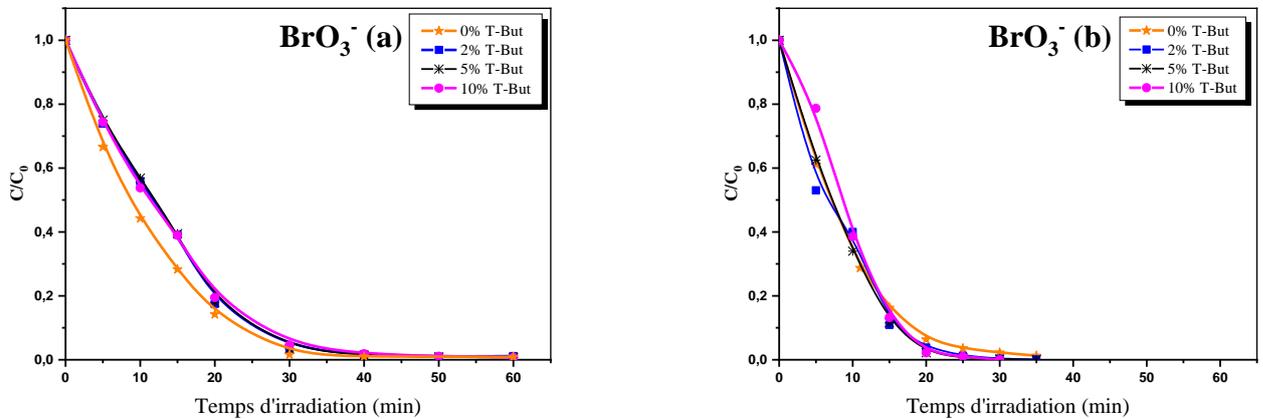
**Figure III. 24 :** Effet du ter-butanol sur la photooxydation du MeO et du RA14 par le système  $BO_3^-/UV_{254\text{ nm}}$ . (a) MeO, (b) RA14;  $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[BO_3^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $pH = \text{naturel}$ .

### III.3.4.2 Procédés $IO_3^-/UV_{254\text{ nm}}$ et $BrO_3^-/UV_{254\text{ nm}}$

L'ajout du ter-butanol dans ces deux cas ( $IO_3^-/UV_{254\text{ nm}}$  et  $BrO_3^-/UV_{254\text{ nm}}$ ) ne présente aucun effet significatif sur la photodécoloration des deux polluants étudiés (**Figure III. 25** et **Figure III. 26**). Selon barate et al. (1972) et Amichai et Treinin (1970), le méthanol qui est un bon piègeur de radicaux hydroxyle, n'a aucun effet sur les radicaux  $IO_2^\cdot$ , alors qu'il conduit à l'inhibition de 70% à une inhibition complète des radicaux  $IO_3^\cdot$  [16-18]. Aussi, ce résultat est en accord avec celui obtenu par Haddad et al. qui ont trouvé que les radicaux  $HO^\cdot$  et  $IO_3^\cdot$  ont un effet mineur sur la dégradation du vert lumière SF jaunâtre, ils proposent que peut-être les radicaux  $IO_2^\cdot$  et  $IO^\cdot$  sont les responsables pour la dégradation de ce colorant dans le procédé UV/ $IO_3^-$  [17]. Concernant le système  $BrO_3^-/UV_{254\text{ nm}}$ , les radicaux  $HO^\cdot$  formés lors de la photolyse  $BrO_3^-$  réagissent rapidement avec les ions  $BrO_3^-$  pour former des radicaux  $BrO_3^\cdot$  (Eq III.25).



**Figure III. 25 :** Effet du ter-butanol sur la photooxydation du MeO et du RA14 par le système  $IO_3^-/UV_{254\text{ nm}}$ . (a) MeO, (b) RA14;  $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[IO_3^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $pH = \text{naturel}$ .



**Figure III. 26 :** Effet du ter-butanol sur la photooxydation du MeO et du RA14 par le système  $BrO_3^-/UV_{254\text{ nm}}$ . (a) MeO, (b) RA14;  $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[BrO_3^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $pH = \text{naturel}$ .

### III.3.5. Effet de sels sur la photooxydation de MeO et de RA14 par les procédés Oxydant/UV

Etant donné que les effluents industriels contenant des colorants sont chargés en sels, A travers cette étude, on va essayer d'étudier l'impact éventuel des ions inorganiques, fréquemment présents dans les eaux industrielles ou les eaux salées (ions  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  et  $NO_3^-$ ), sur l'efficacité de la photodisparition du MeO et du RA14 par le procédé  $H_2O_2/UV_{254\text{ nm}}$ .

Pour évaluer l'influence de la présence des anions dans le milieu, un mélange MeO/ $H_2O_2$  et RA14/ $H_2O_2$  a été irradié en présence des sels inorganiques (les chlorures, les sulfates, les nitrates et les bicarbonates).

L'effet de différents sels sur la décoloration du MeO et du RA14 par les différents procédés étudiés, a été examiné pour une concentration initiale en colorant de  $5 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$  en présence de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  en oxydant à  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , en faisant varier la concentration de chaque sel de  $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$  à  $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ .

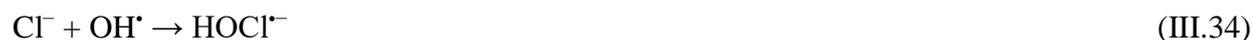
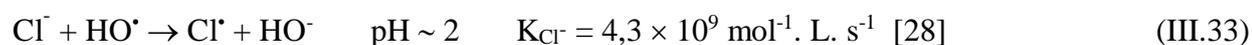
#### III.3.5.1 Influence de l'ajout des ions $Cl^-$

Les ions chlorures sont généralement présents dans les eaux usées à forte concentration et particulièrement les rejets de l'industrie textile. Cette étude montre l'effet de l'addition des ions chlorure à différentes concentrations (sous forme NaCl) sur la photodécomposition des deux colorants étudiés en présence des oxydants.

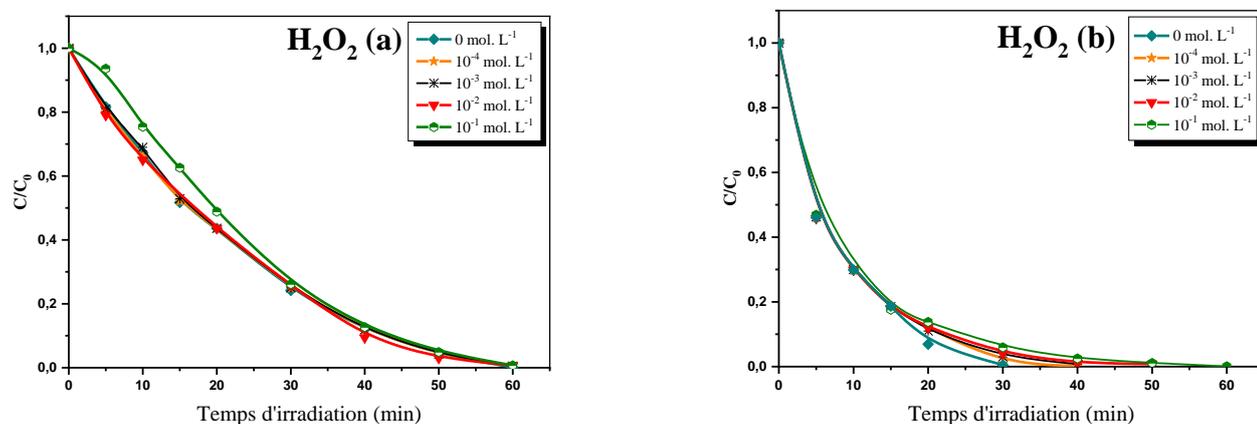
Les cinétiques de dégradation par les différents systèmes Oxydant/UV<sub>254nm</sub> en absence et en présence de NaCl sont présentées sur la **Figure III. 27**. D'après cette figure, l'ajout des ions chlorure n'a aucune influence sur la photooxydation des deux colorants par ces procédés quelle que soit leurs concentrations dans la solution, donc la vitesse de la dégradation n'est pas affectée en augmentant la concentration en sel, sauf une légère diminution de la capacité d'élimination du MeO a été observée pour la concentration très élevée en NaCl en présence de l'iodate et une inhibition quasi-totale du même colorant en présence des ions borate (où l'élimination a diminué sensiblement de 89% à 47%, 45%, 45% et 19 % en présence de 10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup>, 10<sup>-3</sup> mol. L<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> et 10<sup>-1</sup> mol. L<sup>-1</sup> de NaCl, respectivement).

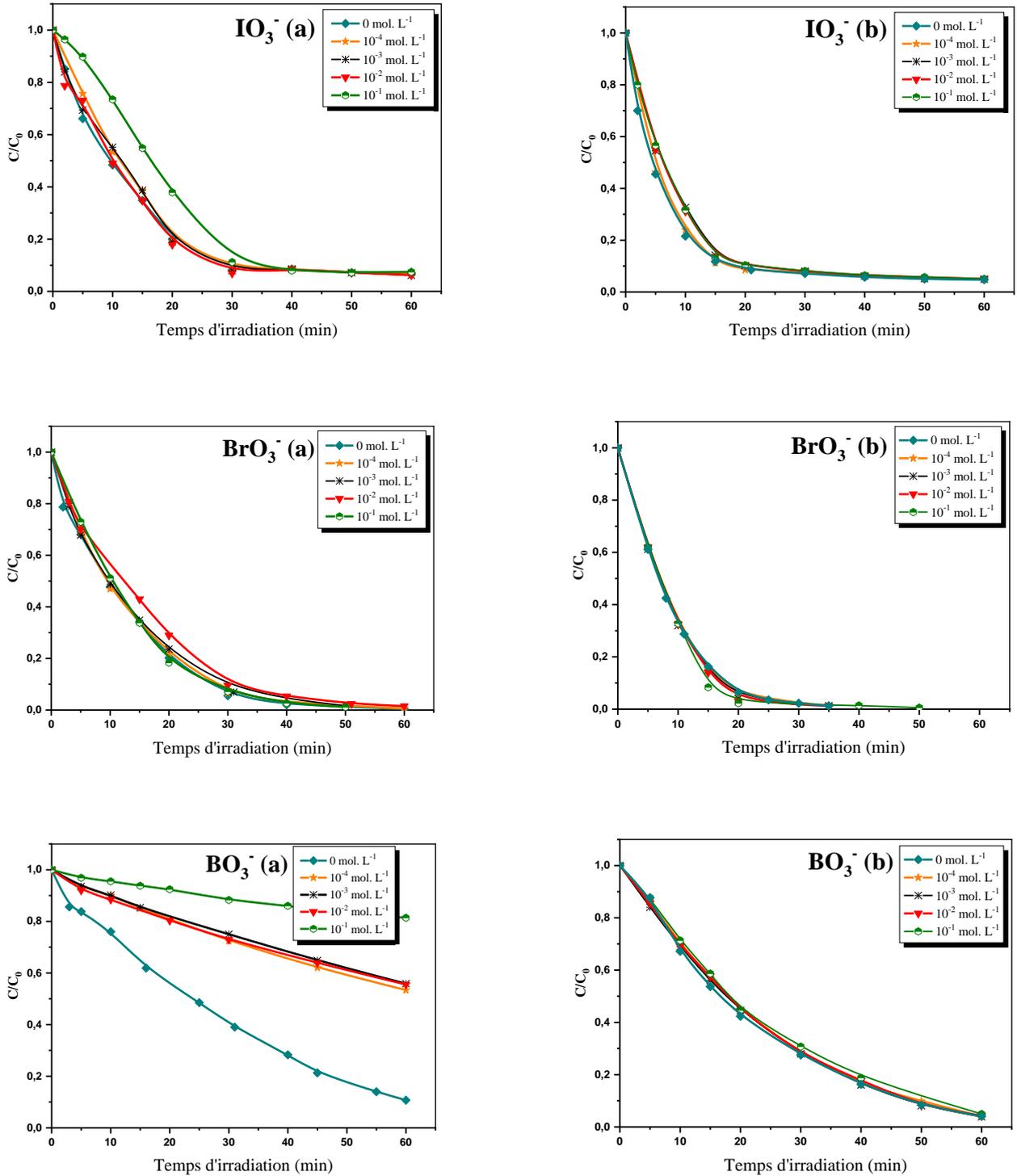
L'anion Cl<sup>-</sup> est capable de réagir avec le radical hydroxyle conduisant à la formation d'un radical inorganique (réactions III.33 et III.34). Ces radicaux inorganiques montrent une réactivité beaucoup plus faible que •OH et ne participent pas à la dégradation du colorant. Il y a aussi une concurrence drastique entre le colorant et les anions vis-à-vis de •OH [27].

Le fait que les ions Chlorure ne modifient pas les autres processus d'oxydation des deux colorants en présence d'oxydant, confirmait d'une part que les radicaux responsables de la dégradation étaient non réactifs vis-à-vis des ions Cl<sup>-</sup> et, d'autre part, que les deux colorants n'ont pas le même comportement en présence de ce sel.



Amel Haddad et al. (2019) ont testé l'influence de l'addition de chlorure de sodium sur la dégradation de « vert lumière SF jaunâtre » (C<sub>0</sub> = 10 mg. L<sup>-1</sup> ; T = 25±1°C) par la technique UV<sub>254nm</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Les résultats indiquaient que la présence de ces ions n'affecte pas significativement la dégradation de ce colorant [17].





**Figure III. 27 :** Effet de l'ajout de  $\text{NaCl}$  sur la dégradation du MeO et du RA14 par les différents procédés Oxydant/UV. (a) MeO, (b) RA14 ;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[\text{Oxydant}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  à pH naturel et  $T = 20 \pm 1 \text{ C}^\circ$ .

### III.3.5.2 Influence de l'ajout des ions $\text{NO}_3^-$

Dans cette étude, l'influence de l'ajout de différentes concentrations en ions nitrate sur la dégradation du MeO et du RA14 à chaque procédé étudié (oxydant/UV) est examinée et

comparée à celle réalisée seulement dans l'eau ultra-pure pour une concentration initiale en colorant de  $5 \times 10^{-6}$  mol. L<sup>-1</sup> en présence de  $3 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> d'oxydant à pH naturel et à  $20 \pm 1$  °C. La dégradation des substrats en présence de nitrates ( $10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup> à  $10^{-1}$  mol. L<sup>-1</sup>) est présentée sur la **Figure III. 28**.

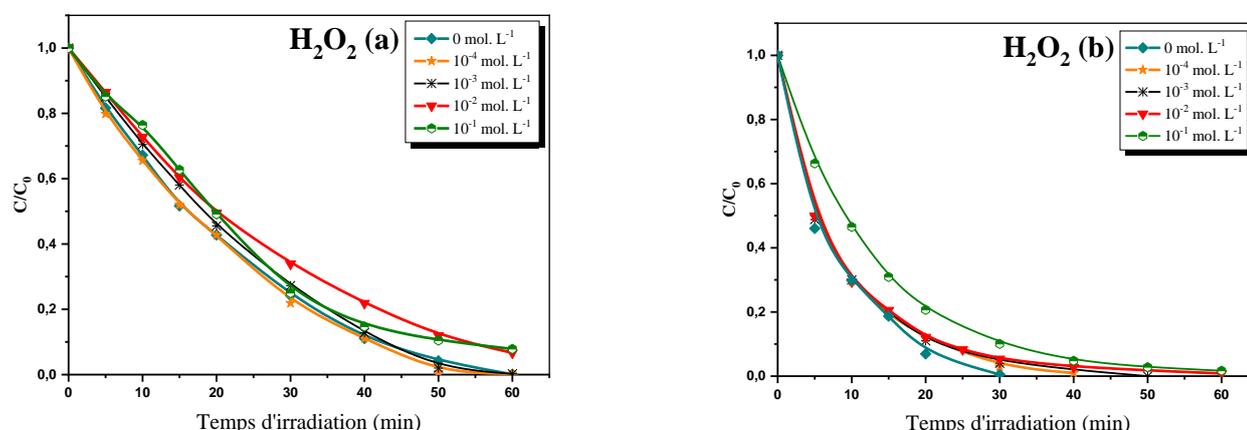
Les nitrates à forte concentration  $10^{-1}$  mol. L<sup>-1</sup> ont pratiquement un léger effet réducteur dans presque toutes les cinétiques de dégradation, alors que la dégradation du MeO par le système IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV et BO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV sont les plus affectés. Par contre, la présence de ces ions dans le milieu ne change pas les cinétiques de décoloration du RA14 en présence de l'iodate et du bromate. Ce résultat montre que ces deux derniers procédés sont très prometteurs pour la dégradation des effluents contaminés par ce colorant.

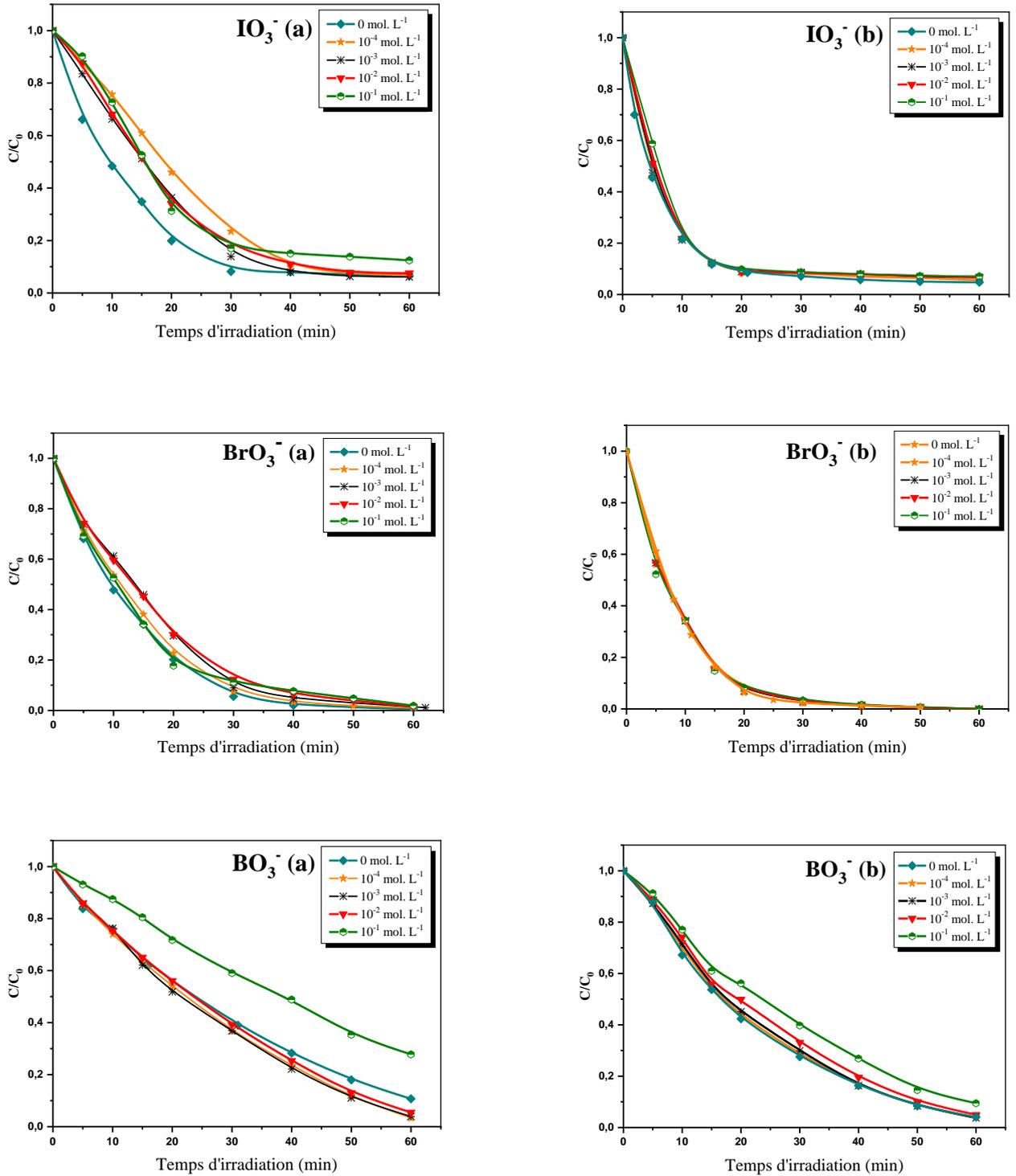
L'abaissement du taux de la photooxydation peut être attribué à une légère concurrence sur l'absorption de la lumière UV. Aussi, les ions nitrate peuvent réagir avec les radicaux hydroxyle selon la réaction (III.35) produisant le radical NO<sub>3</sub><sup>•</sup> qui est moins réactif que les HO<sup>•</sup>.



Ainsi, la plupart de ces procédés pourrait être efficaces pour la dégradation des deux colorants étudiés dans l'eau naturelle contenant ce sel.

Amel Haddad et al. (2019) ont étudié l'effet de l'ajout de nitrate de potassium sur la dégradation de vert lumière SF jaunâtre par la technique UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ils ont trouvé que la dégradation est significativement inhibée par l'ajout de 1 mol. L<sup>-1</sup> du nitrate de potassium. Par contre, pour les faibles concentrations en nitrate (de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  mol. L<sup>-1</sup>), l'effet sur la dégradation du colorant n'est pas très remarquable [17].



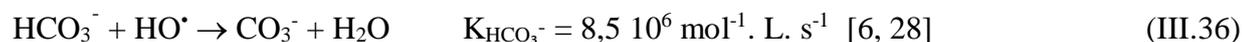


**Figure III. 28 :** Effet de l'ajout de  $\text{NaNO}_3$  sur la dégradation du MeO et du RA14 par les différents procédés Oxydant/UV, (a) MeO, (b) RA14 ;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[\text{Oxydant}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  à pH naturel et à  $T = 20 \pm 1 \text{ C}^\circ$ .

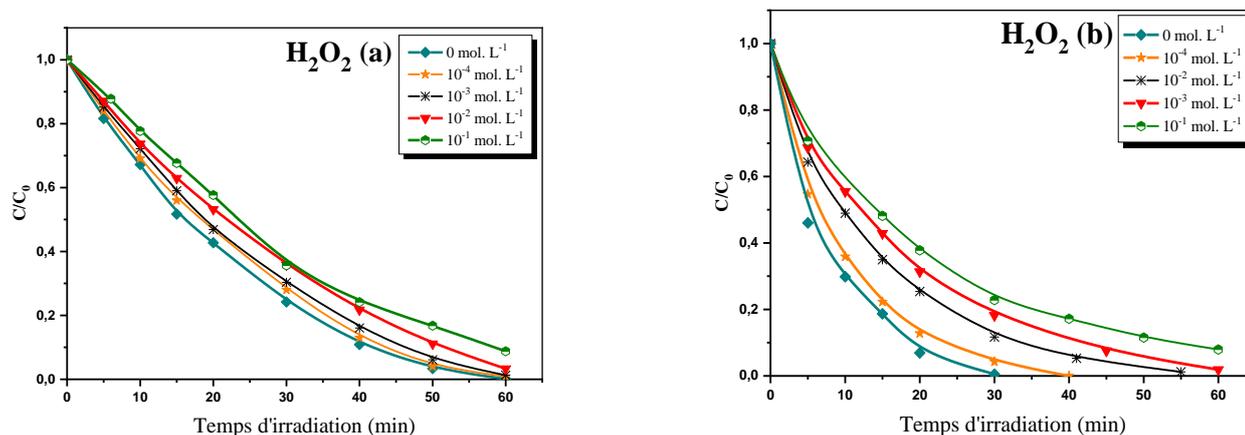
### III.3.5.3 Influence de l'ajout des ions $\text{HCO}_3^-$

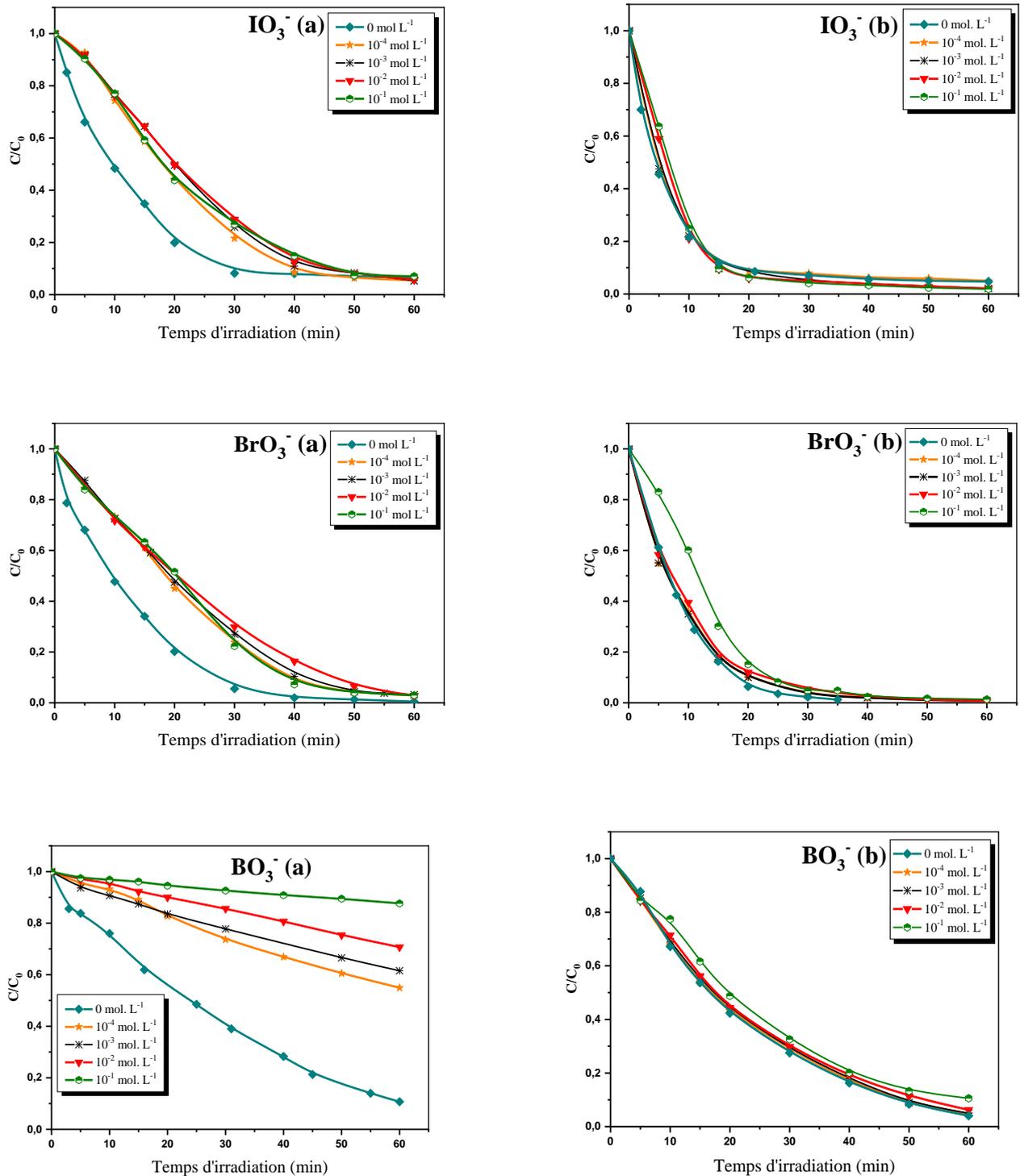
L'effet de l'addition de diverses concentrations en  $\text{NaHCO}_3$  sur l'oxydation photochimique des deux substrats ( $6 \times 10^{-5}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ ) en solution aqueuse a été examiné dans les mêmes conditions opératoires précédentes.

La **Figure III. 29** décrit l'effet de la concentration en  $\text{HCO}_3^-$  ( $10^{-4}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  –  $10^{-1}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ ) sur l'efficacité des techniques Oxydants/ $\text{UV}_{254\text{nm}}$ . Cette figure montre que la photooxydation de ces colorants se ralentit dans l'eau qui contient les ions bicarbonate pour la plupart des procédés étudiés, tandis qu'aucun impact n'a été observé pour l'élimination du RA14 par l'iodate/ $\text{UV}_{254\text{nm}}$ , aussi un effet non significatif sur la dégradation du même colorant par le procédé  $\text{BrO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$  et le procédé  $\text{BO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$ . Par contre, ce dernier procédé subit une inhibition quasi-totale de la dégradation du MeO.



La diminution de la dégradation est due à la formation du radical carbonate  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  (réaction III.37), qui réagit plus lentement par rapport au radical hydroxyle avec les composés organiques [27, 30].





**Figure III. 29 :** Effet de l'ajout de  $\text{NaHCO}_3$  sur la dégradation du MeO et du RA14 par les différents procédés Oxydant/UV, (a) MeO, (b) RA14 ;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[\text{Oxydant}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  à pH naturel et à  $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

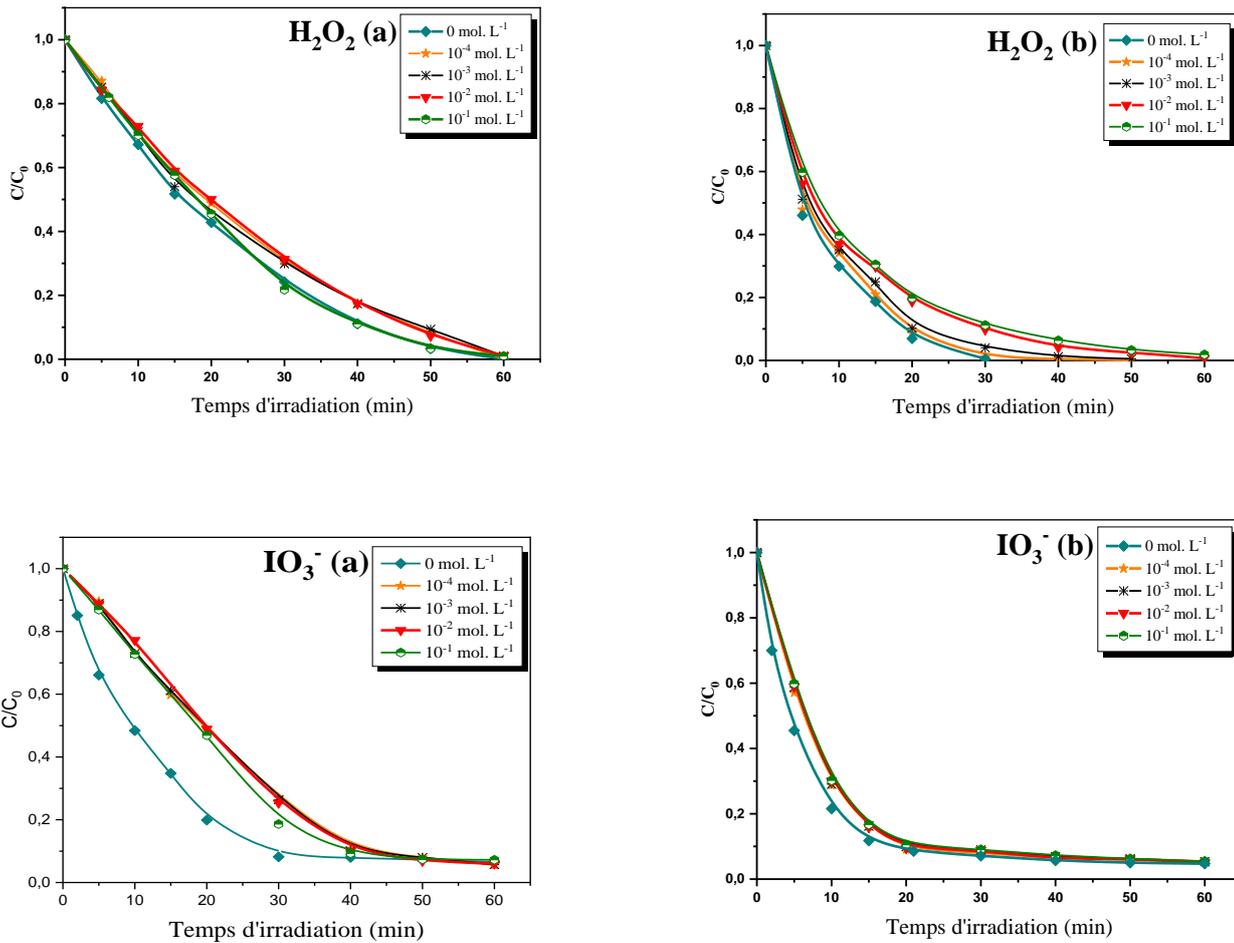
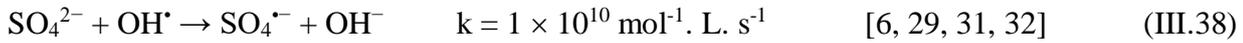
### III.3.5.4 Influence de l'ajout des ions $\text{SO}_4^{2-}$

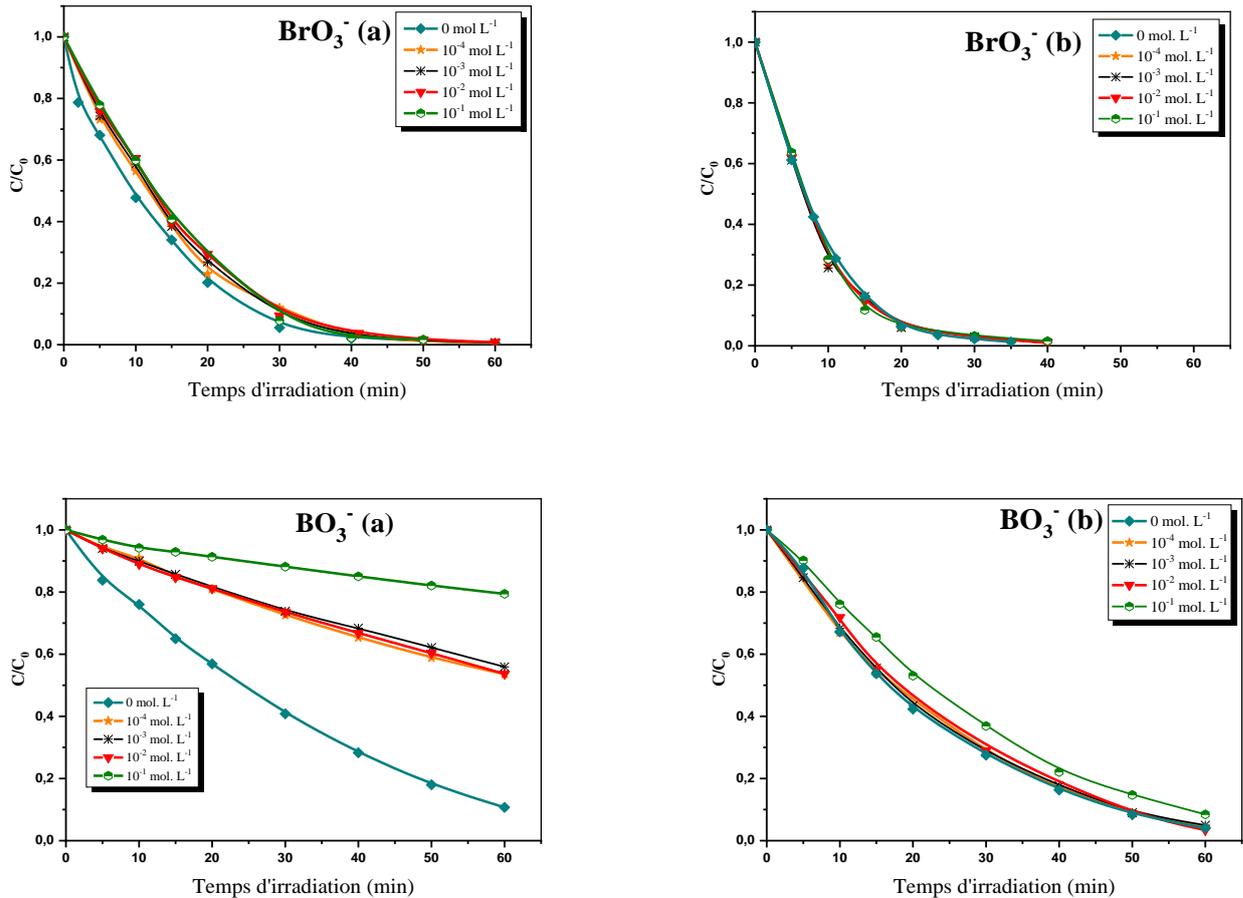
L'influence de l'addition de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$  à  $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ ) sur la photodégradation du MeO et du RA14 par le système Oxydant/UV<sub>254nm</sub> en solution aqueuse est examinée en utilisant une

concentration en colorant de  $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure III. 30**.

En effet, un effet inhibiteur significatif apparait sur la dégradation du MeO en présence de l'iodate et du borate, où les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ont également réduit le taux d'élimination du MeO par le procédé IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV de 80 % à 51% durant 20 min d'irradiation quelles que soit leur concentration et de 89 % à environ 45 % pour les concentrations de 10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup> à 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> et à 20% pour la concentration la plus élevée en ions (10<sup>-1</sup> mol. L<sup>-1</sup>) dans le cas de BO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV.

Une étude de Haddad et al. (2019) a montré que l'ajout de faibles concentrations en sulfate de sodium (de 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup>) n'a aucun effet notable sur l'efficacité de dégradation du «Vert lumière SF jaunatre » (C<sub>0</sub> = 10 mg. L<sup>-1</sup> ; T = 25±1°C) par le procédé UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Par contre, sa dégradation est affectée en présence de 0.1 mol. L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [17].





**Figure III. 30 :** Effet de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur la dégradation du MeO et du RA14 par les différents procédés Oxydant/UV, (a) MeO, (b) RA14 ;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[\text{Oxydant}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  à pH naturel et à  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

### III.4. Conclusion

Cette étude examine l'efficacité de la photodégradation du MeO et du RA14 ( $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ) par différents systèmes de photooxydation homogènes. Une étude comparative dans les mêmes conditions et avec différentes concentrations d'oxydants a été réalisée.

- Dans nos conditions, les deux substrats n'étaient pas dégradables par la photolyse directe à pH naturel et basique. Alors que le couplage des oxydants avec UV, tel que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  et  $\text{BO}_3^-$  a amélioré l'élimination des deux colorants étudiés.
- Les espèces radicalaires produites par le système  $\text{BrO}_3^-/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  se sont avérées plus efficaces que les autres oxydants pour l'élimination de chaque colorant.
- Les ions chlorate et perchlorate sous irradiation  $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  ne peuvent pas décolorer le MeO et le RA14 car ils n'absorbent pas à cette longueur d'onde.
- Les cinétiques de dégradation du MeO et du RA14 peuvent être représentées par une cinétique de pseudo-premier ordre en présence de  $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  d'oxydants et l'ordre d'efficacité pour le MeO était :

$\text{BrO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}} > \text{IO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}} > \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}_{254 \text{ nm}} > \text{BO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}} > \text{ClO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}} = \text{ClO}_4^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}} = \text{UV}_{254 \text{ nm}}$

Et celui pour le RA14 était :

$\text{BrO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}} > \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}_{254 \text{ nm}} > \text{IO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}} > \text{BO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}} > \text{ClO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}} = \text{ClO}_4^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}} = \text{UV}_{254 \text{ nm}}$

- La concentration optimale en oxydant a été trouvée à  $10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup> sauf pour le système  $\text{BrO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$  qui reste fonction de la concentration en  $\text{BrO}_3^-$ .

- Une solution de  $5 \times 10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup> de perborate produit  $9,5 \times 10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dans ce contexte, une étude comparative entre la photolyse de chaque colorant en présence de  $5 \times 10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup> de perborate et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $9,5 \times 10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup> à pH basique  $\approx 9.6$ ) a été réalisée, et nous avons constaté que dans ce système, non seulement le  $\text{H}_2\text{O}_2$  généré responsable de la photodécoloration du MeO, mais peut être l'acide borique joue également un rôle.

- Le procédé  $\text{BO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$  était plus efficace que  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$  pour la minéralisation du MeO qui est suivie par la DCO. Après irradiation pendant 5 heures, un degré élevé de minéralisation a été obtenu pour les procédés  $\text{BO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$  (97%). Alors que la minéralisation du RA14 est un peu plus rapide en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (77%) qu'en présence de  $\text{BO}_3^-$  durant 180 min.

- Pour les deux procédés ( $\text{IO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$  et  $\text{BrO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$ ), l'ajout de ter-butanol n'a pas ou a peu affecté la dégradation des deux colorants car les  $\bullet\text{OH}$  ne sont pas les radicaux responsables de la dégradation, alors que les procédés  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$  et  $\text{BO}_3^- / \text{UV}_{254 \text{ nm}}$  sont partiellement inhibés, ce qui s'explique par la participation des radicaux hydroxyle à la décoloration.

- Les effets de divers sels ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) sur la dégradation du MeO et du RA14 par les différents procédés étudiés (Oxydants/ $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ ) ont été examinés et peu d'effet a été observé.

**Références bibliographiques**

- [1] A. Mallakin, B.J. McConkey, G. Miao, B. McKibben, V. Snieckus, D.G. Dixon, B.M. Greenberg, Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: anthracene photooxidation products, *Ecotoxicology and environmental safety*, 43 (1999) 204-212.
- [2] O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical reviews*, 93 (1993) 671-698.
- [3] C. Lee, J. Yoon, Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165 (2004) 35-41.
- [4] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of anthraquinonic dye in water by photoactivated periodate, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 4100-4109.
- [5] H.R. Sindelar, M.T. Brown, T.H. Boyer, Evaluating UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/percarbonate, and UV/perborate for natural organic matter reduction from alternative water sources, *Chemosphere*, 2014, pp. 112-118.
- [6] N. Bouanimba, N. Laid, R. Zouaghi, T. Sehili, Effect of pH and inorganic salts on the photocatalytic decolorization of methyl orange in the presence of TiO<sub>2</sub> P25 and PC500, *Desalination and Water Treatment*, 53 (2015) 951-963.
- [7] S. Haji, B. Benstaali, N. Al-Bastaki, Degradation of methyl orange by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 134-139.
- [8] F. Fdil, J. Aaron, N. Oturan, A. Chaouch, M. Oturan, Photochemical degradation of chlorophenoxyalcanoic herbicides in aqueous media, *Revue des Sciences de l'Eau (France)*, (2003).
- [9] I. Nicole, Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, *Wat. Res.*, 24 (1990) 157-168.
- [10] W.F.L.M. Hoeben, Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water, Technische Universiteit Eindhoven Eindhoven2000.
- [11] A. Aleboye, Y. Moussa, H. Aleboye, Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, *Separation and Purification Technology*, 43 (2005) 143-148.
- [12] H. Christensen, K. Sehested, H. Corfitzen, Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures, *The Journal of Physical Chemistry*, 86 (1982) 1588-1590.
- [13] A. Aleboye, H. Aleboye, Y. Moussa, "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange, *Dyes and Pigments*, 57 (2003) 67-75.
- [14] H. Amin, A. Amer, A. Fecky, I. Ibrahim, Treatment of textile waste water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 42 (2008) 17-28.
- [15] Z. Zuo, Y. Katsumura, Formation of hydrated electron and BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> radical from laser photolysis of BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> aqueous solution, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94 (1998) 3577-3580.
- [16] O. Amichai, A. Treinin, Oxybromine radicals, *The Journal of Physical Chemistry*, 1970, pp. 3670-3674.
- [17] A. Haddad, S. Merouani, C. Hannachi, O. Hamdaoui, B. Hamrouni, Intensification of light green SF yellowish (LGSFY) photodegradation in water by iodate ions: Iodine radicals implication in the degradation process and impacts of water matrix components, *Science of the Total Environment*, 652 (2019) 1219-1227.
- [18] F. Barat, L. Gilles, B. Hickel, B. Lesigne, Pulsed radiolysis and flash photolysis of iodates in aqueous solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 1972, pp. 302-307.
- [19] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O<sup>-</sup> in aqueous solution, *Journal of physical and chemical reference data*, 17 (1988) 513-886.

- [20] J. Wu, C. Wu, C. Liu, W. Huang, Photodegradation of sulfonamide antimicrobial compounds (sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole and sulfathiazole) in various UV/oxidant systems, *Water Science and Technology*, 2015, pp. 412-417.
- [21] H. Eskandarloo, A. Badieli, Photocatalytic application of titania nanoparticles for degradation of organic pollutants, *Nanotechnology for optics and sensors*, (2014) 108-132.
- [22] J.L. Stauber, Toxicity of chlorate to marine microalgae, *Aquatic Toxicology*, 41 (1998) 213-227.
- [23] Z.F. Monge, Advanced oxidation of drinking water using ultraviolet light and alternative solid forms of hydrogen peroxide, 2011.
- [24] C.-H. Yu, C.-H. Wu, T.-H. Ho, P.A. Hong, Decolorization of CI Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study, *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 578-583.
- [25] L. Ravichandran, K. Selvam, M. Swaminathan, Effect of oxidants and metal ions on photodefluorination of pentafluorobenzoic acid with ZnO, *Separation and Purification Technology*, 56 (2007) 192-198.
- [26] S. Fassi, I. Bousnoubra, T. Sehili, K. Djebbar, Degradation of "Bromocresol Green" by direct UV photolysis, Acetone/UV and advanced oxidation processes (AOP's) in homogeneous solution (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV). Comparative study, *Journal of Materials and Environmental Science*, 3 (2012) 732-743.
- [27] N. Daneshvar, M. Behnajady, Y.Z. Asghar, Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Influence of operational parameters and reaction mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2007) 275-279.
- [28] K. Djebbar, T. Sehili, Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide and zinc oxide in aqueous solution, *Pesticide science*, 54 (1998) 269-276.
- [29] S. Bendjabeur, R. Zouaghi, O. Kaabeche, T. Sehili, Parameters affecting adsorption and photocatalytic degradation behavior of gentian violet under UV irradiation with several kinds of TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 15 (2017).
- [30] C. Minero, P. Pellizzari, V. Maurino, E. Pelizzetti, D. Vione, Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2008) 308-316.
- [31] C. So, M.Y. Cheng, J. Yu, P. Wong, Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 46 (2002) 905-912.
- [32] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 1-14.

# **Chapitre IV :**

## Photodégradation hétérogène



# *Partie 1 : Adsorption*



### **IV.1. Introduction**

L'adsorption d'un polluant à la surface d'un semi-conducteur constitue une étape préalable à sa photodégradation catalytique, donc elle joue un rôle déterminant dans les processus photocatalytiques [1-3].

La conception et l'étude des processus d'adsorption fournissent des données sur les constantes d'équilibre, la capacité d'adsorption et la nature d'adsorption, qui peuvent être utilisées dans les modèles cinétiques et le transfert de masse du colorant sur  $\text{TiO}_2$  [4].

Comme il est mentionné précédemment, il est d'un grand intérêt d'étudier l'adsorption des colorants sur le catalyseur  $\text{TiO}_2$ , afin de s'assurer si l'étape principale du processus photocatalytique est bien régie par ce phénomène. Le travail présenté dans cette partie sert à déterminer :

- Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre adsorption/désorption des substrats étudiés.
- Les cinétiques d'adsorption qui nous permettront de déterminer l'ordre de la cinétique de rétention des deux colorants azoïques avec  $\text{TiO}_2$  PC500 et les constantes de vitesse d'adsorption.
- Les capacités maximales d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption (modèles théoriques de Langmuir et Freundlich qui sont les modèles les plus répandus).
- L'effet de quelques paramètres opératoires (la concentration initiale du substrat, la concentration initiale d'adsorbant, le pH, la présence de diverses concentrations de différents additifs inorganiques, ce qui permettra de bien ajuster l'efficacité du catalyseur par rapport à ces paramètres.

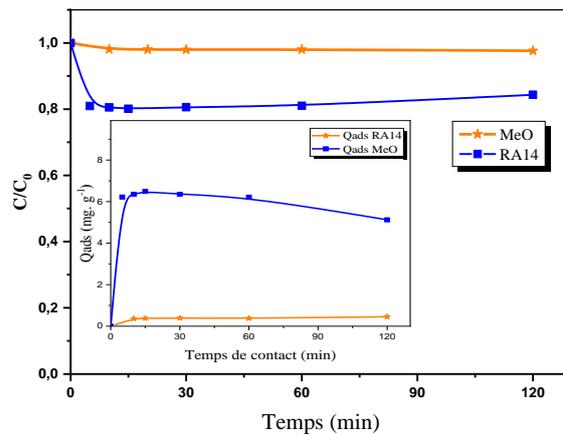
### **IV.2. Etude du temps de contact**

L'étude du phénomène d'adsorption sur la surface d'un catalyseur est une étape importante de la dégradation photocatalytique. Avant de procéder à l'étude photocatalytique de la décoloration du MeO et du RA14 par le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , il faut déterminer d'abord, la capacité d'adsorption du substrat sur  $\text{TiO}_2$  en l'absence de rayonnement UV.

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption du MeO et du RA14, qui dépend des conditions opératoires.

L'étude de certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre permet de comprendre les phénomènes à l'interface entre le  $\text{TiO}_2$  et les molécules du polluant en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption.

Les expériences réalisées à l'obscurité consistent à introduire un volume de 100 ml d'une solution du colorant ( $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>) à différentes concentrations et à pH libre dans le photoréacteur, avec une masse du TiO<sub>2</sub> en suspension à une concentration de 1 g. L<sup>-1</sup>, pendant 120 min, à une température  $T = 20 \pm 1$  °C et sous agitation continue. On a effectué des prélèvements à des intervalles de temps réguliers. L'analyse s'effectue par spectrophotomètre UV-Visible après filtration préalable des échantillons prélevés utilisant un filtre Millipore 0.45 µm. Cette analyse permettra de déterminer les concentrations résiduelles de chaque substrat au cours du temps.



**Figure IV. 1:** Influence du temps de contact sur les cinétiques d'adsorption des deux colorants sur TiO<sub>2</sub>-PC500 ( $[TiO_2] = 1,0$  g. L<sup>-1</sup>;  $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>; pH = naturel;  $T = 20 \pm 1$  °C).

Les résultats obtenus, présentés sur la **Figure IV.1**, ont montré que l'adsorption du MeO et du RA14 sur ce semi conducteur est faible, où le taux d'adsorption à l'équilibre est estimé à environ 2% et 19 % respectivement au bout de 30 minutes d'agitation.

Les résultats obtenus de la quantité adsorbée pour le MeO et le RA14 sont représentés en mg. g<sup>-1</sup> dans l'*insertion de la Figure IV.1*.

Le taux d'élimination par adsorption est calculé à partir de la formule [5] :

$$\text{Élimination du substrat \%} = ((C_0 - C_t)/C_0) \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Où :  $C_0$  est la concentration initiale du colorant en mol. L<sup>-1</sup>,

$C_t$  est la concentration de colorant au temps t en mol. L<sup>-1</sup>.

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie par la quantité de molécules adsorbée par masse de solide (adsorbant) pour une température donnée et elle peut être déterminée par la relation suivante (Equation IV.2) [6]:

$$Q_{\text{ads}} = ((C_0 - C_t) V) / m_{\text{adsorbant}} \quad (\text{IV.2})$$

$Q_{\text{ads}}$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg.  $\text{g}^{-1}$ ).

$C_0$  : concentration initiale du substrat (mg.  $\text{L}^{-1}$ ).

$C_t$  : concentration du substrat (mg.  $\text{L}^{-1}$ ) à l'instant  $t$  du processus d'adsorption.

$V$  : volume de la solution (L).

$m_{\text{adsorbant}}$  : masse d'adsorbant (g).

De nombreux paramètres affectent la quantité adsorbée, d'une part l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc.), et d'une autre part l'adsorbant (les propriétés structurales du semi-conducteur tels que la composition cristallographique, la distribution granulométrique, la porosité, surface spécifique etc.).

D'après les résultats obtenus, on constate que la quantité adsorbée du RA14 augmente rapidement avec le temps jusqu'à une valeur maximale atteinte dans les 15 premières minutes, indiquant un état d'équilibre adsorption-désorption. Cela peut être expliqué par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps.

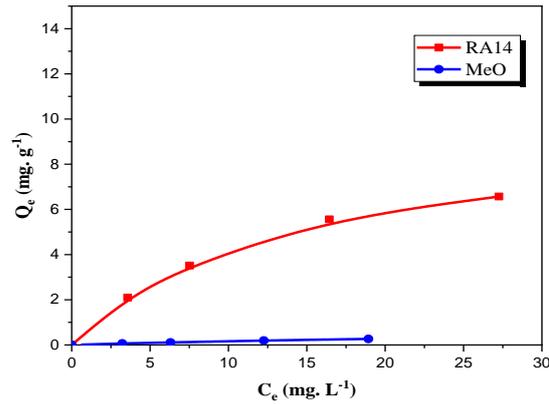
Le RA14 s'adsorbe fortement par rapport au MeO, un équilibre adsorption-désorption a été abouti après 30 min d'agitation. Cela peut être expliqué par les deux fonctions sulfonate du RA14 (deux charges négatives par molécule) qui s'adsorbe facilement sur la surface de  $\text{TiO}_2$  chargé positivement à  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , donc 30 min d'agitation est suffisante avant d'appliquer l'irradiation.

### IV.3. Classification et modélisation des isothermes d'adsorption

L'établissement d'isothermes d'adsorption à partir du temps d'équilibre, pour chaque colorant, est nécessaire pour la détermination de la quantité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption.

#### IV.3.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption est réalisée dans une gamme de concentration de  $10^{-5}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  à  $6 \times 10^{-5}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  de colorant. Les courbes de la **Figure IV. 2** montrent que la quantité adsorbée augmente progressivement lorsque la concentration d'équilibre du colorant augmente. Selon la classification de Giles et al. (1974) [7], cette isotherme est de type L.



**Figure IV. 2 :** Isothermes d'adsorption du RA14 et MeO sur TiO<sub>2</sub> PC500. ( $[TiO_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ,  $pH = \text{naturel}$ ,  $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).

L'adsorption du RA14 et de MeO sur TiO<sub>2</sub> présente un comportement similaire mais l'affinité du RA14 sur l'adsorbant est plus élevée par rapport au MeO.

### IV.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

La meilleure description du phénomène d'adsorption est obtenue avec le modèle de Langmuir qui donne un bon coefficient de corrélation pour l'adsorption du RA14. Ce résultat est en accord avec des études antérieures sur l'adsorption de composés organiques sur TiO<sub>2</sub> en solution aqueuse [3, 8, 9], ce qui signifie qu'à faible concentration en solution, les sites d'adsorption présents en surface sont énergétiquement homogènes et l'adsorption a lieu en monocouche. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et la solution adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [10]. Alors que les isothermes de Langmuir et de Freundlich représentent l'adsorption de MeO sur la surface de TiO<sub>2</sub> PC500. Et tant qu'on a travaillé à des petites concentrations, on ne peut pas atteindre la deuxième couche d'adsorption. Pour aboutir le modèle de Frundlich, il faut travailler à des fortes concentrations en colorant.

L'isotherme de Langmuir s'exprime par la relation suivante :

$$Q_e/Q_{\max} = K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (\text{IV.3})$$

$Q_e$  : Quantité de colorant adsorbée à la surface du catalyseur à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup>) ;

$Q_{\max}$  : Capacité d'adsorption de saturation (mg. g<sup>-1</sup>) ;

$C_e$  : concentration de la solution à l'équilibre d'adsorption (mg. l<sup>-1</sup>) ;

$K_L$  : Constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur le catalyseur (mg<sup>-1</sup>).

Cette relation est linéarisable sous deux formes :

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [11] (forme I):

$$1/Q_e = 1/Q_{\max} + 1/(Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e) \quad (IV.4)$$

- Selon la représentation de Weber [11] (forme II) :

$$C_e / Q_e = 1/Q_{\max} + (1/ K_L \cdot Q_{\max} ) \quad (IV.5)$$

L'équation de Freundlich équation IV.4 représente la relation entre la quantité d'adsorbat ( $Q_e$  (mg. g<sup>-1</sup>)) et leur concentration à l'équilibre ( $C_e$  (mg. L<sup>-1</sup>)) en solution [12]:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (IV.6)$$

$Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre par gramme du solide.

$C_e$  : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_f$  : est un paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale (mg.g<sup>-1</sup>·(mg.L<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>)

$n$  : est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interactions avec le taux de recouvrement.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (IV.7)$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_f$ .

Si  $(1/n)$  est égal à l'unité l'adsorption est linéaire. Ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (comme dans le modèle de Langmuir) de point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant.

D'après Halsey [13] :

$$K_f = Q_{\max} / C_0^{1/n} \quad (IV.8)$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire de travailler à une concentration initiale  $C_0$  constante et des masses d'adsorbant variables ; ainsi  $\ln Q_{\max}$  est la valeur extrapolée de  $\ln Q$  pour  $C = C_0$ .

Les paramètres de Langmuir ( $1/Q_{\max} \cdot K_L$ ,  $1/Q_{\max}$ ) et de Freundlich ( $\ln K_f$ ,  $1/n$ ) sont déterminés à partir des tracés  $1/Q_e = f(1/C_e)$  (**Figure IV. 3**) et  $\ln(Q_e) = f(\ln(C_e))$  (**Figure IV. 4**) respectivement et résumés dans le **Tableau IV.1**.

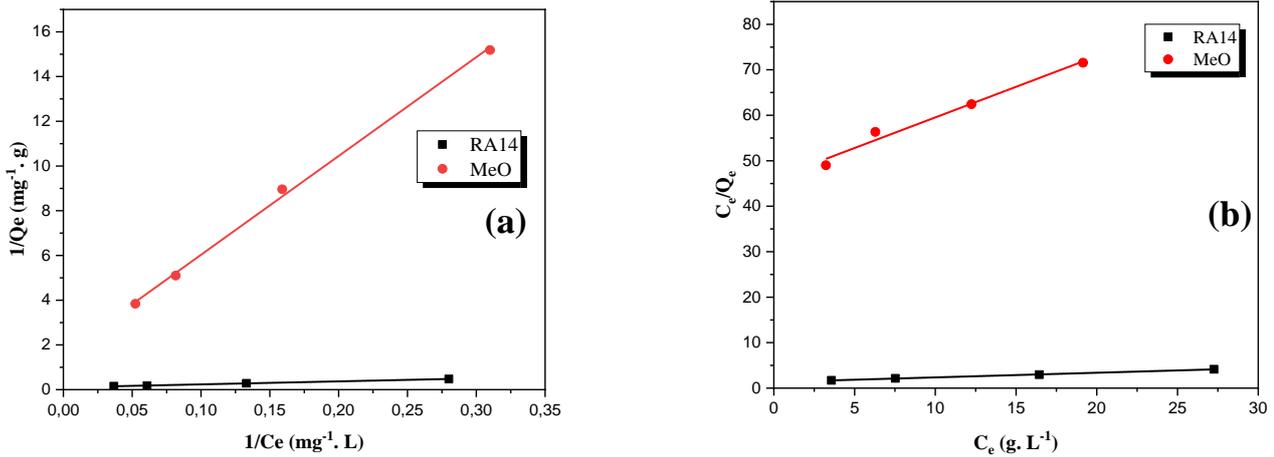


Figure IV. 3 : Modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants par l'équation de Langmuir (a) (forme I), (b) : (forme II) ( $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = \text{naturel}$ ,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

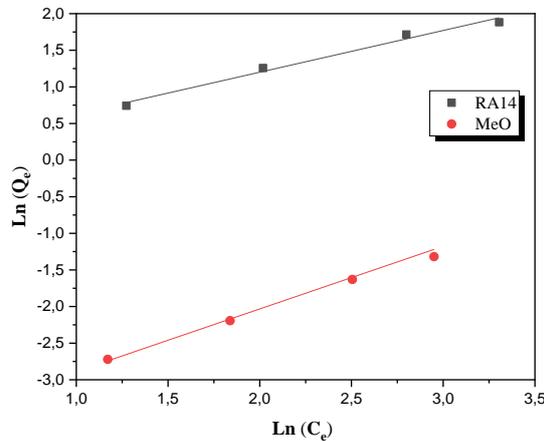


Figure IV. 4 : Modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants par l'équation de Freundlich. ( $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = \text{naturel}$ ,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

Tableau IV. 1 : Paramètres de Langmuir et Freundlich

modèle	forme I de Langmuir			forme II de Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\max}$	$K_L$	$R^2$	$Q_{\max}$	$K_L$	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$
RA14	9,800	0,076	0,999	9,787	0,076	0,998	1,062	0,570	0,978
MeO	0,621	0,036	0,997	0,743	0,029	0,971	0,024	0,856	0,997

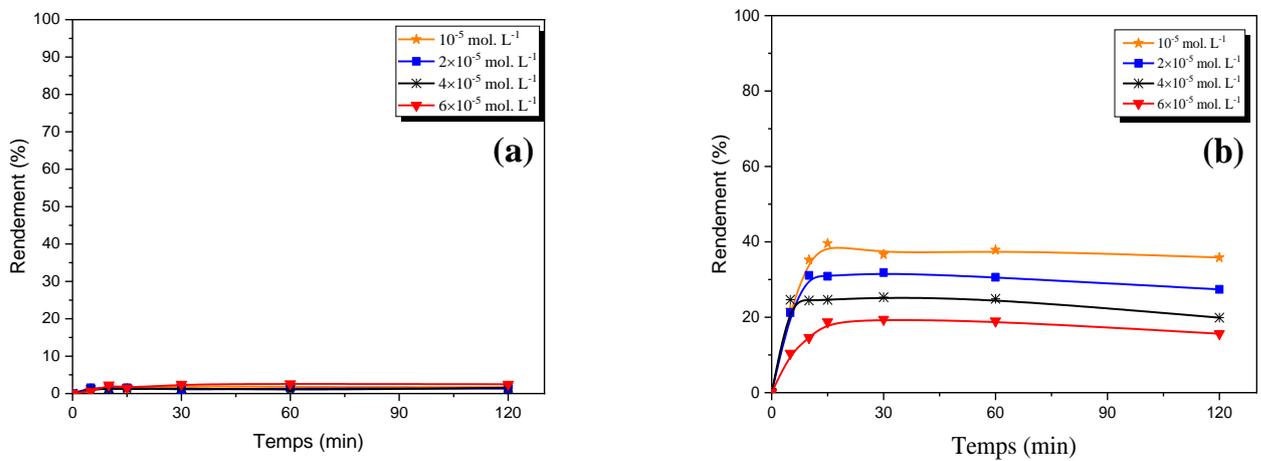
Il est généralement affirmé que la constante  $1/n$  indique que l'adsorption est favorable si  $1/n$  est entre 2 et 1, linéaire quand cette constante tend vers 1 et faible quand cette constante est inférieure à 1 [14]. A partir de nos résultats expérimentaux, les valeurs de  $1/n$  de l'équation de Freundlich sont 0.570 et 0.856 pour le RA14 et le MeO respectivement, ce qui signifie que l'adsorption est faible pour les deux colorants.

#### IV.4. Influence de certains paramètres sur l'adsorption des deux substrats sur le catalyseur

##### IV.4.1. Effet de la concentration initiale du colorant :

Des travaux antérieurs ont montré que la concentration de colorants dans les rejets de l'industrie textile est d'environ  $0,01 \text{ g. L}^{-1}$  à  $0,05 \text{ g. L}^{-1}$  [15, 16].

Pour faire apparaître l'influence de la variation de la concentration du polluant sur le taux d'élimination par adsorption sur  $\text{TiO}_2 \text{ PC500}$ , une série d'expériences a donc été réalisée sur des solutions du MeO et du RA14 avec différentes concentrations ( $10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $4 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  et  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ) où les autres conditions opératoires ont été fixées ( $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$  ; pH naturel et  $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



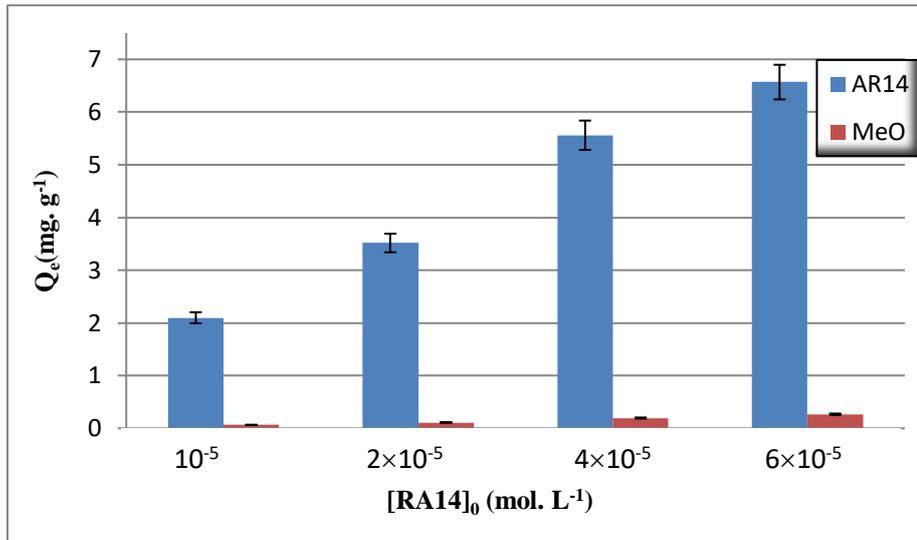
**Figure IV. 5:** Influence de la concentration du substrat sur les cinétiques d'adsorption sur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ . (a) : MeO, (b) : RA14 ( $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ; pH = naturel;  $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Les résultats rapportés dans la **Figure IV. 5** montrent que le taux d'adsorption varie inversement avec la concentration initiale du RA14, où il passe d'environ de 19 % à 37 % lorsque la concentration initiale du colorant passe de  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  à  $2 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ . La cinétique, d'adsorption du RA14 est rapide au premier temps puis elle devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation jusqu'à atteindre l'équilibre. Alors que le rendement d'adsorption du MeO n'est pas affecté dans cet intervalle de concentration.

En revanche, la quantité adsorbée en fonction du temps ( $Q_t$ ) des deux substrats augmente au fur et à mesure que la concentration initiale augmente, jusqu'à  $6,57 \text{ mg. g}^{-1}$  pour une concentration initiale de  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  du RA14.

Dans nos conditions opératoires, il a également été observé que l'adsorption du RA14 est supérieure à celle du MeO qui est considérée comme négligeable ( $Q_{\text{ads}} < 0,27 \text{ mg. g}^{-1}$ ). Les

quantités adsorbées à l'équilibre ( $Q_e$ ) des deux colorants sont données en fonction de la concentration initiale en colorant (*Figure IV. 6*).



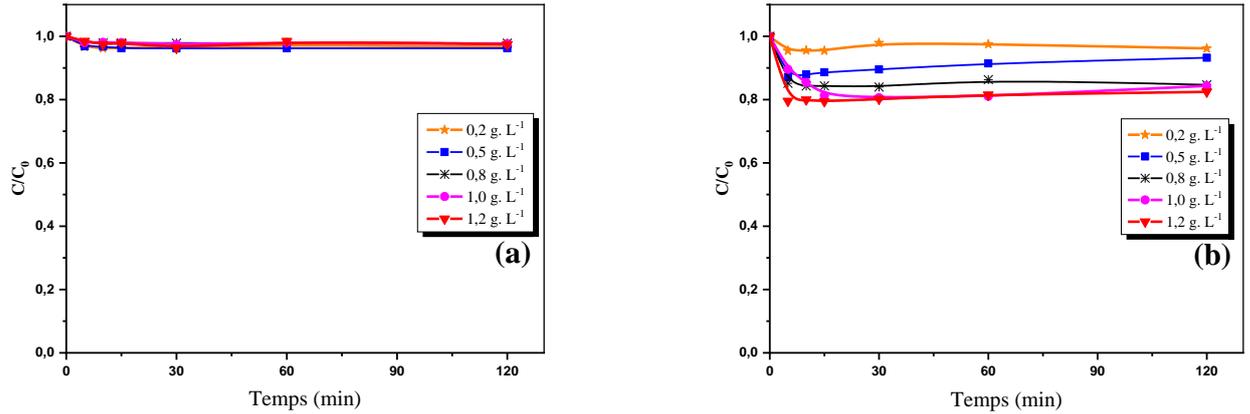
**Figure IV. 6** : Effet de la concentration de MeO et de RA14 sur la quantité adsorbée sur TiO<sub>2</sub>-PC500. ( $[TiO_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$  ;  $pH = \text{naturel}$  ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

Les résultats obtenus s'avère que si la concentration de MeO dans la solution est élevée, un grand nombre de molécules va diffuser vers la surface des sites des particules de l'adsorbant et par conséquent la rétention devient plus importante.

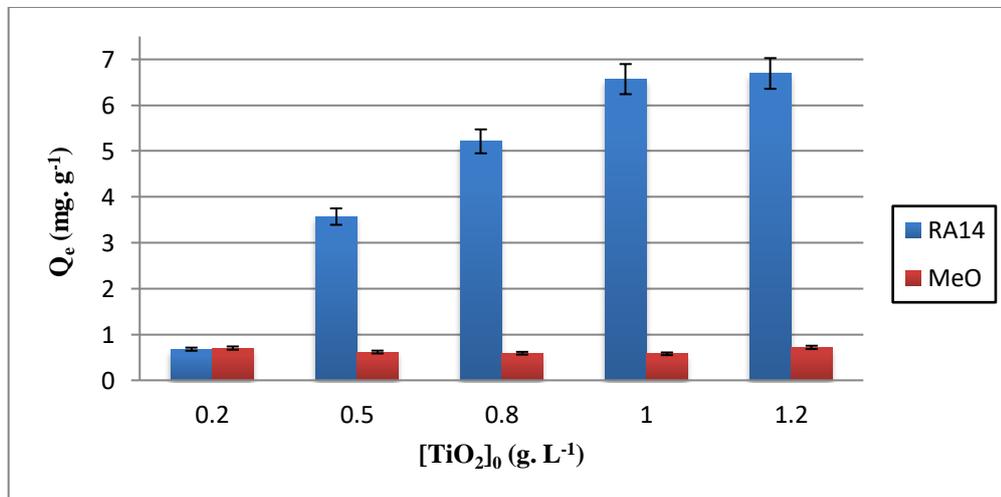
#### IV.4.2. Effet de la concentration de l'adsorbant

La masse de l'adsorbant est un des plus importants paramètres, l'optimisation de ce dernier correspond à la quantité minimale de TiO<sub>2</sub> pour laquelle l'élimination donne pratiquement un meilleur rendement.

L'étude de l'effet de la concentration en TiO<sub>2</sub> PC500 sur la quantité adsorbée des deux colorants a été réalisée pour un intervalle de concentration de l'adsorbant de 0,2 g. L<sup>-1</sup> à 1,2 g. L<sup>-1</sup>. La concentration initiale du colorant dans cette étude a été fixée à  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ . Les cinétiques d'adsorption et les quantités adsorbées ( $Q_e$ ) à l'équilibre adsorption-désorption des deux colorants sont illustrées dans les *Figures IV. 7* et *IV. 8*.



**Figure IV. 7 :** Influence de la masse de  $TiO_2$  PC500 sur la cinétique d'adsorption du MeO et du RA14 ( $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ;  $pH = \text{naturel}$ ;  $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).



**Figure IV. 8 :** Influence de la masse de  $TiO_2$  PC500 sur la quantité adsorbée ( $Q_e$ ) du MeO et du RA14. ( $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ;  $pH = \text{naturel}$ ;  $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).

On constate que le taux d'élimination du RA14 par adsorption augmente avec l'augmentation de la masse du dioxyde de titane. Le taux maximum est d'environ 19 % pour une concentration de 1 g.L<sup>-1</sup>  $TiO_2$  et reste constant au-delà de cette concentration. Alors que le MeO atteint environ 5% d'élimination maximale quelle que soit la concentration de l'adsorbant. On constate que la quantité adsorbée du Méthyle Orange varie légèrement due à sa faible adsorption sur  $TiO_2$ . La quantité adsorbée du RA14 et du MeO augmente avec la dose de  $TiO_2$  jusqu'à un maximum correspond à 1g.L<sup>-1</sup>. Ce résultat est expliqué par la génération d'un nombre important de sites libres sur la surface de l'adsorbant par l'augmentation de la concentration d'adsorbant pour une concentration fixe en colorant [17].

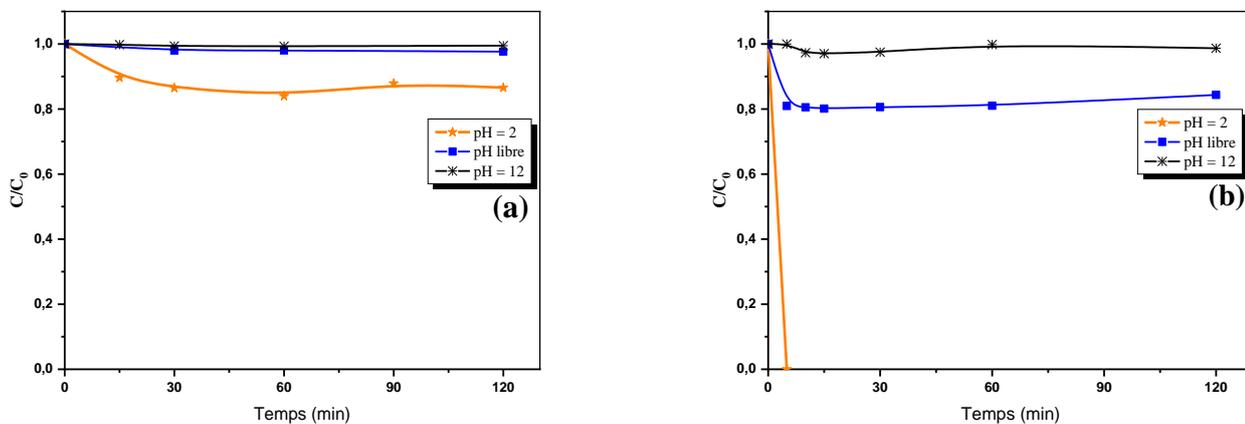
L'adsorption maximale sur  $TiO_2$  dépend des conditions expérimentales (la concentration d'adsorbant, la vitesse d'agitation et la structure, ...) [18].

#### IV.4.3. Effet du pH :

Le pH du milieu représente un facteur essentiel dans la photocatalyse hétérogène, sa variation peut affecter significativement la cinétique de la réaction, le fait qu'il a la capacité de changer les caractéristiques du polluant et du catalyseur.

Pour ces raisons, des expériences ont été effectuées à diverses valeurs de pH ( $\text{pH} \approx 2$ , pH naturel ( $\approx 6$ ) et  $\text{pH} \approx 12$ ) pour les deux substrats, en utilisant  $\text{HClO}_4$  ( $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) ou  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) pour ajuster le pH, pour une concentration initiale du substrat fixée à  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , dans les mêmes conditions de la température ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ), la vitesse d'agitation et la concentration en  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g. L}^{-1}$ ).

La **figure IV. 9** représente les cinétiques d'adsorption des deux colorants à différents pH.



**Figure IV. 9 :** Influence du pH initial de la solution sur la cinétique d'adsorption du MeO et du RA14. (a) MeO, (b) RA14 ;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  ;  $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$  ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Il a été observé que le rendement de décoloration par adsorption augmente avec la diminution du pH initial du milieu. À pH acide, l'adsorption maximale de MeO a été obtenue (environ 14 %), tandis que le RA14 a été complètement adsorbé dès les premières minutes de contact, ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Daneshvar et al. (2003) [19]. Quand le pH de la solution augmente (à pH basique), la quantité adsorbée est significativement réduite pour les deux colorants.

La quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH initial de la solution aqueuse des deux colorants est indiquée dans l'histogramme de la **Figure IV. 10**.

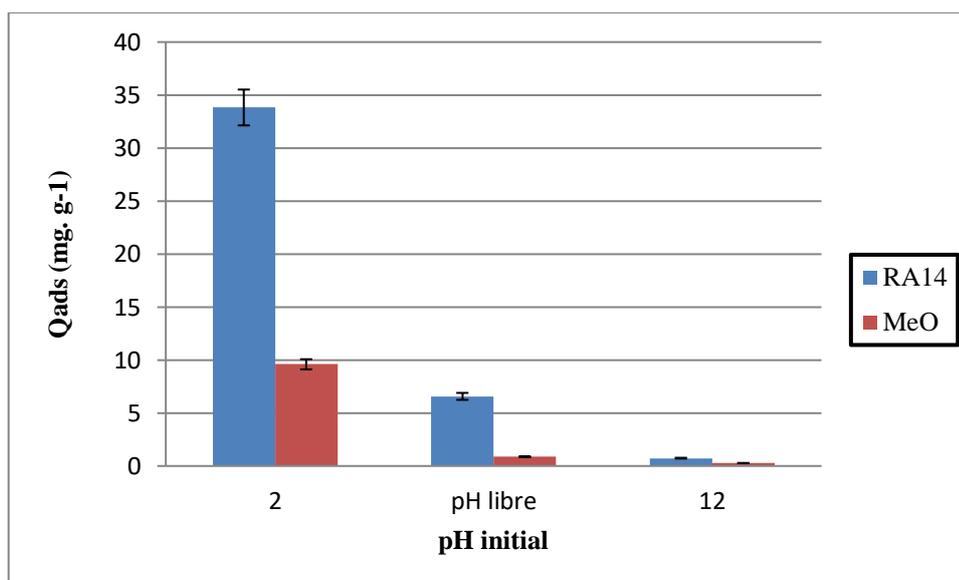
Ces résultats montrent clairement que la meilleure adsorption a été obtenue en milieu acide pour les deux substrats.

Le pH implique l'ionisation de la surface du photocatalyseur. Selon le point de charge nulle (Pzc) du  $\text{TiO}_2$  ( $\text{pH} = 6,0 - 6,8$ ), sa surface est chargée positivement dans une solution de pH acide et chargée négativement dans une solution de pH basique éq. IV.5 et IV.6 [3, 20-22] :



Puisque le colorant a un groupe sulfonique dans sa structure, qui est chargé négativement, la solution acide favorise l'adsorption du colorant sur la surface du photocatalyseur par l'interaction électrostatique entre les deux différentes charges de la surface de l'adsorbant et de l'adsorbat [3, 19, 21, 23]. Le RA14 s'adsorbe beaucoup plus que le MeO et cela peut être expliqué par la présence de deux groupes sulfoniques dans sa structure.

Ainsi, le pH initial de la solution a une grande influence sur l'adsorption, ce processus est plus efficace pour les molécules organiques de charge différente de la surface du catalyseur en solution.



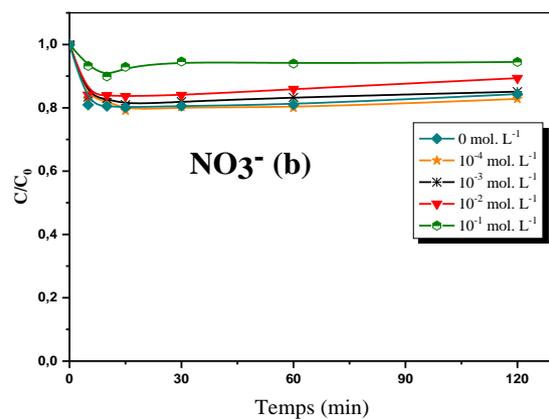
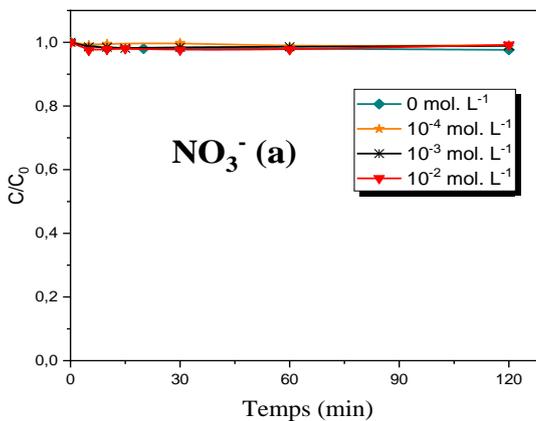
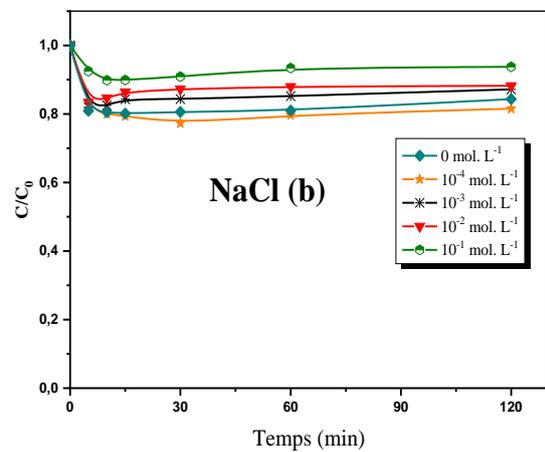
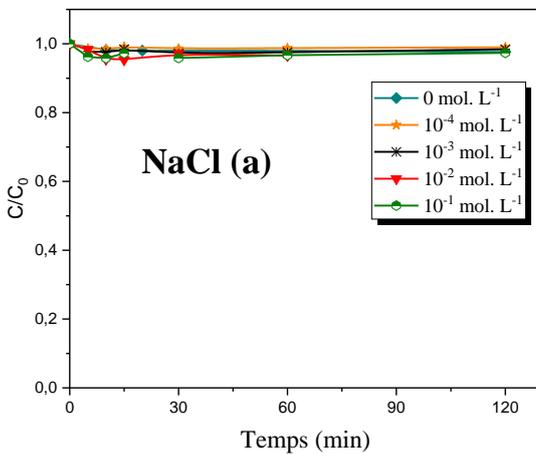
**Figure IV. 10** : Influence du pH initial de la solution sur la quantité adsorbée à l'équilibre du MeO et du RA14 ( $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ;  $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

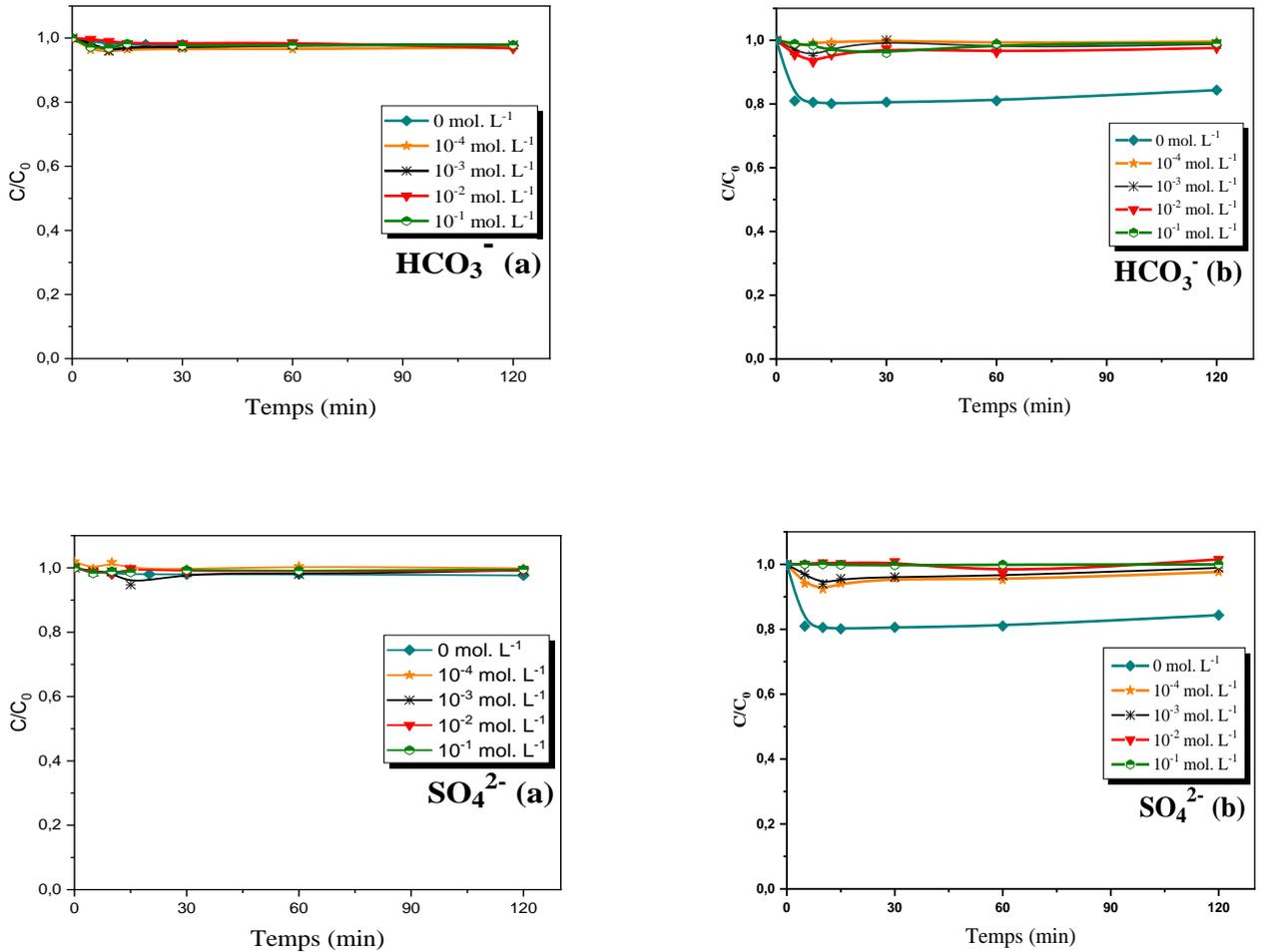
Donc, le pH initial de la solution a une grande influence sur l'adsorption du MeO et du RA14 par le procédé  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . Ce processus est plus efficace pour les molécules organiques ayant une charge différente à celle de la surface du catalyseur en solution.

#### IV.4.4. Effet de sels :

Les eaux naturelles contiennent souvent des ions inorganiques tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HPO}_3^-$ , dont la quantité dépend de la nature de l'effluent ainsi que du site où les échantillons sont prélevés, ces ions peuvent affecter négativement ou positivement la photodégradation des polluants organiques [24].

Le but de cette étude est le suivi de l'évolution des cinétiques d'adsorption du RA14 et du MeO en présence des ions inorganiques et la comparaison de l'effet d'addition de chaque ion sur l'adsorption des deux colorants. L'influence de plusieurs anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans une plage de concentrations de  $10^{-4}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  à  $10^{-1}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  sur l'adsorption des deux colorants a été examinée en présence de  $\text{TiO}_2$  et à pH naturel pour une concentration initiale de colorant de  $6 \times 10^{-5}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ .



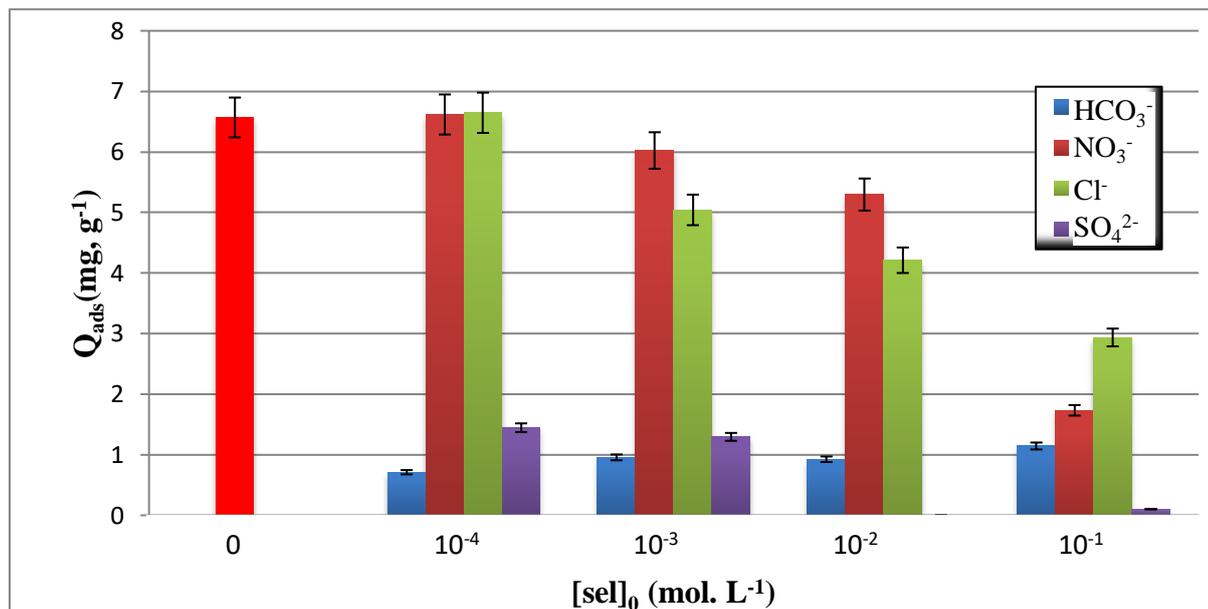


**Figure IV. 11 :** Influence des ions inorganiques sur la cinétique d'adsorption des deux substrats. (a) MeO, (b) RA14 ; ( $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  ;  $[TiO_2]_0 = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$  ;  $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).

Les résultats obtenus en présence de ces espèces (**Figure IV.11**), quelle que soit la concentration, n'ont pas d'influence significative sur l'adsorption du MeO, en revanche, l'adsorption du RA14 a un effet considérable, où l'augmentation de la concentration en sels conduit à une augmentation de cet effet inhibiteur. Les anions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> provoquent une inhibition partielle de l'absorption du RA14, tandis que le HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> conduisent à une inhibition totale. La présence de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> engendre une augmentation du pH du milieu, cette inhibition peut être due à l'augmentation du pH provoquée par l'effet basique des ions bicarbonates, étant donné que l'adsorption du RA14 est faible dans les milieux basiques.

L'inhibition en présence des autres anions étudiés, qui n'ont plus d'effet significatif sur le pH, peut être attribué à l'adsorption de ces anions sur la surface du TiO<sub>2</sub> et entrent en concurrence avec les molécules du substrat pour les sites d'adsorption,

D'une manière générale, l'augmentation de la concentration des sels étudiés provoque la diminution de la quantité du RA14 adsorbée sur la surface du TiO<sub>2</sub> (**Figure IV. 12**).



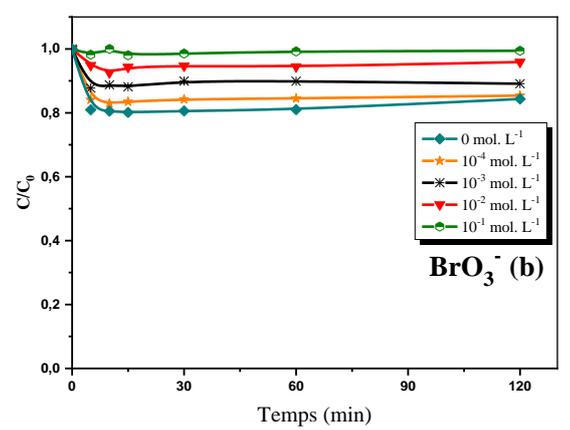
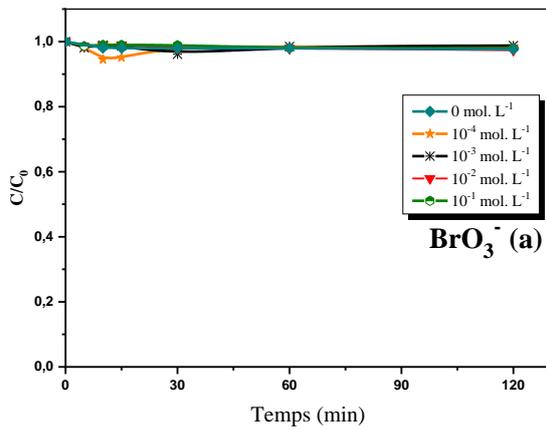
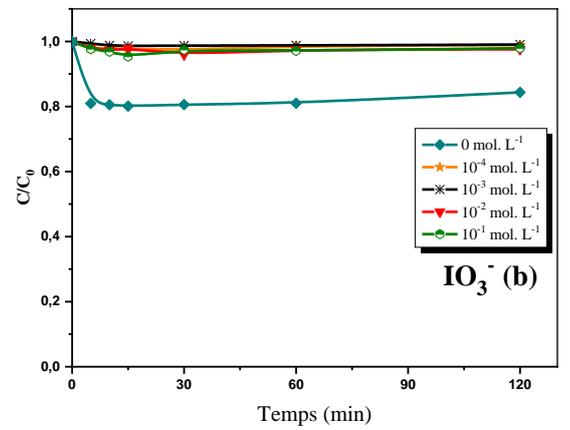
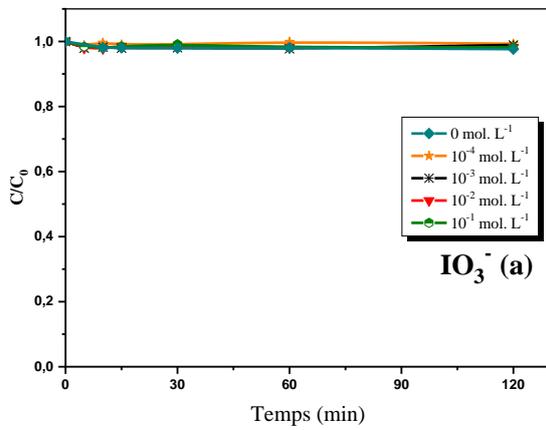
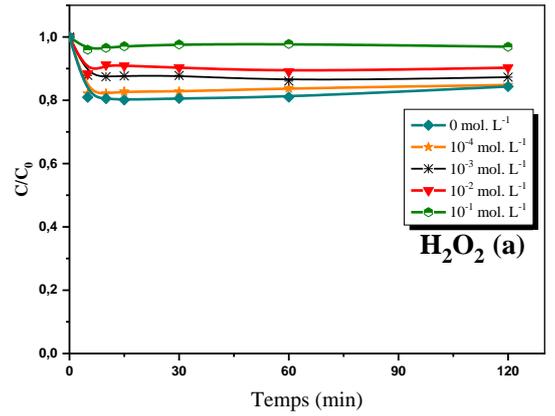
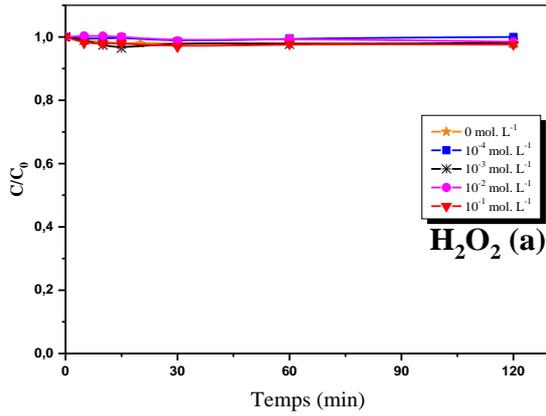
**Figure IV. 12 :** Effet des anions sur la quantité adsorbée de RA14 sur TiO<sub>2</sub> PC500 ; ([TiO<sub>2</sub>]=1 g. L<sup>-1</sup>, [Colorant]<sub>0</sub>= 6×10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup>, pH = naturel, T = 20 ±1 °C).

#### IV.4.5. Effet de l'ajout des accepteurs d'électron

De nombreux chercheurs ont trouvé que l'ajout d'accepteurs d'électron, tels que le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, permet d'améliorer le taux de dégradation de la molécule organique [25, 26]. Une série des expériences sur l'effet de ces additifs sur l'adsorption des deux colorants étudiés sur TiO<sub>2</sub> PC500 à été réalisée, dans les mêmes conditions précédentes. Les cinétiques d'adsorption sont tracées et illustrées dans la **Figure IV. 13**.

Toujours l'adsorption du MeO ne s'influe pas par ces additifs (reste négligeable), le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le bromate inhibe progressivement l'adsorption du RA14 en augmentant la concentration en oxydant jusqu'à l'inhibition totale. Alors que la présence de l'iodate inhibe totalement l'adsorption quelque soit sa concentration. Les ions chlorates et perchlorates provoquent une inhibition partielle seulement pour la concentration la plus élevée (10<sup>-1</sup> mol. L<sup>-1</sup>).

Les mêmes résultats ont été trouvés par A. Riga et al. (2007) concernant l'équilibrage de la concentration de divers colorants azo réactives sur surface du photocatalyseur, ils convient de noter que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s'est avéré affecter l'adsorption de colorant sur TiO<sub>2</sub> où l'adsorption de colorant diminue à mesure que la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente [27].



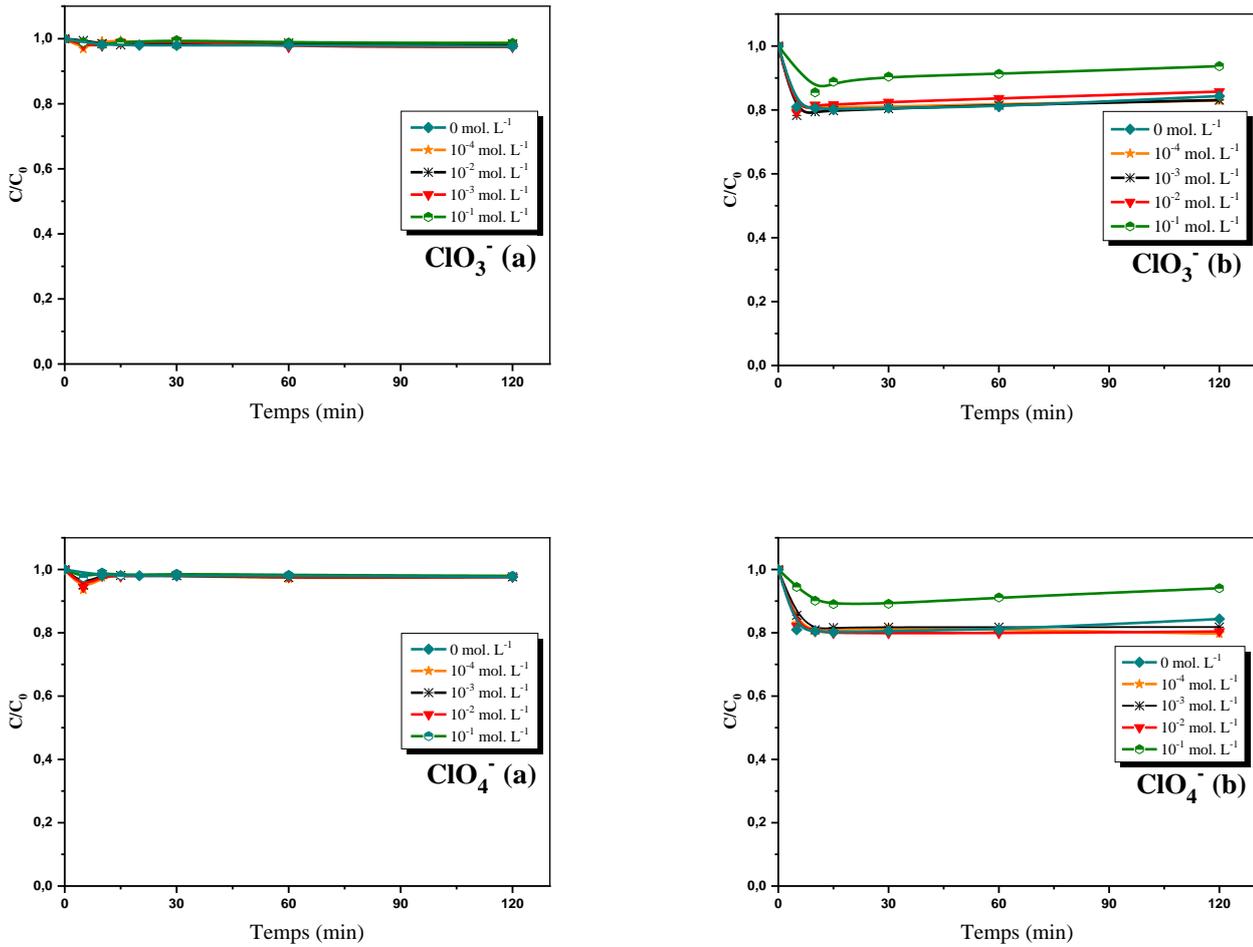


Figure IV. 13 : Influence des accepteurs d'électron sur la cinétique d'adsorption des deux substrats. (a) MeO, (b) RA 14 ; ([Colorant]<sub>0</sub> = 6 × 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> ; [TiO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1,0 g. L<sup>-1</sup> ; T = 20 ± 1 °C).

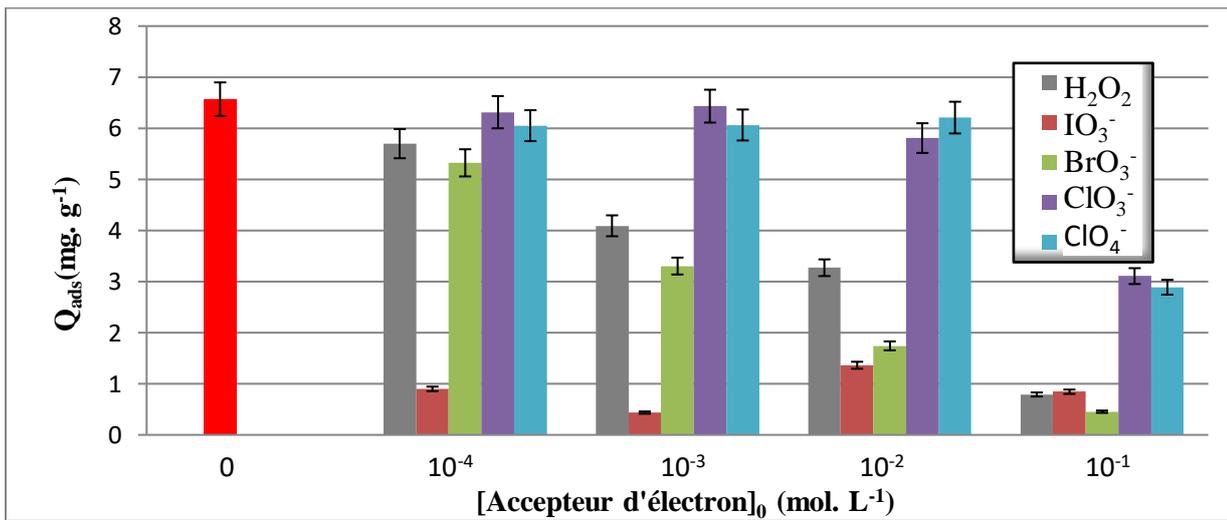


Figure IV. 14 : Effet des accepteurs d'électron sur la quantité adsorbée de RA14 sur TiO<sub>2</sub> PC500 ; ([TiO<sub>2</sub>] = 1,0 g. L<sup>-1</sup>, [Colorant]<sub>0</sub> = 6 × 10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup>, pH = naturel, T = 20 ± 1 °C).

De la *Figure IV. 14*, nous remarquons que l'adsorption du MeO sur le TiO<sub>2</sub> PC500 est négligeable et la présence des accepteurs d'électron n'a aucune influence sur la quantité adsorbée du MeO, le même résultat a été trouvé par Zhiyong et al. (2018) lors de l'ajout du KIO<sub>4</sub> et du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au système TiO<sub>2</sub> P25/UV [28], tandis que cette addition influence l'adsorption du RA14 sur le TiO<sub>2</sub> PC500 où elle peut diminuer la quantité adsorbée en augmentant la concentration initiale en accepteurs d'électron. Tant que le pH n'a pas beaucoup changé, cela peut être expliqué par la concurrence entre les molécules de l'oxydant et le substrat sur l'occupation des sites de l'adsorbant.

#### IV.5. Conclusion :

L'adsorption est une étape nécessaire et préalable pour une étude photocatalytique d'un composé organique à la surface de TiO<sub>2</sub>.

Les cinétiques et les isothermes d'adsorption obtenues lors de ce travail, ainsi que l'influence de quelques paramètres relatifs aux équilibres d'adsorption ont été étudiées et discutées.

En conclusion de ce chapitre :

- ❖ L'équilibre d'adsorption/désorption du MeO et du RA14 sur TiO<sub>2</sub> PC500 est atteint au bout de 30 minutes de contact sous agitation continue pour les deux colorants étudiés.
- ❖ l'adsorption est rapide au bout de 15 minutes, et devient de plus en plus lente au cours du temps pour atteindre l'équilibre à 30 minutes.
- ❖ L'adsorption du MeO est négligeable comparant à celle du RA14 dans toutes les expériences.
- ❖ Les résultats obtenus indiquent que les isothermes d'adsorption des deux colorants sur le TiO<sub>2</sub> sont de type L (Langmuir) décrivant une courbe concave suggérant une saturation progressive de l'adsorbant. L'isotherme d'adsorption du RA14 suit le modèle de Langmuir (monocouche). Alors que le MeO, selon les coefficients de corrélation, peut être modélisé de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir et de Freundlich. Ce qui montrait que, l'adsorption du MeO sur TiO<sub>2</sub> suit deux étapes. La première consiste en un recouvrement de la monocouche et la seconde concernerait l'adsorption multicouche.
- ❖ L'influence de quelques paramètres opératoires sur l'adsorption a été mise en évidence :

- La Concentration du polluant : notre travail montre qu'à des faibles concentrations du substrat la quantité adsorbée diminue.
- La masse d'adsorbant : l'adsorption était maximale pour 1 g. L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> pour les deux colorants.
- la structure du colorant définit par la nature des groupements fonctionnels qui est influencée par le pH de la solution et par les charges électrostatiques.
- Le pH : Le pH influence le processus de l'adsorption d'une manière significative. L'adsorption des deux colorants est globalement plus importante pour des valeurs du pH acides. Dans un milieu acide, le RA14 s'adsorbe complètement sur la surface du TiO<sub>2</sub> PC 500 dès son contacte.
- La présence des ions inorganiques tels que : HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> qui sont généralement présents dans les effluents des eaux usées, ont généralement un effet inhibiteur. Cette inhibition dépend des sels ajoutés, sa concentration et la structure du colorant.
- En fin l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et d'autres accepteurs d'électron à base d'halogénure (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) n'a pas d'influence significative sur l'adsorption du MeO cependant l'inhibition de l'adsorption du RA14 peut être attribuée à la concurrence d'adsorption entre les molécules du colorant et de l'accepteur d'électron.

## Références bibliographiques

- [1] N. Bouanimba, R. Zouaghi, N. Laid, T. Sehili, Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO<sub>2</sub> as photocatalysts, *Desalination*, 275 (2011) 224-230.
- [2] N. Laid, N. Bouanimba, R. Zouaghi, T. Sehili, Comparative study on photocatalytic decolorization of an anionic and a cationic dye using different TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 19357-19373.
- [3] S. Bendjabeur, R. Zouaghi, O. Kaabeche, T. Sehili, Parameters affecting adsorption and photocatalytic degradation behavior of gentian violet under UV irradiation with several kinds of TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 15 (2017).
- [4] B. Boulinguez, A. Bouzaza, S. Merabet, D. Wolbert, Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 200 (2008) 254-261.
- [5] D. Elami, K. Seyyedi, Removing of carmoisine dye pollutant from contaminated waters by photocatalytic method using a thin film fixed bed reactor, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 55 (2020) 193-208.
- [6] O. Bouras, J.-C. Bollinger, M. Baudu, H. Khalaf, Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays, *Applied Clay Science*, 37 (2007) 240-250.
- [7] C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974) 766-778.
- [8] K. Sahel, N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, C. Guillard, Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B—Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2007) 100-109.
- [9] S.-H. Kim, H.H. Ngo, H. Shon, S. Vigneswaran, Adsorption and photocatalysis kinetics of herbicide onto titanium oxide and powdered activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 58 (2008) 335-342.
- [10] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied geochemistry*, 22 (2007) 249-275.
- [11] W. Koppenol, The basic chemistry of nitrogen monoxide and peroxy nitrite, *Free Radical Biology and Medicine*, 25 (1998) 385-391.
- [12] Y.-J. Tu, T.-S. Chan, H.-W. Tu, S.-L. Wang, C.-F. You, C.-K. Chang, Rapid and efficient removal/recovery of molybdenum onto ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Chemosphere*, 148 (2016) 452-458.
- [13] H. Zhang, G.L. Squadrito, R.M. Uppu, J.-N. Lemercier, R. Cueto, W.A. Pryor, Inhibition of peroxy nitrite-mediated oxidation of glutathione by carbon dioxide, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 339 (1997) 183-189.
- [14] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 381-394.
- [15] I. Arslan, I.A. Balcioğlu, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes and Pigments*, 43 (1999) 95-108.
- [16] M. Vautier, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine, *Journal of Catalysis*, 201 (2001) 46-59.
- [17] A. Gürses, Ç. Doğar, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayrak, S. Karaca, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials*, 131 (2006) 217-228.
- [18] X. Yin, F. Xin, F. Zhang, S. Wang, G. Zhang, Kinetic study on photocatalytic degradation of 4BS azo dye over TiO<sub>2</sub> in slurry, *Environmental engineering science*, 23 (2006) 1000-1008.

- [19] N. Daneshvar, D. Salari, A. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157 (2003) 111-116.
- [20] D.E. Kritikos, N.P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis, D. Mantzavinos, Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation, *Water research*, 41 (2007) 2236-2246.
- [21] T. Sauer, G.C. Neto, H. Jose, R. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149 (2002) 147-154.
- [22] S. Bendjabeur, R. Zouaghi, B. Zouchoune, T. Sehili, DFT and TD-DFT insights, photolysis and photocatalysis investigation of three dyes with similar structure under UV irradiation with and without TiO<sub>2</sub> as a catalyst: Effect of adsorption, pH and light intensity, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190 (2018) 494-505.
- [23] M.C.T. Largura, A. Debrassi, H.H.d. Santos, A.T. Marques, C.A. Rodrigues, Adsorption of Rhodamine B onto O-carboxymethylchitosan-N-lauryl, *Separation Science and Technology*, 45 (2010) 1490-1498.
- [24] Y. Wang, Local field effect in small semiconductor clusters and particles, *The Journal of Physical Chemistry*, 95 (1991) 1119-1124.
- [25] W. Chu, C. Wong, The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations, *Water research*, 38 (2004) 1037-1043.
- [26] N. Bouanimba, N. Laid, R. Zouaghi, T. Sehili, Effect of pH and inorganic salts on the photocatalytic decolorization of methyl orange in the presence of TiO<sub>2</sub> P25 and PC500, *Desalination and Water Treatment*, 53 (2015) 951-963.
- [27] A. Riga, K. Soutsas, K. Ntampeglitis, V. Karayannis, G. Papapolymerou, Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, *Desalination*, 211 (2007) 72-86.
- [28] Y. Zhiyong, Q. Ruiying, Y. Runbo, W. Zhiyin, L. Huanrong, Photodegradation comparison for methyl orange by TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and KIO<sub>4</sub>, *Environmental technology*, (2018).

**Partie 2 :**  
**Dégradation photocatalytique**



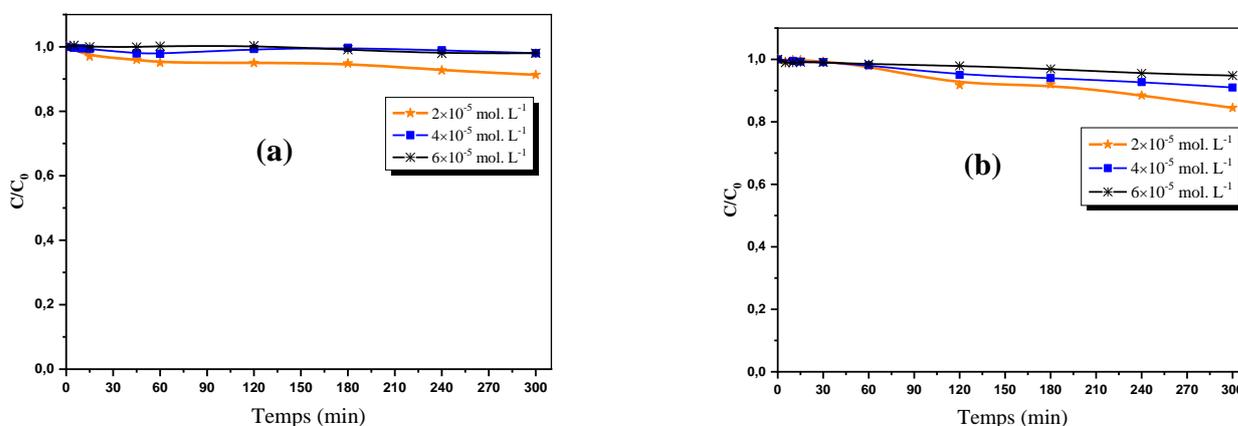
### IV.1. Introduction

L'approche photocatalytique présente une voie efficace pour l'élimination des micropolluants organiques en général et des colorants en particulier. La photocatalyse hétérogène dépend principalement des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV (Intensité du flux photonique, longueur d'onde maximale, procédé d'irradiation) et de type du semi-conducteur. Dans cette partie, après l'étude de l'adsorption des deux colorants sur TiO<sub>2</sub> PC500 dans la partie précédente, nous nous sommes intéressés à démontrer et à comparer l'efficacité de l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> PC500 pour la dégradation du MeO et du RA14.

Les effets de plusieurs paramètres sur le phénomène de photodégradation de MeO et de RA14 ont été étudiés tels que : l'effet de l'illumination UVA, du pH initial du milieu, de la concentration initiale du colorant et de la quantité de photocatalyseur (TiO<sub>2</sub> PC500). En plus, l'effet de la présence de différents sels (chlorures, nitrates, bicarbonate et sulfates) et des accepteurs d'électrons (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) a également été testé pour l'élimination de ces deux colorants azo synthétiques sélectionnés.

### IV.2. Photolyse directe du MeO et du RA14 à 365 nm monochromatique

La réaction de photolyse directe des deux substrats à différentes concentrations ( $2 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>,  $4 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> et  $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>) a été réalisée sous irradiation UV 365 nm monochromatique à température fixe ( $T = 20 \pm 1$  °C), en l'absence de TiO<sub>2</sub>, et selon la **Figure IV. 1** seulement 9 % et 16 % de la teneur en MeO et en RA14 respectivement ont disparu en 300 min pour la concentration la plus faible ( $2 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>).

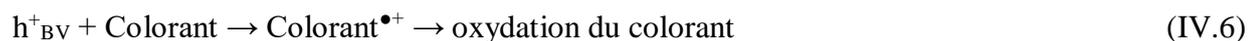


**Figure IV. 15:** Effet de la concentration du colorant sur la photolyse directe du MeO et du RA14 sous irradiation monochromatique (365 nm)

### IV.3. Photocatalyse par le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

La photocatalyse se constitue de deux étapes importantes, la première est la diffusion du polluant organique vers la surface du semi conducteur sur laquelle il est adsorbé (partie I du chapitre IV) et la deuxième étape en présence de la lumière artificielle ou solaire soit par oxydation par les trous positifs soit par les radicaux HO<sup>•</sup> produits dans le milieu.

Le radical hydroxyle est un puissant oxydant qui attaque les polluants organiques présents à la surface du TiO<sub>2</sub> ou à proximité. Il provoque une photooxydation des polluants selon les réactions suivantes [1]:



#### IV.3.1. Décoloration du MeO et du RA14 par le système TiO<sub>2</sub> /UV

Pour bien déterminer la contribution de l'élimination des colorants étudiés par adsorption (TiO<sub>2</sub> seul), par photolyse directe (lumière seule) et par photocatalyse (couplage TiO<sub>2</sub>/UV<sub>365 nm</sub>) lors de la dégradation des deux colorants par le système TiO<sub>2</sub>/UV sous irradiation à 365 nm monochromatique les expériences ont été réalisées pour deux solutions aqueuses en MeO et en RA14 (6×10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup>).

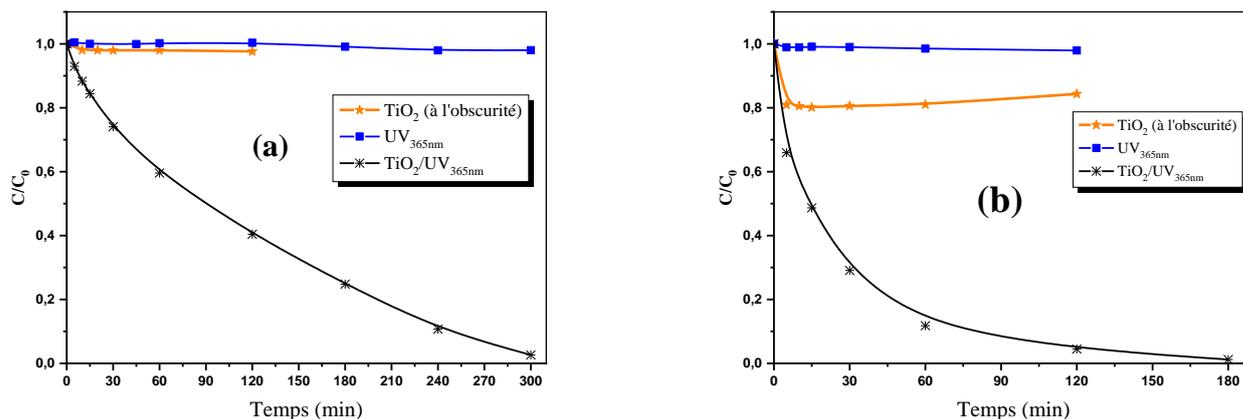
Le taux d'abattement est calculé par l'expression suivante :

$$\text{Décoloration (\%)} = ((A_0 - A_t) / A_0) \times 100 \quad (\text{IV.7})$$

Où A<sub>0</sub> : est l'absorbance initiale

A<sub>t</sub> : l'absorbance au temps t pour lequel on veut connaitre le taux de décoloration.

L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique a été effectuée mettant d'abord la solution en contact avec le semi-conducteur durant 30 min sous agitation continue pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption et ensuite irradiée à 365 nm, les résultats sont illustrés dans la *Figure IV. 2*.

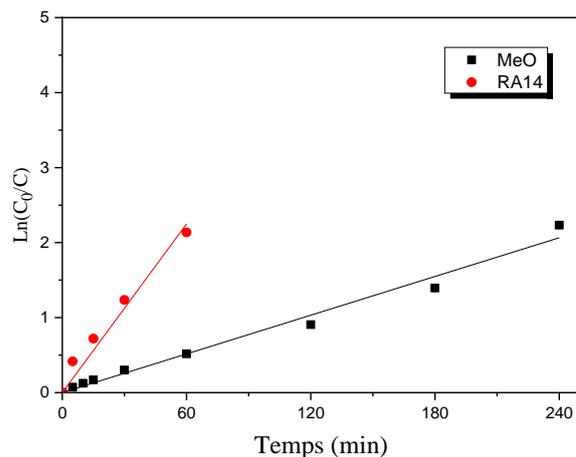


**Figure IV. 16 :** Cinétiques de la dégradation du MeO et du RA14 par photocatalyse en présence de  $TiO_2$  PC500.  $[TiO_2]=1 \text{ g. L}^{-1}$ ,  $[Colorant]_0=6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $pH=naturel$ ,  $T=21 \pm 1^\circ C$ .

Ces résultats montrent clairement que la photolyse directe d'une solution de  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  des deux colorants est négligeable ( $\leq 2\%$ ) sous nos conditions opératoires et durant 300 min d'irradiation. Ceci peut être expliqué par l'absorption relativement faible du substrat à cette longueur d'onde. Aussi, l'adsorption ne peut éliminer qu'une petite quantité des deux colorants ( $\leq 19\%$ ). Alors que leur décoloration est rapide et efficace par le couplage  $TiO_2/UV$  pour le temps de réaction de 180 minutes et 300 min pour le RA14 et le MeO respectivement. Ce fait, pourrait être attribué à la formation des radicaux hydroxyles  $\cdot OH$ , ayant un pouvoir oxydant très élevé, qui réagissent très rapidement et non sélectivement sur les molécules du substrat.

La diminution rapide de la concentration des deux colorants par le processus photocatalytique lors de l'irradiation signifie que les radicaux  $\cdot OH$  attaquent les chromophores responsables de la couleur caractéristique du colorant, qui provoquent une diminution de leur couleur. Guettar et Ait Amar, (2005) ont trouvé aussi des résultats similaires lors de la dégradation du MeO [2].

Les courbes cinétiques de dégradation lors de traitement des deux colorants par le système  $TiO_2$  PC500/ $UV_{365 \text{ nm}}$  montrent une diminution de manière exponentielle de la concentration du colorant. Une linéarité du tracé  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps(t) a été observée et indiquée dans la **Figure IV. 2**. La photodécoloration des deux substrats dans la gamme de concentration étudiée par  $TiO_2$  PC500 peut être décrite par une cinétique du pseudo premier ordre. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés lors de l'étude des cinétiques de dégradation de plusieurs composés organiques [3].



**Figure IV. 17 :** Représentation de  $\ln (C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation des deux colorants à une concentration initiale  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ .

Les constantes de vitesses apparentes se sont avérées être de  $0,0086 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,990$ ) et de  $0,0375 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,981$ ) pour le MeO et le RA14 respectivement (**Tableau IV.1**). Les expériences de dégradation sous illumination UVA des solutions aqueuses contenant le colorant et le  $\text{TiO}_2$  suivent la cinétique de pseudo premier ordre, selon l'équation :

$$\ln (C_0/C) = k_{\text{app}} \cdot t \quad (\text{IV.8})$$

$C_0$  est la concentration initiale du colorant ( $\text{mol. L}^{-1}$ ),  $C_t$  est la concentration de colorant dans l'échantillon au temps  $t$  ( $\text{mol. L}^{-1}$ ),  $k_{\text{app}}$  est la constante de vitesse de réaction pseudo-premier ordre.

**Tableau IV. 2 :** Taux d'abattement, constante cinétique apparente et coefficient de corrélation du MeO et du RA14.

		Méthyle Orange	Rouge Acide 14
Photolyse directe (R, %)		0	2
Adsorption (R, %)		2	19
Photocatalyse (R %)	120 min	60	96
	180 min	75	99
$K_{\text{app}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )		0,0086	0,0375
$R^2$		0,990	0,981

La comparaison des deux cinétiques de la dégradation photocatalytique montre que la décoloration du RA14 est plus rapide que celle du MeO. Le processus photocatalytique est influencé par la structure chimique du polluant. Des résultats similaires ont été trouvés dans des recherches antérieures sur la dégradation photocatalytique des composés organiques. [4, 5].

Nous remarquons aussi que l'adsorption a un effet important sur la décoloration, où nous observons une corrélation entre la quantité adsorbée et la constante de vitesse apparente de dégradation.

Daneshvar et al. (2003) ont étudié la photodégradation du RA14 ( $4 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>) en présence de 0.04 g.L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> P25 à UV-C, ils ont trouvé que l'adsorption du RA14 est négligeable (0,2 %) alors que la photolyse et la photocatalyse étaient de 14 % et 88 % respectivement.

### **IV.3.2. Effet des paramètres opératoires sur la photocatalyse**

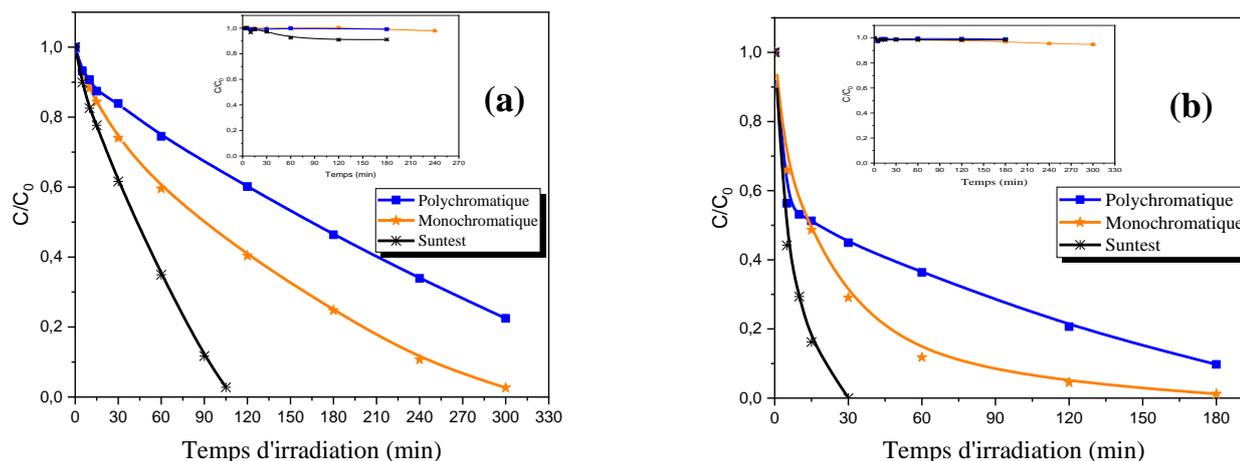
Pour mieux comprendre le phénomène de la photodégradation des deux colorants azoïques (le MeO et le RA14) en présence du photocatalyseur TiO<sub>2</sub> (PC500) et sous nos conditions opératoires, nous avons examiné l'effet de plusieurs facteurs tels que : la source lumineuse, la concentration initiale du polluant, la concentration du semi-conducteur, le pH initiale du milieu, l'ajout d'accepteurs d'électrons et enfin les ions inorganiques.

#### **IV.3.2.1 Effet de la nature de la source d'irradiation**

La source d'illumination est un facteur très important dans l'étude de la dégradation photochimique. Différents types de lampes permettent la génération de rayonnement pour plusieurs gammes de longueurs d'onde. Le choix d'une lampe se fait en fonction de l'énergie de réaction requise dans le procédé.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier l'efficacité de la source d'irradiation sur la dégradation photocatalytique de deux solutions de colorant ( $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>). Différentes sources d'irradiation ont été utilisées : lumière monochromatique à 365 nm ( $I_0 \approx 1,97$  mW. cm<sup>-2</sup>), lumière polychromatique dans la gamme 300 – 450 nm ( $I_0 \approx 0,45$  mW. cm<sup>-2</sup>) et le rayonnement similaire au solaire (Suntest) entre 300 et 800 nm ( $I_0 = 45$  mW. cm<sup>-2</sup>).

On observe, d'après toutes les cinétiques, une décoloration progressive de la solution, ce qui signifie la diminution de la concentration du substrat dans le milieu.



**Figure IV. 18:** Cinétique de dégradation photocatalytique du MeO et du RA14 par le système  $TiO_2/UV$  sous différentes sources d'irradiation. En insertion : photolyse directe en absence de  $TiO_2$  ; (a) : MeO, (b) : RA14 ; ( $[TiO_2]=1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ,  $[Colorant]_0= 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $pH = \text{naturel}$ ).

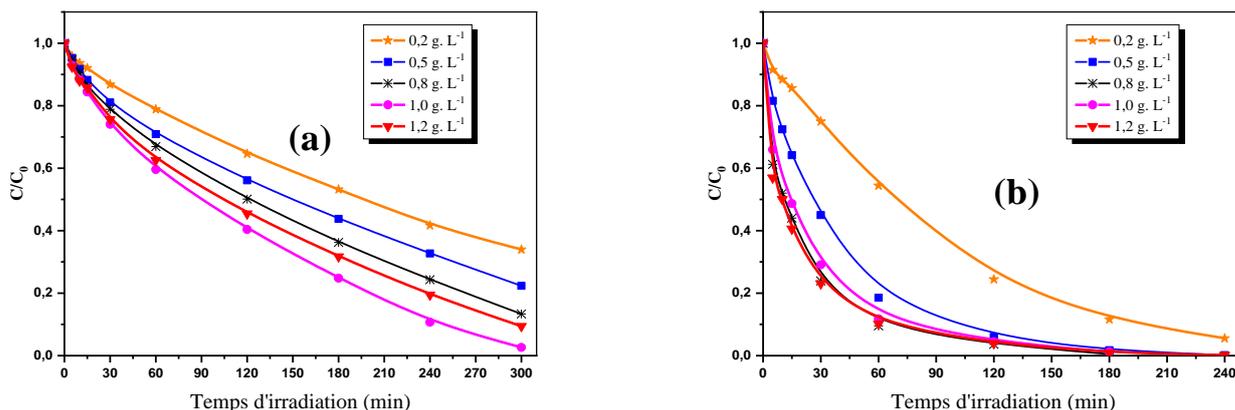
Les courbes de la **Figure IV. 4** montrent que l'efficacité de la photodégradation suit l'ordre croissant : Suntest > lumière monochromatique > lumière polychromatique

L'intensité lumineuse influence largement la photodégradation des deux colorants, où le rendement d'élimination était respectivement de 100 %, 71 % et 55 % pour le RA14 et 38 %, 26 % et 16 % pour le MeO à 30 min d'irradiation. La longueur d'onde est différente d'une source d'irradiation à l'autre, la lampe polychromatique émet dans une gamme de 300 à 450 nm mais moins efficace que la lampe monochromatique, et cela en séquence de leur puissance d'énergie. Le Suntest avec l'intensité la plus élevée est la meilleure source.

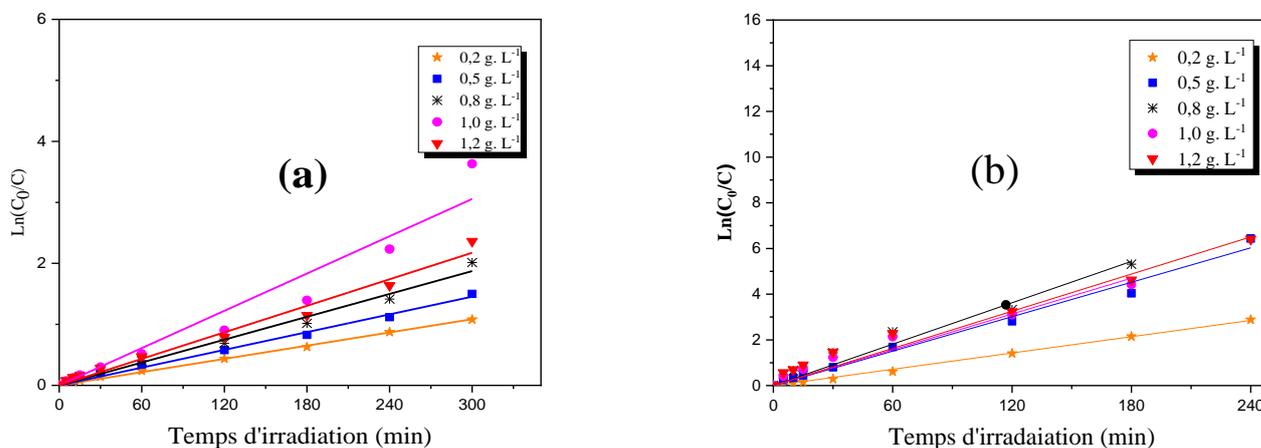
#### IV.3.2.2 Effet de la concentration du photocatalyseur

Dans les systèmes de purification des eaux par les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène, les catalyseurs en suspension nécessitent de déterminer la charge optimale nécessaire pour dégrader les polluants organiques. En effet, la présence d'une faible quantité de catalyseur conduit à l'absorption d'une faible quantité des photons, alors la présence d'une grande quantité de catalyseur conduit à la diffraction de la lumière UV. Les deux cas affectent l'efficacité du système. Il faut donc trouver la valeur optimale pour laquelle la quantité de catalyseur est minimale et la vitesse de réaction est maximale.

Afin d'optimiser la concentration du photocatalyseur ( $TiO_2$  PC500) pour la photodégradation des deux colorants, des expériences ont été réalisées pour une concentration initiale de colorant de  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , avec différentes valeurs de la concentration en catalyseur comprise entre 0,2 et  $1,2 \text{ g. L}^{-1}$  (**Figure IV. 5**) en fixant les autres paramètres.



**Figure IV. 19 :** Décoloration du MeO et du RA14 par différentes masses de TiO<sub>2</sub> sous irradiation à 365 nm. (a) : MeO (b) : RA14. ( $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ).

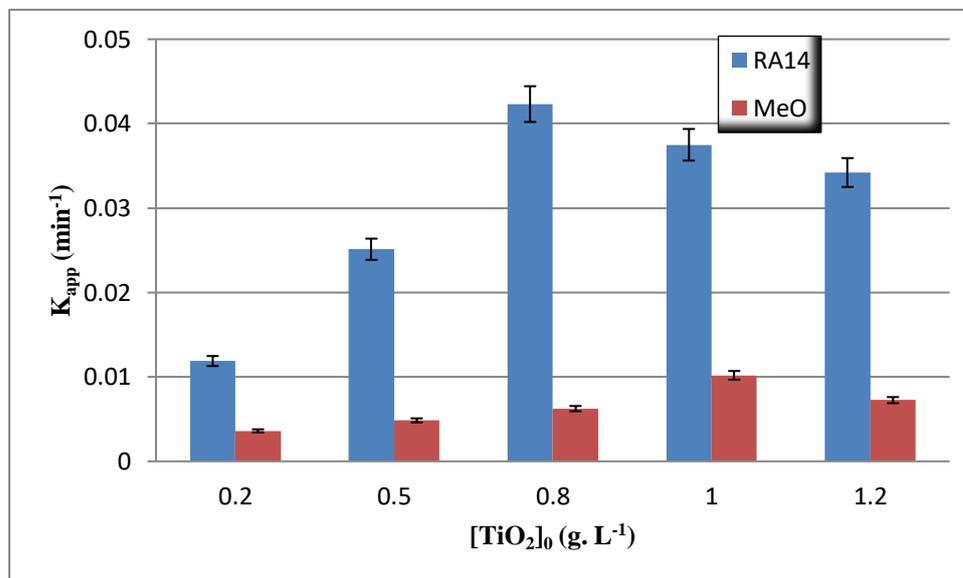


**Figure IV. 20 :** Représentation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation des deux colorants à une concentration initiale  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ; (a) : MeO ; (b) : RA14.

A partir des résultats de ces expériences, (**Figure IV. 6** et **Figure IV. 7**), on a observé que le taux de décoloration du RA14 et du MeO augmente avec la masse du catalyseur et atteint un maximum pour une concentration de  $0,8 \text{ g. L}^{-1}$  et  $1,0 \text{ g. L}^{-1}$  correspondent à une vitesse constante égale à  $0,042 \text{ min}^{-1}$  et  $0,010 \text{ min}^{-1}$  respectivement, puis au-delà de cette concentration ce pourcentage est réduit. L'évolution de la décoloration de la solution pour la valeur optimale du TiO<sub>2</sub> et comme nous pouvons voir sur la **Figure IV. 5**, fait apparaître un taux de disparition du colorant de 89 % et 100 % après 240 min de contact à la lumière pour le MeO et le RA14 respectivement.

Les résultats obtenus ont été confirmés par des travaux de recherche publiés dans la littérature [1, 6-8], et cela s'explique par l'augmentation de la surface irradiée qui conduit à une meilleure efficacité due à la photogénération d'une plus grande quantité de  $\cdot\text{OH}$ . Pour des masses de

concentration de catalyseur plus élevées, la vitesse de réaction est réduite du fait de l'effet écran (diffraction de la lumière UV) et d'une éventuelle agglomération des particules (une réduction considérable de sa surface spécifique) [9]. La présence d'une petite quantité de catalyseur conduit à l'absorption d'une petite quantité de photons produisant moins de radicaux hydroxyles. Les deux cas affectent l'efficacité du système.

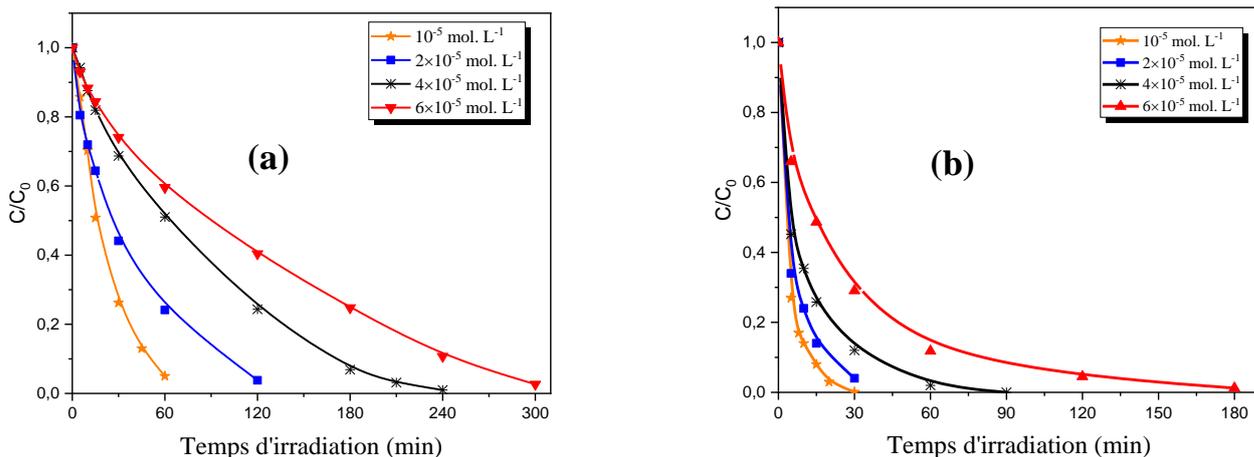


**Figure IV. 21 :** Décoloration du MeO et du RA14 pour différentes concentration en TiO<sub>2</sub> PC500 dans des suspensions aqueuses irradiées. ( $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $pH = \text{naturel}$ ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

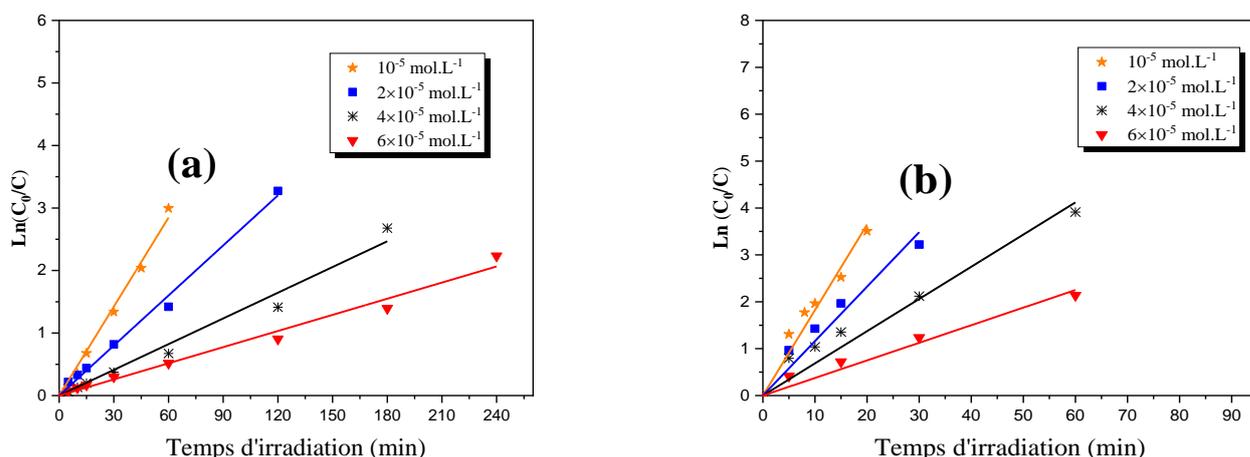
#### IV.3.2.3 Influence de la concentration initiale du colorant

Des recherches antérieures ont montré que la concentration de colorants dans les rejets de l'industrie textile est d'environ  $0,01 \text{ g. L}^{-1}$  à  $0,05 \text{ g. L}^{-1}$  [10, 11]. Et pour cela, l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du système TiO<sub>2</sub>/UV a été examiné en faisant varier la concentration initiale de  $10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  à  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , Ces expériences sont effectuées sous irradiation monochromatique à pH libre et une concentration fixe en TiO<sub>2</sub> ( $1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ).

La cinétique de la décoloration illustrée dans la **Figure IV. 8** prouve que le taux de la photodégradation dépend fortement de la concentration initiale du polluant.

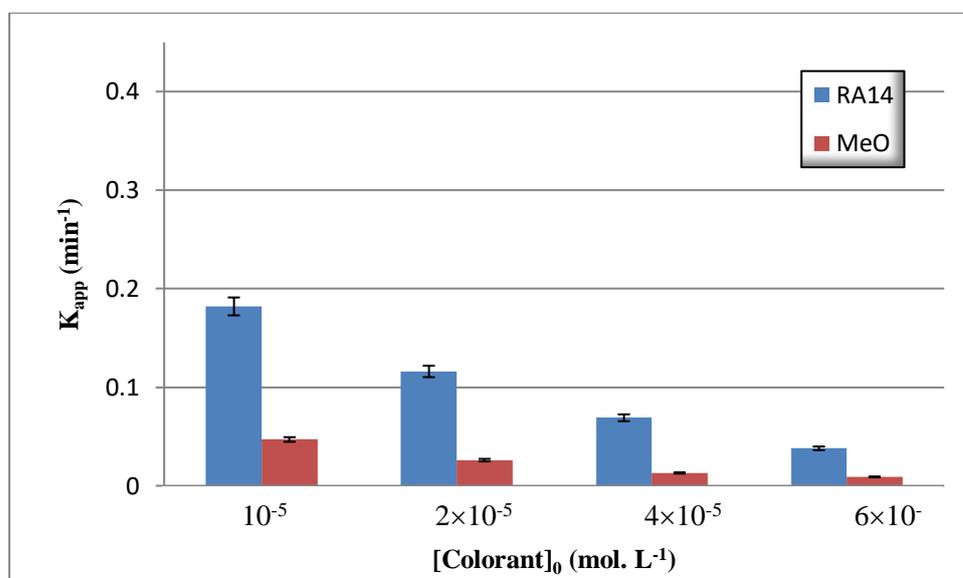


**Figure IV. 22 :** Cinétique de décoloration du MeO et du RA14 à différentes concentrations initiales en présence de  $TiO_2$  ( $1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ) ; (a) : MeO, (b) : RA14.



**Figure IV. 23 :** Linéarisation du modèle cinétique de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre). (a) : MeO, (b) : RA14.

Comme il apparaît sur la **Figure IV. 8**, le rendement d'élimination photocatalytique du MeO et du RA14 est d'autant plus grand quand les concentrations initiales des substrats sont faibles. A faible concentration, la solution absorbe fortement les irradiations UV dès les premières minutes de contact, un rendement très élevé, d'environ 26%, 31 %, 56% et 74 % de la décoloration du MeO et environ 71 %, 88%, 96% et 100 % du RA14 est obtenu après 30 min d'irradiation de quatre solutions de concentration  $6 \times 10^{-5}$  mol. L $^{-1}$ ,  $4 \times 10^{-5}$  mol. L $^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-5}$  mol. L $^{-1}$  et  $10^{-5}$  mol. L $^{-1}$  respectivement. Donc le processus est favorable aux faibles concentrations en colorant et cela peut être expliqué par le grand nombre de radicaux photogénérés par rapport au nombre de molécules à dégrader.



**Figure IV. 24 :** Evolution de  $K_{app}$  en fonction de la concentration initiale du colorant. ( $[TiO_2]=1,0 \text{ g. L}^{-1}$  ;  $pH = \text{naturel}$  ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

La **Figure IV. 10** montre la variation des constantes de vitesse en fonction de la concentration initiale des deux colorants en présence de  $TiO_2$  PC500, où  $k_{app}$  est la pente des régressions linéaires du tracé  $\ln(C_0/C)$ . Ainsi, la comparaison des deux cinétiques montre que la vitesse de dégradation du RA14 est plus rapide que celle de MeO.

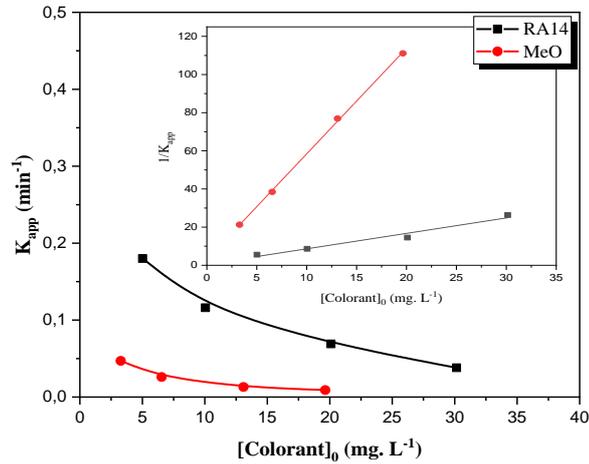
Plusieurs explications peuvent être évoquées ici, le colorant recouvre la surface du photocatalyseur réduisant la production des espèces actives générées ( $h^+$  et/ou  $\bullet OH$ ) lors de l'irradiation donc le colorant, en forte concentration, a absorbé une quantité considérable de lumière en compétition avec le  $TiO_2$  [12, 13], réduisant ainsi la quantité de photons entrant dans le catalyseur, ce qui diminuait l'efficacité du processus photocatalytique. Aussi la couleur est plus intense et devenue donc comme filtre pour la lumière incidente, ce qui conduit à la réduction du nombre de photons absorbé par le photocatalyseur et par conséquent une faible activation de  $TiO_2$  et une faible production des radicaux  $\bullet OH$ . Une autre interprétation explique que la raison est due à la compétition entre les molécules à dégrader et les photoproduits résultant de la phototransformation [2, 14], lorsque la concentration initiale en colorant est élevée, la concentration en intermédiaires est significativement élevée dans le milieu.

- **Etude du modèle de Langmuir – Hinshelwood (L-H)**

La dégradation photocatalytique du MeO et du RA14 suit une cinétique de réaction de pseudo premier ordre, selon des études antérieures [1, 15], la dégradation photocatalytique de divers contaminants organiques sur la surface hétérogène ( $TiO_2$  PC500) suit la loi cinétique de Langmuir-Hinshelwood (LH) [3], l'effet de la concentration initiale de MeO et de RA14 sur le taux de la photodégradation est décrit par l'équation (IV.3) [16] :

$$1/k_{app} = (1/(k_r K_{L-H})) + C_0 / k_r \quad (IV.9)$$

Où  $k_{app}$  est une constante apparente de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_r$  est la constante de vitesse de réaction ( $\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $C_0$  est la concentration initiale du colorant ( $\text{mg. L}^{-1}$ ), et  $K_{L-H}$  est la constante d'équilibre d'adsorption ( $\text{L. mol}^{-1}$ ) sous irradiation.



**Figure IV. 25 :** Influence de la concentration initiale en colorant sur la constante apparente de photodécoloration du MeO et du RA14 ; **En insertion :** Modélisation de Langmuir-Hinshelwood ( $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = \text{naturel}$ ,  $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Le tracé de  $1/k_{app}$  en fonction de la concentration initiale ( $C_0$ ) (en insertion sur la **Figure IV. 11**) donne des droites. A partir des constantes de dégradation mesurées pour différentes concentrations initiales de colorant, les paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood ont été calculés (**Tableau IV. 2**), les constantes d'équilibre d'adsorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood ( $k_{L-H}$ ) obtenues à partir de cette linéarisation sont différentes de celles déterminées des isothermes d'adsorption de Langmuir ( $k_L$ ). Cette différence peut être expliquée par l'augmentation de l'adsorption des deux colorants sur le photocatalyseur en présence de la lumière [17].

**Tableau IV. 3 :** Paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Colorant	$K_r$ ( $\text{mg. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$K_{L-H}$ ( $\text{L. mg}^{-1}$ )	$R^2$
RA14	1,236	1,456	0,951
MeO	0,181	1,813	0,999

Les résultats sont agrès avec ceux de la littérature, où Guettaï et Ait Amar ont étudié la cinétique d'adsorption et de photodégradation du MeO ( 5 - 75 ppm) en présence de  $0.8 \text{ g. L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  Dégussa P25 en suspension à  $\text{pH} = 3$ , utilisant la lumière UV artificielle, ils ont prouvé que la disparition a suivi le pseudo premier ordre selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood [2].

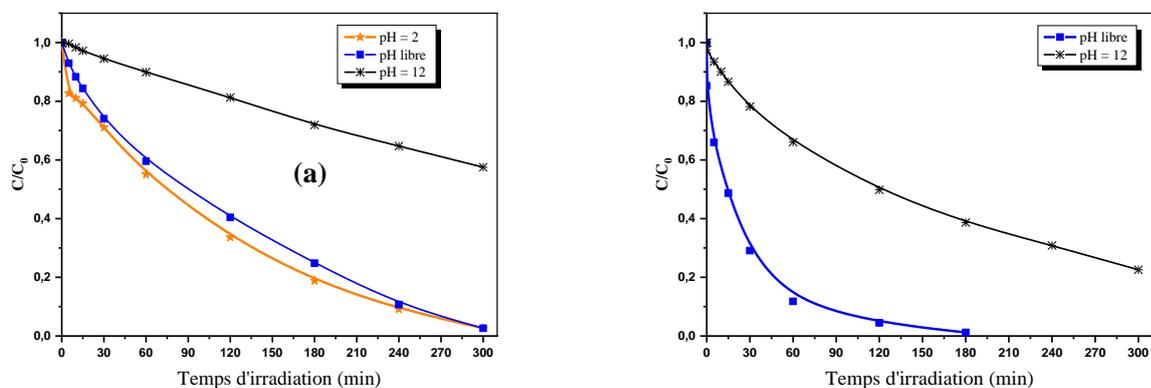
### IV.3.2.4 Influence du pH de la solution

Parmi les paramètres les plus importants dans le processus photocatalytique le pH du milieu, qui peut conduire à un changement dans les propriétés physiques et chimiques du catalyseur et/ou du polluant, donc il influe sur l'efficacité du procédé.

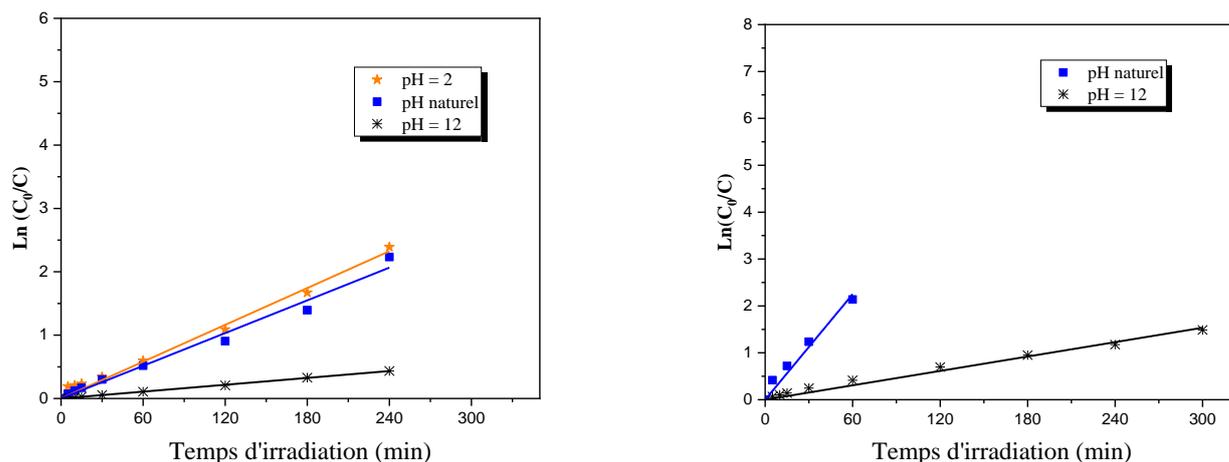
Le pH du milieu peut affecter positivement ou négativement la charge de la surface du photocatalyseur ainsi que la taille et la forme des agrégats, donc il a le plus d'impact sur le procédé photocatalytique (la génération des radicaux d'hydroxyle) [13, 18].

Afin de mieux visualiser l'influence de ce paramètre sur le cours de la réaction de la décoloration du MeO et du RA14 photocatalysée par  $\text{TiO}_2$ , nous avons réalisé une série d'expériences dans des milieux de différents pH (pH = 2, pH = naturel ( $\approx 6$ ) et pH = 12) pour une concentration initiale en colorant fixée à  $6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , dans les mêmes conditions de température ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ), de vitesse d'agitation et de concentration en  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g. L}^{-1}$ ).

Le pH initial de la solution a été ajusté à 2 par l'ajout de  $\text{HClO}_4$  ( $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) et à 12 par  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ). Le RA14, comme on a mentionné dans la partie précédente, s'adsorbe complètement dès les premières minutes de contact à pH acide, et pour cela l'effet de pH sur la photodégradation de ce colorant s'effectue qu'à pH naturel et basique.



**Figure IV. 26 :** Influence du pH sur le processus de décoloration photocatalytique du MeO et du RA14 en présence de  $\text{TiO}_2$ . (a) : MeO, (b) : RA14 ;  $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ , pH = naturel,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

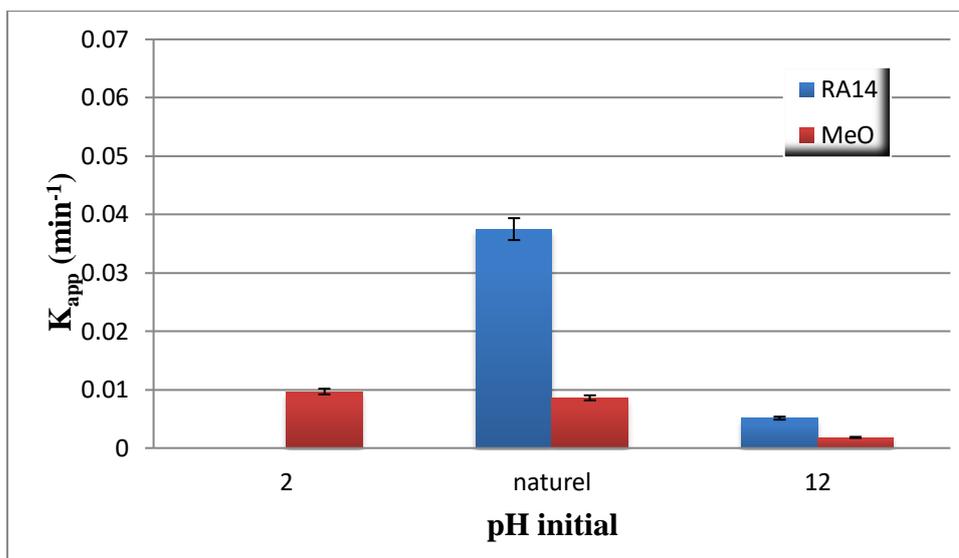


**Figure IV. 27 :** Influence du pH sur le processus de décoloration photocatalytique du MeO et du RA14 en présence de  $\text{TiO}_2$ . (a) : MeO, (b) : RA14 ; ( $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = \text{naturel}$ ,  $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Des cinétiques de premier ordre en fonction du pH sont reportées sur la **Figure IV. 13** et indiquent l'influence de ce facteur sur les cinétiques de dégradation de chaque colorant. Cet effet de pH est directement corrélé avec la charge de la surface du catalyseur, et celle de la molécule étudiée. Comme on a déjà montré que la meilleure adsorption du MeO a été obtenue à pH acide et par conséquent, la décoloration de ce colorant par photocatalyse à 365 nm a été favorisée aussi en milieu acide.

A pH basique ( $\text{pH} = 12$ ), les deux colorants ont une structure anionique ( $\text{pH} > \text{pK}_a$ ) et la surface du  $\text{TiO}_2$  est chargée négativement, ce qui provoque une diminution de l'efficacité du processus due à la répulsion entre les molécules à dégrader et la surface du catalyseur. Ce résultat est corrélé avec l'adsorption où les taux d'adsorption des deux colorants ont été diminués en milieu basique.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Daneshvar et al. (2003) qui ont étudié l'effet de pH sur la photodégradation du RA14 ( $4 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  sur  $\text{TiO}_2$  P25 ( $0,04 \text{ g. L}^{-1}$ ) utilisant NaOH et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour ajuster le pH [1]. Aussi Guettaï et Ait Amar (2005) ont trouvé que le pH acide donne des meilleurs résultats de l'oxydation du MeO [2].

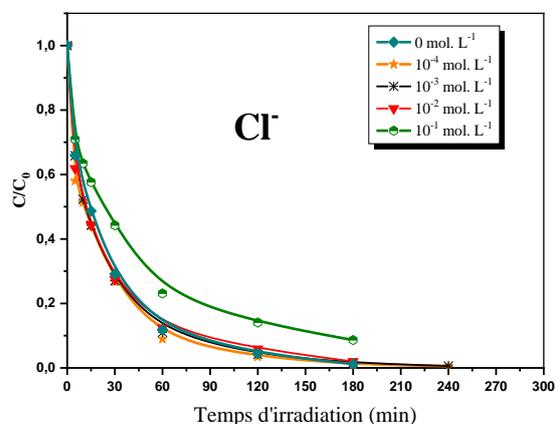
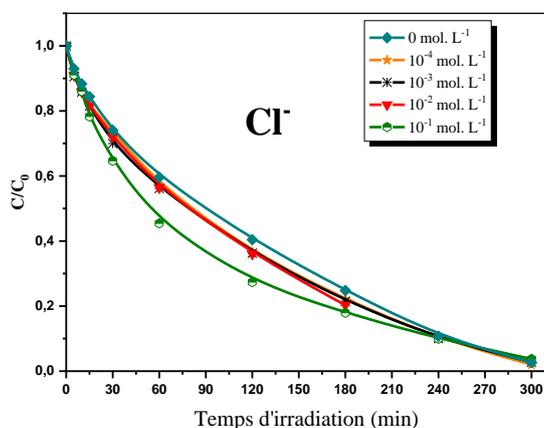


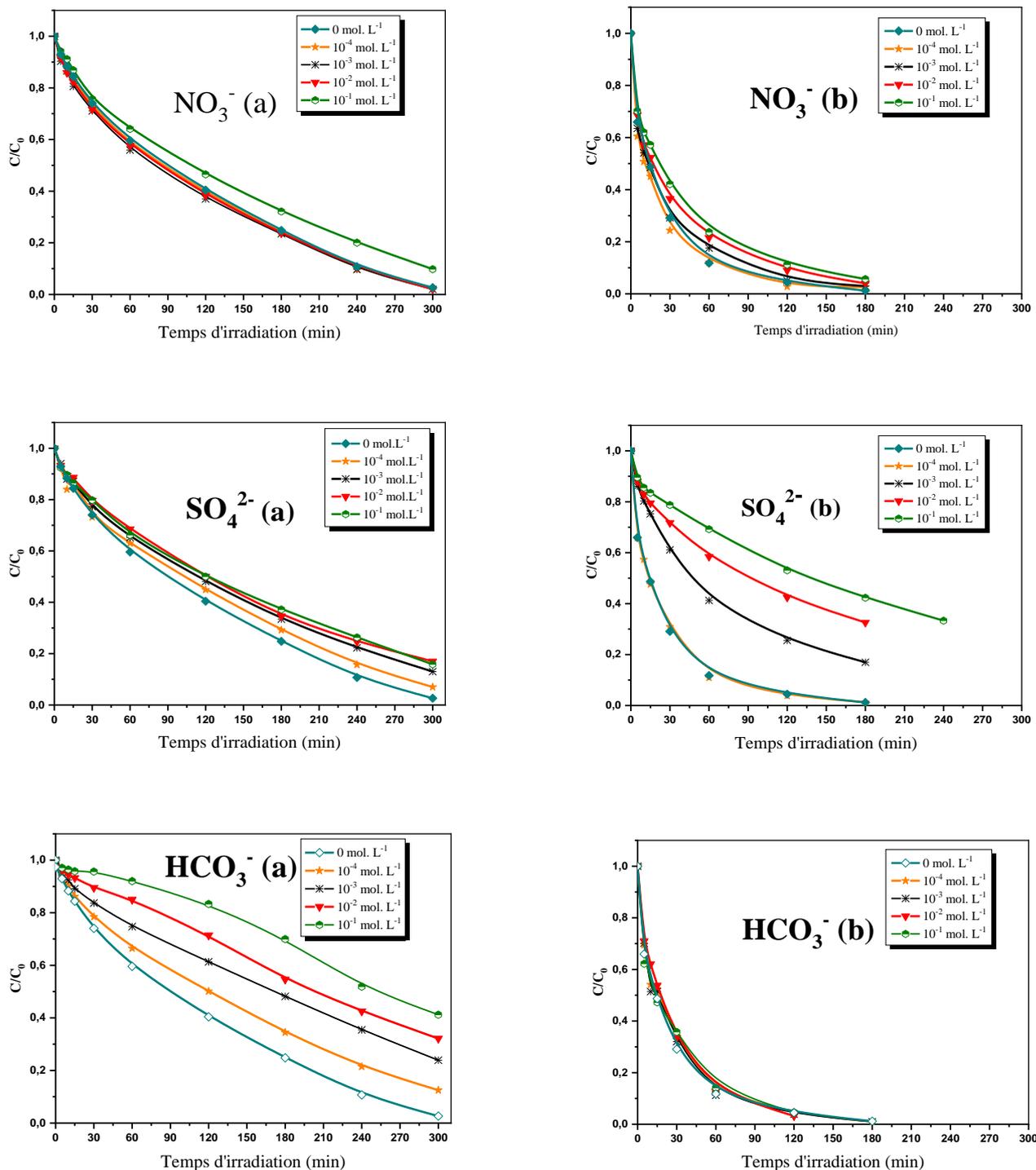
**Figure IV. 28 :** Evolution de  $K_{app}$  en fonction du pH pour le système  $TiO_2/UV$ . (a) : MeO et (b) : RA14 ( $[Colorant]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[TiO_2]_0 = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ;  $T = 20 \pm 1^\circ C$ ).

#### IV.3.2.5 Effets des additifs minéraux sur la photodégradation du MeO et du RA14

Les eaux naturelles et industrielles contiennent fréquemment des sels inorganiques qui ont un effet sur la structure et les propriétés physico-chimiques du polluant et/ou du photocatalyseur, ce qui nous a poussé à penser d'examiner leurs effets sur la photodégradation de MeO et de RA14 catalysée par le  $TiO_2$  PC500.

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de quelques additifs ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $HCO_3^-$ ) de dose entre  $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$  et  $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$  sur les cinétiques de la photodécoloration du MeO et du RA14 en solution aqueuse. Les résultats obtenus dans cette étude sont présentés dans la **Figure IV. 15**.





**Figure IV. 29 :** Effet des ions inorganiques sur les cinétiques de dégradation par le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . (a) : MeO et (b) : RA14 ( $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

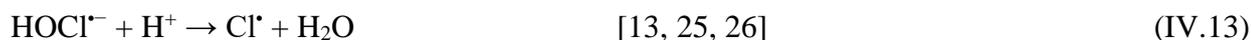
La diminution de l'efficacité du processus s'explique par la compétition entre les ions de sels et les molécules du colorant pour s'adsorber sur les sites du catalyseur entraînant le blocage des sites actifs à la surface du  $\text{TiO}_2$  [19-21].

En fait, il a été rapporté que les ions inorganiques peuvent piéger des espèces radicalaires oxydantes réagissant avec  $h^+$  et  $\bullet OH$  photogénérés, entrant ainsi en compétition avec les polluants pour la photodégradation [13, 15, 16, 22].

Comme il a été rapportée dans la littérature, les radicaux formés ( $Cl^{\bullet}$ ,  $SO_4^{\bullet-}$ ,  $NO_3^{\bullet-}$ ,  $CO_3^{\bullet-}$ ) ont un pouvoir oxydant, ce qui les rend capables de participer au processus de photodécomposition des polluants organiques. Alors qu'ils sont moins réactifs que  $\bullet OH$  [13, 15, 23, 24].

La présence d'ions chlorure a eu un léger effet sur la vitesse de dégradation photocatalytique du MeO et du RA14 dans le système étudié.

Les équations suivantes expliquent les comportements possibles des ions inorganiques. Les ions chlorure peuvent agir comme piègeurs de  $h^+$  et  $\bullet OH$  mettant fin à la formation de ces radicaux à travers les réactions suivantes (Eqs IV.10 - IV.12)



Comme on peut voir sur la **Figure IV. 15**, les ions nitrate affectent significativement la vitesse de dégradation photocatalytique du RA14 et légèrement celle du MeO. Les ions  $NO_3^-$  peuvent agir dans le processus de dégradation photocatalytique de deux manières, soit de générer plus de  $OH^{\bullet}$ , à travers les équations IV.15 – IV.20 :



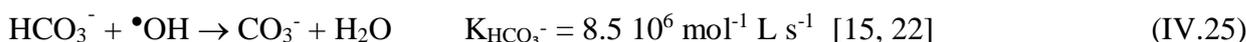
Soit, à des concentrations élevées, agir comme un filtre interne et bloquer l'absorption de la lumière UV, abaissant ainsi l'efficacité de la dégradation photocatalytique [21, 24, 27]. et évidemment, dans notre cas, l'impact négatif du  $NO_3^-$  est supérieur à son impact positif.



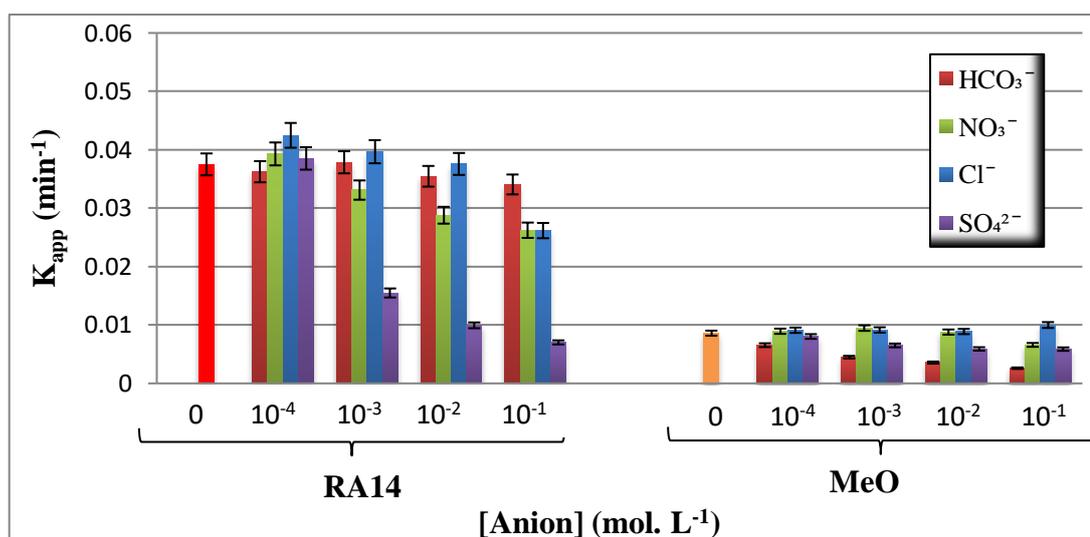
De même, les ions sulfate peuvent également piéger  $h^+$  et  $\cdot\text{OH}$  pour former des radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  diminuant le taux de la dégradation photocatalytique des colorants MeO et RA14 grâce aux équations suivantes (équations IV.23 et IV.24) :



Aussi, les ions bicarbonate peuvent également entraîner un léger ralentissement de la vitesse de dégradation photocatalytique. Sa réaction comme un piègeur de  $\cdot\text{OH}$  peut former le radical moins réactif  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  selon les équations (équations IV.25 et IV.26)



Des résultats de la littérature montrent que la présence de chlorure et de nitrate [29] augmente la dégradation photocatalytique du Méthyle Orange et s'explique par l'abaissement du pH.



**Figure IV. 30 :** Effet de la concentration en anions sur la décoloration photocatalytique du RA14 et du MeO en présence de  $\text{TiO}_2$  PC500 : ( $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g. L}^{-1}$ ,  $[\text{Colorant}]_0=6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = \text{naturel}$ ,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

Le cation  $\text{Na}^+$  est commun à tous les sels utilisés, ce que montre que les anions sont les seuls ions impliqués dans l'effet d'inhibition.

D'autres travaux [1, 30] ont trouvé que le chlorure de sodium et le sulfate de sodium ont un effet inhibiteur sur la décoloration de MeO.

Haddad et al. (2019) ont testé l'effet de sulfate de sodium sur la dégradation de vert lumière SF jaunâtre ( $10 \text{ mg. L}^{-1}$ ) par le procédé  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$  et ils trouvent que l'addition a un effet négligeable sur la photodégradation quel que soit leur concentration entre  $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$  et  $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ .

Eskandarloo et al. (2014) ont trouvé que les anions inorganiques ont un effet négatif sur la photodégradation du colorant Fuchsine acide en présence de nanoparticules  $\text{TiO}_2/\text{NiO}$  dans l'ordre :  $\text{CO}_3^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ .

D'autres chercheurs [21] ont examiné l'effet de quelques anions sur la photodégradation du colorant FA sous irradiation à 254 nm, ils trouvent que tous les anions inorganiques ajoutés ont un effet négatif sur le processus photocatalytique. Cet effet était dans l'ordre :  $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ .

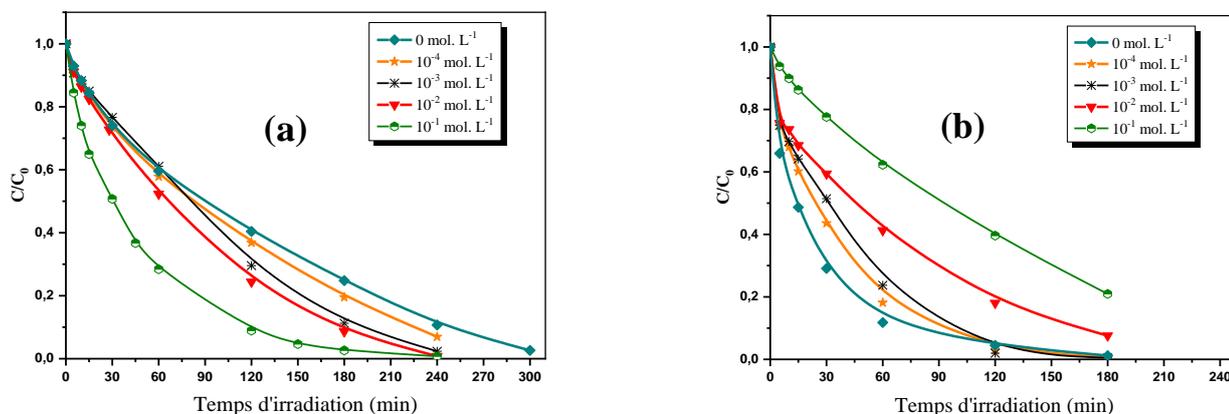
#### IV.3.2.6 Effet de l'ajout des accepteurs d'électron

Les accepteurs d'électrons sont connus comme additifs dans les processus photocatalytiques pour améliorer leur efficacité en réduisant la recombinaison rapide trou/électron [21, 31]. De nombreux chercheurs ont étudié l'influence de l'ajout de ces accepteurs d'électrons et ils ont constaté un effet positif [21, 32, 33].

Par conséquent, ce travail vise à étudier et à comparer la dégradation des deux colorants azoïques en solution aqueuse par le système  $\text{UV}_A/\text{TiO}_2$ ,  $\text{UV}_A/\text{TiO}_2$  /oxydant, en utilisant  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{ClO}_4^-$ , qui ont un potentiel d'oxydation plus élevé que celui de l'oxygène (-0,13 V) [34, 35].

##### IV.3.2.6.1. $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ :

L'étude de ce procédé a été réalisée en variant la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ ) et en fixant les autres conditions de travail (pH, la température et la concentration initiale en colorant et en catalyseur).



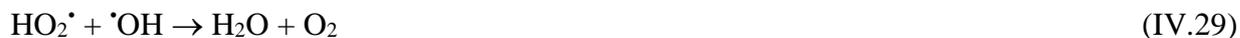
**Figure IV. 31 :** Effet de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur le procédé de décoloration du MeO et du RA14 en présence de  $\text{TiO}_2$  PC500. (a) : MeO et (b) : RA14 ( $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0$  g.  $\text{L}^{-1}$ ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

Les cinétiques représentées dans la **Figure IV. 17**, ont prouvé que le taux de décoloration du MeO par le système TiO<sub>2</sub> augmente avec l'élévation de la concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ce fait, pourrait être attribué à la réduction du phénomène de recombinaison trou/électron, ce qui conduit à la production de plus de radicaux hydroxyle dans le milieu [1, 32, 33, 36, 37]. Selon nos résultats expérimentaux, les cinétiques de décoloration sont de l'ordre 1, où la constante apparente la plus élevée ( $k_{app} = 0,02 \text{ min}^{-1}$ ) correspond à une concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> égale à 10<sup>-1</sup> mol. L<sup>-1</sup> dans le cas du MeO,

Alors que, les résultats obtenus pour le RA14 sont différents, où on observe un effet inverse, l'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, contrairement à la plupart des travaux existants, inhibe partiellement l'efficacité de ce procédé, cela pourrait être expliqué par la diminution de la quantité adsorbée (voir la partie I du chapitre IV). De plus, son adsorption sur TiO<sub>2</sub> peut modifier leur surface et agir comme piègeur de trous réduisant l'efficacité photocatalytique, comme il peut aussi réagir avec <sup>•</sup>OH selon les réactions (IV.27 et IV.28) [38]:



L'excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la diminution de l'efficacité du procédé à cause de piégeage des radicaux hydroxyle :



Ou comme accepteur d'électrons :



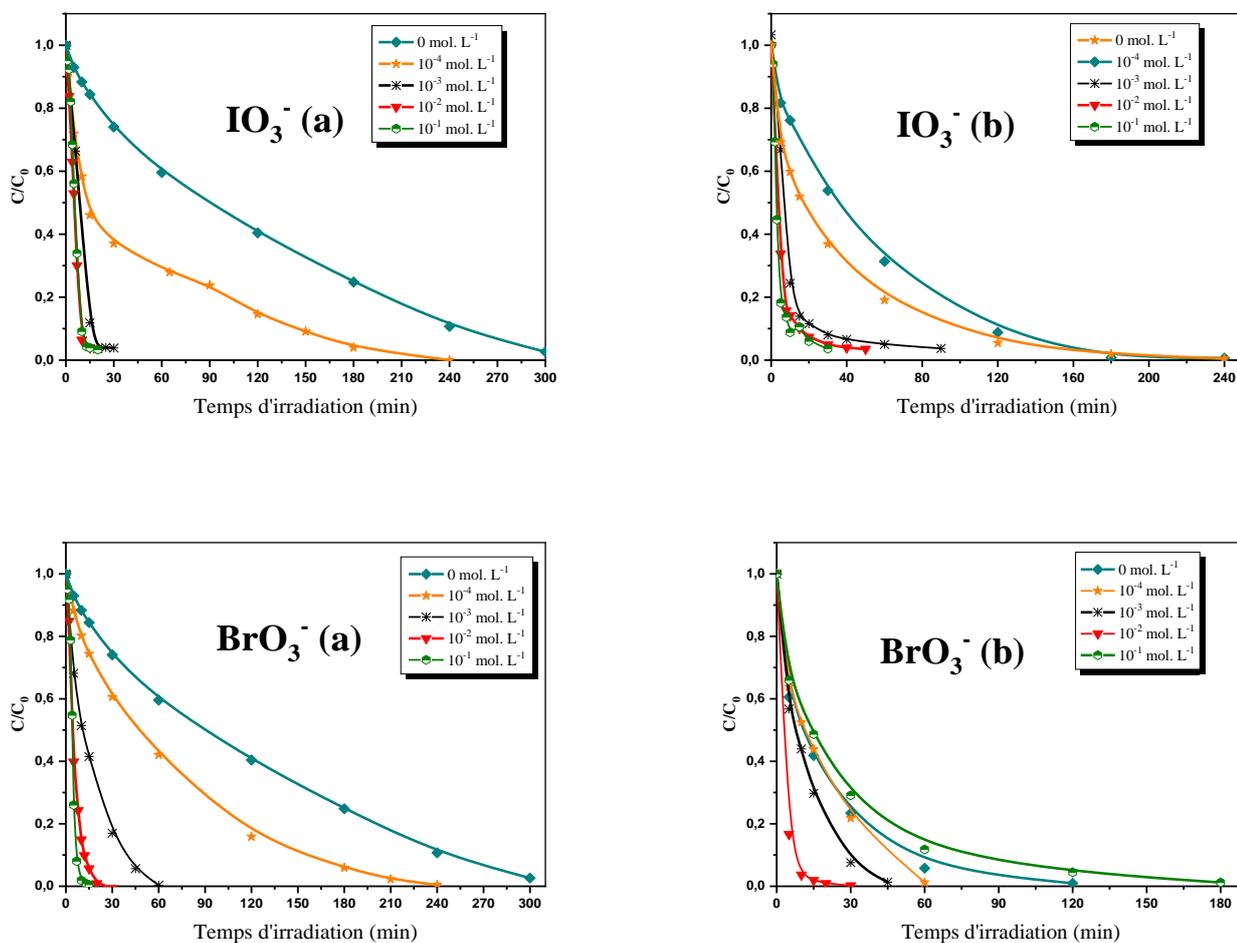
Cela signifie que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut être un inhibiteur au lieu d'un accélérateur dans la dégradation photocatalytique du RA14 [38].

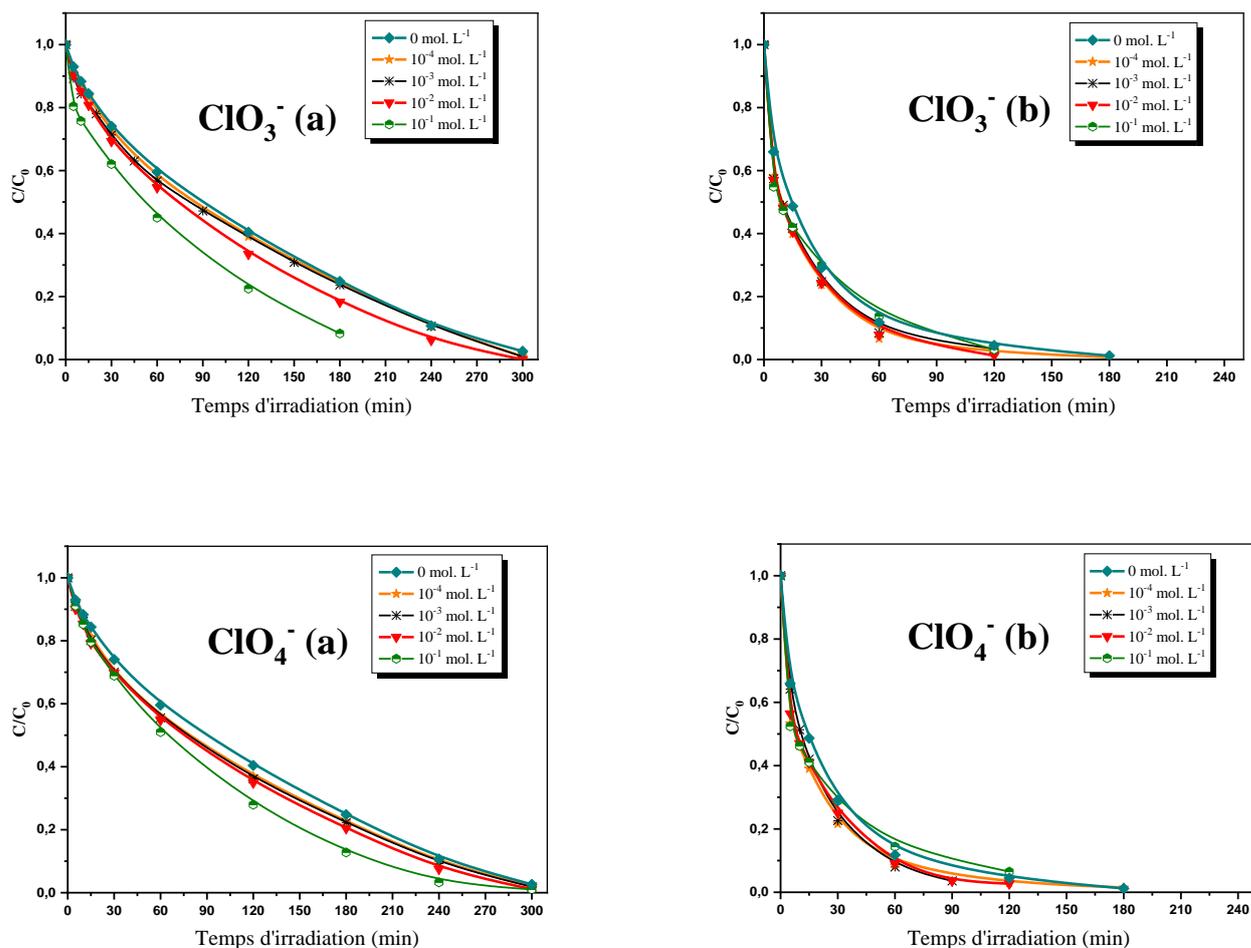
Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature pour l'effet de l'ajout du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'activité photocatalytique sur les colorants, Daneshvar et al. (2003) ont trouvé une accélération de la photodégradation du RA14 en utilisant UV-C/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui s'explique par la génération de <sup>•</sup>OH lors de la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à une longueur d'onde inférieure à 300 nm. Par contre, Tanaka et al. (1989) ont montré un ralentissement de la dégradation photocatalytique de l'Orange G en présence d'un excès en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [40].

### IV.3.2.6.2. $\text{TiO}_2$ /oxyhalogénure/UV

Afin de déterminer l'influence des espèces halogénures sur la dégradation photocatalytique des deux colorants, l'illumination du mélange colorant ( $6 \times 10^{-5}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ )/ $\text{TiO}_2$  (1,0 g.  $\text{L}^{-1}$ )/Oxydant à différentes concentrations comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^{-1}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  a été appliquée.

Les différentes courbes de la **Figure IV. 18** indiquent clairement l'influence de l'ajout des accepteurs d'électrons sur l'évolution de la décoloration du MeO et du RA14. L'augmentation de la concentration initiale en Iodate et en Bromate entraîne une augmentation rapide du taux de décoloration des deux solutions aqueuses par rapport au système  $\text{TiO}_2$ /UV.





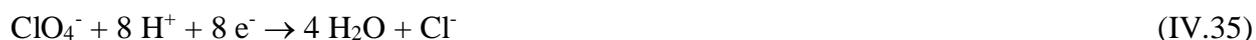
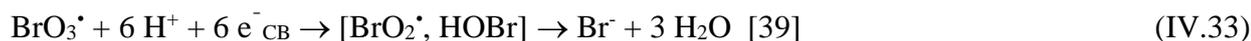
**Figure IV. 32 :** Influence de la concentration initiale en oxydant sur la décoloration photocatalytique du MeO et du RA14 en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $[\text{Colorant}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ;  $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$ ;  $T = 20 \pm 1 \text{ C}^\circ$ ).

Cette amélioration de la photodégradation du RA14 et du MeO par  $\text{TiO}_2$  PC500 s'explique par la capacité de ces espèces à piéger les électrons, augmentant ainsi le temps de séparation électron/trou ( $e^-/h^+$ ) permettant la formation de radicaux  $\bullet\text{OH}$  et compensant le manque d'oxygène [41]. Nous remarquons également que la faible amélioration en présence de l'anion chlorate peut s'expliquer par son instabilité dans l'eau et sa décomposition pour former de l'hypochlorite et de l'oxygène [42].

Aussi, l'iodate et le bromate ont la capacité de générer d'autres espèces photoréactives qui améliorent l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$ .

De plus, les accepteurs à base d'halogènes peuvent capter des électrons, comme l'illustrent les réactions suivantes (éqs IV.31-IV.35):





Les potentiels de réduction électronique des différentes espèces sont supérieur à celui de l'oxygène :  $E(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}) = -155 \text{ mV}$  [45]. Ainsi, l'oxygène est moins efficace que ces accepteurs d'électrons.

Zhiyong et al. (2018) ont étudié l'effet de l'ajout des accepteurs d'électron  $\text{KIO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la dégradation du MeO en présence de  $\text{TiO}_2$  P25 sous irradiation UV, et ils ont trouvé que le couplage  $\text{TiO}_2/\text{Oxydant}$  améliore bien la photodégradation [33].

Le même résultat a été constaté par Y. Wang and C. Hong pour la décomposition du 2-chlorobiphenyl sous irradiation d'un «solarbox» équipé par huit lampes UV-A, ils trouvent que l'ajout de  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et du  $\text{H}_2\text{O}_2$  accélère fortement la réaction de dégradation [46]. Eskandarloo et al. (2014) ont aussi étudié l'influence de plusieurs oxydants inorganiques sur le taux de dégradation photocatalytique de la Fuchsine acide sur le  $\text{TiO}_2/\text{NiO}$  (lit fixe), ils ont constaté un effet positif et une amélioration significative du rendement d'élimination. Cette augmentation est due à l'élévation du temps de la séparation, en acceptant les électrons de la bande de conduction qui sont excités par l'irradiation du catalyseur [21].

#### IV.3.2.6.3. Comparaison entre les oxydants

Pour comparer l'efficacité du processus photocatalytique ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) après l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{ClO}_4^-$  pour la dégradation du MeO et du RA14 en milieu hétérogène, nous avons présenté dans l'histogramme de la **Figure IV.19** les constantes apparentes de réaction d'élimination du MeO et du RA14 ( $5 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$ ), à savoir la photocatalyse à 365 nm, en l'absence et en présence de différents accepteurs d'électrons.

On peut voir à partir de cet histogramme que la constante de dégradation la plus élevée a été obtenue en présence des ions bromate que ce soit pour le MeO ou pour le RA14. Cela est dû à la non sélectivité des radicaux bromates et à leur quantité formée par chaque procédé, en suite l'iodate qui améliore significativement la photodégradation. En outre, l'influence des ions Chlorate et perchlorate est légère pour les deux colorants.

Des résultats similaires ont prouvé l'amélioration significative de la photodégradation du 3-amino phenol, après l'addition de  $\text{KBrO}_3$  [47]. Muruganandham et Swaminathan 2006 ont

trouvé que l'excès en  $\text{BrO}_3^-$  conduit à la réduction de l'efficacité photocatalytique à cause de l'excès dans la formation de  $\text{Br}^-$  [48].

Dans cette étude, nous remarquons une meilleure dégradation du RA14 par rapport au MeO.

L'efficacité de ces processus suit l'ordre :

$[\text{RA14}] \leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{UV/TiO}_2/\text{IO}_3^- > \text{UV/TiO}_2/\text{BrO}_3^- > \text{UV/TiO}_2/\text{ClO}_3^- > \text{UV/TiO}_2/\text{ClO}_4^- > \text{UV/TiO}_2 > \text{UV/TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

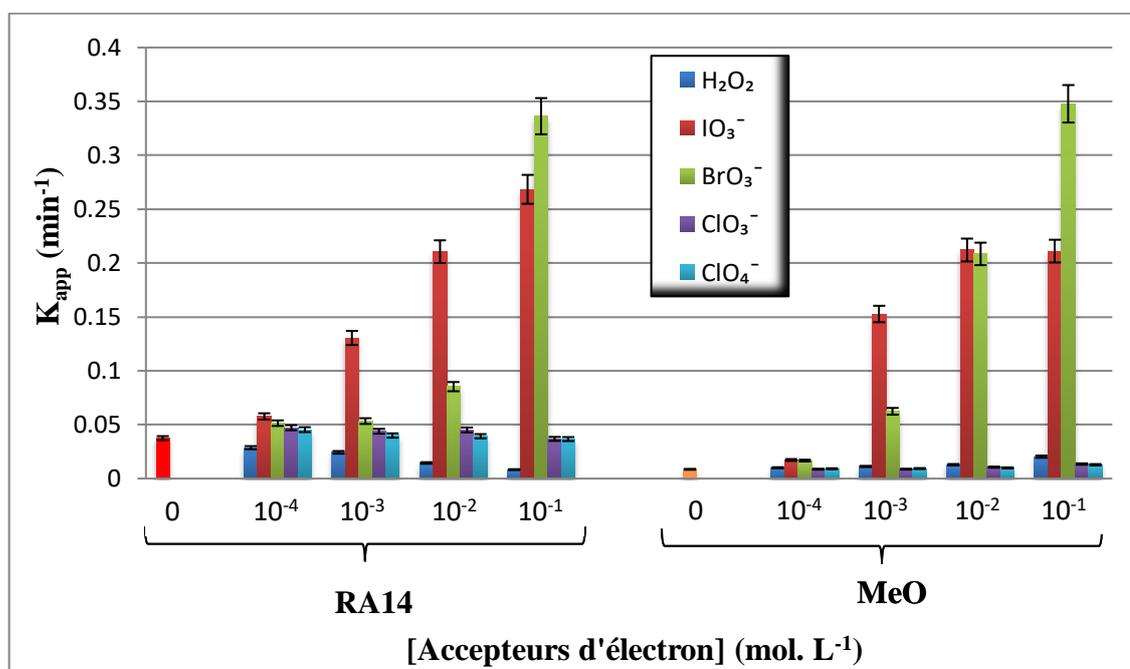
$[\text{RA14}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{UV/TiO}_2/\text{BrO}_3^- > \text{UV/TiO}_2/\text{IO}_3^- > \text{UV/TiO}_2/\text{ClO}_3^- \approx \text{UV/TiO}_2/\text{ClO}_4^- > \text{UV/TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

$[\text{MeO}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{UV/TiO}_2/\text{IO}_3^- \approx \text{UV/TiO}_2/\text{BrO}_3^- > \text{UV/TiO}_2/\text{ClO}_3^- \approx \text{UV/TiO}_2/\text{ClO}_4^- \approx \text{UV/TiO}_2 \approx \text{UV/TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

$[\text{MeO}] = 10^{-3} \text{ and } 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{UV/TiO}_2/\text{IO}_3^- > \text{UV/TiO}_2/\text{BrO}_3^- > \text{UV/TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV/TiO}_2/\text{ClO}_3^- \approx \text{UV/TiO}_2/\text{ClO}_4^- > \text{UV/TiO}_2$

$[\text{MeO}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{UV/TiO}_2/\text{BrO}_3^- > \text{UV/TiO}_2/\text{IO}_3^- > \text{UV/TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV/TiO}_2/\text{ClO}_3^- \approx \text{UV/TiO}_2/\text{ClO}_4^- > \text{UV/TiO}_2$

Ce résultat prouve que la concentration initiale en additif a une forte influence sur l'efficacité de chaque système photocatalytique et que la présence des ions Bromate permet d'obtenir une meilleure dégradation des deux colorants.



**Figure IV. 33 :** Effet de la concentration en accepteurs d'électron sur la photodécoloration du RA14 et du MeO en présence de  $\text{TiO}_2$  PC500. ( $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g. L}^{-1}$ ,  $[\text{Colorant}]_0=6 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = \text{naturel}$ ,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

Plusieurs chercheurs ont utilisé des oxydants comme piège à électrons, parmi lesquels : Qourzal et al. (2009) qui ont réalisé une étude comparative de la dégradation du 2-naphtol ( $5 \times 10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup>) par TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 (1 g. L<sup>-1</sup>) en présence de plusieurs accepteurs d'électrons pendant 60 min, sous irradiation ( $\lambda < 340$  nm) et à  $20 \pm 2$  °C. Ils trouvent l'ordre : P-25 < KBrO<sub>3</sub> /P-25 < H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / P-25 < K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> /P-25 [39]. Alors que Vijayabalan et al. (2009) ont trouvé l'ordre : KIO<sub>4</sub> > KBrO<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> > KClO<sub>3</sub> suite à la dégradation de l'orange réactif 4 par le TiO<sub>2</sub> dopé par F [49]. Aussi l'ordre : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> > KBrO<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été trouvé par Sobana et al. (2008) utilisant Ag-TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur. Naeem et al. (2008) ont testé l'ajout de trois accepteurs d'électrons sur le système oxydant/UV et le résultat est : BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Alors que l'ordre : TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> > TiO<sub>2</sub>/BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> > TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > TiO<sub>2</sub>/ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> est déterminé par K. salvam et al. (2007) lors de la dégradation de 4 Fluorophénol sous illumination à 365 nm à pH = 4 et l'ordre est : TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> > TiO<sub>2</sub>/BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> > TiO<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>/ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La dégradation de la Fuchsine acide en présence de TiO<sub>2</sub>/NiO en lit fixe et de divers additifs suit l'ordre : IO<sub>4</sub><sup>-</sup> > S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> > BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> > ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> [21].

#### IV.4. Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude, ont montré que la décoloration photocatalytique des solutions aqueuses des deux colorants en présence de TiO<sub>2</sub> (PC 500) était efficace. Ainsi, les paramètres opératoires affectent la dégradation photocatalytique des deux colorants :

Cette étude nous a permis de montrer que :

- la photolyse directe de MeO et de RA14 ( $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>) à  $\lambda = 365$  nm en l'absence de TiO<sub>2</sub> est négligeable ( $\leq 2$  % de disparition, après 120 d'irradiation).
- La décoloration photocatalytique a atteint un taux de 75 % et 99 % après 180 min d'irradiation pour une solution de concentration égale à  $6 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> du MeO et du RA14 respectivement.
- La dégradation des deux colorants étudiés par le procédé TiO<sub>2</sub>/UV suit le modèle cinétique de pseudo premier ordre.
- La dégradation photocatalytique est en corrélation avec l'adsorption et cela dépend de l'état d'ionisation de la surface du catalyseur, la charge de la molécule étudiée et le pH du milieu.
- Le pH initial de la solution est un facteur important qui influe le processus de dégradation des deux colorants et l'efficacité est inversement proportionnelle au pH.

- La photodégradation dépend fortement de la concentration initiale en colorant, la constante de vitesse varie inversement avec la concentration initiale des deux colorants étudiés. la cinétique de dégradation photocatalytique de ces colorants peut être décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.
- Les constantes d'adsorption sous irradiation  $K_{L-H}$  sont nettement supérieures aux constantes d'adsorption à l'obscurité  $K_L$ , ce qui explique une photoadsorption des colorants sur le  $TiO_2$  lors de l'irradiation.
- L'augmentation de la masse du photocatalyseur, engendre une augmentation de la vitesse de dégradation, jusqu'à une valeur limite à cause de l'agrégation des molécules de  $TiO_2$  produisant une diminution de la surface spécifique et une diminution de l'absorption de la lumière.
- L'étude comparative de la dégradation photocatalytique par le procédé  $TiO_2/UV$  des deux colorants, dans les mêmes conditions opératoires, a prouvé que la vitesse de disparition du RA14 est plus rapide que celle du MeO.
- L'addition de peroxyde d'hydrogène, dans la gamme des concentrations étudié, mène à un taux de dégradation élevé pour le MeO par contre cela engendre un effet inhibiteur pour le RA14.
- La présence des oxyhalogénures ( $IO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ) présents naturellement dans l'environnement est considéré comme bénéfique pour l'amélioration du traitement des eaux usées des colorants azoïques.
- La présence des ions inorganiques tels que  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $HCO_3^-$  dans les eaux usées a un effet négatif sur l'efficacité de décoloration des colorants testés.

**Références bibliographiques**

- [1] N. Daneshvar, D. Salari, A. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157 (2003) 111-116.
- [2] N. Guettai, H.A. Amar, Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study, *Desalination*, 185 (2005) 439-448.
- [3] O.N.E.H. Kaabeche, R. Zouaghi, S. Boukhedoua, S. Bendjabeur, T. Sehili, A Comparative Study on Photocatalytic Degradation of Pyridinium-Based Ionic Liquid by TiO<sub>2</sub> and ZnO in Aqueous Solution, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17 (2019).
- [4] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158 (2003) 27-36.
- [5] N. Strataki, V. Bekiari, E. Stathatos, P. Lianos, Effect of aggregation of dyes adsorbed on nanocrystalline titania films on the efficiency of photodegradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 191 (2007) 13-18.
- [6] M.S. Goncalves, A.M. Oliveira-Campos, E.M. Pinto, P.M. Plasencia, M.J.R. Queiroz, Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO<sub>2</sub>, *Chemosphere*, 39 (1999) 781-786.
- [7] S. Kansal, M. Singh, D. Sud, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 581-590.
- [8] R. Zouaghi, A. Zertal, B. David, S. Guittonneau, Photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 20 (2007) 163-172.
- [9] S. Kaneco, M.A. Rahman, T. Suzuki, H. Katsumata, K. Ohta, Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163 (2004) 419-424.
- [10] I. Arslan, I.A. Balcioglu, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes and Pigments*, 43 (1999) 95-108.
- [11] M. Vautier, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine, *Journal of Catalysis*, 201 (2001) 46-59.
- [12] V. Augugliaro, C. Baiocchi, A.B. Prevot, E. García-López, V. Loddo, S. Malato, G. Marci, L. Palmisano, M. Pazzi, E. Pramauro, Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> under solar irradiation, *Chemosphere*, 49 (2002) 1223-1230.
- [13] S. Bendjabeur, R. Zouaghi, O. Kaabeche, T. Sehili, Parameters affecting adsorption and photocatalytic degradation behavior of gentian violet under UV irradiation with several kinds of TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 15 (2017).
- [14] E. Pramauro, M. Vincenti, V. Augugliaro, L. Palmisano, Photocatalytic degradation of monuron in aqueous titanium dioxide dispersions, *Environmental science & technology*, 27 (1993) 1790-1795.
- [15] N. Bouanimba, N. Laid, R. Zouaghi, T. Sehili, Effect of pH and inorganic salts on the photocatalytic decolorization of methyl orange in the presence of TiO<sub>2</sub> P25 and PC500, *Desalination and Water Treatment*, 53 (2015) 951-963.
- [16] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 1-14.
- [17] N. Barka, A. Assabane, A. Nounah, A. Albourine, Y. Ait-Ichou, Dégradation Photocatalytique de Deux Colorants Séparés et en Mélange Binaire par TiO<sub>2</sub>-Supporté, *Sciences & Technologie. A, sciences exactes*, (2008) 9-16.

- [18] W. Bahnemann, M. Muneer, M.M. Haque, Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions, *Catalysis Today*, 124 (2007) 133-148.
- [19] C. Guillard, E. Puzenat, H. Lachheb, A. Houas, J.-M. Herrmann, Why inorganic salts decrease the TiO<sub>2</sub> photocatalytic efficiency, *International Journal of Photoenergy*, 7 (2005) 1-9.
- [20] K. Wang, J. Zhang, L. Lou, S. Yang, Y. Chen, UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO<sub>2</sub> particles: the influence of inorganic anions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165 (2004) 201-207.
- [21] H. Eskandarloo, A. Badieli, M.A. Behnajady, Study of the effect of additives on the photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye in the presence of immobilized TiO<sub>2</sub>/NiO nanoparticles: artificial neural network modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 6881-6895.
- [22] K. Djebbar, T. Sehili, Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide and zinc oxide in aqueous solution, *Pesticide science*, 54 (1998) 269-276.
- [23] J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko, Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>), *Environmental science & technology*, 34 (2000) 2162-2168.
- [24] W. Zhang, T. An, M. Cui, G. Sheng, J. Fu, Effects of anions on the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of reactive dye in a packed-bed reactor, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 80 (2005) 223-229.
- [25] H. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> by inorganic ions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 37-44.
- [26] M. Sökmen, A. Özkan, Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147 (2002) 77-81.
- [27] M. Sahoo, B. Sinha, M. Marbaniang, D. Naik, R. Sharan, Mineralization of Calcon by UV/oxidant systems and assessment of biotoxicity of the treated solutions by E. coli colony forming unit assay, *Chemical Engineering Journal*, 181 (2012) 206-214.
- [28] C. So, M.Y. Cheng, J. Yu, P. Wong, Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 46 (2002) 905-912.
- [29] J. Vaz, A.B. Lucas, Y. Ait Ichou, and M. Petit-Ramel. "Photomineralization on Titanium Dioxide of Uracil and 5-Halouracils. Influence of PH and Some Anions on the Photodegradation of Uracil.", *Analisis*, 26 (1998) 83-87.
- [30] G.A. Epling, C. Lin, Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO<sub>2</sub> and visible light, *Chemosphere*, 46 (2002) 561-570.
- [31] V. Peksa, M. Jahn, L. Štolcová, V. Schulz, J. Proška, M. Procházka, K. Weber, D. Cialla-May, J.r. Popp, Quantitative SERS analysis of azorubine (E122) in sweet drinks, *Analytical chemistry*, 87 (2015) 2840-2844.
- [32] C.-H. Yu, C.-H. Wu, T.-H. Ho, P.A. Hong, Decolorization of CI Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study, *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 578-583.
- [33] Y. Zhiyong, Q. Ruiying, Y. Runbo, W. Zhiyin, L. Huanrong, Photodegradation comparison for methyl orange by TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and KIO<sub>4</sub>, *Environmental technology*, (2018).
- [34] B.J. Cornish, L.A. Lawton, P.K. Robertson, Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 25 (2000) 59-67.
- [35] D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J.-M. Laine, Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 50 (2004) 259-269.

- [36] D. Chatterjee, A. Mahata, Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO<sub>2</sub> surface, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153 (2002) 199-204.
- [37] M. Malouki, T. Sehili, P. Boule, Photocatalytic oxidation of cresols on zinc oxide, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 55 (1996) 235-246.
- [38] A.M. Dugandžić, A.V. Tomašević, M.M. Radišić, N.Ž. Šekuljica, D.Ž. Mijin, S.D. Petrović, Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336 (2017) 146-155.
- [39] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabane, Y. Ait-Ichou, Photodegradation of 2-naphthol using nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *Moroccan Journal of Condensed Matter*, 11 (2009).
- [40] K. Tanaka, T. Hisanaga, K. Harada, Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 48 (1989) 155-159.
- [41] S. Malato, J. Blanco, M. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, A. Campos, Optimising solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers, *Applied Catalysis B: Environmental*, 28 (2000) 163-174.
- [42] H. Eskandarloo, A. Badii, Photocatalytic application of titania nanoparticles for degradation of organic pollutants, *Nanotechnology for optics and sensors*, (2014) 108-132.
- [43] R.O. Rahn, Potassium iodide as a chemical actinometer for 254 nm radiation: use of iodate as an electron scavenger, *Photochemistry and Photobiology*, 66 (1997) 450-455.
- [44] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.
- [45] M. Faisal, M.A. Tariq, M. Muneer, Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania, *Dyes and Pigments*, 72 (2007) 233-239.
- [46] Y. Wang, C.-s. Hong, Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Water research*, 33 (1999) 2031-2036.
- [47] N. San, A. Hatipoğlu, G. Koçtürk, Z. Çınar, Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139 (2001) 225-232.
- [48] K. Selvam, M. Muruganandham, I. Muthuvel, M. Swaminathan, The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol, *Chemical Engineering Journal*, 128 (2007) 51-57.
- [49] A. Vijayabalan, K. Selvam, R. Velmurugan, M. Swaminathan, Photocatalytic activity of surface fluorinated TiO<sub>2</sub>-P25 in the degradation of Reactive Orange 4, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 914-921.

## **Partie 3 :**

Modélisation de la dégradation du  
RA14 par le  $\text{TiO}_2\text{-P25/UV}$



### IV.1. Introduction

Généralement, le procédé photocatalytique dépend de plusieurs paramètres opératoires. Pour une meilleure évaluation de l'efficacité des réactions photocatalytiques, les expériences ont été conçues sur la base d'un plan d'expérience.

La méthode de surface de réponse (MSR) est l'une des méthodes de plan d'expérience les plus populaires appliquées par les chercheurs dans divers domaines, en particulier en chimie où plusieurs paramètres sont souvent nécessaires pour étudier les processus chimiques [1-5]. De plus, elle est largement reconnue comme un outil statistique et analytique efficace pour modéliser et optimiser divers procédés et dans divers domaines de recherche, notamment en photocatalyse. L'objectif principal de l'utilisation de MSR est de créer un plan d'expérience qui permet d'atteindre les conditions de fonctionnement optimales [5-8].

Les plans d'expériences sont des techniques **permettant** d'évaluer l'effet de multiples paramètres (facteurs) sur les mesures des performances (réponses). Ils ont pour but d'obtenir le maximum de renseignements **en réduisant fortement le nombre de tests nécessaires**. Cet objectif est atteint si l'on suit les règles établies mathématiquement et si l'on adopte une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Cette méthode permet aussi d'évaluer les interactions possibles entre les paramètres qui ne peuvent pas être révélées par les méthodes classiques [9, 10].

Cette partie sert à évaluer la dégradation photocatalytique du Rouge Acide 14 (RA14) en présence de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub> P25) et l'iodate sous irradiation UV-visible simulée (Suntest).

Ensuite, l'étude paramétrique dans ce chapitre a illustré l'impact très important de certains facteurs sur l'efficacité de ce système, notamment la concentration du colorant, la concentration de l'iodate et la puissance de la lampe. Un plan factoriel incomplet de box-behnken de trois facteurs à trois niveaux a été mis en œuvre pour examiner l'effet de ces facteurs sur la réponse choisie (le taux de dégradation ( $Y_{\text{dég}}$ )).

Ce plan a permis de relier la réponse aux facteurs. De plus, l'analyse a également tenté de déterminer les interactions entre des paramètres étudiés et les conditions optimales pour ce procédé. Cela conduit à réduire considérablement le nombre de tests requis. Il faut souligner que le principal avantage de cette approche réside dans sa capacité à faire gagner du temps et de l'argent dans les processus industriels [5].

## IV.2. Quelques rappels sur le principe des plans d'expériences

### IV.2.1. Facteurs, niveaux, Réponses

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier. Un facteur varie entre la borne inférieure (niveau bas noté -1) et la borne supérieure (niveau haut noté +1), les valeurs entre les deux niveaux s'appellent domaine de variation du facteur ou domaine du facteur. La variable peut être continue (ordonnable) telle que la température ou discontinue (non ordonnable) telle que les méthodes de mesure.

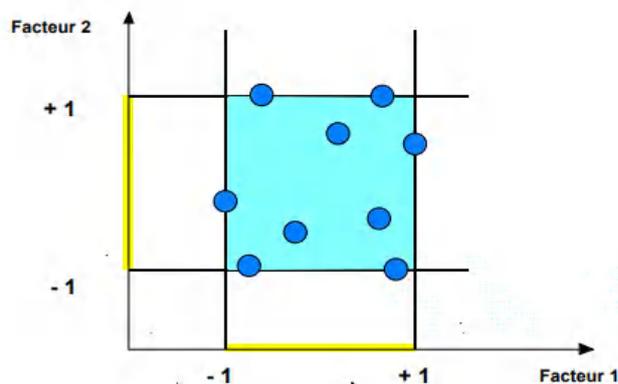
Le facteur est exprimé par «  $X_{ij}$  » :

$i$  : est l'indice qui indique le nom de facteur

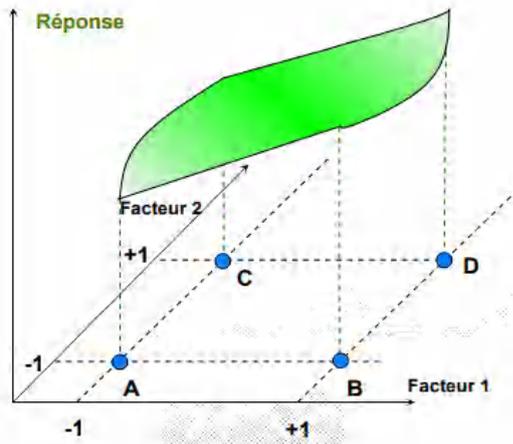
$j$  : est l'indice qui indique le niveau.

De la **Figure IV.1**, chaque axe représente un facteur, le positionnement orthogonal des axes forme un espace dit espace expérimental. Le niveau de ces facteurs, définit les coordonnées d'un point de l'espace expérimental où chaque point représente une expérience donnée. L'ensemble des points expérimentaux constitue le plan d'expérience. Le domaine d'étude est la réunion des domaines de variation de chaque facteur, dans lequel une série de points expérimentaux est disposée.

Les grandeurs mesurées à chaque expérience sont appelées réponses. L'ensemble des réponses définissent une surface appelée la surface de réponse (**Figure IV.2**). En général, on ne connaît que quelques réponses, celles des points expérimentaux retenus par l'expérimentateur. On ajuste les réponses connues pour obtenir une approximation de la surface de réponse [10].



**Figure IV. 34:** Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude [10].



**Figure IV. 35 :** L'ajustement des réponses connues pour obtenir une approximation de la surface de réponse [10].

#### IV.2.2. Surface de réponse :

Les phénomènes étudiés sont mis sous la forme mathématique suivante qui prédit les variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux  $X_{ij}$ , en principe il s'agit d'un polynôme du premier ou deuxième degré dans le cas des plans d'expériences :

$$Y = f(X_{ij}) \quad (IV. 1)$$

Où  $Y$  : la grandeur qui intéresse l'expérimentateur, est appelée la réponse ou la grandeur d'intérêt,

$X_{ij}$  : les facteurs qui influent un phénomène (définis par l'expérimentateur en fonction des besoins de l'étude).

#### IV.2.3. Variables codées

Au but de comparer des facteurs de différentes dimensions (unités), un codage sur les niveaux des facteurs est nécessaire. L'utilisation des variables codées au lieu des variables réelles permet de traiter les données adimensionnelles et les modéliser à partir des données brutes. Les valeurs codées (+1, 0 et -1) sont affectées aux valeurs réelles maximales, intermédiaires (moyennes) et minimales respectivement pour chaque paramètre [11].

La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est :

$$X_{ij} = (U_{ij} - U_j^0) / \Delta U_j \quad (IV. 2)$$

Avec  $X_{ij}$  : valeur de la variable codée  $j$  pour l'expérience  $i$

$U_{ij}$  : valeur de la variable naturelle  $j$  à l'expérience  $i$

$U_j^0$  : valeur de la variable naturelle  $j$  au centre du domaine

$\Delta U_j$  : pas de variation de la variable naturelle  $j$  (moitié de l'écart entre la valeur maximale et la valeur minimale de la variable).

Les variables codées ainsi obtenues sont des nombres sans dimension, indépendantes des unités, directement comparables entre eux.

Le modèle sera toujours calculé à l'aide des variables codées puis pour une meilleure lisibilité nous repasserons en variables naturelles pour l'exploitation des résultats.

On peut représenter le plan d'expériences par une représentation géométrique (pour un nombre de facteurs  $\leq 3$ ) et en forme de tableau ou matrice (pour le nombre de facteurs supérieur à 3). Ces deux représentations sont équivalentes sauf que les matrices d'expériences présentent l'avantage d'être utilisables quel que soit le nombre de facteurs.

### IV.3. Modèle mathématique utilisé « Plan de Box-Behnken »

Box et Behnken ont proposé en 1960 les plans d'expériences qui permettent de modéliser les réponses et d'établir directement des modèles du second degré [10, 12, 13]. Cette technique peut fournir de 3 facteurs ou plus, ainsi que trois niveaux de conditions expérimentales (bas, moyens et hauts niveaux) [5, 14, 15].

Les données expérimentales conçues par le plan de Box-Behnken ont été analysées par la procédure de régression de surface de réponse pour s'adapter au modèle polynomial de second ordre. Dans notre étude nous avons étudié trois facteurs, donc il faudra estimer 10 coefficients :

$$Y_{\text{dég}} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 \quad (\text{IV.3})$$

On aura à estimer des termes appartenant à 4 familles :

Y : représente la matrice des réponses mesurées ;

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> : matrice du modèle (niveau du facteur X) ;

X<sub>i</sub>X<sub>j</sub> : représente le niveau de l'interaction entre les facteurs *i* et *j*.

b<sub>0</sub>, b<sub>i</sub> et b<sub>ij</sub> : sont les coefficients du modèle calculés en utilisant les résultats expérimentaux (également appelés constantes) ;

Où

b<sub>0</sub> : terme constant

b<sub>i</sub> : terme de premier degré

b<sub>ii</sub> : terme carré

b<sub>ij</sub> : terme rectangle

Pour calculer les coefficients du modèle, on a à résoudre le système matriciel suivant :

$$Y = X B \quad (\text{IV. 4})$$

La résolution de ce système par la méthode des moindres carrés est obtenue par la formule suivante :

$$B = ({}^tX X)^{-1} {}^tX Y \quad (\text{IV. 5})$$

${}^tX$  : est la matrice transposée de X.

Ce modèle comporte 10 coefficients. Il faut donc au minimum 10 équations pour les estimer. Le plan classique de Box-Behnken pour trois facteurs comporte 15 points expérimentaux (12 expériences + 3 répétitions au centre) donnant chacun une équation. Il reste donc 5 équations, ou 5 degrés de liberté, pour calculer le résidu. Le nombre total d'expériences peut être calculé comme suite [5, 16-19]:

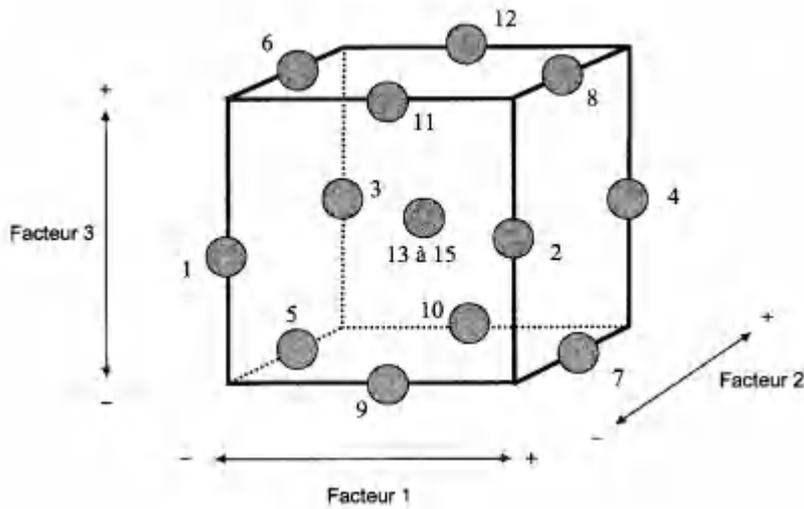
$$N = k^2 + k + c_p \quad (\text{IV. 6})$$

Où k est le nombre de facteurs et  $c_p$  est le nombre de répliques du point central.

De plus, l'efficacité du plan d'expérience est en fait définie comme le nombre de coefficients dans le modèle considéré divisé par le nombre d'expériences. Dans le cas de Box-Behnken elle est égale à 0,77 , 0,60 , 0,61 , 0,46 , 0,42 , 0,40 pour 3 , 4 , 5 , 6 , 7 et 8 facteurs [13].

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est l'un des plans les plus couramment utilisés, ce plan est construit sur un cube où les points expérimentaux se place au milieu des arrêtes du cube et les distances entre chaque point et le centre du domaine d'étude sont égaux. On ajoute les points au centre du domaine d'étude pour réduire l'erreur de prévision en ce point (en générale trois) [5, 10].

La représentation graphique du plan de Box-Behnken est la suivante :



**Figure IV. 36 :** Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs. Douze points d'expériences sont au milieu des arêtes du cube et trois points centraux ont été ajoutés [10].

La construction du plan suit le principe suivant : deux facteurs décrivent un carré et le troisième valent zero [13].

**Tableau IV. 4:** Plan de Box-Behnken pour trois facteurs

N° essai	X1	X2	X3
essai 1	+1	+1	0
essai 2	+1	-1	0
essai 3	0	-1	-1
essai 4	0	0	0
essai 5	-1	-1	0
essai 6	0	+1	-1
essai 7	0	0	0
essai 8	-1	0	+1
essai 9	-1	+1	0
essai 10	+1	0	+1
essai 11	0	-1	+1
essai 12	0	0	0
essai 13	+1	0	-1
essai 14	0	+1	+1
essai 15	-1	0	-1

Il a été constaté que le plan d'expérience de Box-Behnken est bien adapté au MSR, Il s'est avéré beaucoup plus efficace que les autres plans de surface de réponse; Ils est assez préférable pour sa convergence rapide et économique par rapport au traditionnelles approches [5].

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est facile à mis en œuvre. La fonction de variance indiquant la répartition de l'erreur de prédiction dans le domaine d'étude [10].

#### IV.4. Résultats

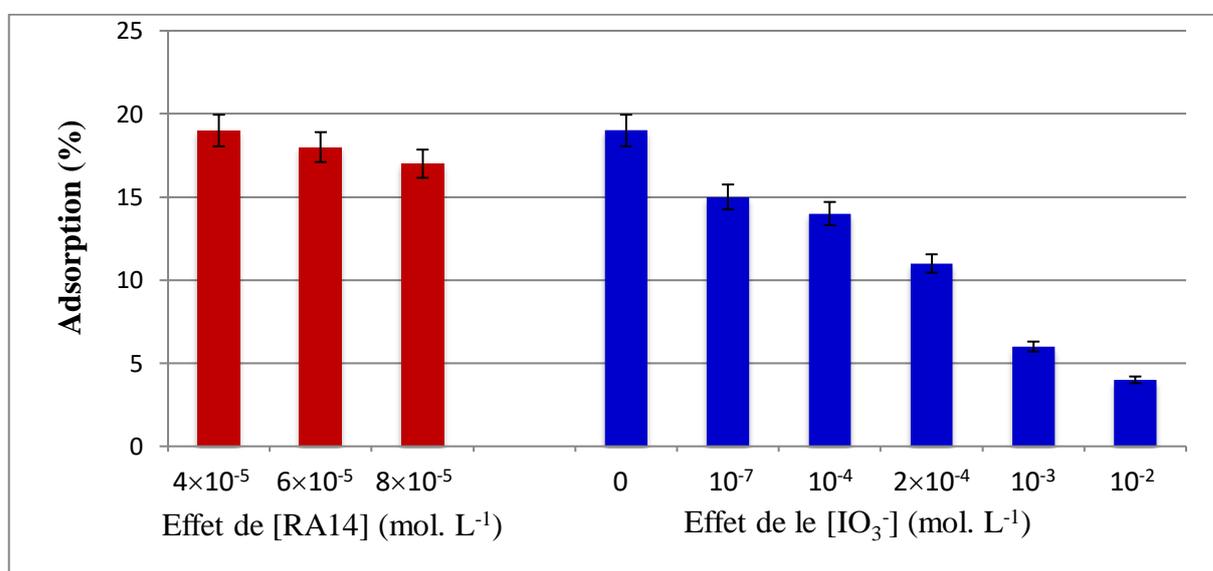
##### IV.4.1. Dégradation photocatalytique par TiO<sub>2</sub>-P25/UV

Avant d'organiser les essais de dégradation qui nous permettront de définir le domaine d'étude de chacun des facteurs, il est impératif de faire un choix adéquat des domaines de variation des paramètres pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié.

##### IV.4.1.1 Taux d'adsorption

Pour prévoir les cinétiques d'élimination de la photodégradation, une étude de l'adsorption du RA14 sur le TiO<sub>2</sub> P25 est nécessaire.

L'effet de la concentration du RA14 sur l'adsorption a été étudié on variant sa concentration en présence de 1g. L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> P25. Cependant, l'effet de l'iodate est réalisé sur une solution de 10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup> de RA14 en présence de 1g. L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> P25 et différentes concentrations en IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ces expériences ont été appliquées sur une solution de 100 ml sous agitation continue pendant 30 min de temps dans le réacteur à l'abri de la lumière. Le pourcentage de l'adsorption du RA14 à l'équilibre en fonction du temps de contact avec TiO<sub>2</sub> est présenté dans la *Figure IV. 4*.



*Figure IV. 37* : Pourcentage d'adsorption du RA14 à l'équilibre. [TiO<sub>2</sub>] = 1g. L<sup>-1</sup>

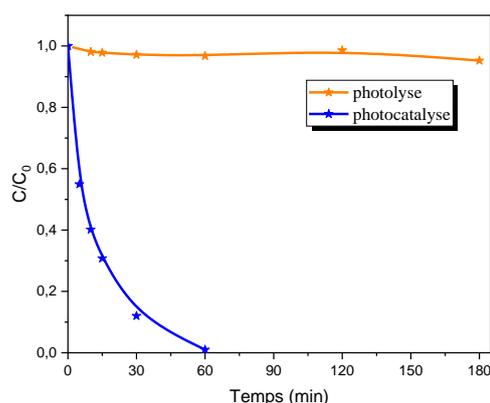
La réduction du RA14 par adsorption à la surface du catalyseur à équilibre ne dépasse pas 19 %. La concentration du RA14 n'influe pas significativement le taux d'adsorption alors que la concentration en iodate a un effet inverse, l'augmentation de la concentration en IO<sub>3</sub><sup>-</sup> diminue le

taux d'adsorption, cela peut être expliqué par la compétition entre le polluant et l'accepteur d'électron pour s'adsorber à la surface du semi-conducteur.

#### IV.4.1.2 Etude cinétique de la dégradation du RA14 par photolyse et photocatalyse

L'irradiation directe de la solution aqueuse du RA14 ( $4 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>) conduit à une disparition de 5 % au bout de trois heures en l'absence du semi-conducteur sous irradiation de puissance égale à 45 mW. cm<sup>-2</sup>. Cette valeur montre que la contribution de la photolyse directe est négligeable, il est donc possible d'étudier à ces conditions la transformation photocatalytique de ce polluant.

Sous les mêmes conditions et en présence de 1 g. L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> P25, l'étude cinétique de décoloration photocatalytique du RA14 en milieu aqueux a été réalisée, et les résultats montrent que la dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> est plus rapide que la photodégradation sans catalyseur où la disparition est totale (100%) au bout de 60 minutes d'irradiation (*Figure IV. 5*).



**Figure IV. 38 :** Photolyse directe du RA14 et photocatalyse en présence de TiO<sub>2</sub> P25. [RA14] = 10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup>, P = 45 mW. cm<sup>-2</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 1 g. L<sup>-1</sup>.

#### IV.4.1.3 Etude de l'influence de quelques paramètres sur la photodégradation du RA14

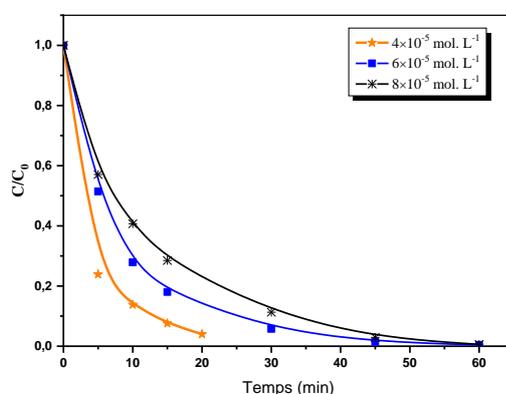
Afin de sélectionner les paramètres qui influencent le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique du polluant étudié en présence de dioxyde de titane P25, nous avons examiné l'effet de certains paramètres qui sont la concentration initiale du polluant, la concentration initiale d'un accepteur d'électron (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et la puissance lumineuse.

#### IV.4.1.3.1. Influence de la concentration en polluant

Dans tous les procédés de traitement des eaux, la concentration en polluant est un paramètre important et il est donc intéressant de l'étudier.

Une série d'expériences a été menée afin d'évaluer, dans nos conditions expérimentales, l'influence de la concentration en RA14 sur sa cinétique de dégradation. Pour cela, des solutions de RA14 de différentes concentrations ( $4 \times 10^{-5}$ ,  $6 \times 10^{-5}$  et  $8 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>) ont été irradiées à 45 mW. cm<sup>-2</sup> en présence de TiO<sub>2</sub> P25 (1 g. L<sup>-1</sup>). Cette étude nous a permis de choisir l'intervalle de la concentration du RA14 pour la modélisation.

Les résultats ont montré une relation inverse entre la concentration du RA14 et le taux de sa disparition.

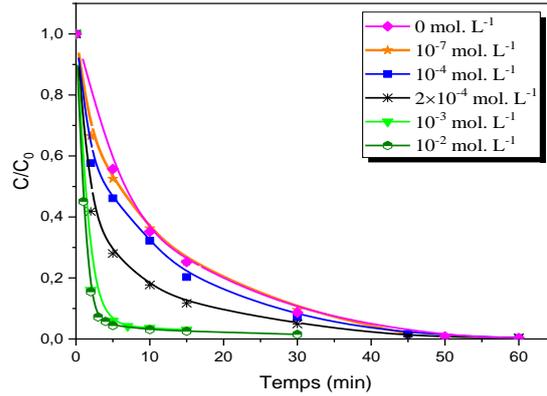


**Figure IV. 39** : Effet de la concentration de RA14. [TiO<sub>2</sub> P25] = 1g. L<sup>-1</sup> ; P= 45 mW. cm<sup>-2</sup>.

La **Figure IV.6** montre que la cinétique de dégradation du RA14 est plus rapide pour la concentration la plus faible. Ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées ( $\cdot\text{OH}$ ,  $h^+$ ). Par contre, à forte concentration, la diminution de l'élimination du colorant est due à la compétition des intermédiaires et l'augmentation des molécules à dégrader vis-à-vis au nombre des espèces oxydantes [9, 20, 21].

#### IV.4.1.3.2. Influence de la concentration en iodate :

Comme on a déjà mentionné, les accepteurs d'électron généralement augmentent l'efficacité de la photocatalyse par le procédé TiO<sub>2</sub>/UV. Cette étude est consacrée à évaluer l'effet de la concentration en iodate sur les cinétiques de la dégradation photocatalytique (**Figure IV. 7**).



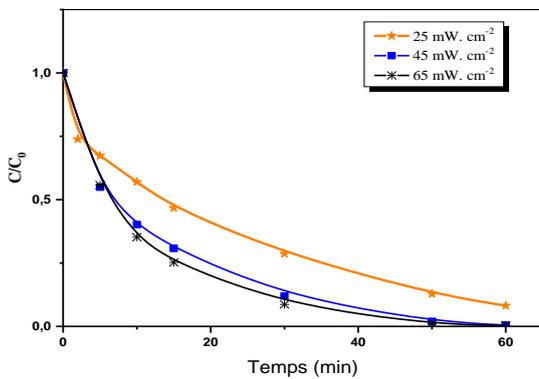
**Figure IV. 40 :** Effet de la concentration en  $IO_3^-$  ;  $[RA14] = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $P = 65 \text{ mW. cm}^{-2}$ .

Ces cinétiques montrent l'effet positif de cet ion, où le processus de décoloration est fonction de la dose de  $IO_3^-$ . Les résultats obtenus montrent une augmentation du taux de dégradation avec l'augmentation de la concentration initiale de l' $IO_3^-$ .

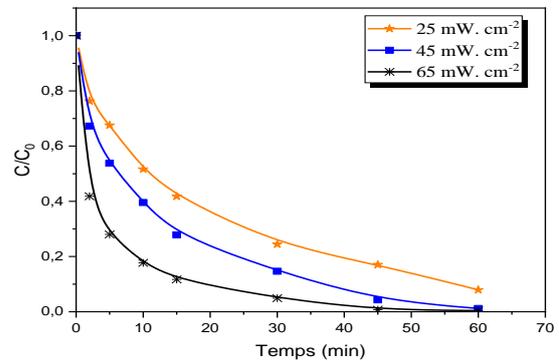
#### IV.4.1.3.3. Influence de la puissance de la lampe :

Dans ce travail, l'étude de la variation du flux lumineux a été réalisée en utilisant le Suntest équipé d'un variateur de puissance qui permet de changer ce flux. Ce flux photonique est exprimé en puissance lumineuse par unité de surface. Il est donc facile de réaliser des expériences pour déterminer son effet sur la vitesse de dégradation du substrat étudié.

La **Figure IV.8** et la **Figure IV.9** présentent son influence sur la dégradation photocatalytique du RA14 pour des concentrations constantes en RA14. On remarque que les cinétiques sont de pseudo premier ordre, et montrent l'augmentation du taux au fur et à mesure que l'augmentation de la puissance de la lampe.



**Figure IV. 41 :** Effet de la puissance de la lampe ;  $[RA14] = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[TiO_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$ .



**Figure IV. 42 :** Effet de la puissance lumineuse ;  $[RA14] = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[IO_3^-] = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[TiO_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$ .

Le taux de dégradation du RA14 diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant et augmente avec l'augmentation du flux photonique, ainsi que la concentration de l'iodate.

#### IV.4.2. Domaine expérimental

L'approche d'optimisation a des points expérimentaux prédéterminés qui sont dispersés uniformément dans tout le domaine d'étude. Cela permet au processus d'optimisation d'être plus rapide et améliore l'identification des interactions des paramètres. Le choix adéquat du domaine d'étude est nécessaire pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié. L'analyse de la surface de réponse étudie les effets combinés des trois paramètres ciblés qui affectent la dégradation photocatalytique du RA14 (la réponse) en présence de TiO<sub>2</sub> P25 et IO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Les trois facteurs principaux sélectionnés sont la concentration initiale du RA14 (X<sub>1</sub>), la concentration initiale de l'IO<sub>3</sub><sup>-</sup> (X<sub>2</sub>) et la puissance de la lampe d'irradiation (X<sub>3</sub>). Ces paramètres ont été analysés avec un ensemble d'expériences consistant en 15 essais avec leurs valeurs basses et hautes. Le point central du plan a été répliqué trois fois pour l'estimation des erreurs.

Le *Tableau IV. 2* montre les trois niveaux d'expériences et les plages expérimentales de chaque variable indépendante.

*Tableau IV. 5* : Valeurs réelles et valeurs codées des niveaux et des facteurs

Niveau Facteur	-1	0	1
X <sub>1</sub> [RA14] mol . L <sup>-1</sup>	5×10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	1,5 × 10 <sup>-4</sup>
X <sub>2</sub> [IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] mol . L <sup>-1</sup>	5×10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	1,5 × 10 <sup>-4</sup>
X <sub>3</sub> (P) mW. cm <sup>-2</sup>	25	45	65

La concentration du RA14 résiduelle a été analysée par la méthode spectrophotométrique.

#### IV.4.3. Réponse étudiée

Ce qui nous intéresse ici est la dégradation photocatalytique du RA14, donc la réponse la plus importante est le pourcentage de l'élimination du colorant par photocatalyse. Le tableau suivant résume les résultats expérimentaux du plan d'expérience selon Box-Behnken :

**Tableau IV. 6 :** Valeurs de la réponse mesurée  $y_{\text{dég}}$ 

N° d'essai	[RA14] (mol. L <sup>-1</sup> )	[IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mol. L <sup>-1</sup> )	P (mW. cm <sup>-2</sup> )	Dégradation (%)
essai 1	+1	+1	0	62,81
essai 2	+1	-1	0	62,62
essai 3	0	-1	-1	57,43
essai 4	0	0	0	72,15
essai 5	-1	-1	0	91,51
essai 6	0	+1	-1	63,04
essai 7	0	0	0	72,95
essai 8	-1	0	+1	98,18
essai 9	-1	+1	0	100,00
essai 10	+1	0	+1	68,43
essai 11	0	-1	+1	82,74
essai 12	0	0	0	69,04
essai 13	+1	0	-1	48,78
essai 14	0	+1	+1	82,70
essai 15	-1	0	-1	79,12

#### IV.4.4. Calcul des coefficients du modèle en fonction des variables codées

Les effets individuels et les interactions des différents facteurs sur la réponse expérimentale  $Y_{\text{dég}}(\%)$  sont quantifiés  $Y_{\text{dég}}$  du modèle mathématique par la méthode des moindres carrés. Le calcul des coefficients du modèle postulé a été réalisé à l'aide d'un logiciel des plans d'expériences qui est basé sur les calculs matriciels selon la formule (Equation IV. 3). Cette relation est fondamentale et valable pour tous les modèles polynomiaux quel que soit leur degré et le nombre de coefficients. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau IV. 7 :** Valeurs des coefficients du modèle en variables codées

Coefficients du modèle	Valeurs estimées	t ratio	Prob. >   t
$b_0$	71,38±1,13	63,21	<,0001**
$b_1$	-15,77±0,69	-22,81	<,0001**
$b_2$	1,78±0,69	2,58	0,0497*
$b_3$	10,46±0,69	15,13	<,0001**
$b_{12}$	-2,08±0,98	-2,12	0,0873
$b_{13}$	0,15±0,98	0,15	0,8860
$b_{23}$	-1,41±0,98	-1,44	0,2082
$b_{11}$	5,00±1,02	4,91	<b>0,0044**</b>
$b_{22}$	2,85±1,02	2,80	0,0379*
$b_{33}$	-2,76±1,02	-2,71	0,0424*

\*\* : Significatif

\* : Assez significatif

Sans (\*) : Négligeable

Comme on peut le voir dans le **Tableau IV. 5**, avec diverses statistiques descriptives, la valeur de Fischer (valeur F) et la valeur de probabilité (valeur p) et le degré de liberté sont évalués. Les carrés moyens sont le résultat de la division de la somme des carrés de chaque source de variation sur leur degré de liberté.

$$\text{Carré moyen} = \text{somme des carrés} / \text{degré de liberté} \quad [22] \quad (\text{IV. 7})$$

**Tableau IV. 8 :** Test des effets

Source	Nombre de coefficients	Degrés de liberté	Somme des carrés	Rapport F	Prob. > F
<b>X1</b>	1	1	1989,8586	520,201	<,0001**
<b>X2</b>	1	1	25,3828	6,63573	0,0497**
<b>X3</b>	1	1	875,2928	228,824	<,0001**
<b>X1*X2</b>	1	1	17,2225	4,50241	0,0873
<b>X1*X3</b>	1	1	0,0870	0,02275	0,8860
<b>X2*X3</b>	1	1	7,9806	2,08634	0,2082
<b>X1*X1</b>	1	1	92,4000	24,1558	<b>0,0044**</b>
<b>X2*X2</b>	1	1	30,0434	7,85413	0,0379*
<b>X3*X3</b>	1	1	28,0247	7,32639	0,0424*

\*\* : Significatif

\* : Assez significatif

Sans (\*) : Négligeable

Pour une probabilité inférieure à 0,001 (prob <0,001), on peut déduire que le modèle prédit la réponse exacte. Alors que celle inférieure à 0,05 signifie que les coefficients sont assez significatifs, au-delà le coefficient était négligeable [22].

Les effets des interactions ([IO<sub>3</sub><sup>-</sup>] et puissance lumineuse) et ([RA14] et puissance lumineuse) sont non significatifs. Cela signifie que ces paramètres étudiés sont indépendants. Les conditions optimales qui ont abouti à une photo-activité maximale du RA14 ont été obtenues.

L'équation quadratique finale (Equation IV.8) générée par le plan de Box-Behnken peut être exprimée comme suit :

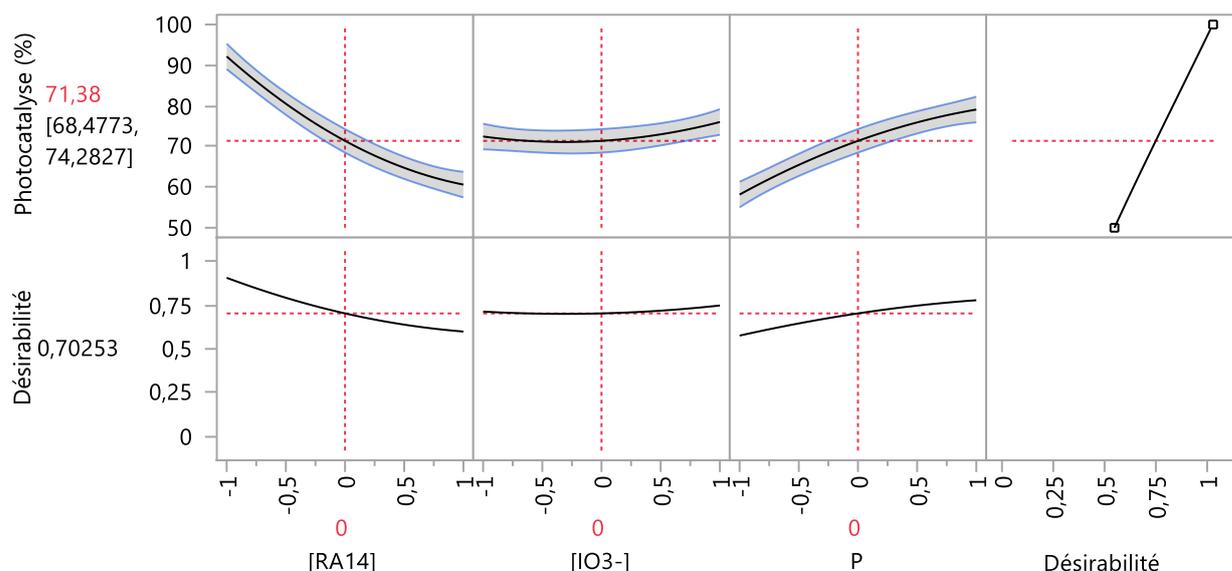
$$Y_{\text{deg}}(\%) = 71,38 - 15,77 X_1 + 1,78 X_2 + 10,46 X_3 + 5,00 X_1^2 + 2,85 X_2^2 - 2,76 X_3^2 \quad (\text{IV. 8})$$

La réponse au centre du domaine où les tous les paramètres sont au niveau 0, vaut **71,38%** pour la dégradation photocatalytique.

#### IV.4.4.1 Effets principaux des facteurs

La **Figure IV. 10** représente les effets principaux des trois facteurs : concentration du colorant ( $X_1$ ), concentration de l'accepteur d'électron ( $X_2$ ) et la puissance de la lampe ( $X_3$ ) sur la réponse choisie ( $Y_{\text{deg}}$ ) pour le RA14.

Il faut noter que le signe positif dans l'équation de régression représente l'effet synergique entre les paramètres, tandis que le signe négatif indique un effet antagoniste. Les valeurs optimales des paramètres ont été obtenues par l'estimation de l'équation de régression et l'interprétation de la réponse des courbes de niveau.



**Figure IV. 43 :** Effets principaux des facteurs sur la dégradation de RA14

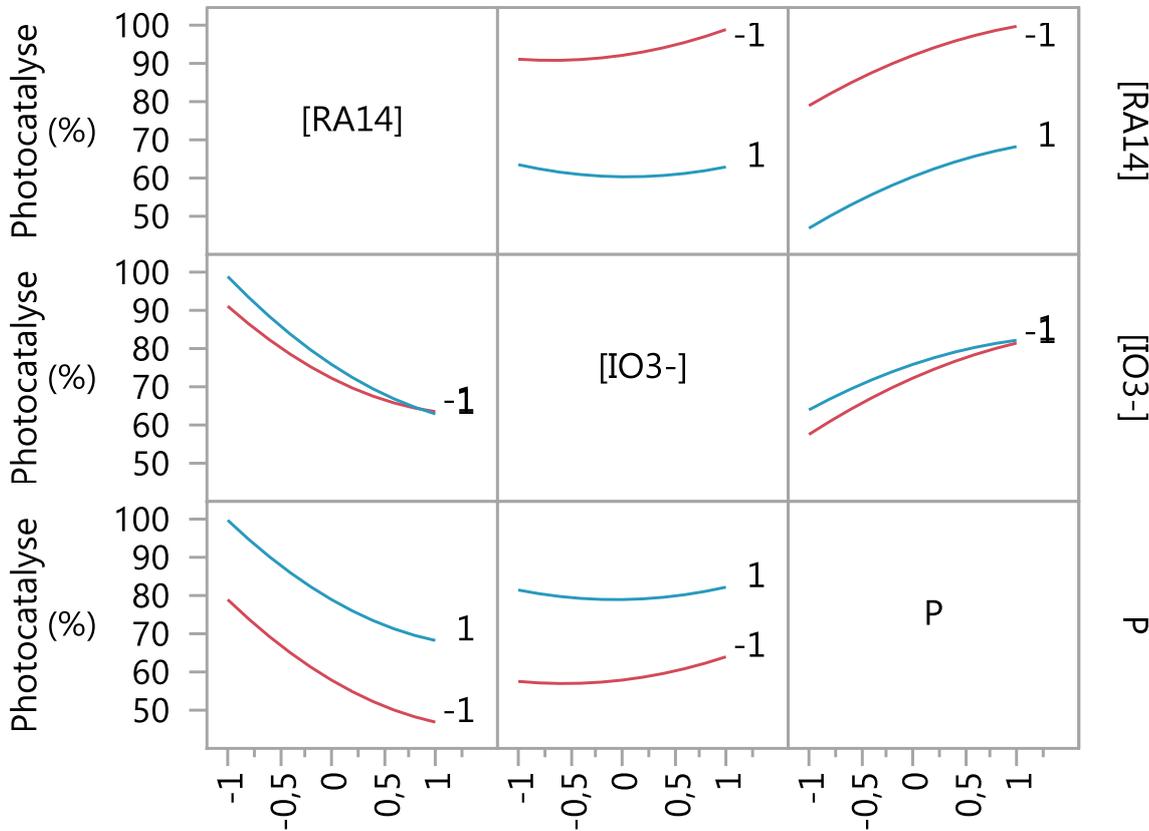
Les résultats obtenus pour le modèle mathématique du second degré postulé à la photocatalyse, montrent que la concentration du RA14 peut être considérée comme le facteur le plus important, suivi par la puissance lumineuse. Cependant, la concentration en iodate est moins déterminante dans notre modèle.

La concentration du RA14 présente des effets négatifs qui montrent que le rendement est inversement proportionnel à ce paramètre, cela indique que le bon rendement d'élimination est obtenu pour la plus faible concentration en colorant. En revanche, l'influence de la concentration du colorant a montré des effets antagonistes, cela veut dire que l'augmentation de la concentration du colorant n'améliore pas le rendement d'élimination par photocatalyse. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation du nombre de molécules à dégrader vis-à-vis le nombre des espèces oxydantes photo-générées. En plus, la diminution du rendement d'élimination par photocatalyse est attribuée à la diminution des sites actifs dus à la compétition des intermédiaires. Aussi, l'examen graphique des courbes obtenues montre une augmentation du rendement d'élimination du colorant avec l'augmentation de la puissance de la lampe et un léger effet de la concentration de l'iodate dans le domaine étudié. La valeur maximale du pourcentage d'élimination où la désirabilité est maximale (facteur de désirabilité 0,995) correspond à une concentration du RA14 de  $5 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>, une concentration en iodate de  $1,5 \times 10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup> et une puissance de la lampe de 65 mW. cm<sup>-2</sup>.

#### IV.4.4.2 Interactions entre les variables

L'étude des graphiques des interactions (**Figure IV. 11**) fournit une méthode simple d'identification des interactions entre les variables. Notant qu'une interaction existe lorsque

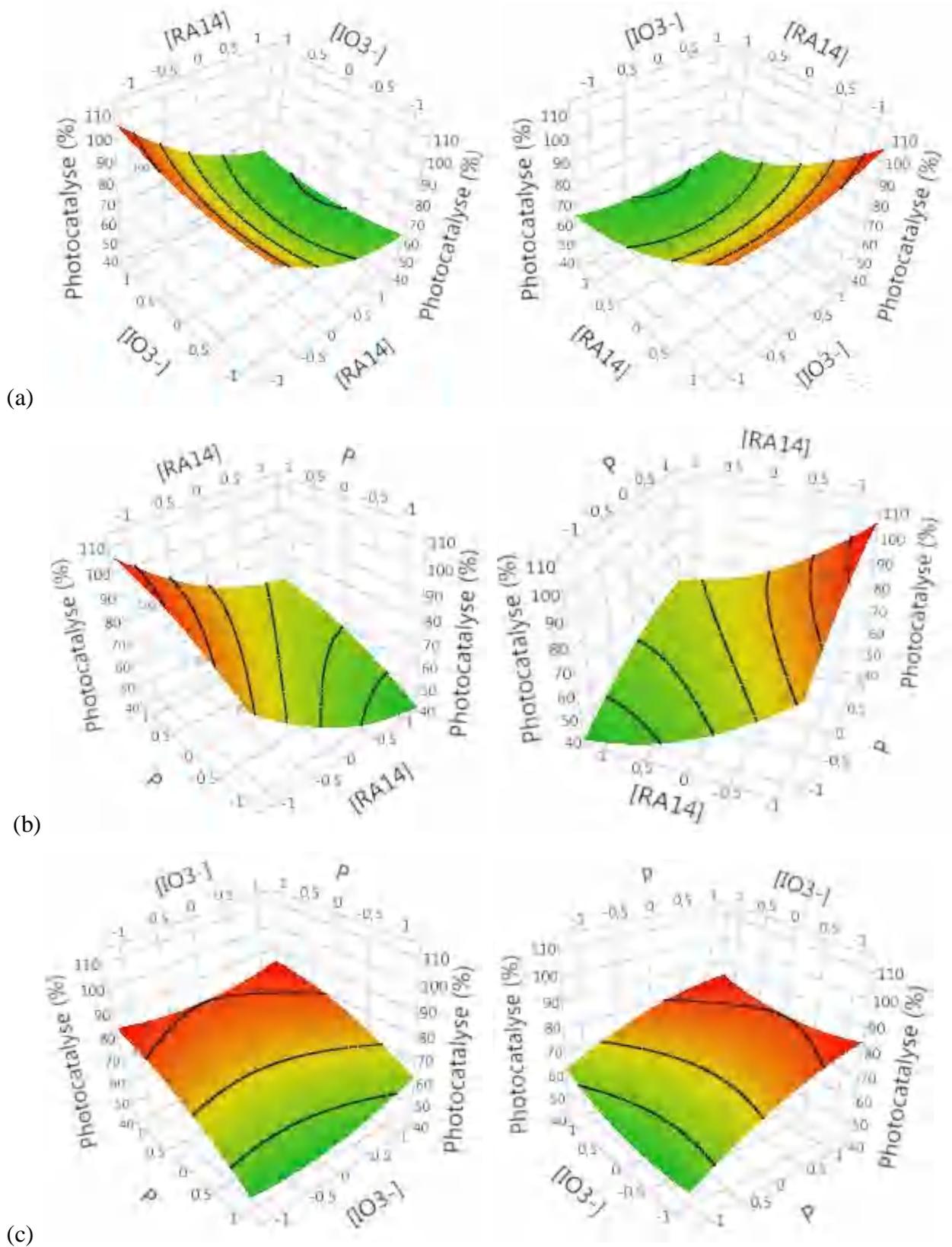
l'effet d'un facteur dépend du niveau de l'autre facteur, les profils d'intersection indiquent une interaction des facteurs, tandis que les profils parallèles sont un indicateur que les facteurs sont indépendants.



**Figure IV. 44 :** Graphique des interactions pour le RA14.

La représentation graphique de ce modèle à 3 facteurs et la réponse à 4 dimensions est impossible, nous avons donc tracé la surface de réponse prédite du taux de dégradation ( $Y_{dég}$ ) en fonction de deux facteurs (**Figure IV. 12**). Chaque courbe représente les combinaisons existantes entre deux variables quand la troisième variable est maintenue à un niveau constant. Ces niveaux constants sont les niveaux centraux de chacune des variables. On constate que la surface de réponse est courbée pour certaines figures due principalement à l'effet quadratique des paramètres, justifiant ainsi le choix du modèle polynomiale du 2<sup>ème</sup> degré. Chaque surface présente un sommet, c'est au niveau de ce sommet que la réponse est optimale.

Les tracés de surface de réponse en trois dimensions sont dessinés pour visualiser les effets d'interaction entre les variables indépendantes et les réponses, et ils suggèrent que lorsque la puissance de la lampe augmente et la concentration du RA14 diminue, la valeur de la réponse augmente.



**Figure IV. 45 :** Surface de réponse du rendement de la photocatalyse en fonction des facteurs (a) [RA14] et [IO<sub>3</sub><sup>-</sup>], (b) RA14 et Puissance lumineuse (c) Puissance lumineuse et [IO<sub>3</sub><sup>-</sup>].

#### IV.4.5. Evaluation de la qualité du modèle

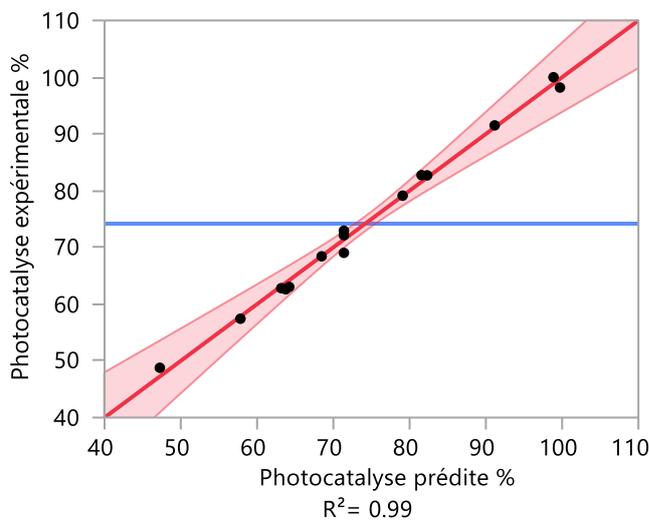
##### IV.4.5.1 Tests statistiques

La qualité du modèle a été évaluée statistiquement sur la base du coefficient de détermination ( $R^2$ ) et des résultats de l'analyse de la variance (*tableau IV. 4*).

Le coefficient de détermination « $R^2$ » fournit le pourcentage du pouvoir explicatif du modèle statistique des résultats de la réponse mesurée et il varie entre 0 et 1. Le modèle avec des valeurs de  $R^2$  proches de 1 s'ajustera mieux aux données expérimentales, et un  $R^2$  plus petit implique un moindre ajustement [23].

La *Figure IV. 13* est très représentative de la qualité du modèle puisqu'elle présente les valeurs expérimentales mesurées (le nuage des points), et les valeurs théoriques prédites tirées du modèle mathématique (la droite linéaire).

Dans ce graphique qui représente la réponse étudiée  $Y_{dég}(\%)$  pour le RA14, la majorité des points sont agglomérés près de la droite, tandis que quelques points sont un peu dispersés autour de la droite. La valeur de  $R^2$  vaut 0,99 pour la photocatalyse de ce colorant et la valeur de coefficient de détermination ajusté ( $R^2$  ajusté) est de 0.98. Ce coefficient de corrélation élevé a confirmé l'ajustement satisfaisant du modèle aux données expérimentales et signifie que le modèle polynomiale du second degré explique bien les résultats expérimentaux pour la dégradation photocatalytique du RA14. La déviation de ces points par rapport à la droite représente le résidu.



*Figure IV. 46 : Régression linéaire pour le RA14.*

#### IV.4.5.2 Analyse des résidus

Les valeurs expérimentales de la réponse Y après 15 min d'irradiation (expérimentale) sont comparées aux valeurs de Y calculées par le modèle (prédites) et leur différence est appelée résidu. Ces résidus permettent de vérifier la qualité du modèle.

$$Y_{\text{résiduel}} = Y_{\text{expérimental}} - Y_{\text{prédit}} \quad (\text{IV. 9})$$

Les valeurs des réponses mesurées, les réponses calculées et les valeurs des résidus pour le RA14 sont illustrés dans le *tableau IV. 6*.

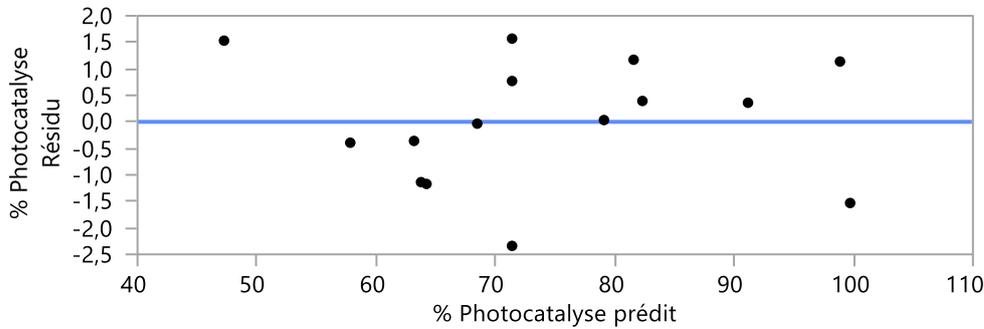
**Tableau IV. 9** : Valeurs résiduelles pour le RA14.

N° d'essai	$Y_{\text{Mesuré}} (\%)$	$Y_{\text{prédit}} (\%)$	$Y_{\text{résidu}} (\%)$
<b>1</b>	62,81	63,17	-0,36
<b>2</b>	62,62	63,76	-1,14
<b>3</b>	57,43	57,82	-0,39
<b>4</b>	72,15	71,38	0,77
<b>5</b>	91,51	91,15	0,36
<b>6</b>	63,04	64,21	-1,17
<b>7</b>	72,95	71,38	1,57
<b>8</b>	98,18	99,71	-1,53
<b>9</b>	100,00	98,86	1,14
<b>10</b>	68,43	68,46	-0,03
<b>11</b>	82,74	81,57	1,17
<b>12</b>	69,04	71,38	-2,34
<b>13</b>	48,78	47,25	1,53
<b>14</b>	82,70	82,31	0,39
<b>15</b>	79,12	79,09	0,03

L'élimination maximale (%) du colorant a été trouvée égale à 100 % et 98,86 % pour les valeurs réelles et prédites, respectivement.

D'après les résultats de la *Figure IV. 14*, qui représente les résidus en fonction des réponses prédites, on remarque clairement une dispersion non uniforme (répartition au hasard) des résidus autour de zéro, montrant que le modèle du 2<sup>ème</sup> degré explique bien les résultats expérimentaux. Les valeurs des résidus sont faibles, sauf pour quelques points. Les valeurs de l'écart entre les réponses expérimentales de la dégradation du RA14 (les résidus) sont inférieures à 2.5 % pour

toutes les expériences, ceci est dû à l'expérimentation, à la précision et aussi à la qualité du modèle qui est le résultat de plusieurs tentatives de calculs. De plus, ces résidus sont équitablement répartis dans l'espace. Le modèle mathématique adopté peut donc être considéré comme acceptable.



*Figure IV. 47 : Diagramme des résidus de la réponse*

#### IV.4.5.3 Qualité du modèle

Sur la base de tous ces résultats présentés dans cette section, les tests statistiques et les diagrammes obtenus, le modèle du second degré est considéré comme un modèle adopté pour représenter les résultats du plan d'expériences. Ce modèle permettra de faire des prévisions dans le domaine d'études. Cette étude semble être fortement et statistiquement significative.

### IV.5. Conclusion

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement photochimique du colorant azoïque RA14 en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et de l'iodate dans différentes conditions expérimentales en faisant varier une fois la concentration du polluant, une fois la concentration en iodate et une autre fois la puissance de la lampe.

La photolyse du RA14 en lumière artificielle similaire au solaire (Suntest) donne une photodégradation négligeable (5%).

Le plan d'expérience de Box-Behnken a été adapté pour l'étude des effets de 3 facteurs, qui sont la concentration du polluant, la concentration en iodate et la puissance lumineuse sur le rendement de l'élimination photocatalytique du RA14.

Cette étude nous a permis de conclure que :

- La voie photocatalytique est une technique efficace pour l'élimination du RA14 dans une solution aqueuse.

- Les analyses de la variance montrent que la concentration du polluant a un impact négatif significatif, la puissance de la lampe a un impact positif significatif alors que la concentration en iodate a un impact positif assez significatif dans le processus de l'élimination photocatalytique du RA14 par TiO<sub>2</sub> P25.
- Les analyses de régression ont montré un bon ajustement des données expérimentales à ce modèle avec un très bon coefficient de détermination  $R^2 = 0.99$ ,  $\text{prob} < 0.0001$  et un coefficient de détermination ajusté = 0.98.
- La surface de réponse est courbée pour certaines figures due principalement à l'effet quadratique des paramètres, justifiant ainsi le choix du modèle polynomiale du 2<sup>ème</sup> degré.
- une forte corrélation a été observée entre les valeurs observées et les valeurs prédites pour les trois paramètres étudiés.
- Toutes les interactions deux à deux des trois paramètres étudiés. Une interaction existe entre la concentration du colorant et la concentration en iodate au niveau (-1).
- Le modèle du second degré s'avèrent être une bonne méthode pour visualiser les interactions entre les différentes variables étudiées. il permet de prévoir le rendement de dégradation sans avoir recours à l'expérience.

### Références bibliographiques

- [1] E. Tetteh, S. Rathilal, D. Naidoo, Photocatalytic degradation of oily waste and phenol from a local South Africa oil refinery wastewater using response methodology, *Scientific reports*, 10 (2020) 1-12.
- [2] M.C. Vebber, J. da Silva Crespo, M. Giovanela, Self-assembled thin films of PAA/PAH/TiO<sub>2</sub> for the photooxidation of ibuprofen. Part I: Optimization of photoactivity using design of experiments and surface response methodology, *Chemical Engineering Journal*, 360 (2019) 1447-1458.
- [3] A. Hafeez, S.A.A. Taqvi, T. Fazal, F. Javed, Z. Khan, U.S. Amjad, A. Bokhari, N. Shehzad, N. Rashid, S. Rehman, Optimization on cleaner intensification of ozone production using Artificial Neural Network and Response Surface Methodology: Parametric and comparative study, *Journal of cleaner production*, 252 (2020) 119833.
- [4] X. Wang, N. Li, J. Li, J. Feng, Z. Ma, Y. Xu, Y. Sun, D. Xu, J. Wang, X. Gao, Fluoride removal from secondary effluent of the graphite industry using electrodialysis: Optimization with response surface methodology, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 13 (2019) 1-11.
- [5] H. Chaker, N. Ameer, K. Saidi-Bendahou, M. Djennas, S. Fourmentin, Modeling and Box-Behnken design optimization of photocatalytic parameters for efficient removal of dye by lanthanum-doped mesoporous TiO<sub>2</sub>, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 104584.
- [6] L. Kumaresan, A. Prabhu, M. Palanichamy, E. Arumugam, V. Murugesan, Synthesis and characterization of Zr<sup>4+</sup>, La<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> doped mesoporous TiO<sub>2</sub>: Evaluation of their photocatalytic activity, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 1183-1192.
- [7] S. Mortazavian, A. Saber, D.E. James, Optimization of photocatalytic degradation of Acid Blue 113 and Acid Red 88 textile dyes in a UV-C/TiO<sub>2</sub> suspension system: application of response surface methodology (RSM), *Catalysts*, 9 (2019) 360.
- [8] V.T. Pham, H.-T. T Nguyen, D. Thi Cam Nguyen, H. TN Le, T. Thi Nguyen, N. Thi Hong Le, K.T. Lim, T. Duy Nguyen, T.V. Tran, L.G. Bach, Process optimization by a response surface methodology for adsorption of Congo red dye onto exfoliated graphite-decorated MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: the pivotal role of surface chemistry, *Processes*, 7 (2019) 305.
- [9] R. Zouaghi, Etude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylurees (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons, (2006).
- [10] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Dunod 1999.
- [11] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Université A. MIRA de Bejaia, (2015).
- [12] G.E. Box, D.W. Behnken, Some new three level designs for the study of quantitative variables, *Technometrics*, 2 (1960) 455-475.
- [13] S.C. Ferreira, R. Bruns, H. Ferreira, G. Matos, J. David, G. Brandão, E.P. da Silva, L. Portugal, P. Dos Reis, A. Souza, Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods, *Analytica Chimica Acta*, 597 (2007) 179-186.
- [14] M. Balasubramanian, Application of Box–Behnken design for fabrication of titanium alloy and 304 stainless steel joints with silver interlayer by diffusion bonding, *Materials & Design*, 77 (2015) 161-169.
- [15] B. Tak, Y. Kim, Y. Park, Y. Yoon, G. Min, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Optimization of Color and COD Removal from Livestock Wastewater by Electrocoagulation Process: Application of Box–Behnken Design (BBD), *J. Ind. Eng. Chem.*, 28 (2015) 307-315.
- [16] E. Özdemir, D. Duranoğlu, Ü. Beker, A.Ö. Avcı, Process optimization for Cr (VI) adsorption onto activated carbons by experimental design, *Chemical Engineering Journal*, 172 (2011) 207-218.
- [17] A. Kumar, B. Prasad, I. Mishra, Optimization of process parameters for acrylonitrile removal by a low-cost adsorbent using Box–Behnken design, *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008) 174-182.
- [18] S.T. Akar, F. Sayin, S. Turkyilmaz, T. Akar, Multivariate optimization of the decolorization process by surface modified biomaterial: Box–Behnken design and mechanism analysis, *Environmental science and pollution research*, 21 (2014) 13055-13068.
- [19] J.L. Goupy, Pratiquer les plans d'expériences, Dunod 2005.

- [20] D. Ollis, *Heterogeneous Photocatalysis in The Environment, Application to Water Purification*, ed. DF Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, Wiley, New York, 1989.
- [21] E. Pramauro, M. Vincenti, V. Augugliaro, L. Palmisano, Photocatalytic degradation of monuron in aqueous titanium dioxide dispersions, *Environmental science & technology*, 27 (1993) 1790-1795.
- [22] D. Tassalit, N.K. Merzouk, N. Chekir, O. Benhabiles, M. Bradai, H. Kissarli, Etude et Optimisation des Facteurs de Dégradation des Polluants Pharmaceutiques, *International Journal of Scientific Research and Engineering (USET)*, 8 (2019) 14-18.
- [23] A.K. Sahoo, A.N. Baral, A.K. Rout, B. Routra, Multi-objective optimization and predictive modeling of surface roughness and material removal rate in turning using grey relational and regression analysis, *Procedia engineering*, 38 (2012) 1606-1627.



# **Conclusion générale**



## Conclusion générale

Le présent travail a porté essentiellement sur la comparaison de l'efficacité de divers procédés de dégradation photochimiques homogènes et hétérogènes de deux colorants anioniques azoïques (MeO et RA14). Les résultats obtenus montrent que les procédés d'oxydation radicalaire sont efficaces pour le traitement des eaux contaminées par les colorants azoïques.

L'étude des systèmes photochimiques en phase homogène ( $\text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{IO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{BrO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{ClO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$ ,  $\text{ClO}_4^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$  et  $\text{BO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$ ), a montré que les deux colorants ne sont pas photolysables à 254 nm. Alors que les processus de la photooxydation sont relativement rapides grâce à l'action oxydante des espèces radicalaires générées par les différents processus dans le milieu qui sont capable d'amorcer des réactions en chaînes conduisant à la dégradation de la plupart des composés organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des polluants organiques.

Les études cinétiques des différents procédés ont montré que la vitesse de la photodégradation est fortement influencée par les paramètres opératoires étudiés : la concentration initiale en colorant et en oxydant et la présence des anions inorganiques.

Le contact des ions borates avec l'eau génère du peroxyde d'hydrogène qui participe à son tour à la décoloration du MeO, tandis qu'il inhibe la dégradation du RA14. Une solution de perborate  $5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  produit  $9,5 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La comparaison du système  $\text{BO}_3^-/\text{UV}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , dans les mêmes conditions générées lors du contact avec l'eau (concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et pH de la solution), prouve que la dégradation se fait sous deux mécanismes différents.

La minéralisation des deux colorants diminue durant le temps d'irradiation pour le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , mais d'une façon plus lente par rapport au temps de leur décoloration ce qui est expliqué par la transformation du colorant à des produits intermédiaires.

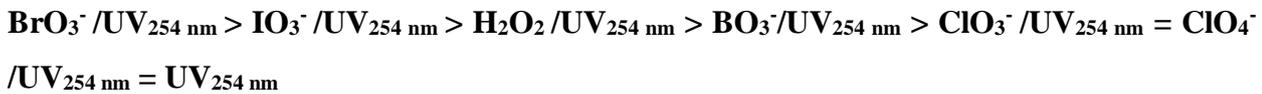
Les procédés oxyhalogénures/ $\text{UV}_{254\text{nm}}$  sont plus efficaces et en particulier  $\text{BrO}_3^-/\text{UV}$  qui permet d'obtenir la meilleure dégradation des deux colorants, leur efficacité reste fonction de la concentration de bromate sur tout l'intervalle de concentration étudié.

Les procédés  $\text{ClO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$  et  $\text{ClO}_4^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$  ne peuvent pas décolorer le MeO et le RA14 car ils n'absorbent pas à cette longueur d'onde ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

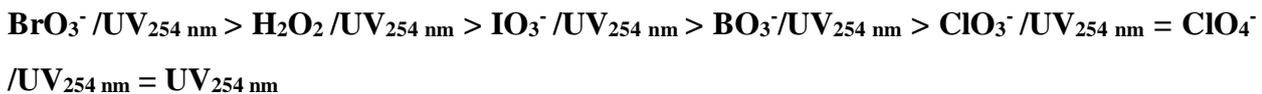
Pour les deux procédés  $\text{IO}_3^-/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  et  $\text{BrO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$ , l'ajout de ter-butanol n'a pas ou a peu affecté la dégradation des deux substrats où la dégradation est basée sur d'autres radicaux ou que

la participation des radicaux hydroxyle est mineure. Par contre, les procédés  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254\text{nm}}$  et  $\text{BO}_3^-/\text{UV}_{254\text{nm}}$  sont basés majoritairement sur la génération des radicaux hydroxyle.

L'ordre décroissant de l'efficacité des systèmes étudiés pour une concentration optimale ( $10^{-2}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ ) d'oxydant était pour la dégradation du MeO :



Et celui pour le RA14 était :



L'influence de divers sels ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) sur la dégradation du MeO et du RA14 par les différents procédés étudiés (Oxydants/ $\text{UV}_{254\text{nm}}$ ) a été testée et peu d'effet a été observé.

Dans la partie hétérogène, l'adsorption est une étape nécessaire avant de passer à l'étude photocatalytique d'une molécule organique à la surface du  $\text{TiO}_2$ , permettant ainsi de comprendre le comportement du composé à dégrader en présence du photocatalyseur lors de la dégradation photocatalytique.

Les résultats ont montré que les capacités d'adsorption des deux colorants sur le  $\text{TiO}_2\text{PC500}$ , sont différentes selon la structure et les groupements fonctionnels de chaque colorant.

L'adsorption durant 30 min est suffisante pour atteindre l'équilibre adsorption/désorption quel que soit la concentration initiale du colorant. Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que l'isotherme d'adsorption du RA14 suit le modèle de Langmuir (monocouche) alors que du MeO peut suivre le modèle de Langmuir et Freundlich. Cependant, dans la gamme des concentrations étudiées, le modèle de Langmuir est mieux adapté indiquant une adsorption monocouche.

La quantité adsorbée des colorants dépend de certains paramètres opératoires : la concentration initiale du substrat, la concentration initiale de  $\text{TiO}_2$ , le pH initiale de la solution, la présence des sels et des oxydants dans le milieu.

Nous avons noté que l'augmentation de la concentration initiale de chaque colorant ou de la masse de semi-conducteur, conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée pour les deux substrats.

De l'étude de l'effet du pH du milieu sur l'adsorption des deux colorants, on a constaté qu'elle est fortement dépendante des paramètres électrostatiques, le fait que la charge de la surface du  $\text{TiO}_2$  et la structure du colorant définit par la nature des groupements fonctionnels sont

influencées par le pH de la solution. À pH acide le RA14 est complètement adsorbé sur la surface du TiO<sub>2</sub> PC500 dès son contact.

Une comparaison des cinétiques de dégradation des deux colorants sur le TiO<sub>2</sub>PC500, montre qu'il n'y a pas toujours de corrélation entre la capacité d'adsorption du semi-conducteur et sa réactivité photocatalytique sous les différentes conditions opératoires étudiées.

L'adsorption de MeO est négligeable par rapport à celle du RA14, et la dégradation photocatalytique de ce dernier est plus rapide dans toutes les expériences. La photolyse directe des deux colorants est négligeable dans toutes les sources d'irradiation testées (disparition < 9 %, après 5 heures d'irradiation). La dégradation photocatalytique des deux colorants améliore nettement l'élimination des deux substrats selon des cinétiques de pseudo premier ordre. Elle suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

L'efficacité du système selon la source d'irradiation est dans l'ordre décroissant : **Suntest > lumière monochromatique > lumière polychromatique**. La vitesse de photodégradation des deux colorants est améliorée en diminuant le pH du milieu.

La présence des anions (Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), qui sont habituellement présents dans les eaux usées, inhibe l'adsorption et la décoloration photocatalytique tout dépend du sel ajouté, de sa concentration ainsi que de la structure du colorant.

L'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et des accepteurs d'électrons à base d'halogénures (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) accélère la photodisparition des deux colorants, par limitation de recombinaison des électrons-trous à des concentrations optimales, exceptionnellement la dégradation du RA14 en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a subi une inhibition.

Un plan d'expériences de Box Behnken a été adopté pour modéliser de manière satisfaisante les effets de trois facteurs à trois niveaux, à savoir la concentration initiale du RA14 ( $5 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>,  $10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup> et  $1,5 \times 10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup>), la concentration en iodate ( $5 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>,  $10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup> et  $1,5 \times 10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup>) et l'intensité du flux lumineux (25 mW. cm<sup>-2</sup>, 45 mW. cm<sup>-2</sup> et 65 mW. cm<sup>-2</sup>) sur la dégradation photocatalytique du RA14 par TiO<sub>2</sub>P25. Les résultats obtenus ont montré que la dégradation photocatalytique est une bonne technique pour traiter les eaux usées. Les analyses de régression ont montré un très bon coefficient de détermination  $R^2 = 0.99$ ,  $p < 0.0001$  et un coefficient de détermination ajusté = 0.98.

Le rendement de dégradation est élevé en traitant des solutions en faibles concentrations en colorant, fortes concentrations en iodate et en augmentant l'intensité du flux photonique. Cela signifie que les effets des trois facteurs étudiés sont indépendants. Les conditions optimales qui ont abouti à une photodégradation maximale du RA14 ont été obtenues.



# Résumé



## Abstract

The aim of this work is to study and to compare the degradation of two anionic azo dyes (Methyl Orange (MeO) and Acid Red 14 (AR14)) in aqueous solution, by various advanced oxidation processes (AOPs) in homogeneous and heterogeneous phases.

Photolysis of both dyes at 254 nm is negligible. However, the photooxidation of the two dyes in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, halates oxidants (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) and BO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions under UV irradiation at 254 nm was very effective, except for ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. The degradation rate of MeO and RA14 follows pseudo-first order kinetics in all studied Oxidant/UV systems. The highest degradation rate was obtained in presence of BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> for both dyes. The different systems were compared for an oxidant concentration of 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> and the results obtained showed that the decolorization followed decay order: BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254nm</sub> > IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254 nm</sub> > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub> > BO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254nm</sub> > ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254nm</sub> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254 nm</sub> = UV<sub>254nm</sub>. The optimization of the oxidant concentration for each process was determined. No degradation of MeO and AR14 in the presence of ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, because these ions do not absorb at 254 nm, so they do not generate radical species which degrade organic pollutants.

In heterogeneous phase, the decolorization of the aqueous solutions of the two substrates by TiO<sub>2</sub> PC500 in the dark (adsorption) and in the presence of monochromatic UVA irradiation at  $\lambda = 365$  nm was carried out. The adsorption of AR14 on the TiO<sub>2</sub> PC500 catalyst was judged favorable by the Langmuir isotherm, while the adsorption of MeO can be represented by the Langmuir and Freundlich isotherms. No photolysis was observed for both dyes at 365 nm, while photocatalysis significantly enhanced the removal of both substrates. The linear plot Ln(C<sub>0</sub>/C) versus time shows that the photocatalytic degradation of the two substrates follows pseudo-first order kinetics. The Langmuir-Hinshelwood model is very suitable for describing the photodegradation kinetics of the two dyes studied. The influence of many operating parameters has been released by comparing the behavior of each dye, such as the initial dye concentration, the initial catalyst mass, the irradiation source, the pH and various inorganic additives (salts and oxidants). The degradation rate constant of AR14 was higher than that of MeO in all experiments. Generally, the addition of inorganic salts influences the photocatalytic process of the two dyes differently. The addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accelerates the photodisappearance of MeO, however it inhibits the photodecomposition of AR14. Halates electron acceptors (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) enhance the photodegradation of both dyes, but the order of effectiveness varies with electron acceptor concentration.

The method of experimental design was applied to model the influence of three experimental parameters (the initial dye concentration, the initial iodate concentration and the intensity of the photon flux) on the photocatalytic degradation of AR14 by the TiO<sub>2</sub> P25/UV<sub>suntest</sub> process, according to a second-degree polynomial model. This experimental design made it possible to quantify the influence of each parameter on the dye photodegradation rate and to determine the possible interactions between the three parameters studied. The optimal values of the parameters that give maximum yield were also determined.

**Keywords:** Methyl Orange; Acid Red 14; Photolysis; Oxidant/UV<sub>254nm</sub>; TiO<sub>2</sub>-PC500/UV365nm; TiO<sub>2</sub>-P25/UV<sub>suntest</sub>; adsorption; photocatalysis; modeling.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة و مقارنة تحلل ملونين أنيونيين أزوكيين (الميثيل البرتقال (MeO) والحمض الأحمر 14 (14RA) في محلول مائي ، من خلال عمليات الأكسدة المتقدمة المختلفة (POAs) في وسط متجانس و غير متجانس.

التحلل الضوئي لكلا الملونين عند 254 نانومتر مهمل. إلا أن الأكسدة الضوئية لهذين الملونين في وجود  $H_2O_2$  ، و المؤكسدات الهالوجينية ( $IO_3^-$  ،  $BrO_3^-$  ،  $ClO_3^-$  ،  $IO_3^-$ ) وأيونات  $BO_3^-$  تحت الإشعاع فوق البنفسجي عند 254 نانومتر كانت فعالة جدًا، باستثناء  $ClO_3^-$  و  $ClO_4^-$ . سرعة تحلل ال MeO و ال RA14 تتبع حركية من الدرجة الأولى في كل الأنظمة المدروسة مؤكسد/أشعة-فوق-البنفسجية (Oxydant/UV). تم الحصول على أعلى معدل تحلل كلا الملونين في وجود  $BrO_3^-$ . مختلف الأنظمة تمت مقارنتها من أجل تركيز  $10^{-2}$  مول. ل<sup>-1</sup> و النتائج المتحصل عليها بينت أن إزالة اللون تتبع الترتيب التنازلي الآتي:

$$= ClO_3^- /UV_{254nm} < BO_3^- /UV_{254nm} < H_2O_2 /UV_{254 nm} < IO_3^- /UV_{254 nm} < BrO_3^- /UV_{254nm} \\ UV_{254nm} = ClO_4^- /UV_{254 nm}$$

تم تحديد القيمة المثلى لتركيز المؤكسد لكل نظام. لا يوجد تحلل ضوئي للملونين MeO و 14RA في وجود  $ClO_3^-$  و  $ClO_4^-$  لأن هذه الأيونات لا تمتص الأشعة عند 254 نانومتر ، لذا فهي لا تنتج أنواعًا جذرية تؤدي إلى تحطم الملوثات العضوية.

في الوسط غير المتجانس، تمت إزالة اللون من المحاليل المائية للملونين بواسطة  $TiO_2PC500$  في الظلام (ادمصاص) و في وجود أشعة أحادية اللون عند 365 نانومتر.

إدمصاص ال RA14 على المحفز  $TiO_2PC500$  مضل وفق نموذج Langmuir. غير أن إدمصاص ال MeO يمكن أن يُعرض وفق نموذجي Langmuir و Freundlich. لم يلاحظ أي تحلل ضوئي عند 365 نانومتر، بينما التحفيز الضوئي يحسن بشكل واضح إزالة المركبين. الخذ المستقيم  $Ln(C_0/C)$  بدلالة الزمن يوضح أن التحفيز الضوئي للملونين يتبع الحركية من الدرجة الأولى. يعتبر نموذج Langmuir-Hinshelwood مناسبًا جدًا بلوصف حركية التحلل الضوئي للملونين المدروسين. تمت دراسة تأثير العديد من العوامل التجريبية من أجل مقارنة سلوك كل ملون مثل التركيز الابتدائي للملون، الكتلة الابتدائية للمحفز، المصدر الإشعاعي، ال pH و مختلفًا لإضافات غير العضوية (أملاح و مؤكسدات). ثابت معدل التحلل لـ 14RA أعلى من مثيله لتحلل MeO في جميع التجارب. بشكل عام ، تؤثر إضافة الأملاح غير العضوية على عملية التحفيز الضوئي للملونين بشكل مختلف. تؤدي إضافة  $H_2O_2$  إلى تسريع الاختفاء الضوئي لـ MeO ، بينما تثبط التفكك الضوئي لـ 14RA. مستقبلات الإلكترون الهالوجينية ( $IO_3^-$  ،  $BrO_3^-$  ،  $ClO_3^-$  و  $ClO_4^-$ ) تؤثر على التحلل الضوئي لكلا الملونين ، لكن ترتيب الفعالية يختلف باختلاف تركيز متقبل الإلكترون.

طريقة تصميم التجارب تسمح بنمذجة تأثير ثلاث عوامل تجريبية (التركيز الابتدائي للملون، التركيز الابتدائي للمؤكسد و شدة تدفق الفوتونات الضوئية) على عملية التحلل الضوئي لـ RA14 بواسطة  $TiO_2P25/UV_{suntest}$  وفقا لنموذج متعدد الحدود من الدرجة الثانية. هذا التصميم التجريبي يمكن من تحديد تأثير كل عامل على نسبة التحلل الضوئي للملون. و كذا التفاعلات الممكنة بين العوامل الثلاثة المدروسة. كما تم تحديد القيم المثلى لهذه العوامل و التي تعطي أقصى نسبة تحلل.

**الكلمات المفتاحية:** الميثيل البرتقالي ؛ الحمض الأحمر 14 ؛ التحلل الضوئي؛ مؤكسد/أشعة-فوق-البنفسجية ؛  $TiO_2PC500/UV_{365nm}$  ؛  $TiO_2P25/UV_{suntest}$ ؛ الادمصاص ، التحفيز الضوئي ، النمذجة



## Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude et la comparaison de la dégradation de deux colorants anioniques azoïques (Methyl Orange (MeO) et Rouge Acide 14 (RA14)) en solution aqueuse, par divers procédés d'oxydation avancée (POAs) en phase homogène et hétérogène.

La photolyse des deux colorants à 254 nm est négligeable. Cependant, la photooxydation des deux colorants en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oxyhalogénures (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et des ions BO<sub>3</sub><sup>-</sup> sous irradiation UV à 254 nm a été très efficace sauf le ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV et le ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/UV. La vitesse de dégradation du MeO et du RA14 suit une cinétique de pseudo-premier ordre dans tous les systèmes Oxydant/UV étudiés. Le taux de dégradation le plus élevé a été obtenu en présence du BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour les deux colorants. Les différents systèmes ont été comparés pour une concentration en oxydant de 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> et les résultats obtenus ont montré que la décoloration a suivi l'ordre décroissant : BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254nm</sub> > IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254 nm</sub> > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub> > BO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254nm</sub> > ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254nm</sub> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/UV<sub>254 nm</sub> = UV<sub>254 nm</sub>. L'optimisation de la concentration en oxydants pour chaque procédé a été déterminée. Pas de dégradation de MeO et du RA14 en présence de ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> car ces ions n'absorbent pas à 254 nm, ils ne génèrent donc pas d'espèces radicalaires qui dégradent les polluants organiques.

En phase hétérogène, la décoloration des solutions aqueuses des deux substrats par TiO<sub>2</sub> PC500 à l'obscurité (adsorption) et en présence d'irradiation monochromatique UVA à λ = 365 nm a été réalisée. L'adsorption du RA14 sur le catalyseur TiO<sub>2</sub> PC500 a été jugée favorable par l'isotherme de Langmuir, tandis que l'adsorption du MeO peut être représentée par les isothermes de Langmuir et Freundlich. Aucune photolyse n'a été observée pour les deux colorants à 365 nm, tandis que la photocatalyse améliore considérablement l'élimination des deux substrats. Le tracé linéaire Ln(C<sub>0</sub>/C) en fonction du temps montre que la dégradation photocatalytique des deux substrats suit une cinétique de pseudo-premier ordre. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est très approprié pour décrire la cinétique de photodégradation des deux colorants étudiés. L'influence de nombreux paramètres opératoires a été mis en jeu en comparant le comportement de chaque colorant, tels que la concentration initiale en colorant, la masse initiale de catalyseur, la source d'irradiation, le pH et divers additifs inorganiques (sels et oxydants). La constante de vitesse de dégradation du RA14 était supérieure à celle du MeO dans toutes les expériences. Généralement, l'ajout des sels inorganiques influent différemment le processus photocatalytique des deux colorants. L'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accélère la photodisparition du MeO, cependant il inhibe la photodécomposition du RA14. Les accepteurs d'électrons halogénés (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) améliorent la photodégradation des deux colorants, mais l'ordre d'efficacité varie en fonction de la concentration de l'accepteur d'électrons.

La méthode des plans d'expériences a permis de modéliser l'influence de trois paramètres expérimentaux (la concentration initiale du colorant, la concentration initiale du substrat et l'intensité du flux photonique) sur le processus photocatalytique du RA14 par le procédé TiO<sub>2</sub>P25/UV<sub>suntest</sub> selon un modèle polynomial du second degré. Ce plan d'expériences a permis de quantifier l'influence de chaque paramètre sur le taux de photodégradation du colorant et de déterminer les interactions possibles entre les trois paramètres étudiés. Les valeurs optimales des paramètres qui donnent un rendement maximal ont également été déterminées.

**Mots clés :** Méthyle orange ; Rouge Acide 14; Photolyse ; Oxydant/UV<sub>254nm</sub> ; TiO<sub>2</sub>PC500/UV<sub>365nm</sub> ; TiO<sub>2</sub>-P25/UV<sub>suntest</sub> ; Adsorption ; Photocatalyse ; Modélisation.