

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique

**Université Mentouri Constantine**  
**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**  
**Département de Chimie Industrielle**

N° d'ordre : .....

N° de série : .....

## **THÈSE**

**Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences**  
**En Génie des procédés**

**Par : Mme BENAÏSSA Akila épouse KACEM CHAOUCHÉ**

### **THEME**

**Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un  
tensioactif**

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	<b>Mr MENIAI A. H.</b>	<b>Prof. Univ. Mentouri, Constantine</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>Mr BOUHELASSA M.</b>	<b>M.C.A. Univ. Mentouri, Constantine</b>
<b>Examineurs:</b>	<b>Mr BENCHEIKH LEHOCINE M.</b>	<b>Prof. Univ. Mentouri, Constantine</b>
	<b>Mr TIFOUTI L.</b>	<b>Prof. Univ. Badji-Mokhtar, Annaba</b>
	<b>Mr ZERDAOUI M.</b>	<b>Prof. Univ. Badji-Mokhtar, Annaba</b>
<b>Invité :</b>	<b>Mr ZOULALIAN A.</b>	<b>Prof. Univ. Nancy I, France</b>

**Année Universitaire : 2010/2011**

## **Remerciements**

Ce travail a été réalisé au laboratoire LIPE du Département de Chimie Industrielle, Université Mentouri, Constantine et en partie au laboratoire de Génie des Procédés, Université Poincaré Nancy I, sous la direction de Monsieur le Professeur A.ZOULALIAN.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur A.ZOULALIAN, de m'avoir accueilli dans le laboratoire qu'il dirigeait et d'avoir mis à ma disposition tous le matériel nécessaire à la réalisation de ce travail. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa générosité, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

Je remercie profondément mon Directeur de thèse, Monsieur M.BOUHELASSA, Maître de conférences au Département de Chimie Industrielle, Université Mentouri, Constantine, pour l'intérêt constant qu'il a réservé à ce travail, pour sa disponibilité permanente et pour ses orientations et remarques pointues, tout au long de cette étude. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude,

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur A.H. MENIAI, en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur M. BENCHEIKH LEHOCINE pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en acceptant de l'examiner.

Je témoigne toute ma gratitude à Messieurs L. TIFOUTI et M. ZERDAOUI, Professeurs à l'université Badji-Mokhtar de Annaba, pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences afin de juger ce travail.

**Merci à mes parents et ma famille pour leur soutien moral et physique.**

**Merci à mon mari pour ses encouragements, sa patience et son réconfort  
dans les moments de doutes et de découragement.**

**Merci à mes trois petites fleurs, elles qui ont supporté mon stress et mes coups  
de colère tout le long de cette période.**

# Table des Matières

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Revue bibliographique.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1- Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2- Procédés de fabrication textile.....</b>	<b>6</b>
2.2.1- Préparation des fibres.....	6
2.2.2- Filature et fabrication des fils et filés.....	6
2.2.3- Tissage, bonneterie et tricotage (maille).....	6
2.2.4- Ennoblement textile.....	6
<b>2.3- Nature des effluents textiles.....</b>	<b>7</b>
2.3.1- Composition des effluents textiles.....	7
2.3.2- Impact des effluents textiles sur l'environnement.....	8
<b>2.4- Les colorants.....</b>	<b>9</b>
2.4.1- Généralités.....	9
2.4.2- Nature des colorants.....	10
2.4.2.1- Colorants naturels.....	10
2.4.2.2- Les colorants synthétiques.....	12
2.4.3- Nomenclature des colorants.....	15
2.4.4- Toxicité des colorants.....	16
<b>2.5- Méthodes de traitement des eaux polluées.....</b>	<b>18</b>
2.5.1- Généralités.....	18
2.5.2- Méthodes physico-chimiques.....	19
2.5.2.1- Filtration sur membrane.....	20
2.5.2.2- Osmose inverse.....	21
2.5.2.3- Coagulation – floculation.....	21
2.5.2.4- Adsorption (sur charbon actif).....	22
2.5.2.5- Flottation.....	22
2.5.3- Méthodes chimiques.....	23
2.5.4- Traitement microbiologique des colorants.....	23
2.5.4.1- Traitement aérobie.....	24
2.5.4.2- Traitement anaérobie.....	25
2.5.4.3- Traitement mixte aérobie/anaérobie.....	25
2.5.5- Procédés d'oxydation Avancées (POA).....	26
2.5.5.1- Procédés photochimiques.....	28
2.5.5.2 – Procédés basés sur l'ozonation.....	30
2.5.5.3- Procédés basés sur le réactif de Fenton.....	34

2.5.5.4- Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs : la photocatalyse.....	37
<b>2.6- La photocatalyse.....</b>	<b>38</b>
2.6.1- Principe de la photocatalyse.....	38
2.6.1.1- Génération des paires électron-lacune positive.....	39
2.6.1.2- Séparation des électrons et des lacunes.....	39
2.6.1.3- Réactions d'oxydation et de réduction.....	40
2.6.2- Procédé photocatalytique.....	41
2.6.2.1- Le réacteur photochimique.....	42
2.6.2.2- Les sources lumineuses.....	43
2.6.2.3- Matériaux photocatalyseurs.....	47
2.6.3- Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	48
2.6.4- Domaine d'application de la photocatalyse.....	51
2.6.4.1- La photocatalyse des surfactants.....	52
2.6.4.2- La photocatalyse des colorants.....	52
<b>3- Matériel et Méthodes.....</b>	<b>55</b>
<b>3.1- Réactifs.....</b>	<b>55</b>
3.1.1- Les polluants.....	55
3.1.1.1- Le colorant rouge solophényle 3 BL.....	55
3.1.1.2- Le colorant vert Procion HE4BD.....	56
3.1.1.3- Le colorant bleu solophényle BL.....	56
3.1.1.4- Le tensioactif dodécylbenzènesulfonate de Sodium.....	56
3.1.2- Le semi-conducteur.....	57
<b>3.2- Dispositifs expérimentaux.....</b>	<b>57</b>
3.2.1- Le photoréacteur en batch (dispositif expérimental 1).....	57
3.2.2- Le réacteur photocatalytique relié à un réacteur mécaniquement agité (dispositif expérimental 2).....	57
<b>3.3- Sources lumineuses.....</b>	<b>59</b>
3.3.1- Lampe HPK 125.....	59
3.3.2- Lampe TQ 150.....	60
3.3.3- Lampe Wood.....	60
<b>3.4- Protocoles expérimentaux.....</b>	<b>62</b>
3.4.1- Etude de l'adsorption du colorant sur les particules de TiO <sub>2</sub> .....	62
3.4.2- Procédés de photolyse et de photocatalyse du colorant azoïque.....	62
3.4.3- Procédés de photolyse et de photocatalyse de NaDBS.....	63
<b>3.5-Evaluation actinométrique.....</b>	<b>63</b>

<b>3.6- Méthodes d'analyse.....</b>	<b>67</b>
3.6.1- La spectrophotométrie UV-Visible.....	67
3.6.1.1- La loi de Beer-Lambert.....	68
3.6.1.2- Principe de la spectrophotométrie UV-visible.....	69
3.6.1.3- Protocole expérimental.....	69
3.6.2- Spectrophotométrie Infrarouge .....	70
3.6.2.2- Théorie de la spectrophotométrie Infrarouge.....	70
3.6.2.3- Instrumentation.....	71
3.6.2.4- Application analytique.....	71
3.6.3- La chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	71
3.6.3.1- Généralités.....	71
3.6.3.2- Principe d'analyse chromatographique.....	73
3.6.3.3- Analyse qualitative.....	73
3.6.3.4- Analyse quantitative.....	74
3.6.3.4.1- Analyse quantitative par étalonnage externe.....	74
3.6.3.4.2- Analyse quantitative par étalonnage interne.....	75
3.6.3.5- Analyse du colorant par chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	75
<b>3.7- Préparation des supports de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>77</b>
3.7.1. Méthode de Sol-gel.....	77
3.7.2- Papier Ahlstrom.....	78
3.7.3- Méthode Sol-gel Dip-coating.....	79
<b>3.8- Optimisation de la photodégradation du colorant par méthode du plan factoriel complet à deux niveaux.....</b>	<b>80</b>
3.8.1-Généralités.....	80
3.8.2- Construction d'une matrice factorielle complète à deux niveaux.....	80
3.8.3- Estimation des effets.....	81
<b>4-Résultats et discussion.....</b>	<b>83</b>
<b>4.1- Contribution à l'établissement de la structure chimique du colorant.....</b>	<b>83</b>
4.1.1-Spectrophotométrie UV-Visible.....	83
4.1.2- Spectroscopie Infrarouge.....	84
<b>4.2- Faisabilité d'une décoloration photocatalytique du colorant.....</b>	<b>85</b>
4.2.1- Adsorption du Rouge Solophényle 3 BL sur les particules de TiO <sub>2</sub> .....	86
4.2.2- Photolyse du Rouge solophényle 3 BL.....	88
4.2.3- Dégradation photocatalytique.....	89
<b>4.3-Influence des paramètres expérimentaux sur l'efficacité du procédé photocatalytique.....</b>	<b>91</b>

4.3.1- Effet de la nature du semi-conducteur.....	92
4.3.1.1- Détermination des caractéristiques du semi-conducteur.....	92
4.3.1.2- Dégradation photocatalytique du Rouge Solophényle en présence des deux types de semi-conducteur.....	94
4.3.2- Effet de la concentration du semi-conducteur.....	95
4.3.3- Effet du pH initial de la solution.....	97
4.3.4- Effet de l'oxygène dissous en phase liquide.....	101
4.3.5- Effet de la température.....	102
4.3.6- Effet de l'intensité lumineuse émise.....	106
4.3.7- Effet de l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	108
4.3.8- Influence de la concentration initiale du colorant.....	111
<b>4.4- Approche cinétique.....</b>	<b>113</b>
4.4.1- Modélisation de la cinétique de dégradation du rouge solophényle 3 BL...	113
4.4.2- Vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood.....	115
<b>4.5. Influence de la structure du colorant.....</b>	<b>117</b>
<b>4.6- Dégradation photocatalytique d'un tensioactif anionique (NaDBS).....</b>	<b>119</b>
4.6.1- Etude de l'effet de certains paramètres critiques sur la photodégradation de NaDBS.....	120
4.6.1.1- Faisabilité d'une dégradation photocatalytique de NaDBS.....	120
4.6.1.2- Effet de l'intensité lumineuse émise.....	121
4.6.1.3- Effet de la concentration du semi-conducteur.....	122
4.6.1.4- Contrôle du pH au cours du processus photocatalytique de NaDBS.....	123
4.6.1.5- Effet de la concentration initiale : Approche cinétique.....	124
4.6.2- Effet de NaDBS sur la photodégradation du rouge solophényle 3 BL.....	126
<b>4.7- Dégradation du rouge solophényle 3 BL .....</b>	<b>129</b>
4.7.1- Contrôle de la dégradation par Spectrophotométrie UV-Visible.....	129
4.7.2- Contrôle de la dégradation du rouge solophényle 3 BL par HPLC.....	130
4.7.3- Identification des produits intermédiaires réactionnels.....	131
<b>4.8- Dégradation du rouge solophényle 3 BL en présence d'un lit fixe de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>133</b>
<b>4. 9- Etablissement d'un plan factoriel.....</b>	<b>137</b>
4.9.1- Estimation des effets des paramètres expérimentaux en milieu basique.....	138
4.9.1.1- Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.....	138
4.9.1.2- Interprétation numérique des effets.....	140
4.9.2- Estimation des effets des paramètres expérimentaux en milieu acide.....	142
4.9.2.1- Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.....	142
4.9.2.2- Interprétation numérique des effets.....	142
<b>5- Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>145</b>

<b>Résumé</b> .....	151
<b>Summary</b> .....	152
<b>ملخص</b> .....	153
<b>Références bibliographiques</b> .....	154
<b>Annexe</b> .....	168

## Liste des tableaux

**Tableau 2.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

**Tableau 2.2 :** Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.

**Tableau 2.3 :** Potentiel d'oxydation de quelques oxydants (Khan et *al.*, 1985).

**Tableau 2.4 :** Principales raies d'émission du mercure et domaine spectral utilisable en fonction de la pression de mercure dans les lampes à arc à vapeur de mercure.

**Tableau 3.1 :** Domaine expérimental ( $k = 2$ ).

**Tableau 4.1 :** Bandes d'absorption Infrarouge du Rouge Solophényle 3 BL.

**Tableau 4.2 :** Paramètres physiques des deux poudres de  $\text{TiO}_2$ .

**Tableau 4.3 :** Taux d'adsorption du colorant azoïque ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ) sur la surface des particules de  $\text{TiO}_2$ , après 30 min de contact, pour diverses valeurs du pH initial.

**Tableau 4.4 :** Valeurs des constantes de vitesse apparentes et des coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales du Rouge Solophényle 3 BL en solution aqueuse (lampe 1).

**Tableau 4.5 :** Valeurs des constantes de vitesse apparentes et des coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales du Rouge Solophényle 3 BL en solution aqueuse (lampe 2).

**Tableau 4.6 :** Temps de rétention des étalons purs testés.

**Tableau 4.7 :** Temps de rétention de quelques pics correspondant aux produits intermédiaires

**Tableau 4.8 :** Domaine expérimental.

**Tableau 4.9 :** Matrice d'expériences factorielle  $2^3$ .

**Tableau 4.10 :** Plan d'expériences et résultats expérimentaux (milieu basique).

**Tableau 4.11 :** Quantification des effets des trois facteurs étudiés (milieu basique).

**Tableau 4.12 :** Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.

**Tableau 4.13 :** Quantification des effets des trois facteurs étudiés (milieu acide).



## Liste des figures

**Figure 2.1 :** Structure chimique de la Mauvéine (a) et de la Fuchsine (b).

**Figure 2.2 :** Mécanisme réactionnel du procédé  $H_2O_2/UV$ .

**Figure 2.3 :** Mécanismes réactionnels des procédés  $O_3/UV$ .

**Figure 2.4 :** Schéma représentatif du principe de la photocatalyse.

**Figure 2.5 :** Diverses configurations de réacteurs photochimiques.

**Figure 2.6 :** Zones d'émission de quelques sources lumineuses.

**Figure 2.7:** Position des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi-conducteurs, à  $pH = 0$  sans illumination.

**Figure 2.8:** Formes cristallographiques de  $TiO_2$ : ( a ) type anatase de cristallisation quadratique ( b ) et ( c ) rutile, forme prismatique et maclée en genou.

**Figure 2.9:** Le spectre d'absorption de  $TiO_2$ .

**Figure 3.1:** Structure chimique de la molécule du Rouge Solophényle 3 BL.

**Figure 3.2 :** Structure chimique du colorant réactif vert 19 "reactive green 19"

**Figure 3.3 :** Structure chimique du colorant bleu solophényle "blue direct 106"

**Figure 3.4:** Structure chimique de la molécule du dodécylbenzènesulfonate de sodium (NaDBS).

**Figure 3.5:** Dispositif expérimental 1 (photoréacteur en batch).

**Figure 3.6 :** Dispositif expérimental 2.

**Figure 3.7 :** Image de la lampe HPK 125.

**Figure 3.8 :** Spectre d'émission de la lampe HPK125.

**Figure 3.9 :** Image de la lampe TQ150.

**Figure 3.10 :** Spectre d'émission de la lampe TQ150

**Figure 3.11 :** Image d'une lampe Wood.

**Figure 3.12 :** Spectre d'émission de la lampe Wood.

**Figure 3.13:** Rendement quantique de disparition de l'oxalate d'uranyle.

**Figure 3.14 :** Variations du volume de  $\text{KMnO}_4$  au cours du temps d'irradiation (Evaluation actinométrie, Lampe Wood).

**Figure 3.15 :** Variations du volume de  $\text{KMnO}_4$  au cours du temps d'irradiation (Evaluation actinométrie, Lampe HPK 125).

**Figure 3.16 :** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

**Figure 3.17:** Spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu UV-160A).

**Figure 3.18:** Principe de fonctionnement d'un chromatographe HPLC.

**Figure 3.19 :** Chromatographe "HPLC" de type Perkin Elmer.

**Figure 4.1 :** Spectre d'absorption UV-visible du Rouge Solophényle 3BL dans l'eau ( $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ , chemin optique ( $l = 1 \text{ cm}$ )).

**Figure 4.2 :** Spectre Infrarouge du Rouge Solophényle 3 BL.

**Figure 4.3 :** Forme hydrazone du colorant Acide Orange 7 (H-tautomère).

**Figure 4.4 :** Aspect microscopique d'une poudre (a) et d'un grain (b) du colorant Rouge Solophényle 3 BL sous microscope électronique (MEB).

**Figure 4.5 :** Image microscopique (MEB) de la poudre de  $\text{TiO}_2$  "Sigma".

**Figure 4.6:** Evolution temporelle de la concentration résiduelle normalisée du Rouge Solophényle 3 BL, en présence des deux différentes lampes UV (Lampe 1 (a) ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ), lampe 2 (b) ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ),  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ ,  $C_{\text{TiO}_2(\text{Sigma})} = 1 \text{ g/L}$ , en présence de l'air atmosphérique, par contact direct de la surface du liquide avec l'atmosphère).

**Figure 4.7 :** Spectre de diffraction aux rayons X du  $\text{TiO}_2$  "Sigma".

**Figure 4.8 :** Spectre de diffraction aux rayons X du  $\text{TiO}_2$  "Degussa P25".

**Figure 4.9 :** Evolution temporelle de la concentration résiduelle du colorant azoïque (rouge solophényle 3 BL) en présence de deux poudres de  $\text{TiO}_2$ , de différentes origines ( $\text{TiO}_2$  (Sigma) et  $\text{TiO}_2$  P25 (Degussa))(Lampe 1,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6.80$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{TiO}_2} = 1 \text{ g/L}$ , en présence de l'air atmosphérique, par contact direct de la surface du liquide avec l'atmosphère).

**Figure 4.10 :** Influence de la concentration de  $\text{TiO}_2$  sur la vitesse initiale de décoloration de la solution du Rouge Solophényle 3BL (Lampe 1,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6.80$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ , en présence de l'air atmosphérique, par contact direct de la surface du liquide avec l'atmosphère).

**Figure 4.11 :** Evolution temporelle de la concentration résiduelle normalisée du colorant, pour diverses valeurs initiales de pH (Lampe 1,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{TiO}_2} = 1 \text{ g/L}$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ , en présence de l'air atmosphérique, par contact direct de la surface du liquide avec l'atmosphère).

**Figure 4.12** : Influence de la valeur du pH initial sur la vitesse de décoloration d'une solution aqueuse du Rouge Solophényle 3 BL (Lampe 1,  $T = 25\text{ °C}$ ,  $C_{\text{TiO}_2} = 1\text{ g/L}$ ,  $C_0 = 100\text{ mg/L}$ , en présence de l'air atmosphérique, par contact direct de la surface du liquide avec l'atmosphère)

**Figure 4.13** : Modification de la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH.

**Figure 4.14** : Evolution temporelle de la concentration résiduelle normalisée de la solution aqueuse du colorant pour divers modes de transfert d'oxygène (Lampe 1,  $T = 25\text{ °C}$ ,  $C_{\text{TiO}_2}$  (Sigma) =  $1\text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ ).

**Figure 4.15**: Variation temporelle de la concentration résiduelle réduite, pour diverses valeurs de température. (Lampe 1,  $C_{\text{TiO}_2} = 1\text{ g/L}$ ,  $C_0 = 100\text{ ppm}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ , avec barbotage continu de l'air).

**Figure 4.16** : Variation de la vitesse initiale de décoloration en fonction des différentes températures (Lampe 1,  $C_{\text{TiO}_2} = 1\text{ g/L}$ ,  $C_0 = 100\text{ ppm}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ , avec barbotage continu de l'air).

**Figure 4.17** : Variation de  $-\ln(C/C_0)$  en fonction du temps d'irradiation, pour différentes températures (Lampe 1,  $C_{\text{TiO}_2} = 1\text{ g/L}$ ,  $C_0 = 100\text{ ppm}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ , avec barbotage continu de l'air).

**Figure 4.18** : Variation de  $-\ln(k_{\text{app}})$  en fonction de l'inverse de la température (Lampe 1,  $C_{\text{TiO}_2} = 1\text{ g/L}$ ,  $C_0 = 100\text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ , avec barbotage continu de l'air).

**Figure 4.19** : Effet de l'intensité lumineuse d'irradiation sur la variation de la concentration résiduelle réduite de la solution du rouge solophényle 3 BL ( $C_{\text{TiO}_2} = 1\text{ g/L}$ ,  $C_0 = 100\text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 6.83$ , avec barbotage continu de l'air).

**Figure 4.20** : Forme géométrique du champ radial émis par les deux lampes a) lampe Wood (lampe 1) b) lampe HPK 125 (lampe 2).

**Figure 4.21** : Evolution du spectre d'absorption du Rouge Solophényle durant le processus photocatalytique, en présence des molécules de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Figure 4.22** : Influence de l'addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la vitesse initiale de décoloration de la solution du Rouge Solophényle 3 BL (Lampe 2,  $C_{\text{TiO}_2} = 1\text{ g/L}$ ,  $C_0 = 100\text{ mg/L}$ , avec barbotage continu de l'air comprimé).

**Figure 4.23** : Evolution temporelle de la concentration résiduelle du Rouge Solophényle 3 BL en solution aqueuse, pour diverses concentrations initiales en colorant. (Lampe 1 (a), Lampe 2 (b),  $T = 25\text{ °C}$ ,  $C_{\text{TiO}_2} = 1\text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ , avec barbotage continu de l'air).

**Figure 4.24** : Variations de  $-\ln(C_{L0}/C)$  en fonction du temps d'irradiation pour diverses concentrations initiales du colorant (Lampe 1(a), lampe 2 (b),  $T = 25\text{ °C}$ ,  $C_{\text{TiO}_2} = 1\text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ , avec barbotage continu de l'air).

**Figure 4.25**: Variation de  $C_{L0}/r_0$  en fonction de  $C_{L0}$  (Lampe 1 (a), lampe 2 (b),  $T = 25\text{ °C}$ ,  $C_{\text{TiO}_2} = 1\text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ , avec barbotage continue d'air).

**Figure 4.26 :** Variation de la concentration résiduelle de chacun des trois colorants (directs et réactif) au cours de l'irradiation à partir d'une lampe UV (lampe 2). ( $C_0 = 60$  mg/L,  $T = 25$  °C,  $\text{pH} = 6.80$ , avec barbotage d'air)

**Figure 4.27:** Evolution temporelle de la concentration de NaDBS durant les procédés de photolyse et de photocatalyse ( $C_0 = 50$  mg/L,  $C_{\text{TiO}_2 \text{ P25}} = 2$  g/L,  $T = 25$  °C,  $N=300$  tr/min,  $Q_r = 35$  l/h,  $Q_g = 900$  ml/min,  $\text{pH}_{\text{initial}}$  normal = 6.5, avec barbotage d'air).

**Figure 4.28 :** Evolution temporelle de la concentration résiduelle normalisée de NaDBS en solution aqueuse, en présence de deux différentes lampes (TQ 150, HPK 125) ( $C_0=50$ ppm,  $C_{\text{TiO}_2}=2$  g/L,  $T=25$ °C,  $N=300$  tr/min,  $Q_r = 35$  l/h,  $Q_g = 900$  ml/min, avec barbotage d'air,  $\text{pH}_{\text{initial}}$  normal = 6.5).

**Figure 4.29:** Variation temporelle de la concentration résiduelle réduite de NaDBS , pour diverses concentrations de  $\text{TiO}_2 \text{ P25}$  ( $C_0 = 50$  mg/L,  $T = 25$  °C,  $\text{pH}_{\text{initial}}$  normal = 6.5,  $N=300$  tr/min,  $Q_r = 35$  l/h,  $Q_g = 900$  ml/min, avec barbotage d'air).

**Figure 4.30:** Variation du pourcentage de dégradation de NaDBS au cours du procédé photocatalytique, pour différentes concentrations de  $\text{TiO}_2$  ( $C_0 = 50$  mg/L,  $T = 25$  °C,  $\text{pH}_{\text{initial}}$  normal = 6.5,  $N=300$  tr/min,  $Q_r = 35$  l/h, avec barbotage d'air).

**Figure 4.31:** Evolution temporelle de la concentration résiduelle de NaDBS et du pH, au cours du procédé de photodégradation ( $C_0 = 50$  mg/L,  $T = 25$  °C,  $C_{\text{TiO}_2} = 2$  g/L,  $\text{pH}_{\text{initial}}$  normal = 6.5,  $N=300$  tr/min,  $Q_r = 35$  l/h,  $Q_g = 900$  ml/min, avec barbotage d'air).

**Figure 4.32 :** Evolution temporelle de la concentration résiduelle de NaDBS, pour différentes concentrations initiales de NaDBS ( $T = 25$  °C,  $C_{\text{TiO}_2} = 2$  g/L,  $\text{pH}_{\text{initial}}$  normal = 6.5,  $N=300$  tr/min,  $Q_r = 35$  l/h,  $Q_g = 900$  ml/min, avec barbotage d'air).

**Figure 4.33:** Variation de  $C_{L0}/r_0$  en fonction de la concentration initiale résiduelle de NaDBS ( $C_{L0}$ ) ( $T = 25$  °C,  $C_{\text{TiO}_2} = 2$  g/L,  $\text{pH}_{\text{initial}}$  normal = 6.5,  $N=300$  tr/min,  $Q_r = 35$  l/h, avec barbotage d'air).

**Figure 4.34 :** Variation de l'absorbance pour diverses longueurs d'onde, suite à l'addition de NaDBS à la solution aqueuse du colorant rouge solophényle 3 BL ( $\text{pH}_{\text{(initial, colorant)}} = 6.80$ ,  $\text{pH}_{\text{(initial, NaDBS)}} = 6.5$  ;  $T = 25$  °C).

**Figure 4.35 :** Evolution temporelle de la concentration résiduelle réduite du rouge solophényle en présence et en absence de NaDBS ( $T=25$  °C,  $C_{\text{TiO}_2} = 2$  g/L,  $\text{pH}_{\text{(initial, colorant)}} = 6.80$ ,  $\text{pH}_{\text{(initial, NaDBS)}} = 6.5$ , par contact direct avec l'air)

**Figure 4.36 :** Evolution de la concentration résiduelle réduite du rouge solophényle au cours du temps d'irradiation, à partir d'une lampe UV (HPK 125), dans le cas de la dégradation et de la décoloration de la solution aqueuse du rouge solophényle.

**Figure 4.37 :** Chromatogrammes du rouge solophényle 3 BL ( $C_0 = 100$  mg/L,  $\lambda=531$  nm (a),  $\lambda=220$  nm (b))

**Figure 4.38 :** Evolution temporelle de la concentration résiduelle du colorant rouge solophényle, contrôlée par HPLC et par Spectrophotométrie UV-visible (lampe UV (HPK 125),  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{TiO}_2}=1\text{ g/L}$ ,  $\text{pH}_{(\text{initial, colorant})}=6.80$ , avec barbotage d'air).

**Figure 4.39:** Evolution de la concentration des produits intermédiaires au cours de la dégradation photocatalytique du rouge solophényle 3 BL (lampe UV (HPK 125),  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{TiO}_2}=1\text{ g/L}$ ,  $\text{pH}_{(\text{initial, colorant})}=6.80$ , avec barbotage d'air).

**Figure 4.40:** Evolution de la concentration résiduelle réduite au cours du temps d'irradiation, en présence d'un lit fixe de semi-conducteur préparée par différentes méthodes. ( $C_0=100\text{ mg/L}$ ,  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}}=6.80$ , lampe HPK 125, barbotage continu d'air)

**Figure 4.41 :** Evolution de la concentration résiduelle du rouge solophényle au cours du temps d'irradiation, à partir de la lampe HPK et en présence de la plaque en verre (méthode "Dip-coating"), pour différentes concentrations initiales du colorant ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}}=6.80$ ).

**Figure 4.42 :** Analyse graphique des effets principaux et interactifs des trois facteurs choisis : la concentration de  $\text{TiO}_2$ , la température, et le pH initial.

**Figure 4.43 :** Interaction  $b_{23}$  entre le pH initial et la température.

**Figure 4.44 :** Représentation graphique des effets principaux et interactifs des facteurs étudiés (concentration de  $\text{TiO}_2$ , température, pH initial).

**Figure 4.45 :** Interaction  $b_{23}$  entre le  $\text{pH}_{\text{initial}}$  et la température.

# Introduction Générale

## 1- Introduction générale

De nos jours, la protection de l'environnement est un problème majeur pour l'humanité. Un volet important et vital concerne la préservation des ressources en eaux, en effet ces dernières sont menacées par une pollution diffuse et multiforme aggravée par le progrès dans le bien être de l'homme, une industrialisation sauvage et une démographie galopante.

Dans l'environnement aquatique, sont détectés de nombreux et nouveaux composés dangereux et toxiques, dont certains sont récalcitrants aux méthodes traditionnelles, aussi de nouvelles techniques sont apparues, en l'occurrence les procédés d'oxydation avancés (POA) comme la photocatalyse hétérogène. Ce procédé qui consiste en une excitation par un rayonnement ultraviolet d'une source artificielle (lampe UV) ou naturelle (solaire) des eaux contaminées par des polluants organiques, en présence d'un semi-conducteur engendrant un couple trou/électron ; ces électrons et ces trous se combinent avec des substances oxydantes et réductrices à la surface du catalyseur et conduisent à des radicaux très réactifs avec la substance organique toxique à éliminer.

Actuellement, les techniques d'oxydation avancées connaissent un fort intérêt. En effet, la photocatalyse artificielle en présence de lampes UV et plus particulièrement la photocatalyse solaire, bénéficie de nombreux atouts : elle ne nécessite pas de co-produits, demande peu d'énergie et minimise les rejets secondaires, car le résultat permet d'obtenir une excellente minéralisation des polluants. En revanche, son application reste limitée à des débits et des concentrations en polluants plutôt faibles.

Longtemps considérée comme un procédé de laboratoire, la photocatalyse bénéficie des récentes avancées technologiques dues à un effort de recherche soutenu au cours de ces dernières années, qui lui ont permis de se développer à l'échelle industrielle avec des applications de plus en plus nombreuses.

Parmi les polluants majeurs difficiles à éliminer, et pouvant être soumis à des procédés AOP, on peut citer : les composés benzéniques et phénoliques, les composés chlorés et polychlorés, les herbicides, les pesticides, les détergents et les tensioactifs et enfin les colorants issus des fabriques de textiles.

Les effluents des usines de textile sont des mélanges complexes de produits chimiques, dont la composition diffère dans le temps et selon les installations. Ils peuvent avoir de fortes concentrations en solides et métaux en suspension, ainsi que des colorants et des molécules tensio-actives. L'exposition à ces substances est grande, vu le nombre élevé de ces usines, en particulier, si les effluents ne sont pas traités, ils constituent une toxicité pour le milieu aquatique. De plus, souvent, les molécules des colorants présents dans ce type d'eau, sont difficilement biodégradables, difficiles à dégrader par les méthodes classiques ou ne font que déplacer la pollution d'une phase à l'autre comme dans le cas des procédés d'adsorption par exemple.

L'omniprésence des colorants dans la vie de l'homme, a poussé celui-ci à se fixer certaines normes afin de se protéger de leurs effets nocifs, en particulier l'effet désagréable, présenté par les colorants azoïques qui peuvent produire des amines aromatiques spécifiques. Comme réponse à ces nouvelles limitations, les fabricants des colorants ont développé de nouvelles lignes de teinturerie, afin de se soumettre au label écologique.

Dans le souci de contribuer à la lutte contre ce danger, nous nous sommes fixé comme objectif, l'étude de la dégradation photocatalytique de deux polluants organiques majeurs, en l'occurrence un colorant azoïque (Rouge Solophényle 3 BL) et un tensioactif anionique (Dodécylbenzène sulfonate de sodium). Pour présenter le travail réalisé, nous l'avons scindé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons des données bibliographiques concernant l'industrie de textile et les diverses étapes de ce procédé ainsi que les effluents textiles et leurs nuisances. Ensuite, une revue sur les caractéristiques des colorants industriels, leurs structures et leurs constitutions chimiques, ainsi que la toxicité engendrée par leur présence dans les eaux des rejets industriels, dont le traitement s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement. Pour cela, plusieurs méthodes de traitement sont mises en application, entre autres, les méthodes classiques et les méthodes d'oxydation avancées telles que la photocatalyse. Cette partie bibliographique est clôturée par un aperçu général sur les différents types de réacteurs photocatalytiques et les diverses sources d'irradiation utilisées ainsi que les semi-conducteurs employés.



Le deuxième chapitre, décrit les différents réactifs et matériel qui ont permis de mener cette étude, en l'occurrence, les composés organiques à dégrader (les polluants), les semi-conducteurs sous leurs différentes formes (en suspension, lit fixe), les dispositifs expérimentaux ainsi que les moyens analytiques employés. Les modes opératoires appliqués dans cette étude ont été également explicités dans cette deuxième partie d'étude ainsi que la procédure de préparation du lit fixe dite méthode de sol-gel.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse du colorant azoïque, le rouge solophényle 3 BL, en présence de particules de  $\text{TiO}_2$ . Le taux de dégradation photocatalytique a été comparé à celui de la photolyse et celui de l'adsorption ; une étude paramétrique a été développée en précisant les influences d'un certain nombre de facteurs sur les réactions de dégradation, comme : la concentration du semiconducteur et sa nature, le pH initial de la solution du polluant, la température du milieu, la concentration en oxygène dissous, la forme du dispositif expérimental, la structure chimique du colorant et la concentration en oxydant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Une étude cinétique basée sur la variation de la concentration initiale du polluant organique est réalisée, pour vérifier l'applicabilité du modèle de Langmuir-Hinshelwood dans le cas de la dégradation photocatalytique du colorant azoïque (rouge solophényle 3 BL) en présence d'une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$ .

La présence d'interférences dans les eaux à traiter, a orienté cette première partie d'étude vers l'exploration du phénomène de dégradation photocatalytique d'un polluant souvent co-présent dans les effluents textiles, avec les colorants, à savoir le dodécylbenzène sulfonate de sodium (NaDBS). Une étude de l'influence de certains paramètres opératoires sur sa dégradation photocatalytique, suivi d'une évaluation de l'effet de sa présence sur la photodégradation du colorant azoïque, le rouge solophényle 3 BL.

D'autre part, différentes formes de  $\text{TiO}_2$  supportés sont préparées par différentes méthodes et comparées à la forme du  $\text{TiO}_2$  en suspension. Cette partie d'étude sera terminée par une optimisation du procédé de dégradation photocatalytique du rouge solophényle 3 BL, par application de la méthodologie des plans d'expérience, plus précisément, la méthode du plan factoriel complet  $2^k$ .

Enfin, ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale où nous présentons les résultats obtenus et nous proposons quelques perspectives que nous jugeons utiles pour un meilleur aboutissement de ce travail de recherche.

# Revue Bibliographique

## 2- Revue bibliographique

### 2.1- Introduction

L'industrie textile rejette dans l'environnement une quantité considérable d'eau, d'une composition chimique très complexe ; elle est considérée par conséquent, parmi les secteurs industriels contemporains les plus polluants (Reid, 1996). En effet, la composition chimique des effluents issus d'une unité de fabrication textile change rapidement en fonction de la demande du consommateur et de ses préférences, et suivant les restrictions imposées par les législations concernant les effluents textiles et les biens du consommateur (Cooper, 1992).

Depuis l'importante découverte survenue en 1856, par le jeune chimiste anglais du nom de William Henry Perkin, qui réalisa la synthèse du premier colorant synthétique et qui devint célèbre sous l'appellation de mauve, la synthèse des colorants industriels a connu une ampleur très remarquable, en effet, la production mondiale actuelle est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 50 % représentent des colorants azoïques. L'industrie textile représente environ 70 % de l'utilisation des colorants dont 10 à 15 % sont rejetées dans les effluents, au cours des différentes étapes d'application et de confection (Cooper, 1995; Robinson et *al.*, 2001 ; Bauer et *al.*, 2001). Ces rejets, constitués de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et traces de métaux, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile, voir quasiment impossible, l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Actuellement, les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large, de composés chimiques organiques rencontrés dans, pratiquement, toutes les sphères de notre vie quotidienne. Ils sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance.

Ce chapitre a pour objectif d'exposer l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de colorants synthétiques, plus particulièrement les colorants azoïques (rouge solophényle 3 BL), en présence d'un tensioactif anionique

représenté par le Dodécylbenzène sulfonate de sodium (NaDBS), le plus fréquemment utilisé dans la fabrication des détergents Algériens.

Le choix de ces deux modèles de polluants, repose sur le fait qu'ils entrent pour une grande part dans les marchés industriels, qu'ils peuvent se trouver seuls ou mélangés dans les eaux de rejet et que les traitements classiques sont inopérants sur ce type de composés.

## **2.2- Procédés de fabrication textile**

A l'origine, l'industrie textile ne travaillait que des matières premières naturelles, généralement de provenance locale, d'origine végétale (coton, lin, sisal, ramie, jute) ou animale (laine, soie, poils). La part des fibres artificielles (fibres de cellulose, la Fibranne, les polyamides, les polyacryls et les polyester) ne cesse d'augmenter partout dans le monde. Ainsi, en 1990, l'industrie des fibres chimiques a couvert près de 45% de la consommation mondiale de fibres textiles, avec 42,5 millions de tonnes (Delbey et Guiret, 1991).

Les étapes de fabrication sont résumées dans ce qui suit (Delbey et Guiret, 1991) :

**2.2.1- Préparation des fibres :** Au moment de la récolte, toutes les fibres d'origine naturelle contiennent des corps étrangers et des impuretés. Elles doivent donc, dans un premier temps, subir différents procédés de préparation, parfois très longs, pour être rendues "filables".

**2.2.2- Filature et fabrication des fils et filés :** Selon la matière première et l'usage souhaité, la fabrication des fils et filés a lieu dans des filatures spéciales: filatures à coton ou à trois cylindres (les plus courantes), filature de laine peignée, de laine cardée, de chanvre, lin ou jute, etc.

**2.2.3- Tissage, bonneterie et tricotage (maille) :** De ces trois techniques d'élaboration de surfaces textiles, le tissage est de loin le plus répandu. L'encollage est une particularité du procédé de fabrication des articles tissés.

**2.2.4- Ennoblement textile :** Encore appelé finition, cette opération concerne l'ensemble des traitements appliqués lors des différentes étapes de transformation (fibres, filés, tissus, maille, prêt-à-porter): blanchiment, teinture, impression et apprêt des produits textiles. Dans tous les cas, l'ennoblement vise à améliorer les propriétés des textiles et à les adapter aux exigences, sans cesse changeantes, de la mode et de la fonctionnalité.

Pour les procédés d'ennoblissement, on distingue les procédés purement mécaniques et les procédés humides. Dans ce dernier cas, la phase liquide est principalement de l'eau, et dans une moindre mesure des détergents et du gaz d'ammoniac liquéfié. La vapeur d'eau est un autre agent important. Pour obtenir les effets voulus, on utilise un nombre important de produits chimiques, colorants et additifs chimiques.

C'est au stade de l'ennoblissement, que le besoin en eau est élevé, ce qui nécessite la prévention de systèmes d'évacuation pour les eaux de ce procédé.

Les procédés d'application sont :

- 1- **La teinture** : elle consiste à fixer par pénétration un colorant soluble, solubilisé ou dispersé dans une matière textile.
- 2- **L'impression** : son but est la réalisation sur support textile des formes et des couleurs d'un dessin.

Les procédés annexes sont représentés par :

- 3- **La préparation de la fibre ou de l'étoffe avant teinture** : dégraissage (détergents, alcalis), débouillissage sur coton (détergent et hydroxyde de sodium), blanchiment à l'eau oxygénée.
- 4- **L'ennoblissement** (proprement dit) : traitement après teinture pour donner des propriétés complémentaires (brillance, résistance aux taches, aux parasites, etc.), adoucissage, élargissement des tissus, calandrage pour donner un aspect brillant et le finissage d'une teinture qui comporte des lavages pour éliminer l'excès de colorant.
- 5- **Le séchage** : à l'air chaud, en rame ou en séchoir, à tapis.

Les matières colorantes employées en textile se présentent sous forme d'une poudre de granulométrie souvent fine, pour faciliter la dissolution ou la dispersion et donc, facilement inhalables (Bourderieux, 1991).

## **2.3- Nature des effluents textiles**

### **2.3.1- Composition des effluents textiles**

Les effluents textiles qui proviennent des diverses étapes du procédé de fabrication textile, renferment une quantité de polluants très diversifiée et d'une grande complexité chimique. En effet, des produits auxiliaires sont utilisés aux différentes étapes du nettoyage, du

blanchiment, de la teinture et de l'ennoblissement de la fibre. La plupart des matières dont sont chargées les eaux résiduaires sont biodégradables. Il est néanmoins possible que certains composés parvenant dans des cours d'eau entraînent lors de leur dégradation une baisse du taux d'oxygène en dessous du seuil requis et déclenchent un processus de putréfaction de l'eau. L'ennoblissement textile utilise aussi toute une série de composés qui ne sont pas directement biodégradables.

Les différents types de polluants des effluents textiles sont représentés par :

- Les matières décantables,
- Les métaux lourds,
- Les hydrocarbures,
- Les composés organo-halogénés,
- Les composés tensioactifs /détergents
- Les colorants

En plus des produits polluants, les effluents textiles peuvent être l'objet de deux types de nuisance : une élévation de la température de l'eau (la température maximum autorisée est de 35°C) et un pH entre 6 et 9 prescrit pour les eaux sortant des stations d'épuration correspondantes (Chrétien, 1991).

### **2.3.2- Impact des effluents textiles sur l'environnement**

Les composés tensioactifs ou détergents, constituent une charge polluante non moins négligeable. Il s'agit des agents de lavage, des émulsionnants et des mouillants, des correcteurs dans les procédés de teinture, des additifs augmentant le lissage et la douceur des fibres, de colorants utilisés en grandes quantités à des fins diverses qui ne sont pas biodégradables à 100%. La charge polluante des eaux imputable aux composés tensioactifs n'est pas seulement due à sa charge organique, elle provient aussi de son effet tensioactif, qui tend à réduire le pouvoir d'auto-épuration des cours d'eau et met en péril la vie des micro-organismes et des poissons.

D'autre part, les colorants solubles dans l'eau constituent une source de pollution spécifique à l'ennoblissement textile. En cas de forte coloration, qui toutefois disparaît généralement des effluents de l'industrie textile après un traitement biologique, les plantes ne reçoivent plus

suffisamment de lumière. Aussi longtemps que les effluents rejetés par les teintureries représentent 20% ou moins du volume des eaux communales, la station d'épuration mécanique et biologique est en mesure de fixer ces éléments colorants dans les boues résiduaires (par une sorte de processus de coloration) puis de les éliminer dans le digesteur. Là où ce n'est pas le cas, des parts importantes de colorants peuvent être évacuées par la station et colorer fortement les eaux réceptrices.

Les secteurs de filature et celui du tissage (bonneterie et tricotage) sont à l'origine d'importantes nuisances acoustiques et s'accompagnent d'importants dégagements de poussière.

Dans le domaine du tissage, l'encollage des fils de chaîne, utilisent des produits naturels l'émission pose également un problème, mais celui-ci est plus accru dans les opérations d'ennoblissement textile, pour lesquelles on doit procéder à un désencollage complet de la fibre. La charge des effluents aqueux peut représenter alors jusqu'à la moitié du produit d'encollage dissout lors du nettoyage (Heimann, 1991).

Aux Etats-Unis, l'utilisation de produits d'encollage recyclables tend à se répandre. Outre l'aspect économique de plus en plus intéressant du recyclage, cela pourrait conduire à une diminution de la pollution dans le secteur du tissage.

L'industrie de l'ennoblissement textile consomme beaucoup d'eau et produit de grandes quantités d'eaux résiduaires. Par conséquent, une plus grande attention sera accordée, aux effets sur l'environnement des effluents issus de l'entreprise d'ennoblissement des textiles, où on constate une omniprésence des colorants et des tensio-actifs (due aux opérations de lavage). En plus du problème de la pollution des effluents aqueux, les projets d'ateliers d'ennoblissement obligent à tenir compte de l'importante consommation d'eau et d'énergie, de l'utilisation de grandes quantités de produits chimiques, de la pollution des effluents gazeux ainsi que de l'élimination des déchets.

## **2.4- Les colorants**

### **2.4.1- Généralités**



Les colorants sont apparus, il y a plus de 4000 ans, afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Jusqu'à 1850, les colorants sont obtenus à partir d'éléments naturels tels que les extraits de plantes, de fruits, de mûres, de fleurs, de racines ou d'animaux (Capon *et al.*, 1993).

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans le quel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une matière, ou pour colorer certains aliments. Ils possèdent deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression.

Les colorants sont largement utilisés dans plusieurs domaines industriels : on les utilise pour colorer les peintures, les plastiques, le textile (Gupta *et al.*, 1992 ; Sokolowska-Gajda *et al.*, 1996), le papier (Ivanov *et al.*, 1996), le cuir (Tunay *et al.*, 1999), les semences, le ciment, les enduits, le bois, etc.. On les utilise également dans l'industrie alimentaire (Bhat et Mathur, 1998 ; Slampova *et al.*, 2001). De plus, ils peuvent être utilisés dans le domaine de la recherche (Cook et Linden, 1997), afin de faire apparaître par microscopie des petites structures transparentes.

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, mais plusieurs milliers de colorants synthétiques.

#### **2.4.2- Nature des colorants**

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques :

##### **2.4.2.1- Colorants naturels**

Dés 1500 avant notre ère, les Egyptiens réalisèrent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu), la garance (rouge), l'indigo et la pourpre. Dés lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes. Cependant, le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines.

Les colorants naturels sont extraits des éléments naturels par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage ; parmi l'ensemble de ces colorants naturels, on distingue deux catégories : les colorants à mordant et les colorants de cuve.

**2.4.2.1.1- Les colorants à mordant** : ils se caractérisent par la présence dans leur molécule de groupes hydroxyles, souvent en position voisine des groupes cétoniques, ce qui permet de former des complexes insolubles avec des sels métalliques (le mordant) d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome.

Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre, ce qui conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans cette catégorie.

**2.4.2.1.2- Les colorants de cuve** : ces colorants sont insolubles dans l'eau, il faut tout d'abord les dissoudre en réalisant une réduction du colorant dans une solution alcaline : la cuve. L'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants naturels a beaucoup diminué, on ne les utilise plus dans l'industrie textile, du cuir et du papier, que pour des traitements spéciaux. Ils restent en revanche, très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques.

On distingue les colorants naturels suivants :

- Les caroténoïdes : ce sont des pigments naturels (E160) de teinte jaune ou rouge (Gao et *al.*, 1998).
- Les indigoïdes : actuellement, ils sont essentiellement synthétisés (l'indigo, le pourpre antique). Ils ont pour structure de base l'indole.
- Les mélanines : ce sont des pigments naturels bruns et noirs, résistants, dont la structure de base est la tyrosine.
- Les tétrapyrroliques : ils forment souvent des complexes métalliques, ils remplissent des fonctions physiologiques importantes chez les animaux, les plantes et les micro-organismes. Les plus importants sont la bilirubine, la chlorophylle et l'hémoglobine.

### **2.4.2.2- Les colorants synthétiques**

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces derniers serviront à la fabrication du colorant final. Les colorants synthétiques dont les propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation, dominent aujourd'hui le marché.

#### **2.4.2.2.1- Historique**

En 1856, alors qu'il essayait de synthétiser la quinine pour combattre le paludisme, William Henry Perkin synthétisa la mauvéine (figure 2.1 (a)). Il oxyda un dérivé de l'aniline (l'allytoluidine), il obtint alors un précipité rouge-brun, qu'il appela mauvéine ou pourpre d'aniline. Ce fut une découverte qui allait bouleverser les traditions séculaires en matière de teinture. Ce premier succès encouragea les chercheurs à préparer de nouveaux colorants à partir de l'action de divers réactifs sur la mauvéine et l'aniline (Waring et Hallas, 1994).

On vit ainsi apparaître d'autres colorants d'aniline, comme la fuschine (figure 2.1 (b)), découverte en 1858 par François Emanuel Vergues ; sans, cependant, connaître la formule des produits que l'on obtenait. Plusieurs chercheurs s'inspirèrent des nouvelles théories de la chimie pour élucider la formule de nombreux colorants, ce qui a poussé l'orientation de la recherche vers la synthèse de colorants dont la formule a été déterminée par l'analyse. Ces travaux furent également motivés par la situation économique : malgré l'apparition de nouveaux colorants d'aniline, les colorants naturels comme la garance et l'indigo restaient les plus utilisés.

Par la suite, une multitude de nouveaux colorants est apparue et de nombreuses entreprises se sont créées et développées autour de découvertes comme celle de colorants au soufre, réalisée par Vidal, en 1893 et des colorants de cuve anthraquinoniques, introduite par Bohn en 1901.

Le problème de la teinture des fibres hydrophobes fut résolu avec la découverte des colorants dispersés. La période qui suivit la seconde guerre mondiale est caractérisée par le développement des pigments et des colorants réactifs, destinés à être appliqués sur la laine (1951), et ceux destinés à la teinture du coton (1956) (colorants Procion). Le cas des colorants

réactifs est particulier (Pillière *et al.*, 2001), car la recherche ne s'est pas portée sur la synthèse d'une nouvelle molécule colorée, mais sur l'étude des mécanismes d'interaction entre le colorant et la fibre.

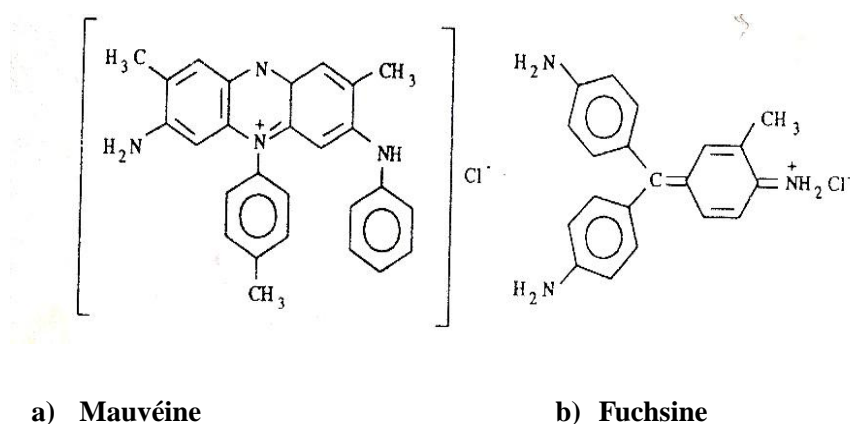


Figure 2.1 : Structure chimique de la Mauvéine (a) et de la Fuchsine (b).

#### 2.4.2.2.2- Structure chimique des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant.

**1- Le groupement chromophore :** Il permet une absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente, par conséquent, la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone (tableau 2.1).

**2- Le groupement auxochrome :** Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support (tableau 2.1).

Si la fréquence d'absorption est diminuée, l'effet est dit bathochrome. L'absorption se déplace alors vers les grandes longueurs d'onde (vers l'infra-rouge). Cependant, l'effet est dit hypsochrome, si la fréquence d'absorption est augmentée et l'absorption se déplace alors vers les petites longueurs d'onde (vers l'ultra-violet). L'association, dans une molécule de colorant organique, entre des chromophores et des auxochromes donne un chromogène.

**Tableau 2.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante (Zille, 2005).**

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

**3- Le groupe solubilisant :** Il améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être appliqué en milieu aqueux.

#### 2.4.2.2.3- Classification des colorants textiles

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats comme les fibres textiles, le papier, le cuir et les matières plastiques (Hunger, 2003).

##### 1- Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. Cette classification présente un intérêt pour le fabricant des matières colorantes,

selon la quelle on distingue plusieurs classes dont les plus importantes sont représentées par les colorants azoïques et les colorants anthraquinoniques (tableau 1, Annexe).

## **2- Classification tinctoriale**

Ce type de classification est défini par les groupements auxochromes. L'intérêt de cette classification est très important pour le teinturier qui préfère un classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de forces variables selon que la liaison colorant - substrat est de type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Les différentes classes correspondantes, sont regroupées dans le tableau 2 (Annexe).

### **2.4.3- Nomenclature des colorants**

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques, parce que, d'une part, ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la constitution exacte. Cela a conduit à l'attribution aux premiers colorants connus, des noms de plantes (la mauvéine, la fuschine, la garance, etc.) puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = rouge ; J, Y ou G = jaune ; B = bleu ; 2B = plus bleu, etc.) ou une qualité (L = solide à la lumière). Afin d'y mettre un peu d'ordre, les associations britannique *Society of Dyers and Colourists* (S.D.C) et américaine *American Association of Textile Chemists and Colourists* (A.A.T.C.C) ont édité le *Colour Index*, en trois éditions (1971, révisé en 1976 puis en 1982), dénombrant près de huit mille colorants synthétiques chimiquement différents et plus de quarante mille dénominations commerciales. Cet ouvrage tient lieu de référence en la matière. Les colorants y sont classés selon leur structure chimique, leur usage (mode d'application, nuance) et leur désignation

commerciale. Chaque colorant possède deux numéros de référence : le premier a trait la classification tinctoriale, le second caractérisant la constitution chimique. On notera que sous la référence tinctoriale sont répertoriés tous les noms commerciaux sous lesquels un colorant peut être vendu (Hunger, 2003).

#### **2.4.4- Toxicité des colorants**

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique (Knittel et Schollmeyer, 1996 ; Petek et Glavic, 1996). L'industrie textile rejette dans les cours d'eau, lors des divers processus de fabrication textile, une proportion importante de colorants (10 à 15 %) (Robinson et *al.*, 2001 ; Papié et *al.*, 2004), en effet, au cours des différentes étapes de teintures, une bonne quantité de colorants est perdue, par manque d'affinité avec les surfaces à teindre, (tableau 2.2), représentant ainsi une source de pollution esthétique et de phénomène d'eutrophisation et de perturbation du milieu aquatique (Karkmaz et *al.*, 2004). Les colorants azoïques sont suspectés être cancérigènes et mutagènes, beaucoup plus par la formation des produits amines potentiellement cancérigènes, issus surtout de la décomposition de ces colorants azoïques sous l'effet de la biodégradation anaérobiques (Nilsson et *al.*, 1993, Gonçalves et *al.*, 1999).

En effet, des problèmes de santé très sévères ont été causés par la plupart des colorants azoïques (Sharma et Sobti, 2000), en l'occurrence, le problème d'allergie cutanée et pulmonaire et le grave problème des cancers cutanés et de la vessie.

En 1978, des symptômes d'allergie respiratoire (un asthme et/ou une rhinite) ont été constatés chez des travailleurs du secteur de textile, dans les postes de la pesée et mélange des colorants en poudre de type réactif (Rosenberg, 1988). C'est pour mieux cerner la réalité des pathologies allergiques cutanés et/ou respiratoires observés chez des travailleurs exposés à ce type de colorants, qu'ont été émises les directives 92/32/CEE et 93/67/CEE concernant l'évaluation des risques des substances nouvelles : 11% des notifications concernant des colorants textiles, dont environ 40 % sont des colorants réactifs ; plus de 90 % de ces

colorants textiles réactifs sont étiquetés pour leur potentiel sensibilisant cutané (Pillière et *al.*, 2001).

La directive 2002/61/CE du Parlement européen et du Conseil du 19 juillet 2002, a porté dix neuf modifications sur la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certains articles en tissu et en cuir teints à l'aide de colorants azoïques et susceptibles de libérer des arylamines présentant des risques cancérigènes.

Le comité scientifique de la toxicité, de l'écotoxicité et de l'environnement (CSTEE), a confirmé que les risques cancérigènes présentés par les articles en tissu et en cuir teints au moyen de certains colorants azoïques sont préoccupants ; par conséquent, pour protéger la santé humaine, l'emploi des colorants azoïques dangereux (en concentrations détectables, c'est-à-dire supérieures à 30 ppm), ainsi que la mise sur le marché de certains articles teints au moyen de ces colorants devraient être interdits.

Le cancer de la vessie représentant la deuxième maladie d'origine professionnelle dans les pays occidentaux (après le cancer du poumon) peut être lié à l'exposition à certains produits chimiques (amines aromatiques, hydrocarbures aromatiques polycycliques, etc.). Le rôle d'autres agents est plus discuté (nitrosamines, solvants chlorés). Selon l'Organisation internationale du travail, les expositions professionnelles constituent le second facteur de risque du cancer de la vessie, après la consommation de cigarettes (Pillière et *al.*, 2001).

En ce qui concerne les colorants alimentaires, qui ne font pas l'objet de notre étude, certains sont connus par leur activité génotoxique et cancérigènes, surtout s'ils sont consommés en excès, en l'occurrence, le Tartrazine (E-102) dont le taux de consommation par individu a été fixé par l'Organisation FDA (The Food et Drug Administration) à 50 mg /kg. En ce qui concerne l'Amaranth (E-123), colorant alimentaire utilisé depuis 1908, son utilisation a été limitée (particulièrement aux USA), depuis la publication de l'étude russe, en 1970 qui a révélé le caractère cancérigène et embryotoxique de ce colorant (Pérez-Urquiza et Beltran, 2000). Malheureusement, ce colorant est toujours utilisé dans certains pays tels que la France (en textile pour colorer la laine et la soie, en photographie, colorant alimentaire pour caviar et bonbons) (Capon et *al.*, 1993).



**Tableau 2.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (Azbar et al, 2004).**

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

## 2.5- Méthodes de traitement des eaux polluées

### 2.5.1- Généralités

La protection de l'environnement requiert la purification de l'eau, la purification de l'air pour la santé (élimination d'odeurs ou de gaz dangereux) et la protection ou le caractère autonettoyant d'objets exposés aux intempéries.

L'industrie textile est parmi les industries qui génèrent beaucoup de déchets organiques. Ces effluents sont saturés en polluants organiques et présentent de forts taux de DCO (demande chimique en oxygène), ce qui pose un double problème environnemental sur le plan esthétique et toxicologique.

Parmi ces déchets organiques, les colorants et certains dérivés tensioactifs difficilement dégradables (auxquels on substitue de plus en plus d'autres produits plus facilement biodégradables) dont le traitement par les techniques traditionnellement employées pour la dépollution de ce type d'effluents s'avère relativement inefficace, en raison de la nature réfractaire de ces polluants organiques. En effet, après traitement physico-chimique ou

biologique, l'effluent issu de l'industrie textile ne peut, dans la plupart des cas, être rejeté en milieu naturel, étant donné que la matière organique n'a pas été réduite et qu'il doit respecter des normes en DCO de plus en plus strictes. C'est pourquoi un traitement tertiaire s'impose.

Les procédés d'oxydation avancée (AOP's) (Legrini et *al.*, 1993), en l'occurrence, les procédés photochimiques dont fait partie la photocatalyse, ont déjà prouvé leur efficacité dans le traitement des eaux renfermant des polluants organiques (Hoffman et *al.*, 1995 ; Matthews, 1993 ; Dominguez et *al.*, 1998) et semblent constituer une alternative adaptée à la décoloration et à la minéralisation des colorants synthétiques, ainsi qu'à la dégradation de diverses entités polluantes, telles que les tensio-actifs (Hidaka et *al.*, 1993), accompagnant ces colorants dans les effluents textiles.

Des procédés physiques, chimiques et biologiques ont été étudiés. Les procédés biologiques aérobies ont montré leur inefficacité à traiter les colorants azoïques qui représentent 50 % des colorants utilisés (Bauer et *al.*, 2001 ; Shi et *al.*, 2007) alors que sous des conditions anaérobies, ces colorants azoïques peuvent être réduits en amines aromatiques,

potentiellement cancérigènes (Chung, 1983 ; Chung et Cerniglia, 1992). Les traitements physiques (coagulation-floculation, procédés membranaires, charbons actifs) peuvent être efficaces mais ne font que transférer une pollution sans l'éliminer (Shi et *al.*, 2007). L'oxydation par l'ozone ou le chlore sont efficaces, mais nécessitent des quantités d'oxydant trop importantes (Cooper, 1995).

### **2.5.2- Méthodes physico-chimiques**

Les procédés physico-chimiques, lors du traitement des eaux usées ou résiduaires, ont pour objectif la séparation des particules solides, des huiles et des acides gras. On distingue dans cette catégorie, les techniques suivantes, les plus utilisées dans le traitement des effluents textiles :

- La filtration
- La coagulation-floculation
- L'adsorption
- La flottation
- L'oxydation
- L'électrolyse

Le traitement physico-chimique de l'eau est souvent une étape intermédiaire, suivie la plupart du temps par un traitement biologique. Dans le cas du traitement des eaux chargées de colorants, ce type de traitement ne fait que concentrer ces colorants, ce qui est considéré comme un transfert de pollution, puisque les molécules ne sont pas détruites. On distingue dans cette catégorie, les procédés suivants (Vandevivere et *al.*, 1998 ; Forgacs et *al.*, 2004):

#### **2.5.2.1- Filtration sur membrane**

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES (Matières en suspension) en les faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire. Dans le cas de la filtration sur membrane, qui se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse, l'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un filtrat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

##### **2.5.2.1.1-Microfiltration**

On utilise des membranes avec des pores de taille comprise entre 0.1 et 10  $\mu\text{m}$ . Les membranes de microfiltration éliminent toute les bactéries. Une partie de la contamination virale est retenue par ce procédé, bien que les virus soient plus petits que les pores de la membrane de microfiltration et peuvent se lier au bio-film bactérien. La microfiltration peut être mise en œuvre dans beaucoup de procédés de traitements différents quand des particules avec un diamètre supérieur à 0.1 mm ont besoin d'être éliminées.

##### **2.5.2.1.2- Ultrafiltration**

Les pores d'une membrane d'ultrafiltration permettent d'éliminer des fluides des particules de 0.001 à 0.1  $\mu\text{m}$ . cette technique est appliquée dans plusieurs domaines, entre autres, l'industrie alimentaire et l'industrie du textile. L'ultrafiltration peut aussi être appliquée comme prétraitement de l'eau avant une nanofiltration ou une étape d'osmose inverse. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension (Anselme et Jacobs, 1996), et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

### **2.5.2.1.3- Nanofiltration**

La nanofiltration est une technique qui a prospéré au cours des dernières années. Aujourd'hui la nano-filtration est principalement utilisée dans les procédés de purification d'eau, tels que l'adoucissement, la décolorisation, et l'élimination de micro-polluant. Dans les procédés industriels, la nano-filtration est utilisée pour éliminer des composants particuliers comme des agents colorants. Elle s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire.

Cette technique est principalement utilisée pour l'élimination des substances organiques, telles que les micro-polluants, et les ions polyvalents. Les membranes de nano-filtration ont une rétention modérée des sels monovalents.

### **2.5.2.2- Osmose inverse**

Le principe de l'osmose inverse est le suivant : si l'on applique à une solution aqueuse, en contact avec une membrane semi-perméable, une pression supérieure à la pression osmotique, de l'eau pure traverse alors la membrane. La perméabilité de la membrane peut être suffisamment petite pour permettre de filtrer quasiment toutes les impuretés, sels, ainsi que bactéries et virus (Binnie *et al.*, 2002).

Parmi les quatre types de procédés cités ci-dessus, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques (Taylor et Jacobs, 1996), mais l'osmose inverse reste la plus répandue (Groves et Buckley, 1980 ; Calabro *et al.*, 1990 ). Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux (Van Der Bruggen *et al.*, 2003) et le retraitement du concentré est jusqu'à 6 fois plus cher que celui de l'effluent originel.

### **2.5.2.3- Coagulation – flocculation**

Cette opération facilite l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. On l'utilise dans l'étape d'une séparation solide-liquide : clarification, flottation ou filtration. La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulant. La flocculation est l'agglomération de particules déstabilisées en microflocs et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle flocons. On peut rajouter un autre réactif appelé flocculant ou adjuvant de flocculation pour faciliter la formation de

flocs. Les coagulants inorganiques tels que l'Alumine donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (Koprivanac *et al.*, 1993 ; Vandevivere *et al.*, 1998 ; Kim *et al.*, 2004 ; Lee *et al.*, 2006). Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

#### **2.5.2.4- Adsorption (sur charbon actif)**

L'adsorption est un traitement particulièrement efficace pour enlever de la matière organique. Lors de ce phénomène, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Cette technique est largement utilisée dans le traitement des eaux contenant des colorants (Tamai *et al.*, 1999) ; le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs) dans une certaine gamme de pH (Hao *et al.*, 2000) et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

#### **2.5.2.5- Flottation**

Lin et Lo (1996) ont reporté dans leur étude, une méthode simple et efficace, représentée par la technique de flottation, appliquée sur la décoloration des effluents colorés. La création de la mousse par addition d'un surfactant aux effluents à traiter et l'introduction de l'air comprimé dans le procédé de traitement a donné, après quelques minutes, un taux de décoloration égale à 90 % et une réduction de DCO voisine de 40 %. Les colorants récupérés dans la mousse sont ensuite extraits avec un solvant approprié. Le colorant, le solvant et le surfactant sont réutilisés après recyclage de ceux-ci.

### 2.5.3- Méthodes chimiques

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et  $Cl^-$ . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie (Neyens, 2003). Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada *et al.* (1998) ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium mais même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhane cancérogènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

De même, l'utilisation de fer à l'état de valence zéro ( $Fe^0$ ), sous forme de poudre, a été répandue dans le traitement des eaux usées colorées, vue la valeur élevée du pouvoir réducteur du  $Fe^0$  et de son bas prix ainsi que la facilité de son obtention. Ce type de traitement a été appliqué sur d'autres composés organiques, particulièrement ceux contenant une forme halogène (Scott Orth et Robert, 1996 ; Timothy *et al.*, 1996). Les eaux traitées par cette technique sont décolorées et les produits intermédiaires obtenus (amines aromatiques) sont facilement dégradés par les microorganismes (Appleton, 1996).

Cao *et al.* (1998) ont appliqué cette technique sur une solution aqueuse de cinq colorants azoïques, à savoir : Acide Orange II, Acide Orange IV, Acide Orange GG, Acide Orange, Acide Red 3B et Orange I. Le taux de décoloration obtenu après quelques minutes est satisfaisant ; une étude de l'effet du pH et de la surface spécifique des particules de  $Fe^0$  a été établie et a montré que l'acidité du milieu et l'aire spécifique de  $Fe^0$  affectent remarquablement et positivement la cinétique de dégradation des colorants azoïques.

### 2.5.4- Traitement microbiologique des colorants

L'utilisation des microorganismes pour la biodégradation des colorants synthétiques représente une méthode simple et intéressante, cependant, la majorité des colorants sont bien entendu résistants à cette attaque microbienne, de plus la toxicité des colorants inhibe la croissance des bactéries, ce qui rend le traitement d'effluents contenant des colorants en station d'épuration difficile, voir impossible.

Les avantages que présente ce genre de traitement sont résumés dans le fait qu'il est bon marché, que les coûts de fonctionnement sont bas et que les produits finaux obtenus suite à la minéralisation complète du colorant ne sont pas toxiques.

La dégradation de colorants azoïques par certaines bactéries génère des produits mutagènes (un processus lié au développement de cancers), ce qui est bien sûr inacceptable.

Les méthodes de traitement biologique conventionnelles se sont montrées inefficaces pour la décoloration et la dégradation des colorants synthétiques puis que ces molécules colorantes renferment un degré très élevé de cycles aromatiques, ce qui confère à ces molécules une stabilité très importante (Hamza et Hamoda, 1980 ; Sheng et Chi, 1993).

Plusieurs aspects de la décomposition des colorants synthétiques par des microorganismes, ont été revues par certains auteurs (Banat et *al.*, 1996 ; Stolz, 2001 ; Forgacs et *al.*, 2004, Fang et *al.*, 2004, Shiraishi et *al.*, 1999). Néanmoins, certaines méthodes microbiologiques ont prouvé leur efficacité vis-à-vis de la dégradation de certains colorants synthétiques.

Les procédés biologiques se partagent en trois catégories : les traitements aérobies, les traitements anaérobies et enfin le traitement mixte aérobie/anaérobie. Cependant, il a été constaté, dans plusieurs cas, que l'efficacité du procédé aérobie est inférieure à celle du procédé anaérobie.

#### **2.5.4.1- Traitement aérobie**

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants (Pagga et Taeger, 1994), et la diminution de coloration est essentiellement due à une adsorption sur les boues, plutôt qu'à la dégradation de la molécule de colorant. Seuls les colorants de structure chimique simple, faiblement substitués, et de faible poids moléculaire, ont des taux de décoloration importants (Sani et Banerjee, 1999).

#### **2.5.4.2- Traitement anaérobie**

L'efficacité de plusieurs applications anaérobies sur la dégradation de différents colorants synthétiques a été démontré par plusieurs auteurs (Delee et *al.*, 1998, Maas et *al.*, 2005). La décoloration d'un colorant azoïque réactive a été réalisée sous des conditions anaérobies utilisant le glucose comme source de carbone (Carliell et *al.*, 1996).

L'orange 1 et l'azodisalicylate ont été réduits et décolorés sous des conditions anaérobies utilisant des granulés méthanogéniques (Razo-Flores et *al.*, 1997). Le colorant réactive : le rouge 141, a été aussi décoloré par un procédé anaérobie et une identification des produits finaux a révélé que le mécanisme est réducteur (Carliell et *al.*, 1994 )

Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azoïque, entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé (Pagga et Taeger, 1994). La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines (Carliell *et al.*, 1995).

#### **2.5.4.3- Traitement mixte aérobie/anaérobie**

Diverses technologies avaient été développées pour le traitement successif anaérobie/aérobie des eaux usées renfermant des colorants synthétiques. Des taux de décoloration estimés à 20 %, 72 % et 78 % ont été obtenus pour, respectivement, le jaune acide 17, le bleu basic 3 et le rouge basic 2 (An et *al.*, 1996). L'emploi d'un système formé par une séquence de filtres anaérobie/aérobie a aboutit à une élimination satisfaisante du rouge basic 2, alors que, le jaune acide 17 n'a été aucunement dégradé (Basibuyuk et Forster, 1997). De même, cette méthode a été appliquée sur plusieurs d'autres colorants de type réactive, en l'occurrence : le vinylsulphonyle (colorant biazoïque), le vinylsulphonyle (colorant anthraquinonique) et le monochlorotriazine (colorant anthraquinonique) (Panswad et Luangdilok, 2000). Récemment, la mise en série de réacteurs fermés " batch " a connu une vaste utilisation dans ce type de technologie (Panswad et *al.*, 2001). En effet, Shaw et *al.* (2002), ont développé une séquence anaérobie /aérobie, de six phases, à l'échelle de laboratoire, afin de traiter une eau, issue d'effluents textiles et renfermant du Noir Remazol et de l'alcool polyvinylique. 94 % de décoloration (au-delà de 60 jours) contre 66 % de diminution du carbone organique totale



(COT), ont été constatés ; cependant, les métabolites colorés ont causé une certaine instabilité au niveau du réacteur. De même, les amines aromatiques formées à partir de la dégradation anaérobie du colorant azoïque ne sont pas complètement minéralisées lors la phase aérobie (Shaw et *al.*, 2002).

Les avantages et les inconvénients de la technique utilisant les milieux de culture mixtes pour la décoloration et la décomposition de divers colorants synthétiques ont été résumés dans le travail réalisé par Banat et al. (1996).

### **2.5.5- Procédés d'oxydation Avancées (POA)**

Ces méthodes de traitement constituent sont des procédés destructifs qui ont pour but la minéralisation totale des polluants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Comme tout procédé industriel, ces techniques offrent de nombreux avantages et présentent cependant certains inconvénients:

En effet, ces méthodes fournissent une solution complète à l'abatement de la pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante et sont capables de traiter des débits et compositions variables. Cependant, les procédés d'oxydation avancés demandent souvent un investissement et des coûts opérationnels plus élevés que pour un traitement biologique. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte.

Le principe de base de ce type de procédés est représenté par un mécanisme radicalaire où l'entité radicalaire centrale est le radical hydroxyle OH<sup>•</sup> ; cette dernière est l'espèce oxydante la plus réactive, après le fluorure, en milieu aqueux (tableau 2.3) et peut réagir sur les molécules organiques soit par substitution d'un atome d'hydrogène, soit par addition sur une double liaison éthylénique, soit encore, par transfert d'électron. Ces radicaux hydroxyles peuvent être générés dans le milieu lors de la photolyse dans l'ultraviolet ( $\lambda < 300$  nm) du

peroxyde d'hydrogène, de l'ozone ou de certains oxydes (TiO<sub>2</sub>, ZnO), ainsi que lors de la combinaison d'entités chimiques comme Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Les procédés d'oxydation avancée (AOP) sont alors répartis sur quatre catégories:

- 1- AOP basés sur la photolyse (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- 2- AOP basés sur l'ozonation (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV),
- 3- AOP basés sur la réaction de Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, électro-Fenton),
- 4- AOP basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (ex : TiO<sub>2</sub>/UV) : photocatalyse.

De nombreux travaux se sont intéressés à l'utilisation des procédés AOP (Andreozzi et al., 1999 ; Legrini et al., 1993). D'autres procédés ont émergé ces dernières années et peuvent être classés parmi les AOP, comme par exemple la sonolyse ou la radiolyse.

Dans ce qui suit, une description brève sera faite des trois premières catégories, en indiquant les mécanismes intervenant dans chaque cas. Puis, nous nous attacherons à expliciter plus profondément le procédé de la photocatalyse, qui sera exploité dans notre étude pour la dégradation de nos polluants.

**Tableau 2.3 : Potentiel d'oxydation de quelques oxydants (Khan et al., 1985).**

Oxydant	Potentiel d'oxydation (eV)
Fluorure	3.03
Radical hydroxyle	2.80
Oxygène atomique	2.42
Ozone	2.07
Peroxyde d'hydrogène	1.78
Radical perhydroxyle	1.70
Permanganate	1.68
Chlorure	1.36
Bromure	1.09
Iodure	0.54

### **2.5.5.1- Procédés photochimiques**

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés à des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, le réactif de Fenton ou les semi-conducteurs.

#### **2.5.5.1.1- Irradiation UV (la photolyse)**

La photolyse est un phénomène qui consiste en l'absorption, par une molécule, d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée, avec pour conséquence, création d'un état électroniquement excité de la molécule qui pourra alors subir une transformation chimique directe en produit stable, ou conduire à un intermédiaire réactif capable d'amorcer une réaction thermique ; cependant, un tel état excité peut également dissiper son énergie sans changement chimique du réactif, ce qui conduit à un processus dit photophysique de désactivation. De nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons. Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents (*Mallakin et al., 1999*).

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour assurer une oxydation efficace lors d'un traitement par photolyse ; en l'occurrence, la nature des contaminants à dégrader, la longueur d'onde du rayonnement et l'état du composé : gazeux, dissous ou adsorbé (*Korfmacher et al., 1980*). La composition de la matrice joue également un rôle important. En effet, des effets de compétition, ou à l'inverse de synergie, peuvent être observés en présence de plusieurs composés organiques initiaux. Par conséquent, les résultats obtenus en laboratoire, sur des eaux de composition donnée, doivent par la suite être validés sur des eaux réelles (eaux de surface, souterraines, ou usées). Enfin, il convient de prendre en compte, dans toute réaction de photolyse, la compétition possible des sous-produits d'oxydation sur l'absorption des photons et la consommation d'oxygène ou de radicaux.

#### **2.5.5.1.2- UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Une nette amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse (photolyse combinée), a été constatée lors de l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu. Il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux

hydroxyles ; par absorption des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm (équation (2.1)) (Guittonneau *et al.*, 1988 ; Legrini *et al.*, 1993 ; Venkatadri *et Peters*, 1993) :



Cette production efficace et rapide de radicaux  $OH^\bullet$  permet d'initier des mécanismes radicalaires (figure 2.2). Les principales réactions qui s'en suivent sont les suivantes :



Etant donné que la vitesse de l'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles, il est, donc, important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène. Ce procédé est influencé par plusieurs paramètres, en l'occurrence : la structure chimique du contaminant, la concentration en peroxyde d'hydrogène, l'intensité de la lumière UV, le pH de la solution. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en  $H_2O_2$  et de l'intensité de la lumière UV conduisent à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en  $OH^\bullet$  est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès.

Comme tout procédé, le procédé UV/ $H_2O_2$  possède des avantages et des inconvénients divers (Miller *et al.*, 1988), entre autres :

- Dégradation d'une plus large variété de polluants que la simple photolyse,
- Procédé coûteux,
- Minéralisation incomplète dans les conditions testées ;
- Les sous-produits d'oxydation formés présentaient une certaine mutagénèse et toxicité

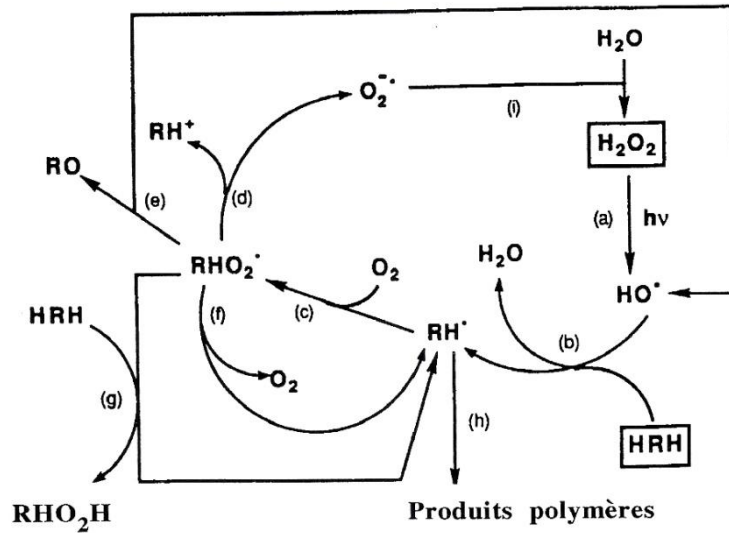


Figure 2.2 : Mécanisme réactionnel du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (Peyton, 1990).

### 2.5.5.2 – Procédés basés sur l’ozonation

#### 2.5.5.2.1- l’ozonation (O<sub>3</sub>)

L’ozone constitue un oxydant très puissant, son potentiel rédox étant de 2,07 V/ENH (à 25°C), le couple d’oxydo-réduction en présence est le suivant :



Pour cette raison, l’ozone moléculaire est capable d’oxyder de nombreux composés organiques, d’où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l’ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation. L’ozone peut être produit, soit à partir d’oxygène pur, soit à partir d’air (éventuellement enrichi en oxygène) avec un rendement environ deux fois plus faible. La réaction globale de formation est la suivante :

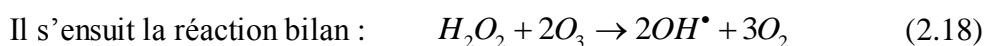
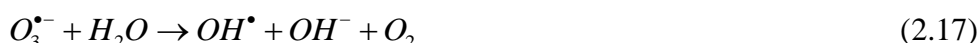


Le procédé d'ozonation et le mécanisme réactionnel correspondant, a fait l'objet de plusieurs travaux traitant la décoloration des eaux contenant des colorants synthétiques (Tang et An, 1995(a),(b)). Il a été constaté aussi, que l'ozone décompose efficacement les colorants azoïques résiduels des eaux usées issues des unités textiles; tandis que, certains composés demeurent réfractaires à une oxydation directe par l'ozone, alors qu'ils sont susceptibles de réagir avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Par conséquent, en traitement des eaux, l'ozonation est de préférence mise en œuvre dans des conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires, c'est-à-dire la décomposition de l'ozone. Pour cela, l'ozone est le plus souvent combiné, soit à une irradiation UV, soit au peroxyde d'hydrogène, soit à une combinaison des deux.

#### 2.5.5.2.2- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$

L'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  permet de faciliter la formation des radicaux dans le milieu. En fait, l'accélération de la décomposition de l'ozone aqueux par  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été initialement observée par Weiss (1935) (Chang et al., 1996). Pour cette raison, le couplage  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , plus souvent cité sous le nom de procédé Peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux de surface et des eaux souterraines. Son utilisation est particulièrement appropriée pour le traitement des eaux qui sont relativement imperméables aux UV.

Certains travaux ont montré que ce procédé présente une réaction de dégradation lente en milieu acide, ( $\text{pH} = 2$ ), qui est accélérée au-delà de  $\text{pH} 5$  (Staehelin et Hoigné, 1982). Ce résultat a permis de déduire que seule la forme ionisée de  $\text{H}_2\text{O}_2$  permet la décomposition de l'ozone, et de proposer les réactions suivantes :



Dans ce procédé, Les réactions radicalaires sont prépondérantes dans le milieu. Toutefois, une oxydation par l'ozone moléculaire n'est pas à exclure dans certaines conditions. Ainsi, une étude (*Trapido, 1999*) a montré que la destruction des HAP se fait majoritairement par l'ozone moléculaire, puisqu'aucune amélioration de la dégradation n'a pu être obtenue en combinant O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

#### 2.5.5.2.3- O<sub>3</sub> / UV

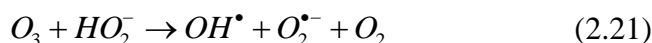
Depuis les années 1970, le procédé O<sub>3</sub>/UV n'a cessé de s'améliorer et de s'appliquer dans le traitement des eaux. Ce procédé permet, efficacement, la destruction et l'oxydation des composés organiques toxiques et réfractaires, des bactéries et des virus existants dans l'eau. Ce procédé est également utilisé pour la décoloration de l'eau dans l'industrie du papier. Le mécanisme réactionnel du processus O<sub>3</sub>/UV consiste en deux étapes, impliquant l'homolyse de l'ozone induite par la lumière ( $\lambda \leq 315$  nm), pour donner un atome d'oxygène à l'état excité :



Celui-ci, en solution aqueuse, réagit alors avec une molécule d'eau pour former du peroxyde d'hydrogène (en phase gazeuse, la réaction de l'atome d'oxygène avec l'eau donne directement des radicaux hydroxyles) :



Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, soit par photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (figure 2.3) :



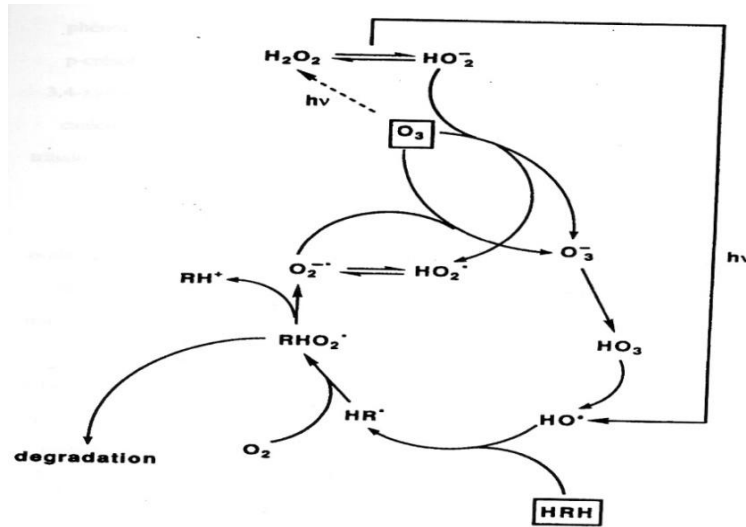
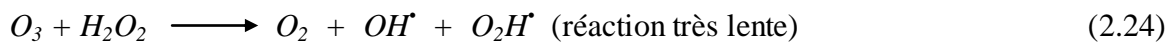


Figure 2.3 : Mécanismes réactionnels des procédés O<sub>3</sub>/UV (Peyton, 1990 )

#### 2.5.5.2.4- O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène a été récemment étudié par Peyton (1990) et le mécanisme proposé est comme suit :



En comparaison avec le procédé O<sub>3</sub>/UV, l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à une nette accélération de la réaction due à la production dominante des radicaux OH<sup>•</sup> (Glaze and Kang, 1989). Ce procédé assure une meilleure décomposition de l'ozone, relativement aux deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle.

Ce procédé peut, en particulier, être utilisé pour le traitement des eaux usées de pH variables, colorées ou troubles. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O<sub>3</sub> dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.



### 2.5.5.3- Procédés basés sur le réactif de Fenton

Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, son application comme procédé d'oxydation pour détruire des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960. Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton.

#### 2.5.5.3.1- $Fe^{2+} / H_2O_2$

Dans ce cas, les radicaux hydroxyles sont générés dans le milieu grâce à la réaction principale suivante :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet \quad (2.28)$$

D'une part, les radicaux  $OH^\bullet$  générés par cette réaction peuvent dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique, d'autre part, le fer ferrique généré peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux :



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

La présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système  $Fe^{2+} / H_2O_2$  car à la fois  $H_2O_2$  et le fer(II) peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. C'est pourquoi certains procédés ont été développés afin de limiter les quantités de fer ajoutées, tout en assurant une régénération efficace du fer et limiter ainsi le coût du traitement (procédés photo-Fenton et électro-Fenton) (Gallard et al., 1999).

De nos jours, le réactif de Fenton est souvent utilisé pour traiter des eaux usées provenant d'industries diverses (colorants, pesticides, additifs du plastique, préservation du bois et du

caoutchouc, etc.). Ce procédé est attractif car il a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation des polluants organiques, en composés moins toxiques, et la minéralisation de nombreux polluants (*Barbeni et al., 1987 ; Sedlack et Andren, 1991 ; Pignatello, 1992 ; Murphy et al., 1989*). De plus, le fer et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs relativement peu chers et non toxiques (*Watts et al., 1990*).

### 2.5.5.3.2- Photo-Fenton

Le procédé Photo-Fenton est actuellement le plus étudié, relativement au procédé Fenton. En effet, en présence d'un rayonnement UV ( $\lambda > 300$  nm), l'efficacité du procédé de Fenton est grandement améliorée.

L'irradiation UV ( $\lambda > 300$  nm) d'un tel système ( $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ ) permet de générer *in situ* le fer(II), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer(III) dans le milieu. On parle dans ce cas de procédé photo-Fenton (*Gernjak et al., 2003*). Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer(II).

Le fer(III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide :



Sous l'effet des photons, ce complexe génère dans le milieu du fer(II) qui, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions :



Parallèlement, une partie de  $H_2O_2$  peut se photolyser pour générer également des radicaux  $OH^\bullet$  dans la solution :



Lorsque le pH de la solution augmente (milieu faiblement acide), le fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement  $Fe(OH)^{2+}$  (entre pH 2,5 et 5 environ) (*Feng et al., 2006*). De la même

manière, celui-ci assure la formation de fer(II) et de radicaux hydroxyles sous l'effet des rayonnements UV grâce à la réaction :



Cette réaction permet d'expliquer la photo-oxydation de composés organiques avec le simple système  $Fe^{3+}/UV$ , sans ajout de  $H_2O_2$ . Toutefois, la production de radicaux, et donc la dégradation des polluants, est plus limitée avec un tel système qu'en présence de  $H_2O_2$ . Une fois la production de radicaux initiée, les réactions de propagation et de terminaison sont ensuite similaires à celles du système Fenton. Les contaminants organiques sont dégradés très majoritairement par réaction avec les radicaux hydroxyles, entités les plus oxydantes et les plus réactives présentes dans le milieu.

#### 2.5.5.3.3- Electro-Fenton

Récemment, des procédés électrochimiques (souvent appelés électro-Fenton) ont été développés afin de générer *in situ* le fer(II) et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu, selon les demi-réactions rédox :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer(III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode.

Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton :



Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs

nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone (*Brillas et al., 1996 ; Oturan et al. 2000*).

#### **2.5.5.4- Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs : la photocatalyse**

La photocatalyse hétérogène qui fait partie des Procédés d'Oxydation Avancées (POA) apparaît comme une technique viable, qui ouvre des perspectives en matière de traitement de polluants dans des effluents gazeux et liquide. En effet, l'activation du semi-conducteur, sous une irradiation UV ( $\lambda < 400$  nm) permet la génération de radicaux libres  $\text{OH}^\bullet$  à partir de l'eau. Ces radicaux libres pourront alors réagir avec les polluants à dégrader.

La photocatalyse est un procédé qui ne dégage pas d'énergie et qui ne nécessite pas d'additifs : ce procédé sans résidu est entièrement écologique (il respecte notre environnement). La photocatalyse se réalise dans les conditions normales de température et d'humidité, aucune condition particulière n'est requise. Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , dans sa forme cristallographique anatase, est le matériau le plus employé en photocatalyse, du fait de sa stabilité chimique, sa non toxicité et son faible coût.

La photocatalyse solaire s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau. Ses atouts : utiliser une ressource illimitée et non coûteuse : la lumière solaire. Néanmoins, l'activation du catalyseur n'est possible que pour des photons de fortes énergies supérieures au gap du semi-conducteur c'est-à-dire pour une longueur d'onde correspondant à l'ultra-violet pour le dioxyde de titane. Le photocatalyseur ne présente donc pas une grande activité sous irradiation solaire (pour l'oxyde de titane le rayonnement solaire utile n'est que de 4%). C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour élargir la réponse spectrale du catalyseur qui pourrait alors devenir complètement autonome sans aucun apport d'énergie pour son fonctionnement. Les principaux efforts de recherche sont axés sur le dopage du semi-conducteur par des métaux de transition, la sensibilisation de la surface ou encore des empilements de semi-conducteurs (*Kiriakidou et al., 1999*).

De ce fait, la minéralisation de nombreux composés organiques en phase fluide ou liquide est alors possible ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications (*Ollis et al., 1991 ; Herrmann, 1999*). La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien. La photocatalyse peut trouver une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.

Dans l'industrie, le principe de la photocatalyse est déjà employé pour l'utilisation de verre autonettoyant ; toutefois cette application est associée à une seconde propriété du semi-conducteur irradié : la superhydrophilie. Le revêtement d'objet ou d'édifices en plein air (verres, glaces, vitrage, éclairage, bétons, etc.) par une couche submicronique (donc invisible) de  $\text{TiO}_2$  permet l'oxydation des composés organiques déposés à sa surface, ce qui rend ces objets "auto-nettoyants", une simple aspersion d'eau suffit ensuite à détacher les matières minérales.

Malgré l'efficacité de ce procédé, il ne permet pas toujours d'assurer une minéralisation dans des temps raisonnables. Ainsi, par exemple, l'acide cyanurique a été identifié comme produit ultime de l'oxydation photocatalytique de triazines (*Yue et al., 1993*). De plus, il est peu indiqué pour le traitement des eaux usées industrielles hautement contaminées ou pour le traitement de sols contaminés à grande échelle, en raison d'une perte d'efficacité due à la présence de substrats compétitifs, d'anions et de cations dissous, et du manque de pénétration de la lumière pour les sols ou les eaux usées industrielles.

**N.B :** La complexité chimique des effluents textiles diminue l'efficacité de leur traitement, par les procédés classiques (*Vandevivere et al., 1998 ; Pillière, 2001*). Les colorants et les tensio-actifs sont considérés parmi les polluants les plus récalcitrants aux procédés classiques de traitement des eaux usées. Pour cela, notre étude portera sur ces deux polluants, leurs propriétés physico-chimiques et leur mode d'élimination.

## **2.6- La photocatalyse**

### **2.6.1- Principe de la photocatalyse**

Un processus photocatalytique repose sur l'action de la lumière à la surface d'un semi-conducteur, ce qui provoque un saut d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (processus électronique), suivi de la formation d'un trou positif, générant un site oxydant et un site réducteur à la surface du semi-conducteur (*Bun et al., 1995*), au sein des atomes superficiels du semi-conducteur (surface du semi-conducteur). Ce processus peut être schématisé, d'une manière succincte, en trois étapes successives (figure 2.4) :

### 2.6.1.1- Génération des paires électron-lacune positive

La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction (bande interdite), un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors création d'un trou positif (noté  $h^+_{VB}$ ) au niveau de la bande de valence et libération d'un électron (noté  $e^-_{CB}$ ) dans la bande de conduction :



L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur, et non à celle des contaminants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. Dans le cas de la photocatalyse en présence de  $TiO_2$  comme semi-conducteur, la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,02 eV, cela impose un rayonnement tel que  $\lambda \leq 400$  nm (Herrmann, 1999).

### 2.6.1.2- Séparation des électrons et des lacunes

La durée de vie des paires ( $e^-_{CB} / h^+_{VB}$ ) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne de dégagement de chaleur :

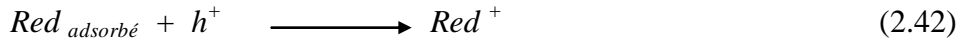
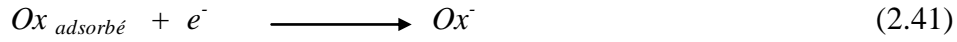


La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que cette recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires (irrégularités de structure ou molécules adsorbées). Par exemple, le piégeage des électrons se fait au niveau des sites défectueux  $Ti^{3+}$  (au lieu de  $Ti^{4+}$ ) ou des molécules d'oxygène adsorbées, qui forment Les radicaux superoxydes (Hoffmann et al., 1995):



### 2.6.1.3- Réactions d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter des électrons (oxydants), ou de donner des électrons (réducteurs). Ce sont des réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.



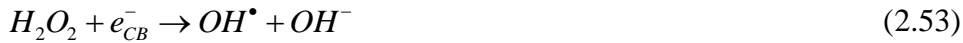
Ainsi, en milieu aqueux, la réaction qui génère  $OH^{\bullet}$  à partir des groupes  $OH^{-}$ , présents à la surface du dioxyde de titane, est très importante. Des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées, des ions hydroxydes ou des groupements titanols de surface ( $-TiOH$ ). En fait, les principales réactions mises en jeu sont les suivantes :



De plus, du peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes :



Le radical  $OH^{\bullet}$  peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré, selon les réactions (Hua et al., 1995 ; Ollis et al., 1991) :



De l'explicitation du mécanisme réactionnel de la photocatalyse, il en résulte que la présence dans le milieu d'oxygène et d'eau est essentielle pour la dégradation photocatalytique et la minéralisation de polluants organiques, car cela favorise la génération de radicaux comme indiqué par les réactions précédentes. De plus, la présence dans la solution d'anions oxydants ( $ClO_2^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $IO_4^-$ ,  $BrO_3^-$ ) et de cations métalliques ( $Cu^{2+}$ ) peut accélérer la dégradation comme cela a été observé par plusieurs auteurs (*Martin et al., 1995, Brun et al., 1995 ; Hua et al., 1995*). Cet effet résulte certainement du piégeage par ces oxydants d'électrons de la bande de conduction, favorisant ainsi l'oxydation du polluant par les trous de la bande de valence.

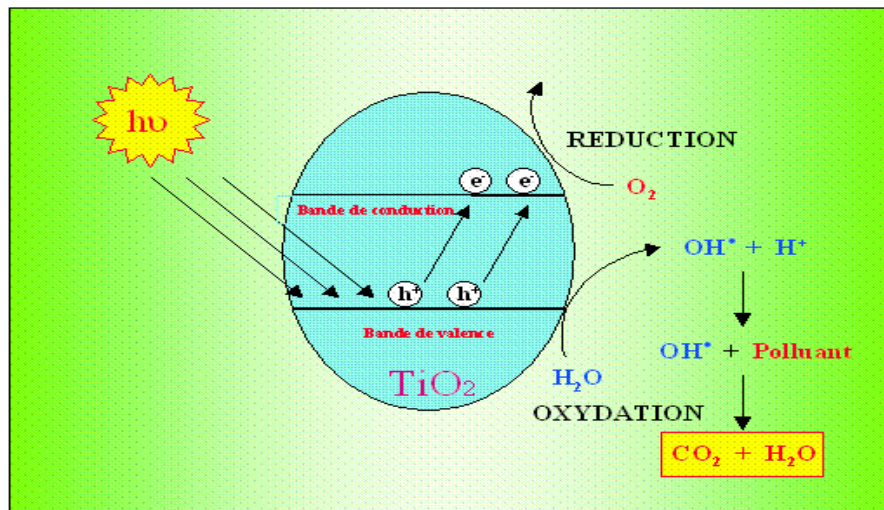


Figure 2.4 : Schéma représentatif du principe de la photocatalyse.

## 2.6.2- Procédé photocatalytique

Un processus photocatalytique nécessite la présence simultanée, de la lumière et d'un semi-conducteur, pour provoquer une transformation chimique au sein d'un réacteur photochimique, ce qui définit les composantes d'un procédé photocatalytique, à savoir :



### **2.6.2.1- Le réacteur photochimique**

Au cours de ces dernières années, une certaine expérience a été acquise dans la construction de réacteurs photochimiques. Leur géométrie, spécialement conçue pour tenir compte des exigences d'une réaction photochimique donnée, permet de résoudre en grande partie les problèmes rencontrés dans l'utilisation des réacteurs photochimiques à immersion (figure 2.5). En effet, cette conception de réacteurs photochimiques présente l'inconvénient de ne plus pouvoir reproduire, à l'échelle préparatoire, les résultats obtenus à petite échelle au laboratoire. Un autre inconvénient majeur d'un tel réacteur est la formation de dépôts sur les parois du système lumineux immergé, ces dépôts peuvent empêcher l'irradiation du mélange réactionnel. Dans ce cas, le nettoyage du réacteur et, par voie de conséquence, l'arrêt de la réaction sont impératifs.

Ces réacteurs photochimiques sont classés en fonction des sources lumineuses utilisées, des densités optiques et des débits des mélanges réactionnels, ainsi que de la manière dont les entités mises en contact sont introduites. On distingue :

#### **2.6.2.1.1- Réacteurs photochimiques irradiés par un faisceau lumineux**

Nous comptons dans cette catégorie :

- Réacteur photochimique à faces parallèles,
- Réacteur photochimique à faces parallèles et à deux compartiments,
- Réacteur photochimique à projections,
- Réacteur photochimique irradié par un faisceau laser,
- Réacteur photochimique tubulaire à film tombant.

#### **2.6.2.1.2- Réacteurs photochimiques irradiés dans des champs lumineux de grandes dimensions**

Nous distinguons :

- Réacteur photochimique parallélépipédique,
- Réacteur photochimique cylindrique dans des champs lumineux coaxiaux,
- Réacteur photochimique cylindrique à film tombant,
- Réacteur photochimique annulaire,

- Réacteur photochimique cylindrique entouré de plusieurs sources lumineuses tubulaires,
- Réacteur photochimique à bulles.

### **2.6.2.1.3- Réacteurs solaires**

On distingue :

- Les réacteurs CPC,
- Les réacteurs en escaliers à lit fixe et à film ruisselant (TFFBR),
- Les réacteurs RPM (Radial Photocatalytic Module).

### **2.6.2.2- Les sources lumineuses**

Le procédé photocatalytique présente l'avantage de pouvoir être utilisé avec de la lumière artificielle ou la lumière du soleil. Dans le premier cas, la production de la lumière est liée au phénomène de luminescence d'atomes ou de molécules excitées : les transitions électroniques des états excités vers des états fondamentaux peuvent s'accompagner de l'émission de radiations lumineuses.

Il existe plusieurs types de sources lumineuses qui présentent des raies ou des bandes d'émission dans différentes zones spectrales appartenant à l'ultraviolet, au visible et/ou à l'infrarouge, comme le montre la figure (2.6). Ces zones peuvent se recouvrir d'une source à l'autre. Pour réaliser une transformation photochimique, la lumière doit être absorbée par le réactif. Par conséquent, les fréquences d'émission de la source doivent correspondre le plus précisément possible aux fréquences d'absorption du produit de départ. Par ailleurs, la quantité de photons émis détermine la masse de réactif transformé par unité de temps. De plus la géométrie de la source définit une surface lumineuse plus ou moins importante qui permet d'irradier un volume plus ou moins grand. Le choix d'un type de source lumineuse sera donc dicté par :

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

Nous détaillerons dans ce qui suit le principe de fonctionnement et les caractéristiques des lampes à vapeur de mercure, étant donnée que deux lampes, utilisées dans notre étude, font partie de cette catégorie.

#### **2.6.2.2.1- Lampe à vapeur de mercure**

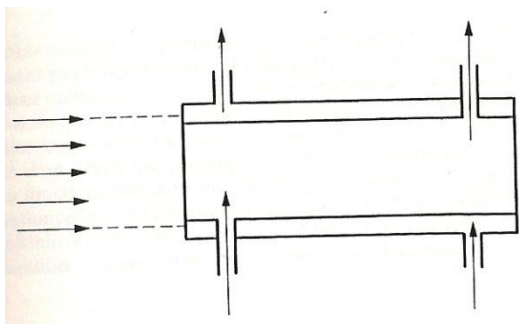
Dans ce type de lampe, la décharge électrique entre les électrodes provoque l'excitation des atomes du gaz (mercure, dans le cas des lampes à vapeur de mercure) qui, en retombant dans leur état fondamental émettent des radiations. Les intensités relatives des différentes raies émises dépendent de la pression du gaz dans la lampe.

Dans le cas des lampes à vapeur de mercure (lampes utilisées dans notre étude), la géométrie du tube contenant la vapeur de mercure peut être celle d'un cylindre droit mais aussi celle d'une spirale ou d'une boucle afin d'augmenter la longueur de l'arc et par conséquent, le flux photonique est émis, tout en limitant l'encombrement.

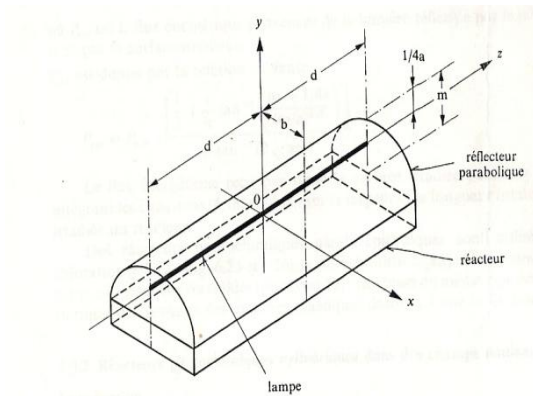
Il existe trois types principaux d'arcs à vapeur de mercure : basse pression, moyenne pression et haute pression (tableau 2.4). Les lampes à vapeur de mercure, moyenne pression et haute pression, fonctionnent dans des conditions de température plus élevées que celles des lampes à basse pression. Par conséquent, les atomes de mercure sont excités à de nombreuses raies de forte intensité dans l'ultraviolet et le visible.

#### **2.6.2.2.2- La lumière solaire**

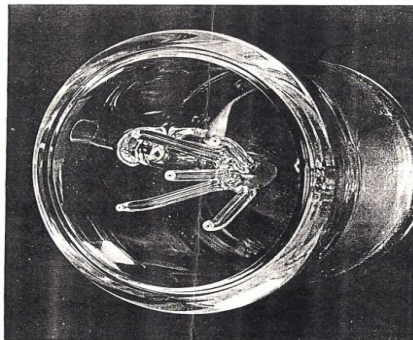
Elle représente une source d'énergie renouvelable et gratuite. Le procédé photocatalytique se basant sur l'utilisation de cette source d'énergie est de loin, plus économique que celui utilisant la lumière artificielle émise par les lampes. Le soleil est un champ de radiations lumineuses qui s'étendent de 300 à 1100 nm correspondant à des intensités radiales variables dont le maximum "the maximum irradiance" se situe entre la région 450 et 480 nm (Nagaveni et *al.*, 2004).



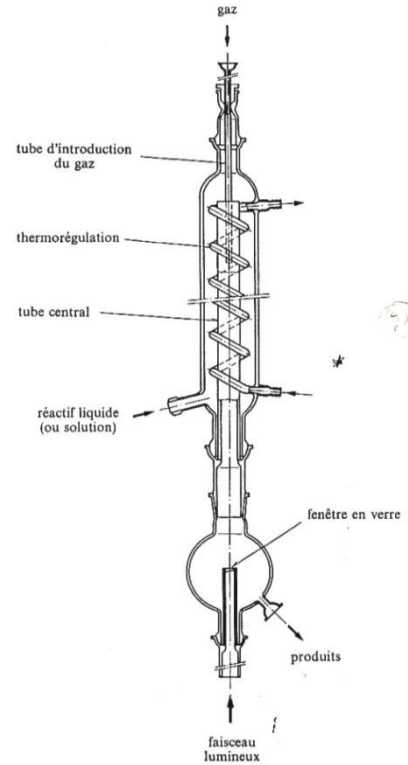
(a)



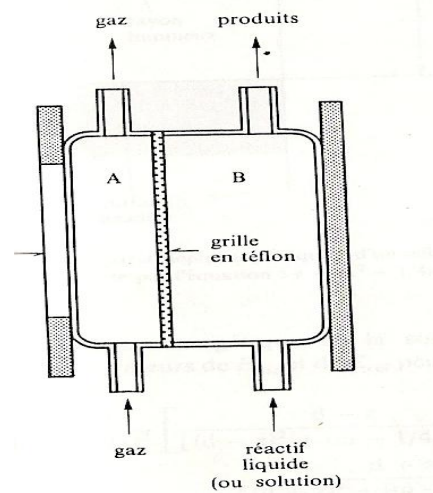
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 2.5 : Diverses configurations de réacteurs photochimiques (Braun et al., 1986).

(a) : réacteur photochimique cylindrique à faces parallèles ; (b) : réacteur photochimique parallélépipédique équipé d'un réflecteur parabolique ; (c) : réacteur photochimique à projection ; (d) : réacteur photochimique tubulaire à film tombant ; (e) : réacteur photochimique à faces parallèles et à deux compartiments.

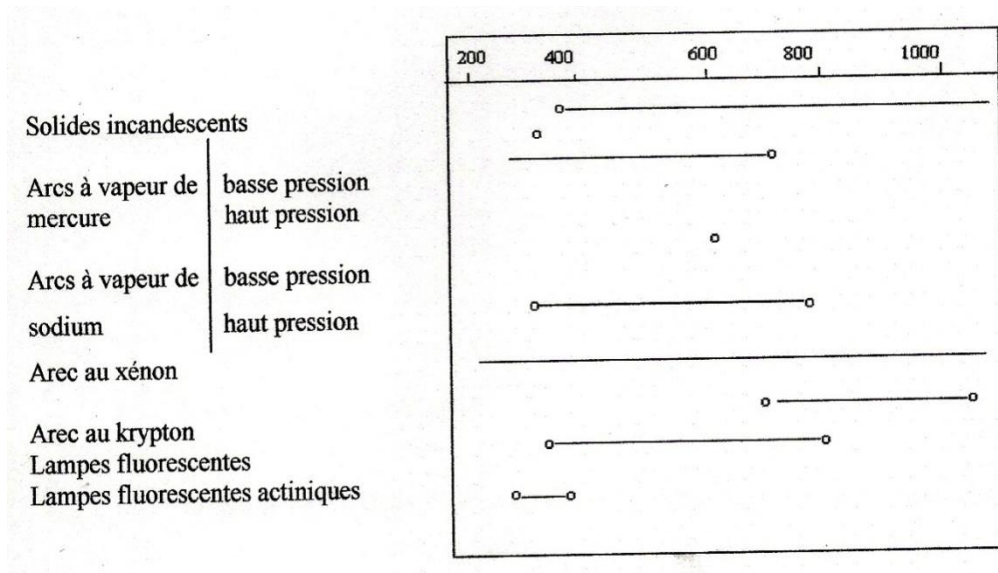


Figure 2.6 : Zones d'émission de quelques sources lumineuses (Braun et al., 1986).

Tableau 2.4 : Principales raies d'émission du mercure et domaine spectral utilisable en fonction de la pression de mercure dans les lampes à arc à vapeur de mercure (Braun et al., 1986) .

$\lambda$ (nm)	Pression de mercure (mm Hg)	Type de lampe
184.9	$\sim 10^{-3} - 10$	Basse pression
194.2		
253.7		
265.2		
265.4		
280.4	$\sim 10^3$	Moyenne pression
296.7		
302.1		
312.6		
313.1		
334.1	$\sim 8 \cdot 10^4$	Haute pression
365.0		
366.3		
404.6		
407.8		
435.8		
546.1		
577.0		
579.1		

### 2.6.2.3- Matériaux photocatalyseurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants. Cette conductivité croît sous l'effet de la chaleur, d'une irradiation, d'un champ électrique ou à cause de la présence au sein du semi-conducteur de certains atomes d'impuretés. Un semi-conducteur peut manifester une large variété d'arrangements atomiques, il possède quasiment, une structure cristalline (structure cubique diamant) où chaque atome est tétraédriquement lié à quatre autres atomes (Serpone et *al.*, 1989 ; Rideh et *al.*, 1997)

Les matériaux catalyseurs employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite ou "gap" (figure 2.7), bien souvent des oxydes ou des sulfites ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc.). Bien que certains semi-conducteurs tels que le dioxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) et le sulfite de cadmium ( $\text{CdS}$ ) (Galindo et *al.*, 2001 ; Qamar et *al.*, 2004 ; Muruganandham et Swaminathan, 2004) ont trouvé un vaste champ d'application dans la photocatalyse ; le dioxyde de titane a montré les meilleures performances, notamment sous la forme cristallographique anatase.

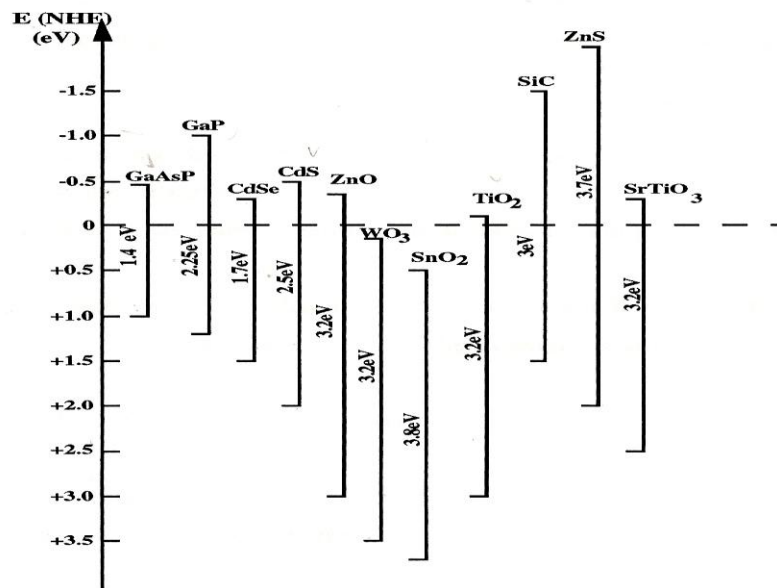


Figure 2.7: Position des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi-conducteurs, à pH = 0 sans illumination (Rideh, 1997).

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite " Gap" correspondante à l'énergie  $E_g$ , certains de ces électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou. C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc énergie (eV)), le semi-conducteur pourra absorber : il faut avoir  $h\nu \geq E_g$ , ce qui implique que la longueur d'onde  $\lambda$  doit satisfaire la relation de Planck :  $\lambda \geq hc / E_g$  (h étant la constante de Planck).

Il faut noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante lorsque l'on approche du zéro absolu. Si l'on atteignait le zéro absolu, un cristal pur, parfait, de n'importe quel semi conducteur serait isolant. Les propriétés caractéristiques des semi conducteurs sont liées à l'agitation thermique, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin.

### **2.6.3- Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)**

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane. Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs. Le dioxyde de titane peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé (Pelizzetti *et al.*, 1991; Ollis *et al.*, 1991). Il joue véritablement le rôle de catalyseur puisque aucun changement significatif de son activité n'a pu être observé après une utilisation répétée, il est alors le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants.

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) appartient à la famille des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20e siècle comme pigment pour peintures

blanches, en remplacement des oxydes de plombs, très toxiques. La production actuelle de  $\text{TiO}_2$  dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où le  $\text{TiO}_2$  joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules).

Le  $\text{TiO}_2$  existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes cristallines, quatre sont naturelles : anatase (structure tétragonale), rutile (structure tétragonale), brookite (structure orthorhombique) et  $\text{TiO}_2\text{(B)}$  (structure monoclinique). Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile :  $\text{TiO}_2\text{(II)}$  (structure similaire au  $\text{PbO}_2$ ) et  $\text{TiO}_2\text{(H)}$  (structure hollandite).

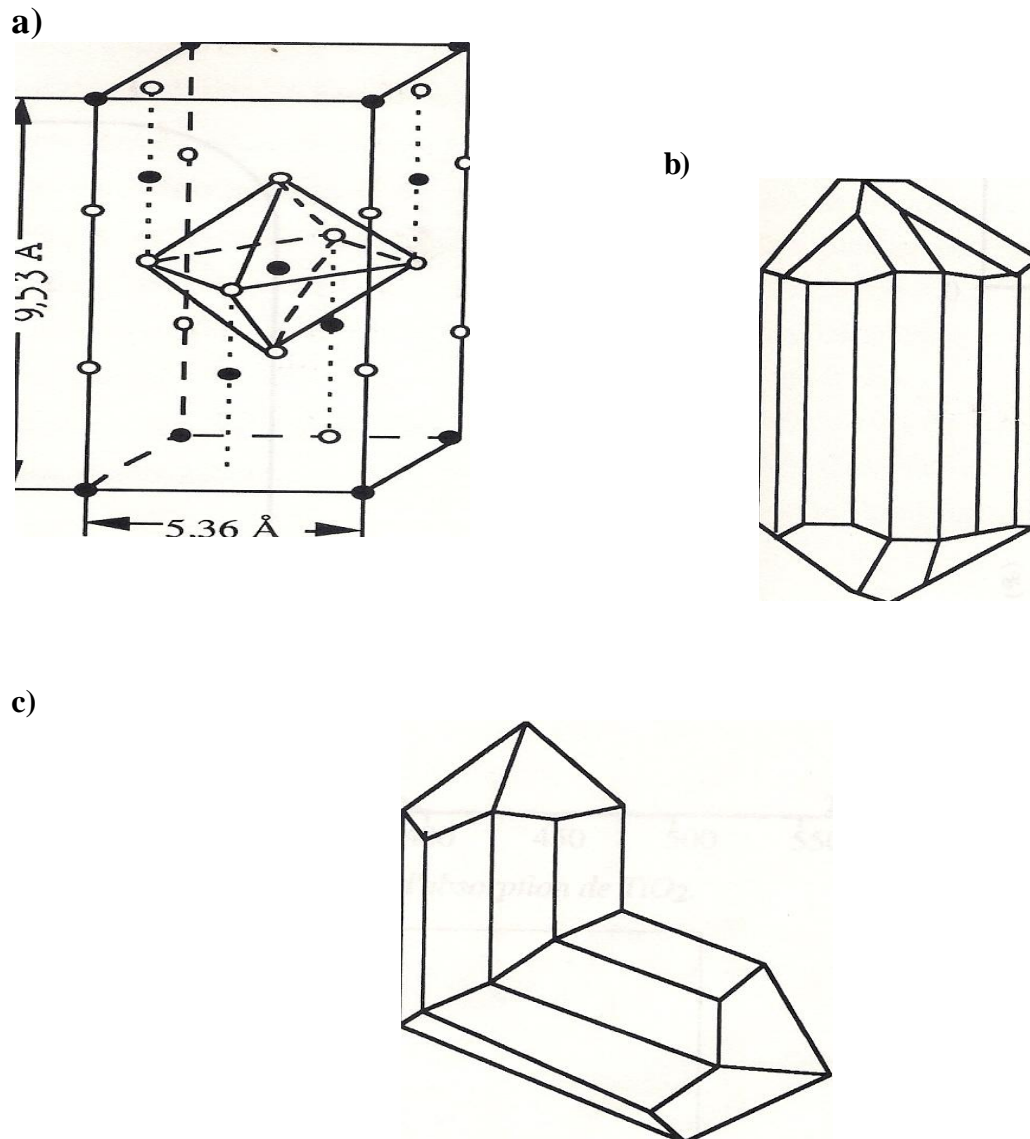
Les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes, sont représentées par la figure (2.8). Chaque octaèdre est une structure  $\text{TiO}^{\text{IV}}$ , centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents  $\text{TiO}_2$  diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres  $\text{TiO}^{\text{IV}}$ , qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets.

Dans ce cas de semi-conducteur, l'énergie nécessaire pour passer de la bande de conduction à la bande de valence "Gap" est de 3.2 eV ; ceci correspond à l'absorption d'une lumière de longueur d'ondes inférieures à 390 nm. Le spectre d'absorption de  $\text{TiO}_2$  montre bien un début d'absorption autour de 400 nm (figure 2.9).

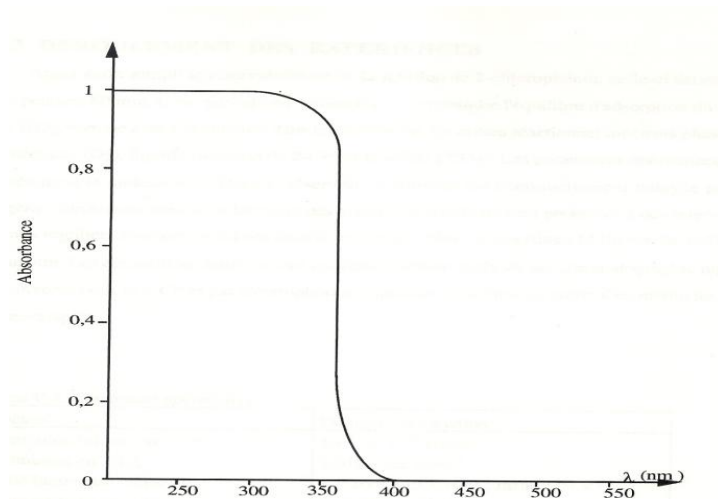
L'activité photocatalytique de la phase anatase du  $\text{TiO}_2$  est en général, supérieure à celle manifestée par la phase rutile (Pelizzetti et Schiavello, 1991). Des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à celle des photocatalyseurs purs rutile ou anatase. L'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  est influencée par la structure cristalline, l'aire spécifique, la cristallinité et la porosité de ce semi-conducteur (Harada et Ueda, 1984 ; Nishimoto et *al.*, 1985).



Diverses approches ont été proposées et appliquées pour l'obtention de la phase anatase nanométrique du  $\text{TiO}_2$ , en l'occurrence : la condensation du gaz inerte (Hahn et Averbach, 1992), la méthode de sol-gel (Akhtar et al., 1994 ; Yin et al., 2001 ; Senthilkumar et al., 2005), le processus hydrothermal (Terwillinger et Chiang, 1993) et le processus de combustion à une seule étape (Aruna et Patil, 1996 ; Sivalingam et al., 2003).



**Figure 2.8: Formes cristallographiques de  $\text{TiO}_2$  : ( a) type anatase de cristallisation quadratique, ( b) et ( c) rutile, forme prismatique et maclée en genou (Rideh, 1997).**



**Figure 2.9: Le spectre d'absorption de TiO<sub>2</sub>.**

La photoactivité de TiO<sub>2</sub> est affectée par le dopage de la surface de ce semi-conducteur par des métaux de transition tels que Pt, Pd, Au, Ag et Cu (Qi et al., 2005) ou bien par des oxydes tels que le WO<sub>3</sub> (Patrono et al., 1994) qui jouent le rôle de séparateur de charge des paires électron-trou formées. Par hypothèse, les électrons migrent, après excitation par les photons, vers le métal où ils seront piégés, ce qui implique la suppression de l'étape de recombinaison des paires électron-trou. Cependant, il y a eu une certaine controverse en ce qui concerne l'effet des ions métalliques sur la photodégradation des polluants organiques tels que les colorants. Certains auteurs ont trouvé que les ions métalliques accélèrent le processus photocatalytique (Hoffmann et al., 1995; Ohtani et al., 1997 ; Qi et al., 2005) alors que d'autres ont aboutit à une diminution du taux de dégradation photocatalytique du polluant organique, après ajout du métal (San et al., 2002 ; Siemon et al., 2002 ; Sivalingam et al., 2003).

#### **2.6.4- Domaine d'application de la photocatalyse**

Actuellement, la plupart des contaminants organiques et inorganiques sont traités par photocatalyse, en l'occurrence : les herbicides (Bun et al., 1995 ; Gora et al., 2006), les pesticides (Mengyue et al., 1993 ; Mengyue et al., 1995), les métaux (Michael et al., 1993), les alcools aromatiques (Augugliaro et al., 1988), les haloaromatiques (Rideh et al., 1999), les haloalcènes (Kormann et al., 1991), les surfactants (Hidaka et al., 1986) et les colorants (carey et al., 1976). Ces deux dernières classes de polluants sont explicitées dans les

paragraphes suivants, étant donné que les polluants modèles étudiés dans notre travail, correspondent à ces classes de composés organiques.

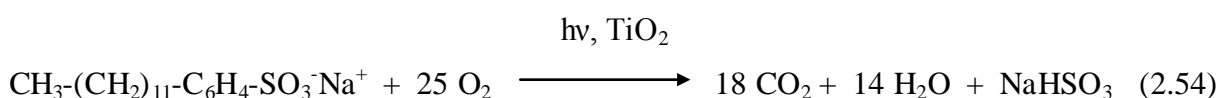
#### 2.6.4.1- La photocatalyse des surfactants

La pollution de l'environnement par les molécules tensioactives, pose un problème écologique très sévère, qui s'aggrave de plus en plus par le fait que la biodégradabilité de ces composés est souvent lente et inefficace (Hidaka et *al.*, 1985) . D'autres recherches (Hidaka et *al.*, 1986 ; Hidaka et *al.*, 1988 ; Pelizzetti et *al.*, 1989 ; Zhao et *al.*, 1992 ; Pelizzetti et *al.*, 1993) ont été effectuées sur les surfactants anioniques, cationiques et non ioniques. Ces études ont montré que la fonction hydrophylque et le noyau aromatique sont relativement attaqués.

Le sulfonate de dodécylbenzène (DBS) est rapidement décomposé quand une solution aqueuse de ce composé est irradiée par la lumière ( $\lambda > 300$  nm), en présence de particules de  $\text{TiO}_2$ . La photodégradation de ce tensio-actif s'établit en deux étapes : une destruction rapide du noyau aromatique, suivie d'une oxydation de la chaîne alkyle.

L'adsorption de DBS à la surface des particules de  $\text{TiO}_2$ , est favorisée par la présence de la chaîne alkyle au sein de la molécule de DBS. Cette adsorption rend la première étape particulièrement efficace (Hidaka et *al.*, 1985 ; Hidaka et *al.*, 1986)..

La minéralisation complète de DBS doit obéir à l'équation suivante :



#### 2.6.4.2- La photocatalyse des colorants

En vue du développement du processus photocatalytique, plusieurs études ont été effectuées sur une grande variété de polluants organiques. Carey et *al.* (1976) furent les premiers à publier une étude concernant la dégradation photocatalytique du biphényle et du chlorophényle en présence du dioxyde de Titane ; depuis l'apparition de cet article, plusieurs études utilisant le procédé  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  ont été réalisées (Jakob et *al.*, 1993); entre autres celles appliquées sur l'élimination des colorants synthétiques en milieu aqueux. Plusieurs colorants azoïques ont été dégradé en présence de la lumière UV artificielle émise à partir de lampes

(Hu et Wang, 1999 ; Bianco-Prevot et *al.*, 2001) ou en présence d'irradiation solaire (Wang, 1999, 2000 ; Chen et *al.*, 2001)

Le rouge solophényle 3 BL (direct red 80) a fait l'objet du travail réalisé par Habibi et *al.* (2005 ; 2006 ; 2007). Ce colorant diazoïque a été irradié par de la lumière UV émise à partir d'une lampe à haute pression de mercure, de puissance égale à 400 W. l'effet de plusieurs paramètres en l'occurrence : l'oxygène, la température, la charge catalytique, le temps d'irradiation, le pH de la solution ainsi que la présence de certains ions tels que le  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$ , a été étudié et optimisé. D'autres travaux entrepris par Mahmoodi et *al.* (2005 ; 2006), sont venus compléter l'étude de la photodégradation du rouge solophényle en présence du peroxyde d'hydrogène, en mode slurry et en présence d'un lit fixe de  $\text{TiO}_2$ .

Baran et *al.*, (2003) ont vérifié l'effet des ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) sur l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$ . En effet, un ajout d'une certaine quantité de  $\text{FeCl}_3$  à une solution aqueuse de colorants azoïques anioniques (Orange Acide 7, Rouge Reactive 45, Jaune acide 23) a augmenté le taux de dégradation photocatalytique de ces colorants, alors que l'addition de  $\text{FeCl}_3$  à une solution aqueuse de colorants azoïques cationiques (Bleu Basique 41, Orange Basique 66) a révélé un effet inhibiteur, en défavorisant l'adsorption de ces colorants sur les particules de  $\text{TiO}_2$ .

Afin d'éviter le problème de filtration des particules de  $\text{TiO}_2$ , en vue de l'analyse des échantillons à l'échelle de laboratoire ou en vue d'utilisation de l'eau traitée, plusieurs travaux ont abouti à la fixation de  $\text{TiO}_2$  sur des supports tels que le quartz, la silice, différents types de verre, la céramique (Blake, 1997 ; Fujishima, 1999), le charbon actif, les zéolites (Torimoto et *al.*, 1998), les fibres de verre (Rachel et *al.*, 2002), l'acier inoxydable (Fernandez et *al.*, 1995). De leur côté, (Venkata Subba Rao et *al.*, (2003) ont proposé de fixer la poudre de  $\text{TiO}_2$  sur des pierres ponces.

Bien que les deux phases, anatase et rutile, du semi-conducteur communément utilisé en photocatalyse ( $\text{TiO}_2$  DEGUSSA P25), possèdent une bande d'énergie interdite "Gap" dans la région d'émission solaire, elles représentent cependant de faibles absorptions photoniques dans le spectre solaire. Plusieurs tentatives de diminution de cette bande interdite, a été élaborées par méthode de dopage du  $\text{TiO}_2$  par un métal de transition, malheureusement, aucune variation appréciable de la bande interdite n'a été constatée (Choi et *al.*, 1994 ; Fuerte

et *al.*, 2002). Cependant, le dopage par des espèces anioniques a augmenté l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> (Khan et *al.*, 2002).

Une autre solution a été portée par d'autres auteurs, consistant en la synthèse de matériaux de TiO<sub>2</sub> nanométriques. En effet, Nagaveni et *al.* (2004) ont réussi à augmenter l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> nanométrique, synthétisé par méthode de combustion ; ce semi-conducteur absorbe des radiations dans l'Ultra-violet et une grande partie des rayons dans le visible. Cette importante absorption a conduit à une décoloration photocatalytique relativement plus rapide, des trois colorants (Bleu de méthylène (90% après 220 min.), orange G (70 % après 150 min.) et bleu brillant remazol R ( 90% après 100 min.); contre un taux de décoloration égale à 45 %, 40 % et 10 %, respectivement ; obtenus en présence de TiO<sub>2</sub> Dégussa P25.

Pour le même objectif, Yang et *al.* (2005), ont prouvé l'efficacité d'un nouveau type de photocatalyseur, formé d'un mélange de particules cristallines de TiO<sub>2</sub> (anatase nanoporeux) avec le composé H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, dans la dégradation de 10 différents colorants organiques, sous l'effet de la lumière solaire.

Augugliaro et *al.*, (2002) ont soumis deux colorants azoïques (Méthyle orange et l'orange II) à l'irradiation solaire, en présence d'une suspension aqueuse de particules de TiO<sub>2</sub> (DEGUSSA P25) et un système solaire, composé de collecteurs paraboliques (CPC), installés dans la station " plateforme solaire de Almeria". Une décoloration complète a été obtenue au bout de quelques heures d'irradiation tandis que la minéralisation totale n'a été atteinte qu'après une longue durée, en produisant du CO<sub>2</sub>, des nitrates et des sulfates. L'effet de divers paramètres opératoires a été établie et la présence des ions tels que le Cl<sup>-</sup> et le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> n'affecte pas appréciablement, le taux de dégradation des deux colorants. Neppolian et *al.*, (2002) ont reporté que le temps nécessaire à la décoloration de chacun des trois colorants étudiés a doublé.

# Matériel et Méthodes

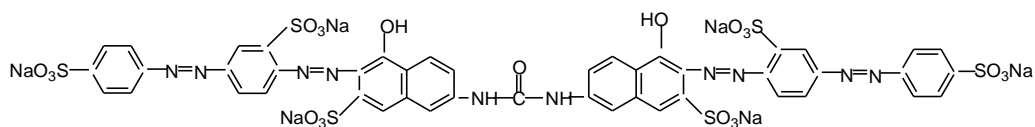
## 3- Matériel et Méthodes

### 3.1- Réactifs

#### 3.1.1- Les polluants

Deux polluants de nature différente ont été testés dans ce travail, en l'occurrence un colorant industriel utilisé dans le domaine du textile dénommé rouge solophényle 3 BL et un tensioactif anionique le dodécylbenzènesulfonate de sodium servant comme matière active dans la fabrication du détergent Algérien commercialisé sous le nom d'ISIS. Ces deux polluants, connus par leur résistance vis-à-vis de la biodégradabilité naturelle, sont souvent présents dans les effluents issus des unités de fabrication textile et précisément à la sortie des unités d'ennoblissement. D'autres composés organiques ont servi pour une étude comparative de la réactivité photocatalytique, à savoir le colorant azoïque Vert Procion HE4BD et le bleu solophényle BL.

**3.1.1.1- Le colorant rouge solophényle 3 BL :** utilisé dans la production textile de l'unité "Cotest", il appartient à la classe des colorants azoïques, soluble dans l'eau, dont l'indice color et le nom commercial sont respectivement le "direct red 80" et le Rouge Solophényle 3 BL. Sa solubilité dans l'eau est de 60,00 g/L à 20 °C. Il est aussi appelé sel Hexasodique, de numéro CAS: 2610-10-8. Sa formule est :  $C_{45}H_{26}O_{21}N_{10}S_6Na_6$  et sa masse molaire est de 1373,05. Sa structure chimique macromoléculaire est présentée sur la figure (3.1) (Mahmoodi et al., 2005 ; Habibi et al., 2005).



**Figure 3.1: Structure chimique de la molécule du Rouge Solophényle 3 BL**

(Mahmoodi et al., 2005 ; Habibi et al., 2005).

**3.1.1.2- Le colorant vert Procion HE4BD:** C'est un colorant azoïque réactif, dont l'indice color est le "réactive Green 19" ; il est aussi appelé Vert Procion HE4BD. Ce colorant est utilisé dans le domaine de textile, sa structure chimique (figure 3.2) révèle la présence de six groupes sulfoniques et cinq fonctions amines : une fonction amine primaire et quatre secondaires (Yilmaz et al., 2005).

La formule chimique brute de ce colorant est :  $C_{40}H_{30}O_{20}N_{15}S_6Cl$  et sa masse molaire est égale à 1267,50.

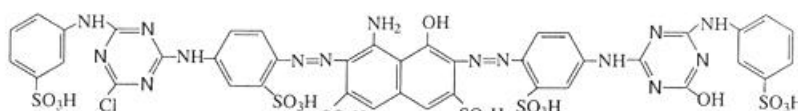


Figure 3.2 : Structure chimique du colorant réactif vert 19 "reactive green 19"

(Yilmaz et al., 2005).

**3.1.1.3- Le colorant bleu solophényle BL:** C'est un colorant direct, dont le nom systématique est CAS-9Cl, de Numéro CAS 6527-70-4 ; il est aussi nommé C.I. Direct Bleu 106. Sa formule moléculaire brute est:  $C_{30}H_{18}Cl_2N_4O_8S_2 \cdot 2Na$  et sa masse molaire est de 743,51. Sa structure chimique est représentée sur la figure (3.3).

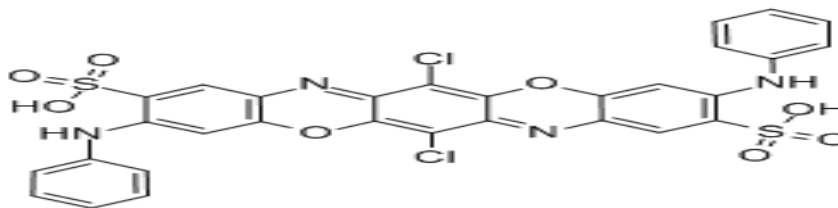


Figure 3.3 : Structure chimique du colorant bleu solophényle "blue direct 106"

(Khaled et al., 2009)

**3.1.1.4- Le dodécylbenzènesulfonate de Sodium :** il est l'élément fondamental dans la fabrication de la poudre détergente ISIS. C'est un tensioactif anionique appartenant à la famille des alkylbenzènesulfonates (ABS), de formule chimique semi-développée (figure 3.4) (Hidaka et al., 1993) :

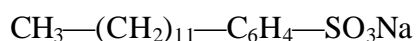


Figure 3.4: Structure chimique de la molécule du dodécylbenzènesulfonate de sodium (NaDBS).



**3.1.2- Le semi-conducteur :** le semi-conducteur utilisé comme photocatalyseur est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), fourni par la société Sigma, de masse volumique égale à  $3.9 \text{ g/cm}^3$ , de forme majoritaire anatase (données fournies par le fabricant). Ses caractéristiques physiques seront détaillées dans la partie résultats et discussion.

## **3.2- Dispositifs expérimentaux**

Deux dispositifs expérimentaux de formes différentes, ont été utilisés :

### **3.2.1- Le photoréacteur en batch (dispositif expérimental 1)**

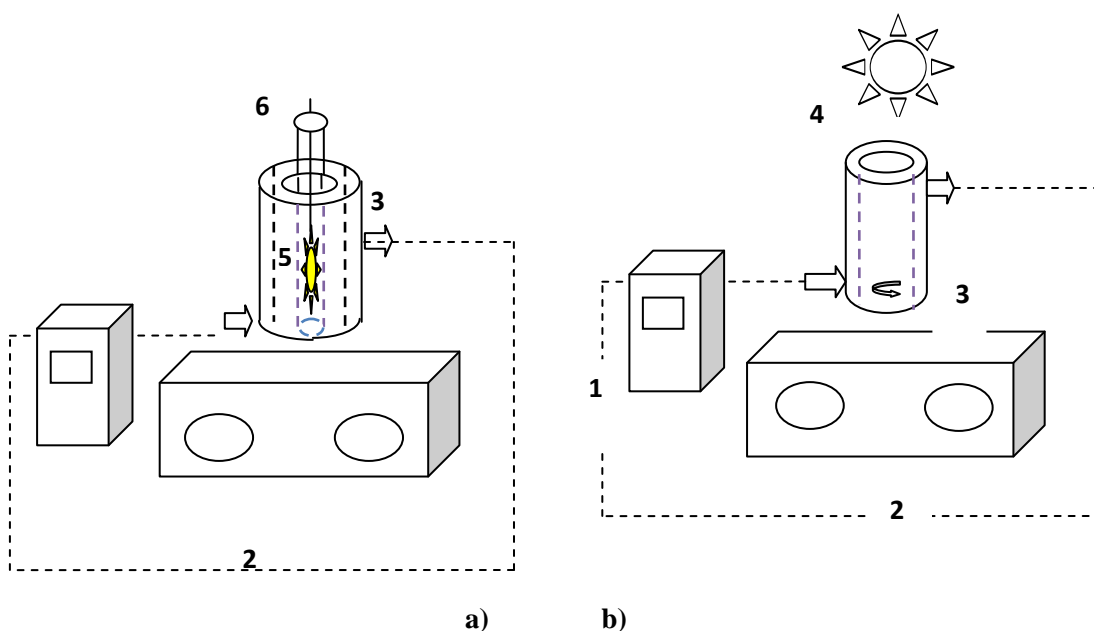
Une série d'expériences a été réalisée dans un photoréacteur en Batch, représenté par un cylindre en pyrex de 250 ml, ouvert à l'air et muni d'une double enveloppe, à travers laquelle circule une eau distillée provenant d'un bain thermostathé, de type Lauda RC, afin de maintenir le milieu réactionnel à une température constante. Dans le cas où l'illumination de la solution est réalisée in situ, une gaine en quartz, plongée axialement à l'intérieur de la solution à illuminer, renferme une lampe UV qui se trouve ainsi à l'intérieur de la solution. Dans le cas de l'irradiation de la solution à partir de la lampe à projection, lampe Wood de type spot, dont les caractéristiques sont données au paragraphe suivant (paragraphe 3.3), la lampe se trouve au-dessus de la solution colorée, la distance entre la surface libre de cette dernière et la lampe est de 10 cm. Dans les deux cas, le photoréacteur est placé sur une plaque à agitation magnétique, afin d'assurer une bonne homogénéisation de la suspension à dégrader (figure 3.5).

### **3.2.2- Le réacteur photocatalytique relié à un réacteur mécaniquement agité (dispositif expérimental 2)**

Sur ce deuxième montage, les expériences de photolyse et de photocatalyse, du tensioactif et du colorant industriel, sont réalisées dans un réacteur photochimique annulaire, la lampe UV est placée axialement dans la partie annulaire et la solution circule à travers les parois. Le réacteur photocatalytique est couplé en série à un réacteur mécaniquement agité dont le rôle est d'assurer une bonne agitation et un bon contact solide- gaz- liquide entre l'oxyde de titane, la solution colorée et l'oxygène de l'air. En plus, l'homogénéisation du mélange

triphasé est améliorée par la recirculation de la suspension entre les deux réacteurs au moyen d'une pompe péristaltique. Le photoréacteur utilisé est en pyrex, de forme tubulaire et annulaire. Le volume utile de ce réacteur est de 450 ml, mais il permet de traiter des volumes supérieurs, grâce au volume du réacteur mécaniquement agité qui peut aller jusqu'à 2 L (figure 3.6). La lampe UV, en position axiale, est plongée dans un tube de protection en pyrex, qui absorbe le rayonnement émis par la source lumineuse, inférieur à 300 nm. L'ensemble est introduit dans un tube de refroidissement en quartz, celui-ci sera placé dans l'anneau central du réacteur photochimique.

Le maintien d'une température constante est assuré par une circulation en continu d'eau provenant d'un bain thermostaté à recirculation de type Lauda RC6, à travers la double enveloppe du réacteur mécaniquement agité et le tube de refroidissement de la lampe.



1. Bain thermostaté 2. Agitateur magnétique 3. Photoréacteur (bêcher à double enveloppe)  
4. Lampe UV à projection 5. Lampe UV à immersion 6. Tube de protection de la lampe

Figure 3.5: Dispositif expérimental 1 (potoréacteur en batch)

- a) en présence de la lampe 2 (lampe à immersion)  
b) en présence de la lampe 1 (lampe à projection).

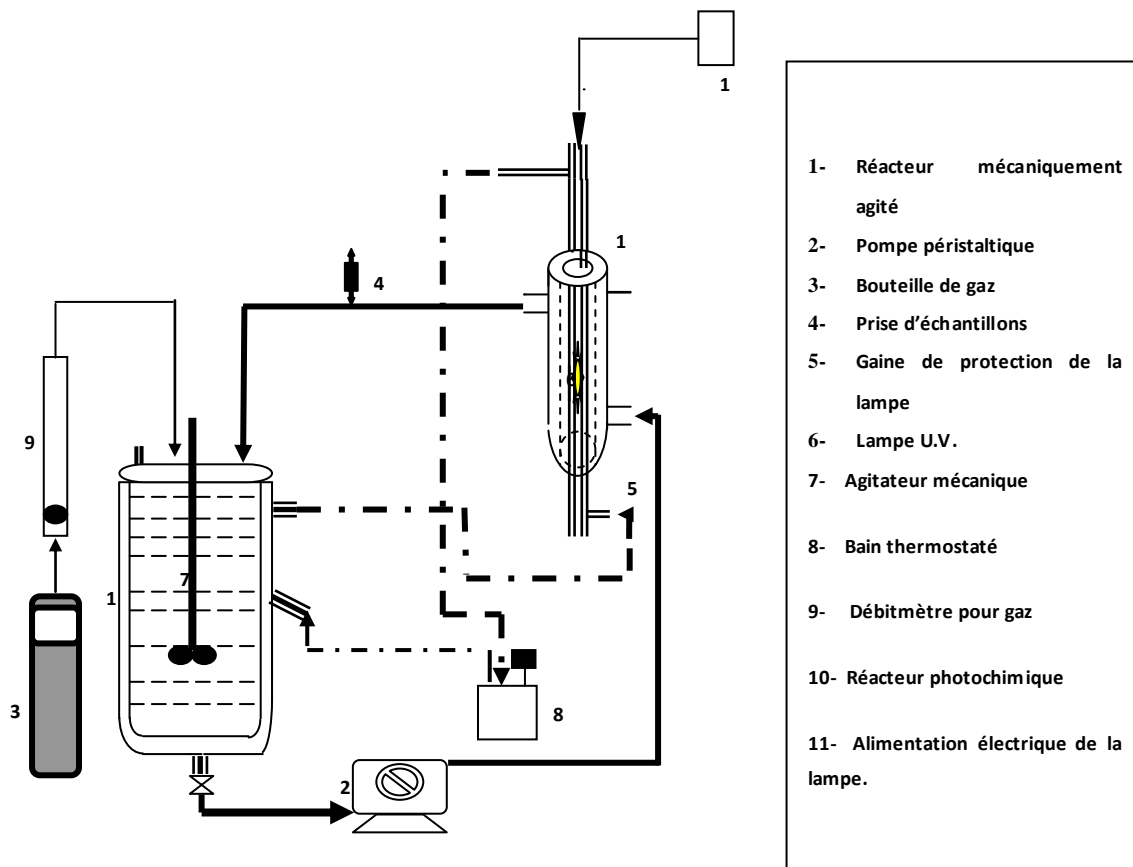


Figure 3.6 : Dispositif expérimental 2.

### 3.3- Sources lumineuses

Les lampes utilisées au cours de cette étude, afin d'assurer une illumination adéquate du milieu réactionnel, sont au nombre de trois, deux sont à pression de mercure et une est une lampe à projection

#### 3.3.1- Lampe HPK 125

C'est une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression (figure 3.7). Irradiant dans le domaine du proche UV, la raie la plus intense se situe à une longueur d'onde voisine de 366 nm. Le spectre d'émission de cette lampe est représenté sur la figure (3.8).

### 3.3.2- Lampe TQ 150

C'est une lampe UV, à vapeur de mercure à haute pression (figure 3.9). Son spectre d'émission est représenté sur la figure (3.10), qui montre une raie UV, la plus intense, se situant à 366 nm. Les lampes utilisées sont plongées dans des tubes de refroidissement en pyrex, qui absorbent le rayonnement émis, inférieur à 300 nm.

### 3.3.3- Lampe Wood

C'est une lampe à projection (figure 3.11), de type Spot, série B-100. Ces lampes à haute intensité de la série B-100 " lumière noire ", sont utilisées pour la détection des moindres particules fluorescentes soumises à un rayonnement de 366 nm (figure 3.12), ainsi que les défauts de surface habituellement invisibles à l'œil humain.

Intensité : 21700  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  à 5,1 cm ou 8900  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  à 25,5 cm. Poids = 5,67 kg ; dimension de la tête de lampe : P \*  $\Phi$  (mm\*mm) : 248 \* 152.



Figure 3.7 : Image de la lampe HPK 125.

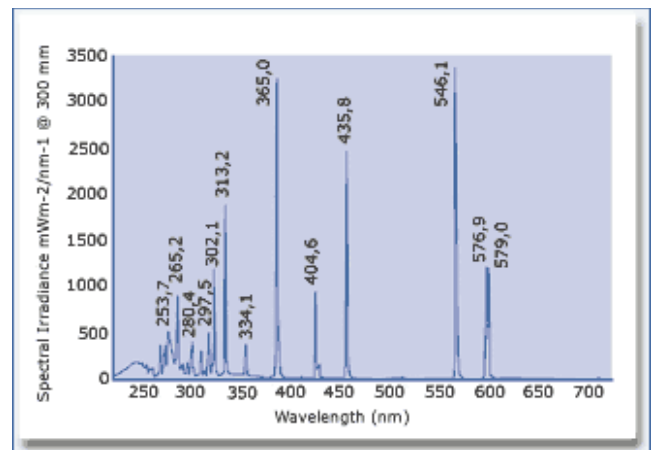


Figure 3.8 : Spectre d'émission de la lampe

HPK125.

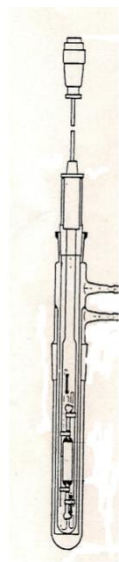


Figure 3.9 : Image de la lampe TQ150.

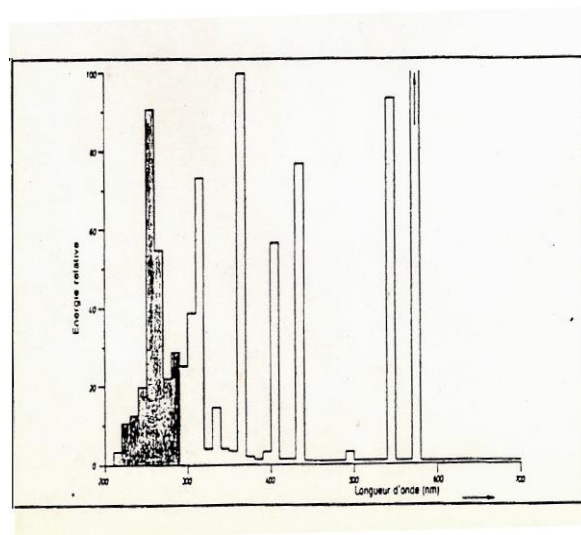


Figure 3.10 : Spectre d'émission de la lampe TQ150



Figure 3.11 : Image d'une lampe Wood

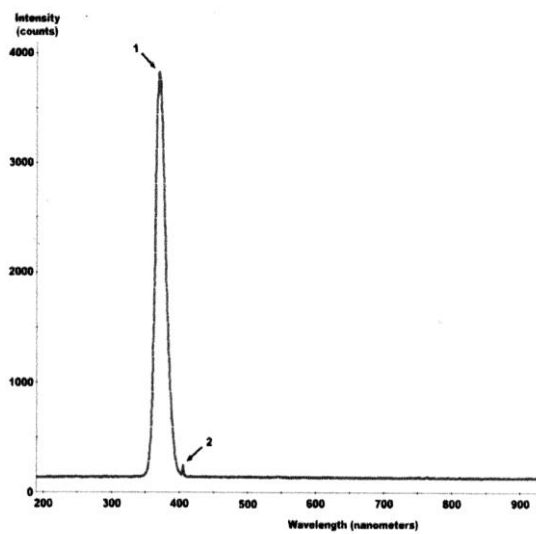


Figure 3.12 : Spectre d'émission de la lampe Wood.

### **3.4- Protocoles expérimentaux**

Les différents colorants employés dans cette étude ont été utilisés à l'état brut sans purification préalable.

#### **3.4.1- Etude de l'adsorption du colorant sur les particules de TiO<sub>2</sub>**

Dans le même système expérimental prévu pour l'étude de la photocatalyse du colorant, nous avons réalisé des essais d'adsorption du polluant sur les particules de TiO<sub>2</sub>. Pour cela, une masse de TiO<sub>2</sub> est introduite dans le photoréacteur à double enveloppe (réacteur en batch). Un volume correspondant à 200 ml de la solution colorante, préalablement préparée et homogénéisée, est rajouté à la masse de TiO<sub>2</sub>, la suspension ainsi obtenue est agitée et homogénéisée sur une plaque d'agitation magnétique. Au premier contact de la solution colorante et du TiO<sub>2</sub>, le chronomètre est déclenché, le suivi du phénomène d'adsorption au cours du temps est effectué par des prélèvements réguliers de 3 ml, à l'aide d'une seringue jetable. Chaque échantillon prélevé est filtré à travers un micro-filtre de type millipores (0.20 µm), introduit dans un petit flacon de verre fumé afin d'éviter l'effet de photolyse du milieu ambiant, puis soumis à une lecture spectrophotométrique UV-Visible. Une courbe d'étalonnage tracée préalablement à l'aide de concentrations connues de Rouge Solophényle 3 BL en fonction de leurs valeurs d'absorbance, nous permet de mesurer la valeur de la concentration résiduelle du colorant correspondante donc, la valeur de la quantité adsorbée.

#### **3.4.2- Procédés de photolyse et de photocatalyse du colorant azoïque**

Les solutions du colorant azoïque sont préparées dans de l'eau bidistillée. Dans le cas de la photocatalyse, après 30 minutes d'agitation à une vitesse moyenne, sans illumination, on considère que l'équilibre d'adsorption du colorant industriel sur les particules de TiO<sub>2</sub> est atteint ; La réaction de photocatalyse peut alors être déclenchée en allumant la lampe. Des échantillons de 3 ml sont prélevés à des intervalles réguliers (15 minutes) ; ensuite, ils sont filtrés à travers des filtres à membrane Millipore (dimension des pores, 0.20 µm) afin de retenir les particules résiduelles de TiO<sub>2</sub>. La décoloration de la solution est suivie par mesure spectrophotométrique à une longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption du

colorant, à savoir 531 nm. L'appareil utilisé pour la mesure spectrophotométrique est de type Shimadzu 160 A. Pour l'étude de l'influence du pH initial sur la photocatalyse, ce dernier est fixé initialement, par ajout de quantités variables d'une solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) (pour obtenir un pH acide) et d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) (pour obtenir un pH basique). L'alimentation en oxygène nécessaire à la photocatalyse est assurée par contact direct de la dispersion avec l'atmosphère ou bien dans d'autres cas, par introduction dans la dispersion, d'un tuyau relié à son extrémité à un compresseur à air.

Dans le cas de la photolyse, la solution aqueuse du colorant azoïque est irradiée par une lampe UV, en absence des particules de  $TiO_2$ . Le même mode opératoire est suivi pour le prélèvement des échantillons et leur analyse, sans passage par l'étape de filtration.

### **3.4.3- Procédés de photolyse et de photocatalyse de NaDBS**

Dans le cas de la photodégradation du dodécylbenzènesulfonate de sodium, des expériences ont été menées dans le réacteur mécaniquement agité mis en série avec le réacteur photochimique annulaire. Afin d'éviter le problème de moussage du tensioactif, nous avons jugé suffisant d'aérer, préalablement, le réacteur mécaniquement agité rempli d'eau bidistillée, pendant 20 minutes avec une vitesse d'agitation de 300 tr/min et un débit gazeux égale à 900 ml/min. A l'issue de cette période, le mélange réactionnel (NaDBS,  $TiO_2$ ) est introduit dans le réacteur agité. En réglant le débit de circulation du mélange réactionnel à 35 l/h, le contact de NaDBS et des particules de  $TiO_2$  est assuré pendant une durée de 30 minutes, au-delà de laquelle, l'irradiation de la solution aqueuse de NaDBS commence et des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps réguliers. Après filtration de l'échantillon à travers des filtres millipores de 0.20  $\mu m$  de diamètre ; une analyse spectrophotométrique à une longueur d'onde appropriée ( $\lambda = 224$  nm), correspondante à la transition  $\pi \longrightarrow \pi^*$  du groupe benzénique, est effectuée.

## **3.5-Evaluation actinométrique**

La connaissance du rendement quantique est fondamentale en photochimie. En particulier, il détermine la consommation d'énergie rayonnante nécessaire pour transformer une masse donnée de réactif (Braun et *al.*, 1986). Pour connaître le rendement quantique d'une réaction,

il faut donc, calculer le nombre de photons absorbés pendant la réaction et par conséquent, le flux photonique incident.

Le rendement quantique  $\Phi$  d'un processus photocatalytique, s'identifie au rapport du nombre de molécules  $n$  qui réagissent selon ce processus, au nombre de photons absorbés  $I_{abs}$  par le système durant le même intervalle de temps et dans le même volume. Il est donné par l'équation suivante :

$$\Phi = \frac{(dn/dt)}{I_{abs}} \quad (3.1)$$

Le principe de la mesure actinométrique repose sur l'irradiation d'une substance de référence, appelée actinomètre chimique dont le rendement quantique est connu et est constant dans le domaine de longueur d'onde émis par la lampe. La lumière incidente est supposée monochromatique.

Un actinomètre chimique peut être représenté par toute substance qui subit, sous excitation directe, une transformation photochimique, dont le rendement quantique est connu. Cependant, pour une utilisation générale, un bon actinomètre chimique doit, en principe être une substance capable de subir une transformation photochimique avec un rendement quantique peu sensible à la longueur d'onde, à la concentration, à la dose d'irradiation et à la température, ceci dans un domaine spectral aussi large que possible. Les divers actinomètres chimiques utilisés en phase gazeuse et en solution sont regroupés dans le tableau 3, en Annexe.

Si la réaction photochimique de l'actinomètre est une réaction simple de type  $A_c \longrightarrow B$  et si  $A_c$  est la seule substance qui absorbe à la longueur d'onde d'irradiation  $\lambda$ , en appliquant la loi de Beer-Lambert, nous pouvons écrire :

$$I_{abs} = I_{0,\lambda} (1 - 10^{-DAc,\lambda}) \quad [\text{photons.s}^{-1}] \text{ ou } [\text{Einstein.s}^{-1}] \quad (3.2)$$

Avec :  $I_{abs}$  : flux photonique absorbé par l'actinomètre, à la longueur d'onde  $\lambda$ ,

$I_{0,\lambda}$  : flux photonique incident, à la longueur d'onde  $\lambda$ ,



$D_{Ac,\lambda}$  : densité optique interne de la solution actinométrie, à la longueur d'onde  $\lambda$ .

L'une des propriétés capitales de l'actinomètre est de garantir une absorption totale pour qu'on puisse confondre le flux photonique absorbé  $I_{abs}$  et le flux photonique incident  $I_{0,\lambda}$ .

La relation (3.2) s'écrira alors :

$$I_{abs} = I_{0,\lambda} \quad (3.3)$$

Ou bien :

$$I_{0,\lambda} = \frac{\Delta n_{Ac}}{\phi.t} \quad (3.4)$$

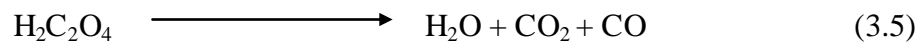
Avec :  $\Phi$  = rendement quantique moyen de l'actinomètre,

t = temps d'irradiation [s]

$\Delta n_{Ac}$  = le nombre de moles de l'actinomètre transformées.

Dans notre étude, nous avons utilisé un mélange complexe d'une solution d'acide oxalique ( $5 \cdot 10^{-2}$  M) et d'une solution de sulfate d'Uranyle ( $10^{-2}$  M). Ce mélange conduit à la formation des complexes d'oxalate d'Uranyle :  $UO_2(C_2O_4)_2^{-2}$  et  $UO_2C_2O_4$ .

Ces complexes absorbent de la lumière dans l'ultraviolet et sensibilisent la décomposition des ions oxalates, suivant la réaction globale :



Le rendement quantique de disparition des ions oxalates est de l'ordre de 0.565 entre 254 et 436 nm (figure 3.13).

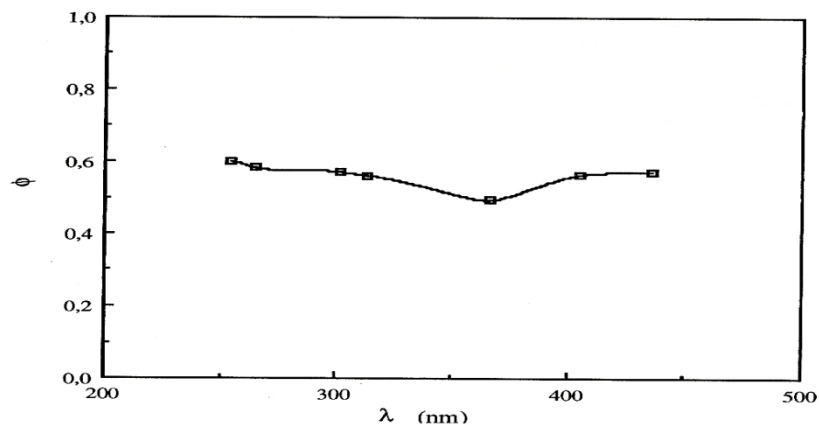
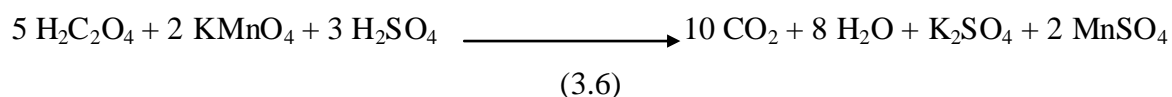


Figure 3.13: Rendement quantique de disparition de l'oxalate d'uranyle (Braun et al., 1986).

### ✓ Procédure expérimentale

Des volumes identiques de la solution du complexe d'oxalate d'uranyle sont irradiés pendant des durées variables, à partir de la lampe Wood et de la lampe HPK 125. Un dosage par une solution de permanganate de potassium ( $10^{-2}$  M) chauffée à 60-70 °C, de l'oxalate contenu dans la solution de départ et de celui qui reste après irradiation, est effectué après chaque temps d'irradiation :



Le nombre de molécules d'oxalate transformées par unité de temps est donné par :

$$\Delta n_{Ac} = \frac{\aleph \cdot a \cdot N}{2} \quad (3.7)$$

Avec :  $\aleph$  : nombre d'Avogadro ( $\aleph = 6.023 \cdot 10^{23}$ )

a : la pente de la droite qui représente la variation du volume de la solution de  $\text{KMnO}_4$  nécessaire pour le dosage de l'oxalate, en fonction du temps d'irradiation [l/s]. Les deux figures (3.14) et (3.15) représentent les résultats obtenus dans le cas de la lampe Wood et la lampe HPK 125, respectivement.

N : la normalité de la solution de  $\text{KMnO}_4$  ( $0.2 \cdot 10^{-2}$ ).

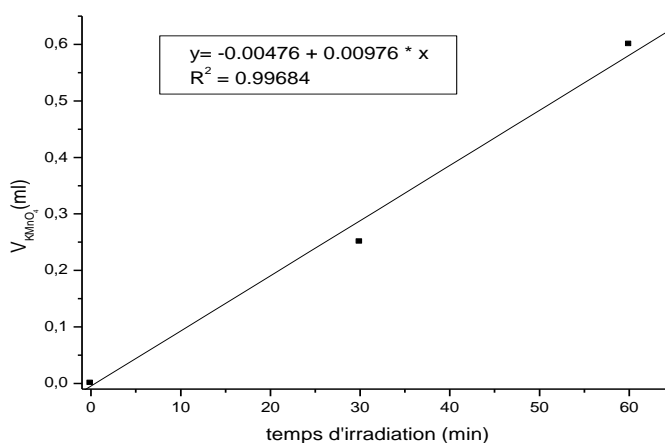
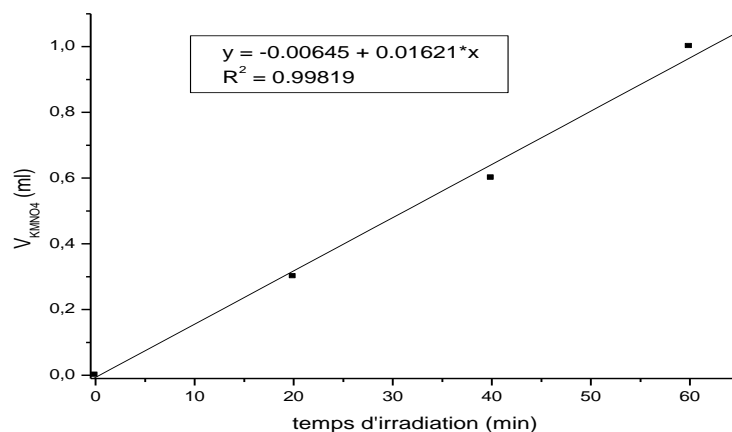


Figure 3.14 : Variations du volume de  $\text{KMnO}_4$  au cours du temps d'irradiation

(Evaluation actinométrique, Lampe Wood).



**Figure 3.15 : Variations du volume de KMnO<sub>4</sub> au cours du temps d'irradiation**

**(Evaluation actinométrique, Lampe HPK 125)**

### 3.6- Méthodes d'analyse

Les techniques d'analyse utilisées tout le long de ce travail, sont:

- 1- La spectroscopie Infrarouge : pour la confirmation de la structure chimique du colorant azoïque (Rouge solophényle 3 BL).
- 2- La spectrophotométrie UV-Visible : pour le suivi de la décoloration de la solution aqueuse du colorant et la dégradation de la solution aqueuse du tensioactif.
- 3- La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) : pour le contrôle de la dégradation du colorant azoïque (Rouge solophényle 3 BL) et la détection de certains produits intermédiaires, supposés être formés au cours de la dégradation photocatalytique de ce colorant.

Le principe et la théorie de chacune de ces méthodes seront explicités dans les paragraphes suivants :

#### 3.6.1- La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique qui repose sur l'absorption de la lumière par les substances à analyser. En effet, la lumière étant une onde correspondant à la vibration

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

- Les rayons  $\gamma$  (de 0.005 à 0.025 nm).
- Les rayons X (de 0.025 à 100 nm).
- Les rayons UV (de 100 à 400 nm).
- La lumière Visible (de 400 à 800 nm).
- Les rayons IR (de 800 à 3000 nm).

Le principe de cette méthode (figure 3.16) est régi par la loi de Beer-Lambert.

### 3.6.1.1- La loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit :

$$\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon Cl \quad (3.8)$$

Avec:  $\epsilon$ : Coefficient d'extinction ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

$I_0$  : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon  
(Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon  
(Lumière transmise)

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- Lumière monochromatique
- Solutions très diluées
- Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

### 3.6.1.2- Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure 3.16). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde.

### 3.6.1.3- Protocole expérimental

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé dans notre étude est de type Shimadzu (UV-160A) (figure 3.17), il permet de réaliser un balayage radial allant de l'UV jusqu'au visible (200 à 900 nm). C'est un appareil à double faisceau, il comporte deux compartiments, le premier (à droite) contenant la cuve du blanc (référence) et le deuxième (à gauche) renfermant la cuve qui contiendra l'échantillon à analyser. La cuve est un petit récipient de forme parallélépipédique d'épaisseur  $l = 1$  cm (trajet optique).

Avant de mesurer l'absorbance des solutions, pour chaque longueur d'onde, faire le "blanc" (c'est-à-dire mémoriser le spectre d'absorption de la lumière blanche comme ligne de référence). Ensuite, verser la solution diluée à analyser dans la cuve du compartiment gauche, pour lire l'absorbance de celui-ci par rapport au blanc.

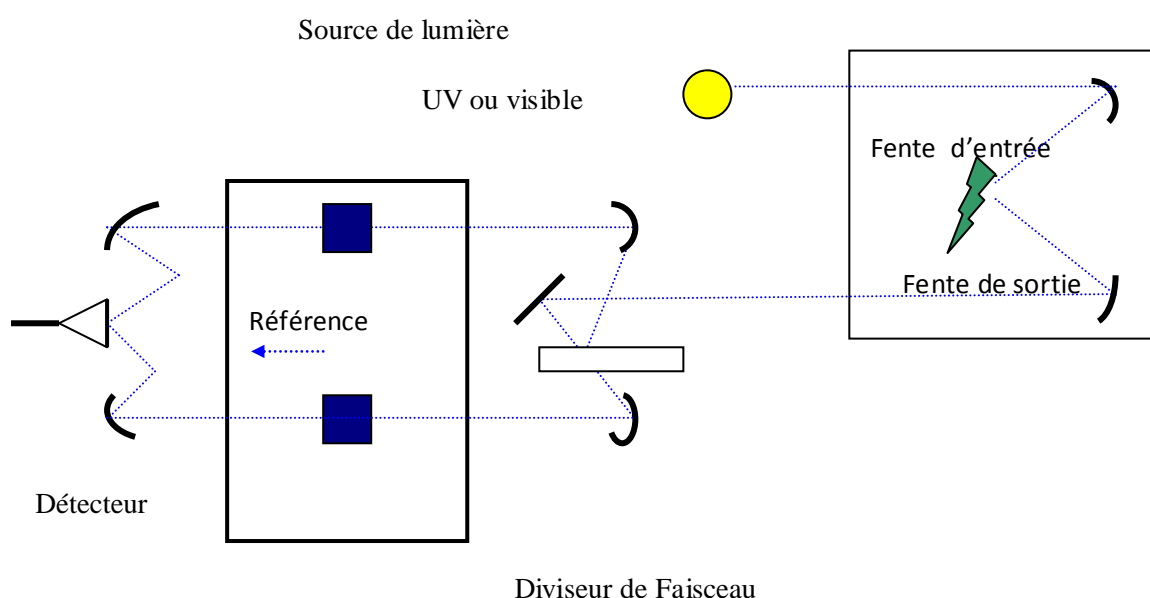


Figure 3.16 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.



**Figure 3.17: Spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu UV-160A).**

### **3.6.2- Spectrophotométrie Infrarouge**

#### **3.6.2.1- Généralités**

Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique, comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La région limitée entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  est la plus utile du point de vue pratique pour le chimiste organicien, même si les régions du proche IR (14290-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) et de l'IR lointain (700-200  $\text{cm}^{-1}$ ) ont suscité un certain intérêt.

Bien que le spectre infrarouge soit caractéristique de la molécule entière, il est vrai que certains groupes d'atomes donnent lieu à des bandes de même (sinon proche) fréquence quelle que soit la structure du reste de la molécule. C'est la persistance de bandes caractéristiques qui permet au chimiste d'obtenir des informations utiles sur la structure, par simple comparaison du spectre avec des références (Silverstein et *al.*, 1998).

#### **3.6.2.2- Théorie de la spectrophotométrie Infrarouge**

Les radiations infrarouges, dont les fréquences sont inférieures à 100  $\text{cm}^{-1}$  sont absorbées et converties par une molécule organique en énergie de rotation moléculaire. Cette absorption

est quantifiée ; des lors, un spectre de rotation moléculaire se compose de raies discrètes. Les radiations infrarouges de fréquences comprises entre 10000 et 100  $\text{cm}^{-1}$  sont absorbées par une molécule organique, en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Cette absorption est également quantifiée, mais le spectre de vibration apparaît sous forme de bandes, plutôt que sous forme de raies parce qu'une variation unique du niveau de vibration s'accompagne d'une série de variation d'énergie rationnelle. En pratique, on exploite ces bandes rotato-vibratoires, particulièrement celles comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . La fréquence, ou la longueur d'onde, d'absorption dépend des masses relatives des atomes, de la constante de force des liaisons ainsi que de la géométrie des atomes.

La position des bandes dans un spectre IR est présentée en unité de nombre d'ondes ( $\nu$ ), qui est l'inverse du centimètre ( $\text{cm}^{-1}$ ) ; elle est proportionnelle à l'énergie de vibration (Silverstein et *al.*, 1998).

#### **3.6.2.3- Instrumentation**

Le spectrophotomètre IR moderne à double faisceaux se compose de cinq parties principales : la source de radiations, le compartiment à échantillon, le photomètre, le diffracteur (monochromateur) et le détecteur (thermocouple).

#### **3.6.2.4- Application analytique**

La principale application des spectres d'absorption IR est l'analyse fonctionnelle et la recherche des différents groupements constituant une molécule. Pour les petites molécules renfermant peu de liaisons, les spectres d'absorption sont spécifiques de chacun des groupements d'atomes ; pour des molécules plus complexes, les pics peuvent se recouvrir et l'interprétation est plus difficile.

### **3.6.3- La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)**

#### **3.6.3.1- Généralités**

La chromatographie est une méthode physique de séparation, basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre

mobile. Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leur adsorption et désorption successives, sur la phase stationnaire, soit de leur solubilité différente dans chaque phase.

On définit un coefficient de partition  $K$  qui représente le rapport entre la masse de soluté dans la phase stationnaire par unité de volume et la masse de soluté dans la phase mobile par unité de volume.

On peut classer les méthodes chromatographiques selon deux critères :

- Le mode de séparation des solutés : Il va dépendre des phases utilisées et des liaisons qui s'établissent entre les deux phases et les produits à séparer. On distingue alors les chromatographies de partage, d'adsorption, d'échange d'ions et d'exclusion.

- La technique envisagée : Dans ce cas, c'est le matériel utilisé qui sera le signe distinctif, on parlera alors de la chromatographie liquide sur colonne (CLC) à pression normale ou sous pression (chromatographie liquide à haute performance (HPLC)) où la phase mobile est un liquide, de la chromatographie en couche mince (CCM), sur adsorbant ou sur papier et de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) où l'éluant est un gaz.

Un appareil HPLC (figure 3.19) se compose des éléments suivants :

- Des réservoirs de phase mobile, auxquels on rajoute des dégazeurs ou bien des systèmes de dégazage,

- Des dispositifs de pompage ou des pompes multicanaux (pompes ternaires ou quaternaires) extrêmement précises. Ces pompes doivent répondre à des exigences rigoureuses : (1) obtention des pressions allant jusqu'à 420 bars, (2) absence de pulsations, (3) débit compris entre 0,1 ml et 10 ml/min, (4) contrôle du débit meilleur que 0,5 %, (5) résistance à la corrosion quel que soit le solvant,

- Un injecteur à boucle à travers duquel l'échantillon est injecté à l'aide d'une seringue à bout plat.

- Une colonne : Les colonnes utilisées sont en acier inoxydable. La plupart des colonnes ont une longueur de 10 à 30 cm et un diamètre intérieur de 3 à 4,6 mm, remplies avec des particules de la phase stationnaire de 5 à 15  $\mu\text{m}$ . Les matériaux de remplissage les plus couramment employés sont la silice ou l'alumine (chromatographie de partage de phase



normale), les phases greffées C4, C8 ou C18 (chromatographie de partage de phase inversée). Actuellement 75% des analyses se font en utilisant les colonnes en phases greffées.

- Un détecteur,
- Une unité d'acquisition et de traitement des données.

### 3.6.3.2- Principe d'analyse chromatographique

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique d'analyse chromatographique dont le principe est basé sur la répartition du composé à analyser, entre une phase mobile liquide et une phase stationnaire très finement divisée (figure 3.18). Cette méthode analytique doit son impressionnant développement à sa rapidité, sa simplicité, son coût relativement peu élevé et l'ampleur de son domaine d'application en tant qu'une méthode de séparation.

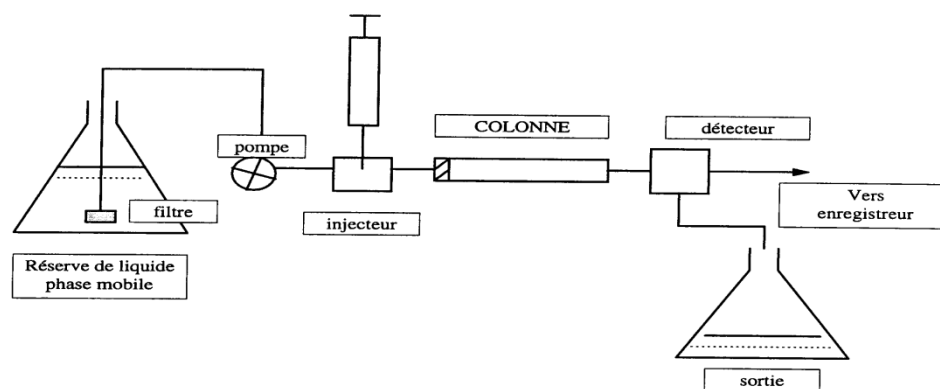


Figure 3.18: Principe de fonctionnement d'un chromatographe HPLC.

### 3.6.3.3- Analyse qualitative

Dans des conditions déterminées, le temps de rétention d'une substance donnée sur une colonne donnée est caractéristique de la substance ; on peut donc, à l'inverse, identifier un composé à partir de son temps (ou de son volume) de rétention.

L'analyse qualitative consiste alors, à identifier les différents composés d'un mélange, en se basant sur leur temps de rétention relatif qui représente le délai séparant le point d'injection au maximum du pic considéré. La résolution d'un système chromatographique est d'autant meilleure que les pics sont fins et séparés. L'identification d'une substance repose sur la

comparaison de son temps de rétention à celui d'un étalon analysé dans des conditions identiques (temps de rétention relatif : tR).

#### **3.6.3.4- Analyse quantitative**

La chromatographie quantitative se base sur la comparaison de l'aire ou de la hauteur du pic de l'échantillon à analyser avec celle d'un ou plusieurs étalons. Si les conditions sont soigneusement contrôlées, ces deux paramètres varient linéairement avec la concentration :

$$C_i = K_i A_i \quad (3.9)$$

Avec :

$C_i$  : concentration du composé  $i$  injecté dans la colonne,

$K_i$  : coefficient de réponse absolu du composé  $i$ ,

$A_i$  : aire du pic d'éluion du composé  $i$ .

Le coefficient  $K_i$  dépend du réglage du chromatographe, ce n'est pas un paramètre intrinsèque du composé.

L'aire du pic est indépendante des effets d'élargissement, c'est pourquoi, de ce point de vue, l'aire est un paramètre analytique plus satisfaisant que la hauteur du pic. Par contre, la hauteur du pic se mesure plus facilement et, pour les pics étroits, sa détermination est plus exacte.

Les appareils modernes de chromatographie sont équipés d'intégrateurs électroniques qui fournissent des mesures précises des aires et des hauteurs relatives des pics.

##### **3.6.3.4.1- Analyse quantitative par étalonnage externe**

La méthode la plus directe d'analyse quantitative par HPLC, consiste à préparer une série de solutions étalons dont la composition est proche de la solution inconnue. A partir des chromatogrammes des solutions étalons, on établit un graphique des aires des pics ou de leurs hauteurs en fonction de la concentration. La fonction ainsi obtenue doit être une droite qui passe par l'origine ; les analyses sont basées sur ce graphique.

La source d'erreur la plus importante, propre à cette méthode d'étalonnage, est généralement liée à l'incertitude sur le volume d'échantillon ; il arrive aussi que la vitesse d'injection y

contribue aussi. Les erreurs relatives sur le volume de l'échantillon peuvent être réduites à environ 1 ou 2% à l'aide d'une vanne à boucle d'échantillonnage.

#### **3.6.3.4.2- Analyse quantitative par étalonnage interne**

La meilleure précision en chromatographie quantitative s'obtient en utilisant des étalons internes, car on minimise ainsi les incertitudes introduites par l'injection de l'échantillon, la vitesse d'écoulement et les variations d'état de la colonne.

Dans cette méthode, une quantité soigneusement mesurée d'un étalon interne est introduite dans chaque échantillon ; le rapport de l'aire (ou la hauteur) du pic de la substance à analyser à l'aire (ou la hauteur) du pic d'étalon interne constitue le paramètre analytique. Pour que cette méthode fournisse de bons résultats, il faut que le pic de l'étalon interne soit bien séparé des pics de tous les autres constituants présents dans l'échantillon, mais il doit être proche du pic de la substance à analyser. L'utilisation d'un étalon interne bien adapté peut conduire à des précisions relatives de 0,5 à 1%.

#### **3.6.3.5- Analyse du colorant par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)**

L'analyse par HPLC du colorant azoïque (rouge solophényle 3 BL) et la contribution à l'identification de certains produits intermédiaires formés au cours de sa photodégradation, ont été réalisées sur un système chromatographique Perkin-Elmer (figure 3.19), muni d'une pompe fonctionnant en mode isochratique, aspirant la phase mobile à partir d'un flacon joint à l'appareil. La phase mobile circule en continu, elle sort de la pompe vers la colonne chromatographique, ensuite vers le détecteur spectrophotométrique UV-visible, fonctionnant à une seule longueur d'onde (monochromatique). Le détecteur transmet un signal à l'intégrateur, qui sera traduit sous forme d'un chromatogramme. Celui-ci sera imprimé par une imprimante placée en aval de l'intégrateur.

Les prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers, durant le procédé de traitement photocatalytique. Les échantillons (volume égale à 50 µl) sont injectés à l'aide d'une seringue au travers d'un septum en élastomère, dans un petit volume tubulaire appelé

boucle, en position "load". En position "injection", l'échantillon, gardé dans la boucle à pression atmosphérique, est inséré dans le flux de phase mobile et analysé par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) sous les conditions opératoires suivantes :

- La phase mobile est constituée d'un mélange eau-acétonitrile 50:50 v/v, elle est distribuée avec un débit de 1 ml/min.
- La colonne est en phase inversée (Nucléosil C18, 100 mm\*4.6 mm).
- La détection est effectuée à 531 nm pour le suivi de la dégradation du colorant et à 220 nm pour la tentative de détection des produits intermédiaires formés au cours de la dégradation photocatalytique du colorant azoïque.
- L'ensemble du système est piloté par un ordinateur utilisant un système d'intégrateur.

Le contrôle de la dégradation photocatalytique a été réalisé en effectuant une analyse quantitative du polluant, c'est-à-dire en suivant l'évolution du pic correspondant au rouge solophényle 3 BL au cours du phénomène de la photodégradation, à la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant dans le visible.

L'analyse qualitative des produits intermédiaires a été réalisée par comparaison des temps de rétention  $t_R$  de nos échantillons prélevés avec ceux des étalons mis à notre disposition (dans les mêmes conditions opératoires) et dont nous avons suspecté la présence dans le produit de dégradation du colorant.



**Figure 3.19 : Chromatographe "HPLC" de type Perkin Elmer.**

### 3.7- Préparation des supports de TiO<sub>2</sub>

Dans le souci de remédier au problème de la filtration de la poudre de semiconducteur, pour une éventuelle projection du processus photocatalytique du colorant azoïque, à l'échelle industrielle, nous avons pensé dans ce qui suit, à procéder à la réalisation d'une fixation de la poudre de TiO<sub>2</sub> sur la paroi interne du réacteur photocatalytique. Cette fixation permettra une comparaison des performances d'un lit fixe de semi-conducteur à ceux d'un fonctionnement en mode slurry.

Le lit fixe a été préparé selon trois modes de fixation, en l'occurrence, la méthode de Sol-gel, la méthode Dip-Coating et la fixation sur papier dit "papier Ahlstrom".

#### 3.7.1. Méthode de Sol-gel

Le mode de préparation utilisé, dans le recouvrement de la paroi interne du réacteur photocatalytique à double enveloppe (réacteur en batch), est inspiré de l'étude réalisée par Zahraa *et al.*, 1999, ainsi que des études effectuées auparavant (Brinker and Scherer, 1990 ; Kato, 1993 ; Fernandez *et al.*, 1995 ; Bideau *et al.*, 1995). Ce mode de préparation est décrit par le protocole suivant :

➤ **Composition du gel** : le précurseur utilisé est le tétraisopropoxyde de titane (TTIP ou Ti-(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>), fabriqué par Sigma-Aldrich. L'éthanol utilisé est de l'éthanol absolu, l'eau est de l'eau déminéralisée. Le mélange formé par ces trois réactifs doit obéir aux équations suivantes :

$$\frac{\text{nombre de moles de H}_2\text{O}}{\text{nombre de moles de TTIP}} = 10, \quad \frac{\text{eq TiO}_2}{\text{EtOH}} = 5.31 \% \quad \text{et} \quad \frac{\text{nombre de moles de HNO}_3}{\text{nombre de moles de TTIP}} = 0.3$$

(pH = 3)                      (3.10)

Le précurseur contient 1 atome de Ti par molécule : 1 équivalent gramme de TiO<sub>2</sub> = 1 mole de TTIP.

Le gel formé par cette méthode se présente sous forme épaisse et opaque. Le volume d'éthanol sera ensuite divisé en parties égales, chacune est acidifiée avec la moitié de la quantité d'acide nitrique (pH = 3). La totalité du TTIP est dissoute dans l'un des volumes

acidifiés et dans l'autre, la totalité de l'eau. Le mélange EtOH/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O est ajouté goutte à goutte au mélange EtOH/HNO<sub>3</sub>/TTIP, qui est soumis à une agitation vigoureuse. A la fin de l'addition, on poursuit l'agitation 10 minutes puis on laisse reposer une demi-heure afin d'obtenir une densification partielle du gel. Ce dernier, encore fluide, est ensuite versé en film mince sur la paroi interne du bécher à double enveloppe, préalablement dégraissée à l'alcool. La répartition du film de gel est assurée par des mouvements de rotation assez lents du bécher afin de répandre le gel sur toute la paroi latérale interne et la base interne du réacteur photocatalytique. Une fois le gel bien réparti et une certaine adhésion du gel sur la paroi du réacteur acquise (au bout environ de 30 minutes), le bécher est légèrement incliné, tout en gardant le mouvement circulaire, et le trop-plein est égoutté. L'ensemble est placé sur une surface horizontale afin d'avoir une épaisseur de dépôt uniforme. On laisse alors le gel se densifier pendant 24 heures sur la paroi du réacteur photocatalytique. L'opération se déroule sous hotte pour éviter l'inhalation des poussières issues de cette densification.

A l'issue de la période de densification du gel, le réacteur est placé dans un four tubulaire, réglé à une température de 450 °C. Après calcination, le semi-conducteur supporté est soumis à un rinçage rapide à l'eau distillée, afin d'éliminer les parties non adhérentes du dépôt. Cette opération est répétée plusieurs fois (6 fois), afin d'obtenir une couche plus ou moins uniforme, car après calcination et rinçage à l'eau distillée, une bonne partie de semi-conducteur est perdue avec l'eau de rinçage.

### 3.7.2- Papier Ahlstrom

Ce type de support représente un papier supportant une couche de TiO<sub>2</sub> (PC 500), produit par la firme Ahlstrom, spécialisée dans la fabrication de papiers spéciaux, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Taux de recouvrement : 18 g/m<sup>2</sup>
- Surface spécifique : 350 m<sup>2</sup>/ g
- Composition : 2 g/m<sup>2</sup> de Zéolite + 2000 g/m<sup>2</sup> de liant + 20 g/m<sup>2</sup> de SiO<sub>2</sub>.

Un morceau de papier Ahlstrom a été découpé de manière à couvrir la superficie latérale interne du bécher à double enveloppe, jusqu'à une hauteur correspondante au niveau de la

solution aqueuse du colorant à dégrader. Pour cela, les dimensions suivantes ont été respectées : Longueur = 16 cm, Largeur = 9.5 cm.

Soit une superficie égale à  $S = 152 \text{ cm}^2$ , ce qui correspond à une masse de recouvrement de 273.6 mg de  $\text{TiO}_2$ , d'où un rapport masse de  $\text{TiO}_2$ /masse initiale du colorant, proche à celui obtenu dans le cas du procédé en présence d'une suspension de  $\text{TiO}_2$  (0.27 et 0.20, respectivement).

Le réacteur photocatalytique contenant le morceau de papier, déposé sur la paroi interne, reçoit 200 ml de la solution aqueuse du rouge solophényle 3 BL. L'irradiation de cette solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire d'une lampe UV (HPK 125).

### **3.7.3- Méthode Sol-gel Dip-coating**

Dans ce cas, l'étude a été menée dans le réacteur à double enveloppe, dans le quel nous avons introduit une plaque de verre de dimensions 10 cm \* 5 cm, supportant un film de catalyseur. Cette plaque a été maintenue au centre du réacteur, suspendue à un fil, de manière à ce qu'une de ses deux faces soit irradiée par la lampe UV. Cette plaque de verre, importée d'un laboratoire de physique (Boukrouh et *al.*, 2007) a été préparée suivant la méthode Dip-coating (Ying et *al.*, 2001).

La méthode Sol-gel est basée sur l'hydrolyse des sols d'alcoxydes de métaux dont les produits finaux sont des oxydes métalliques. Les nanoparticules peuvent être élaborées, respectivement, par l'hydrolyse des alcoxydes de titane dans les conditions contrôlées (Robert et *al.*, 1999).

Diverses études ont abouti à la fixation de particules de  $\text{TiO}_2$  sur des supports tels que l'acier inoxydable (Stafford et *al.*, 1993), du quartz (Lichtin et *al.*, 1994), du pyrex (Larson et *al.*, 1995), du papier (Matsubara et *al.*, 1995), des fibres de verre (Goswami et *al.*, 1997), du monolith (Hall et *al.*, 1998) et du clothes (Shifu et *al.*, 1998). L'inconvénient principal de ces méthodes est la diminution de la surface spécifique de la particule de  $\text{TiO}_2$  (Fu et *al.*, 1996, Sopyan et *al.*, 1996).

## 3.8- Optimisation de la photodégradation du colorant par méthode du plan factoriel complet à deux niveaux

### 3.8.1-Généralités

Une étude portant sur la recherche de facteurs influents sur un phénomène de dégradation donné, nécessite une stratégie logique telle que l'établissement des plans factoriels, entre autres le plan factoriel complet à deux niveaux (plan  $2^k$ ). Ce plan permet de répondre de façon optimale aux questions suivantes :

- ✚ Quels facteurs ont une influence sur le phénomène étudié ?
- ✚ Si influence existe, que vaut -elle ?
- ✚ Ya-t-il des interactions entre facteurs et comment jouent-elles ?

### 3.8.2- Construction d'une matrice factorielle complète à deux niveaux

Pour un nombre quelconque de facteurs  $k$ , la matrice factorielle complète est obtenue en formant toutes les combinaisons des niveaux  $-1$  et  $+1$ , pour chaque facteur. Le nombre total d'expériences  $N$  est  $2^k$  (d'où le nom de plan  $2^k$  donné à cette famille de plans expérimentaux), ce type de matrice d'expériences est très facile à mettre en œuvre graphiquement, une telle matrice peut être représentée par les sommets d'un cube ou d'un hyper cube à  $k$  dimensions. Si  $k$  est le nombre de facteurs étudiés, chaque face étant un plan  $x_i = +1$  ou  $x_i = -1$ .

Le nombre d'expériences et le nombre d'effets qui peuvent être calculés augmentent très rapidement avec le nombre  $k$  (nombre de facteurs = 4, 8, ..., 256 pour  $k = 2, 3, \dots, 8$  facteurs (respectivement)).

Pour  $k$  facteurs, la matrice des essais comporte  $k$  colonnes et  $2^k$  lignes (tableau 3.3), elle se construit simplement :

- Colonne du 1<sup>ier</sup> facteur : alternance de  $-1$  et  $+1$
- Colonne du 2<sup>eme</sup> facteur : alternance de  $-1$  et  $+1$  de 2 en 2
- Colonne du 3<sup>eme</sup> facteur : alternance de  $-1$  et  $+1$  de 4 en 4
- Colonne du 4<sup>eme</sup> facteur : alternance de  $-1$  et  $+1$  de 8 en 8



Le domaine d'étude peut être représenté dans l'espace des facteurs à k dimensions, lorsque k=2 nous obtenons un carré, les points expérimentaux sont situés aux quatre carrés et lorsque k=3 nous obtenons un cube.

**Tableau 3.3 : Domaine expérimental (k = 2).**

Essais	A	B
<b>Essai 1</b>	-1	-1
<b>Essai 2</b>	+1	-1
<b>Essai 3</b>	-1	+1
<b>Essai 4</b>	+1	+1

### 3.8.3- Estimation des effets

Les plans factoriels complets à deux niveaux (minimum (-1) et maximum (+1)) sont les plus simples, ils sont aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Ces plans permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs, leurs interactions 2 à 2, 3 à 3, etc., jusqu'à l'interaction générale entre k facteurs.

Ces différents effets sont notés respectivement  $B_0, B_i, B_{ij}, B_{12...K}$  et leur estimateurs  $b_0, b_i, b_j, b_{12...k}$  et sont calculés à partir des équations suivantes :

- Effet moyen :  $b_0 = \sum_{j=1}^{j=N} Y(j) / N$  où N = nombre d'expériences (3.11)

- Effets principaux :  $b_i = \sum_{j=1}^{j=N} (X(ij) * Y(j)) / (N/2)$  (3.12)

- Effets d'interaction binaire :  $b_{ii'} = (\sum_{j=1}^{j=N} X(ij) * X(i'j) * Y(j)) / (N/2)$  (3.13)

- Effet d'interaction ternaire :  $b_{ii'i''} = (\sum_{j=1}^{j=N} X(ij) * X(i'j) * X(i''j) * Y(j)) / (N/2)$  (3.14)

Généralement, pour traduire la variation des réponses expérimentales étudiées dans un plan factoriel  $2^k$ , Les diverses variables X(i) sont corrélées à la réponse Y selon le modèle mathématique suivant :

$$Y \text{ (réponse)} = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{i' } X_i X_{i'} + \sum b_{i' i'' } X_i X_{i'} X_{i''} \quad (3.15)$$

Où Y : réponse expérimentale,

X<sub>i</sub> : variable correspondante au facteur i.

Avec : i = 1, ..... k (nombre de facteurs)  
i' = 1, .....k (i ≠ i')  
i'' = 1, .....k (i ≠ i' ≠ i'')  
j = 1, ..... ..N (nombre d'expériences)

# Résultats et Discussions

## 4-Résultats et discussion

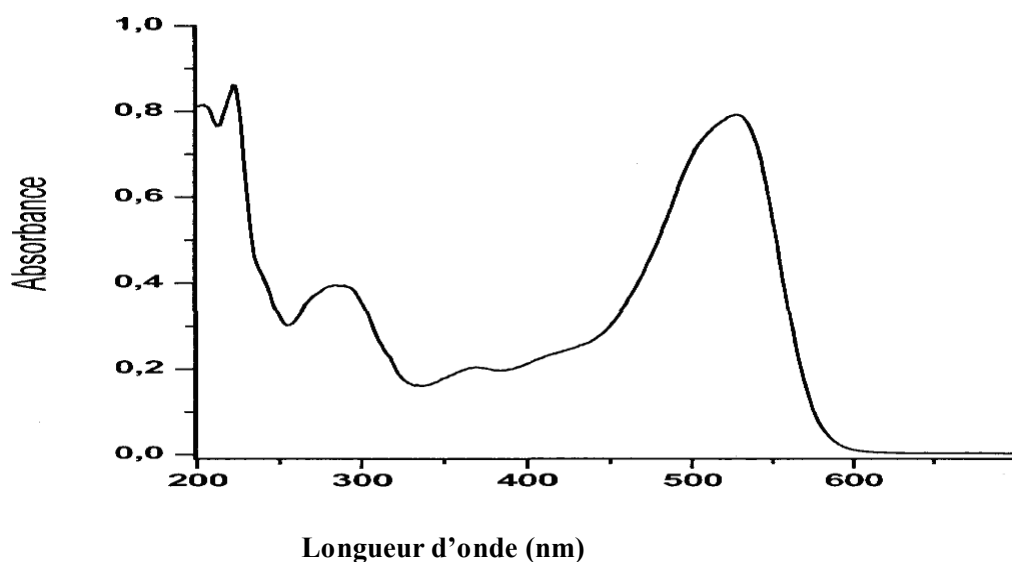
### 4.1- Contribution à l'établissement de la structure chimique du colorant

Ce paragraphe nous permet de confirmer la structure chimique de la molécule du colorant azoïque, le Rouge Solophényle 3 BL, trouvée dans la littérature et présentée au chapitre Matériel et Méthodes (figure 3.1). Pour cela, nous avons fait appel à certaines méthodes spectroscopiques, en l'occurrence : la spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie Infrarouge.

#### 4.1.1-Spectrophotométrie UV-Visible

Pour une solution aqueuse du Rouge Solophényle 3 BL, à un pH normal (pH = 6.82), le spectre d'absorption de ce colorant dans la région UV-Visible est représenté par la figure (4.1), qui consiste en plusieurs bandes d'absorption : deux bandes d'absorption dans la région ultraviolette, correspondantes à un maximum de 220 nm, relatif au benzène, et à un maximum de 280 nm, relatif au naphthalène ; ces deux bandes interprètent la transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$ , se déroulant au sein de la molécule du rouge solophényle 3 BL. Deux autres bandes d'absorption sont rajoutées aux précédentes, dans la région du visible et qui correspondent au maximum d'absorption à une longueur d'onde égale à 380 nm, relative à la transition électronique  $n \rightarrow \pi^*$  et à un maximum d'absorption à une longueur d'onde égale à 531 nm, correspondante à l'existence de groupes chromophores contenant les liaisons azoïques (-N=N-).

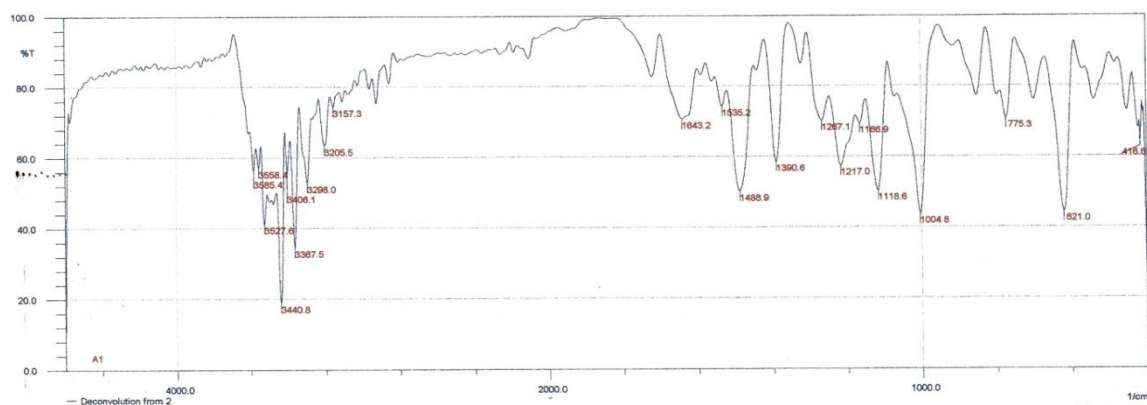
**N.B.** : L'existence de différentes transitions au sein de la molécule du colorant azoïque utilisé dans notre étude, nous a poussé à opter pour la méthode de spectroscopie UV-visible, afin de pouvoir suivre l'évolution de la concentration résiduelle du colorant azoïque dans toutes les expériences qui vont suivre. Pour cela, une étude préalable (Annexe) a porté sur la détermination de la droite d'étalonnage reliant les variations de l'absorbance, pour la transition  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda = 531$  nm) et la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda = 220$  nm), en fonction des différentes concentrations du colorant dans l'eau.



**Figure 4.1 : Spectre d'absorption UV-visible du Rouge Solophényle 3BL dans l'eau**  
( $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ , chemin optique ( $l = 1 \text{ cm}$ )).

#### 4.1.2- Spectroscopie Infrarouge

Un échantillon de la solution aqueuse du Rouge Solophényle 3 BL est soumis à l'analyse spectrophotométrique Infrarouge. Le spectre Infrarouge obtenu est représenté par la figure (4.2) et montre la présence de plusieurs bandes d'absorption. L'exploration de ce spectre infrarouge nous a permis de confirmer et d'éliminer la possibilité de présence de certains liaisons et atomes, comme cela est résumé dans le tableau (4.1).



**Figure 4.2 : Spectre Infrarouge du Rouge Solophényle 3 BL.**

**Tableau 4.1 : Bandes d'absorption Infrarouge du Rouge Solophényle 3 BL.**

Lecture sur le spectre en fonction du nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Résultat
Présence de bandes de 9 pics : 3585,4 -3157,3	Possibilité de présence de liaisons : C-H ; O-H ; N-H
Bande de 2 pics : 1643,2-1535,2	Possibilité de présence de liaisons : C=C ; C=O ; C=N ; N=O
Bande de 6 pics : 1390,6 -1004,8	Possibilité de présence de liaisons : C-C ; C-O ; C-N
Présence d'une forte bande: 1267,1-1004,8	Possibilité de présence d'une fonction alcool (-OH)
Présence du pic : 1643,2	Possibilité de présence d'un groupe carbonyle -C=O
Absence de pics dans : 2300-2000	Elimination de présence de triples liaisons : C≡C ; C≡N
Absence de pics dans : * 2962-2840 * 2926-2853 * 1385-1365	Elimination de présence de groupes méthyles Elimination de présence de groupes méthylènes Elimination de présence de groupes isopropyle et tert-butyle

#### 4.2- Faisabilité d'une décoloration photocatalytique du colorant

Afin de vérifier l'efficacité du processus photocatalytique dans la dégradation de ce type de polluant, une série d'expériences a été réalisée, dans le photoréacteur en batch (dispositif expérimental 1), suivant le protocole expérimental décrit dans le chapitre précédent.

Dans la majorité des études effectuées dans le domaine de la photocatalyse (Pruden et Ollis, 1983 ; Ollis et *al.*, 1985), la vérification de l'effet de chacune des composantes du système photocatalytique, soit l'effet du semi-conducteur seul en absence de la lumière, soit celui de la lumière seule en absence du semi-conducteur, est préalable à l'étude du processus

photocatalytique. Le premier effet exprime le phénomène d'adsorption du polluant sur les particules du semi-conducteur utilisé, tandis que le second représente le phénomène de la photolyse des polluants.

#### 4.2.1- Adsorption du Rouge Solophényle 3 BL sur les particules de TiO<sub>2</sub>

D'une manière générale, les diverses études entreprises en photocatalyse, ont conclu que l'adsorption des colorants sur les semi-conducteurs est négligeable. En effet, Karkmaz et *al.* (2004) ont trouvé que l'adsorption de l'amarante sur le TiO<sub>2</sub> n'est pas très importante, du fait qu'ils ont obtenu un taux d'adsorption de 0.6 % sur une surface maximale de recouvrement du dioxyde de titane, équivalente à 5 molécules/nm, soit une capacité de rétention (Q) inférieure à 0.03 molécules/nm. Tandis que, plusieurs études réalisées sur l'adsorption à la surface des particules de TiO<sub>2</sub> de type Dégussa P25, ont déduit que l'interaction entre les molécules des colorants étudiés et la surface de ce semi-conducteur était très significative. Bauer et *al.*, 1999, ont identifié à partir de leur étude, les liaisons qui peuvent se former entre les molécules d'un colorant azoïque sulfoné (Acide Orange 7) et les molécules superficielles du semi-conducteur, en utilisant la spectroscopie FT-IR et en représentant pour conclusion les isothermes d'adsorption correspondantes. Ces auteurs ont constaté que, le complexe AO7-TiO<sub>2</sub> formé, révèle une forme hydrazone du colorant (H-tautomère) (figure 4.3). L'interaction entre ce colorant et la surface du semi-conducteur est forte et elle résulte d'une réaction acido-basique (de Lewis), qui conduit à la formation d'un complexe sphérique convergent "inner-sphere complex"

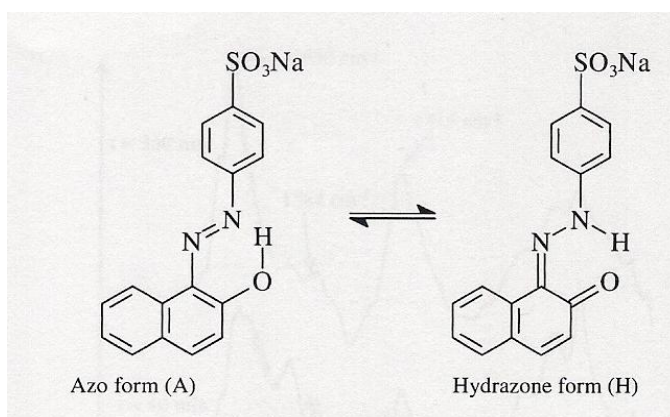
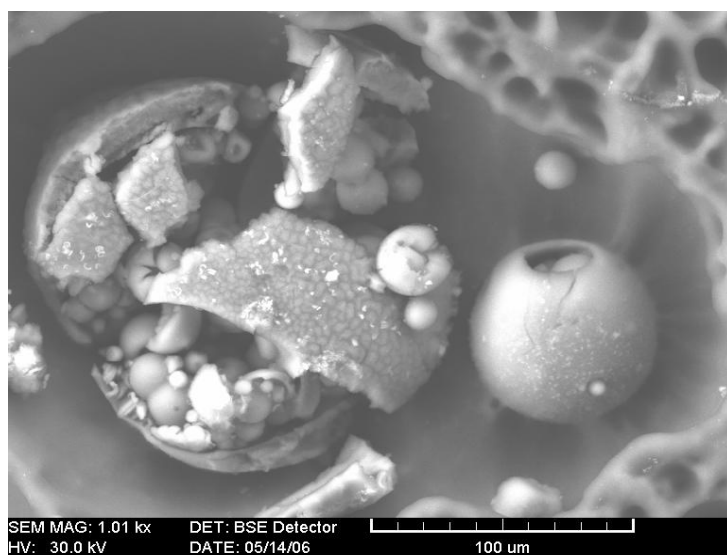


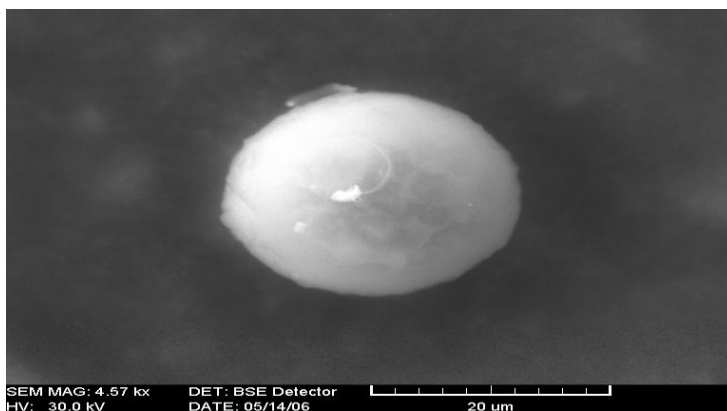
Figure 4.3 : Forme hydrazone du colorant Acide Orange 7 (H-tautomère).

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption du colorant sur la poudre de  $\text{TiO}_2$  (type Sigma), en milieu aqueux, et pour vérifier la dimension du grain des deux entités mises en contact, des images des grains de chacun des deux composés chimiques (le Rouge Solophényle et le  $\text{TiO}_2$ ) ont été prises sous microscope électronique, en utilisant la technique de la microscopie électronique MEB (figures 4.4 et 4.5), afin de comparer la porosité des deux grains et leurs dimensions.

a)

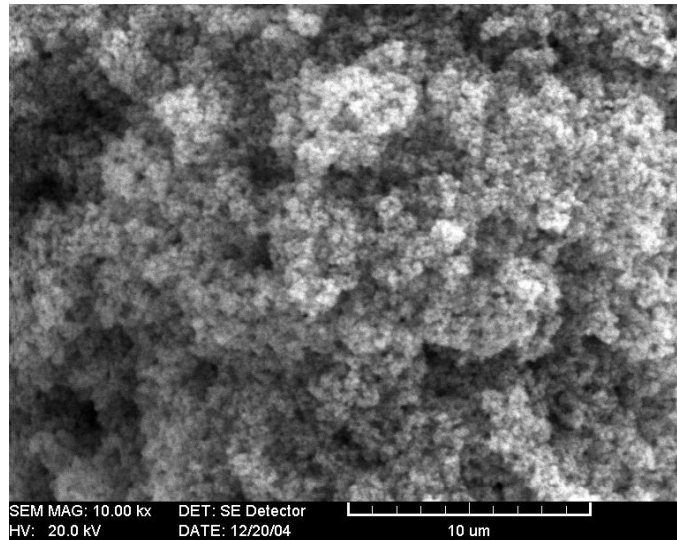


b)



**Figure 4.4 : Aspect microscopique d'une poudre (a) et d'un grain (b) du colorant Rouge Solophényle 3 BL sous microscope électronique (MEB).**





**Figure 4.5 : Image microscopique (MEB) de la poudre de TiO<sub>2</sub> "Sigma ".**

Le diamètre approximatif du grain du colorant (rouge solophényle 3 BL) est de 25  $\mu\text{m}$  (figure 4.4 (b)), tandis que la porosité interne du semi-conducteur est de l'ordre de 0.1  $\mu\text{m}$  (figure 4.5). Ces résultats montrent que l'adsorption des grains du colorant sur la surface interne des pores du TiO<sub>2</sub> est impossible sauf si le grain subira une fragmentation en des particules plus fines, suite à la dissolution du colorant dans l'eau.

Des essais d'adsorption ont été réalisés sur une durée de deux heures, dans le même système expérimental décrit pour la photocatalyse (dispositif expérimental 1), en omettant la lampe UV. Sous des conditions de température et de pH initial constantes pour toutes les expériences ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ ), le suivi de l'évolution de l'absorbance, relative à la longueur d'onde de 531 nm, des échantillons prélevés à des intervalles de temps réguliers, révèle une légère diminution au cours du temps de contact du colorant et de la poudre du semi-conducteur (figure 4.6 (a), (b)).

#### **4.2.2- Photolyse du Rouge solophényle 3 BL**

Etant donné que la lumière représente une composante fondamentale du système photocatalytique, un essai de photolyse est réalisé dans le but de vérifier la contribution de ce phénomène dans le processus photocatalytique.

Dans le réacteur à double enveloppe (dispositif expérimental 1), placé sur une plaque à agitation magnétique, dans une chambre noire, une solution aqueuse du colorant azoïque est irradiée à partir d'une lampe UV, en absence des particules de  $\text{TiO}_2$  (type Sigma). L'effet photolytique est vérifié dans le cas des deux lampes : lampe Wood (lampe 1) et lampe HPK 125 (lampe 2).

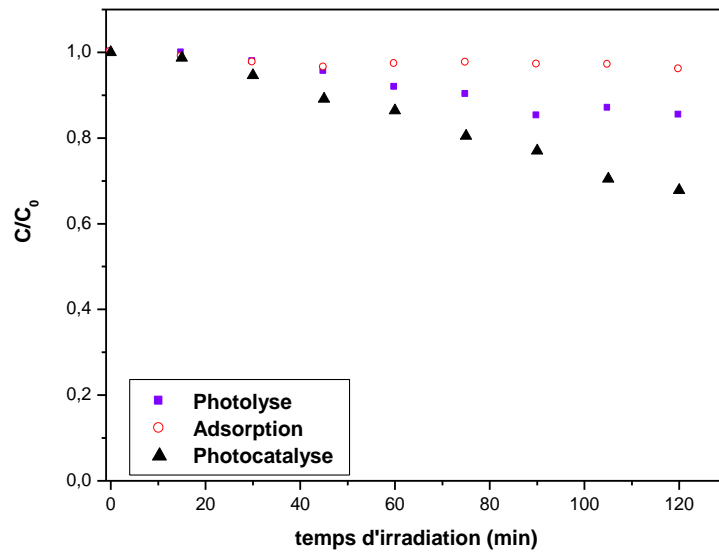
Le résultat obtenu dans les deux cas est illustré sur la figure (4.6 (a), (b)), il montre une diminution de la concentration résiduelle du colorant azoïque, relativement plus importante que celle obtenue dans le processus d'adsorption sur les particules de  $\text{TiO}_2$ . Cependant, la lampe 2 montre une photolyse meilleure que celle causée par la lampe 1 ; en effet, au bout de 60 minutes d'irradiation, le taux de décoloration réalisé en présence de la lampe 2 atteint 62.6 %, alors qu'il y est négligeable, dans le cas de la lampe 1. Cependant, 14.7 % de décoloration sont atteints, en prolongeant le temps, à deux heures d'irradiation à partir de la lampe 1.

La littérature expose plusieurs travaux concernant ce phénomène de photolyse (Guittonneau et *al.*, 1988) , réalisés préalablement à l'étude photocatalytique (Shiraishi et *al.*, 1999).

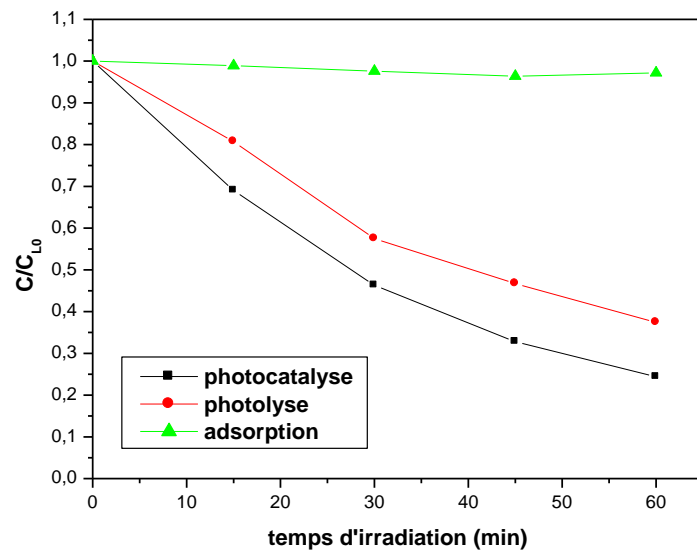
#### **4.2.3- Dégradation photocatalytique**

Afin de confirmer la faisabilité d'une dégradation photocatalytique de la solution du colorant direct (Rouge Solophényle 3 BL), des expériences ont été réalisées en présence de la lumière UV et des particules de  $\text{TiO}_2$  (type Sigma) (figure 4.6 (a) et (b)). En effet, l'addition d'une certaine quantité de  $\text{TiO}_2$  (1 g/L) favorise sensiblement l'élimination du colorant azoïque, particulièrement dans le cas de la lampe 2 où le taux de décoloration a atteint 75.6 % (figure 4.6 (b)), au bout de 60 minutes d'irradiation, contre 13.6 % dans le cas de la lampe 1. Néanmoins, en prolongeant le temps d'irradiation jusqu'à 2 heures, le taux de décoloration photocatalytique atteint 32.2 % (figure 4.6 (a)).

a)



b)



**Figure 4.6: Evolution temporelle de la concentration résiduelle normalisée du Rouge Solophényle 3 BL, en présence des deux différentes lampes UV.**

**(Lampe 1 (a) ( $C_0 = 100$  mg/L), lampe 2 (b) ( $C_0 = 100$  mg/L),  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ ,  $C_{\text{TiO}_2(\text{Sigma})} = 1$  g/L, en présence d'air, par contact direct de la surface du liquide avec l'atmosphère).**

### **4.3-Influence des paramètres expérimentaux sur l'efficacité du procédé photocatalytique**

Vu la complexité du mécanisme réactionnel du processus photocatalytique, explicité dans la partie recherche bibliographique, la dégradation des composés dépend d'un certain nombre de paramètres : la nature du semi-conducteur et sa concentration dans la solution, la concentration dans le milieu des donneurs et accepteurs d'électrons (en particulier la concentration en oxygène dissous et oxydants), l'intensité du rayonnement UV, le pH initial de la solution, et la température.

Comme il a été constaté dans le paragraphe précédent (figure 4.6 (a),(b)), le procédé photocatalytique favorise, dans le cas des deux lampes, la décoloration de la solution colorée, d'où la dégradation du colorant azoïque.

Le but de ce paragraphe, consacré à l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux, est la détermination des conditions optimales d'élimination de ce type de polluant par photocatalyse, en présence de TiO<sub>2</sub> (type Sigma) comme semi-conducteur et la lampe 1 (lampe Wood) comme source d'irradiation. En effet, nous pensons qu'étant donné que la cinétique de décoloration est plus lente avec la lampe 1, cela permettra une meilleure visualisation de l'effet des paramètres opérationnels.

Nous avons réalisé des séries d'expériences sur le colorant azoïque défini par le Rouge Solophényle 3 BL et qui, à notre connaissance n'a pas fait l'objet de plusieurs travaux, à part ceux entrepris par Habibi et *al.* (2005); (2006) ; (2007) et l'étude réalisée par Mahmoodi et *al.*, (2005).

Des investigations se sont portées sur les principaux paramètres expérimentaux à savoir : la nature et la concentration du semi-conducteur, le pH initial de la solution aqueuse du colorant, la température du mélange réactionnel, la concentration d'oxygène dissous, l'intensité lumineuse émise, l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la suspension à irradier et enfin la concentration initiale du polluant.

### 4.3.1- Effet de la nature du semi-conducteur

Les semi-conducteurs les plus utilisés dans le domaine de la photocatalyse sont le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) (Gouvêa et *al.*, 2000). La réactivité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  dépend directement de la forme cristalline qu'il présente. Pour élucider cet effet, nous avons réalisé deux essais de dégradation photocatalytique en présence de deux types de  $\text{TiO}_2$ :

**-Le  $\text{TiO}_2$  Degussa P25** : Il représente le photocatalyseur industriel le plus répandu, il est produit et commercialisé par la société Degussa - Deutsche Gesellschaft, Allemagne (nom commercial : Degussa P25). C'est un produit cristallin en dioxyde de titane contenant ~ 80% de la phase anatase et ~ 20% de la phase rutile.

**-Le  $\text{TiO}_2$  Sigma** : C'est le photocatalyseur utilisé dans notre étude (majorité anatase), il est produit par la firme Sigma, dont les caractéristiques sont données par le fournisseur : pureté minimum = 99 %, masse molaire = 79.9, densité = 3.9.

Pour pouvoir interpréter le comportement de chacun des deux semi-conducteurs, il convient d'identifier chacune des deux poudres, en déterminant ses caractéristiques physiques et cristallines. Cette identification a été réalisée en faisant appel à la méthode de diffraction aux rayons X, suivie par une lecture microscopique électronique à balayage (MEB).

#### 4.3.1.1- Détermination des caractéristiques du semi-conducteur

Les deux poudres de  $\text{TiO}_2$  sont soumises à une analyse par spectroscopie aux rayons X (figures 4.7 et 4.8). Cette analyse, effectuée sur un appareil de type *Emeraux J-P*, a permis la détermination du diamètre des pores de ces deux semi-conducteurs, par application de l'équation de Debye-Scherrer (Senthilkumaar et *al.*, 2005) :

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.1)$$

Avec : K : un coefficient constant ( $K = 0.9$ )

$\lambda$  : longueur d'onde de diffraction X ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ )

B : mi-largeur du pic à hauteur maximale appelé FWHM ( $B = 0.153^\circ$ )

$\theta$  : angle de diffraction ( $\theta = 12.658^\circ$ ).

La surface spécifique de la particule de TiO<sub>2</sub> est obtenue par application de l'équation :

$$S = \frac{6.}{\rho.L} \quad (4.2)$$

Avec S = surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)

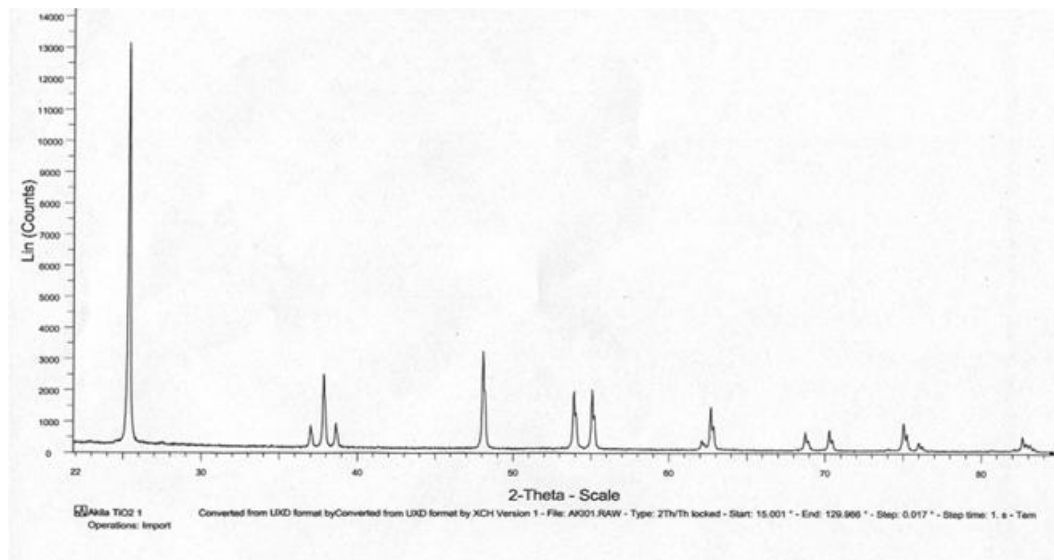
L = dimension moyenne du cristallite déterminée par l'équation (4.1) (m)

ρ = densité du TiO<sub>2</sub> (3.9 .10<sup>6</sup> g/m<sup>3</sup>).

Les résultats obtenus à partir des équations (4.1) et (4.2), dans le cas du TiO<sub>2</sub> sigma, sont résumés dans le tableau (4.2). Les données caractérisant le TiO<sub>2</sub> Degussa P25 sont extraites de l'étude publiée par Yang et *al.*, (2005).

**Tableau 4.2 : Paramètres physiques des deux poudres de TiO<sub>2</sub>.**

Semi-conducteur	dimension cristallite (nm)	du surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
TiO <sub>2</sub> Sigma	50	30.77	3.9
TiO <sub>2</sub> Degussa P25	30	55	3.8



**Figure 4.7 : Spectre de diffraction aux rayons X du TiO<sub>2</sub> "Sigma".**

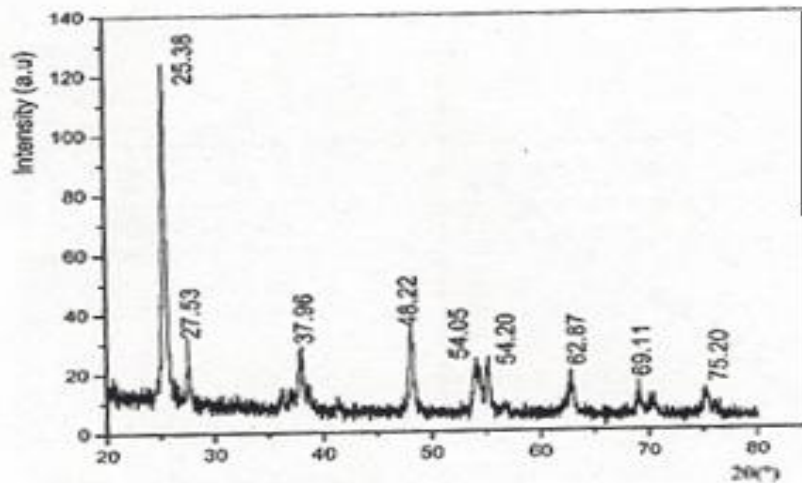


Figure 4.8 : Spectre de diffraction aux rayons X du TiO<sub>2</sub> "Degussa P25".

#### 4.3.1.2- Dégradation photocatalytique du Rouge Solophényle en présence des deux types de semi-conducteur

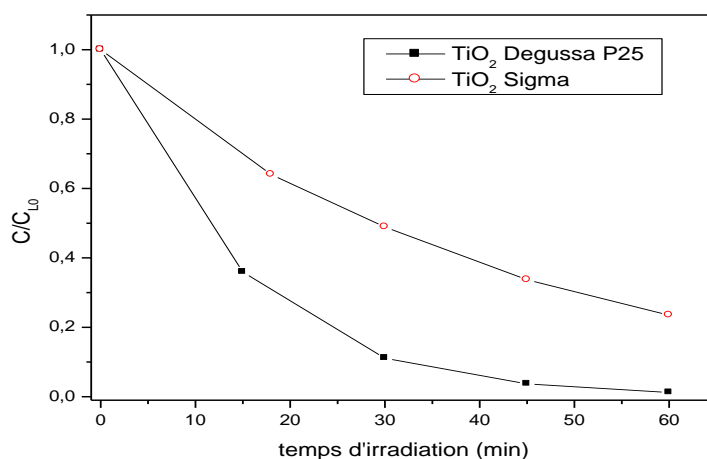
Les deux essais photocatalytiques relatifs au TiO<sub>2</sub> Sigma et au TiO<sub>2</sub> Degussa P25, respectivement, sont réalisés, dans chaque cas, dans le bécher à double enveloppe (dispositif expérimental 1), sous des conditions expérimentales identiques.

Une solution de Rouge Solophényle (100 mg/L) est irradiée par la lampe Wood, de type spot (lampe 1), en présence des particules du semi-conducteur, mises en suspension dans de l'eau bidistillée. Le contrôle de la variation temporelle de la concentration résiduelle a été assuré par le suivi de la variation de l'absorbance relative à la longueur d'onde  $\lambda = 531$  nm. Le résultat obtenu pour chaque type de semi-conducteur, est représenté sur la figure (4.9). Cette dernière indique que la réactivité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> P25 est meilleure que celle du TiO<sub>2</sub> Sigma.

Cette différence dans l'activité photocatalytique peut être interprétée en consultant les spectres aux rayons X de chaque poudre (figures 4.7 et 4.8). En effet, la superposition des deux spectres, peut révéler l'absence, dans le cas de TiO<sub>2</sub> sigma, d'un pic dans la zone 27.53 (dont l'interprétation reste un secret professionnel appartenant à la firme Degussa). L'existence de ce pic dans le spectre de TiO<sub>2</sub> Degussa P25, peut être considérée comme une

cause de l'amélioration de l'efficacité de la dégradation photocatalytique en présence de ce type de semiconducteur, en plus de la faible valeur du diamètre de cristallite et de l'importance relative de sa surface spécifique.

D'autres auteurs ont utilisé des poudres de  $\text{TiO}_2$ , autres que celles produites par la firme Degussa. Gonçalves et *al.* (1999) ont suivi la dégradation photocatalytique de quelques colorants en présence d'une lumière issue de différentes lampes à basse et moyenne pressions, et une poudre de  $\text{TiO}_2$  de provenance de la firme Riedel-de-Haen. Dans tous les cas, le temps de décoloration totale était relativement très élevé (15 à 22 heures). Dans le même contexte, Neppolian et *al.* (2002), ont comparé l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 à d'autres semi-conducteurs et ont conclu que l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 est meilleure que celle présentée par les autres semi-conducteurs en l'occurrence :  $\text{TiO}_2$  (Merck),  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{CdS}$ .



**Figure 4.9 : Evolution temporelle de la concentration résiduelle du colorant azoïque (rouge solophényle 3 BL) en présence de deux poudres de  $\text{TiO}_2$ , de différentes origines ( $\text{TiO}_2$  (Sigma) et  $\text{TiO}_2$  P25 (Degussa)). (Lampe 1,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6.80$ ,  $C_0 = 100\text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{TiO}_2} = 1\text{ g/L}$ , en présence d'air, par contact direct de la surface du liquide avec l'atmosphère).**

#### 4.3.2- Effet de la concentration du semi-conducteur

Le dioxyde de titane a été largement étudié, comme photocatalyseur, dans le domaine de la photocatalyse et à des concentrations variables (Jakob et *al.*, 1993).



Dans ce travail, une série d'expériences s'étalant sur une gamme de concentrations de  $\text{TiO}_2$  allant de 0.5 à 4 g/L, a été menée dans le bêcher à double enveloppe (dispositif expérimental 1), sous des conditions opératoires fixées pour une concentration initiale du polluant ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ), une température opératoire ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), un pH initial normal ( $\text{pH} = 6.82$ ) et une vitesse d'agitation magnétique moyenne.

Le résultat obtenu montre que l'augmentation de la concentration de  $\text{TiO}_2$  favorise la décoloration du Rouge Solophényle 3 BL, dans l'intervalle allant de 0.5 à 1 g/L, où l'amélioration de la vitesse de dégradation du colorant est due à l'augmentation des sites actifs pour la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ .

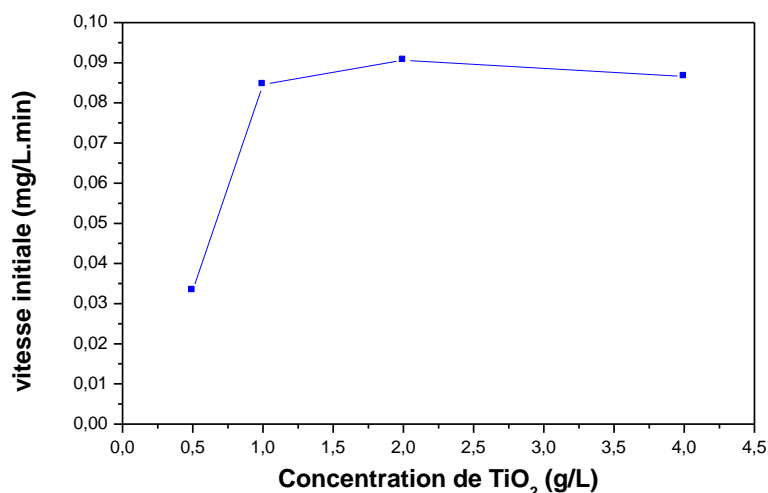
Au delà de 1 g/L, une légère amélioration de la vitesse de décoloration est obtenue et qui atteint son maximum pour une concentration de  $\text{TiO}_2$  égale à 2 g/L, au delà de la quelle, une légère diminution de la vitesse de dégradation est observée. L'approximation de cette variation pourra conclure à un pallier horizontal débutant à partir d'une concentration en  $\text{TiO}_2$  de 1 g/L (figure 4.10).

Certains auteurs (Silva et *al.*, 2006 ; Augugliaro et *al.*, 2002) ont constaté qu'aucune amélioration du taux de dégradation n'est atteinte avec l'augmentation de la quantité de  $\text{TiO}_2$ , au-delà d'une certaine valeur, suite à la saturation des sites actifs due à l'adsorption de la totalité des molécules du colorant sur la surface des particules de  $\text{TiO}_2$ . L'excès en particules de  $\text{TiO}_2$  augmente aussi l'opacité de la suspension, représentant ainsi un obstacle inhibiteur de l'émission du champ lumineux. La même conclusion a été émise par d'autres auteurs (Senthilkumar et *al.*, 2005) expliquant ce comportement comme une conséquence d'une absorption totale de la lumière à la surface du semi-conducteur.

### **Remarques :**

- 1- Pour des raisons économiques et vu que la différence entre les vitesses initiales obtenues dans les cas où la concentration en  $\text{TiO}_2$  est, respectivement, 1 g/L et 2 g/L, n'est pas très significative (figure 4.10), notre choix est porté sur l'utilisation de la concentration en  $\text{TiO}_2$  égale à 1 g/L.

- 2- La vitesse initiale  $r_0$  est la pente de la tangente à la courbe (variations de la concentration résiduelle du polluant en fonction du temps d'irradiation) à  $t = 0$  minutes, elle est déterminée suivant l'équation :  $r_0 = dC/dt$  à  $t = 0$  min.



**Figure 4.10 : Influence de la concentration de TiO<sub>2</sub> sur la vitesse initiale de décoloration de la solution du Rouge Solophényle 3BL (Lampe 1, T = 25 °C, pH = 6. 80, C<sub>0</sub> = 100 mg/L, en présence d'air, par contact direct de la surface du liquide avec l'atmosphère).**

#### 4.3.3- Effet du pH initial de la solution

Une solution aqueuse du Rouge Solophényle 3 BL ( $C_0 = 100$  mg/L), préparée à partir d'une eau bidistillée, fraîchement produite, possède un pH normal allant de 6.70 à 6.84. Afin de mener cette étude, donc de modifier le pH normal de la solution aqueuse du Rouge Solophényle, nous avons procédé à l'ajout de quelques gouttes d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) pour l'obtention d'un pH acide ( $pH < 7$ ) et de quelques gouttes de soude (NaOH) pour l'obtention d'un pH basique ( $pH > 7$ ).

Chacune des solutions ainsi préparées, dont le pH varie de 2 à 14, est soumise pendant 60 minutes, aux radiations émises à partir d'une lampe UV (lampe Wood), en présence des particules de TiO<sub>2</sub> (1 g/L), dans le système photocatalytique en batch (dispositif expérimental 1), décrit préalablement. Le résultat de la décoloration de chacune de ces solutions est illustré sur la figure (4.11), qui indique une forte dépendance entre le procédé photonique hétérogène et le pH initial de la solution à irradier.

Les différentes valeurs de la vitesse de décoloration du Rouge Solophényle 3 BL, pour diverses valeurs de pH initial, sont reportées sur la figure (4.12). Cette figure montre que la vitesse de réaction de décoloration est très élevée pour un pH initial fortement acide (pH = 2). La photoréactivité diminue ensuite pour un pH de moins en moins acide jusqu'à atteindre une vitesse minimale pour un pH = 6.82, au-delà duquel la vitesse de décoloration augmente jusqu'à atteindre une valeur très importante pour un pH fortement basique.

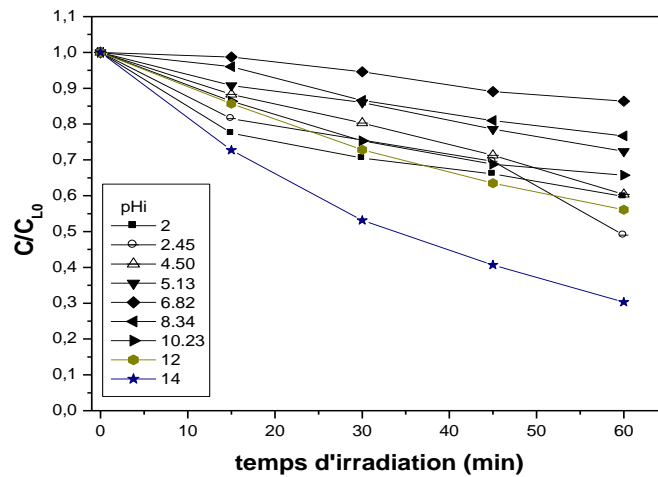


Figure 4.11 : Evolution temporelle de la concentration résiduelle normalisée du colorant, pour diverses valeurs initiales de pH (Lampe 1, T=25 °C, C<sub>TiO2</sub> = 1 g/L, C<sub>0</sub> = 100 mg/L, en présence d'air, par contact direct de la surface du liquide avec l'atmosphère)

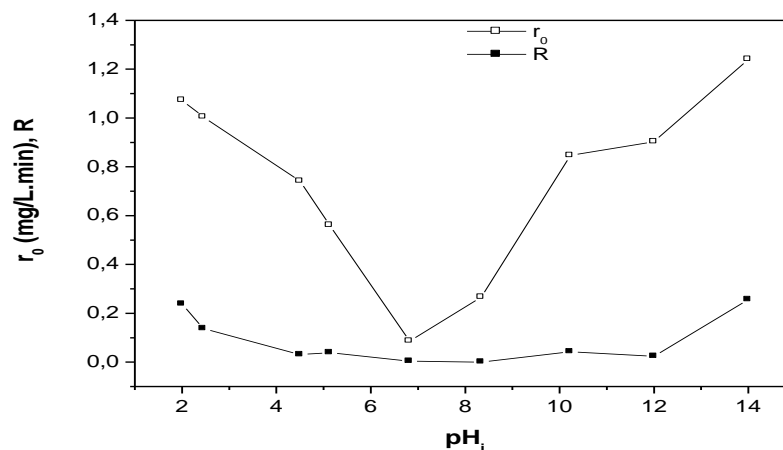


Figure 4.12 : Influence de la valeur du pH initial sur la vitesse de décoloration d'une solution aqueuse du Rouge Solophényle 3 BL (Lampe 1, T=25 °C, C<sub>TiO2</sub> = 1 g/L, C<sub>0</sub> = 100 mg/L, en présence d'air, par contact direct de la surface du liquide avec l'atmosphère)

Le même comportement a été constaté par d'autres auteurs, en l'occurrence, Augugliaro et *al.*, (2002) qui ont réussi à dégrader, sous l'effet des radiations solaires, un colorant azoïque (orange II) en présence d'un semi-conducteur polycristallin (TiO<sub>2</sub>). Gouvea et *al.*, (2000) ont noté le même effet de la variation du pH initial sur la dégradation d'un colorant réactif (Bleu Remazol Brillant R) en présence de ZnO comme photocatalyseur.

En effet, il n'est souvent pas facile d'interpréter le comportement des colorants sous diverses valeurs du pH. Tang et *al.* (1997) attribuent l'effet du pH sur l'efficacité du procédé photochimique, à trois types de mécanismes réactionnels en l'occurrence :

- Attaque des radicaux hydroxyles,
- Oxydation directe par les trous positifs,
- Réduction directe par les électrons de la bande de conduction.

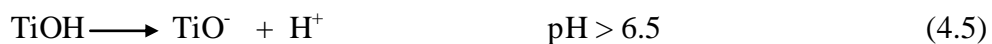
L'importance de chacune de ces trois étapes dépend de la nature du substrat et du pH.

L'augmentation significative de la vitesse de réaction pour un pH=2 et qui exprime une importante disparition du substrat, peut être reliée à une forte attaque des radicaux hydroxyles sur les molécules du colorant, par une oxydation directe assurée par les trous positifs et une réduction directe assurée par les électrons de la bande de conduction.

Dans le cas du TiO<sub>2</sub>, le point isoélectrique (point de zéro charge) est voisin de 6 (pH<sub>pzc</sub> ≈ 6). Il est de 6,5 environ pour le TiO<sub>2</sub> Degussa P25. Par la suite, la surface des particules de TiO<sub>2</sub> est chargée positivement pour un pH initial acide et négativement pour un pH initial basique (Silva et *al.*, 2006).



$$K_{\text{TiOH}_2^+} = \frac{(\text{TiOH}) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{TiOH}_2^+)} \quad (4.4)$$



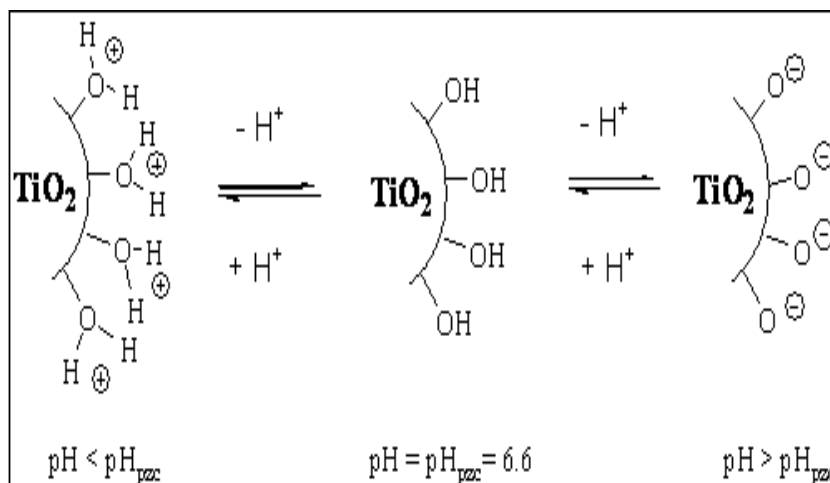
$$K_{\text{TiOH}} = \frac{(\text{TiO}^-) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{TiOH})} \quad (4.6)$$

En présence d'eau, les particules de  $\text{TiO}_2$  sont recouvertes par des groupements hydroxydes. Cependant, si le pH varie, ces groupements OH sont capables de donner ou d'arracher des protons (Figure 4.13).

Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption (figure 4.12) et par conséquent sur la dégradation photocatalytique. En effet, le taux de réaction élevé obtenu dans le cas d'un pH fortement acide (pH =2) peut être expliqué par une attaque rapide des molécules du colorant, fortement adsorbées (tableau 4.3) sur la surface du  $\text{TiO}_2$  qui est chargée positivement, par des espèces oxydantes. Lorsque le pH approche le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , la charge de surface du dioxyde de titane disparaît. Il y a donc beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules, ce qui favorise le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de  $\text{TiO}_2$ . Il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à pH =6.82 car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière. De plus, de larges clusters sédimentent plus facilement que de très faibles particules, ce qui nécessite une agitation plus vigoureuse pour maintenir une solution relativement homogène. Dans ces conditions, en s'éloignant un peu plus du pH neutre, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur.

En outre, au-delà de ce minimum obtenu pour un pH initial proche du pH isoélectrique du  $\text{TiO}_2$  (pH = 6.82), une amélioration considérable du processus de décoloration du Rouge Solophényle est constatée. Ce comportement est du probablement au fait que la réaction dominante dans ce cas est représentée par l'attaque des radicaux hydroxyles qui est bien favorisée par une concentration élevée des groupes hydroxyles adsorbés dans le cas de pH de plus en plus basique. Par conséquent, le taux de décoloration par réaction photocatalytique est très affecté par la valeur initiale du pH.

L'importance du pH de la solution à dégrader par photocatalyse vient du fait que la photocatalyse est une réaction qui se déroule à la surface des particules de  $\text{TiO}_2$ . Le pH initial est un facteur révélateur de la charge de la surface des particules du semi-conducteur et des dimensions des agrégats formés (Tang et al., 1997).



**Figure 4.13 : Modification de la charge de surface du TiO<sub>2</sub> en fonction du pH (Tang et al., 1997).**

**Tableau 4.3 : Taux d’adsorption du colorant azoïque (C<sub>0</sub> = 100 mg/L) sur la surface des particules de TiO<sub>2</sub>, après 30 min de contact, pour diverses valeurs du pH initial.**

pH	2	2.45	4.50	5.13	6.82	8.34	10.23	12	14
R (%)	23.81	13.77	3.06	3.91	0.40	0	4.25	2.34	25.65

**N.B.** : Le taux d’adsorption est déterminé par l’expression (4.7):

$$R (\%) = \left( \frac{C_0 - C_{30}}{C_0} \right) * 100 \quad (4.7)$$

Avec : C<sub>0</sub> = Concentration de la solution mère du colorant (avant le processus d’adsorption)

C<sub>30</sub> = Concentration de la solution du colorant après 30 min de contact entre le colorant et les particules du TiO<sub>2</sub> (après le processus d’adsorption).

#### 4.3.4- Effet de l’oxygène dissous en phase liquide

Un ensemble d’expériences a été réalisé afin de déterminer l’effet de la concentration dissoute en oxygène dans la phase liquide, sur le procédé de dégradation photocatalytique du colorant étudié. La décoloration est examinée dans les trois cas suivants:

- ✓ Contact direct de la surface de la solution aqueuse du colorant azoïque avec l'atmosphère, donc alimentation directe de cette solution avec l'oxygène atmosphérique.
- ✓ Barbotage de la solution aqueuse du colorant azoïque par de l'air comprimé, donc par de l'oxygène atmosphérique. Cette opération est réalisée par l'intermédiaire d'un tuyau dont une extrémité est reliée à un compresseur d'air et l'autre extrémité est immergée dans la solution aqueuse du colorant azoïque.
- ✓ Barbotage de la solution aqueuse du colorant azoïque par de l'oxygène pur, par introduction d'un tuyau dans cette solution colorée et dont la deuxième extrémité est reliée à une bouteille d'oxygène.

La figure (4.14) indique que le barbotage de la solution colorée par l'oxygène pur donne un meilleur résultat, ce qui explique que le taux de transfert d'oxygène de la phase gazeuse à la phase liquide est très important pour le déroulement du procédé photocatalytique.

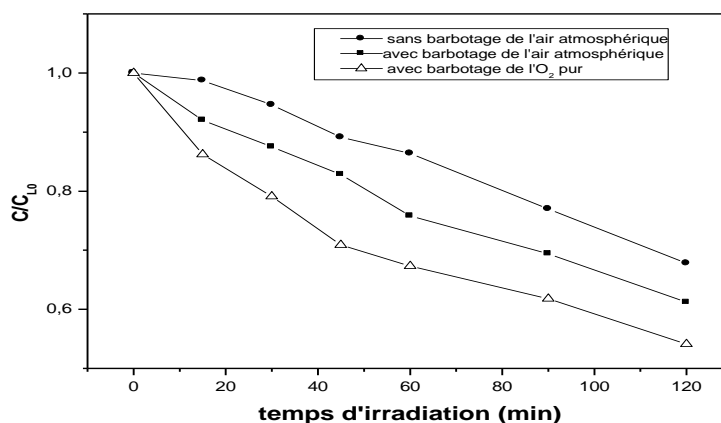


Figure 4.14 : Evolution temporelle de la concentration résiduelle normalisée de la solution aqueuse du colorant pour divers modes de transfert d'oxygène (Lampe 1, T=25 °C,  $C_{TiO_2}$  (Sigma) = 1 g/L, pH = 6.82).

#### 4.3.5- Effet de la température

En général, la vitesse d'une réaction photocatalytique croît avec l'augmentation de la température (Bahnmann et *al.*, 1993 ; Davis et *al.*, 1994 ; Galindo et *al.*, 2001). Dans ce travail, nous avons examiné, dans le même dispositif expérimental (dispositif 1) et sous les mêmes conditions opératoires, l'effet de cinq valeurs de température (15, 25, 35, 45 et 55°C).

La variation de la concentration résiduelle du colorant azoïque en solution aqueuse, au cours du temps d'irradiation (figure 4.15) montre qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation du taux de décoloration de la solution aqueuse du rouge solophényle 3 BL, dans l'intervalle compris entre 15 et 55°C.

Communément, la température possède un effet positif sur la désorption des adsorbats physisorbés, ce qui n'est pas le cas pour les espèces chimisorbées (Mengyue et *al.*, 1995). D'autre part, dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante lorsque l'on approche du zéro absolu, où un cristal pur, parfait, de n'importe quel semi conducteur serait isolant (Kittel, 1983).

Nos résultats expérimentaux concordent bien avec ces deux hypothèses, puisque la diminution de la température favorise, dans notre cas, la diminution de la réactivité photocatalytique (figure 4.16), liée à la résistivité du semi-conducteur.

Nous supposons que les données expérimentales sont régies par une cinétique de pseudo-premier ordre, suivant l'expression : 
$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad (4.8)$$

Après intégration de l'équation (4.8) entre le temps initial ( $t = 0$  min) et  $t \neq 0$  min, nous obtenons l'équation suivante (équation 4.9):

$$-\ln \frac{C_t}{C_{L0}} = k_{app} t \quad (4.9)$$

$$\ln C_t = -k_{app}t + \ln C_{L0} \quad (4.10)$$

Où :  $C_t$  est la concentration du substrat en solution (mg/L), au temps  $t$ ;  $C_{L0}$  est la concentration résiduelle initiale (mg/L) (après adsorption) et  $k_{app}$  représente la constante de vitesse apparente ( $\text{min}^{-1}$ ).

La représentation graphique de  $\ln \frac{C_{L0}}{C_t}$  en fonction du temps d'irradiation est donnée par la figure (4.17). Pour chacune des températures étudiées, une bonne linéarité a été constatée, ce qui suggère l'applicabilité d'une cinétique de premier ordre, concernant la décoloration du colorant azoïque (Rouge Solophényle 3 BL). La constante de vitesse apparente  $k_{app}$  déterminée par la pente de chacune des droites obtenues pour les diverses températures



étudiées, croit avec l'augmentation de la température, avec un important coefficient de corrélation (R).

D'autre part, la constante de vitesse dépend de la température suivant une loi dite d'Arrhenius (équation 4.11) et qui nous permet d'établir l'énergie d'activation  $E_a$ :

$$k_{app} = A * e^{-E_a/RT} \quad (4.11)$$

Avec: A = Facteur de fréquence

$E_a$  = Energie d'activation [cal/mol] ou [J/mol]

R = Constante des gaz parfaits [cal/mol.K] ou [J/mol.K]

T = Température [K]

$k_{app}$  = Constante cinétique apparente [mol/L. s]

La linéarisation de l'équation (4.11) donne l'expression suivante :

$$- \ln k_{app} = - \ln A + (E_a / R) * (1/T) \quad (4.12)$$

La représentation graphique des variations de  $-\ln(k_{app})$  en fonction de l'inverse de la température (1/T), dans l'intervalle de températures allant de 15 à 55 °C (figure 4.18), donne une droite à un coefficient de détermination significatif ( $R^2 = 99,22\%$ ) ; ceci montre bien que cette variation est régie par la loi d'Arrhenius. La pente de la droite obtenue permet d'évaluer la valeur approchée de l'énergie apparente d'activation:  $E_a = 31,90$  kJ/mol.

La littérature fait état de plusieurs valeurs de l'énergie d'activation, obtenues pour des intensités lumineuses variées :  $E_a = 13.6$  kJ/mol est trouvée par Bahnmann et *al.*, (1993) pour une intensité lumineuse de 4.5  $\mu\text{E/s}$  et  $E_a = 18.8$  kJ/mol, pour une intensité lumineuse de 1.5  $\mu\text{E/s}$ .

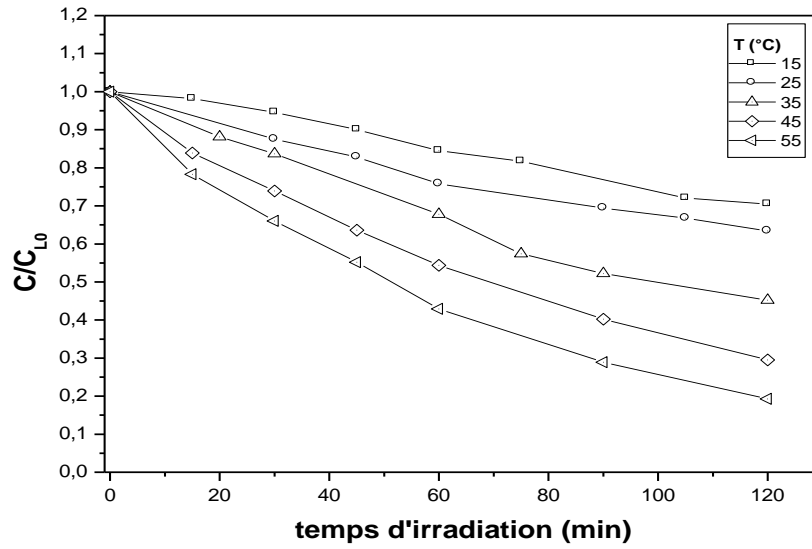


Figure 4.15: Variation temporelle de la concentration résiduelle réduite, pour diverses valeurs de température. (Lampe 1,  $C_{TiO_2} = 1$  g/L,  $C_0 = 100$  ppm, pH = 6.82, avec barbotage continu de l'air).

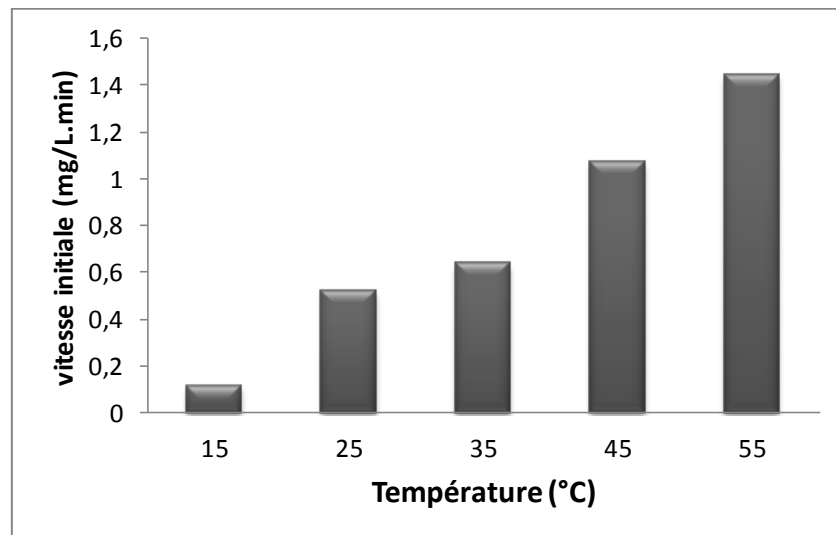


Figure 4.16 : Variation de la vitesse initiale de décoloration en fonction des différentes températures

(Lampe 1,  $C_{TiO_2} = 1$  g/L,  $C_0 = 100$  ppm, pH = 6.82, avec barbotage continu de l'air).

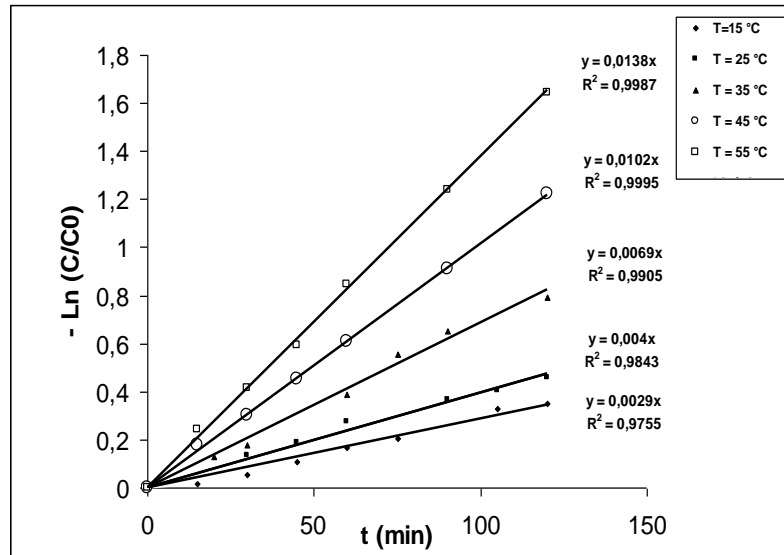


Figure 4.17 : Variation de  $-\text{Ln}(C/C_{L0})$  en fonction du temps d'irradiation, pour différentes températures (Lampe 1,  $C_{\text{TiO}_2} = 1 \text{ g/L}$ ,  $C_0 = 100 \text{ ppm}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ , avec barbotage continu de l'air).

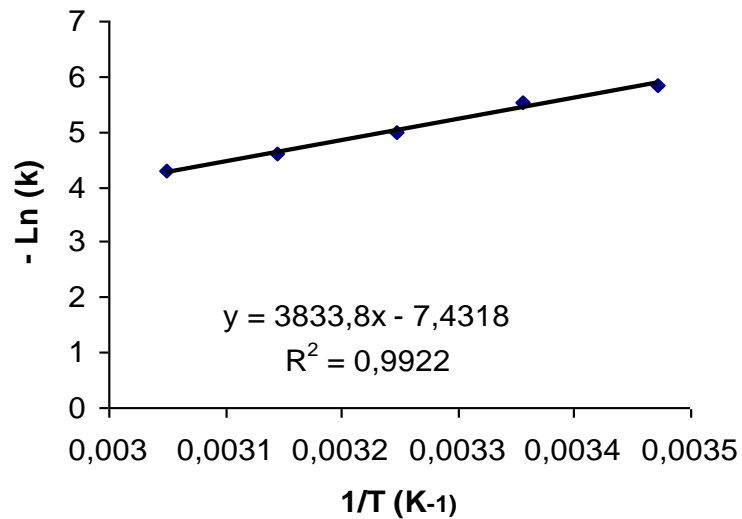


Figure 4.18 : Variation de  $-\text{Ln}(k_{\text{app}})$  en fonction de l'inverse de la température (Lampe 1,  $C_{\text{TiO}_2} = 1 \text{ g/L}$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ , avec barbotage continu de l'air).

#### 4.3.6- Effet de l'intensité lumineuse émise

L'inspection des résultats de décoloration, obtenus dans le cas du procédé photocatalytique et ceux obtenus dans le cas de l'étude d'adsorption (procédé sombre où aucun changement

significatif de la concentration de la solution colorée n'a été constaté, au cours du temps de contact) laisse conclure que le changement dans la concentration est dû bel et bien au processus photo-inducteur du semi-conducteur sous l'irradiation lumineuse.

L'intensité lumineuse incidente présente alors, un paramètre crucial dont la détermination pourra être assurée par l'évaluation actinométrique, qui permet la détermination de l'intensité lumineuse absorbée par un actinomètre approprié.

Pour élucider une fois encore, le rôle déterminant de la lumière incidente et absorbée dans les processus photochimiques, deux différentes lampes ont été utilisées, dans le dispositif expérimental 1: la lampe 1 (Lampe Wood, B-100AP, 100 W, type Spot, lampe à projection) et la lampe 2 (type HPK 125, 125 W, immergée directement dans la solution à irradier) dont les valeurs de l'intensité lumineuse correspondantes ont été évaluées par méthode actinométrique, explicitée dans le chapitre Matériel et Méthodes (section 3.5). Ces valeurs ont été trouvées égales à  $4.42 \cdot 10^{-6}$  et  $7.30 \cdot 10^{-6}$  Einstein/s, pour la lampe 1 et la lampe 2, respectivement.

La figure (4.19) montre que l'efficacité photocatalytique de la décoloration de la solution aqueuse du colorant azoïque, le rouge solophényle 3 BL, augmente positivement avec la variation de l'intensité lumineuse incidente et absorbée. La vitesse initiale de photo-décoloration de la solution aqueuse de ce colorant passe de 0.521 mg/L.min dans le cas de la première lampe (lampe 1) à 2.566 mg/L.min dans le cas de la deuxième lampe (lampe 2) ; de même, le rendement de décoloration varie de 24 % (lampe 1) à 83 % (lampe 2), au bout de 60 minutes d'irradiation lumineuse.

La différence entre l'efficacité de ces deux lampes est considérable. Le procédé photocatalytique de la solution aqueuse du rouge Solophényle 3 BL dépend fortement de la source lumineuse. Néanmoins, la forme géométrique du champs lumineux change avec le type de lampe utilisée, la lampe 1 qui est une lampe à projection émet un champ radial perpendiculaire à la surface plane de la solution aqueuse du colorant, contenu dans le réacteur à double enveloppe ; alors que la lampe 2 qui est immergée dans la solution à dégrader émet un champ sphérique (figure 4.20). La forme du champ radial émis influe aussi sur le processus photocatalytique.

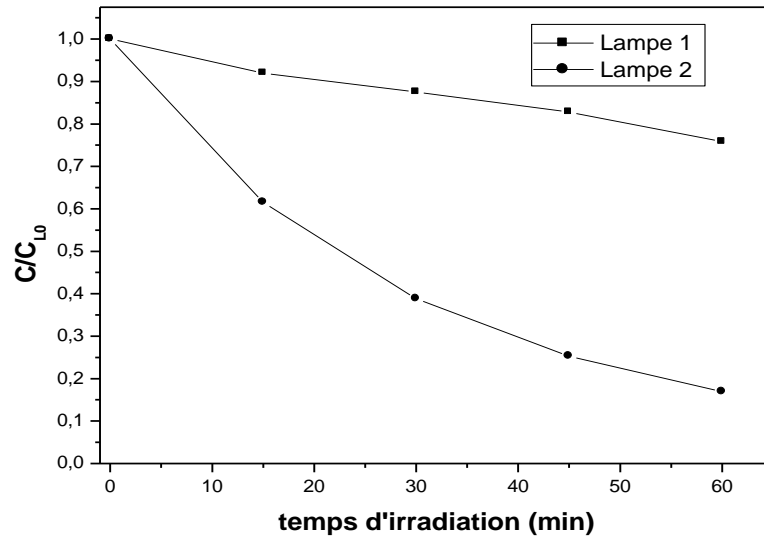


Figure 4.19 : Effet de l'intensité lumineuse d'irradiation sur la variation de la concentration résiduelle réduite de la solution du rouge solophényle 3 BL ( $C_{TiO_2(Sigma)} = 1 \text{ g/L}$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $pH = 6.83$ , avec barbotage continu de l'air).

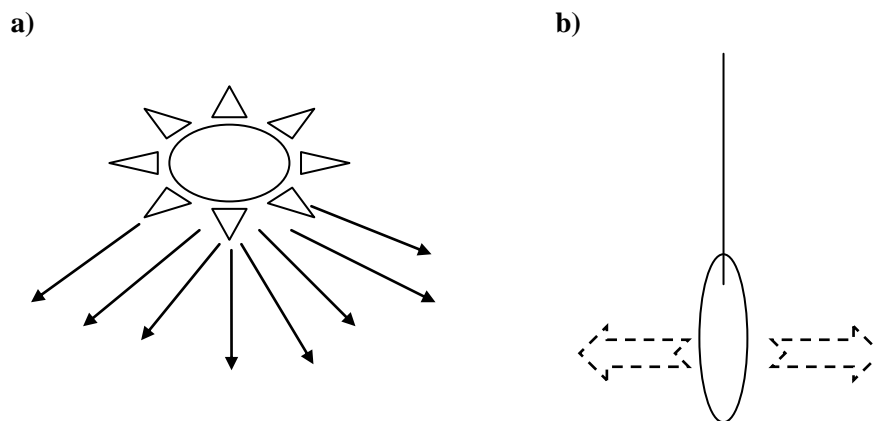


Figure 4.20 : Forme géométrique du champ radial émis par les deux lampes  
a) lampe Wood (lampe 1) b) lampe HPK 125 (lampe 2).

#### 4.3.7- Effet de l'ajout de $H_2O_2$

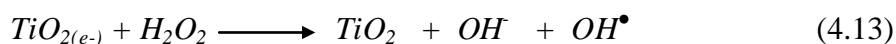
Le peroxyde d'hydrogène est le premier de la série des peroxydes ; avec une faible liaison O-O, entre deux groupes symétriques de même électronégativité, il possède une réactivité significative, confirmée par un potentiel normal d'oxydo-réduction élevé (1.77 volts E.N.H., à  $pH=0$ ).

Contrairement à ce que l'on constate en chimie inorganique, le peroxyde d'hydrogène est le plus souvent un oxydant faible vis-à-vis des composés organiques et la réactivité observée vis-à-vis de ces composés n'est qu'assez rarement liée à ses propriétés oxydo-réductrices. Cependant, comme tous les peroxydes, il peut participer à de nombreuses réactions radicalaires s'il est associé à un catalyseur afin d'activer la production de radicaux libres par rupture de la liaison peroxydique (Roques, 1990).

Une série d'expériences a été conduite, dans le dispositif expérimental 1, afin d'évaluer l'effet de l'addition de  $H_2O_2$  ( $0.5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$  mol/L) à la solution aqueuse du rouge solophényle 3 BL, sur le taux de décoloration de celle-ci. Le suivi de la variation de la concentration résiduelle du colorant azoïque au cours de l'illumination de la solution aqueuse à partir d'une lampe UV (lampe 2), en présence de particules de  $TiO_2$ , est réalisé grâce à la spectrophotométrie UV-visible. Cette méthode analytique révèle des spectres superposés au cours du temps d'irradiation (figure 4.21) et qui indiquent que l'absorbance correspondante à la longueur d'onde 220 nm, c'est-à-dire à celle de la transition  $\pi \longrightarrow \pi^*$ , augmente appréciablement dès le début de l'irradiation.

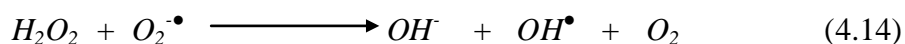
Les résultats illustrés sur la figure (4.22) indiquent que l'efficacité photocatalytique augmente avec l'augmentation de la concentration de  $H_2O_2$  et atteint un optimum pour une concentration de  $10^{-2}$  mol/L. Le même résultat a été obtenu par d'autres chercheurs qui ont d'ailleurs signalé l'intérêt de l'effet de  $H_2O_2$  sur la dégradation photocatalytique (Senthilkumaar et al., 2005 ; Muruganandham and Swaminathan, 2006).

L'amélioration de la décoloration de la solution aqueuse du rouge solophényle 3 BL, suite à l'addition de  $H_2O_2$  est due à l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles et la recombinaison  $e^-$ ,  $h^+$  est alors inhibée selon l'équation suivante:

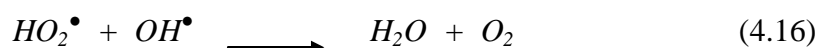
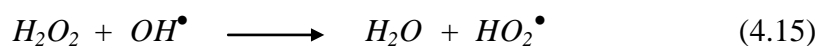


$H_2O_2$  assure alors, deux fonctions dans le processus photocatalytique: il capte l'électron photogénéré (é de la bande de conduction), ce qui provoque la séparation des charges et forme le radical  $OH^\bullet$  (équation 4.13).

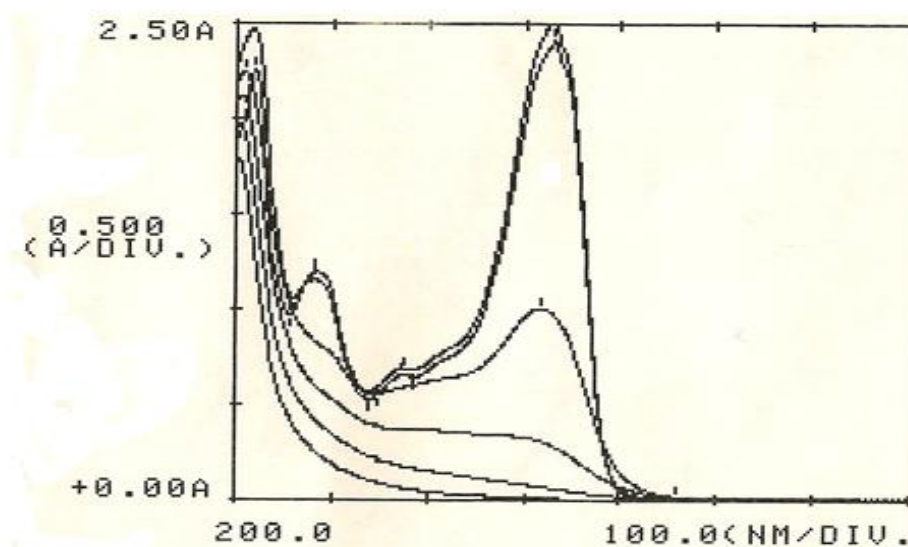
$H_2O_2$  réagit aussi avec les anions superoxydes pour former le radical  $OH^\bullet$  :



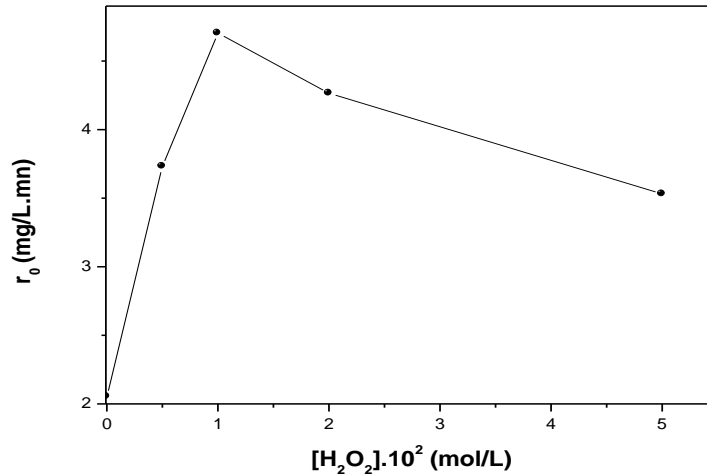
Pour des concentrations élevées en  $H_2O_2$  ( $2 \cdot 10^{-2}$  mol/L), le taux de décoloration de la solution aqueuse du colorant diminue, ceci est dû à l'effet de balayage des radicaux hydroxyles : quand la concentration en  $H_2O_2$  est élevée,  $HO_2^\bullet$  formés sont remarquablement moins réactifs que les  $OH^\bullet$  formés :



En définitive, l'ajout de l'eau oxygénée peut être très favorable à la décoloration de la solution aqueuse du colorant azoïque étudié ; à condition, toutefois, d'adopter sa concentration à la production des radicaux hydroxyles ( $OH^\bullet$ ) vis-à-vis des radicaux  $HO_2^\bullet$ .



**Figure 4.21 :** Evolution du spectre d'absorption du Rouge Solophényle durant le processus photocatalytique, en présence des molécules de  $H_2O_2$ .



**Figure 4.22 : Influence de l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la vitesse initiale de décoloration de la solution du Rouge Solophényle 3 BL (Lampe 2, C<sub>TiO<sub>2</sub></sub> = 1 g/L, C<sub>0</sub> = 100 mg/L, avec barbotage continu de l'air comprimé).**

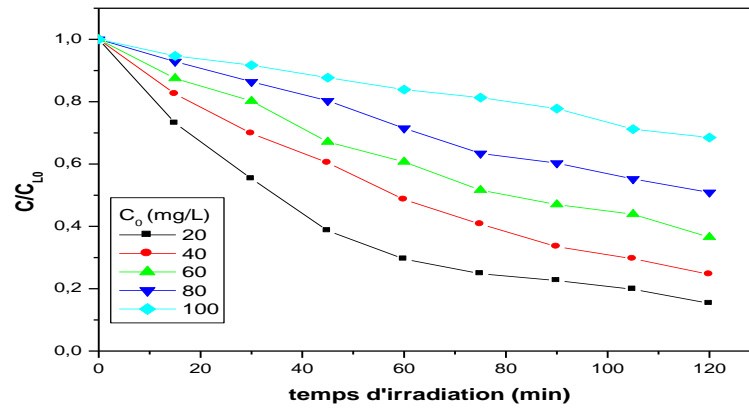
#### **4.3.8- Influence de la concentration initiale du colorant**

L'effet de la variation de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de la photodégradation du Rouge Solophényle 3 BL, est vérifié pour différentes valeurs, allant de 20 à 100 mg/L. La figure (4.23) montre une variation de la concentration résiduelle du colorant au cours du temps d'irradiation, pour différentes concentrations initiales du Rouge Solophényle 3 BL, en présence de 1 g/L de TiO<sub>2</sub> et de deux lampes UV : la lampe Wood (figure 4.23(a)) et la lampe HPK 125 (figure 4.23 (b)).

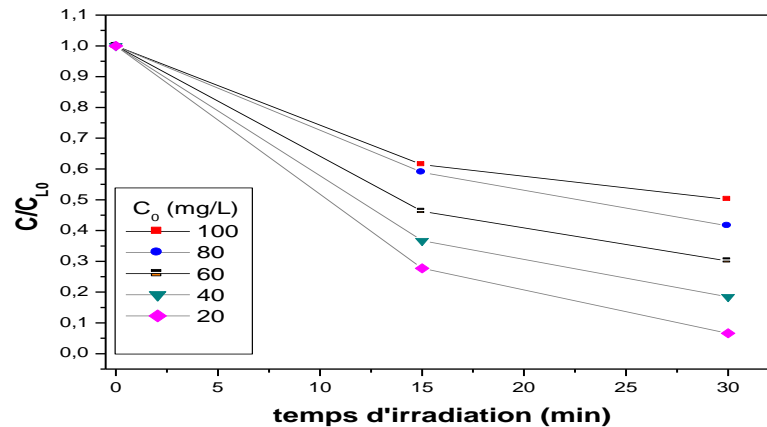
L'augmentation de la concentration initiale du colorant dans l'intervalle compris entre 20 et 100 mg/L, diminue, dans le cas des deux lampes, la concentration résiduelle réduite du colorant, qui est interprété physiquement par une décoloration de la solution aqueuse. Des résultats similaires ont été reportés par d'autres auteurs (Davis et *al.*, 1994; Matthews, 1989) qui ont attribué ce comportement au fait que sous des concentrations élevées du colorant, le champ radial pénétrant dans la solution colorée est réduit ; autrement dit, la solution très concentrée du colorant devient compacte et forme un écran qui affaiblit la capacité de pénétration de la lumière dans cette solution. Pour de faibles concentrations de la solution colorée, l'effet inverse est observé puisque la solution devient facile à traverser par le champ radial, augmentant ainsi le nombre de photons absorbés par le semi-conducteur.



a)



b)



**Figure 4.23 : Evolution temporelle de la concentration résiduelle du Rouge Solophényle 3 BL en solution aqueuse, pour diverses concentrations initiales en colorant.**

(Lampe 1 (a), Lampe 2 (b),  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{TiO}_2(\text{Sigma})} = 1\text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ , avec barbotage continu de l'air)

Mengyue *et al.* (1995), affirment que pour une importante concentration initiale en colorant, la quantité du catalyseur requise pour la dégradation est également importante. A cet effet, pour une même durée d'irradiation et une même quantité de catalyseur, le nombre de radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$  formés à la surface du catalyseur reste constant; donc, le nombre relatif de radicaux libres attaquant les molécules du colorant augmente avec la quantité du catalyseur. De même, Sahoo *et al.* (2005), suggèrent qu'en augmentant la concentration initiale de la solution colorée, la couleur de la solution devient de plus en plus intense, ce qui empêche la pénétration de la solution par le champ lumineux radial et l'arrivée de celui-ci à la surface du

semi-conducteur. Par conséquent, la génération de la quantité de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$  sur la surface du semi-conducteur n'augmente pas, puisque l'intensité lumineuse et le temps d'irradiation sont constants. Cependant, leur concentration diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution aqueuse du colorant. Les photons sont largement absorbés par les molécules du colorant, ce qui les empêche d'atteindre la surface du semi-conducteur. L'efficacité de la photodégradation du colorant diminue alors, avec l'augmentation de la concentration de la solution colorée.

#### 4.4- Approche cinétique

##### 4.4.1- Modélisation de la cinétique de dégradation du rouge solophényle 3 BL

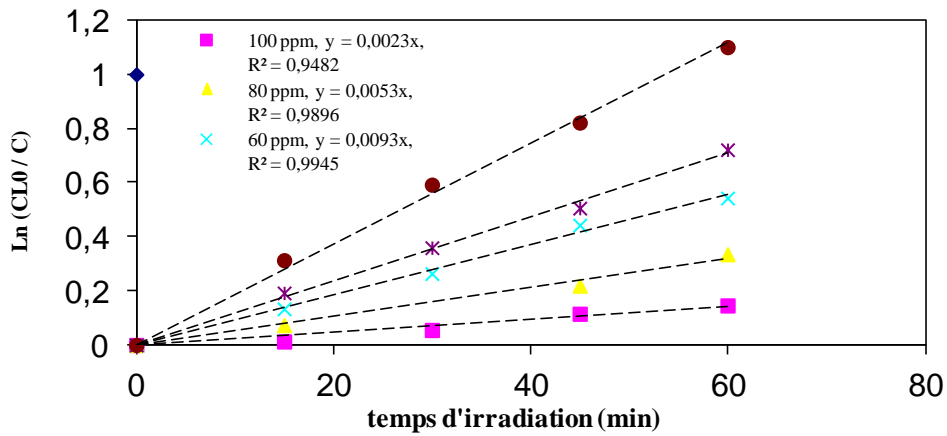
L'intégration de l'équation représentative de la cinétique de premier ordre (équation 4.8), donne, entre les limites  $C_0$  ( $t=0$  min) et  $C_t$  ( $t \neq 0$  min), l'équation (4.17) ci contre :

$$\text{Ln} \frac{C_t}{C_0} = -k_{\text{app}} t \quad \text{soit} \quad \text{Ln} \frac{C_0}{C_t} = k_{\text{app}} t \quad (4.17)$$

Dans le cas de la dégradation photocatalytique, qui débute suite à l'adsorption du polluant sur la surface du semi-conducteur,  $C_0$  et  $C_t$  représentent respectivement, la concentration du substrat en solution aqueuse à  $t = 0$  min (solution mère) et au cours de l'irradiation ( $t \neq 0$  min),  $C_{L0}$  est la concentration initiale résiduelle (après adsorption) et  $k_{\text{app}}$  représente la constante cinétique apparente ( $\text{min}^{-1}$ ).

Dans le cas des deux lampes, la représentation graphique de  $\text{Ln} \frac{C_{L0}}{C_t}$  en fonction du temps d'irradiation pour chaque concentration initiale du colorant azoïque, est présentée sur les figures (4.24) (a) et (b). Une linéarisation significative est observée ; cependant, dans le cas de la lampe 1, le coefficient de corrélation est inférieur à 95 %, pour une concentration initiale égale à 100 mg/L. D'autre part, la valeur de la pente de chaque droite varie en fonction de la concentration initiale de la solution du colorant (tableaux (4.4) et (4.5)). Ces deux constatations suggèrent l'application de la cinétique de premier ordre apparente dans le cas de la lampe 2 et pour des concentrations inférieures à 100 mg/L, dans le cas de la lampe 1.

a)



b)

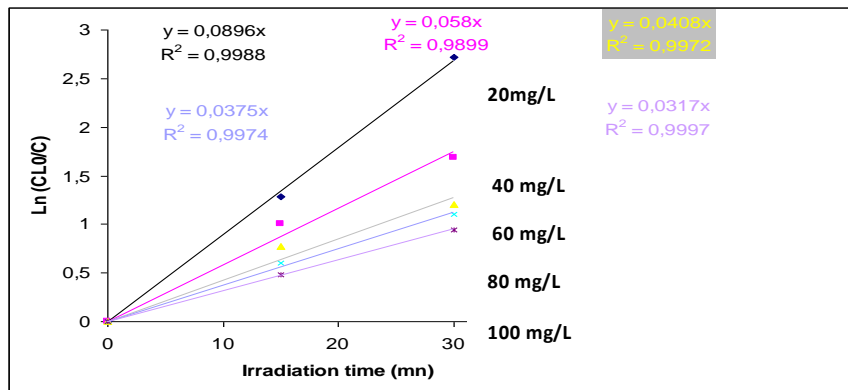


Figure 4.24 : Variations de  $\ln(C_{L0}/C)$  en fonction du temps d'irradiation pour diverses concentrations initiales du colorant (Lampe 1(a), lampe 2 (b),  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{TiO_2(\text{Sigma})} = 1\text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 6.82$ , , avec barbotage continu de l'air).

Tableau 4.4 : Valeurs des constantes de vitesse apparentes et des coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales du Rouge Solophényle 3 BL en solution aqueuse (lampe 1).

$C_0$ (mg/L)	100	80	60	40	20
$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.0023	0.0053	0.0093	0.0118	0.0186
$R^2$	94.82	98.96	99.45	99.65	99.62

**Tableau 4.5 : Valeurs des constantes de vitesse apparentes et des coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales du Rouge Solophényle 3 BL en solution aqueuse (lampe 2).**

$C_0$ (mg/L)	100	80	60	40	20
$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.0317	0.0375	0.0408	0.0580	0.0896
$R^2$	99.97	99.74	99.72	98.99	99.88

#### 4.4.2- Vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood

La cinétique de Langmuir-Hinshelwood est communément utilisée pour rationaliser le mécanisme de réactions se déroulant à la surface d'un semi-conducteur, dans le processus photocatalytique.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH) est représenté par l'équation suivante:

$$r = k.KC / (1 + KC) \quad (4.18)$$

Où :

$r$  = vitesse de réaction, avec  $r = -dC/dt$  [mg/L.min]

$k$  = constante de vitesse apparente, relative à la source lumineuse, l'activité catalytique et le milieu réactionnel [ $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ].

$K$  = coefficient d'adsorption apparent, dépendant de la structure moléculaire des réactifs [ $(\text{mg/L})^{-1}$ ].

$C$  = concentration de la solution colorée [mg/L].

La vitesse initiale peut s'écrire alors:  $r_0 = k.KC_{L0} / (1 + KC_{L0})$  (4.19)

Où  $C_{L0}$  est la concentration résiduelle initiale (après adsorption)

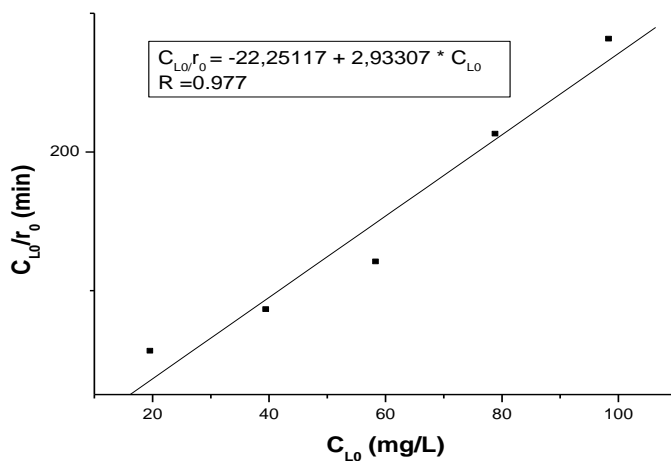
L'équation (4.19) peut prendre la forme suivante :  $C_{L0} / r_0 = 1/kK + (1/k)*C_{L0}$  (4.20)

Cette dernière équation (équation 4.20) a été testée dans le domaine de la dégradation photocatalytique de la solution colorée, en faisant varier la concentration initiale de la solution colorée de 20 jusqu'à 100 mg/L, dans le cas de la lampe 1 (figure 4.25 (a)) et dans celui de la lampe 2 (figure 4.25 (b)). Dans nos conditions opératoires, le mécanisme de photodégradation

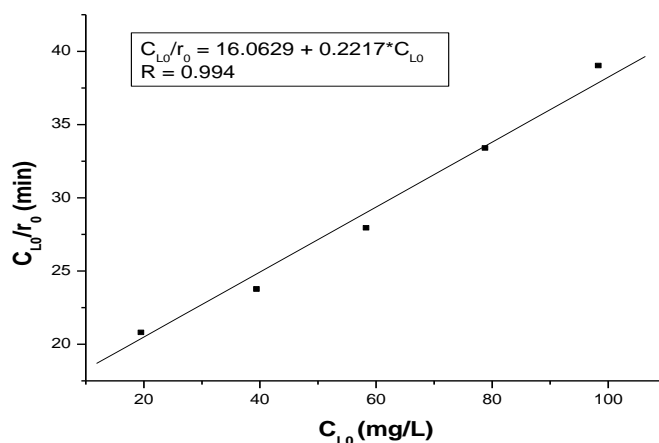
du rouge solophényle 3 BL n'est gouverné par le modèle de Langmuir-Hinshelwood, que dans le cas de la lampe 2, où les valeurs de  $k$  et  $K$  obtenues, sont :

$$k = 4.5106 \text{ (mg.L}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)} \text{ et } K = 0.0138 \text{ (mg/L)}^{-1}.$$

a)



b)



**Figure 4.25: Variation de  $C_{L0}/r_0$  en fonction de  $C_{L0}$  (Lampe 1 (a), lampe 2 (b),  $T=25$  °C,  $C_{\text{TiO}_2}$  (Sigma) = 1 g/L,  $\text{pH} = 6.82$ , avec barbotage continue d'air).**

Tandis que la lampe 1 n'a pas manifesté une photodégradation obéissant au modèle de Langmuir-Hinshelwood, étant donné que la linéarisation de la fonction  $C_{L0}/r_0 = f(C_{L0})$  obtenue à un coefficient de détermination égal à 0.977 ne donne pas des valeurs physiquement acceptables pour les constantes  $k$  et  $K$ .

La faible adsorption du colorant sur les particules de TiO<sub>2</sub> Sigma ( $K = 0.0138 \text{ (mg/L)}^{-1}$ ) et la cinétique relativement moyenne de la décoloration du colorant azoïque dans notre système photocatalytique ( $k = 4.5106 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) reflètent bien le comportement cinétique du processus photocatalytique du colorant azoïque étudié, en présence de la lampe 2 et des particules de TiO<sub>2</sub> sigma.

#### 4.5. Influence de la structure du colorant

L'effet de la structure du colorant sur sa décoloration a fait l'objet de plusieurs travaux. Wang (1999) a comparé le comportement photocatalytique de huit colorants commerciaux de type azoïque, contenant des substituants chlorés et sulfonés (réactif rouge brillant K-2G, réactif rouge brillant K-BP, réactif jaune KD-3G, rose cationique FG, méthyle orange, direct rouge lumineux F-3B, direct turquoise lumineux GL et rouge acide B). Il a constaté que le "cleavage" du groupe chloré dépend de sa position dans la chaîne moléculaire et que dans le processus photocatalytique, les colorants renfermant des substituants sulfonés sont plus réactifs que ceux contenant des substituants chlorés.

Gonçalves et al. (1999), ont constaté que, généralement, les colorants contenant des groupes carboxyliques se dégradent plus rapidement que ceux contenant les groupes acides sulfoniques. Guillard et al. (2003), ont étudié le comportement cinétique de cinq colorants synthétiques, à savoir le bleu méthylène (MB), l'orange G (OG), l'alizarin S (AS), l'azo-rouge de méthyle (MR) et enfin le rouge congo (CR). Ils ont trouvé une constante cinétique relativement faible pour le CR, et expliqué cette faiblesse par l'encombrement stérique causée par la présence de grosses molécules aromatiques et qui était, d'autre part, la cause de la faible adsorption des molécules de CR sur le TiO<sub>2</sub>. Le taux de dégradation élevé obtenu pour le MR est attribué à la présence des groupes carboxyliques qui peuvent réagir facilement avec le proton H<sup>+</sup> suivant la réaction "Photo-Kolbe", alors que la présence du groupe SO<sub>3</sub><sup>-</sup> est probablement à l'origine de la faible efficacité de dégradation de OG et AS. Une autre suggestion a été présentée par ces auteurs, expliquant la différence de réactivité manifestée par ces six colorants, liée au phénomène d'adsorption des molécules des colorants sur la surface externe des particules de TiO<sub>2</sub>.

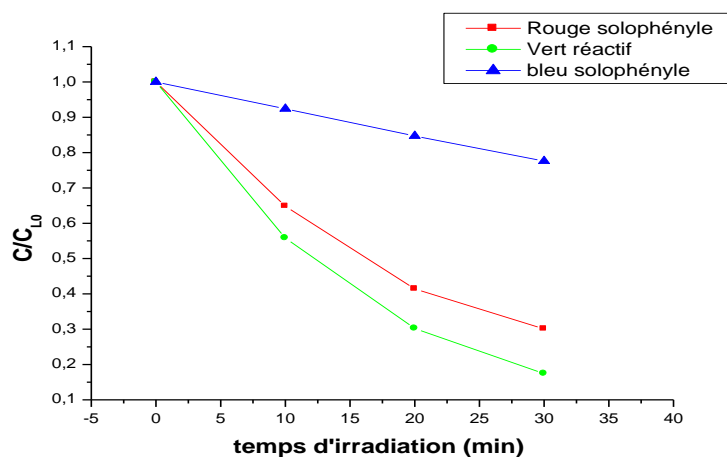
Trois colorants synthétiques appartenant à deux classes pratiques différentes : les colorants directs et les colorants réactifs. La première classe est représentée par le rouge solophényle 3 BL et le bleu solophényle (direct blue 106), dont les structures chimiques sont représentées au chapitre Matériel et Méthodes, par les figures (3.1) et (3.3), respectivement. Tandis que la deuxième classe est représentée par le colorant réactif " vert réactif 19 ", dont la structure chimique est donnée par la figure (3.2) (Yilmaz et *al.*, 2005).

La structure chimique du rouge solophényle 3 BL révèle l'existence de deux types de groupements : les groupes acides sulfoniques et les groupes acides carboxyliques, tandis que la molécule du bleu solophényle et celle du vert réactif contiennent un seul type de groupement, représenté par le groupe acide sulfonique, en plus des atomes de chlore dans le cas du bleu solophényle. Ces trois colorants ont été soumis à une irradiation lumineuse de même type (lampe HPK 125), dans le même dispositif expérimental (dispositif 1) et sous les mêmes conditions opératoires. Le colorant réactif a manifesté une vitesse de décoloration proche de celle du colorant direct, le rouge solophényle (figure 4.26). En effet, la vitesse de décoloration est de 2.470 mg/L.min, dans le cas du vert réactif 19, tandis qu'elle atteint 2.111 mg/L.min dans le cas du rouge solophényle 3 BL. Dans le cas du bleu solophényle, la vitesse de décoloration diminue significativement et atteint la valeur de 0.456 mg/L.min.

En se basant sur l'interprétation évoquée par Guillard et *al.* (2003), la présence d'un groupe carboxylique dans la molécule du colorant rouge solophényle aurait pu augmenter le taux de décoloration, alors que la présence de groupes sulfoniques dans la molécule de ce colorant direct et dans la molécule du colorant réactif (6 groupes NaSO<sub>3</sub>, dans chacune des deux molécules) ne fait que diminuer le taux de décoloration de ces deux colorants. La contribution d'un seul groupe carboxylique à l'augmentation du taux de décoloration est amoindrie par la présence des groupes sulfoniques, d'une part et celle de l'encombrement stérique dû à la présence de groupes naphéniques autour de cette fonction carboxylique, d'autre part. De même, la décoloration qui représente une conséquence directe de la rupture des liaisons azoïques, est favorisée dans le cas du vert réactif étant donné que le nombre des liaisons N=N dans ce colorant (2 liaisons) est inférieur à celui se trouvant au sein de la molécule du rouge solophényle (4 liaisons).

Le deuxième colorant direct est le bleu solophényle, dont la structure moléculaire montre la présence de deux groupes sulfoniques avec deux atomes de chlores. Ce colorant ne contient ni

des liaisons azoïques, ni des groupes carboxyliques, ce qui explique sa lente réactivité photocatalytique, relativement aux deux colorants précédents.



**Figure 4.26 : Variation de la concentration résiduelle de chacun des trois colorants (directs et réactif) au cours de l'irradiation à partir d'une lampe UV (lampe 2). (C<sub>0</sub> = 60 mg/L, CTiO<sub>2</sub> = 1 g/L, T = 25 °C, pH = 6.80, avec barbotage d'air)**

#### 4.6- Dégradation photocatalytique d'un tensioactif anionique (NaDBS)

La coprésence des tensioactifs et des colorants dans les effluents des unités de production textile, est une réalité qui suscite beaucoup d'intérêt, puisque le traitement des eaux colorées, en vue de leur détoxification, peut être affecté par les molécules tensioactives présentes dans les effluents textiles.

Cette étude, qui a pour objectif l'évaluation de l'impact de la présence de NaDBS sur la photodégradation d'une solution aqueuse du rouge solophényle, est composée de deux parties fondamentales :

La première permettra de cerner le comportement photocatalytique du tensio-actif anionique (NaDBS) sous l'effet de certains paramètres, considérés les plus influents dans le traitement photocatalytique.

La deuxième portera sur l'étude de l'influence des tensioactifs sur le traitement photocatalytique des colorants azoïques.



#### 4.6.1- Etude de l'effet de certains paramètres critiques sur la photodégradation de NaDBS

Cette étude est menée dans le dispositif expérimental 2, qui nous permettra de travailler avec de grands volumes et d'éviter au maximum le moussage de la solution à dégrader.

L'étude de l'effet de certains paramètres opératoires, en l'occurrence : la concentration initiale du micropolluant, la concentration du  $\text{TiO}_2$  et l'intensité lumineuse, a été réalisée en appliquant le mode opératoire décrit dans la partie Matériel et Méthode.

##### 4.6.1.1- Faisabilité d'une dégradation photocatalytique de NaDBS

Les résultats obtenus dans le cas de la dégradation photocatalytique de NaDBS, dans le réacteur mécaniquement agité relié à un réacteur photochimique annulaire (dispositif expérimental 2), en présence de la lampe HPK 125 et des particules de  $\text{TiO}_2$  P25, montrent des pourcentages de dégradation plus importants que ceux obtenus dans le cas de la photolyse directe (en absence de semi-conducteur) de ce micropolluant (figure 4.27).

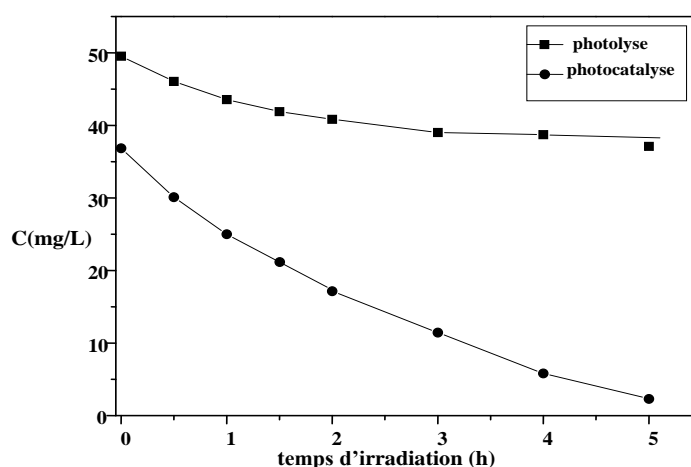
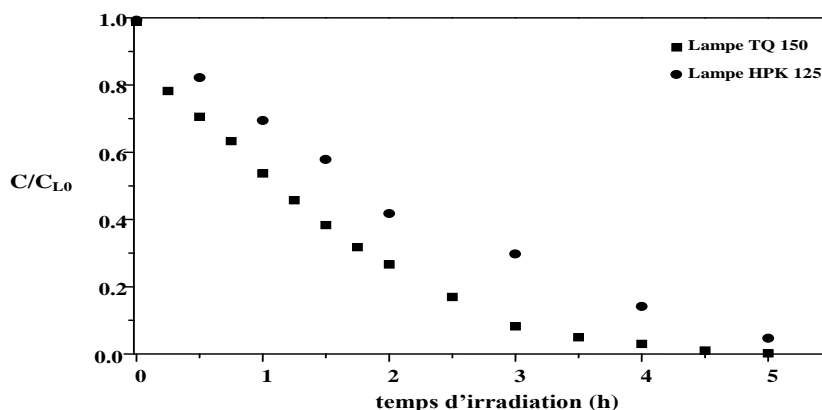


Figure 4.27: Evolution temporelle de la concentration de NaDBS durant les procédés de photolyse et de photocatalyse ( $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ ,  $C_{(\text{TiO}_2 \text{ P25})} = 2 \text{ g/L}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N=300 \text{ tr/min}$ ,  $Q_r = 35 \text{ l/h}$ ,  $Q_g = 900 \text{ ml/min}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}} \text{ normal} = 6.5$ , avec barbotage d'air).

En effet, au bout de 5 heures d'irradiation lumineuse, 26 % de NaDBS a été éliminé par photolyse contre 94.52 % par photocatalyse. De même, la durée de réaction photocatalytique est de loin plus importante que celle obtenue dans le cas du procédé photocatalytique du colorant azoïque. La répartition de NaDBS entre la phase aqueuse et la phase solide, représentée par la surface des particules de  $\text{TiO}_2$ , est illustrée sur la figure (4.27). En effet, le pourcentage d'adsorption de NaDBS sur la surface de  $\text{TiO}_2$  a atteint 26 % au delà de 30 minutes de contact entre les deux entités.

#### 4.6.1.2- Effet de l'intensité lumineuse émise

L'évaluation de cet effet a permis de tester deux lampes à pression de vapeur de mercure, la lampe HPK 125, utilisée précédemment, et une lampe TQ 150, à haute pression de vapeur de mercure. La détermination de l'intensité lumineuse émise est réalisée grâce à la méthode dite actinométrie chimique, déjà explicitée dans la partie Matériel et Méthodes. Dans le réacteur photocatalytique annulaire, l'intensité lumineuse émise par la lampe HPK 125 et absorbée par les molécules de NaDBS, est égale à  $3.18 \cdot 10^{-12}$  Einstein/s, tandis que celle émise par la deuxième lampe (TQ 150) est trouvée égale à  $4.73 \cdot 10^{-12}$  Einstein/s. Ce résultat montre que l'intensité lumineuse de la lampe TQ 150 est 1.5 fois plus élevée que celle de la lampe HPK 125. En effet, pour une même concentration initiale de NaDBS et une même concentration de semi-conducteur, la photodécomposition de NaDBS irradié par la lampe TQ 150 est légèrement plus importante que celle présentée par la lampe HPK 125 (figure 4.28).



**Figure 4.28 : Evolution temporelle de la concentration résiduelle normalisée de NaDBS en solution aqueuse, en présence de deux différentes lampes (TQ 150, HPK 125)**

( $C_0=50\text{ppm}$ ,  $C_{\text{TiO}_2}=2\text{ g/L}$ ,  $T= 25^\circ\text{C}$ ,  $N=300\text{ tr/min}$ ,  $Q_r = 35\text{ l/h}$ ,  $Q_g = 900\text{ ml/min}$ , avec barbotage d'air,  $\text{pH}_{\text{initial normal}} = 6.5$ ).

Une complète dégradation du cycle benzénique correspond à un temps d'irradiation de 5 heures en présence de la lampe TQ 150, qui est légèrement supérieur en présence de la lampe HPK 125.

#### 4.6.1.3- Effet de la concentration du semi-conducteur

Pour évaluer l'effet de la concentration du catalyseur sur le taux de dégradation photocatalytique de NaDBS, nous avons fait varier la concentration en semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$  P25) de 0,5 à 4 g / L, dans des conditions expérimentales communes (lampe HPK 125,  $C_0 = 50$  mg/L,  $T = 25$  °C,  $N = 300$  tr/min,  $Q_r = 35$  l/h,  $\text{pH}_{\text{initial}}$  normal,  $Q_g = 900$  ml/min avec barbotage d'air) (figure 4.29). Le taux de dégradation croît en fonction de la concentration du catalyseur jusqu'à 2 g / L, alors qu'il diminue lorsque la concentration en catalyseur varie de 2 à 4 g / L. Ce résultat est illustré sur la figure (4.30) dont l'allure montre une valeur de taux de dégradation maximale pour une concentration de  $\text{TiO}_2$  égale à 2 g /L. Apparemment, l'augmentation de la concentration du catalyseur doit conduire à une augmentation du nombre de sites actifs ; cependant, dans notre cas, cette hypothèse n'est pas vérifiée au delà de la concentration de 2 g/L.

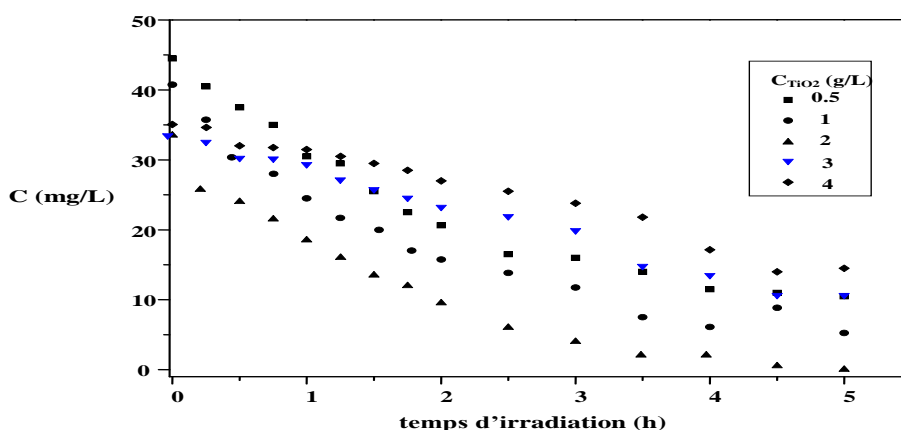
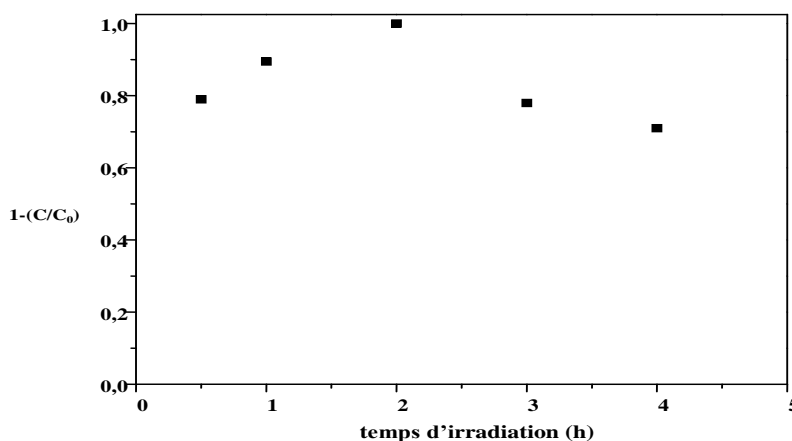


Figure 4.29: Variation temporelle de la concentration résiduelle réduite de NaDBS , pour diverses concentrations de  $\text{TiO}_2$  P25 ( $C_0 = 50$  mg/L,  $T = 25$  °C,  $\text{pH}_{\text{initial}}$  normal = 6.5,  $N = 300$  tr/min,  $Q_r = 35$  l/h,  $Q_g = 900$  ml/min, avec barbotage d'air).



**Figure 4.30: Variation du pourcentage de dégradation de NaDBS au cours du procédé photocatalytique, pour différentes concentrations de  $\text{TiO}_2$  ( $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial normal}} = 6.5$ ,  $N=300 \text{ tr/min}$ ,  $Q_r = 35 \text{ l/h}$ , avec barbotage d'air).**

Comme cela a été interprété dans l'étude de l'effet de la concentration du semi-conducteur sur la dégradation du Rouge Solophényle 3 BL ; l'augmentation de la concentration de  $\text{TiO}_2$  au-delà d'une certaine valeur favorise l'agglomération de microparticules et qui réduit par conséquent la surface photocatalytique, d'une part et d'autre part, l'augmentation de la concentration du catalyseur au-delà d'une valeur correspondante à une adsorption complète de la lumière, a tendance à diminuer le volume illuminé. En conclusion, le taux de dégradation diminue proportionnellement à la photoréactivité en question.

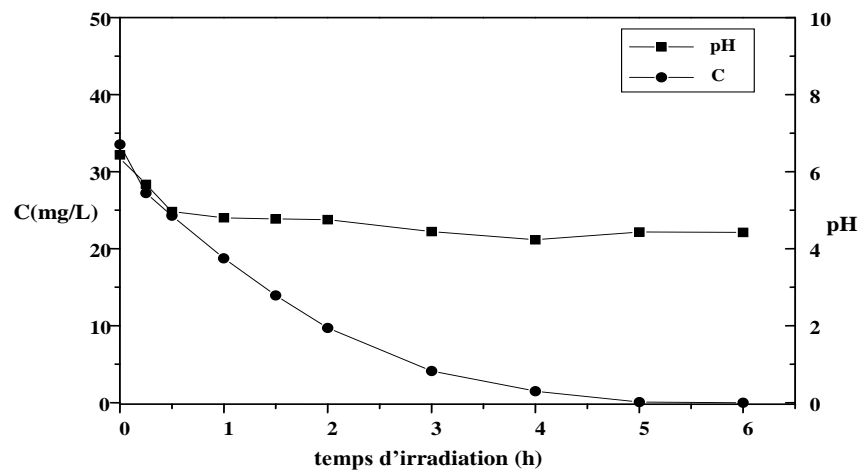
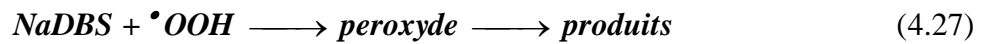
#### 4.6.1.4- Contrôle du pH au cours du processus photocatalytique de NaDBS

La variation du pH durant le processus de dégradation photocatalytique de NaDBS est déterminée par lecture sur un pH-mètre digital. La figure (4.31) représente la variation du pH de la dispersion de NaDBS et des particules de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25), au cours du temps d'irradiation à partir d'une lampe TQ150. Cette figure montre qu'après 15 minutes d'illumination, la valeur du pH diminue au dessous du point isoélectrique de  $\text{TiO}_2$ . Durant l'étape initiale du procédé photocatalytique, les protons  $\text{H}^+$  sont rapidement générés sous l'effet de la lumière UV:





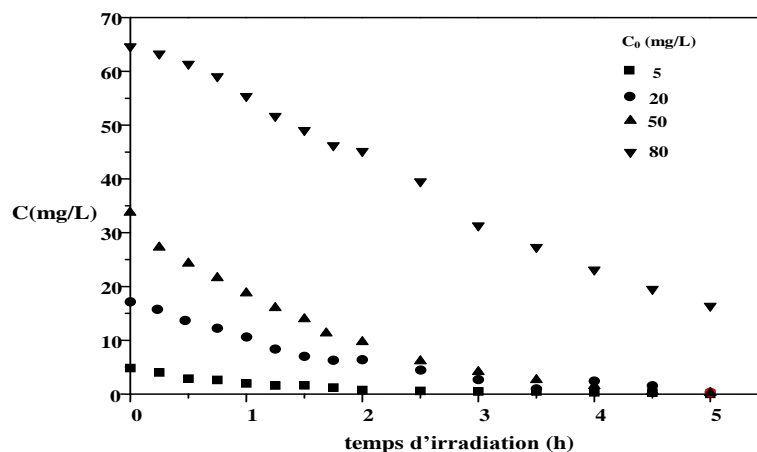
Après avoir atteint sa valeur minimale, le pH de la dispersion (NaDBS-TiO<sub>2</sub>) augmente légèrement au cours du temps d'irradiation, ce phénomène est probablement dû aux réactions lentes de l'électron de la bande de conduction avec l'oxygène et aux réactions qui en résultent :



**Figure 4.31: Evolution temporelle de la concentration résiduelle de NaDBS et du pH, au cours du procédé de photodégradation ( $C_0 = 50$  mg/L,  $T = 25$  °C,  $C_{TiO_2} = 2$  g/L,  $pH_{initial}$  normal = 6.5,  $N = 300$  tr/min,  $Q_r = 35$  l/h,  $Q_g = 900$  ml/min, avec barbotage d'air).**

#### 4.6.1.5- Effet de la concentration initiale : Approche cinétique

Une série d'expériences est réalisée en faisant varier la concentration initiale de NaDBS et en fixant le reste des paramètres opératoires ( $T = 25$  °C,  $C_{TiO_2} = 2$  g/L,  $N = 300$  tr/min,  $Q_r = 35$  l/h,  $Q_g = 900$  ml/min,  $pH_{initial}$  normal = 6.5, avec barbotage continu de l'air). Il apparaît que la diminution de la concentration initiale de NaDBS accroît l'efficacité photocatalytique (figure 4.32).



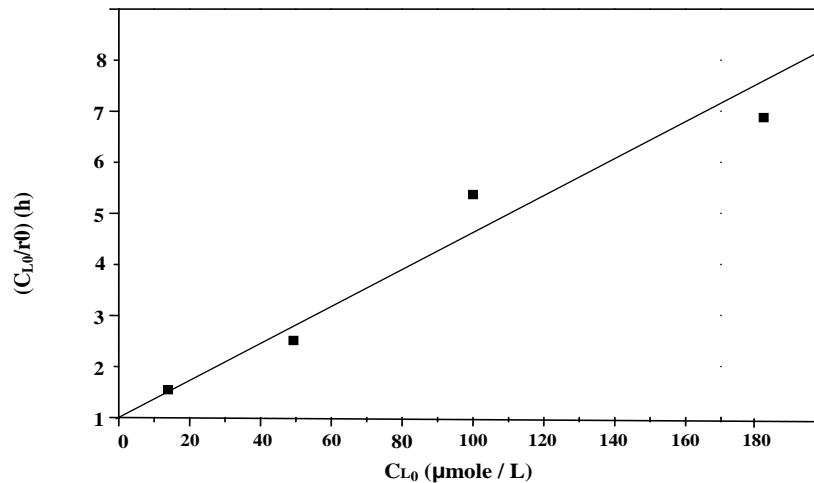
**Figure 4.32 : Evolution temporelle de la concentration résiduelle de NaDBS, pour différentes concentrations initiales de NaDBS ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{TiO}_2} = 2\text{ g/L}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}} \text{ normal} = 6.5$ ,  $N=300\text{ tr/min}$ ,  $Q_r = 35\text{ l/h}$ ,  $Q_g = 900\text{ ml/min}$ , avec barbotage d'air).**

Pour une même intensité lumineuse et une même durée d'irradiation, la concentration des composés adsorbés sur la surface de  $\text{TiO}_2$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de NaDBS. De même, les taux d'ions superoxydes ( $\text{O}_2^{\cdot -}$ ) et des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^{\cdot}$  produits sont constants.

### ➤ Approche cinétique

L'applicabilité du modèle de Langmuir Hinshelwood dans le procédé photocatalytique de NaDBS, réalisé dans le dispositif expérimental 2, a été confirmée en appliquant le même raisonnement que celui donné au paragraphe (4.4.2), pour la photodégradation du rouge solophényle 3 BL.

La représentation graphique des variations de  $C_{L0}/r_0$  en fonction de la concentration initiale  $C_{L0}$  (figure 4.33), montre une bonne linéarisation de cette fonction, avec une pente égale à  $1/k = 3.5 \cdot 10^{-2}\text{ L.h.}\mu\text{mol}^{-1}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/kK = 1\text{ h}$ . Ces résultats nous permettent de déduire les constantes de vitesse ( $k$ ) et d'adsorption ( $K$ ) relatives au modèle de Langmuir-Hinshelwood, à savoir :  $k = 28.5714\text{ }\mu\text{mol. L}^{-1}\text{. h}^{-1}$  et  $K = 0.035\text{ }(\mu\text{mol / L})^{-1}$ .



**Figure 4.33: Variation de  $C_{L0}/r0$  en fonction de la concentration initiale résiduelle de NaDBS ( $C_{L0}$ )**  
 ( $T = 25$  °C,  $C_{TiO2} = 2$  g/L,  $pH_{initial}$  normal = 6.5,  $N=300$  tr/min,  $Qr = 35$  l/h, avec barbotage d'air).

Comparé au résultat obtenu dans le cas de la dégradation photocatalytique du rouge solophényle 3 BL ( $k = 4.5106$  mg.  $L^{-1}.min^{-1}$  et  $K = 0.0138$  ( $mg/L$ ) $^{-1}$ ), la constante cinétique de la dégradation photocatalytique de NaDBS ( $k = 28.5714$   $\mu\text{mol. L}^{-1}. h^{-1} = 0.1657$  mg.  $L^{-1}.min^{-1}$ ) apparaît relativement très faible, ce qui reflète la lenteur du phénomène de dégradation photocatalytique de NaDBS dans le dispositif expérimental 2. Cependant, le phénomène d'adsorption de NaDBS sur les particules de  $TiO_2$  P25 ( $K = 0.035$  ( $\mu\text{mol / L}$ ) $^{-1} = 100.60$  ( $mg/L$ ) $^{-1}$ ) semble être, de loin, plus significatif que celui du colorant azoïque sur les particules de  $TiO_2$  Sigma.

#### 4.6.2- Effet de NaDBS sur la photodégradation du rouge solophényle 3 BL

Nous avons réalisé dans le bêcher à double enveloppe (dispositif expérimental 1), la dégradation du tensioactif anionique représenté par le dodécylbenzène sulphonate de sodium (NaDBS), sans barbotage de l'air comprimé afin d'éviter la formation de mousses qui peuvent gêner le traitement photocatalytique, en perturbant la répartition des molécules du polluant à dégrader.

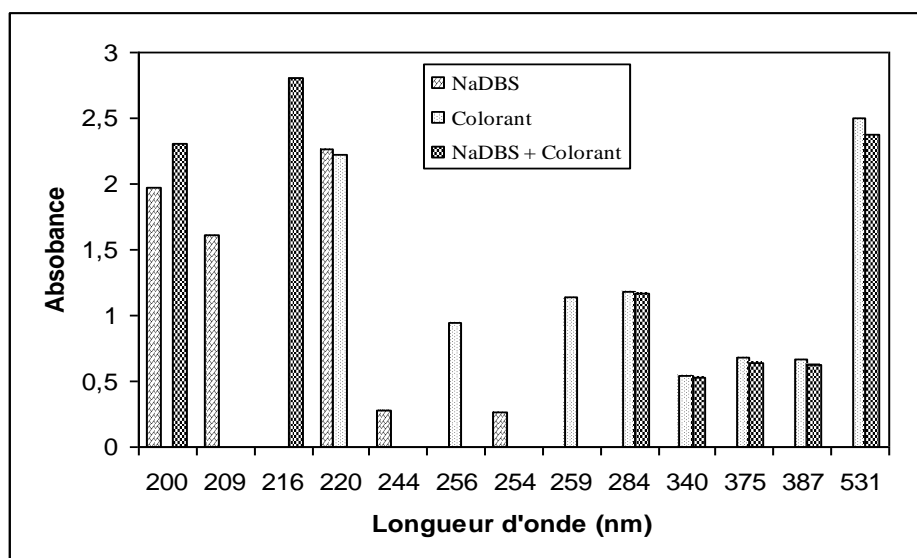
Un mélange simulé est obtenu en ajoutant 25 mg de colorant azoïque et 25 mg du dodécylbenzène sulfonate de sodium à 200 ml d'eau bidistillée. La fiole contenant cette solution est placée sur une plaque à agitation magnétique, pour son homogénéisation.

Un échantillon prélevé de la solution aqueuse du colorant "rouge solophényle 3 BL" et un autre de la solution aqueuse de NaDBS sont analysés préalablement, par spectrophotométrie UV-Visible. Le résultat obtenu est comparé à celui donné par l'analyse de l'échantillon prélevé du mélange (colorant, NaDBS), afin d'élucider, approximativement, l'absorbance relative à chaque longueur d'onde, résultante du mélangeage des deux micropolluants (colorant azoïque et NaDBS). Les longueurs d'onde caractéristiques (figure 4.34) enregistrées pour les échantillons purs et le mélange, sont identiques à 220 nm représentant le cycle benzénique, présent dans les deux molécules et dont l'absorbance est plus grande à cause de l'effet additif, en plus du pic d'absorption correspondant à 531 nm représentant le chromophore du colorant et dont l'intensité est restée inchangée.

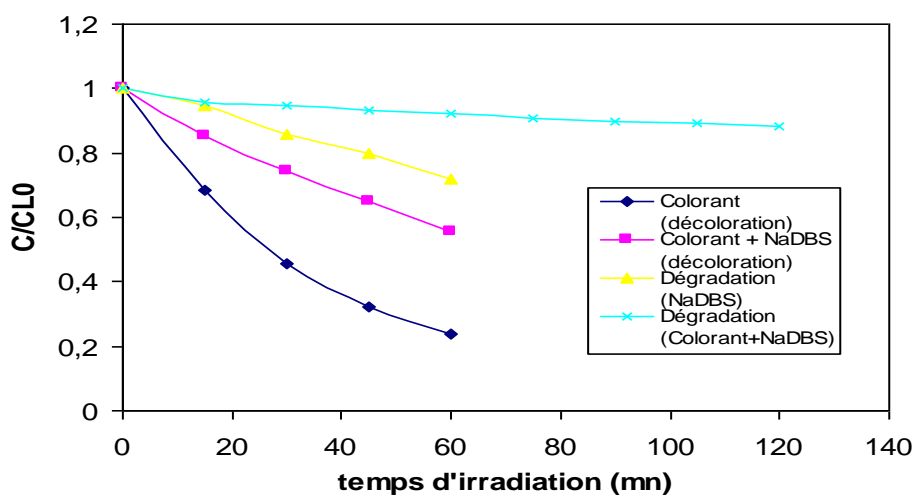
La présence des quantités de tensioactif dans les eaux de rejet de l'unité textile est inévitable, la coprésence des deux polluants peut influencer la dégradation photocatalytique du colorant azoïque. Pour confirmer cette hypothèse, une expérience de photocatalyse a été réalisée dans le Becher à double enveloppe, en présence des particules de  $\text{TiO}_2$ , sous des rayons lumineux provenant d'une lampe UV (type : HPK 125), suivant la procédure expérimentale détaillée au chapitre Matériel et Méthodes. Cette expérience a été réalisée d'une part, sur le tensioactif anionique (NaDBS) seul et d'autre part sur la solution aqueuse du rouge solophényle en présence d'une quantité de NaDBS. Les résultats obtenus sont schématisés sur la figure (4.35), où ils sont comparés à celui obtenu pour le colorant, dans les mêmes conditions expérimentales, afin d'élucider l'effet du mélange sur la photodégradation du colorant,

En suivant l'évolution de l'absorbance relative à la longueur d'onde  $\lambda = 531$  nm, nous constatons que la décoloration de la solution aqueuse formée par le mélange (Colorant, NaDBS) est moins rapide que celle de la solution aqueuse du colorant seul. De même, le suivi de la variation de l'absorbance relative à la longueur d'onde  $\lambda = 216$  nm, relative au cycle benzénique contenu dans le mélange (Colorant, NaDBS) révèle un taux de dégradation négligeable ( $R = 11,81\%$ ) au bout de 120 minutes d'irradiation (Figure 4.35).





**Figure 4.34 : Variation de l'absorbance pour diverses longueurs d'onde, suite à l'addition de NaDBS à la solution aqueuse du colorant rouge solophényle 3 BL ( $\text{pH}_{(\text{initial, colorant})} = 6.80$ ,  $\text{pH}_{(\text{initial, NaDBS})} = 6.5$  ;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ).**



**Figure 4.35 : Evolution temporelle de la concentration résiduelle réduite du rouge solophényle en présence et en absence de NaDBS ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{TiO}_2} = 2\text{ g/L}$ ,  $\text{pH}_{(\text{initial, colorant})} = 6.80$ ,  $\text{pH}_{(\text{initial, NaDBS})} = 6.5$ , par contact direct avec l'air)**

La figure (4.35) exprime que le phénomène de décoloration est beaucoup plus rapide, comparé à celui de l'ouverture du cycle benzénique présent dans les deux molécules, les deux phénomènes sont inhibés lorsque les molécules sont mélangées. Ces résultats expriment

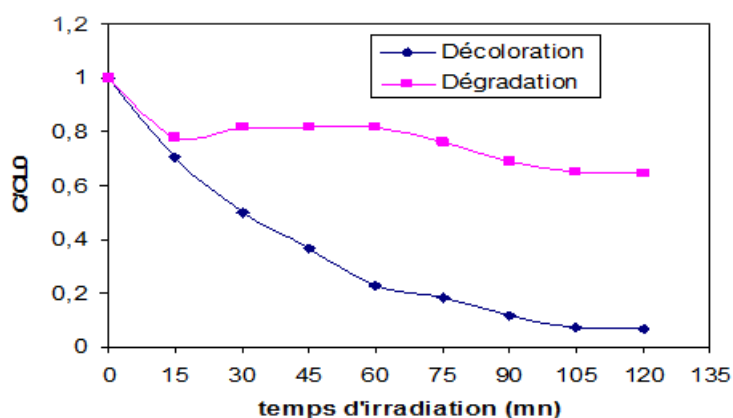
également que la minéralisation (exprimée par la décoloration et la disparition du cycle benzénique) est très lente.

#### 4.7- Dégradation du rouge solophényle 3 BL

En plus du suivi, par spectrophotométrie UV-visible, de l'élimination de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  correspondante aux cycles benzénique et naphthalénique, la dégradation du colorant azoïque a été aussi contrôlée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC).

##### 4.7.1- Contrôle de la dégradation par Spectrophotométrie UV-Visible

L'ouverture du cycle benzénique est mise en évidence par la variation de l'absorbance relative à la longueur d'onde 220 nm, correspondante à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . La figure (4.36) montre que la décoloration de la solution du rouge solophényle est nettement plus rapide que la dégradation de celle-ci et qui est schématisée par la diminution temporelle de l'absorbance correspondante à  $\lambda = 220$  nm. En effet, au bout de 120 minutes d'exposition aux radiations émises par la lampe UV (HPK 125), en présence des particules de  $\text{TiO}_2$ , seulement 35,7 % de la concentration initiale du colorant a été dégradé. Tandis que, le taux de décoloration a atteint 93,8 % au bout de 120 minutes d'irradiation.



**Figure 4.36 : Evolution de la concentration résiduelle réduite du rouge solophényle au cours du temps d'irradiation, à partir d'une lampe UV (HPK 125), dans le cas de la dégradation et de la décoloration de la solution aqueuse du rouge solophényle.**

L'allure de la courbe de dégradation montre un minimum au bout de 15 minutes d'irradiation, suivi d'une augmentation de l'absorbance jusqu'à un temps proche de 60 minutes. Ceci est probablement dû à l'ouverture du cycle benzénique puis à la formation d'autres composés intermédiaires par refermeture de ce cycle.

#### 4.7.2- Contrôle de la dégradation du rouge solophényle 3 BL par HPLC

Les échantillons soumis au processus photocatalytique et prélevés à des intervalles de temps réguliers (5 min) ont été injectés dans la boucle d'injection du chromatogramme HPLC, en vue de leur analyse.

La détection fixée à la longueur d'onde relative à l'absorption de la liaison azoïque ( $\lambda = 531$  nm), a permis d'enregistrer un chromatogramme formé d'un seul pic (figure 4.37 (a)), alors que celle réalisée à la longueur d'onde relative à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda = 220$  nm), donne un chromatogramme formé de deux pics adjacents (figure 4.37 (b)), qui peuvent être identifiés comme des isomères formant le colorant azoïque (rouge solophényle 3 BL).

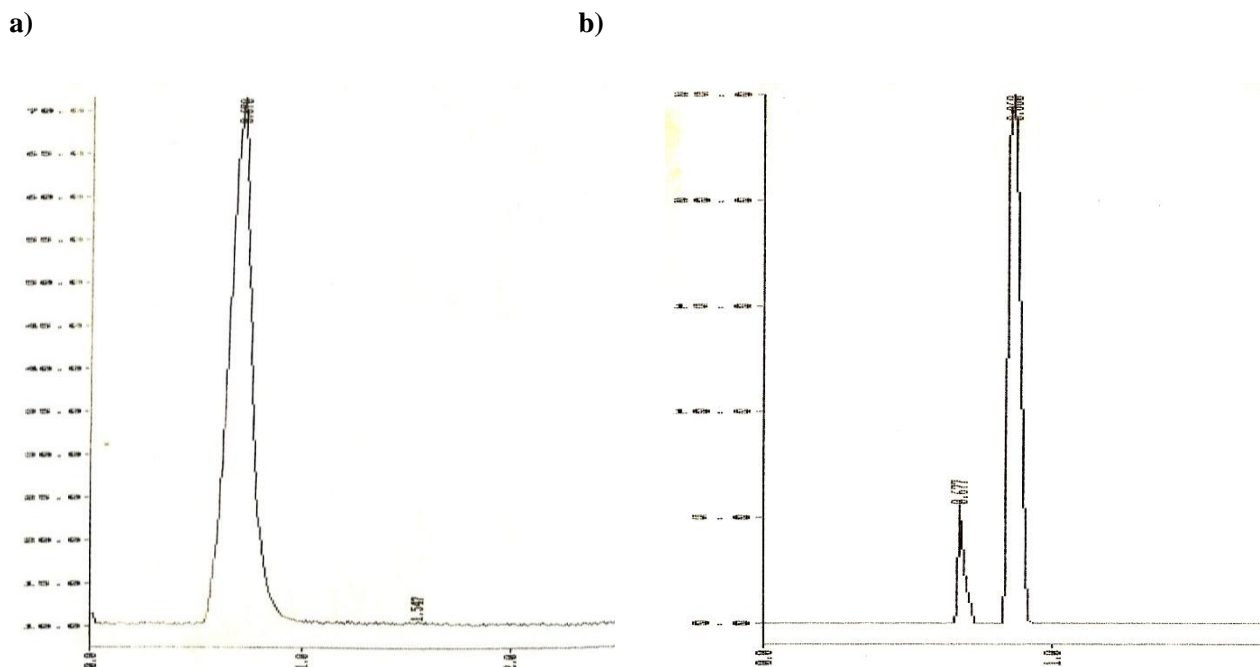
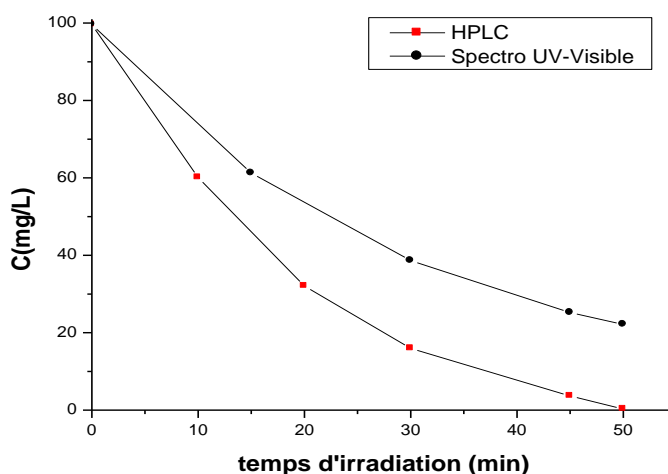


Figure 4.37 : Chromatogrammes du rouge solophényle 3 BL  
( $C_0 = 100$  mg/L,  $\lambda=531$  nm (a),  $\lambda=220$  nm (b)).

Le contrôle de la variation de l'aire du pic correspondant à la molécule du rouge solophényle 3 BL, nous a permis de suivre l'évolution de la concentration résiduelle de ce colorant au cours du procédé photocatalytique de celui-ci. La représentation graphique de cette concentration en fonction du temps d'irradiation, donne une courbe décroissante (figure 4.38) dont la superposition avec la courbe obtenue par contrôle de la décoloration par spectrophotométrie UV-Visible révèle un écart qui est probablement dû à la formation de produits intermédiaires qui absorbent à la même longueur d'onde que celle du colorant initial ( $\lambda=531$  nm).



**Figure 4.38 : Evolution temporelle de la concentration résiduelle du colorant rouge solophényle, contrôlée par HPLC et par Spectrophotométrie UV-visible (lampe UV (HPK 125),  $T=25$  °C,  $C_{TiO_2}=1$  g/L,  $pH_{(initial, colorant)}=6.80$ , avec barbotage d'air).**

#### 4.7.3- Identification des produits intermédiaires réactionnels

La contribution à l'identification des produits intermédiaires est venue suite à l'observation d'apparition de quelques pics, au cours de l'analyse des différents échantillons prélevés. En effet, à partir de 50 minutes d'irradiation par la lumière UV, certains pics apparaissent et disparaissent au cours de la photodégradation du colorant azoïque.

La méthode suivie pour l'identification de ces produits intermédiaires est celle de la comparaison du temps de rétention avec celui d'un étalon pur, supposé être formé au cours de la photodégradation du rouge solophényle en milieu aqueux et d'autre part, cette constatation a été confirmée par la méthode de rajout de l'étalon externe à l'échantillon, dont le chromatogramme révèle la présence de l'élément suspecté. Le choix des étalons est basé sur

l'exploration de la structure chimique de la molécule du rouge solophényle 3 BL (figure 3.1) et les possibilités de rupture au niveau de cette molécule.

Les étalons purs injectés et analysés dans les mêmes conditions opératoires, que celles des échantillons, ont donné des temps de rétention variables, regroupés dans le tableau (4.6).

**Tableau 4.6 : Temps de rétention des étalons purs testés.**

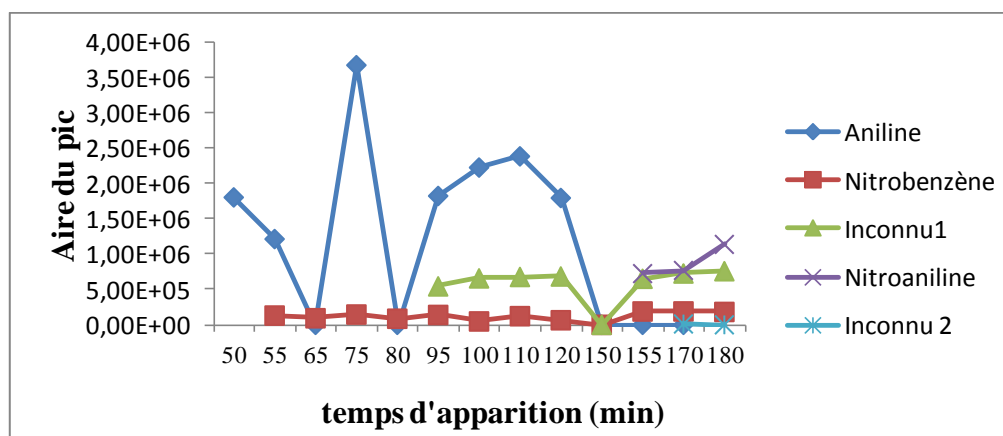
Etalon pur	Nitrobenzène	Nitroaniline	Aniline
Temps de rétention (min)	5.180	1.968	2.200

La comparaison des temps de rétention des pics correspondant aux produits intermédiaires aux temps de rétention des étalons purs permet d'identifier ces produits selon le tableau (4.7) (figure 4.39).

**Tableau 4.7 : Temps de rétention de quelques pics correspondant aux produits intermédiaires**

Temps de rétention (min)	2,130 – 2,250	5,140-5,193	1,413-1,443	1,837-1,897	3,247
Temps d'apparition (min)	50	55	95	155	170
Identification du produit	Aniline	Nitrobenzène	Inconnu1	Nitroaniline	Inconnu2

\*temps d'apparition correspond au temps d'irradiation (prélèvement d'échantillon)



**Figure 4.39: Evolution de la concentration des produits intermédiaires au cours de la dégradation photocatalytique du rouge solophényle 3 BL (lampe UV (HPK 125), T= 25 °C, C<sub>TiO2</sub> = 1 g/L, pH<sub>(initial, colorant)</sub> = 6.80, avec barbotage d'air).**

#### **4.8- Dégradation du rouge solophényle 3 BL en présence d'un lit fixe de TiO<sub>2</sub>**

Cette étude a été menée en utilisant trois types de lits fixes de TiO<sub>2</sub>, en l'occurrence un lit préparé par la méthode de sol-gel, un lit déposé sur papier type *Ahlstrom* et enfin une plaque en verre préparée par la méthode de Dip-coating. La préparation du lit fixe et le mode opératoire relatifs à chaque cas, sont décrits dans la partie Matériel et Méthodes.

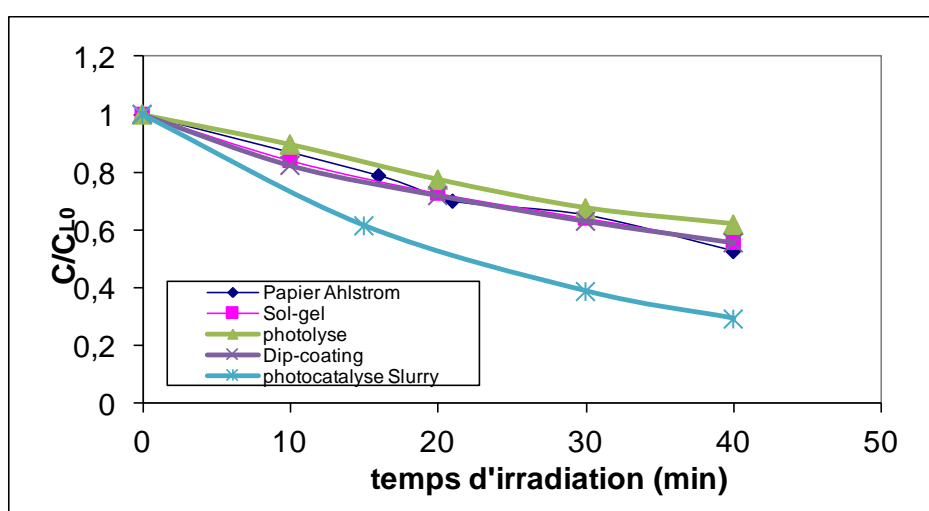
En appliquant le même mode opératoire que celui de la dégradation photocatalytique, en présence d'une suspension aqueuse de particules de TiO<sub>2</sub>, une solution aqueuse de rouge solophényle ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ) est mise en contact avec un lit fixe de TiO<sub>2</sub> et la lampe HPK 125, avec barbotage continu de l'air comprimé. La préparation du lit de TiO<sub>2</sub> fixé sur la paroi interne du réacteur photocatalytique, a été réalisée au laboratoire, en respectant le protocole expérimental type de la méthode Sol-gel, décrit dans la partie Matériel et Méthodes et inspirée de l'étude menée par Zahraa et *al.*, (1999). Les résultats obtenus par analyse spectrophotométrique des échantillons de la solution irradiée, prélevés à des intervalles de temps réguliers, sont illustrés par la figure (4.40). La fixation de la poudre de TiO<sub>2</sub> par la technique de Sol-gel consiste en la préparation d'une solution aqueuse de TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) de concentration égale à 4 g/L (pH = 3). Après homogénéisation, cette solution est étalée sur une plaque de verre qui sera séchée et calcinée à une température de 400 °C, pendant 4 heures de temps. L'activité photocatalytique manifestée par la plaque de verre, préparée par la méthode de sol-gel, a été comparée à la méthode de fixation directe de la poudre de TiO<sub>2</sub>, ce qui a permis de déduire que la photoréactivité de la plaque préparée par Sol-gel est relativement plus faible que celle manifestée par la plaque de verre préparée par fixation directe. Le teste d'adhérence des couches déposées dans les deux cas précédents a montré que, le dépôt réalisé par la technique sol-gel est plus fortement attaché que celui réalisé par la méthode directe. L'ordre cinétique de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique est d'ordre zéro, dans les deux cas.

Dans notre étude, le résultat de la dégradation photocatalytique du rouge solophényle 3 BL, en présence de la lampe HPK 125 et d'un lit fixe de TiO<sub>2</sub> (par la méthode de sol-gel) a été

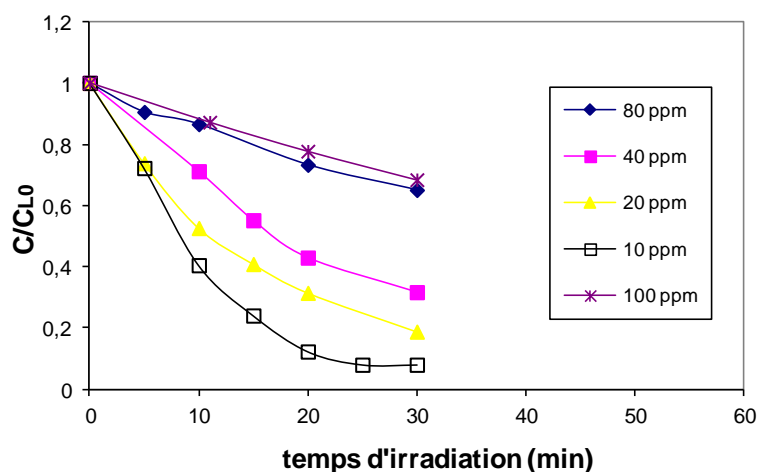
comparé à celle en présence du papier type *Ahlstrom* et de la plaque en verre préparée selon la méthode de fixation "Dip-coating", dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans le protocole expérimental du chapitre Matériel et Méthodes.

Le résultat obtenu par les différentes techniques de fixation est schématisé sur la figure (4.40) pour une concentration initiale égale à 100 ppm. Dans les trois cas des lits fixes de  $\text{TiO}_2$  étudiés, testés pour une concentration initiale du colorant azoïque donnée ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ), aucune amélioration du taux de décoloration n'est notée. Pire encore, le taux de décoloration est presque identique, dans chaque cas, à celui obtenu dans le cas d'une photolyse simple. Ce résultat nous amène à déduire que la fixation de  $\text{TiO}_2$  dans nos conditions expérimentales, n'a pas contribué à la photodégradation du colorant azoïque, cependant, nous pensons que cela est dû, plutôt, au faible rapport quantité de  $\text{TiO}_2$  fixé à la concentration initiale (égale à 100 ppm). En effet, à lit fixe, l'aire interfaciale du semiconducteur diminue beaucoup, rendant le nombre de sites actifs à la surface de  $\text{TiO}_2$  très faible.

Ces affirmations sont appuyées par l'expérience qui suit, dans le cas de la plaque en verre, (préparée par la méthode Dip-coating). Lorsque qu'on diminue la concentration initiale de 100 à 10 ppm (figure 4.41), pour la même quantité de  $\text{TiO}_2$  fixé, le taux de décoloration est nettement amélioré, il passe au bout de 30 minutes de 30% pour une concentration de 100 ppm à moins de 5% pour une concentration égale à 10 ppm.



**Figure 4.40: Evolution de la concentration résiduelle réduite du colorant (rouge solophényle 3 BL), au cours du temps d'irradiation, en présence d'un lit fixe de semi-conducteur préparée par différentes méthodes ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}} = 6.80$ , lampe HPK 125, barbotage continu d'air).**



**Figure 4.41 : Evolution de la concentration résiduelle du rouge solophényle au cours du temps d'irradiation, à partir de la lampe HPK et en présence de la plaque en verre (méthode "Dip-coating"), pour différentes concentrations initiales du colorant (T=25 °C, pH<sub>initial</sub> = 6.80).**

Ces résultats, purement qualitatifs, obtenus en lit fixe mériteraient d'être approfondis en quantifiant la quantité de TiO<sub>2</sub> fixé et en optimisant le rapport quantité fixé/ concentration initiale.

D'autant plus que la littérature fait part de plusieurs travaux concernant l'étude de la dégradation photocatalytique de polluants en présence d'un lit fixe de TiO<sub>2</sub>, entre autres l'étude menée par Rachel et *al.*, (2002) utilisant l'acide 3-nitrobenzènesulfonique comme substrat et qui a montré que le TiO<sub>2</sub> déposé sur du briques rouge, du ciment ou du verre, par méthode de sol-gel Dip-coating, manifeste une réactivité photocatalytique très faible par rapport à celle donnée par le TiO<sub>2</sub> déposé sur des fibres inorganiques commerciales ; ces dernières ont présenté, à leurs tour, une réactivité photocatalytique très faible par rapport à celle manifestée par les particules de TiO<sub>2</sub> en suspension. Ce comportement a été attribué à la présence probable des ions sur la surface des supports utilisés, mais aussi à la limitation de l'échange (diminution de l'aire spécifique), entre la solution et la surface solide, qui est plus facile avec des particules séparées (mode slurry) qu'avec des particules liées et attachées sur une surface plane (lit fixe).

D'autre part, Mikula et *al.*, (1995) ont reporté que l'activité photocatalytique de fibres de verre couvertes de TiO<sub>2</sub>, était comparable à celle des particules de TiO<sub>2</sub> en suspension, pour la



photodégradation du phénol. Cependant, une certaine diminution d'activité a été observée durant l'expérience, qui devient significative au-delà de 20 heures d'exposition aux radiations lumineuses.

Le même problème a été soulevé par Venkata Subba Rao *et al.*, (2003), qui ont mené une étude comparative de l'activité photocatalytique de plusieurs types de semi-conducteurs, fixés sur des supports variés : TiO<sub>2</sub> P25 fixé sur des fibres inorganiques, TiO<sub>2</sub> P25 mélangé à proportions égales avec du polyacrylonitrile, TiO<sub>2</sub> P25 mélangé avec une émulsion acrylique et pierres ponce imprégnées par une suspension de TiO<sub>2</sub> P25. La fixation est réalisée par le ciment ou par le polycarbonate. Un autre type de TiO<sub>2</sub> représenté par le TiO<sub>2</sub> Millennium PC 105, immobilisé sur des fibres organiques (majoritairement cellulosiques), produites par la firme Ahlstrom ; le TiO<sub>2</sub> Millennium PCs 50 et 500 (anatase pure) est aussi utilisé et immobilisé sur des pierres ponce.

Le résultat obtenu à travers cette étude a montré que cette méthode de fixation est facilement réalisable et évite significativement l'étape de filtration qui accompagne le processus photocatalytique en suspension aqueuse des particules de semi-conducteur. L'adsorption du substrat est négligeable sur les divers supports et semi-conducteurs préparés. Le taux de dégradation photocatalytique obtenu pour l'Orange acide 7, en présence des pierres ponce imprégnées de TiO<sub>2</sub> P25 et fixées sur du ciment, était le meilleur, comparé à celui obtenu en présence d'autres semi-conducteurs et d'autres supports. Le semi-conducteur TiO<sub>2</sub> P25 s'est montré dans tous les cas, plus efficace que le TiO<sub>2</sub> Millennium PCs 50 et 500.

Guillard *et al.* (2003) ont obtenu une efficacité similaire entre la dégradation du colorant en présence d'une suspension aqueuse de particules de TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) et celle en présence d'une couche de TiO<sub>2</sub>, fixée sur la paroi à l'aide de la méthode "Dip-coating". Cependant, une faible activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub>, supporté sur du papier, a été constatée relativement à celle de la poudre de TiO<sub>2</sub>. Cette diminution relative de l'efficacité photocatalytique a été liée à la présence de liaison de silice "silica-binder" dont le bas point isoélectrique conduit à la répulsion des colorants anioniques par effet électrostatique.

Neppolian *et al.*, (2002) ont montré à travers une étude comparative, que l'efficacité photocatalytique d'un système en slurry est meilleure que celle d'un système couvert par un film mince de semi-conducteur (poudre de TiO<sub>2</sub> mélangée au ciment Portland dans un

rapport massique 1 :1). Cependant, afin d'éviter les problèmes de lessivage et de séparation des particules du semi-conducteur, il est préférable d'utiliser le second système, qui permettra de traiter des volumes importants d'effluents textiles.

#### **4. 9- Etablissement d'un plan factoriel**

L'objectif de cette partie d'étude est de rechercher les conditions optimales de la décoloration et la dégradation du rouge solophényle 3BL, par procédé photocatalytique, en appliquant une stratégie logique, telle que l'établissement des plans factoriels, et en comparant par la suite, le résultat obtenu à celui de l'étude d'optimisation effectuée au paragraphe (4.3), qui consistait à varier un paramètre, tout en fixant le reste des paramètres expérimentaux.

Pour cela, une première évaluation permettra de cerner les principaux facteurs qui affectent le rendement de cette réaction de photodégradation, suivie d'une estimation de l'importance et de la signification de l'effet de chacun des facteurs influant le procédé photocatalytique du rouge solophényle 3 BL. En se basant sur les résultats obtenus au paragraphe (4.3) et sur certains travaux trouvés dans la littérature (Habibi et *al.*, 2005), notre étude est portée sur trois facteurs dont l'influence sur le taux de dégradation est fondamentale, à savoir : la concentration du semi-conducteur, la température du milieu réactionnel et le pH initial de la solution à dégrader.

Du fait que, le comportement du phénomène de décoloration dépend fortement de la nature du milieu réactionnel, cette étude paramétrique sera alors menée dans deux zones différentes : une zone acide allant du pH = 2 jusqu'au pH = 6.80 et une zone basique allant du pH = 6.80 vers un pH = 12, en présence du semi-conducteur qui a révélé une efficacité photocatalytique meilleure (Degussa P25) et sous l'irradiation de la lampe dont l'intensité lumineuse a donné un meilleur taux de décoloration (lampe HPK 125). Pour cela, nous avons opté pour le plan expérimental complet exploitant une matrice factorielle à  $2^k$  expériences (pour k facteurs étudiés).

#### 4.9.1- Estimation des effets des paramètres expérimentaux en milieu basique

Le domaine expérimental défini pour les trois facteurs retenus pour cette étude (tableau 4.8), permet d'établir la matrice d'expérience factorielle complète de 3 facteurs à 2 niveaux chacun, notée  $2^3$ , formée des 8 combinaisons décrites dans le tableau (4.9).

**Tableau 4.8: Domaine expérimental.**

Variables	Facteurs	Niveaux	
		- 1	+ 1
X <sub>1</sub>	Concentration de TiO <sub>2</sub> (g/L)	0.5	1
X <sub>2</sub>	Température (°C)	25	45
X <sub>3</sub>	pH initial de la solution	6.3	12

**Tableau 4.9 : Matrice d'expériences factorielle  $2^3$ .**

Expérience	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Expérience	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-	-	-	5	-	-	+
2	+	-	-	6	+	-	+
3	-	+	-	7	-	+	+
4	+	+	-	8	+	+	+

La réponse expérimentale mesurée est le rendement initial de décoloration du rouge solophényle 3BL (après 10 minutes d'irradiation).

Ce rendement sera calculé suivant l'expression :

$$R (\%) = (C_{L0} - C_{10}) / C_{L0} \quad (4.30)$$

Avec  $C_{L0}$  = concentration résiduelle initiale du colorant azoïque (après 30 minutes d'adsorption) (mg/L),

$C_{10}$  = concentration résiduelle du colorant après 10 minutes d'irradiation (mg/L).

##### 4.9.1.1- Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

Le plan d'expérimentation complet est obtenu en remplaçant dans la matrice d'expériences, les niveaux extrêmes des variables codées (-1 et +1) notées X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub>, par les valeurs réelles des facteurs associés, notées U<sub>1</sub>, U<sub>2</sub> et U<sub>3</sub> et qui correspondent respectivement à la

concentration de TiO<sub>2</sub>, la température et le pH initial de la solution aqueuse du colorant azoïque étudié. Après vérification de la faisabilité de l'ensemble des expériences, celles-ci sont effectuées conformément au tableau (4.9) et suivant le protocole expérimental relatif à la photocatalyse, décrit au chapitre Matériel et Méthodes.

**Tableau 4.10 : Plan d'expériences et résultats expérimentaux (milieu basique).**

N° d'expérience (i)	Matrice d'expériences (variables codées)			Plan d'expériences (variables réelles)			Réponse Y : Rendement (%)
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	U <sub>1</sub> (g/L)	U <sub>2</sub> (°C)	U <sub>3</sub>	$R\% = (C_{L0} - C_{10}) * 100 / C_{L0}$
1	-	-	-	0.5	25	6.3	17.13
2	+	-	-	1	25	6.3	16.52
3	-	+	-	0.5	45	6.3	39.10
4	+	+	-	1	45	6.3	30.04
5	-	-	+	0.5	25	12	47.47
6	+	-	+	1	25	12	41.85
7	-	+	+	0.5	45	12	33.74
8	+	+	+	1	45	12	<b>49.21</b>

Pour l'étude des trois facteurs, nous adopterons le modèle mathématique suivant:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (4.31)$$

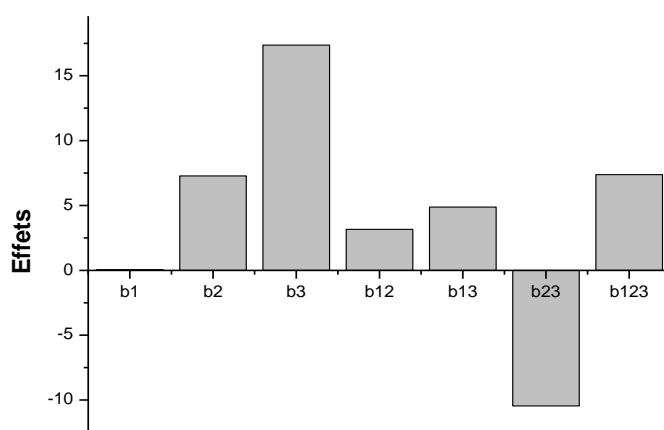
L'effet moyen et les effets principaux et d'interaction sont calculés à partir des équations (3.11 - 3.14) données au chapitre Matériel et Méthodes. La quantification de ces effets, illustrée dans le tableau (4.11) est bien élucidée par la figure (4.43).

**Tableau 4.11 : Quantification des effets des trois facteurs étudiés (milieu basique).**

Coefficient moyen	Coefficients principaux	Coefficients d'interaction
b <sub>0</sub> = 34.38	b <sub>1</sub> =+0.045	b <sub>12</sub> =+3.16
	b <sub>2</sub> =+7.28	b <sub>13</sub> = +4.88
	b <sub>3</sub> =+17.37	b <sub>23</sub> = - 10.46
		b <sub>123</sub> = + 7.38

D'après les résultats obtenus, la réponse Y (rendement de décoloration initial) peut être corrélée aux variables  $X_i$  par l'équation du modèle suivant :

$$Y = 34.38 + 0.045 X_1 + 7.28 X_2 + 17.37 X_3 + 3.16 X_1 X_2 + 4.88 X_1 X_3 - 10.46 X_2 X_3 + 7.38 X_1 X_2 X_3 \quad (4.32)$$



**Figure 4.42 : Analyse graphique des effets principaux et interactifs des trois facteurs choisis : la concentration de  $TiO_2$ , la température, et le pH initial.**

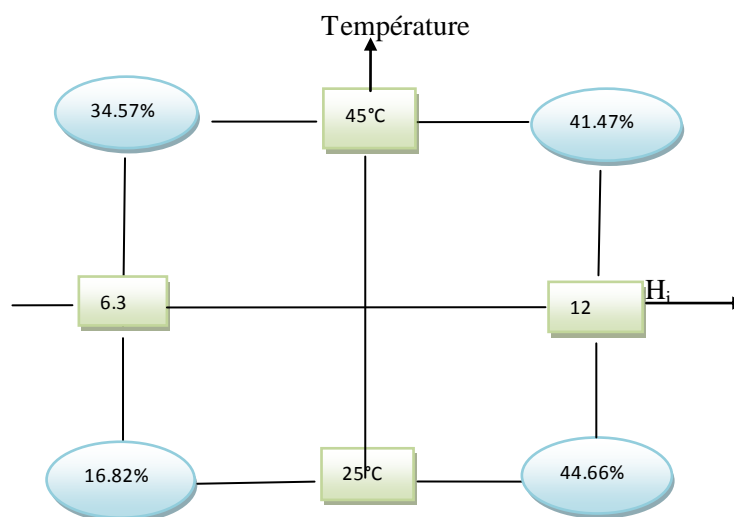
#### 4.9.1.2- Interprétation numérique des effets

Les effets principaux les plus importants sont dus au pH initial de la solution aqueuse du colorant ( $X_3$ ), à la température ( $X_2$ ) et dans une moindre mesure à la concentration de  $TiO_2$  ( $X_1$ ), avec respectivement, les effets principaux suivants :  $b_3=17.37$ ,  $b_2=7.28$  et  $b_1=0.045$ . La réponse croit (coefficient positive) en moyenne de 34.74 % ( $2 \times 17.37$ ) quand le pH passe de 6.3 à 12 et en moyenne de 14.56 % quand la température passe de 25 à 45 °C. L'effet de la variation de la quantité de  $TiO_2$  est négligeable ( $b_1 = 0.045$ ).

Les effets interactifs binaires semblent tous importants, le plus remarquable est celui correspondant à l'interaction  $b_{23}$  entre le pH et la température ( $b_{23}=-10.46$ ), sauf que son influence est négative sur le taux de dégradation du polluant organique. Ceci est suivi par l'effet interactif entre la concentration de  $TiO_2$  et le pH initial ( $b_{13}= 4.88$ ), qui accroît le taux de décoloration de 9.76 % en doublant la concentration de  $TiO_2$  tout en en passant d'un pH normal (6.3) à un pH basique (12), ensuite, à un degrés moindre, l'interaction entre la

concentration de  $\text{TiO}_2$  et la température ( $b_{12} = 3.16$ ). L'effet interactif entre les trois facteurs étudiés semble très important ( $b_{123} = 7.38$ ), ce qui augmente la réponse de 14.76 %.

Vu que l'effet de la variation de la concentration de  $\text{TiO}_2$  sur le taux de décoloration de la solution colorante, n'est pas important, la figure (4.43) sera représentée en fonction de l'interaction des deux autres effets, à savoir la température et le pH initial de la solution aqueuse du colorant, en fixant la concentration de  $\text{TiO}_2$ .



**Figure 4.43 : Interaction  $b_{23}$  entre le pH initial et la température.**

Chaque sommet du carré représente une combinaison des niveaux des deux facteurs ; pH et température, par exemple, le coin en haut à gauche correspond à un pH=6.3 et une température de 45 °C ; la valeur 34.57 % représentée dans la cartouche arrondie est obtenue en faisant la moyenne des résultats expérimentaux issus des expériences effectuées avec un pH=6.3 et à 45°C (expériences 3 et 4) ; soit  $(39.1+30.04)/2$ . Quand le pH (variable  $X_3$ ) est au niveau bas (6.3) la température a une influence importante, le rendement moyen passant de 16.82% à 34.57%.

Au contraire si le pH initial de la solution est élevé (pH = 12), la température n'a presque plus d'effet. En conséquence, on constate que l'effet de la température n'est pas constant, mais qu'au contraire, il dépend du niveau d'un autre facteur, ici du pH initial de la solution aqueuse du rouge solophényle 3 BL.

Si la température est fixée à 25 °C, l'effet de l'augmentation du pH initial est remarquable, le taux de décoloration passe de 16.82 % à 44.66 %. Tandis qu'à 45 °C, l'effet de l'élévation du pH initial est amoindri, il n'augmente le rendement de décoloration que de 6.9 %.

#### 4.9.2-Estimation des effets des paramètres expérimentaux en milieu acide

Dans cette partie, nous établissons une deuxième matrice, en procédant de la même manière que précédemment, pour le calcul des effets principaux et interactifs

##### 4.9.2.1- Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

Le plan d'expériences et les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau (4.12).

**Tableau 4.12 : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.**

N° d'expérience (i)	Matrice d'expériences (variables codées)			Plan d'expériences (variables réelles)			Réponse Y : Rendement (%) $R\%=(C_{L0}-C_{i0})*100 / C_{L0}$
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	U <sub>1</sub> (g/L)	U <sub>2</sub> (°C)	U <sub>3</sub>	
1	-	-	-	0,5	25	2	55,22
2	+	-	-	1	25	2	46,40
3	-	+	-	0,5	45	2	34,94
4	+	+	-	1	45	2	31,44
5	-	-	+	0,5	25	6,3	17,13
6	+	-	+	1	25	6,3	16,52
7	-	+	+	0,5	45	6,3	39,10
8	+	+	+	1	45	6,3	30,04

Les résultats de la quantification des effets obtenus lors de cette étude, sont regroupés dans le tableau (4.13) et illustrés par la figure (4.44).

**Tableau 4.13 : Quantification des effets des trois facteurs étudiés (milieu acide).**

Coefficient moyen	Coefficients principaux	Coefficients d'interaction	
b <sub>0</sub> = 33.84	b <sub>1</sub> = -5.49 b <sub>2</sub> = 0,062 b <sub>3</sub> = -16.30	b <sub>12</sub> = - 0,78 b <sub>13</sub> =0,66 b <sub>23</sub> = 17.68	b <sub>123</sub> = -3.44

##### 4.9.2.1- Interprétation numérique des effets

Le pH initial de la solution à irradier est très influant sur la dégradation du rouge solophényle, son effet est négatif c'est-à-dire que la réponse décroît (coefficient négatif) en moyenne de

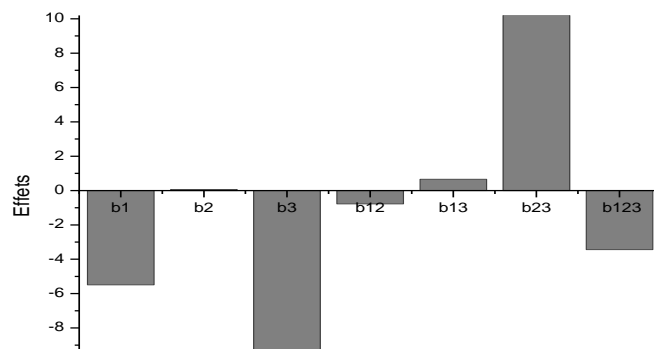
32.60% ( $2 \times -16.30$ ) quand le pH passe de 2 à 6.3. La concentration de  $\text{TiO}_2$  est le deuxième facteur le plus significatif, son effet est négatif : la réponse décroît de 10.98 % quand la concentration de  $\text{TiO}_2$  est doublée. Alors que la température présente un effet négligeable sur le rendement de la dégradation du colorant, son interaction avec le pH initial de la solution ( $X_2X_3$ ) a un effet positif sur la réponse étudiée (rendement de décoloration). Ainsi, l'effet de température ( $X_2$ ) dépend du pH initial de la solution ( $X_3$ ), dans le domaine expérimental choisi.

La détermination des effets d'interaction montre que les seuls effets qui paraissent importants sont ceux de l'interaction  $b_{23}$  et l'interaction triple  $b_{123}$ , entre le pH initial et la température et entre les trois facteurs étudiés, respectivement. L'interaction  $X_2X_3$  augmente le rendement de décoloration de 35.36 % alors que celui de l'interaction triple  $X_1X_2X_3$  diminue le rendement de 6.88 %. Les autres effets d'interaction sont négligeables.

D'après les résultats obtenus, la réponse Y peut être corrélée aux variables  $X_i$  par l'équation du modèle suivant :

$$Y = 33.84 - 5.49 X_1 + 0.062 X_2 - 16.30 X_3 - 0,78 X_1X_2 + 0,66 X_1X_3 + 17.68 X_2X_3 - 3.44 X_1X_2X_3 \quad (4.33)$$

La figure (4.44) montre les effets principaux et d'interaction des différents facteurs étudiés.

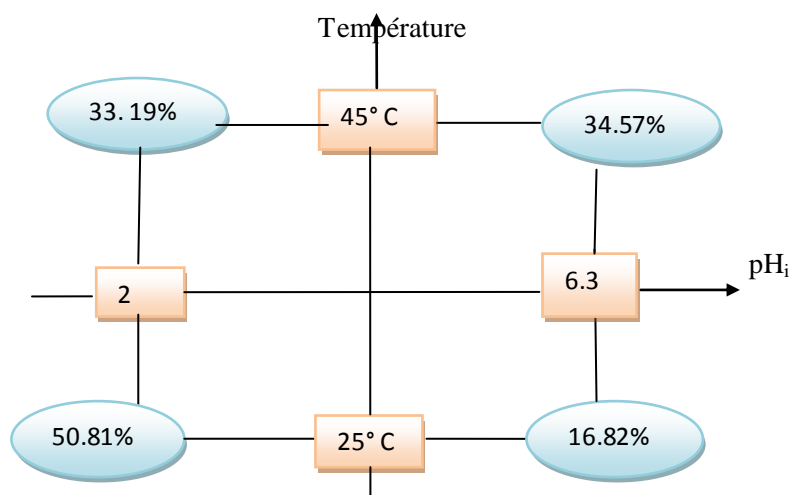


**Figure 4.44 : Représentation graphique des effets principaux et interactifs des facteurs étudiés (concentration de  $\text{TiO}_2$ , température, pH initial).**

Nous constatons qu'en s'orientant vers la nature acide du milieu réactionnel, la concentration du semiconducteur et le pH initial de la solution, sont les facteurs qui ont le plus d'influence



sur la dégradation de rouge solophényle ; de même, l'effet interactif entre le pH initial et la température du milieu semble être très significatif dans le domaine expérimental choisi (figure 4.45).



**Figure 4.45 : Interaction  $b_{23}$  entre le  $\text{pH}_{\text{initial}}$  et la température**

La figure (4.44) montre qu'à un niveau haut du pH initial ( $\text{pH}_i = 6.3$ ), la température a une influence importante sur le taux de décoloration : en effet, le rendement moyen passe de 16.82 % à 34.57 %. Par contre, si le pH initial de la solution à dégrader est à niveau plus bas ( $\text{pH}_i = 2$ ), l'augmentation de la température conduit à la diminution du rendement de la décoloration du colorant azoïque étudié ; celui-ci passe de 50.81 % à 33.19 %. En conséquence, l'effet de la température n'est pas constant, il dépend de la valeur du pH initial de la solution à irradier.

Cependant, pour une température à niveau plus bas ( $T = 25\text{ °C}$ ), le passage d'un pH initial à bas niveau jusqu'à un pH initial à haut niveau, diminue le rendement de décoloration, d'une manière significative, il passe alors de 50.81 % à 16.82 %. Tandis que, pour une température plus élevée, l'augmentation du pH initial n'a pas d'effet significatif sur le rendement de décoloration de la solution aqueuse du rouge solophényle.

Les résultats obtenus lors de cette étude confirment bien ceux déduits de l'étude paramétrique, réalisée au paragraphe (4.3) et concernant l'effet de la température et du pH initial sur la photodégradation du rouge solophényle 3 BL. Cependant, la concentration du semiconducteur semble avoir un effet insignifiant dans un cas et négatif dans un autre cas. Une exploration plus étendue et plus détaillée sur les effets interactifs des paramètres étudiés, a été réalisée tout au long de cette étude.

# Conclusion Générale et Perspectives

## 5- Conclusion Générale et perspectives

Ce travail a porté sur la dégradation de molécules organiques en solution aqueuse, en présence de particules de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ , type sigma), sous irradiation artificielle émise à partir de diverses lampes UV. Nous avons cherché à cerner le phénomène photocatalytique en vérifiant le rôle de chaque composante du système photocatalytique (source lumineuse, photocatalyseur). En effet, l'étude du phénomène d'adsorption du colorant azoïque (rouge solophényle 3 BL) a révélé une légère diminution au cours du temps de contact du colorant avec la poudre du semi-conducteur. Ce résultat a été appuyé par des images réalisées sous microscopie électronique à balayage (MEB), qui ont montré une porosité de grain du semi-conducteur inadéquate avec la dimension du grain de la poudre du colorant azoïque (rouge solophényle 3 BL).

En outre, la photolyse a montré une diminution de la concentration résiduelle du colorant azoïque, relativement plus importante, que celle obtenue dans le processus d'adsorption sur les particules de  $\text{TiO}_2$ . Résultat dépendant de l'intensité de la lumière émise par la source lumineuse ; en effet, la lampe 2 a manifesté une photolyse meilleure que celle causée par la lampe 1 : au bout de 60 minutes d'irradiation, le taux de décoloration réalisé en présence de la lampe 2 atteint 62.6 %, alors qu'il y est relativement négligeable dans le cas de la lampe 1. En outre, 14.7 % de décoloration sont atteints, en prolongeant le temps à deux heures d'irradiation à partir de la lampe 1.

Par ailleurs, l'addition d'une certaine quantité de  $\text{TiO}_2$  (1 g/L) augmente sensiblement le taux de décoloration de la solution aqueuse du rouge solophényle 3 BL, particulièrement dans le cas de la lampe 2 où le taux de décoloration a atteint 75.6 % au bout de 60 minutes d'irradiation. Le même effet a été constaté dans le cas de la lampe 1 où, au bout de 60 minutes d'irradiation, le taux de décoloration passe à 13.6 %. Néanmoins, en prolongeant le temps d'irradiation jusqu'à 2 heures, le taux de décoloration photocatalytique atteint 32.2 %.

L'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  type sigma A été comparée à celle du  $\text{TiO}_2$  type Degussa P25, nous avons pu montrer que le  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 possède une meilleure activité photocatalytique pour la dégradation du rouge solophényle 3 BL. Ce résultat peut être expliqué par la différence dans la structure cristalline des deux semi-conducteurs.

Par la suite, une étude paramétrique a été établie, dans laquelle nous avons cherché à optimiser le taux de dégradation photocatalytique du colorant azoïque en question, en faisant varier des paramètres opératoire notoires. L'étude a porté alors, sur la variation de la quantité du semi-conducteur, le pH initial de la solution à dégrader, la température du milieu, l'ajout d'oxydants dans le milieu et enfin, l'intensité lumineuse émise par la source lumineuse. L'étude de l'influence de la concentration en  $\text{TiO}_2$  a montré que plus la concentration en  $\text{TiO}_2$  est importante, plus l'activité photocatalytique est meilleure. Cependant, au delà de 1 g/L, une légère amélioration de la vitesse de décoloration a été obtenue et qui atteint son maximum pour une concentration de  $\text{TiO}_2$  égale à 2 g/L, au delà de laquelle, une légère diminution de cette vitesse de dégradation a été observée. L'approximation de cette variation a conclu à un pallier horizontal débutant à partir d'une concentration en  $\text{TiO}_2$  de 1 g/L. Aussi, cette dernière a été choisie comme valeur opératoire pour le reste des expériences.

Une forte dépendance entre le procédé photonique hétérogène et le pH initial de la solution à irradier, a été constaté lors de cette étude. En effet, suivant la valeur initiale du pH, la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  varie. Par conséquent, le pH a une influence sur l'adsorption par suite sur la photodégradation du colorant azoïque (Solophényle 3 BL). La vitesse de réaction de décoloration est très élevée pour un pH initial fortement acide (pH 2). La photoréactivité diminue ensuite pour un pH de moins en moins acide jusqu'à atteindre une vitesse minimale pour un pH 6.82, au-delà duquel, la vitesse de décoloration augmente jusqu'à atteindre une valeur très importante pour un pH fortement basique.

Le barbotage de la solution colorée par l'oxygène pur a donné un meilleur taux de dégradation photocatalytique, ce qui explique que le taux de transfert d'oxygène de la phase gazeuse à la phase liquide est très important pour éviter le phénomène de recombinaison des charges, formées lors de l'excitation du semi-conducteur par la lumière.

L'augmentation de la température entraîne une augmentation du taux de décoloration et de dégradation de la solution aqueuse du rouge solophényle 3 BL, dans l'intervalle compris entre 15 et 55°C. De ce fait, la variation de la vitesse de décoloration du rouge solophényle en fonction de la température, est régie par la loi d'Arrhenius, qui a permis d'établir une énergie d'activation apparente égale à 31, 90 kJ/mol.

Nous avons également étudié l'influence de l'addition d'un oxydant fort ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sur la photoréactivité du colorant azoïque étudié, en suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$  (type Sigma). L'effet

de cette addition est remarquable, la vitesse de décoloration a été améliorée, jusqu'à atteindre un optimum correspondant à une concentration en  $H_2O_2$  égale à  $10^{-2}$  mol/L, au-delà duquel l'efficacité photocatalytique diminue. Aux fortes concentrations ( $2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$  mol/L) de  $H_2O_2$ , le taux de décoloration diminue en raison de son effet de balayage des radicaux hydroxyles. Lorsque la concentration de  $H_2O_2$  est plus élevée, le  $HO_2^\bullet$  formé est beaucoup moins réactif que le  $OH^\bullet$  formé. L'addition du peroxyde d'hydrogène peut être très favorable à l'amélioration de la photoréactivité du colorant azoïque étudié, à condition d'ajuster sa concentration dans la production de radicaux hydroxyles relativement à des radicaux  $HO_2^\bullet$ .

Une étude cinétique, basée sur l'influence de la concentration initiale du polluant (rouge solophényle 3 BL), a montré que la décoloration du colorant azoïque sous l'irradiation à partir de la lampe HPK 125, peut être modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood, avec des constantes cinétiques égales à  $k = 4.5106$  ( $mg \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ ) et  $K = 0.0138$  ( $mg/L$ )<sup>-1</sup>.

Tandis que la lampe Wood n'a pas manifesté une photodégradation obéissant au modèle de Langmuir-Hinshelwood, étant donné que la linéarisation de la fonction  $C_{L0}/r_0 = f(C_{L0})$  ne donne pas des valeurs physiquement acceptables pour les constantes  $k$  et  $K$ .

L'utilisation de la chromatographie liquide à haute performance, sous des conditions opératoires bien définies, dans le contrôle de la dégradation du rouge solophényle en présence d'une suspension aqueuse de  $TiO_2$  (type sigma) et d'une lampe UV (HPK 125), nous a permis de constater une dégradation rapide de la molécule du colorant azoïque. En effet, au bout de 50 minutes, l'HPLC révèle une élimination totale des molécules du colorant azoïque. La superposition de ce résultat avec celui obtenu pour la décoloration montre que le suivi de la dégradation par spectrophotométrie a permis de révéler la disparition du chromophore et de sa réapparition au sein des produits intermédiaires, tandis que l'HPLC a permis de constater l'élimination de la molécule du colorant azoïque, suite au moindre changement au niveau des liaisons et des atomes.

La chromatographie liquide (HPLC) nous a permis aussi, de détecter certains composés organiques intermédiaires suspectés d'être formés au cours de l'irradiation du rouge solophényle 3 BL. Ces produits sont le Nitrobenzène, l'Aniline, le Nitroaniline et deux inconnus dont l'identification n'a pas été possible dans nos conditions opératoires.

Sur un autre volet, la dégradation d'un tensioactif anionique (Dodécylbenzènesulfonate de sodium) souvent co-présent avec le colorant azoïque étudié dans les effluents des unités de textile a été évoquée. Ce composé entre dans la fabrication d'un détergent Algérien « ISIS ». La vérification de la faisabilité de sa dégradation photocatalytique dans le même dispositif que celui utilisé dans la dégradation du colorant azoïque a permis d'avoir un taux de dégradation moins important que celui du colorant azoïque. En effet, au bout de 60 minutes d'illumination, presque 27 % du tensioactif anionique a été éliminé. Taux de dégradation relativement plus faible que celui obtenu pour le colorant azoïque. La présence de NaDBS a inhibé la décoloration de la solution aqueuse du colorant azoïque et le taux de décoloration dans ce cas est passé de 76 % à 45 %.

La cinétique de la dégradation photocatalytique de NaDBS a été explicitée dans un dispositif expérimental de capacité de traitement plus élevée (2 litres). L'effet de certains paramètres a été étudié : le taux de dégradation de NaDBS accrue en fonction de la concentration du catalyseur ( $\text{TiO}_2$  Degussa P25) jusqu'à atteindre un optimum pour une concentration en  $\text{TiO}_2$  de 2 g / L, alors qu'il diminue lorsque la concentration en catalyseur varie de 2 à 4 g / L. L'effet de l'intensité lumineuse est positif sur la photoréactivité de NaDBS, en revanche, l'augmentation de la concentration initiale de ce polluant défavorise la vitesse de dégradation photocatalytique de NaDBS.

Le suivi de la variation du pH de la solution aqueuse du tensioactif au cours de sa photodégradation a montré qu'au bout de 30 minutes d'illumination, la valeur du pH diminue au dessous du point isoélectrique de  $\text{TiO}_2$ . En effet, lors de l'étape initiale du procédé photocatalytique, les protons  $\text{H}^+$  sont rapidement générés sous radiations lumineuses, Après avoir atteint sa valeur minimale, le pH de la dispersion (NaDBS- $\text{TiO}_2$ ) augmente légèrement au cours du temps d'irradiation.

Le problème de la séparation du  $\text{TiO}_2$  en suspension est crucial pour les applications du procédé photocatalytique. C'est pourquoi, nous avons préparé du  $\text{TiO}_2$  supporté à partir de la méthode de sol-gel. La photoréactivité du lit fixé sur la paroi du réacteur photochimique à double enveloppe (dispositif expérimental 1), obtenu par cette méthode, a été comparée à celle développée par le lit fixe préparé par la méthode de Dip-coating (plaque en verre) d'une part et au lit fixe présenté par le papier Ahlstrom d'autre part. L'efficacité du semi-conducteur a été amoindrie en le fixant sur un support, soit sur du verre ou sur du papier. Dans ce cas, la

contribution du semi-conducteur est négligeable dans le procédé de dégradation photoatalytique, la photoréactivité des systèmes testés est identique à celle de la photolyse. Cependant, le rapport de concentration du polluant à la quantité de TiO<sub>2</sub> fixé s'est avéré comme un facteur important, ce résultat a été mis en évidence pour la fixation du TiO<sub>2</sub> par la méthode Dip-coating (plaque en verre).

Une optimisation du taux de décoloration du colorant azoïque (rouge solophényle 3 BL) par l'application de la méthodologie du plan d'expériences (plan factoriel complet 2<sup>k</sup>) a permis de visualiser l'effet combinatoire de trois facteurs (pH initial, température, concentration de TiO<sub>2</sub>) considérés très influant sur la photodégradation du colorant azoïque étudié. En effet, en variant le pH de la solution de 6.3 vers 12 ; Les effets principaux les plus importants sont dus au pH initial de la solution aqueuse du colorant, à la température et dans une moindre mesure à la concentration de TiO<sub>2</sub>. Les effets interactifs binaires semblent tous importants et le plus remarquable est l'interaction b<sub>23</sub> entre le pH et la température (b<sub>23</sub>=-10.46), sauf que son influence est négative sur le taux de dégradation du polluant organique. Ceci est suivi par l'effet interactif entre la concentration de TiO<sub>2</sub> et le pH (b<sub>13</sub>=4.88), qui accroît le taux de décoloration de 9.76 % en doublant la concentration de TiO<sub>2</sub> tout en passant d'un pH normal (6.3) à un pH basique (12), ensuite, à un degrés moindre, l'interaction entre la concentration de TiO<sub>2</sub> et la température (b<sub>12</sub> = 3.16). L'effet interactif entre les trois facteurs étudiés semble très important (b<sub>123</sub> = 7.38), ce qui augmente la réponse de 14.76 %.

Dans l'intervalle allant de 2 à 6.3, Le pH initial de la solution à irradier est très influant sur la dégradation du rouge solophényle, son effet est négatif sur la réponse qui décroît en moyenne de 32.60% (2×-16.30). La concentration de TiO<sub>2</sub> est le deuxième facteur le plus significatif, son effet est négatif : la réponse décroît de 10.98 % quand la concentration de TiO<sub>2</sub> est doublée.

Alors que la température présente un effet négligeable sur le rendement de la dégradation de colorant, son interaction avec le pH initial de la solution a un effet positif sur la réponse étudiée (rendement de décoloration). La détermination des effets d'interaction a montré que le seul effet qui paraît important est celui de l'interaction b<sub>23</sub> (entre le pH initial et la température) et celui de l'interaction triple b<sub>123</sub> (entre les trois facteurs étudiés) avec un pourcentage d'augmentation de 35.36 % et de 6.88 %, respectivement. Les autres effets d'interaction sont négligeables.

Au terme de cette étude, nous proposons des recommandations et perspectives :

- 1- Le catalyseur supporté a permis d'éliminer l'étape de filtration des particules de  $\text{TiO}_2$ , en vue d'une projection industrielle du procédé, pour cela, une étude ultérieure portant sur l'optimisation du procédé photocatalytique, en présence d'un lit fixe, est nécessaire pour améliorer la photoréactivité de ce système.
- 2- Cette étude doit être complétée par un travail ultérieur afin d'approfondir l'identification des produits intermédiaires, d'un suivi cinétique de leur apparition et de leur disparition et l'établissement d'un mécanisme réactionnel.



## Résumé

Les eaux usées rejetées par l'industrie textile, causent beaucoup de nuisances à l'environnement. Certains polluants présents dans ces eaux de rejet comme les colorants et les tensioactifs se sont avérés récalcitrants aux méthodes physico-chimiques classiques et très peu biodégradables. Il devient donc nécessaire, voir indispensable de développer des procédés efficaces et spécifiques en vue de leur élimination. La photocatalyse qui fait partie des procédés AOP, peut être une alternative. Ce travail consiste en l'étude de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse d'un colorant azoïque (Rouge Solophényle 3 BL), en présence d'un semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ) et de rayonnements UV. La décoloration par photocatalyse de la solution est suivie par spectrophotométrie UV-Visible. L'influence de plusieurs facteurs a été étudiée. Ainsi, la photoréactivité diminue lorsque le pH initial augmente de 2 jusqu'à 6.82. La vitesse de dégradation augmente avec la concentration en oxygène dissous et la température. L'influence de la température sur la constante de vitesse est sensible et correspond à une énergie d'activation de 31.9 kJ/mol. Deux autres paramètres permettent d'augmenter notablement la vitesse de dégradation du colorant, à savoir : l'intensité et la géométrie du rayonnement UV et l'ajout au milieu réactionnel d'un oxydant comme l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). L'influence de ces différents facteurs est directement liée à la modification des concentrations des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$ .

Lors de la dégradation du rouge solophényle 3 BL, quatre produits intermédiaires ont pu être mis en évidence par HPLC, trois d'entre eux ont été identifiés, en l'occurrence, le Nitrobenzène, l'Aniline et la Nitroaniline.

Le tensioactif anionique NaDBS se dégrade aussi par photocatalyse, mais il possède un effet inhibiteur sur le taux de décoloration du rouge solophényle 3 BL. En outre, la fixation de  $\text{TiO}_2$  sur support évite le problème de filtration de la suspension aqueuse mais défavorise dans notre cas, le processus photocatalytique par diminution de l'aire interfaciale de la poudre du semiconducteur. L'application de la méthodologie du plan d'expériences a permis de constater l'importance de l'effet combiné de la température et du pH initial sur la dégradation photocatalytique du colorant azoïque étudié.

**Mots clés :** Photocatalyse, colorants synthétiques, dioxyde de titane, tensioactifs, rouge solophényle 3 BL, dodécylbenzène sulfonate de Sodium.

## Summary

The wastewater from the textile industry, causing a pollution problem for the environment. Thus, it becomes necessary, even indispensable, to the textile industries to develop efficient processes to remove certain compounds, such as dyes and surfactants, considered resistant to conventional treatment methods. This work is the study of photocatalytic degradation of an aqueous solution of an azo dye (Red Solophenyl 3 BL) in the presence of a semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) and a UV lamp. Decolorization of the dye solution was monitored by UV-Visible spectrophotometry. It was found that the addition of  $\text{TiO}_2$  particles in the environment, improves the rate of discoloration of the solution colored red Solophenyl 3 BL.

The study of the influence of initial pH shows that the photoreactivity decreases with increasing initial pH ranging from 2 to 6.82. For a fixed concentration of the dye, the degradation rate increases with dissolved oxygen concentration and temperature. The influence of temperature on the rate constant is sensitive and corresponds to an activation energy of 31.9 kJ/mol. Two other parameters can significantly increase the rate of degradation of the dye, namely: the geometry and intensity of UV radiation and the addition to the reaction of an oxidant such as hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). The influence of these factors is directly related to changes in the concentrations of  $\text{OH}^\bullet$  and  $\text{O}_2^{\bullet-}$ .

In the degradation of red solophenyl 3 BL, three intermediates were identified by HPLC, namely, nitrobenzene, aniline and nitroaniline.

The anionic surfactant (NaDBS) also degrades by photocatalysis, but it has an inhibitory effect on the degradation rate of red Solophenyl 3 BL. In addition, fixation on  $\text{TiO}_2$  support avoids the problem of filtering the aqueous suspension but a disadvantage in our case the photocatalytic process. Applying the methodology of the experiments showed the importance of the combined effect of temperature and initial pH on photocatalytic degradation of azo dye studied.

**Keywords:** Photocatalysis, synthetic dyes, titanium dioxide, surfactant, red solophenyl 3 BL, sodium dodecylbenzenesulfonate.

## ملخص

إن مياه الصرف الصناعية، كثيرا ما تتسبب في أضرار البيئة. فقد ثبت أن بعض الملوثات المتواجدة في هذه المياه مثل الملونات و المنظفات، لا تخضع إلى الطرق الفيزيوكيميائية الكلاسيكية و قليلة التفكك البيولوجي. و منه فإنه من الضروري العمل على تطوير طرائق فعالة و مميزة من أجل إزالة هذه الملوثات. يمكن للتحفيز الضوئي الذي ينتمي إلى طرائق AOP أن يكون حلا بديلا. هذا العمل يتمثل في تفكيك محلول مائي لملون أزوكي ( أحمر سولوفينيل 3BL ) بواسطة التحفيز الضوئي بحضور (  $TiO_2$  ) و أشعة UV.

إن إزالة لون المحلول بالتحفيز الضوئي يتم تقييمه بواسطة طريقة UV-Visible Spectrophotométrie. و قد تمت دراسة تأثير عدة عوامل في هذه العملية، و بذلك فإن التفاعلية الضوئية تنخفض عند ارتفاع الـ Hp الأولي من 2 حتى 6.82. إن سرعة التفكيك ترتفع مع تركيز الأكسجين المنحل و درجة الحرارة. إن تأثير درجة الحرارة على ثابت السرعة حساس و متعلق بطاقة تنشيطية تتمثل في 31.9KJ /mol. هناك عاملين آخرين يسمحان بزيادة ملحوظة في سرعة تفكيك الملون، فعلى سبيل المثال، شدة و هندسة الأشعة UV و إضافة مؤكسد لوسط تفاعلي مثل الماء الأكسجيني (  $H_2O_2$  ). إن تأثير مختلف هذه العوامل له علاقة مباشرة بتغيير تراكيز الجذور  $OH^\bullet$  و  $O_2^{\bullet-}$ . عند تفكيك أحمر السولوفينيل 3BL، تم تحديد أربعة منتجات و بسيطة بواسطة الطريقة الكروماتوغرافية HPLC، ثلاثة منها تم التعرف عليها و هي النيتروبنزان، الأنيلين و النيتروأنيلين. اتوتر السطحي الأنونيوني NaDBS يتفكك أيضا بالتحفيز الضوئي، لكنه يمتلك تأثير معيق على نسبة إزالة لون أحمر السولوفينيل 3BL. بالإضافة إلى أن تثبيت الـ  $TiO_2$  على حامل يمنع حدوث مشكل ترشيح المحلول المعلق، لكنه - في حالتنا - لا يؤيد طريقة التحفيز الضوئي بالتقليل من المساحة البينية لمسحوق semi-conducteur. إن تطبيق طريقة المخطط التجريبي سمح باستنتاج أهمية الأثر المشترك للحرارة و الـ Hp الأولي على تفكيك ملون أزوكي مدروس بواسطة التحفيز الضوئي.

**كلمات مفاتيح :** التحفيز الضوئي , الملونات الأصبغانية,  $TiO_2$ , اتوتر السطحي , أحمر السولوفينيل, دودسيل بنزين سولفونات الصوديوم.

# Références Bibliographiques

## Références bibliographiques

- Akhtar M.K.**, Vermury S., Pratsinis S.E. (1994), *Nanostruct. Mater.*, 4, 537.
- An H.**, Qian Y., Gu X. and Tang WZ. (1996), Biological treatment of dye wastewaters using an anaerobic-oxic system, *Chemosphere*, 33, 2533-42.
- Andreozzi R.**, Caprio V., Insola A. and Marotta R. (1999), Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, *Catal Today*, 53, 51-59.
- Appleton E. L.** (1996), A Nickel-Iron wall Against Contaminated Groundwater, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 536-539.
- Aruna S.T.** and Patil K.C. (1996), *J. Mat. Synth. Process.* 4.
- Augugliaro V, C.**, Baiocchi, A.B. Prevot, E.Garcia-Lopez, V. Loddo, S.Malato, G. Marci, Palmisano L., Pazzi M., Pramauro E. (2002), Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> under solar irradiation, *Chemosphere*, 49, 1223-1230.
- Augugliaro V.**, Palmisano L., Sclafani A., Minero C., Pelizzetti E., Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions, *Toxicology and Environmental Chemistry*, Vol. 16, 89-109, 1988.
- Azbar N.**, Yonar T. and Kestioglu K. (2004), Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*, 55, 35-43.
- Bahnmann D.W.**, Bockelmann D., Goslich R., Hilgendorff M. and Weichgrebe D. (1993), In "*Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*", D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (eds.), vol.3, Isevier Science Publishers B.V.
- Banat I.M.**, Nigam P., Singh D. and Marchant R. (1996), Microbial decolorization of textile –dye containing effluents: A review, *Bioresource Technology.*, 58 217-227.
- Baran W.**, Makowsky A., Wardas W., The influence of FeCl<sub>3</sub> on the photocatalytic degradation of dissolved azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Chemosphere* 53, 87-95, 2003.
- Barbeni M.**, Pramauro E., Pelizzetti E., Borgarello N., Gratzel M. and Serpone N. (1984), Photodegradation of 4-Chlorophenol catalyzed by Titanium dioxide particles, *Nouv. J. Chim.*, 8, 547-550.
- Basibuyuk M.** and Forster CF. (1997), The use of sequential anaerobic/aerobic processes for the biotreatment of a simulated dyeing wastewater, *Environ Technol*, 18, 843-8.
- Bauer C.**, Jacques P. and Kalt A. (2001), Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>, *Journal of photochemistry and photobiology A :chemistry*, 140, 87-92.

- Bauer, C.,** Jacques, P., Kalt, A. (1999), Investigation of the interaction between a sulfonated azo dye (AO7) and a TiO<sub>2</sub> surface, *Chemical Physics Letters*, Vol. 307, 397-406.
- Bhat R.V.,** Mathur P. (1998), Changing scenario of food colours in India, *Curr. Sci.* Vol 74, 198-202.
- Bianco-Prevot A,** C. Baiocchi, M. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro, G. Marci and L. Palmisano (2001), *Environ. Sci. Technol.*, 35 (5), 971 -976.
- Bideau M.,** Claudel B. Dubien C., Faure L. and Kazouan H., J. (1995), Photochem. Photobiol. A : Chem, 91, 137-144.
- Blake D. M.** (1997), Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, NREL/TP-430-22197.
- Boukrouh S.,** Bensaha R., Bourgeois S., Finot E. and Marco de Lucas M.C.(2007), Reactive direct current magnetron sputtered TiO<sub>2</sub> thin films with amorphous to crystalline structures, *Thin Solid Films*, Vol 516, 6353-6358.
- Bourderioux J.** (1991), Hygiène et sécurité dans l'impression des tissus, *Prévention et Sécurité du Travail*, 20-29.
- Braun A.M.,** Maurette M.T. and Oliveros E. (1986), Technologie Photochimique, Ed. Presses Polytechniques romand.
- Brillas E.,** Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J. (1998), *Appl. Catal. B* 16, 31.
- Brillas E.,** Casado J. and Mur E. (1996), Iron (II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbone-PTFE O<sub>2</sub>-fed cathode, *J Electrochem Soc*, 143, 49-53.
- Brinker, C.J.;** Scherer, G. W., (Eds) (1990), *Sol-gel Science.: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*; Academic Press Inc., Harcourt Brace Jovanovich Publishers,
- Brun, C.,**Brun, C., Dijkwel, P.A., Little, R.D., Hamlin, J.L., Schildkraut, C.L., and Huberman, J.A. (1995) , east and mammalian replication intermediates migrate similarly in two-dimensional gels, *Chromosoma*, 104:92-102.
- Bun H.,** Percherancier J.P. and Pouyet B. (1995), Study of optimal experimental conditions in the photocatalytic degradation of an herbicide, *Environmental Technology*, Vol. 16.
- Cao J.,** Wei L., Huang Q., Wang L. and Han S. (1998), Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution, *Chemosphere*, 38, N°3, 565-571.
- Carey J.H.,** Lawrence J. and Tosine H.M. (1976), *Bull.Environ. Contam. Toxicol.*, 16, 697-701.
- Carliell CM.,** Barclay SJ. and Buckley CA. (1996), Treatment of exhausted reactive dyebath effluent using anaerobic digestion: laboratory and full-scale trials, *Water SA.*, 22, 225-233.

**Carliell CM.**, Barclay SJ., Naidoo N., Buckley CA., Mulholland DA. and Senior S. (1994), Anaerobic decolorisation of reactive dyes in conventional sewage treatment processes, *Water SA*, 20, 341-4.

**Carliell CM.**, Barclay SJ., Naidoo N., Buckley CA., Mulholland DA. and Senior E. (1995), Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA*, 21, 61-9.

**Chang C. Y.**, Chiu C. Y., Lee S. J., Huang W. H., Yu<sup>a</sup> Y. H., Liou H. T., Ku<sup>c</sup> Y. and Chen J.N. (1996), Mass transfer aspect of ozone absorption and decomposition in aqueous solution with ultraviolet radiation, *Toxicological & Environmental Chemistry*, Vol 57, 1 & 4, 37-52.

**Chen L-C.** (2001), Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone, *Wat. Res.*, Vol. 34, N° 3, 974-982.

**Choi W.**, Termin A., Hoffmann M.R., The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photo activity charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.*, 98, (51) (1994) 13669-13679.

**Chrétien M.** (1991), Récupération de la chaleur et filtrage d'air d'échappement lors du perfectionnement textile, *Pratique textile au niveau international*, 46.

**Chung KT.** (1983), The significance of azo-reduction in the mutagenesis and carcinogenesis of azo dyes, *Mutat. Res.*, 114, 269-81.

**Chung KT.** And Cerniglia CE. (1992), Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships, *Mutation Res.*, 227, 210-220.

**Ciardelli G.**, G.Briguetti, *La chimica e l'Industria*, 81 (1999) 605.

**Cook S.M.F.** and Linden D.R. (1997), Use of rhodamine WT to facilitate dilution and analysis of atrazine samples in short-term transport studies, *J. Environ. Qual.*, Vol 26, 1438-41.

**Cooper P.** (1995), Color in Dyehouse Effluent, Society of Dyers and Colourists, *Woodhead Publishing Limited, England*.

**Cooper, P.** (1992), Overview of the effect of environmental legislation on the UK textile wet processing industry, *J. Soc. Dyers Colors.*, 108, 176-82.

**Davis R.J.**, Gainer J.L, Neal G.O. and Wenwu I. (1994), *Water Environ. Res.* 66 50.

**Delbey J.**, Guiret A. (1991), Teinture et ennoblissement textiles et médecine du travail. *Cahiers de Médecine Interprofessionnelle*. 3, 343-357.

**Delee W.**, O'Neill C., Hakes FR. and Pinheiro HM. (1998), Anaerobic treatment of textile effluents: a review, *J Chem Technol Biotechnol.*, 73, 323-335.

**Do Y.R.**, Lee W., Dwight K., Wold A., J. Solid State Chem., 108 (1994).

**Dominiguez C.**, Garcia J., Pedraz M. A., Torres A. and Galan M. A. (1998), Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water, *Catal. Today*, 40, 85-101.

**Fang H.**, Wenrong H., Yuezhong L. (2004), Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium, *Chemosphere* 57 293-301.

**Fang H.**, Wenrong H., Yuezhong L. (2004), Investigation of isolation and immobilization of a microbial consortium for decoloring of azo dye 4BS, *Water Research*, 38, 3596-3604.

**Feng C.**, Shi B., Wang D., Li G. and Tang H. (2006), Characteristics of simplified ferron colorimetric solution and its application in hydroxyl-aluminium speciation, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Aspects*, 287 203-211.

**Fernandez A.**, Lassaletta G., Jiménez V. M., Justo J., González-Elipse A. R., Hermann J. M., Tahiri H., Ait-Ichou Y., *Applied Catal. B: Environmental*, 7, 49-63.

**FernandezCapon M.**, Courilleau V., Valette C. and Cachan E.N.S. (1993), Chimie des Couleurs et des odeurs, *Cultures et Techniques*, Nantes, France.

**Forgacs, E.**, Cserhàti, T. and Oros, G. (2004), Removal of synthetic dyes from wastewaters : a review, *Environment International*, 30, 953-971.

**Fuerte A.**, Hernandez-Alonso M.D., Maira A.J., Martinez-Arias A., Fernandez Garcia M, Conesa J.C., Soria J., Munuera G. (2002), *J. Catal.*, 212 1.

**Fujishima A.**, Hashimoto K., Watanabe T., TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamentals and Applications, BKC Inc., Tokyo, 1999.

**Galindo C.**, Jacques P. and Kalt A. (2001), Photooxidation of the phenylazonaphthol AO<sub>20</sub> on TiO<sub>2</sub>: kinetic and mechanistic investigations, *Chemosphere*, 45 997-1005.

**Gallard H.**, De Laat J. and Legube B. (1999), Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complex in homogeneous aqueous solutions, *Wat Res*, Vol 13, 2929-2936,.

**Gao G.**, Deng Y. and Kispert LD. (1998), Semiconductor Photocatalysis : Photodegradation and trans-Cis photoisomerization of carotenoids, *J. Phys. Chem. B*, 102, 3897-3901.

**Gernjak W.**, Krutzler T., Glaser A., Malato S., Caceres J., Bauer R. and Fernandez-Alba A.R. (2003), Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere*, 50 71-78.

**Glaze, W. H.** and Kang, J. H. (1989), Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1573- 1580.



**Gonçalves M.S.T.**, Oliveira-Campos A.M.F., Pinto E.M.M., Plasência P.M.S. and Queiroz M.J.R.P. (1999), Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO<sub>2</sub>, *Chemosphere*, Vol 39, N° 5, 781-786.

**Gora A.**, Toepfer B., Puddu V., Li Puma G. (2006), Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: Reaction kinetics analysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, 1–10

**Gouvêa C.A.K.**, Wypych F., Moraes S.G., Duran N., Nagata N. and Peralta-Zamora P. (2000), Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution, *Chemosphere*, 40 433-440.

**Groves, G. R.**, Buckley, C.A., Treatment of textile effluents by membrane separation processes. In Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symp. On Fresh Water from the Sea, ed. Eur. Fed. Chem. Eng, 1980, Vol. 2, pp. 249-57.

**Guillard C.**, Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E. And Herrmann J-M. (2003), 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, 27-36.

**Guíttonneau S.**, De Laat J., Dore M., Duguet J.P. and Bonnel C. (1988), Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène, *Environmental Technology Letters*, Vol. 9, 1115-1128.

**Gupta G.S.**, Shukla S.P., Prasad G., Singh V.N. (1992), China clay as an adsorbent for dye house wastewaters, *Environ. Technol.*, Vol 13, 925-36.

**Habibi M.H.**, Hassanzadeh A., Zeini-isfahani A (2005), The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 172, 89-96,

**Habibi M.H.**, Talebian N., Choi J-H. (2007), The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films, *Dyes and pigments* , 73, 103-110.

**Habibi, M. H.**, Hassanzadeh A., Zeini-Isfahani A. (2006), Spectroscopic studies of solophenyl red 3 BL polyazo dye tautomerism in different solvents using UV-visible, H-NMR and steady-state fluorescence techniques, *Dyes and Pigments*, 69, 93-101.

**Hachem C.**, Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M. (2001), Dégradation des matières colorantes par procédé photocatalytique, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Vol. 15, N°86, 67-74.

**Hahn H.**, Averbach R.S. (1992), *Nanostruct. Mater.*, 1, 95.

**Hamada, E.**, Oshima, N., Suzuki, T., Kobayashi, H., Kondo, K. and Kanazawa, I. (1998), Development of a pulsed slow-positron beam using a radioisotope, In: *Proceedings of the 12th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses*. KEK, p. 172.

**Hamza A.** and Hamoda M.F. (1980), Multiprocess treatment of textile wastewater, In: *Proc. 35<sup>th</sup> Purdue Ind. Waste Conf.*, West Lafayette, IN.

**Hao O.J.**, Kim H. and Chiang P.C. (2000), Decolorization of wastewater. *Crit. Rev., Environ. Sci. Technol.*, 30, 449-502.

**Harada H.**, Ueda T. (1984), *Chem. Phys. Lett.* 106 229.

**Hasegawa T.** and P. de Mayo, *Langmuir*, 2 (1986), 362.

**Heimann, P.** (1991), Aide textile et protection de l'environnement. *Melliand Textilberichte*, 7.

**Herrmann J.M.**, Guillard C., Arguello M., Aguera A., Tejedor A., Piedra L. and Fernandez-Alba A. (1999), Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catal. Today*, 54, 353-367.

**Hidaka H.**, Ihara K., Fujita Y., Yamada S., Pelizzetti E. and Serpone N. (1988), Photodegradation of surfactants IV: Photodegradation of non-ionic surfactants in aqueous titanium dioxide suspensions, *Journal of photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 42, 375-381.

**Hidaka H.**, Kubota H., Gratzel M., Pelizzetti E. and Serpone N. (1986), Photodegradation of surfactants II: Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate catalysed by titanium dioxide particles, *Journal of photochemistry*, Vol 35, 219-230,

**Hidaka H.**, Kubota H., Gratzel M., Serpone N. and Pelizzetti E. (1985), Photodegradation of surfactants I: Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in aqueous semiconductor dispersions, *Nouveau Journal de Chimie*, Vol. 9, N° 2, 67.

**Hidaka H.**, Zhao J., Nohara K., Kitamura K., Satoh Y., Pelizzetti E. and Serpone N. (1993), Photocatalyzed mineralization of non-ionic, cationic and anionic surfactants at TiO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O interfaces, In "*Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*", D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors).

**Hoffmann M.R.**, Martin S.T., Choi W. and Bahnemann D.W. (1995), Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69.

**Hu C.** and Wang Y. (1999), Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater, *Chemosphere*, Vol. 39, 2107-2115.

**Hua Z.**, Manping Z., Zongfleng X. and Gary K-C. (1995), Titanium Dioxide Mediated photocatalytic degradation of monocrotophos, *Wat. Res.* 29 (12), 2681-2688.

**Hunger K.** (Editor) (2003), *Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

**Ivanov K.**, Gruber E., Shempp W., Kirov D. (1996), Possibilities of using zeolite as filler and carrier for dyestuffs in paper, *Das Paper*, Vol 50, 456-60.

**Jakob L.**, Oliveros E., Legrini O. and Braun A.M. (1993), TiO<sub>2</sub> photocatalytic treatment of water. Reactor design and optimization experiments. In " *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*", D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors).

**Jiasheng C.**, Liping W., Qingguo H., Liansheng W. Shuokui H. (1999), Reducing Degradation Of Azo Dye By Zero-Valent Iron in Aqueous solution; *Chemosphere*, vol. 38, N° 3 565-571.

**Karkmaz M.**, Puzenat E., Guillard J. and Herrmann M. (2004), Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, *Applied Catalysis B : Environmental*, 51, 183-194.

**Kato K.** (1993), *J. Ceramic Soc. Jap.*, 101, 245-249.

**Khaled A.**, El Nemr A., El-Sikaily A and Abdelwahab O. (2009), Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies, *J Hazard Mater.*,15, 165(1-3):100-10.

**Khan S.U.M.**, Al-Shahry M. And Ingler W.B. Jr., *Science* 297 (2002) 2243.

**Kim T. H.**, Park C., Yang J. and Kim S. (2004), Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and fenton oxidation, *J. Hazard. Mater. B*, 112, 95-103.

**Kiriakidou F.**, Kondarides D. I. and Verykios X. E. (1999), The effect of operational parameters and TiO<sub>2</sub>-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes, *Catalysis Today*, 54, 119-130.

**Knittel D.** and Schollmeyer E. (1996), Prevention of waterpollution in dyeing processes of synthetic textiles, *Eur. Water Pollut. Control.*, 6, 6-10.

**Koprivanac, N.**, Boanac, G., Grabaric, Z. and Papic, S. (1993), Treatment of wastewaters from dye industry, *Environ. Technol.*, 14, 385-90.

**Korfmacher W.A.**, Natusch D.F., Taylor D.R., Mamantov G. and Wehry E.L. (1980), Oxidative transformations of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on coal fly ash, *Science*, Vol. 207 no. 4432 pp. 763-765.

Kormann C., Bahnemann D.W. and Hoffmann M.R. (1991), Photolysis of Chloroform and other organic Molecules in Aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 494-500,.

Kuo W. G, (1992), *Water Res.*, 26 881.

Lawless D. , Serpone N. and Meisel D. (1991), *J. Phys.Chem.*, 95, 5166.

Lee J. W., Choil S. P., Thiruvengkatachari R. and Shim W. G. (2006), Submerged micro-filtration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes, *Water Res.*, 40, 435-444.

**Legrini O.**, Oliveros E. and Braun A.M. (1993), Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93, 671-698.

**Lin S.H.** and Lo C.C. (1996), Treatment of textile wastewater by foam flotation. *Environ. Technol.*, 17, 841-9,

**Maas R.**, Chaudhari S. (2005), Adsorption and biological decolorization of azo dye reactive Red 2 in semicontinuous anaerobic reactors, *Process Biochemistry*, 40, 699-705.

**Mahmoodi N.M.**, Arami M., Yousefi Limaee N. (2006), Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO<sub>2</sub> photoreactor: Bench scale study, *Journal of Hazardous Materials B133*, 113-118.

**Mahmoodi N.M.**, Arami M., Yousefi Limaee N., Salman Tabrizi N. (2005), 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, *Chem. Eng. J.*, 112 (1-3), 191-196.

**Mallakin, A.**, McConkey, B.J., Miao, G., Mckibben, B., Snieckus, V., Dixon, D.G. and Greenberg, B.M. (1999), Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: anthracene photooxidation products, *Ecotox. Environ. Safe.*, 43, 204-212.

**Matthews R.W.** (1989), *J.Chem. Soc., Faraday Trans.* 85 1291.

**Matthews R.W.** (1993), Photocatalysis in water purification: Possibilities, Problems and Prospects., In *Photocatalysis Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors). 121-138.

**Mau A.W.-H.**, Huang C.-B., Kakuta N., Bard A.J., Campion A., Fox M.A., White J.M. and Webber S.E. (1984), *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6537.

**Mengyue Z.** and Jufen L. (1993), Studies on the photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides. *Huagong Huanbao*, 2, 74-9.

**Mengyue Z.**, Shifu C. and Yaown T. (1995), Photocatalytic Degradation of Organophosphorus Pesticides Using Thin Films of TiO<sub>2</sub>, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 64 339-344.

**Mikula M.**, Brezová V., Ceppan M., Pach L. and Karpinsky L. (1995), *J. Mater. Sci. Lett.* 14. 615.

**Miller, W.L.** and Kester, D.R., (1988), Hydrogen peroxide measurement in seawater by (parahydroxyphenyl) acetic acid dimerization, *Anal. Chem.*, 60(24): 2711-2715.

**Murphy R.**, Plummer E. W., Chen C. T., Eberhardt W. and Carr R. (1989), Dynamics of adsorbate core-hole decay. II. Lifetimes, *Phys. Rev.*, B 39, 7517-7521.

**Muruganandham M.** and M. Swaminathan (2004), Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO<sub>2</sub>-suspension, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 81, 439-457.

**Nagaveni N.**, Sivalingam G., Hegde M.S. and Madras G. (2004), Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis : B Environmental*, 48 83-93.

- Neppolian B.**, Choi H.C., Sakthivel S., Arabindoo B., Murugesan V. (2002), Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *Journal of Hazardous Materials*, B 89, 303-317.
- Neyens E.**, Baeyens J., Weemaes M. and De Heyder B. (2003), Pilote-scale peroxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of sewage sludge, *J. Hazard. mater.*, 98, 91-106.
- Nicole I.**, De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C. (1990), Use of U.V. radiation in water treatment : measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, *Wat. Res.*, Vol. 24, N°2, 157-168,
- Nilsson R.**, Nordlinder, R. and Wass, U. (1993), Asthma, Rhinitis, and Dermatitis in Workers exposed to reactive dyes, *Br. J. Ind. Med.*, 50, 65-70.
- Nishimoto S.I.**, Ohtani B., Kajiwara H. and Kagiya T. (1985), *J. Chem. Soc.*, Faraday Trans. 1 (81)
- Ohtani B.**, Iwai K., Nishimoto S., Sato S. (1997), *J. Phys. Chem. B.* 101, 33-49.
- Ollis D.F.**, Hsiao C.-Y., Budiman L., Lee C.-L. (1984), *J. Catal.*, 88 89.
- Ollis D.F.**, Pelizzetti E. and Serpone N. (1991), Destruction of water contaminants, *Envir. Sci. Technol.*, 25, 1522.
- Oturan M.A.**, Peitron J., Chartrin P., Acher A.J. (2000), Complete destruction of p-Nitrophenol in aqueous medium by Electro-Fenton Method, *Environ Sci Method*, 34, 3474-3479.
- Ould-mame S.M.**, Zahraa O., Bouchy M. (2000), Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO<sub>2</sub> - kinetic studies, *International journal of photoenergy*, Vol 2, 59-66.
- Pagga U.** and Taeger K. (1994), Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge, *Wat. Res.* , 28, 1051-1057.
- Palmisano, M.Pazzi, E.Pramauro, *Chemosphere* 49 (2002) 1223.
- Panswad T.**, Luangdilok W. (2000), Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. *Water Res.*, 34, 4177- 84.
- Panswad T.**, Techovanich A. and Anotai J. (2001), Comparison of dye wastewater treatment by normal and anoxic plus anaerobic/aerobic SBR activated sludge processes, *Water Sci Technol*, 43, 355- 62.
- Papié, S.**, Koprivanac, N., Bozié, A.L. and Metes, A. (2004), Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process, *Dyes Pigments*, 62, 291-298.
- Patrono P.**, La Ginestra A., Ramis G. and Busca G. (1994), Conversion of 1-butene over WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol 107, 2, 249-266.

**Pelizzetti E.**, Minero C., Hidaka H., Serpone N. (1993), Photocatalytic Processes for Surfactant degradation. In "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors).

**Pelizzetti E.**, Minero C., Maurino V., Sclafani A., Hidaka H., Serpone N. (1989), Photocatalytic degradation of nonylphenol ethoxylated surfactants. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1380-1385.

**Pelizzetti E.** and Schiavello M (Eds) (1991), Photochemical Conversion and storage of solar Energy, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

**Pelizzetti E.**, Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Pramauro, E., Zerbinati, O. and Tosato, M. L. (1990), Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1559-1565.

**Pereira M. F. R.**, Soares S. F., Orfão J. J. M. and Figueiredo J. L. (2003), *Carbon*, 41 811.

**Pérez-Urquiza M.** and Beltran J.L. (2000), Determination of dyes foodstuffs by capillary zone electrophoresis, *Journal of Chromatography*, Vol 898, 271-275.

**Petek J.** and Glavic P. (1996), An integral approach to waste minimization in process industries, *Resour. Conser. Recycl.*, 17, 169- 88.

**Peyton G.R.** (1990), Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies, Ram N.M., Christman R.F., Cantor K.P., eds, Lewis Publi, Chelsa M.I., 313-362.

**Pignatello J.J.** (1992), Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science and Technology*, 26 (5), 944-95.

**Pillièrre, F.**, Galey, J.F. and Maison, A. (2001), Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologies allergiques liées à leur utilisation, *Document pour le médecin du travail*, 85.

**Pruden A.L.**, Ollis D.F. (1983), *Environ. Sci. Technol.*, 17, 628.

**Qamar M.**, Saquib M. and Muneer M. (2004), Semi-conductor-mediated photocatalytic degradation of an azo dye, chrysoidine Y in aqueous suspensions, *Desalination* 171, 185-193.

**Qi X-H.**, Wang Z-H., Zhuang Y-Y., Yu Y. and Li J-L. (2005), Study on the photocatalytisis performance and degradation kinetics of X-3B over modified titanium dioxide, *Journal of Hazardous Materials, B* 118, 219-225.

**Rachel A.**, Subrahmanyam M. and Boule P. (2002), *Appl. Catal. B : Environ.* 37 301.

**Razo-Flores E.**, Luijten M., Donlon B., Lettinga G., Field J. (1997), Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions, *Water Sci Technol.*, 36, 65-72.

**Reid, R.** (1996), Go-green-a sound decision (part I), *J. Soc. Dyers Color.*, 112 103.

**Rideh L.** (1997), Etude de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de 2-chlorophénol en présence de particules d'oxyde de titane anatase, *Thèse de doctorat*, INPL, Nancy (France).

**Rideh L.**, Wehrer A., Ronze D. and Zoulalian A. (1999), Modelling of the kinetic of 2-chlorophenol catalytic photooxidation, *Catalysis Today*, 48, 357-362.

**Robinson T.**, McMullan G., Marchant, R. and Nigam, P. (2001), Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255.

**Roques H.** (1990), Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, volume II, technique et documentation-Lavoisier.

**Rosenberg N.**, Rousselin X. and Gervais P. (1988), Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs, *Documents pour le Médecin du Travail*, 34, 111-114.

Sahoo C., Gupta A. K. and Pal A. (2005), Photocatalytic degradation of methyl red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag<sup>+</sup> doped TiO<sub>2</sub>, *Desalination*, 181 91- 100.

**San N.**, Hatipoglu A., Kocturk G. and Cmar Z. (2002), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 146, 189.

**Sani RK.** and Banerjee UC. (1999), Decolorization of triphenylmethane dyes and textile dye-stuff effluent by *Kurthia* sp., *Enzyme Microb Technol*, 24, 433-437.

**Schiavello M.** (Ed.) (1997), Heterogeneous Photocatalysis, vol.3, Wiley Series in photoscience and Photoengineering , John Wiley and Sons, Chichester.

**Scott Orth W.** and Robert Gillham W. (1996), Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe<sup>0</sup>, *Environ. Sci. Technol.*, 30:66-71.

**Sedlack D.L.** and Andren A.W. (1991), Oxidation of Chlorobenzene with Fenton's Reagent, *Environ. Eng. Sci.*, Vol. 25, No. 4, 777-782.

**Senthilkumaar S.**, Porkodi K. and Vidyalakshmi R. (2005), Photodegradation of a textile dye catalyzed by sol-gel derived nanocrystalline TiO<sub>2</sub> via ultrasonic irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170, 225-232.

**Serpone N.** (1995), Solar Energy Materials, *Solar Cells*, 38, 369.

**Serpone N.**, Pelizzetti E. (1989), Photocatalysis : Fundamentals and Applications, Eds. Jhon Wiley and Sons,.

**Serpone N.**, Pelizzetti E. and Hidaka H. (1993), Identifying primary events and the nature of intermediates formed during the photocatalysed oxidation of organics mediated by irradiated semiconductors. In "*Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*", D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors), 225-251.

**Sharma M.K.** and Sobti R.C. (2000), Rec effect of certain textile dyes in *Bacillus subtilis*, *Mutat. Res.*, 65, 27-38.

**Shaw, C.B.;** Carliell, C.M.; Wheatley, A.D. (2002), Anaerobic/Aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors, *Water Research*, 36, 1993-2001.

**Sheng H. L.** and Chi M. L. (1993), Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, *Water Res.*, 27 (12), 1743-1748.

**Shi B.,** Li G., Wang D., Feng C. and Tang H. (2007), Removal of direct dyes by coagulation: The performance of reformed polymeric aluminum species, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 567-574.

**Shiraishi F.,** Toyoda K. and Fukinbara S. (1999), Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor, *Chemical Engineering Science*, 54, 1547-1552.

**Siemon U.,** Bahnemann D., Testa J.J., Rodriguez D., Litter M.I. and Bruno N., J. (2002), *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148, 247.

**Silva C.G.,** Wang W. and Faria J.L. (2006), Photocatalytic and photochemical degradation of mono-di-and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*.

**Silverstein R.M.,** Basler G.C. and Morill T.C. (1998), Identification Spectrométrie De Composés Organiques, John Wiley & Sons, Inc, De Boeck & Larcier pour la traduction française.

**Sivalingam G.,** Nagaveni K., Hegde M.S. and Madras G. (2003), Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 45, 23-38.

**Slampova A.,** Smela D., Vondrackova A., Jancarova I. and Kuban V. (2001), Determination of synthetic colorants in foodstuffs, *Chem. Listy.*, Vol 95, 163-8.

**Sokolowska-Gajda J.,** Freeman H.S., Reife A. (1996), Synthetic dyes based on environmental considerations: 2. Iron complexed formazan dyes, *Dyes Pigm.*, Vol 30, 1-20.

**Staelin J.** and Hoigné J. (1982), Decomposition of ozone in water: Rate of Initiation by Hydroxide ion and Hydrogen Peroxide, *Environmental Science and Technology*, 16, 676-680.

**Stolz A.** (2001), Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Appl microbial Biotechnol.*, 56, 69-80.

**Tamai H.,** Yoshida T., Sasaki M. and Yasuda H. (1999) Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yurium complex, *Carbon*, 37, 983-989.

**Tang W.Z.,** An H. (1995 (a)), Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous solution. *Chemosphere*, 31, 4171-83.

**Tang W.Z.,** An H. (1995 (b)), UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere*, 4158-70.



**Tang W.Z.**, Zhang Z., An H., Quintama M.O. and Torres D.F., (1997) *Environ. Technol.* 18 1-12.

**Terwillinger C.D.**, and Chiang Y.M. (1993), *Nanostruct. Mater.* 2, 37.

**Timothy L.**, Scherer J.M., Paul M. and Tratnyek G. (1996), Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation By Iron Metal, *Environ. Sci. Technol.*, 30:153-160.

**Torimoto T.**, Ito S., Kuwabata S., Yoneyama H. (1998), *Environ. Sci. Tech.* 30.

**Trapido M.** (1999), Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profiles, *Environmental Pollution*, Vol 105, 1, 67-74.

**Tunay O.**, Kabdasli I., Ohron D., Cansever G. (1999), Use and mineralization of water in leather tanning processes, *Water Sci. Technol.*, Vol 40/1, 237-44.

**Vandevivere P.C.**, Bianchi R. and Verstraete W. (1998), Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 289-302.

**Venkata Subba Rao K.**, Rachel A., Subrahmanyam M., Boule P. (2003), Immobilization of TiO<sub>2</sub> on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants, *Applied Catalysis B : Environmental* 46 77-85.

**Venkatadri R.** and Peters R. W. (1993), Chemical Oxidation technologies: Ultra

**Wang Y.**, (1999), Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO<sub>2</sub> suspension, *Wat. Res.*, 34, N°3, 990-994.

**Waring, D.R.** and Hallas, G. (1994), Topics in applied chemistry: The chemistry and application of dyes, *Plenum Press*, New York.

**Watts R.J.**, Udell M.D., Rauch P.A., and Leung S.W. (1990), Treatment of Pentachlorophenol (PCP)-Contaminated Soils using Fenton's reagent, *Haz. Waste & Haz. Mat.*, Vol. 7, No. 4, 335-345.

**Wenhua L.**, Hong L., Suo'an C., Jianqing Z. and Chunan C. (2000), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 131 125.

**Yang Y.**, Wu Q., Guo Y., Hu C. and Wang E. (2005), Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate-anatase composite under visible-light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 225, 203-212.

**Yilmaz M.**, Bayramoglu G., Arica M. Y. (2005), Separation and purification of lysozym by Reactive Green 19 immobilised membrane affinity chromatography, *Food Chemistry*, 89, 11-18.

**Yin H.**, Wada Y., Kitamura T., Kambe S., Murasawa S., Mori H., Sakata T. and Yanagida S., J. (2001), *Mater. Chem.* 11, 16-94.

**Yue P.L.** and Allen D. (1993), Photocatalytic degradation of atrazine. In "*Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*", D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors).

**Zahraa O.**, Dorion C., Ould-Mame S.M. and Bouchy M. (1999), Titanium Dioxide Deposit Films for Photocatalytic Studies of Water Pollutants. *J. Adv. Oxid. Technol.*, Vol. 4, N°1.

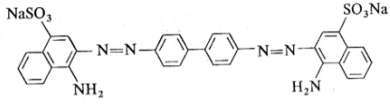
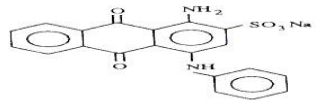
**Zhao J.**, Oota H., Hidaka H., Pelizzetti E. and Serpone N. (1992), Photodegradation of surfactants X. Comparison of the photo-oxidation of the aromatic moieties in sodium dodecylbenzene sulphonate and in sodium phenyldodecylsulphonate at TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O interfaces. *Journal of photochemistry and Photobiology, A: Chem.*, 69, 251-256,

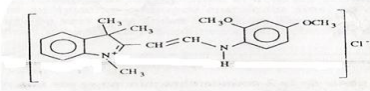
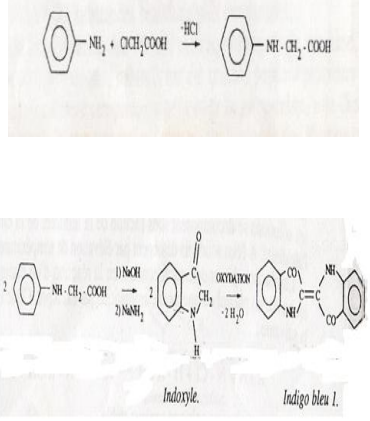
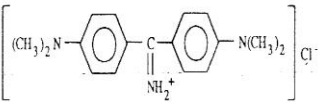
**Zille A.** (2005), Laccase Reactions for Textile Applications, *Thèse de Doctorat*, Universidade do Minho Escola de Engenharia.

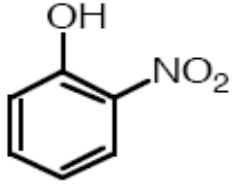
*Annexe*

## Annexe

**Tableau 1: Classification chimique des colorants synthétiques (Hunger, 2003).**

Classe du colorant	Caractéristiques et Applications	Structure chimique (exemple)
Les colorants azoïques	Présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque, reliant deux noyaux benzéniques. Tous ces colorants sont obtenus synthétiquement	 <p style="text-align: center;">(rouge Congo)</p>
Les colorants anthraquinoniques	Couvrant une gamme variée de couleurs (bleu, turquoise, jaune, rouge, orange), ils sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.	 <p style="text-align: center;">(colorant bleu 25)</p>
Les colorants benzodifuranones	Il est l'un des nouveaux chromogènes avoir été découvert ce siècle (par accident), il possède déjà un énorme impact industriel. En effet, le rouge disperse pour polyester surpasse de loin le rouge anthraquinonique (puissance tinctoriale élevée).	

<p>Les colorants carbonyles polycycliques-aromatiques</p>	<p>Ces colorants sont souvent appelés les colorants anthraquinoniques de cuve, puisqu'ils sont appliqués sur le substrat (souvent cellulose) par un procédé de cuve.</p>	
<p>Les colorants polyméthiniques</p>	<p>couvrant une gamme variée de couleurs et dont la cyanine est le colorant le plus réputé.</p>	 <p><b>(colorant jaune 11)</b></p>
<p>Les colorants indigoïdes</p>	<p>De plus en plus utilisés pour la teinture indigo, ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.</p>	 <p>Indoxyle. Indigo bleu I.</p>
<p>Les colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane :</p>	<p>ils sont les plus anciens colorants synthétiques, dont la gamme de couleurs va du jaune au bleu, plus le rouge et le vert.</p>	 <p><b>(colorant jaune 2)</b></p>

<p>Les colorants nitrés et nitrosés :</p>	<p>Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	
<p>Les colorants sulfuriques</p>	<p>ils consistent en des structures macromoléculaires contenant des atomes de sulfure.</p>	
<p>Les colorants xanthènes</p>	<p>Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est, malgré tout, bien établie. Le composé le plus connu est la fluorescéine.</p>	
<p>Les colorants quinophtalones</p>	<p>Colorants azoïques hydroxyles, ils sont préférés pour la coloration du plastique et du polyester.</p>	
<p>Les colorants phtalocyanines :</p>	<p>ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).</p>	

**Tableau 2 : Classification tinctoriale des colorants synthétiques (Hunger, 2003).**

<b>Classe de colorants</b>	<b>Caractéristiques et application</b>
<b>Les colorants acides ou anioniques</b>	Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. Leur solubilité dans l'eau est due à la présence au sein de leur molécule de groupes sulfonates ou carboxylates. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.
<b>Les colorants basiques ou cationiques</b>	Ce sont des sels aminés organiques, utilisés dans la teinture de la laine et de la soie. Ils possèdent une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.
<b>Les colorants directs</b>	Solubles dans l'eau, couvrant une large gamme de nuance et facilement applicables. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.
<b>Les colorants de cuve</b>	Ils sont insolubles dans l'eau et ils doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont

	encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.
<b>Les colorants au soufre</b>	ces colorants sont insolubles dans l'eau et sont utilisés pour une teinture foncée de coton.
<b>Les colorants réactifs</b>	ils sont solubles dans l'eau, utilisés dans la teinture de coton, de la laine et des polyamides. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres.
<b>Les colorants développés ou azoïques insolubles</b>	ils sont utilisés dans les teintures vives pour l'impression de fibres cellulosiques. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.
<b>Les colorants dispersés</b>	Ils sont très peu solubles dans l'eau, diffusables dans les fibres synthétiques et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.
<b>Les colorants à mordants</b>	Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.