

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :



Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement



THÈSE

PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

DOCTORAT 3^{eme} Cycle (LMD)

Option : Chimie Analytique et Environnement

Présentée par

SOUMIA FASSI

Elimination de deux colorants (*Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol*) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène

Devant le Jury ci-dessous :

Président	: Mr. SEHILI Tahar	Professeur	Université Constantine I
Rapporteur	: Mr. DJEBBAR Kamel Ezzine	Professeur	Université Constantine I
Examineur	: Mme. ZOUAGHI Razika	Professeur	Université Constantine I
Examineur	: Mr. MEDJRAM M ^{ed} Salah	Professeur	Université Skikda

Soutenance Prévue le : 28 mai 2014

A mon cher père

A ma chère mère

A mes deux frères Rida et Djamel

A mes deux sœurs Rayane et Chahinez

A mon fiancé

Et à tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri de Constantine sous la direction de Monsieur le Professeur Kamel DJEBBAR.

J'exprime ma profonde reconnaissance et gratitude à Monsieur le Professeur Tahar SEHILI directeur de ce laboratoire, pour m'y avoir accueillie et pour la confiance et l'aide qu'il m'a témoignées. Je le remercie également de l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur Kamel DJEBBAR que je remercie vivement pour son aide précieuse, ses encouragements, ses enseignements et ses conseils avisés. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très honorée de la présence à ce jury de Monsieur le Professeur Mohamed Salah MEDJRAM de l'Université 20 août 1955 Skikda. Je lui adresse mes remerciements pour avoir bien voulu accepter de juger ce mémoire et d'en être l'examineur.

Je tiens à remercier particulièrement Madame Razika ZOUAGHI, Professeur à l'Université de Constantine, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire LSTE pour leur sympathie. Ce qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

Enfin, j'adresse un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin.

Sommaire

Introduction générale	1
PARTIE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I. PRINCIPAUX TYPES DE CONTAMINATION DE L'EAU	3
I.1. Pollution microbiologique	3
I.2. Pollution chimique	3
II. LA CHIMIE DES COLORANTS	4
II.1. Différents types des colorants	5
II.2. Classification des colorants	5
<i>II.2.1. Classification selon la constitution chimique</i>	6
<i>II.2.2. Classification selon le domaine d'application</i>	8
III. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES COLORANTS ETUDIES	13
IV. TOXICITE DES COLORANTS ETUDIES	13
V. ETUDE DE LA PHOTOCHEMIE	14
V.1. Introduction	14
IV.2. Les sources lumineuses	15
<i>IV.2.1. Irradiation solaire</i>	15
<i>IV.2.2. Irradiation artificielle</i>	15
VI. PROCÉDES CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES COLORANTS	16
VI.1. Procédés physiques	16
<i>VI.1.1. Adsorption sur charbons actifs</i>	16
<i>VI.1.2. Technologies membranaires</i>	17
VI.2. Procédés biologiques	17
VI.3. Procédés chimiques	17
<i>VI.3.1. Méthodes de récupération</i>	17
<i>V.3.2 Méthodes d'oxydation classiques</i>	18
V.4. Développement d'autres procédés d'oxydation	18
<i>VI.4.1. Méthodes de dégradation des polluants par photolyse UV directe, par transfert d'énergie et par les Procédés d'oxydation avancée</i>	19
1. Photolyse directe UV	19
2. Photosensibilisation	19
3. Procédés d'oxydation avancés	20

3.1. Procédés radicalaires (radicaux OH [•]) et réactivité	20
3.2. Principaux POA non photochimiques	22
3.2.1. Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	22
3.2.2. Procédé basés sur le réactif de Fenton	22
3.2.3. Procédés d'oxydation avancés de nature physique (la sonochimie)	24
3.3. Principaux POA photochimiques	26
3.3.1. Procédés photochimiques homogènes	26
3.3.1.1. Photolyse de H ₂ O ₂	26
3.3.1.2. Photolyse de O ₃	27
3.3.1.3. Photolyse du persulfate	28
3.3.1.4. Photo-Fenton	29
3.3.2. Photocatalyse hétérogène	30
3.3.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène	31
3.3.2.2. Etude du photocatalyseur TiO ₂	33
VII. Dégradation par les sels de Fe(III)	34
VII.1. Complexation éventuelle entre le Fe(III) et le polluant	35
VIII. CONCLUSION	36

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	37
II.1. Produits chimiques	37
II.1.1. Substrats	37
II.1.1.1. Vert de Bromocrésol	37
II.1.1.2. Rouge de Crésol	37
II.1.2. Choix des composés	37
II.1.3. Semi conducteurs	38
II.1.4. Réactifs	38
II.2. Dispositif expérimentaux	39
II.2.1. Essais d'adsorption	39
II.2.2. Dispositif d'irradiation	39
II.3. Procédure expérimentale	41
II.3.1. Préparation des solutions aqueuses des colorants	41
II.3.2. Processus d'adsorption	41
II.3.3. Processus de photochimie	42

<i>II.3.4. Méthode de barbotage</i>	42
II.4.Méthodes d'analyses	43
<i>II.4.1. pH-mètre</i>	43
<i>II.4.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible</i>	43
<i>II.4.3.Radiomètre</i>	43
<i>II.4.4.Méthode de dosage du Fer (II) (Méthode à la 1,10-phénanthroline)</i>	43
<i>II.4.5.Méthodes de dosage du peroxyde d'hydrogène</i>	44
<i>II.4.6. Demande chimique en oxygène (DCO)</i>	45
II 5. Etablissement des courbes d'étalonnages	47

PARTIE III: RESULTATS ET DISCUSSION

III.1.Etude spectrale des deux colorants (VBC et RC)	49
<i>III.1.1.Spectre d'absorption UV-visible du Vert de Bromocrésol</i>	49
<i>III.1.2. Spectre d'absorption UV-visible du Rouge de Crésol.</i>	50
III.2.Phototransformation directe des deux colorants (VBC et RC)	51
<i>III.2.1.Photolyse direct à 254 nm</i>	51
<i>III.2.1.1. Influence de la concentration initiale du VBC et du RC</i>	51
<i>III.2.1.2. Influence du flux lumineux</i>	52
<i>III.2.1.3.Influence de la longueur d'onde d'irradiation</i>	53
CONCLUSION	54
III.3. phototransformation par le Procédé acétone / UV	55
<i>III-3-1 Etude spectrale de l'acétone</i>	55
<i>III-3-2 Etude thermique de système acétone / VBC et acétone / RC</i>	56
<i>III-3-3. Décoloration du Vert de Bromocrésol et du Rouge de Crésol par Le Système acétone / UV</i>	56
CONCLUSION	59
III.4. Photo oxydation des deux colorants par le procédé H ₂ O ₂ /UV	60
<i>III.4.1.Spectre du peroxyde d'hydrogène</i>	60
<i>III.4. 2.Oxydation du VBC et du RC par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité</i>	60
<i>III.4. 3. Oxydation du VBC et du RC par couplage H₂O₂/UV</i>	61
<i>III.4. 3.1. Influence de la concentration initiale du H₂O₂</i>	61
<i>III.4.3.2 Optimisation de H₂O₂ au cours de la photooxydation</i>	64

<i>III.4.3.3 Influence de tertiobutanol</i>	64
<i>III.4.3.4. Influence de l'intensité lumineuse</i>	65
<i>III.4.3.5. Influence de l'oxygène</i>	67
CONCLUSION.	68
III.5. Photo oxydation des deux colorants par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ et $S_2O_8^{2-}/chaleur$	69
<i>III.5.1. Etude Spectrale du persulfate</i>	69
<i>III.5. 2. Oxydation du VBC et du RC par le persulfate en absence de lumière</i>	69
<i>III.5. 2.1. Etude thermique du système $S_2O_8^{2-} / VBC$ et $S_2O_8^{2-} / RC$</i>	69
<i>III.5. 2.2. Production des $SO_4^{\bullet-}$ en absence de lumière</i>	71
<i>III.5. 3. Oxydation du VBC et du RC par couplage $S_2O_8^{2-}/UV$</i>	73
<i>III.5. 3.1. Influence de la concentration initiale du persulfate</i>	73
<i>III.5.3.2. Influence du pH dans le Système $S_2O_8^{2-}/UV$</i>	75
CONCLUSION	77
III.6. Dégradation du VBC et du RC par les systèmes Fenton et photo-Fenton	78
<i>III.6.1. Procédé Fenton H_2O_2/Fe^{2+}</i>	78
<i>III.6.1.1. Formation du complexe colorant/Fe^{2+}</i>	78
<i>III.6.1.2. Effet du pH sur le procédé Fenton</i>	79
<i>III.6.1.3. Influence du rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ sur la décoloration du VBC et du RC</i>	81
<i>III.6.2. Procédé photo-Fenton $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$</i>	82
<i>III.6.2.1. Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sur le procédé Photo-Fenton</i>	83
<i>III.6.2.2. Dosage de peroxyde d'hydrogène au cours de la dégradation par le système Photo-Fenton</i>	85
<i>III.6.2.3. Dosage du Fe (II) au cours de la décoloration du VBC et du RC par le système Photo-Fenton</i>	87
<i>III.6.2.4. Influence de l'oxygène</i>	88
<i>III.6.2.5. Influence de l'ajout de cuivre</i>	90
<i>III.6.2.6. Effet de l'énergie solaire</i>	91
CONCLUSION	92
III.7. Dégradation du VBC et du RC par les systèmes like-Fenton et photo-like-Fenton	93
III.7.1. Propriétés spectrales	93
<i>III.7.2. Evolution thermique des solutions de Fe(III)</i>	95
<i>III.7.3. Evolution thermique des mélanges Fe(III)-colorant (VBC ou RC)</i>	96

<i>III.7.4.Proicédé like-Fenton Fe (III)/H₂O₂</i>	96
<i>III.7.4.1.Influence du pH</i>	97
<i>III.7.4.2.Influence du rapport [H₂O₂]/[Fe³⁺] sur la décoloration du VBC et du RC par le système like-Fenton</i>	98
<i>III.7.5.Proicédé Photo-like-Fenton UV/Fe (III)/H₂O₂</i>	99
<i>III.7.5.1.Influence du rapport [H₂O₂]₀/ [Fe³⁺]₀</i>	99
<i>III.7.5.2.Influence de la longueur d'onde d'irradiation</i>	102
CONCLUSION	103
III.8.Décoloration du VBC et du RC par photocatalyse hétérogène	104
<i>III.8.1.Photocatalyse par l'oxyde de titane (TiO₂)</i>	104
<i>III.8.1.1.Adsorption sur le bioxyde de titane</i>	104
<i>III.8.1.1.1.Etude du temps de contact</i>	105
<i>III.8.1.2.Décoloration du VBC et du RC par le système TiO₂/UV</i>	106
<i>III.8.1.2.1.Evolution des spectres UV-visible des deux colorants</i>	106
<i>III.8.1.2.2.Apport de la photolyse directe à la photocatalyse entre 300 et 450 nm</i>	107
<i>III.8.1.2.3.Paramètres affectant la photo dégradation des deux colorants par TiO₂/UV</i>	108
1/Effet de la concentration du photocatalyseur	108
2/ Influence de la concentration initiale du colorant	110
3/. Effet de la nature de semi-conducteur	114
4/Effet de la température	116
5/Effet de l'énergie solaire	117
6/Effet de l'ajout d'accepteur d'électron (H ₂ O ₂)	119
<i>III.8.1.2.4.Minéralisation des deux colorants</i>	121
CONCLUSION	121
<i>III.8.2.Photocatalyse par l'oxyde de Zinc (ZnO)</i>	123
<i>III.8.2.1.Adsorption sur l'oxyde de Zinc (ZnO)</i>	123
<i>III.8.2.2 Etude de la dégradation photocatalytique du VBC et du RC en présence de ZnO à 365nm</i>	124
<i>III.8.2.2-1- Optimisation de la masse de ZnO</i>	124
III.8.2.2-2- Influence de la concentration initiale des deux colorants	125
<i>III.8.2.2-3- Influence de l'ajout de peroxyde d'hydrogène</i>	128
CONCLUSION	129

III.9.Décoloration des deux colorants par les procédés sonochimiques	130
<i>III.9.1. Sonolyse du VBC et du RC</i>	130
<i>III.9.1.1.Influence du pH</i>	132
<i>III.9.2.Décoloration des deux colorants par le procédé ultrason/H₂O₂</i>	132
<i>III.9.3.Décoloration des deux colorants par ultrason/S₂O₈²⁻</i>	133
<i>III.9.4.Etude comparative de la décoloration des deux colorants par les procédés US, H₂O₂/US et S₂O₈²⁻/US</i>	136
VI- Comparaison de l'efficacité des différents procédés étudiés	138
CONCLUSION GENERALE	139
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	141
Résumé	150

LISTE DES ABRÉVIATIONS

VBC	Vert de Bromocésol
RC	Rouge de Crésol
POA	Procédé d'oxydation Avancée
CI	Couleur index
k_{app}	Constante de vitesse apparente
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
Acé	Acétone
UV	Ultra violet
US	Ultrason
DO	Densité optique
t_{50%}	Temps de demi-réaction
t_f	Temps final
R²	Coefficient de corrélation
v_o	Vitesse initiale de la réaction
[VBC]₀	Concentration initiale du Vert de Bromocrésol
[RC]₀	Concentration initiale du Rouge de Crésol
K	Coefficient d'équilibre d'adsorption
D	Colorant (Dye)
E_a	Energie d'activation
E₀	Potentiel redox
SO	Substance organique

LISTE DES TABLEAUX

Partie I : Synthèse Bibliographique	3
Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	6
Tableau I-2 : Propriétés physico-chimiques des deux colorants étudiées	13
Tableau I-3 : Les différents procédés d'oxydation avancées et leurs entités réactives	20
Tableau I-4 : Différents procédés d'oxydation	21
Partie II : Techniques expérimentales	37
Tableau II-1: Caractéristiques physico-chimiques du VBC et du RC	37
Partie III : Résultats et discussion	49
Tableau III-1: Pourcentage d'élimination pour différentes intensités du flux photoniques incidents	52
Tableau III-2: Valeurs des pourcentages de décoloration du VBC et du RC par photolyse direct..	54
Tableau III-3: Photooxydation du VBC et du RC ($6 \cdot 10^{-5}M$) par acétone / UV (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction	58
Tableau III-4: Photooxydation du VBC et du RC ($6 \cdot 10^{-5}M$) par H_2O_2/UV (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction	63
Tableau III-5: Photooxydation du VBC et du RC ($6 \cdot 10^{-5} M$) par le procédé H_2O_2/UV (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction	67
Tableau III-6: Photooxydation du VBC et du RC ($6 \cdot 10^{-5}M$) par $S_2O_8^{2-}/UV$ (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction	74

Tableau III-7:	Photoxydation du VBC et du RC ($6 \cdot 10^{-5}M$) par $S_2O_8^{2-}/UV$ (254 nm).Influence du pH. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction	76
Tableau III-8:	Photoxydation du VBC par le système $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$: Effet de $R=[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$.Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction	84
Tableau III-9:	Photoxydation du RC par le système Photo-Fenton: Effet du $R=[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$.Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction	85
Tableau III-10:	Photoxydation du VBC et du RC par le système Photo-Fenton solaire. Calcul des constantes cinétiques apparentes, des coefficients de corrélation et les taux de décoloration des deux colorants.	92
Tableau III-11:	Photoxydation du VBC par le système like-photo-Fenton: Effet du $R=[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction	101
Tableau III-12:	Photoxydation du RC par le système Photo-like-Fenton: Effet du $R=[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$..Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction	102
Tableau III-13:	Taux d'adsorption du VBC et du RC sur différents types de TiO_2 . $[VBC] = [RC] = 6 \cdot 10^{-5}M$ et $[TiO_2] = 1g.L^{-1}$.	106
Tableau III-14:	Photoxydation du VBC par le système TiO_2/UV : Effet de la concentration initiale du colorant. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction	112
Tableau III-15:	Photoxydation du RC par le système TiO_2/UV : Effet de la concentration initiale du colorant. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction	113
Tableau III-16:	Photoxydation du VBC par le système ZnO/UV : Effet de la concentration initiale du colorant Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction	126

- Tableau III-17:** Photoxydation du RC par le système ZnO/UV: Effet de la concentration initiale du colorant. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi-réaction 127
- Tableau III-18:** Constantes cinétiques apparentes de la dégradation des deux colorants pour différentes concentrations en persulfate dans le système $S_2O_8^{2-}/US$ 135
- Tableau III-19:** Constantes cinétiques apparentes de la dégradation des deux colorants par les systèmes US, H_2O_2/US et $S_2O_8^{2-}/US$. 137

LISTE DES FIGURES

Partie I : Synthèse Bibliographique	3
Figure I-1 : Evolution d'une bulle soumise à un champ ultrasonore	25
Figure I-2 : Réactions se produisant dans le système photo-Fenton.	29
Figure I-3 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur :(a) génération de paire électron trou, (d) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (b) recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO ₂ respectivement	32
Figure I-4 : formation de radicaux hydroxyle et superoxyde à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxyle	33
Figure I-5 : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO ₂ : anatase (a), rutile (b) et brookite (c).	34
Figure I-6 : Structure de l'EDTA et du complexe Fe(III)-EDTA.	35
Partie II : Techniques expérimentales	37
Figure II-1 : Dispositif d'irradiation à 254 nm	39
Figure II-2 : Dispositif d'irradiation à 300 nm < λ_{irr} < 450 nm	40
Figure II-3 : Pilote solaire (a) Photo,(b) Schéma	40
Figure II-4 : Réacteur ultrasons	41
Figure II-5 : Droite d'étalonnage des ions Fe ²⁺	44
Figure II-6: Droite d'étalonnage obtenu pour le dosage de peroxyde d'hydrogène	45
Figure II-7 : Courbes d'étalonnage obtenues par mesure de la DCO	47
Figure II-8: Courbes d'étalonnage obtenues par spectrophotométrie UV-visible, pour les deux colorants Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol	48

Partie III : Résultats et discussion	49
Figure III-1 :	Spectre UV-Visible du Vert de Bromocrésol. Influence du pH
En insertion :	Détermination graphique du pKa
Figure III-2 :	Spectre UV-Visible du Rouge de Crésol. Influence du pH
En insertion :	Détermination graphique des deux pKa.
Figure III-3 :	<i>Cinétiques de décoloration des deux colorants par photolyse directe à différentes concentrations initiales (a) : Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.</i>
Figure III-4 :	Influence du flux lumineux sur la dégradation des deux colorants ($6 \times 10^{-5}M$) par photolyse directe à 254 nm (a) : Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.
Figure III-5 :	Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la décoloration des deux colorants par photolyse directe (a) : Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol
Figure III-6 :	Spectre d'absorption du l'acétone ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH libre.
Figure III-7 :	Evolution thermique du mélange : acétone ($10^{-1}M$) + VBC ou RC ($6 \times 10^{-5}M$) en fonction du temps. (a) : Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.
Figure III-8 :	(a) : Cinétique de décoloration du VBC ($6 \times 10^{-5}M$) par le procédé acétone/ UV_{254nm} . (a') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre).
Figure III-8 :	(b) : Cinétique de décoloration du RC ($6 \times 10^{-5}M$) par le procédé acétone/ UV_{254nm} . (b') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre).
Figure III-9 :	Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH libre.
Figure III-10 :	Evolution thermique des mélanges : H_2O_2 ($10^{-1}M$) + VBC ou RC ($6 \times 10^{-5}M$) (a) : Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.
Figure III-11 :	(a) : Décoloration du VBC par le système UV_{254} / H_2O_2 : Effet de $[H_2O_2]_0$ sur la décoloration de VBC, (a') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre).

Figure III-11 :	(b) : Décoloration du RC par le système UV ₂₅₄ / H ₂ O ₂ : Effet de [H ₂ O ₂] ₀ sur la décoloration de RC. (b') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre).	62
Figure III-12 :	Influence de la dose de H ₂ O ₂ sur l'efficacité du procédé H ₂ O ₂ / UV (a) : Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol	64
Figure III-13 :	Inhibition de l'action des radicaux hydroxyles par la tertio-butanol dans le système H ₂ O ₂ /UV : [VBC]=[RC] = 6 x10 ⁻⁵ M, [H ₂ O ₂] = 10 ⁻² mol. L ⁻¹ , [Tertiobutanol] = 5 %, λ _{irr} = 254 nm. (a) : Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol	65
Figure III-14 :	Influence de l'intensité lumineuses dans le système H ₂ O ₂ /UV : [VBC]=[RC] = 6 x10 ⁻⁵ M, [H ₂ O ₂] = 10 ⁻² mol. L ⁻¹ , λ _{irr} = 254 nm.(a) :Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol. En insertion : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre). (a) :Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol	66
Figure III-15 :	Influence de l'oxygène dans le système H ₂ O ₂ /UV : [VBC]=[RC] = 6 x10 ⁻⁵ M, [H ₂ O ₂] = 10 ⁻² mol. L ⁻¹ , λ _{irr} = 254 nm..(a) :Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol	68
Figure III-16 :	Spectre d'absorption du persulfate de potassium (10 ⁻³ mol.L ⁻¹) à pH libre.	69
Figure III-17 :	Evolution thermique du mélange : S ₂ O ₈ ⁻² (10 ⁻¹ M) + VBC ou RC (6 x10 ⁻⁵ M).(a) :Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.	70
Figure III-18 :	Influence de température sur l'évolution thermique du mélange :S ₂ O ₈ ⁻² (10 ⁻¹ M) + VBC ou RC (6 x10 ⁻⁵ M). (a) :Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.	72
Figure III-19 :	Détermination de l'énergie d'activation des deux colorants par l'application de la loi d'Arrhenius.(a) :Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.	72
Figure III-20 :	(a) : Décoloration du VBC par le système UV ₂₅₄ / S ₂ O ₈ ²⁻ : Effet de [S ₂ O ₈ ²⁻] ₀ sur la décoloration du VBC à 254 nm. (a') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre)..	74
Figure III-20:	(b) : Décoloration du RC par le système UV ₂₅₄ / S ₂ O ₈ ²⁻ : Effet de [S ₂ O ₈ ²⁻] ₀ sur la décoloration du RC à 254 nm. (b') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre).	74

- Figure III-21 :** Décoloration des deux colorants à différents pH dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$, $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.(a):Vert de Bromocrésol (b):Rouge de Crésol. **En insertion :** linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre). 75
- Figure III-22 :** Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible du VBC ou RC seul et en présence du Fe^{2+} (10^{-4} M). (a):Vert de Bromocrésol (b):Rouge de Crésol. 79
- Figure III-23 :** Influence du pH sur la décoloration du VBC et RC par le système Fenton $C_0(\text{VBC})=C_0(\text{RC})=6 \times 10^{-5} \text{ M}$. $C_0(Fe^{2+})=10^{-4} \text{ M}$. $C_0(H_2O_2)=3 \times 10^{-3} \text{ M}$.(a) ; Vert de Bromocrésol (b) ;Rouge de crésol. 80
- Figure III-24a :** Influence du rapport sur la décoloration du VBC par le système Fenton $[\text{VBC}]=6 \times 10^{-5} \text{ M}$. $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$. $[H_2O_2]=3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $pH=3$. 81
- Figure III-24b :** Influence du rapport sur la décoloration du RC par le système Fenton $[\text{RC}]=6 \times 10^{-5} \text{ M}$. $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$. $[H_2O_2]=5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$. 82
- Figure III-25:** (a) : Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la décoloration du VBC par le réactif de Photo-Fenton , $[\text{VBC}]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$, $\lambda_{\text{in}}=254 \text{ nm}$. (a') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre). 83
- Figure III-25 :** (b) : Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la décoloration du RC par le réactif de Photo-Fenton, $[\text{RC}]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$, $\lambda_{\text{in}}=254 \text{ nm}$. (b') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre). 84
- Figure III-26a :** Dosage de peroxyde d'hydrogène au cours de la décoloration du Vert de Bromocrésol par le système Photo-Fenton, $[\text{VBC}]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2]=3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$, $\lambda_{\text{in}}=254 \text{ nm}$. 86
- Figure III-26b:** Dosage de peroxyde d'hydrogène au cours de la décoloration du Rouge de Crésol par le système Photo-Fenton, $[\text{RC}]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2]=5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$, $\lambda_{\text{in}}=254 \text{ nm}$. 86
- Figure III-27 :** Dosage de Fer ferreux au cours de la décoloration du VBC et RC par le système Photo-Fenton, $[\text{VBC}]_0=[\text{RC}]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $pH=3$, $\lambda_{\text{in}}=254 \text{ nm}$. (a) ; Vert de Bromocrésol (b) ;Rouge de crésol. 87

- Figure III-28a :** Influence de l'oxygène sur la décoloration du VBC par le système Photo-Fenton, $[VBC]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2]=3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$, $\lambda_{in}=254 \text{ nm}$. 89
- Figure III-28b :** Influence de l'oxygène sur la décoloration du VBC par le système Photo-Fenton, $[RC]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2]=5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$, $\lambda_{in}=254 \text{ nm}$. 89
- Figure III-29 :** Influence de l'effet de synergie sur la décoloration du VBC par le système Photo-Fenton, $[VBC]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2]=5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$, $[Cu]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$, $\lambda_{in}=254 \text{ nm}$. 90
- Figure III-30 :** Influence de l'énergie solaire sur la décoloration du VBC et du RC par le système Photo-Fenton, $[RC]_0=[VBC]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2]_{VBC}=3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[H_2O_2]_{RC}=5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$. **En insertion :** linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre), (a) ; Vert de Bromocrésol (b); Rouge de crésol. 91
- Figure III-31 :** Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de $Fe(III) 10^{-4} \text{ M}$ préparée à partir d'une solution fraîche de $Fe(III) 10^{-3} \text{ M}$ 94
- Figure III-32:** Spectre UV-Visible d'une solution de $Fe(III)=10^{-4} \text{ M}$, $pH=2$, $pH=4$ et $pH=3$. 94
- Figure III-33 :** Evolution thermique du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de $Fe(III) 10^{-4} \text{ M}$, 90% de monomères. 95
- Figure III-34 :** Evolution thermique du spectre UV-Visible du mélange VBC/ $Fe(III)$ et RC/ $Fe(III)$ ($6 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[Fe(III)]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3.2$). (a) ; Vert de Bromocrésol (b) ;Rouge de crésol. 96
- Figure III-35 :** Influence du pH sur la décoloration du VBC et du RC par le système like-Fenton $C_0(VBC)=C_0(RC)=6 \times 10^{-5} \text{ M}$. $C_0(Fe^{2+})=10^{-4} \text{ M}$. $C_0(H_2O_2)_{VBC}=3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $C_0(H_2O_2)_{RC}=5 \times 10^{-4} \text{ M}$. (a) ; Vert de Bromocrésol (b) ;Rouge de crésol. 98
- Figure III-36:** Influence du rapport sur la décoloration du VBC et du RC par le système like-Fenton $C_0(VBC)=C_0(RC)=6 \times 10^{-5} \text{ M}$. $C_0(Fe^{2+})=10^{-4} \text{ M}$. (a) ;Vert de Bromocrésol (b) ;Rouge de crésol. 99
- Figure III-37** (a) ; Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la décoloration du VBC par le procédé photo-like-Fenton, $[VBC]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Fe^{3+}]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$, $\lambda_{in}=254 \text{ nm}$. (a') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre). 100

Figure III-38 :	(b) : Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la décoloration du RC par le procédé photo-like-Fenton, $[RC]_0=6 \times 10^{-5} M, [Fe^{3+}]=10^{-4} M, pH=3, \lambda_{irr}=254 nm.$ (b') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre).	101
Figure III-39:	Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la décoloration du VBC par le procédé photo-like-Fenton, $C_0 (VBC)= 6 \times 10^{-5}M, C_0 (Fe^{3+})=10^{-4}M, C_0 (H_2O_2)= 3 \times 10^{-3}M, pH=3.$	102
Figure III-40:	Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la décoloration du RC par le procédé photo-like-Fenton, $C_0 (RC)= 6 \times 10^{-5}M, C_0 (Fe^{3+})=10^{-4}M, C_0 (H_2O_2)= 5 \times 10^{-4}M, pH=3.$	103
Figure III-41:	Cinétique d'adsorption de VBC et de RC sur TiO_2 , $[VBC]=[RC] = 6 \times 10^{-5} M ; m = 1g/l ; T^\circ = 26^\circ C ; V_{ag} = 300$ tours/min.(a) :Vert de Bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.	105
Figure III-42 :	Spectre UV –visible de VBC et de RC ($6 \times 10^{-5}M$) en fonction du temps d'irradiation en présence de $TiO_2 (1 g. L^{-1}), 300 nm < \lambda_{irr} < 450 nm.$ (a) :Vert de Bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.	106
Figure III-43 :	Cinétique de disparition en présence et en absence de TiO_2 d'une solution aqueuse de VBC et RC ($6 \times 10^{-5}M$) ; $300 nm < \lambda_{irr} < 450 nm.$. (a) :Vert de Bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.	108
Figure III-44 :	Décoloration de VBC et du RC pour différentes masses de TiO_2 dans les suspensions aqueuses irradiées.(m_{TiO_2} variant entre 0.2 et 2 g. L^{-1} , $[VBC]=[RC] =6 \times 10^{-5}M.$. (a) :Vert de Bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.	109
Figure III-45a :	Cinétique de décoloration du VBC à différentes concentrations initiales en présence de $TiO_2 (1 g. L^{-1}).$ En insertion : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre)..	111
Figure III-45b :	Cinétique de décoloration du RC à différentes concentrations initiales en présence de $TiO_2 (1 g. L^{-1}).$ En insertion : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre)..	112
Figure III-46:	Inverse de la vitesse initiale de dégradation des colorants en fonction de l'inverse de la concentration initiale du colorant. ($m_{TiO_2} =1 g. L^{-1}$), (a) :Vert de Bromocrésol (b) :Rouge de Crésol.	114

Figure III-47:	Cinétique de la photodégradation de $[VBC]=[RC] = 6 \times 10^{-5} M^1$ par différents types de TiO_2 PC500 (1 g. L^{-1}). (a) :Vert de Bromocrésol (b) :Rouge de Crésol.	115
Figure III-48 :	Effet de la température sur la décoloration du VBC et du RC par le système TiO_2/UV , $[VBC]=[RC] = 6 \times 10^{-5} M$, TiO_2 PC500 (1 g. L^{-1}). En insertion : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre). (a) :Vert de Bromocrésol (b) :Rouge de Crésol.	116
Figure III-49 :	Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de disparition du Vert de Bromocrésol et du Rouge de Crésol.	117
Figure III-50 :	Décoloration du VBC et du RC par l'énergie solaire en présence de TiO_2 PC 500 1 g/l T : 36 °C Flux photonique a 365 nm : 1,114 mW/ cm^2 30/06/2012 (a) :Vert de Bromocrésol (b) :Rouge de Crésol.. En insertion : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre)..	118
Figure III-51:	Influence de l'ajout de H_2O_2 sur la cinétique de décoloration de VBC et RC $[VBC]=[RC] = 6 \times 10^{-5} M$ en présence de TiO_2 PC500 (1g. L^{-1}). (a) : Vert de Bromocrésol (b) :Rouge de Crésol..	119
Figure III-52:	Evolution du DCO en fonction du temps d'irradiation au cours de la décoloration du VBC et du RC par le système TiO_2/UV (a) :Vert de Bromocrésol (b) :Rouge de Crésol..	121
Figure III-53 :	Cinétique d'adsorption du VBC et du RC sur ZnO , $[VBC]=[RC] = 6 \times 10^{-5} M$; m = 1g/l ; $T^o = 20^oC$; $V_{ag} = 250$ tours/min	124
Figure III-54:	Influence de la masse du catalyseur sur le processus de décoloration en présence de ZnO/ UV à $\lambda = 365nm$. (a) :Vert de Bromocrésol (b) :Rouge de Crésol..	125
Figure III-55:	Cinétique de décoloration du VBC à différentes concentrations initiales en présence de ZnO (1 g. L^{-1}). En insertion : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre).	126
Figure III-56:	Influence de la concentration initiale de colorant sur le processus de décoloration du RC par ($[ZnO]_o = 1g/l$). En insertion : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre).	127

Figure III-57 :	Effet de H ₂ O ₂ sur la vitesse de décoloration des deux colorants (C ₀ = 6 x10 ⁻⁵ M, C _{ZnO} = 1 g/L, T = 25°C ; pH naturel). (a) :Vert de Bromocrésol (b) :Rouge de Crésol..	128
Figure III-58 :	Cinétiques de dégradation sonolytique du VBC et RC à 300 kHz Puissance= 20W.	131
Figure III-59 :	Cinétiques de dégradation sonolytique du VBC et RC à 300 kHz et Puissance= 20 W.Influence du pH ; (a) : Vert de Bromocrésol (b) :Rouge de Crésol..	132
Figure III-60 :	ln (C ₀ /C) = f(t) pour la décoloration des deux colorants à différents dose en S ₂ O ₈ ²⁻ (US à 300 kHz et 20W ; T=25°C , C ₀ =6 x10 ⁻⁵ M) : (a) :Vert de Bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.	133
Figure III-61 :	Evolution de la concentration du colorant en fonction du temps pour différents procédés (US à 300 kHz et 20W ; T=25°C ; C ₀ , =6 x10 ⁻⁵ M), (a) :Vert de Bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.	134
Figure III-62:	Evolution de la concentration du colorant en fonction du temps pour différents procédés (US à 300 kHz et 20W T=25°C ; C ₀ , =6 x10 ⁻⁵ M), (a) :Vert de Bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.	135
Figure III-63:	Etude comparative de la décoloration des deux colorants par US, H ₂ O ₂ /US et S ₂ O ₈ ²⁻ /US (US à 300 kHz et 20W ; T=25°C ; C ₀ , =6 x10 ⁻⁵ M), (a) :Vert de Bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.	136
Figure III-64:	Représentation de la décoloration des deux colorants selon un modèle cinétique de pseudo premier ordre par US, H ₂ O ₂ /US et S ₂ O ₈ ²⁻ /US (US à 300 kHz et 20W ; T=25°C ; C ₀ , =6 x10 ⁻⁵ M), (a) : Vert de Bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.	137

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction

L'eau est un des quatre éléments constituant de notre planète terre. Cette eau, essentielle pour le développement des organismes vivants, n'est pas directement utilisable par le genre humain. En effet, 97 % de cette eau, constitutive des mers et océans, est salée. Une grande portion du reste fait partie des glaciers, des régions polaires et des eaux souterraines. Ainsi, seulement 1 % de la masse de l'eau terrestre, peut être utilisée immédiatement par l'homme pour sa consommation et ses activités.

Le problème de la qualité et de l'accessibilité de l'eau est encore plus délicat, si l'on considère que depuis la révolution industrielle, l'explosion démographique et le développement de l'industrie chimique ont accru la consommation de ce précieux liquide et ont introduit dans le milieu aquatique un grand nombre de produits chimiques qui détériorent la qualité de l'eau disponible. Cette modification de sa qualité par l'activité humaine, met en péril le fonctionnement des écosystèmes naturels et limite l'utilisation directe de celle-ci pour la consommation humaine agricole et industrielle.

En effet, les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teinture, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent donc une pollution importante en eaux résiduaires où ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, en sels et en adjuvants.

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à la dégradation séparée des deux colorants : le VBC et le RC. Pour ce faire, nous avons utilisé successivement des procédés de photolyse directe en milieu artificielle et solaire, d'oxydation avancés en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{UV}$, $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, $\text{R}=\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$), en phase hétérogène (TiO_2/UV et ZnO/UV) et enfin sonochimiques. Nous nous sommes également intéressés à l'étude de la minéralisation de ces deux colorants en employant une technique basée sur la 'DCO' (demande chimique en oxygène). Elle nous permettra de situer le degré de minéralisation de chaque colorant.

Le manuscrit comporte trois grandes parties

Dans la première partie de cette thèse, nous avons présenté une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement des techniques de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces deux colorants : les procédés photochimiques et sonochimiques .

La deuxième partie fait l'objet d'une description des dispositifs utilisés et des différentes méthodes expérimentales employées.

La troisième partie de notre étude est consacrée à l'étude de la dégradation photochimique et sonochimique des deux colorants synthétiques le VBC et le RC. Elle permettra de mieux interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux. L'influence des paramètres comme : la dose en substrat, en Fe^{2+} , en Fe^{3+} , le pH, la longueur d'onde d'irradiation ... sera étudiée. Une conclusion générale sera dégagée à l'issue de tous ces travaux. Une comparaison (sous forme d'histogramme) entre tous les procédés étudiés permettra également de situer le degré d'efficacité de chacun.

SYNTHÉSE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. PRINCIPAUX TYPES DE CONTAMINATION DE L'EAU

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme.

I.1 Pollution microbiologique

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries (comme *Salmonella*), les virus (hépatite A) et les protozoaires (*Toxoplasma*, *Cryptosporidium*) [1]. La pollution microbiologique a souvent pour source des eaux usées improprement traitées ou des eaux de ruissellement provenant d'installations d'élevage et se déversant dans les cours d'eau.

I.2 Pollution chimique

La pollution chimique peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (aménagement, industrie, agriculture). L'utilisation excessive d'engrais pour l'agriculture et l'élevage apporte une présence d'azote et de phosphore en quantité importante dans les cours d'eau. Par ailleurs, les algues de surface prolifèrent rapidement entraînant une diminution de la luminosité et surtout une consommation importante d'oxygène dissous dans l'eau ; c'est le phénomène d'eutrophisation. L'oxygène n'est alors plus en quantité suffisante pour les organismes supérieurs.

Les métaux lourds, métaux ayant une densité supérieure à 5 g/cm³ (plomb, mercure, cadmium...) ne sont pas dégradables par voies chimique et biologique. Ils forment une famille de polluants très dangereux : absorbés par les plantes ou les animaux, ils s'accumulent et se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire [2].

L'évolution des connaissances toxicologiques et l'abaissement des seuils de détection des méthodes analytiques amènent de nouvelles questions quant à la présence de polluants, tels que les médicaments ou les perturbateurs endocriniens. Cependant, ces substances n'étant souvent pas recherchées dans les analyses de routine, les connaissances relatives à leur présence dans l'eau, leur aptitude à persister dans l'environnement, à migrer dans les ressources en eau ou à traverser les filières de potabilisation restent, limitée.

Par ailleurs, les effets de ces substances et ceux de leurs produits de décomposition, aux doses retrouvées dans l'eau, sont souvent mal connus. Les données épidémiologiques et toxicologiques les concernant restent souvent insuffisantes [3]. L'évaluation des risques liés à

la présence de ces substances est donc l'un des enjeux majeurs pour l'amélioration de la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Conscientes de cet état de fait, les instances européennes ont établi une liste prioritaire de molécules qui doivent faire l'objet d'évaluation [4].

Les colorants constituent un problème majeur pour l'environnement. On inclut dans les colorants toutes les substances avec lesquelles on combat les animaux et végétaux nuisibles à l'homme et aux êtres vivants supérieurs. Sur le plan chimique, on distingue plusieurs types où les principes de classification des colorants sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques... etc.).

II LA CHIMIE DES COLORANTS

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation [5]. On sait que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre la rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part, elle est le complément de la radiation absorbée (c'est-à-dire que la couleur observée résulte de la superposition des radiations non absorbées). Ceci se traduit par des transitions électroniques des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration à une conjugaison très étendue à plusieurs insaturations qui contribuent hautement à son intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S ainsi que les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe.

De plus, ces chromophores possèdent souvent des auxochromes comme -OH, -NH₂ et des halogènes. Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption, donc, de la couleur en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat.

II.1 Différents types des colorants

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

II .2. Classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement pour ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) et qui sont donc coloré. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués, comportant des électrons non liants (n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [6]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-1 [7].

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

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

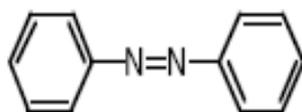
La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application

II.2.1. Classification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [7] (tableau I-1).

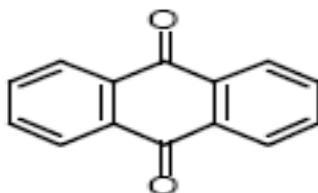
➤ Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo.



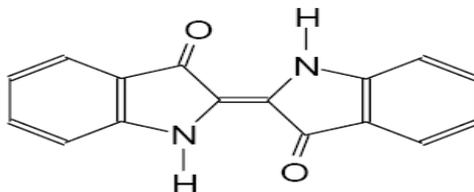
➤ Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont 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 amines.



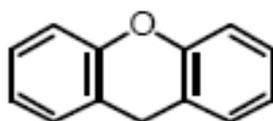
➤ Les colorants indigoïdes

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.



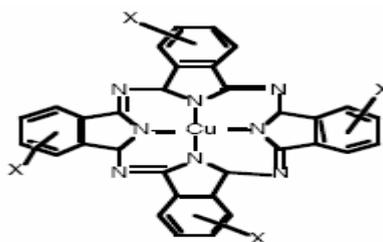
➤ Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé 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.



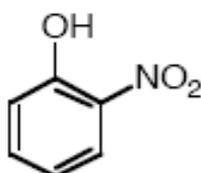
➤ Les phtalocyanines

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.).



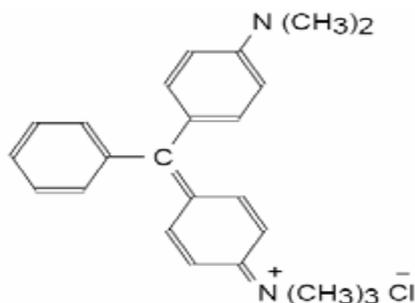
➤ Les colorants nitrés et nitrosés

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



➤ **Les colorants triphénylméthanés**

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. *Exemple*: C.I. Basic Green 4

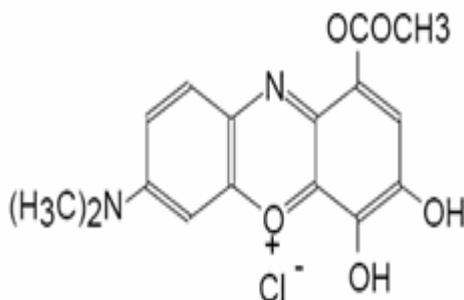


II -2-2-Classification des colorants selon le domaine d'application

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l'ennoblisseur (le teinturier) préfère le classement par domaine 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 fixation. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes.

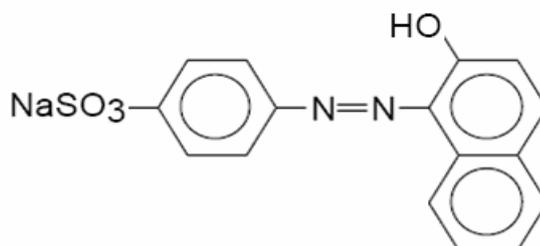
➤ **Colorants à mordant**

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé, mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Cr, Co). Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques, par exemple par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanés. *Exemple*: C.I. Mordant Violet 54



➤ Colorants acides ou anioniques

La plus grande classe des colorants répertoriés dans le Colour Index est connue sous le nom des colorants acides (~2300 de colorants acides cités dont ~40% sont de production courante). Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorant est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes. La plupart de ces colorants sont azoïques (jaune à rouge), anthraquinoniques ou triphénylméthanes (bleu et vert). *Exemple: C.I. Acide Orange 7.*



➤ Colorants basiques ou cationiques

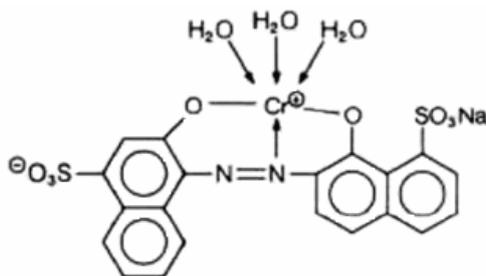
Alors que les colorants acides, à mordant et directs, sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est remarquable mais, en contrepartie, ces produits résistent mal à l'action de la lumière ; de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturelles. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. La plupart de ces colorants sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques. Ils représentent ~5% des colorants listés dans le Colour Index. *Exemple: C.I. Basic Green 4*

➤ Colorants métallifères

Les colorants métallifères sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé :

- à une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) tel que le bleu acide 158
- ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) tel que le noir acide 60.

Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.

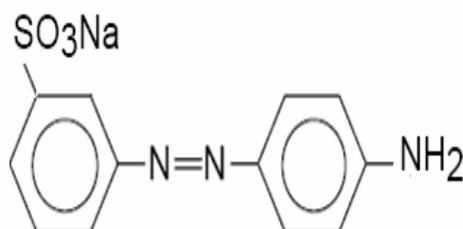


➤ **Colorants directs**

Le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre *directement* le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution.

Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé.

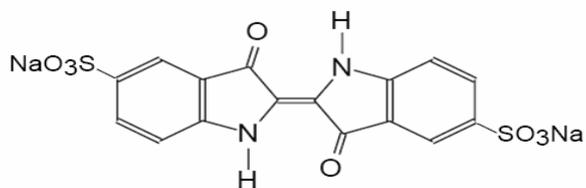
Les colorants directs sont essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Dans le Colour Index, ils représentent la deuxième grande classe de colorants (~1600 de colorants directs mais 30% seulement sont de production courante). Exemple: C.I. Orange Directe 61



➤ **Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés**

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie.

En 1921, un dérivé stable et soluble de l'indigo a pu être préparé. Ce produit appelé indigosol a la propriété de teindre certaines fibres textiles puis de régénérer, par oxydation, la nuance indigo. Toute une série de colorants de cuve ont pu être transformés de la même manière en dérivés solubles. Ces colorants de cuve solubilisés sont des sels de sodium d'esters sulfuriques des leuco-dérivés. Après teinture, ces esters sulfuriques sont saponifiés en milieu acide pour former le leuco-dérivé qui est oxydé par le nitrite de sodium en colorant de cuve insoluble. Les nuances obtenues sont solides, mais le prix de ces colorants limite généralement leur utilisation à des coloris pastel. *Exemple: C.I. Acid Blue 74 (Indigo Carmine)*



➤ Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par la réaction :

- soit avec les groupes hydroxy de la cellulose :

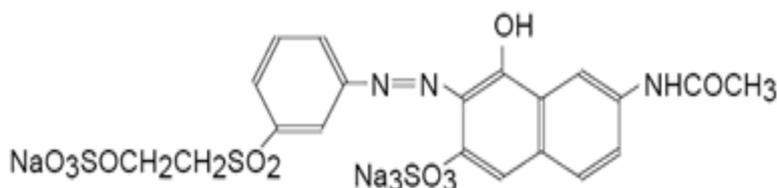


- soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide :



La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phthalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu.

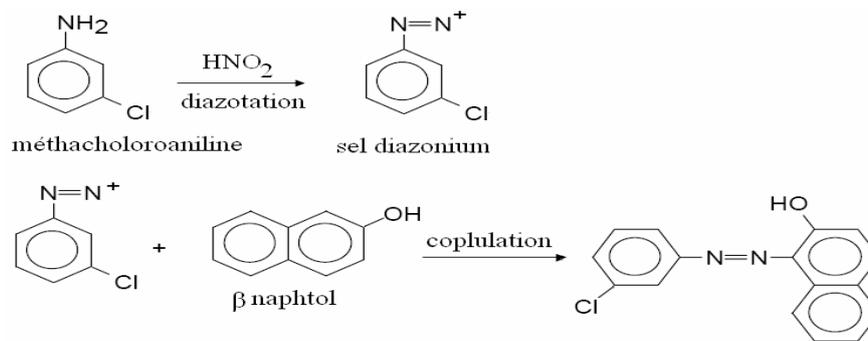
Exemple: C.I. Orange réactif 7



➤ Colorants azoïques insolubles

Il est possible de traiter les matériaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptibles de former *in situ* un colorant azoïque

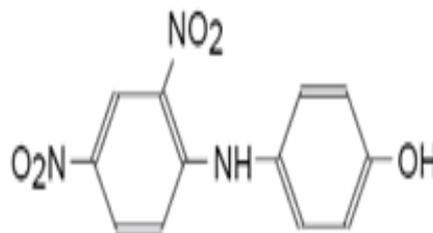
insoluble, emprisonné mécaniquement dans la fibre. Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-copulation. À l'origine, l'une des deux substances était un naphthol ou copulant dont on imprégnait la fibre dans une première étape. L'autre substance était une base aromatique aminée que l'on diazotait sous l'action de l'acide nitreux. La matière naphtholée était traitée avec la solution de sel de diazonium, ce qui entraînait la formation immédiate du colorant azoïque :



Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve.

➤ Colorants dispersés

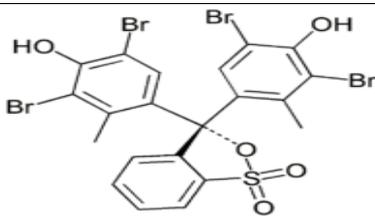
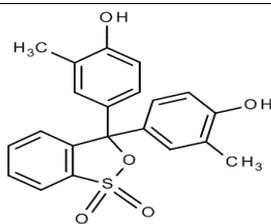
Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ils pénètrent dans les fibres synthétiques (polyester, polyamide, acryl, etc) et s'y fixent sous la forme d'une solution solide. Cette diffusion exige une haute température ($>120\text{ }^\circ\text{C}$). Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs). Ils représentent la troisième grande classe de colorants dans le Colour Index (~1400 de colorants dispersés dont 40% sont produits actuellement). *Exemple:* C.I. Disperse Yellow 1



III. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES COLORANTS ETUDIÉS

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux colorants appartenant aux mêmes familles. Le tableau I-2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces deux colorants.

Tableau I-2: Propriétés physico-chimiques des deux colorants étudiées

Nom	Vert de Bromocrésol	Rouge de Crésol
Famille	Triphénylméthanes	Triphénylméthanes
Formule brute	C ₂₁ H ₁₄ Br ₄ O ₅ S	C ₂₁ H ₁₈ O ₅ S
Appellation chimique	3,3,5,5 tetrabromo m-crésolsulfonephtaléine	o-crésolsulfonephtaléine.
Masse molaire (g/mol)	698.02	382
Solubilité dans l'eau (g/L)	6	4
Structure		

IV. TOXICITE DES COLORANTS ETUDIÉS

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [8,12]. Fernandes et al. [13], Rao [14] et Culp et al. [15] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne [16] ou levure [17,18]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [12]. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [15]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol

[19]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [20]. Par conséquent, le traitement par voie biologique de tels composés, est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

V. ETUDE DE LA PHOTOCHEMIE

V.1. Introduction

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

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

Pour obtenir la dégradation d'une large gamme de composés organiques à caractères polluants (pesticides, colorants...), il existe plusieurs moyens. Un de ces moyens que nous avons choisi est d'utiliser le rayonnement UV directement ou, dans certains cas, de le coupler au peroxyde d'hydrogène ou à des semi-conducteurs. Dans ces deux derniers cas, ce genre de combinaison, porte le nom de procédés d'oxydation avancés. Ces procédés sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation initiées par les radicaux $\text{OH}\cdot$ produits in situ par ces systèmes. D'une manière générale, il existe différentes voies de production de ces entités : à partir de voies non photochimiques ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$, O_3 / OH^- , $\text{Fe}(\text{II}) / \text{H}_2\text{O}_2$, ultra sons) et photochimiques ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, $\text{Fe}(\text{III}) / \text{UV}$, TiO_2 / UV , $\text{O}_3 / \text{UV} \dots$). Dans cette partie, nous allons exposer, à partir des données bibliographiques, des notions fondamentales de photochimie, le mode de réactivité des radicaux $\text{OH}\cdot$ vis-à-vis des composés organiques aliphatiques et des composés aromatiques et enfin, leur application à la destruction d'une variété de polluants (pesticides et colorants) tant en milieu homogène qu'en milieu hétérogène

V.2 .Les sources lumineuses

V.2.1 . Irradiation solaire

Le soleil est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre 1,5.10¹⁸ kWh par an ; ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 0,2 et 50 nm, qui est réduite entre 0,3 et 3 nm lorsqu'ils atteignent la surface à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone,...). Les radiations qui atteignent la terre sans être absorbées ou dispersées sont appelées radiations directes. Les radiations qui atteignent la terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses, et la somme des deux représente la radiation globale.

La photocatalyse hétérogène repose sur l'irradiation d'un semi conducteur par un rayonnement UV. Le rayonnement UV possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible ou infra-rouge. La lumière ultra-violette est généralement scindée en 3 parties suivant les effets qu'elle produit :

-La région UV-A (315-400 nm), qui est le type de rayonnement le moins nuisible. On

l'appelle souvent lumière noire, elle est utilisée pour exciter des matériaux fluorescents pour émettre une lumière visible, qui apparaît dans le noir

-La région UV-B (280-315 nm) est typiquement la plus destructive, parce que l'énergie du rayonnement est suffisante pour créer des dommages aux tissus biologiques. Ce domaine de rayonnement est connu pour provoquer des cancers. Ce rayonnement peut être complètement absorbé par l'atmosphère.

-La région UV-C (100-280 nm) est complètement absorbé par l'air. Quand les photons UV-C entre en collision avec de l'oxygène de l'air, le transfert d'énergie est suffisant pour former de l'ozone. Les lampes UV-C sont utilisées pour le traitement de l'eau car le rayonnement permet de tuer les bactéries.

V.2.2 .Irradiation artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans l'élaboration de réacteur photochimique. Différentes lampes permettent la génération de radiations pour différents domaines de longueurs d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus.

Il y a quatre types de source de radiations [21]

1-Les lampes à arcs : l'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon.

2-Les lampes fluorescentes : l'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche U.V. Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 W.

3-Les lampes incandescentes : l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique.

4-Les lasers : ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

En photocatalyse, les lampes à arcs ainsi que les lampes fluorescentes sont fréquemment utilisées pour différentes raisons : en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

VI- PROCÉDES CLASSIQUE DE TRAITEMENT DES COLORANTS

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitement, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées. Les méthodes utilisées sont classées selon 3 catégories principales : les procédés physiques, biologiques et chimiques.

VI.1 Procédés physiques

Des opérations physiques ou mécaniques permettent un prétraitement de l'eau brute.

VI.1.1. Adsorption sur charbons actifs

C'est une technique très répandue. Le charbon est dit actif après avoir subi diverses opérations telles que la pyrolyse. Ces opérations permettent de le rendre poreux (surface spécifique de 700 à 1500 m²/g) et d'augmenter sa surface d'échange avec l'eau [22].

De nombreux adsorbants sont retenus par le charbon ainsi transformé. Ses propriétés ont été largement utilisées pour la purification de l'air et la dépollution des eaux potables, en particulier, pour le traitement des polluants organiques et inorganiques [23,24]. Des études ont aussi montré qu'il est possible d'immobiliser des ions métalliques tels que le cuivre, le zinc, le cadmium ou le chrome [25,26]. La principale limite d'un tel traitement réside dans le fait, qu'en aucun cas les polluants ne sont dégradés mais concentrés sur le charbon actif qui doit être traité ultérieurement afin de le régénérer. De plus, le coût du charbon actif est relativement élevé.

VI.1.2. Technologies membranaires [27]

Permettent la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases. La membrane est constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines de microns) d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration, de pression ou encore de température. La nature de la membrane varie et son application à la dépollution de l'eau en dépend fortement : il existe des membranes poreuses (microfiltration: pores de 0,05 à 10 μm , ultrafiltration: pores de 1 à 100 nm, nanofiltration: pores de 1 à 2 nm), des membranes denses (osmose inverse) ou encore des membranes échangeuses d'ions. Le procédé d'osmose inverse est utilisé pour le dessalement de l'eau de mer et la production d'eau ultra-pure [28]. Les autres procédés membranaires sont souvent couplés à d'autres techniques (biologiques, chimiques) de dépollution et sont utilisés en tant que pré ou post traitement [28,29].

VI.2 Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques. Ces techniques peuvent être utilisées in situ ou ex-situ (à travers des bioréacteurs) sous des conditions aérobies ou anaérobies [29]. Le traitement in situ présente de nombreux avantages en terme de simplicité, de coût et d'efficacité [30]. Au sein d'une station d'épuration, il est souvent utilisé en aval des procédés physiques. Un bioréacteur est un système dans lequel la dégradation biologique des contaminants est effectuée ex-situ selon des paramètres (température, pH, aération, agitation) bien définis et contrôlés. Par ce procédé, il a été rapporté dans la littérature de nombreux cas réussis de traitement d'eau contaminée par divers polluants chimiques (perchlorates [31], bromates [32], hydrocarbures chlorés [33] ou encore des hydrocarbures aromatiques polycycliques [34]. Les principaux inconvénients des bioréacteurs sont l'apport d'énergie nécessaire et le pompage de l'eau à traiter. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité.

VI.3 Procédés chimiques

Les traitements chimiques peuvent être classés selon 2 groupes : i) les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler et ii) les méthodes d'oxydation.

VI.3.1. Méthodes de récupération

La clarification par «coagulation-floculation-décantation » est un des procédés les plus utilisés. Il permet l'élimination des matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport en sels minéraux (de fer ou d'aluminium). Il y a formation de floccs

qui entraînent les particules coagulées. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques [35,36].

La précipitation par ajout d'un agent chimique permet de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. Par exemple, le phosphore difficilement dégradable par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate (PO_4^{3-}) à l'aide de sels de fer (III) ou d'aluminium (III) [37]. Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium [38].

VI.3.2 Méthodes d'oxydation classiques

La chloration et l'ozonation constituent les 2 voies majeures d'oxydation classique. Elles sont surtout appliquées à la désinfection, étape commune à tous les traitements de l'eau. Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les bactéries.

VI-4-Développement d'autres procédés d'oxydation

L'oxydation par des procédés classique demeure souvent partielle. La minéralisation totale de la matière organique, c'est-à-dire la conversion complète du composé cible en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques n'est pas forcément nécessaire. Cela dépend de la nature et de la toxicité des polluants à traiter [39].

Cependant, de nombreux sous-produits de dégradation peuvent être toxiques et ne peuvent donc pas être directement traités par des procédés biologiques. Il a aussi été très souvent observé que les polluants toxiques et/ou non biodégradables sont caractérisés par une haute stabilité chimique et par une forte difficulté à être totalement minéralisés. La faible réactivité des oxydants électrophiles, y compris l'ozone, avec certains polluants organiques (composés saturés, certains composés chlorés, pesticides de la famille des triazines) a conduit les chercheurs à étudier plusieurs procédés plus efficaces que les procédés d'oxydation classiques pour le traitement de l'eau [40].

Ces technologies d'oxydation sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA). L'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif est utilisée dans le but d'obtenir une oxydation totale et une minéralisation complète des polluants organiques.

Dans la suite de ce travail, l'accent sera mis essentiellement sur ces dernières techniques.

VI-4-1. Méthodes de dégradation des polluants par photolyse UV directe, par transfert d'énergie et par les procédés d'oxydation avancée

1. Photolyse directe UV

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse.

Le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq. I-1) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction I-2 et I-3). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [41].



2. La photosensibilisation

➤ **Définition**

La photosensibilisation peut être définie comme un processus au cours duquel l'activation par la lumière d'un chromophore (le photosensibilisateur) va modifier chimiquement une molécule différente (le substrat). Idéalement, le photosensibilisateur devrait jouer un rôle de catalyseur : il devrait se régénérer suite à son interaction avec le substrat et ne devrait pas interférer avec l'issue de la réaction. En photobiologie et en photomédecine, la terminologie « action photodynamiques » est réservée aux réactions de photosensibilisation consommant de l'oxygène moléculaire [42].

Plusieurs composés organiques, ou inorganiques peuvent jouer le rôle de photosensibilisateur. Le composé sensibilisateur peut être une cétone, un colorant, un pigment, ou des combinaisons de ceux-ci, les colorants xanthéniques (par exemple le Rose Bengale et la Rhodamine, la fluorescéine, l'éosine,), les colorants acridiniques, les colorants thiaziniques (par exemple le Bleu de méthylène et le Violet de Méthylène), les colorants oxaziniques (par exemple le Bleu basique et le Chlorure de Bleu de Nil), les colorants aziniques (par exemple l'Orange de méthyle) et des porphyrines (hématoporphyrine) et les phthalocyanines [43]

➤ *phototransformation par le procédé acétone / UV*

L'une des techniques prometteuses qui apparaît d'être compétitif avec les autres procédés d'oxydation est la photo-oxydation sensibilisés. La photosensibilisation est un processus dans lequel l'énergie lumineuse est reprise par un composé organique et transféré à d'autres composés qui sont plus réactive.

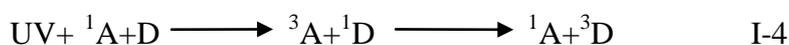
L'acétone a une haute énergie à l'état triplet (79-82 kcal / mol), ce qui rend le processus de photosensibilisation possible [44, 45].

➤ *Mécanisme*

Un matériau photosensibilisée dans son état fondamental (1A) absorbe l'énergie UV et par la suite il la transfère au colorant qu'il est dans son état fondamental (1D).

Lors de l'absorption d'énergie par l'acétone, un nouvel état de la configuration électroniquement excité est formée (3A). un Transfer d'énergies aura lieu et la molécule de Colorant se trouve alors dans un état électroniquement instable (3D).

Le nouveau colorant à l'état excité est plus réactif qu'à l'état fondamental (1D), et la possibilité de la photolyse de colorant pourrait être atteinte dans ce cas.



L'acétone (ACE) agit non seulement comme un solvant pour augmenter la solubilité du colorant, mais aussi comme un agent photosensibilisant pour améliorer le taux photodegradation des colorants

3 -Procédés d'oxydation avancés

3.1. Procédés radicalaires (radicaux OH \cdot) et réactivité

Les procédés d'oxydation avancée font l'objet d'un nombre considérable de travaux de recherche et de publications depuis le début des années 1980. Par définition, les procédés d'oxydation avancée sont des procédés qui conduisent à la génération *in situ* de radicaux hydroxyle (OH \cdot) [46] extrêmement réactives vis-à-vis de la plupart des composés organiques. Le Tableau I.3 présente les principaux POA étudiés dans la littérature. Ces procédés sont basés sur l'utilisation d'un oxydant comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène en association avec un agent d'activation comme le rayonnement UV, un sel de fer [47-48] ou

utilisent des méthodes physiques pour générer des espèces radicalaires comme les faisceaux d'électrons, la radiolyse, les ultrasons,

Comme le radical hydroxyle est formé par tous les procédés d'oxydation avancée présentés dans le Tableau I.3, les étapes initiales d'oxydation des composés organiques et minéraux seront identiques pour tous ces procédés si l'oxydation est initiée par le radical hydroxyle. Parallèlement à la génération de radicaux hydroxyle, d'autres espèces actives peuvent aussi être libérées dans le milieu comme les radicaux hydroperoxydes ($\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$) ou les espèces réductrices comme les électrons solvatés et les atomes d'hydrogène. Ces espèces autres que les radicaux hydroxyle peuvent aussi contribuer à la dégradation des composés ou avoir une influence sur les vitesses globales de réaction.

Les procédés d'oxydation avancés peuvent être utilisés pour :

- oxyder des micropolluants organiques dans les unités de production d'eau potable. Le procédé $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ a ainsi été mis en œuvre à la fin des années 1980 pour oxyder des pesticides ;
- augmenter la biodégradabilité ou diminuer la toxicité de la pollution organique dans les eaux usées industrielles avant un traitement biologique ;
- décolorer des effluents industriels ;
- oxyder totalement la pollution organique en CO_2 .

Tableau I-3: Les différents procédés d'oxydation avancée et leurs entités réactives

Procédés d'oxydation	Procédé	Entités réactives
Activation de O_3	$\text{O}_3 + \text{OH}^-$ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3 + \text{UV}$ $\text{O}_3 + \text{Catalyseur solide}$	$\text{O}_3, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{O}_3, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{O}_3, \text{HO}^\bullet, \text{h}\nu, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{O}_3, \text{autres espèces} \dots$
Activation de H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{\text{II}}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{\text{III}}$ $\text{Fe}^{\text{III}} + \text{chélates} + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe}^{\text{II}} \text{ ou } \text{Fe}^{\text{III}} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$	$\text{HO}^\bullet, \text{h}\nu, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{HO}^\bullet, \text{Fe}[\text{IV}], \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-} \dots$ $\text{HO}^\bullet, \text{Fe}[\text{IV}], \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-} \dots$ $\text{Fe}[\text{IV}], \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-} \dots$ $\text{HO}^\bullet, \text{Fe}[\text{IV}], \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-} \dots \text{h}\nu$
Autres procédés	$\text{O}_2 + \text{catalyseur} + \text{T élevée}$ $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ $\text{TiO}_2 + \text{catalyseur} + \text{UV}$ Faisceau d'électrons Ultrasons	$\text{R}^\bullet, \text{RO}_2^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{e}^-, \text{h}^+, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{e}^-, \text{h}^+, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{e}^-, \text{h}^+, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{HO}^\bullet, \text{H}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{HO}^\bullet, \text{H}^\bullet, \text{e}^-$

3.2. Principaux POA non photochimiques

Parmi les procédés d'oxydation non photochimiques cités dans le Tableau I-3, nous pouvons distinguer différentes classes de procédés : les procédés d'oxydation en phase homogène (peroxonation, réaction de Fenton), les procédés physiques et les procédés électrochimiques (electro-Fenton et oxydation électrochimique).

Tableau I-4 : Différents procédés d'oxydation

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂
Procédé Fenton (Fe ⁺² /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂ /O ₃
Sonochimie	Photo-Fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O)

3.2.1. Peroxonation (O₃/H₂O₂)

Dans ce système, les radicaux hydroxyle, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Eq. I-5) [49]. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O₃ et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les HO[•] et le type de polluant [50].



3.2.2. Procédé basés sur le réactif de Fenton

Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19^{ème} 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.

La réaction principale, permettant la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles et des réactions radicalaires en chaîne, est la suivante :



Le fer ferrique généré peut ensuite 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(III), $Fe(OOH)^{2+}$, en milieu très acide, alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

➤ *Mécanismes d'oxydation*

Globalement, la stœchiométrie est de deux molécules de H_2O_2 consommées pour une molécule de fer(II). Toutefois, la réaction entre le fer(III) et H_2O_2 étant beaucoup plus lente que la réaction initiale, le fer(II) est grandement consommé dans ce système. En outre, la présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système 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, pour limiter le coût du traitement (procédés photo-Fenton et électro-Fenton).

➤ *Application*

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.). En effet, ce réactif a montré des résultats prometteurs pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses [53-55]. Il permet en règle générale de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques (et dans certains cas de les minéraliser), et d'augmenter la biodégradabilité. Par conséquent, il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un pré-traitement avant une étape de biodégradation. En outre, il peut être appliqué non seulement au traitement des eaux usées, mais aussi à la réhabilitation de matrices solides contaminées, tels que des boues ou des sols [56]. Concernant la réhabilitation de sols contaminés, le réactif de Fenton est probablement plus efficace pour des traitements sur place (par exemple un réacteur ou des unités de traitement) que pour des traitements *in situ* car la réaction nécessite une agitation vigoureuse des contaminants et des réactifs. Une étude a montré que le coût du peroxyde d'hydrogène

représentait seulement 5% environ du coût total, qui inclut les coûts d'excavation, de main d'œuvre, d'ajustement du pH, d'échantillonnage et d'analyse [57]. Cependant, l'application du réactif de Fenton a été avant tout étudiée à l'échelle du laboratoire et son utilisation sur le terrain est relativement limitée.

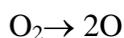
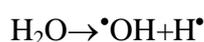
3.2.3. Procédés d'oxydation avancés de nature physique (la sonochimie)

La chimie sous ultrasons (ou sonochimie) est une des voies les plus récentes pour les applications des ondes ultrasonores. C'est un procédé d'oxydation avancé qui génère des radicaux hydroxyle dans le milieu réactionnel, responsables d'une partie de l'oxydation des composés.

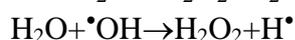
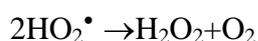
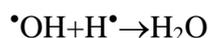
La sonochimie peut être définie comme étant la réactivité chimique induite uniquement à travers des conditions extrêmes de température et de pression générées lors de la formation, la croissance et l'implosion des bulles de cavitation [58], ou les transformations chimiques qui accompagnent la propagation des ultrasons dans des solutions aqueuses.

Les réactions sonochimiques ont été étudiées surtout en milieu aqueux homogène. Elles sont basées sur la formation d'entités radicalaires, dans la bulle de cavitation, responsables de l'oxydation des composés. Ces radicaux ont été clairement mis en évidence lors d'expériences de piégeage de radicaux et de leur détection par résonance paramagnétique électronique (RPE) [59 ; 60].

De nombreuses études [59, 61] ont montré la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{H}\cdot$ lors de la rupture homolytique de l'eau dans la bulle de cavitation à haute température :



La formation des produits finaux H_2 , H_2O_2 et O_2 lors de réactions de recombinaisons radicalaires à l'interface bulle-liquide [62], où la température est plus basse selon les réactions :



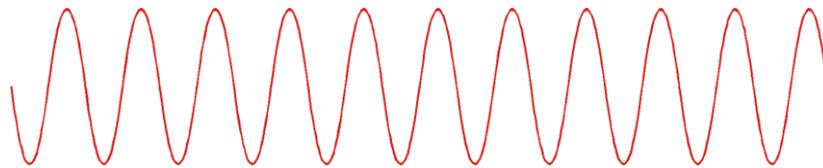
Le peroxyde d'hydrogène est principalement formé dans la région interfaciale de la bulle de cavitation car il est instable à haute température [63].

Les ondes ultrasonores sont générées à partir d'une électrode reliée à chaque face d'une céramique piézoélectrique et d'une plaque métallique ou sonde. Le transducteur est alimenté par un générateur électrique de fréquence alternative permettant la dilatation et la compression de la céramique. Les variations de dimension de la céramique provoquent des vibrations qui sont alors transmises par l'intermédiaire de la sonde dans le milieu sous forme d'ondes ultrasonores.

Lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide, les molécules subissent alternativement des compressions et des dépressions. Lorsque la dépression est suffisante pour vaincre les forces d'attraction entre les molécules du liquide, des bulles de cavitation naissent. Cette formation de bulles nécessite de très fortes pressions négatives, mais ce seuil est abaissé par la présence de germes dans le milieu (gaz dissous, particules en suspension, rugosité des parois) [64].

La cavitation ultrasonore comprend trois étapes : la formation de la bulle, sa croissance et enfin son implosion ou effondrement (**Figure I-1**)

Pression acoustique



Diamètre de la bulle de cavitation (μm)

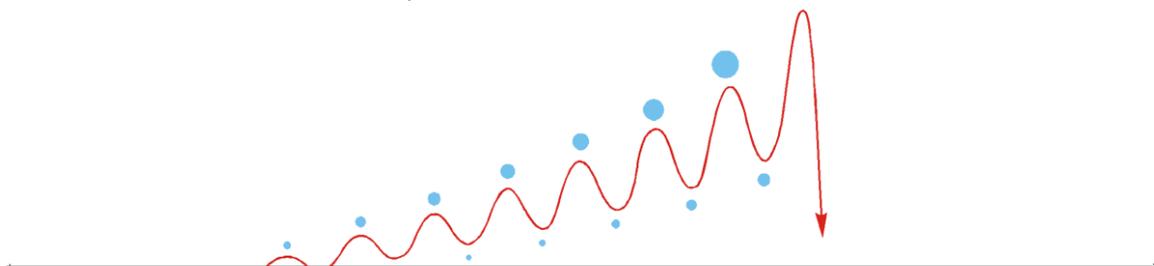


Figure I-1. Evolution d'une bulle soumise à un champ ultrasonore [64]

Les bulles de cavitation constituent des microréacteurs chimiques dans lesquelles sont atteintes des températures et des pressions très élevées au stade final de leur implosion.

Selon l'évolution ultérieure de ces bulles (croissance puis effondrement), il est possible de distinguer deux types de cavitation.

Les bulles de cavitation stables : Quand la puissance acoustique est faible, les bulles

oscillent ou pulsent de façon non linéaire autour d'une taille moyenne pendant plusieurs cycles acoustiques [65]. Elles évoluent lentement par un transfert de gaz ou de vapeur du liquide. En effet, le flux de gaz lors de la phase de dépression, de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle, est supérieur à celui de la phase de compression (de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle). La taille des bulles augmente ainsi par diffusion rectifiée. Ces bulles peuvent ensuite, soit coalescer et remonter à la surface (effet de dégazage) soit disparaître par dissolution

Les bulles de cavitation transitoires : ce sont des bulles à courte durée de vie. Elles apparaissent lorsque la puissance ultrasonore est suffisamment élevée (au dessus de 10 W cm^{-2}) [65].

Elles grossissent rapidement, durant moins d'un cycle acoustique jusqu'à atteindre leur taille critique. Durant la phase de compression, elles implosent brutalement en se fragmentant, on admet qu'il n'existe pas de transfert de gaz entre le liquide et la bulle mais seulement une vaporisation et une condensation de ce liquide. Dans ces conditions, leur implosion serait très violente n'étant pas amortie lors de la phase de compression.

Les effets chimiques des ultrasons sont souvent attribués à la cavitation transitoire, mais la distinction entre cavitation stable et transitoire n'est pas aussi simple.

Les phénomènes mis en jeu lors de création et l'évolution des bulles de cavitation sont complexes et leurs conséquences diverses. De nombreuses hypothèses ont été avancées comme la théorie du point chaud dite « hot spot theory ».

3.3. Principaux POA photochimiques

Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un solvant (H_2O) et/ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

3.3.1. Procédés photochimiques homogènes

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

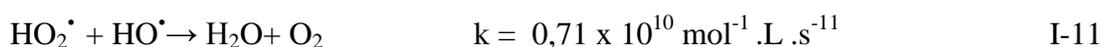
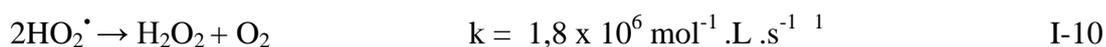
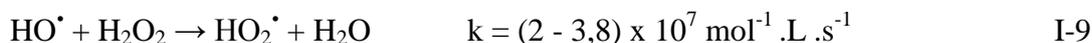
3.3.1.1. Photolyse de H_2O_2

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles. Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la

décomposition de H₂O₂, ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux •OH formés par photon absorbé [66, 67]



Cette production efficace et rapide de radicaux •OH permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes



En revanche, le coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ est assez faible dans la région de l'UV (18,6 L mol⁻¹ . cm⁻¹). Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration de peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ et de l'intensité de la lumière UV conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en HO• est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il y a la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès selon la réaction I-9. Behnajady *et coll* [68] ont montré que la combinaison des rayonnements UV avec H₂O₂ améliore la dégradation de l'Acide Orange 7.

3.3.1.2. Photolyse de O₃

L'ozonation combinée au rayonnement UV (la peroxonation) est un procédé utilisé depuis les années 1970. Un processus en deux étapes a été proposé. Tout d'abord, il y a homolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda \leq 315 \text{ nm}$) :



Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de H₂O₂, soit par photolyse de H₂O₂ :



Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ($\epsilon_{\text{O}_3} = 3600 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est largement supérieur à celui de H₂O₂ (18,6 L⁻¹ mol⁻¹ cm⁻¹) à 254 nm. Par conséquent, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations que la photolyse du peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure émettant à 254 nm. L'efficacité

de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [69]. De plus, son application aux eaux très chargées en particules ou composés colorés est délicate, en raison de la moindre efficacité de l'irradiation UV.

3.3.1.3. Photolyse du persulfate

Un regain d'intérêt a été observé récemment pour l'utilisation du persulfate comme oxydant pour l'élimination de polluants organiques dans les milieux aquatiques et à la surface des sols. Il apparaît ainsi que les procédés d'oxydation basés sur l'ion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) constituent une technologie émergente pour l'oxydation des composés les plus récalcitrants tels que les solvants chlorés ou étheriques, le 1-4 dioxane, les PCB et les HAP [70].

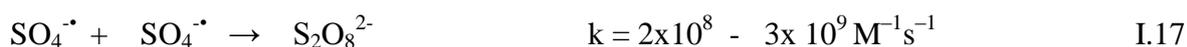
Le persulfate est l'oxydant le plus fort de la famille des peroxydes. Le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple ($S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$) est de 2,01 V. Ce potentiel est plus grand que celui de H_2O_2 (1,77 V), mais il est comparable à celui de l'ozone (2,07 V). Malgré ce potentiel élevé, les réactions d'oxydation des contaminants les plus récalcitrants tels que le trichloroéthylène sont lentes. Cependant, ces réactions peuvent être accélérées en chauffant la solution, en ajoutant un métal de transition ou en irradiant le système avec une lumière UV. Ces trois catalyseurs agissent de manière analogue sur l'ion persulfate : ils induisent la scission de la liaison peroxyde qui conduit alors à la formation d'une paire de radicaux-ions sulfates



Le radical $SO_4^{\cdot -}$ est un oxydant qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques ; son potentiel d'oxydoréduction élevé parmi les espèces les plus oxydantes, avec un pouvoir oxydant proche de celui du radical hydroxyle HO^{\cdot} .

Le mécanisme de décomposition du persulfate en l'absence de soluté n'a été que relativement peu étudié et celui-ci n'est pas entièrement élucidé. La décroissance de la concentration en radicaux sulfate est attribuée aux réactions I.17-I.18 [71 ; 72].

Réaction bimoléculaire:



Réaction avec le persulfate:



Comme le radical hydroxyle, le radical sulfate peut réagir de trois façons :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène
- Addition sur double liaison
- Transfert d'électron

3.3.1.4. Photo-Fenton

L'irradiation UV d'un système Fenton favorise la régénération du fer(II) à partir du fer(III). C'est pourquoi, dans certains cas, le système de Fenton classique (i.e. Fe^{2+}/H_2O_2) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le fer (II) initial est remplacé par du fer(III) en quantités catalytiques. L'irradiation UV ($\lambda > 300$ nm) d'un tel système (i.e. $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$) 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 [70]. Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer(II).

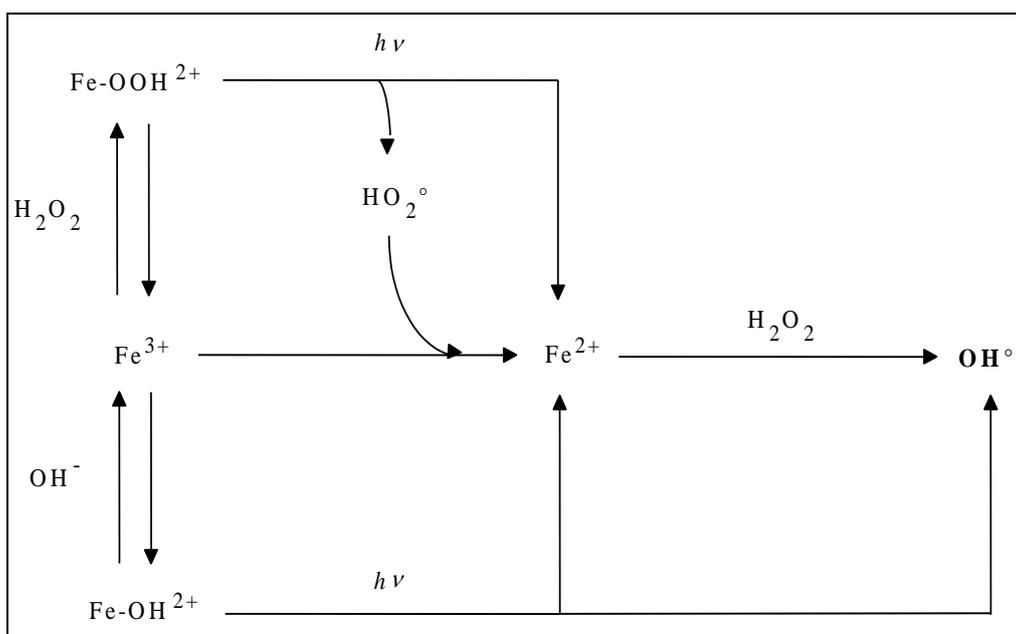
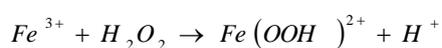


Figure I-2. Réactions se produisant dans le système photo-Fenton.

La Figure I-2 résume les principales réactions permettant d'initier la production de radicaux hydroxyles dans le système photo-Fenton. 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 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 Nansheng, 2000*). 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 (i.e. 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.

3.3.2. Photocatalyse hétérogène

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Comme, nous le verrons juste après, l'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une Bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , $BaTiO_3$, CdS , ZnS , etc.. Le TiO_2 est de loin le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certains nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants . Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [73-76].

3.3.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions: oxydations partielles [77] ou totales [78,79], déshydrogénations, transfert d'hydrogène [80], échanges isotopiques [81], déposition métallique [82], destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse [79]. Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des TOA employées en traitement d'eau ou d'air.

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure [78]. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [83].

1. Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite
2. Adsorption en surface de TiO_2
3. Réaction de la molécule adsorbée
4. Désorption des produits de réaction
5. Transfert de produits de la couche limite vers la solution

Une réaction de photocatalyse hétérogène peut être globalement assimilée à une réaction d'oxydoréduction se produisant à la surface d'un semi-conducteur. Ce dernier est activé par des photons caractérisés par une énergie qui varie d'un semi-conducteur à l'autre.

A la différence d'une réaction de catalyse hétérogène où l'activation est réalisée par voie thermique, celle de la photocatalyse hétérogène, c'est une activation photonique qui est utilisée. Son principe largement admis, repose sur l'irradiation du semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite. De cette absorption résulte une activation du semi-conducteur. Cette dernière se traduit par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, donnant ainsi naissance à une paire d'électron/trou [84]. Ces deux porteurs de charge peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. C'est en fait, cette étape qui confère au solide son activité photocatalytique. Il faut indiquer que la séparation est induite par la zone de charge d'espace formée vers la surface du semi-conducteur. Sur la **Figure I-3** sont représentés les phénomènes qui se produiraient lors de la réaction de photocatalyse.

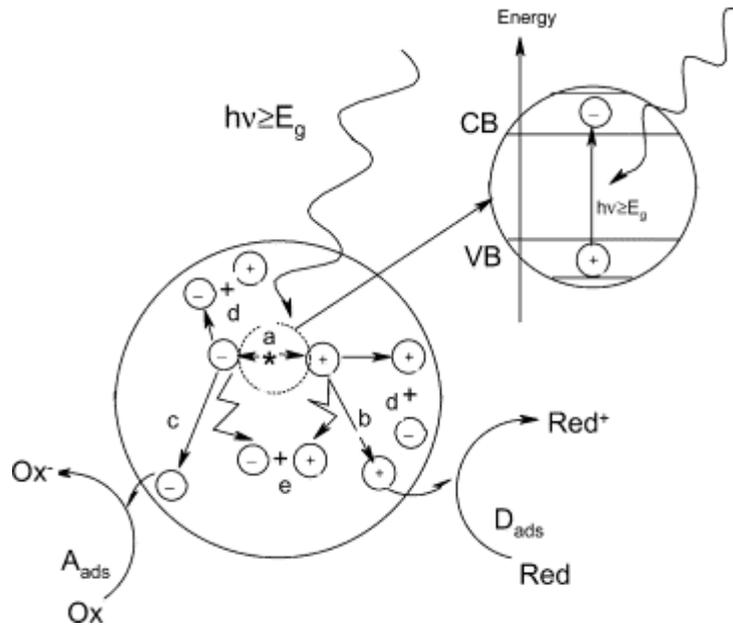


Figure I-3. Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de paire électron trou, (d) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (b) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO₂ respectivement [85].

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées (étape 3) en surface du grain de TiO₂. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes:



Comme la montre la **Figure I.4**, la formation d'espèces très réactives à la surface du semi-conducteur est le résultat d'une interaction entre les molécules d'eau, les groupements hydroxyle ou les molécules d'oxygène adsorbées à la surface du photocatalyseur [78-84 , 86,87]. Plusieurs auteurs ont mis en évidence la formation d'intermédiaires hydroxylés confortant l'hypothèse d'une oxydation par les radicaux hydroxyles formés à la surface. Dans d'autres études, l'hypothèse de l'attaque du polluant par les radicaux super oxydes a été étayée. Dans la description globale de la réaction de photocatalyse, le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood s'avère comme le formalisme le plus probable. Certains auteurs notent qu'il existerait d'autres hypothèses pour expliquer les résultats cinétiques observés.

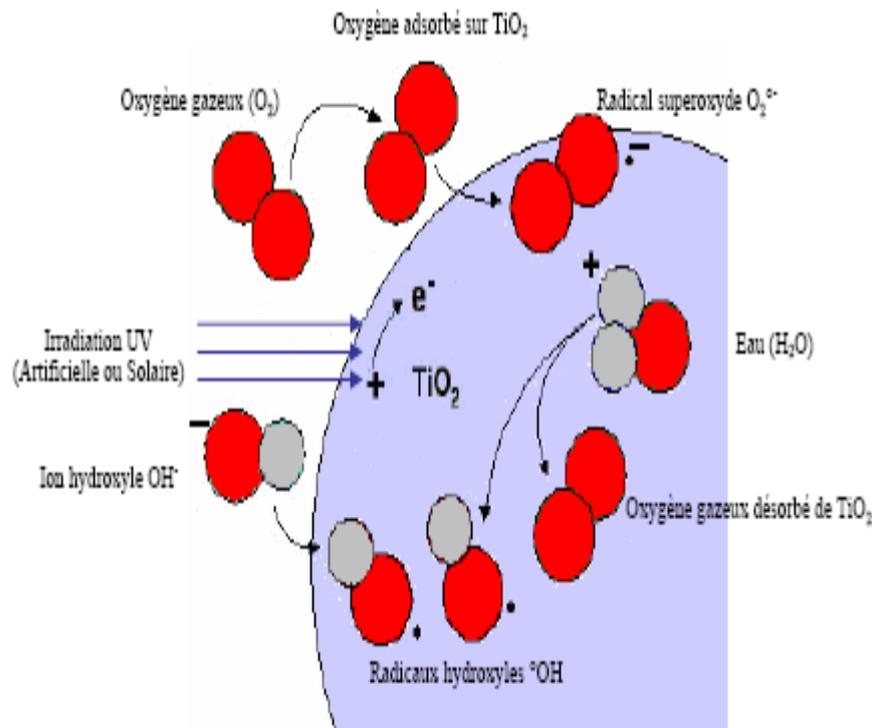


Figure I-4. Formation de radicaux hydroxyle et superoxyde à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxyle [85]

Sur le plan pratique aussi bien à l'échelle du laboratoire ou industrielle concernant l'efficacité de la technique comme moyen de dépollution des eaux, la cinétique des dégradations dépend de cinq principaux facteurs qu'il faudrait optimiser [78,88]:

- 1-la masse de catalyseur mise en jeu lorsque ce dernier est sous forme de poudre
- 2-la longueur d'onde et rayonnement lumineux ; la nature de la source d'irradiation
- 3-l'intensité du rayonnement lumineux
- 4- la matrice dans laquelle se trouve le polluant ainsi que sa concentration initiale
- 5-la géométrie et les dimensions du réacteur

Dans l'objectif d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2 ou de lui conférer une autre propriété catalytique ou encore d'élargir son domaine d'absorption notamment au domaine du visible, certains auteurs ont adjoint au photocatalyseur des métaux tels que le platine et l'argent avec des proportions allant des fois jusqu'à 2% en poids [78].

3.3.2.2. Etude du photocatalyseur TiO_2

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

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

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

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques selon la température de prétraitement et dont les principales sont l'anatase, brookite et rutile **Figure I-5**. L'anatase (structure tétragonale) est prédominant lorsque la température est inférieure à 600°C . A mesure que la température augmente, la forme brookite instable (structure orthorhombique) se forme. La forme rutile (structure tétragonale) devient prédominante autour de 900°C . De point de vue activité photocatalytique, l'anatase est celui qui donne les meilleurs résultats. Notons cependant que le dioxyde de titane pris comme modèle DEGUSSA P25 est un mélange de 80 % et 20% respectivement d'anatase et de rutile [89-92].

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

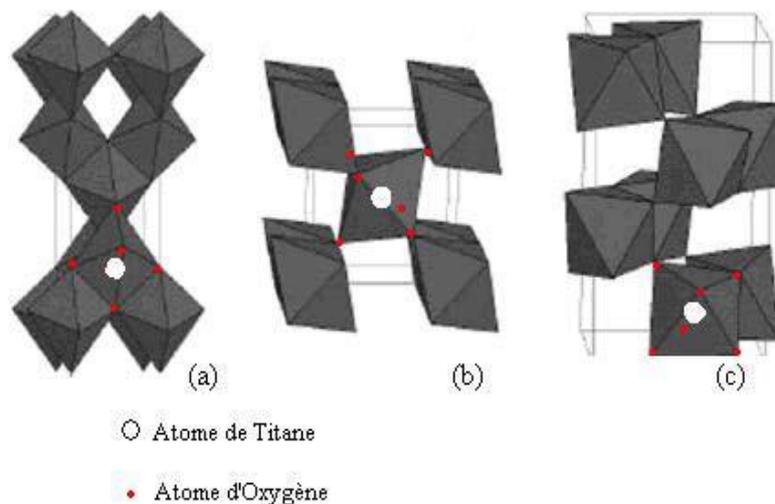


Figure I-5. Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase (a), rutile (b) et brookite (c).

VII. DEGRADATION PAR LES SELS DE Fe(III)

Deux grands types de photoréaction peuvent intervenir selon la nature de l'espèce chimique présente dans le milieu :

VII.1. Complexation éventuelle entre le Fe(III) et le polluant

Quand le complexe polluant-Fe(III) est formé, une réaction de photo-oxydoréduction intramoléculaire est généralement observée conduisant à la dégradation du polluant. Dans la littérature plusieurs complexants du Fe(III) ont été étudiés : l'acide éthylènediaminotétracétique (EDTA) [93], l'acide nitrilotriacétique (NTA) [94], l'acide éthylène diaminetétraméthyle phosphorique (EDTMP) [95], les anions carboxylates, citrates et malonates [96]. Dans le cas de l'EDTA employée comme agent chélatant dans les détergents, Le complexe Fe(III)-EDTA est de stœchiométrie 1-1. Sa structure et celle de l'EDTA sont représentées sur la **Figure I-6**

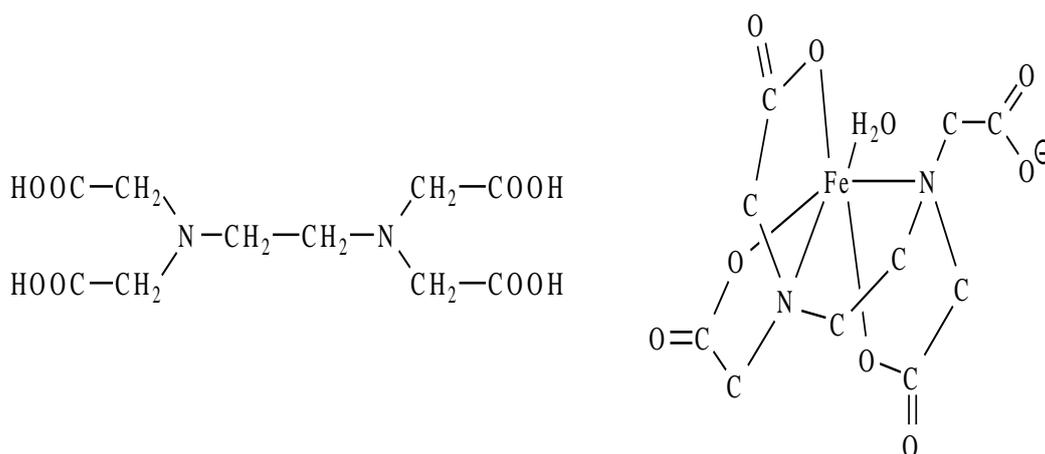
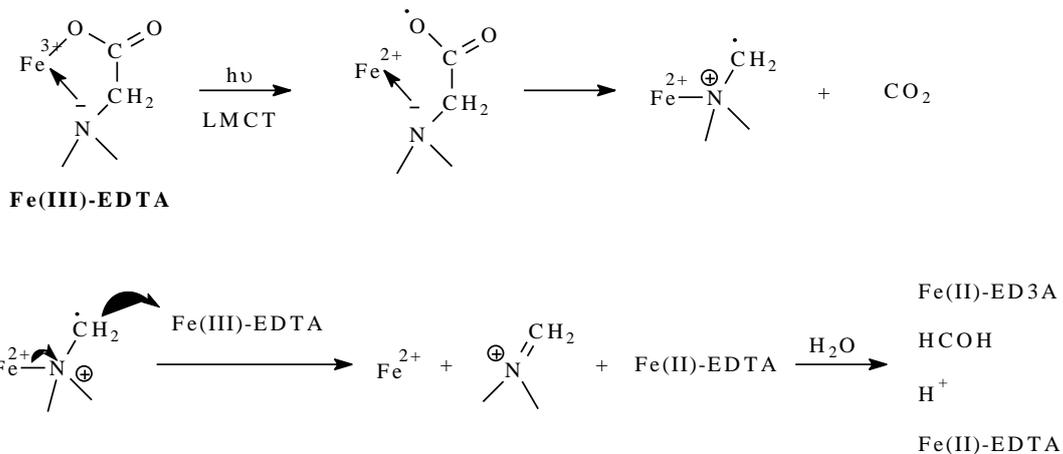


Figure I-6. Structure de l'EDTA et du complexe Fe(III)-EDTA.

Cette dégradation conduit à la formation de Fe(II), de dioxyde de carbone, de formaldéhyde, de l'acide éthylène diaminotriacétique (ED₃A) et du Fe(II) complexé par l'EDTA [97]. L'efficacité de ce processus est cependant dépendante de la forme ionique du complexe.

Le mécanisme primaire de dégradation du complexe Fe(III)-EDTA peut être schématisé ainsi selon Carey et Langford:



Conclusion

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

Le traitement de ces rejets par les méthodes classiques est souvent inopérant et pour cette raison, d'autres méthodes à faible coût sont employées pour leur destruction parmi les quelles, les procédés d'oxydation avancées dont la photocatalyse qui génèrent des radicaux hydroxyle. Elle donc mène à une minéralisation complète des polluants.

L'ensemble des travaux antérieurs prouvent la capacité des radicaux hydroxyles, en tant qu'oxydants puissants, à dégrader la matière organique en l'occurrence les pesticides en milieux aqueux. Ces radicaux produits par divers processus sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers. Par voie chimique, ils sont essentiellement produits par le réactif de Fenton, mélange de peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux. Leur action sur les composés organiques se fait soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit une addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit un transfert électronique (oxydo-réduction). Ces radicaux réagissent aussi sur les composés organométalliques et sur certains composés minéraux. Cependant, malgré sa forte réactivité sur la matière organique en solution, la dégradation des composés organiques est fortement influencée par les paramètres comme le pH, la température, la concentration du catalyseur, la nature du milieu réactionnel, l'intensité du courant appliqué, le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ mais aussi par les réactions parasites pouvant participer à la consommation de ces radicaux.

***TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES***

La photodégradation du VBC et du RC a été effectuée en milieu homogène et hétérogène en utilisant des réacteurs photochimiques et sonochimiques de laboratoires, des solutions préparées dans l'eau ultra pure et à pH libre et fixée.

II.1. Produits chimiques

Les différents réactifs employés au cours de cette étude, ont été utilisés sans purification préalable :

II.1.1. Substrats

II.1.1.1. Vert de Bromocrésol VBC: Il est aussi appelé le "C.I. Reactive Green 15 ", son nom systématique est le numéro de CAS (CAS 76-60-8). Sa formule moléculaire brute est $C_{21}H_{14}Br_4O_5S$ et sa masse molaire est égale à 698.02 g/mole.

II.1.1.2. Rouge de Crésol RC : son numéro systématique est CAS : 1733-12-6, il est nommée aussi "C.I. Rouge 104), sa formule moléculaire brute est $C_{21}H_{18}O_5S$ qui correspond à une masse moléculaire de 382,02 g/mole. C'est un colorant de forme solide et de solubilité égale à 4 g/L à 20 °C.

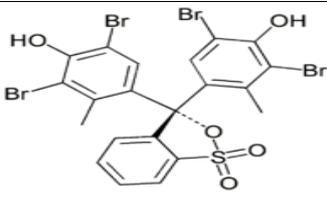
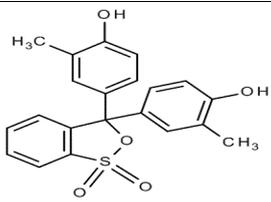
II.1.2. Choix des composés

Le choix des deux colorants est basé sur les caractéristiques suivantes :

- Solubilité élevée.
- Analyse simple par spectrométrie UV/visible.
- Faible volatilité (ou nulle)

Le Tableau II-1 résume quelques caractéristiques physico-chimiques des deux substrats :

Tableau II-1: Caractéristiques physico-chimiques du VBC et du RC

Nom	Vert de Bromocrésol	Rouge de Crésol
Structure		
Aspet	Cristaux verts	Cristaux Rouges à brun-verts.
Odeur	Inodore	Inodore
pka	4.9	pKa ₁ =1.6, pKa ₂ =8.4
Solubilité dans l'eau à 20°C	6 g / l	4 g/l

II.1.3. Semi conducteurs

Les semi-conducteurs utilisés dans notre étude, sont les plus communément connus en photocatalyse, à savoir :

- L'oxyde de titane TiO_2 Millenium (PC500, PC100, PC105, PC50)
- L'oxyde de zinc ZnO .

II.1.4. Réactifs

<ul style="list-style-type: none"> • Acétone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ • Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) • Persulfate de Sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) • Sel de Mohr ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) • Acide chlorhydrique (HCl) • Hydroxyde de sodium (NaOH) • Sulfate de sodium (Na_2SO_4) • Sulfate de cuivre (CuSO_4) • Tertiobutanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) • Dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) • Sulfate d'argent (Ag_2SO_4) • Sulfate de mercure (HgSO_4) • Perchlorate de Fe (III) hydrate ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 	<ul style="list-style-type: none"> • Biochem-Chemopharma 98.78% • Labosi (30 %; d = 1.11) • Prolabo (99 %) • Labosi (99 %) • Merck, (25 %) • Carlo Erba (98 %) • Prolabo (99 %) • Panreac (98 %) • Prolabo (99 %) • Prolabo, > 99 % • Sigma-aldrich • Biochem-Chemopharma 99% • Prolabo (99 %)
--	--

II-2- Dispositif expérimentaux

II-2-1- Essais d'adsorption

Les expériences se sont déroulées en "batch method" (dans un erlenmeyer simple de 200 ml), à température ambiante (22 ± 2 °C) et sous une agitation magnétique (300 tours/min). Le contrôle de la température a été effectué par simple lecture au thermomètre.

Par ailleurs pour assurer une bonne dispersion des particules solides des deux adsorbants, nous avons adopté la valeur de 1g/l (ou 0,1g/100ml) pour le rapport solide/liquide.

II-2-2- Dispositif d'irradiation

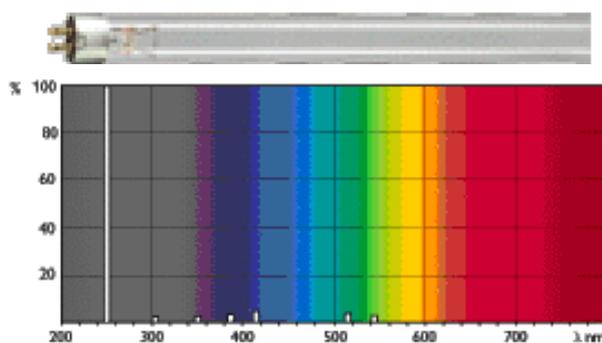
1- Irradiation monochromatique à 254 nm

Les expériences d'irradiation à 254 nm, ont été réalisées dans une enceinte cylindrique, comprenant un réacteur tubulaire de 2,5 cm de diamètre et de 3 lampes UV « germicides » à vapeur de mercure basse pression et entourant ce réacteur dans une symétrie parfaite, le refroidissement est assuré par un ventilateur **Figure II-1**. L'émission de ces lampes est caractérisée par un rayonnement monochromatique à 254 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante). Il est à préciser que tout le dispositif interne est placé dans le sens vertical de l'enceinte.

1- Enceinte cylindrique.

2- Réacteur en quartz.

3- Lampe 30 W.



Spectre d'émission de la lampe germicide 30 W.

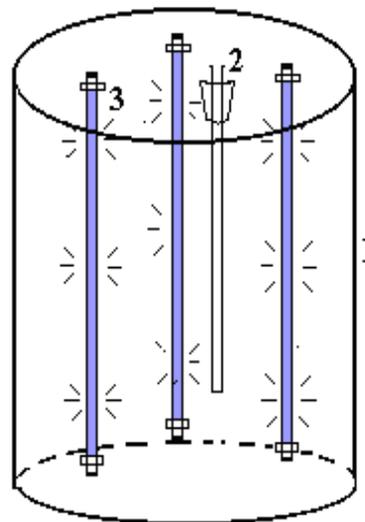


Figure II-1 : Dispositif d'irradiation à 254 nm.

2- Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$)

Le dispositif utilisé dans ce cas, est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent de type « Philips

TLAD 15 W/05 » **Figure II-2.** Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm. Le réacteur, en Pyrex est muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

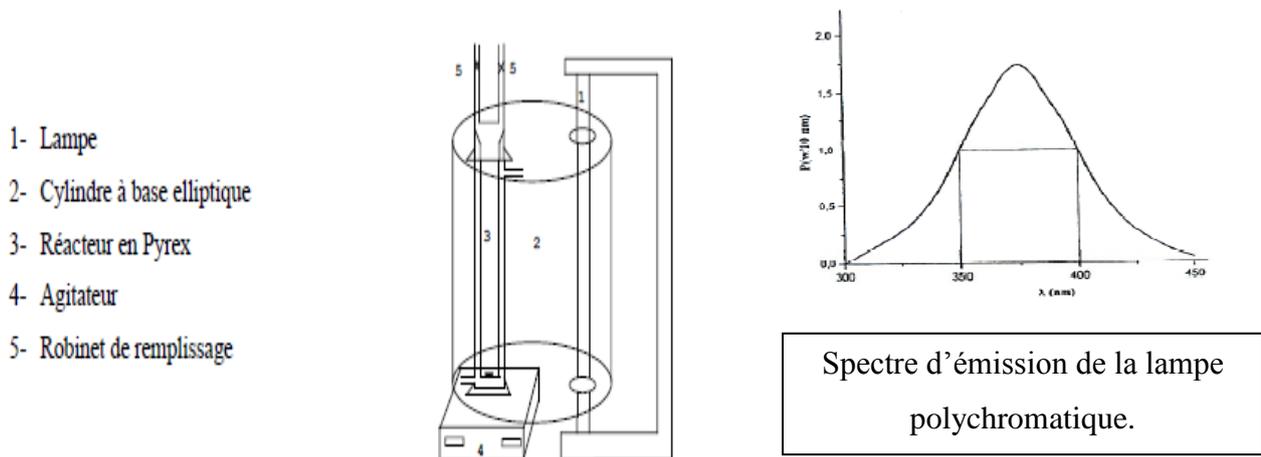


Figure II-2. Dispositif d'irradiation à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$.

3- Réacteur pilote solaire

La dégradation par la lumière solaire a été réalisée dans un réacteur pilote le quel est muni d'une pompe nécessaire pour la circulation de la solution à dégrader et d'un réservoir pour la récupération de celle-ci. Ce réservoir sert également à la prise d'échantillons.

Ce système est aussi constitué d'une plate forme inclinée de (35°) par rapport à l'horizontale du sol avec une orientation Sud-est, le collecteur est constitué d'une succession de tubes en verres et sont placés verticalement pour le pilote utilisé en photolyse et horizontalement pour celui utilisé en photocatalyse, le volume total de la solution traitée est 5 litre.

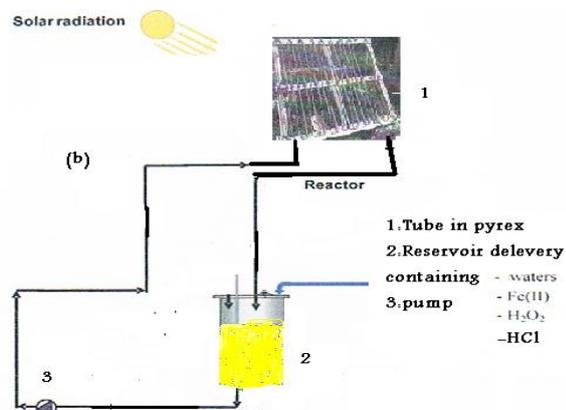
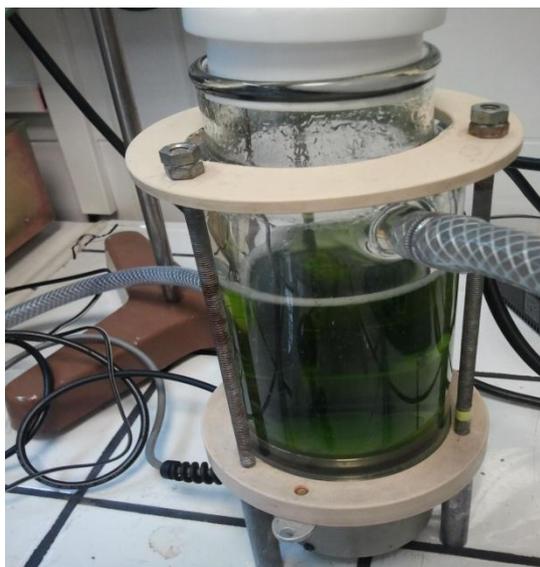


Figure II-3. Pilote solaire (a) Photo, (b) Schéma

4- Réacteur ultrason

Le réacteur ultrason est un réacteur en verre, d'une capacité de 500 ml. Il est relié à un cryothermostat, qui permet un refroidissement et un maintien à température constante de l'ensemble du système. Les ondes ultrasonores sont appliquées par l'intermédiaire d'une céramique piézoélectrique servant de couplant et spécifique à chaque fréquence. Le tout est relié au générateur par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance.



Vert de Bromocrésol



Rouge de Crésol

Figure II-4. Réacteur ultrason

II.3.Procédure expérimentale

II.3.1. Préparation des solutions aqueuses des colorants

Des quantités de la poudre du colorant sont pesées et diluées dans de l'eau ultra pure, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

II-3-2- Processus d'adsorption

En adsorption, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation des solutions en colorant.
- l'introduction des supports, ZnO et TiO₂ dans les différents erlen meyers
- La mise en agitation (300 tour/min) à température ambiante.

- Les prélèvements effectués aux temps de réactions requis à l'aide de seringues et filtrées sur des membranes (Millipore HA 0,45µm) permettant la séparation des phases solides et liquides.
- L'analyse du filtrat par spectrophotomètre UV/ visible.

II-3-3- Processus de photochimie

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

- L'introduction des solutions du colorant (50 ml), dans les réacteurs des différents dispositifs d'irradiation.
- L'irradiation continue des ces solutions à 254 nm, 365 nm (mono et polychromatique).
- Les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une pipette à piston, sans avoir recours à une quelconque filtration (milieu homogène)
- L'Analyse par spectrophotométrie UV/visible.

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

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

Donc ces résultats sont des moyennes.

En photocatalyse, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation des solutions en colorants.
- l'introduction du catalyseur (TiO₂) dans le réacteur.
- L'agitation de la suspension pendant 30minutes à l'obscurité pour atteindre l'équilibre du colorant sur le TiO₂ (ZnO).
- Les prélèvements effectués aux temps de réactions voulus à l'aide de seringues munies de filtres Millipore (0,45 mm) qui permettent la séparation des phases solides et liquides.
- L'analyse du filtrat pour spectrophotomètre UV/ visible.

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

II-3-4- Méthode de barbotage

Pour l'expérience en milieu désoxygéné, nous avons procédé de deux façons différentes : Un prélèvement d'échantillon a été effectué avant irradiation ; il a été suivi par d'autres prélèvements à différents intervalles de temps au cours de l'irradiation (environ toutes les heures) sous flux permanent d'azote.

Un premier prélèvement a été effectué avant irradiation et un autre à la fin de l'irradiation (après trois heures d'irradiation) sous flux permanent d'azote. Ces deux types d'expérimentation ont permis de vérifier que l'échantillonnage en cours d'irradiation n'introduisait pas d'oxygène supplémentaire dans la solution

II-4-Méthodes d'analyses

II.4.1. pH-mètre

Les mesures de pH (plus précisément les ajustements) ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre de type (HANNA, HI 8521). L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions tampons commerciales à pH 4,0, 7,0 et 10,0.

II.4.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible, ainsi que les mesures d'absorbance ont été réalisés avec un appareil "Helios α -Unicam Spectronic" piloté par un ordinateur. Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

II.4.3. Radiomètre

Les flux lumineux émis par la lumière solaire et les lampes équipant les différents réacteurs ont été mesurés par un radiomètre (VLX 3 W) équipé de différentes sondes permettant de mesurer l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes. Deux sondes sont disponibles au laboratoire et mesurent les longueurs d'ondes correspondant au maximum d'intensité des différents types de lampes :

- ✓ 254 nm pour les lampes UV-C
- ✓ 365 nm pour les lampes UV-A

La mesure du flux émis a été de l'ordre de 0,04 mW/cm² pour 254 nm et 0,791 mW/cm² pour 365 nm.

II-4-4-Méthode de dosage du Fer (II) (Méthode à la 1,10-phénanthroline)

Nous avons suivi la formation du Fe (II) par le dosage complexométrique, la méthode est basée sur la formation d'un complexe entre le Fe(II) et la 1,10-phénanthroline. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm. Le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est connu et égal à 11180 mol⁻¹.L.cm⁻¹. La concentration de Fe(II) a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée en **Figure II-5**.

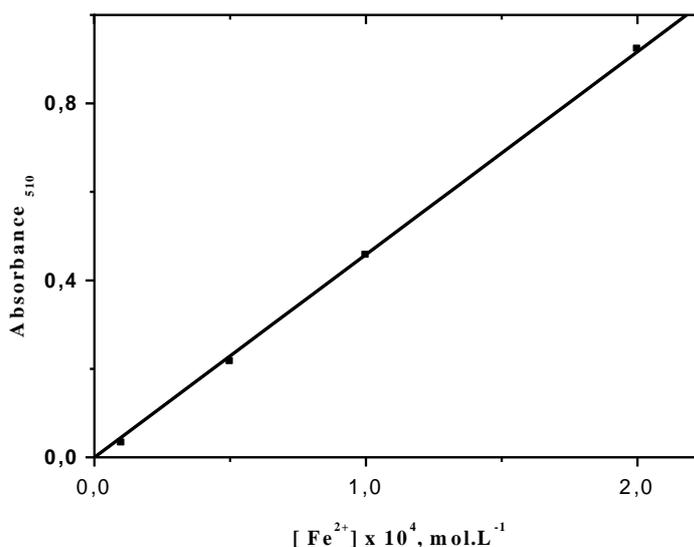


Figure II-5. Droite d'étalonnage des ions Fe²⁺

II-4-5-Méthodes de dosage du peroxyde d'hydrogène

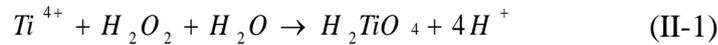
1- Méthode iodométrique

Le peroxyde d'hydrogène est dosé par méthode iodométrique en présence molybdate d'ammonium un catalyseur de décomposition de l'eau oxygénée. H₂O₂ formé en absence de tout substrat dans la solution est représentatif de la concentration en HO[•] produit par le procédé. Il provient essentiellement de la recombinaison des radicaux hydroxyles : 2 HO[•] → H₂O₂. Le diiode formé dans la réaction précédente réagit ensuite sur les iodures en excès pour former le triiodure. Cette méthode permet d'éviter l'interférence avec les peroxydes organiques, ces derniers réagissent très lentement avec le système KI/Mo.

Les solutions de KI (0,1 mol L⁻¹) et de molybdate d'ammonium (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O (10⁻⁴ mol L⁻¹) préparées sont conservées à l'abri de la lumière durant toute l'expérimentation. L'échantillon aqueux prélevé dans le réacteur ultrason (200 µL) est placé dans une cuve de quartz (1 cm de trajet optique) avec 1,25 mL de la solution de KI et 15 µL de la solution de molybdate d'ammonium. Le mélange est vigoureusement agité et placé dans le spectrophotomètre UV dont la longueur d'onde est fixée à 352 nm (maximum d'absorbance de I₃⁻). La réaction n'est pas instantanée et dix minutes sont nécessaires pour que la valeur de l'absorbance se stabilise. L'absorbance en I₃⁻ est obtenue par une lecture directe sur le spectrophotomètre. En tenant compte du facteur de dilution,

2-Méthode avec TiCl_4

Le peroxyde d'hydrogène peut être dosé par la méthode colorimétrique au titane. Il se produit par réaction entre H_2O_2 et les ions Ti^{4+} un complexe jaune en milieu acide ; l'acide pertitanique (réaction II.1). Dans cette technique, ce complexe est obtenu par réaction entre le peroxyde d'hydrogène de la solution à titrer et les ions Ti^{4+} issus du tétrachlorotitane (TiCl_4) :



Le TiCl_4 réagit sélectivement avec le H_2O_2 pour former le complexe acide pertitanique en milieu acide. L'absorbance de la solution obtenue est mesurée à 410 nm, soit une dizaine de minutes après la réaction. Cette valeur constitue la longueur d'onde maximale d'absorption du complexe H_2TiO_4 l'évaluation de la $[\text{H}_2\text{O}_2]$ en solution, nécessite l'établissement d'une droite d'étalonnage, qui relie l'absorbance à la concentration du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse.

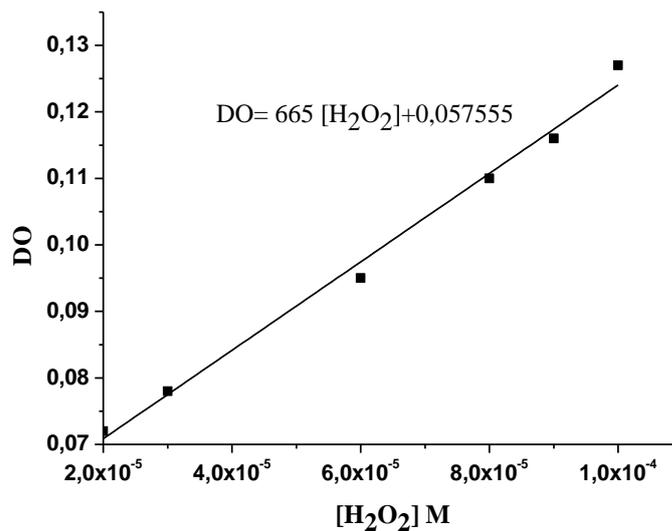


Figure II-6. Droite d'étalonnage obtenu pour le dosage de peroxyde d'hydrogène

II.4.6. Demande chimique en oxygène (DCO)

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate. La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement dégradables biologiquement, comme les composés organiques chlorés.

Pour les mesures de DCO, on n'utilise pas l'oxygène moléculaire O_2 comme oxydant, car ses capacités d'oxydation sont faibles, et la détermination de la consommation en O_2 est relativement difficile. [98]

La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans une solution d'acide sulfurique portée à ébullition, à reflux pendant 2 heures ($T = 148^\circ C$), en présence d'ions Ag^+ comme catalyseurs d'oxydation et d'ions Hg^+ permettant de complexer les ions chlorures. Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés. D'une manière simplifiée, on peut décrire cette oxydation par la réaction :



➤ **Mesure de la DCO théorique des deux colorants (VBC et RC)**

-Pour le VBC d'après l'équation :



1 mole du colorant VBC \rightarrow 22.5 mole d' O_2

$$C = 6 \cdot 10^{-5} M \rightarrow DCO_{the}$$

$$DCO_{the} = 0.00126 \text{ mol/l}$$

$$DCO_{the} = 0.00126 \times 32 = 0.04032 \text{ g/l}$$

$$DCO_{the} = 40.32 \text{ mg/l}$$

Pour le RC d'après l'équation :



1 mole du colorant RC \rightarrow 24.5 mole d' O_2

$$C = 6 \cdot 10^{-5} M \rightarrow DCO_{the}$$

$$DCO_{the} = 0.00147 \text{ mol/l}$$

$$DCO_{the} = 0.00147 \times 32 = 0.04704 \text{ g/l}$$

$$DCO_{the} = 47.04 \text{ mg/l}$$

D'après les valeurs de la DCO théoriques nous avons appliqué la méthode 5-150 mg/l suivante :

Introduire dans un tube 3 ml de la solution acide, 0.1g de sulfate de mercure, 2 ml d'échantillon (ou d'eau distillée pour le blanc) et 1 ml de dichromate de potassium $8.33 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Après fermeture hermétique et homogénéisation, le tube est placé dans le réacteur pendant 2 heures. Le dosage finale de l'oxygène résiduel se fait par mesure de l'absorbance par rapport à l'eau distillée, du mélange réactionnel refroidi ($T=20^\circ C$) à 440 nm.

Comme dans le cas de la spectrophotométrie UV-visible, l'évaluation de la DCO d'un composé organique en solution, nécessite l'établissement d'une droite d'étalonnage, qui relie l'absorbance à la concentration du colorant en solution aqueuse.

Les droites d'étalonnage, représentant la densité optique relative au maximum d'absorption, en fonction de la concentration C, obéissant ainsi à la relation de Beer-Lambert sont représentées sur la **Figure II-7**

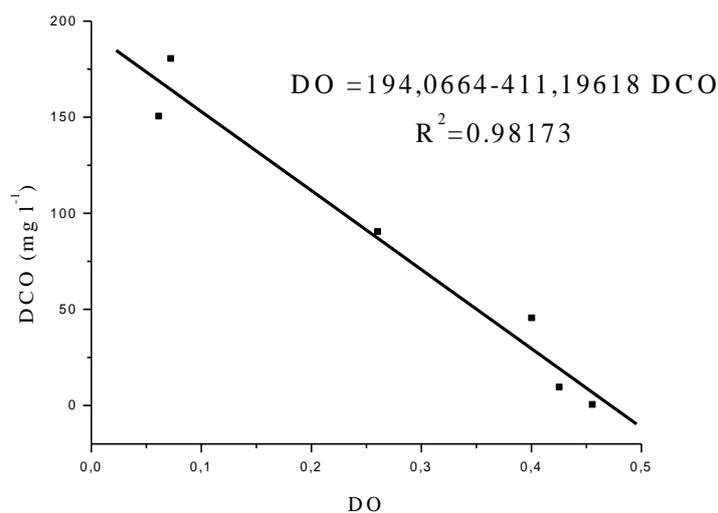


Figure II-7. Courbes d'étalonnage obtenues par mesure de la DCO

II 5. Etablissement des courbes d'étalonnages

Les solutions aqueuses des deux colorants étudiés, ont été préparées par dissolution respective de leur poudre dans de l'eau ultra pure. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle, nous préparons, par dilution successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage, représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption, en fonction de la concentration C, obéissant ainsi à la loi de Beer- Lambert qui sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

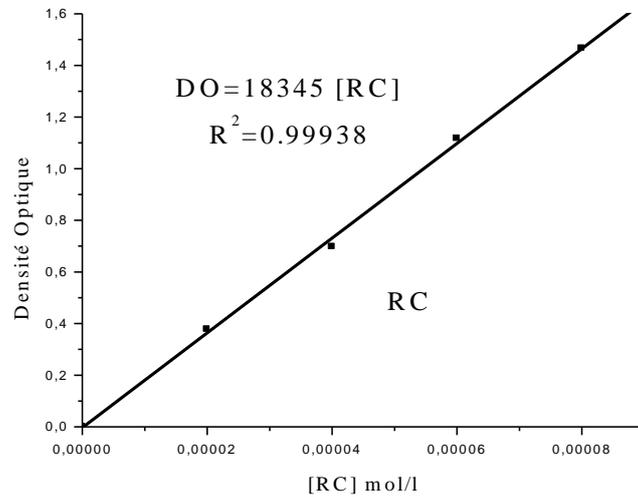
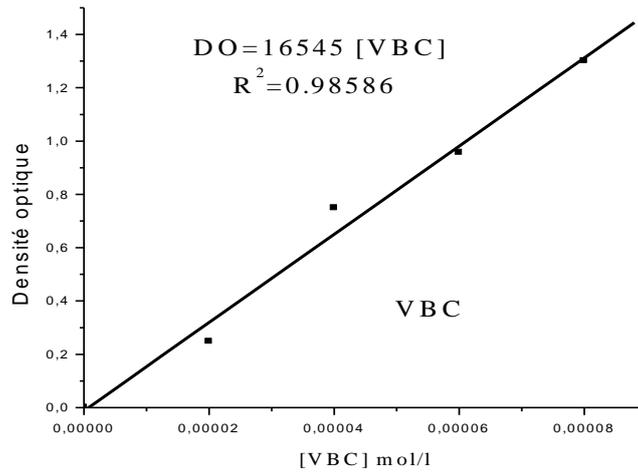


Figure II-8. Courbes d'étalonnage obtenues par spectrophotométrie UV-visible, pour les deux colorants (a) : Vert de Bromocrésol (b) : Rouge de Crésol

***RÉSULTATS ET
DISCUSSION***

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs au processus de décoloration des deux colorants (le VBC et le RC) en milieu homogène et hétérogène par différentes techniques photochimiques : la photolyse directe UV à 254 nm et 365 nm, acétone/UV et les procédés d'oxydation avancés (H_2O_2 / UV, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / UV, Fe^{+2} / H_2O_2 , Fe^{+2} / H_2O_2 / UV à 254 nm et à 365 nm, Fe^{+3} / H_2O_2 , Fe^{+3} / H_2O_2 / UV à 254 nm et à 365 nm, TiO_2 /UV et ZnO /UV) et sonochimiques : US, H_2O_2 / US et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / US . Nous avons en outre, examiné l'influence de quelques facteurs sur les procédés utilisés au cours de cette étude.

Finalement, une étude comparative sera dégagée entre les différents procédés de dégradation.

III.1. Etude spectrale des deux colorants (VBC et RC)

III.1.1. Spectre d'absorption UV-visible du Vert de Bromocrésol

La Figure III-1. représente le spectre du Vert de Bromocrésol ($6 \times 10^{-5} \text{M}$) en solution aqueuse à pH libre (4,5), acide (3,1) et basique (12,1).

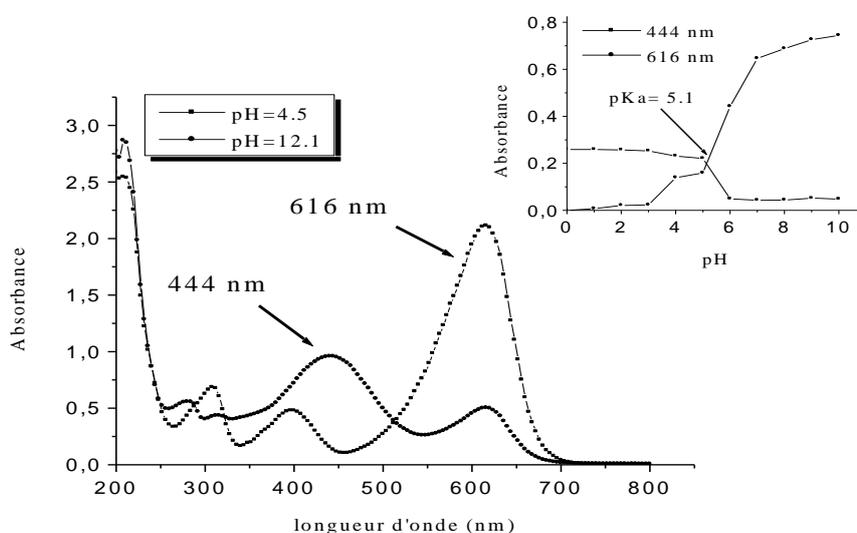


Figure. III-1. Spectre UV-Visible du Vert de bromocrésol. Influence du pH.

En insertion : Détermination graphique du pKa.

Le spectre UV/Visible du Vert de bromocrésol à pH naturel (pH=4,5) montre l'existence de trois bandes principales d'intensités variables, localisées respectivement à 280 nm ($\epsilon = 9156 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), à 444 nm ($\epsilon = 16545 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 616 nm ($\epsilon = 7490 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). On rappelle que ϵ désigne le coefficient d'absorption molaire

Le pH influe sur le comportement du Vert de bromocrésol en milieu acide (pH =3,1) et basique (pH =12,1) où nous avons remarqué un changement de couleur de la solution. Celle-ci vire du vert au bleu. Par contre pour le pH acide (3,1), le colorant a conservé sa couleur naturelle. Cependant, nous avons constaté un déplacement de la longueur d'onde de la bande la plus intense de 444 nm à 616 nm dans ce milieu (pH=12,1) sans affecter pour cela, la structure du colorant. Ainsi :

- Pour pH acide ($\text{pH} \leq \text{pKa}$), c'est la forme moléculaire qui est prédominante
- Pour pH basique $\text{pH} \geq \text{pKa}$, c'est la forme anionique qui est prédominante

La valeur du pKa déterminée graphiquement est égale à 5.1 et obtenue en suivant les absorbances à 444nm et 616nm en fonction du pH (**Figure III-1. en insertion**)

III.1.2. Spectre d'absorption UV-visible du Rouge de Crésol

Le spectre UV/Visible du Rouge de Crésol à pH naturel (4,1) et en milieu dilué (6×10^{-5} M), montre qu'il est constitué de 2 bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 268 nm ($\epsilon = 11052 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et à 436 nm ($\epsilon = 18345 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). (**Figure III-2**).

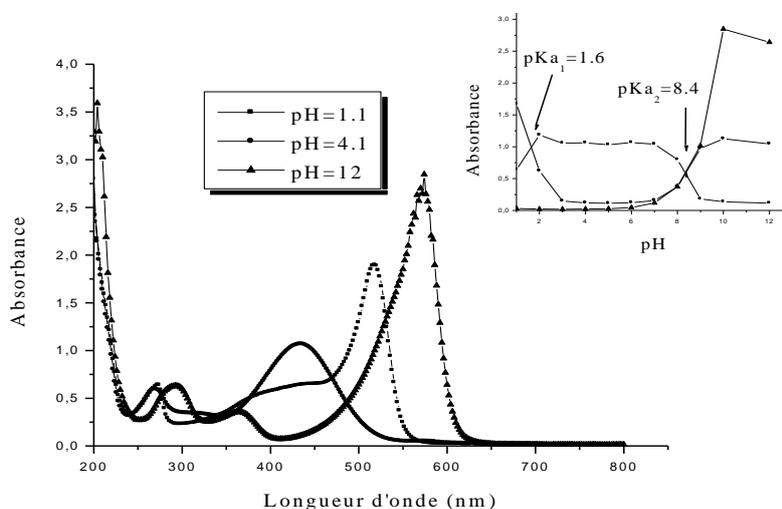


Figure. III-2. Spectre UV-Visible du Rouge de Crésol. Influence du pH.

En insertion : Détermination graphique des deux pKa.

Le pH également a affecté le comportement du Rouge de Crésol en milieu acide et basique, où nous avons observé un déplacement de la bande la plus intense (436 nm) vers 530 nm pour $\text{pH} \leq \text{pKa}_1$ et vers 576 nm pour $\text{pH} \geq \text{pKa}_2$.

Les valeurs des deux pK_a déterminées graphiquement, sont égales à $pK_{a1}= 1,6$ et $pK_{a2}=8,4$, sont obtenus en suivant les absorbances à 530 nm, 436 nm et 576 nm en fonction du pH (Figure III-2 en insertion).

III.2. Phototransformation directe des deux colorants (VBC et RC)

III.2.1. Photolyse direct UV à 254 nm

Les expériences de photolyse directe UV des deux colorants, à 254 nm et à $pH=4,5$, ont été réalisées en réacteur statique (type tubulaire) et sous éclairage externe par une lampe germicide émettant un flux photonique incident ($I_0=1.33 \times 10^{-8}$) [99].

III.2.1.1. Influence de la concentration initiale du VBC et du RC

Les expériences de décoloration des deux colorants (VBC et RC) par photolyse $UV_{254\text{ nm}}$ ont été réalisées à différentes concentrations initiales des deux composés qui sont comprises entre $2 \times 10^{-5}M$ et $8 \times 10^{-5}M$. Les deux valeurs du pH mesurés initialement pour le VBC et pour le RC ont été de 4,5 et de 4,1 respectivement.

La Figure III-3 représente l'évolution cinétique du processus de décoloration des deux colorants pour différentes concentrations et en fonction du temps d'irradiation.

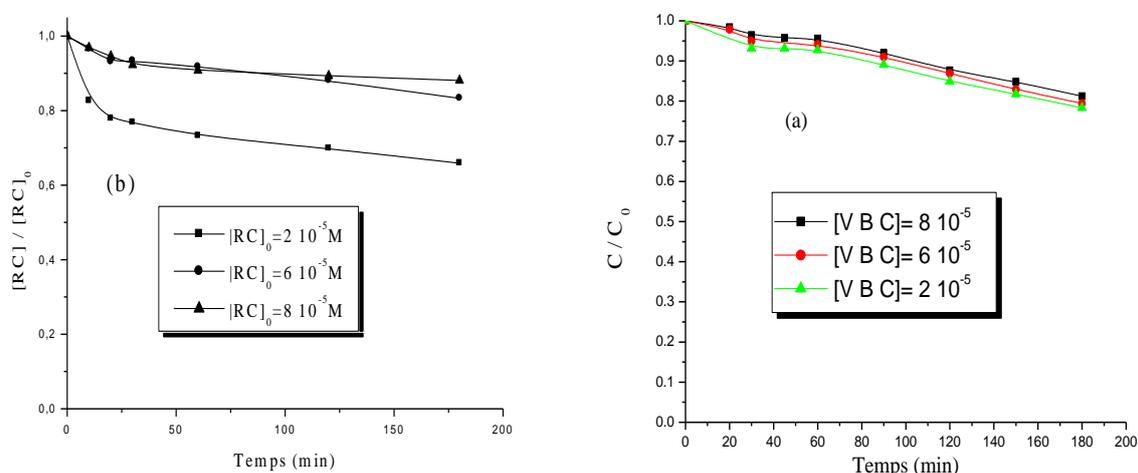


Figure III-3. Cinétiques de décoloration des deux colorants par photolyse directe à différentes concentrations initiales et à 254 nm (a) : Vert de bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.

L'étude de cet effet a montré que le rendement d'élimination augmente légèrement pour les deux colorants lorsque la concentration initiale diminue. En effet, les valeurs de rendement

ont été de 16,1% ($8 \times 10^{-5}M$), 18,4% ($6 \times 10^{-5}M$) et 21 % ($2 \times 10^{-5}M$) pour le VBC et de 8,1% ($8 \times 10^{-5}M$), 12,2% ($6 \times 10^{-5}M$) et 32,1% ($2 \times 10^{-5}M$) pour le RC, au bout du même temps d'irradiation (180 minutes). Ces expériences montrent que la baisse de concentration en substrat, facilite la photolyse directe, particulièrement, pour le Rouge de Crésol.

III.2.1.2. Influence du flux lumineux

La photolyse des deux colorants a été effectuée dans un réacteur tubulaire composé de trois lampes symétriques. Elle consiste à irradier les deux colorants d'abord par une lampe, puis par deux et trois lampes simultanément. La **Figure III-4** montre les cinétiques de disparition des deux substrats lors de l'influence du flux photonique incident.

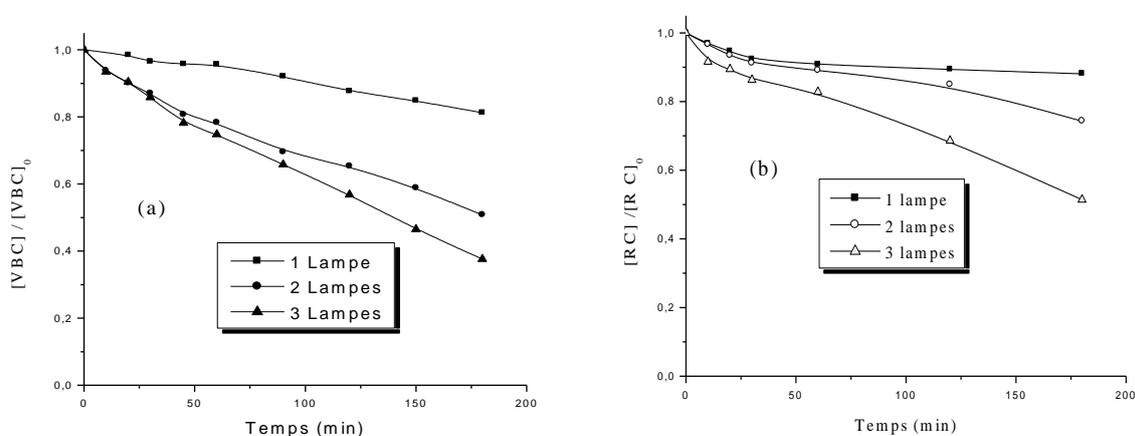


Figure III -4. Influence du flux lumineux sur la dégradation des deux colorants ($6 \times 10^{-5}M$) par photolyse directe à 254 nm (a) : Vert de bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.

Sur la base des ces expériences, nous constatons que le pourcentage de dégradation des deux colorants augmente sensiblement avec l'intensité lumineuse. Ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport très important en nombre de photons incidents et donc d'une dégradation plus rapide du VBC et du RC (Tableau III.1).

Tableau III. 1: Pourcentage d'élimination pour différentes intensités du flux photoniques incidents

Flux photonique	1 lampe	2 lampes	3 lampes
Pourcentage (%) pour le RC	12.2	25.7	48.7
Pourcentage (%) pour le VBC	18.4	30,5	44,5

III.2.1.3. Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Afin de se rapprocher des conditions naturelles, nous avons jugé utile de soumettre d'abord ces deux colorants à une irradiation à 365 nm (artificielle et monochromatique). Les expériences de décoloration par photolyse directe des deux substrats ont été effectués en réacteur statique, à leur pH naturel et à $6 \times 10^{-5} \text{M}$. Les résultats obtenus montrent que celle-ci a été pratiquement négligeable pour les deux substrats (1,1% pour le VBC et 11% pour le RC). Ce qui pourrait être attribué à une très faible absorption du flux photonique incident par ces deux colorants. Cependant, toujours en lumière artificielle et sous éclairage polychromatique, la photolyse du Rouge de Crésol a été plus importante par rapport à celle du VBC. Dans ces conditions le taux de décoloration a été de 54,2% et 4,1% au bout de 180 minutes respectivement (le taux a été donc multiplié par un facteur de 4,5 pour le RC). Cependant, en lumière solaire et pour les mêmes conditions expérimentales ($T=34 \text{ }^\circ\text{C}$, $I=1,421 \text{ mW.cm}^{-2}$), nous n'avons noté aucune amélioration sensible du rendement d'élimination pour les deux substrats. Ce qui pourrait être du au large spectre du système solaire et à une faible absorption du flux photonique incident.

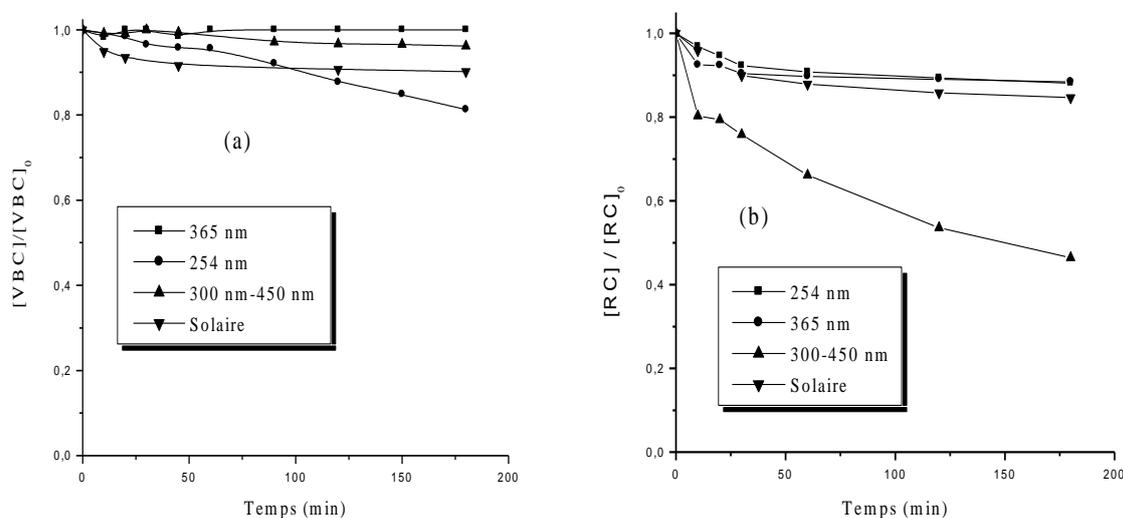


Figure III -5. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la décoloration des deux colorants par photolyse directe (a) : Vert de bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol

Tableau III -2 : Valeurs des pourcentages de décoloration du VBC et du RC par photolyse direct.

Photolyse	254 nm	300 -450 nm	365 nm	Solaire
VBC%	18,4	4,1	1,1	10,2
RC%	12,2	54,2	11,9	15,7

Conclusion

Le VBC et le RC en solution aqueuse sont difficilement photodégradables par la lumière UV artificielle et solaire. Cependant, celle-ci est accélérée par l'augmentation du flux photonique incident sauf que des temps d'irradiation plus longs sont nécessaires pour l'élimination du VBC et du RC aux plus fortes concentrations.

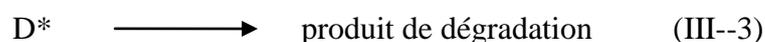
Les résultats obtenus dans cette partie montrent clairement que :

- La photolyse du VBC et du RC à 254 nm est négligeable pour la même concentration ($6 \times 10^{-5}M$)
- La concentration initiale en substrat influence le rendement d'élimination où l'on a noté que ce dernier s'améliore lorsque celle-ci diminue.
- La photolyse en milieu solaire n'a pas réellement amélioré le rendement d'élimination pour les deux colorants.

III.3. Phototransformation par le Procédé acétone / UV

On définit la photosensibilisation comme un processus de transformation d'un polluant organique par l'intermédiaire d'un chromophore activé par la lumière.

Après que l'acétone soit excité par une lumière UV, des collisions entre ce composé à l'état triplet (*acétone) et les molécules de colorant (D) sont accompagnées par un transfert d'énergie qui entraîne la décomposition du colorant. Le mécanisme réactionnel pourrait être le suivant [100,101] :



D :Colorant à l'état fondamentale

L'équation (III-2) indique que le sensibilisateur est régénéré après que le transfert d'énergie soit terminé

III-3-1 Etude spectrale de l'acétone

Au préalable, une étude du spectre de l'acétone montre qu'il est composé d'une seule bande d'absorption à 264 nm et qui possède un faible coefficient d'absorption molaire ($\epsilon = 121,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Au delà de 300 nm, aucune bande d'absorption n'est observée indiquant donc une absorbance nulle.

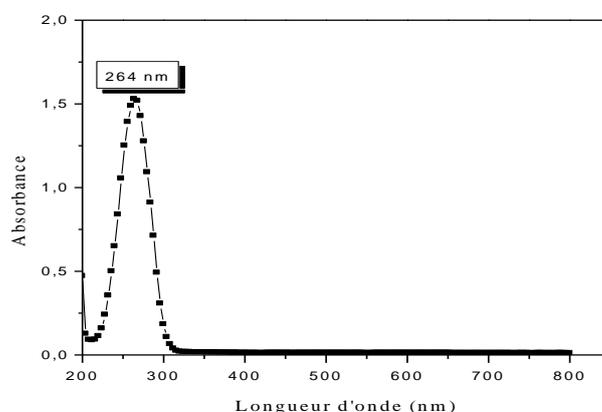


Figure III -6. Spectre d'absorption du l'acétone (10^{-2} M) à pH libre.

III-3-2 Etude thermique de système acétone / VBC et acétone/ RC

Avant de connaître l'effet de l'acétone sur la dégradation des deux colorants à 254 nm, il est nécessaire d'étudier les mélanges : acétone/VBC et acétone/RC en absence du lumière et pour un temps de réaction de 180 minutes. Ceci, nous permettra de déceler d'éventuelles réactions de transformation pouvant se produire entre ces deux composés et le photosensibilisateur.

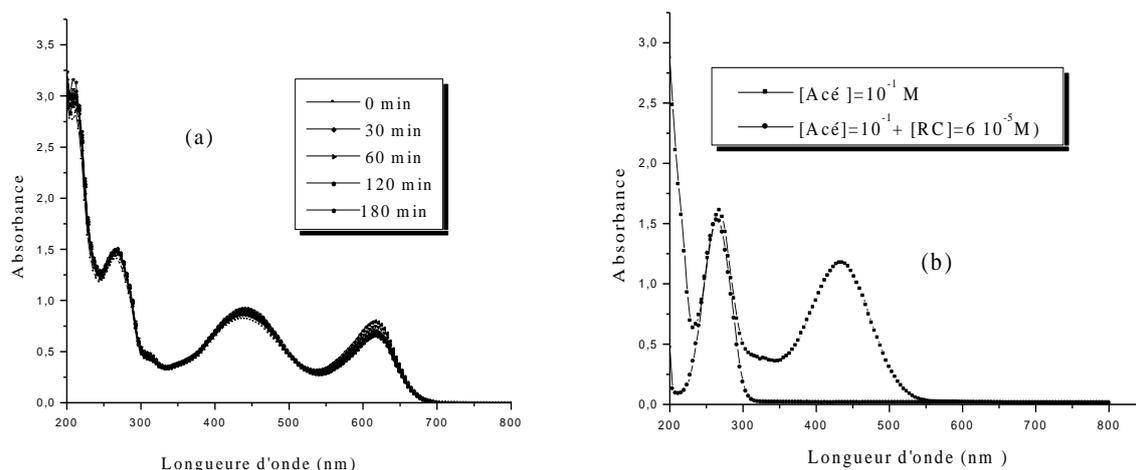


Figure III -7.Evolution thermique du mélange : acétone (10^{-1} M) + VBC ou RC (6×10^{-5} M) en fonction du temps. (a) : Vert de bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.

Selon les résultats reportés dans la **Figure III-7a et b**, nous n'avons remarqué aucun changement tant sur le plan structural (présence de toutes les bandes) que sur le plan de l'absorbance (aucune variation de la DO), pour différents temps de réaction et pour les deux colorants (VBC et RC).

III-3-3. Décoloration du Vert de bromocrésol et du Rouge de Crésol par Le Système acétone / UV

La photolyse directe des deux colorants en lumière artificielle et solaire, n'a pas donné les résultats escomptés. Pour cela, nous avons associé le rayonnement UV (254 nm) et l'acétone à différents concentrations : 10^{-1} M, 10^{-2} M, et 10^{-3} M. Les résultats reportés sur la **Figure III-8a et b**, montrent qu'en présence du photosensibilisateur, la vitesse de décoloration des deux colorants augmente, notamment, pour la plus forte concentration en celui-ci : 10^{-1} M. L'élimination a donc été totale au bout de 120 minutes pour le VBC et au bout de 180 minutes pour le RC. Cependant, pour la dose 10^{-2} M en acétone, le VBC est presque totalement décoloré pour ce même temps alors que le RC ne l'est que faiblement (94,1 % pour le VBC et 27,1 % pour le RC).

Par ailleurs, les expériences montrent que la dégradation du VBC et du RC ($6 \times 10^{-5} \text{M}$ chacun) s'améliore sensiblement avec l'augmentation de la concentration en acétone. Cette efficacité pourrait être liée à un transfert d'énergie entre le photosensibilisateur et les deux colorants [102].

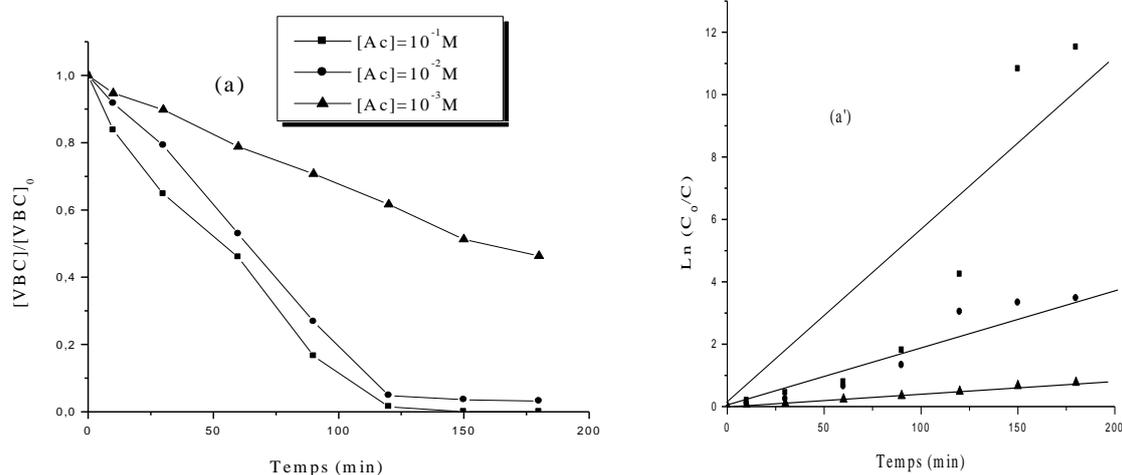


Figure III -8.(a) : Cinétique de décoloration du VBC ($6 \times 10^{-5} \text{M}$) par le procédé acétone/UV_{254nm}. (a') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre).

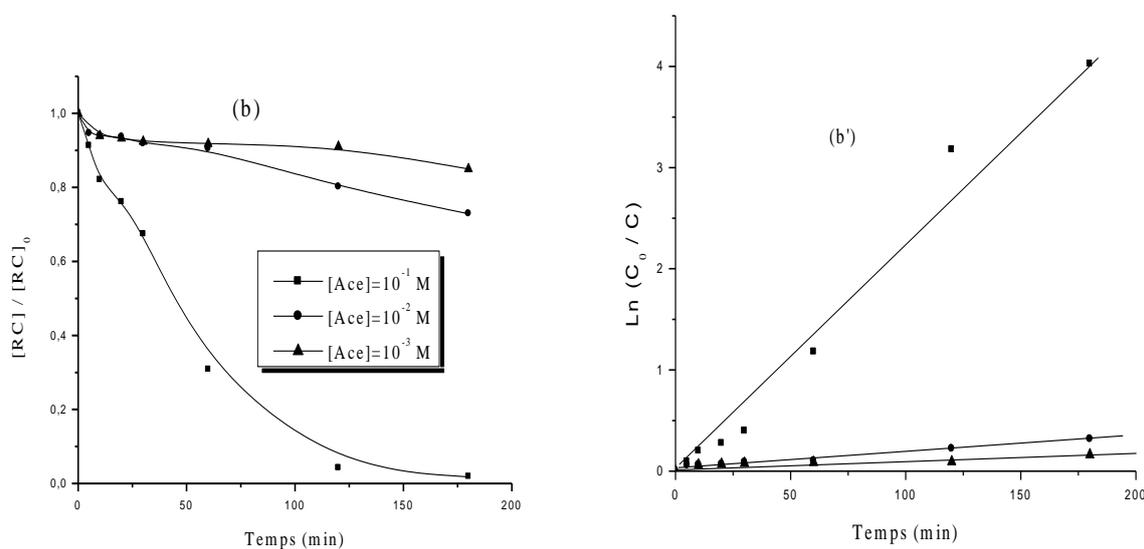


Figure III -8.(b) : Cinétique de décoloration du RC ($6 \times 10^{-5} \text{M}$) par le procédé acétone/UV_{254nm}. (b') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre).

Nous observons que la dégradation du VBC et du RC ($6 \times 10^{-5} \text{M}$) par ce procédé s'améliore sensiblement avec l'augmentation de la concentration en acétone et qu'il est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1 (**Figure III-8a' et b'**). Les constantes cinétiques apparentes d'ordre 1, pour nos conditions expérimentales, sont récapitulées dans le tableau (III-3).

Cependant, il est utile de rappeler que l'acétone utilisée comme photosensibilisateur présente quelques inconvénients, particulièrement, sur le plan pollution. Cependant, ce problème n'affecte pas cette utilisation en raison des faibles volumes utilisés (de l'ordre de 1 ml). En outre, il existe un procédé de récupération complet de celle-ci lorsqu'elle est totalement régénéré en fin de réaction [103].

Tableau III-3 : Photooxydation du VBC et du RC ($6 \times 10^{-5} \text{M}$) par acétone / UV (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction

➤ **Vert de bromocésol**

[Acetone] M	Pourcentage de dégradation % 120 min	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
10^{-1}	96,7	53	0,93762	$2,21 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	94,1	63	0,99410	$4,31 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}	40,4	Non atteint	0,91977	$1,21 \cdot 10^{-3}$

➤ **Rouge de Crésol**

[Acetone] M	Pourcentage de dégradation % 180 min	Coefficient de corrélation R^2	$t_{50\%}$ (min)	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
10^{-1}	98,2	0,99113	44,4	$2,39 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	27,1	0,98521	Non atteint	$1,57 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}	15,1	0,97842	Non atteint	$6,31 \cdot 10^{-4}$

Conclusion

D'après les résultats acquis au cours de ces expériences, nous pouvons conclure que le VBC et RC ne se transforment pas à l'obscurité et que le procédé UV/acétone a sensiblement décoloré le VBC et le RC, particulièrement, pour une dose élevée du photosensibilisateur (0.1M). Ce qui pourrait être dû au transfert d'énergie entre ce photosensibilisateur et les deux colorants.

III.4. Photo oxydation des deux colorants par le procédé H₂O₂/UV

Sous irradiation Ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (III-4). Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et que sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol) [104]. La décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV (≤ 300 nm) :



Le radical hydroxyle est une espèce oxydante qui réagit très rapidement et non sélectivement sur la plupart des composés organiques [105].

III.4. 1.Spectre du peroxyde d'hydrogène

La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm et en particulier à 254 nm (Figures III-9). A cette longueur d'onde, nous pouvons déduire que le coefficient d'absorption du peroxyde d'hydrogène à pH libre est de l'ordre de $18,8 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

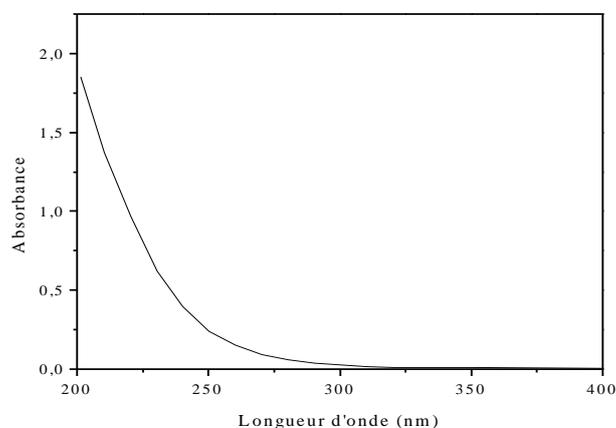


Figure III-9. Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène (10^{-3} M) à pH libre.

III.4.2.Oxydation du VBC et du RC par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité

Avant de commencer l'étude du processus de décoloration des deux colorants par H₂O₂/UV, il est nécessaire de vérifier les possibilités de réaction d'oxydation, pouvant se produire entre le peroxyde d'hydrogène et chaque colorant et ce en l'absence du rayonnement UV (254 nm). Pour ce faire, nous avons préparé une solution contenant simultanément : une concentration fixe de ces deux colorants (6×10^{-5} M) et une concentration en H₂O₂ de 10^{-1} M (la concentration la plus élevée).

L'évolution thermique de ces mélanges a donc été suivie au cours du temps par balayage spectrophotométrique, dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm.

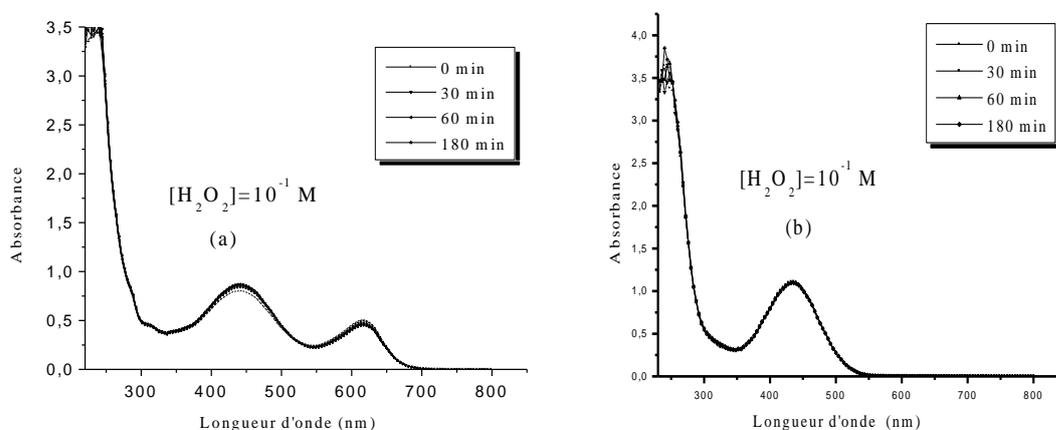


Figure III -10. Evolution thermique des mélanges : H₂O₂ (10⁻¹M) + VBC ou RC (6 x 10⁻⁵M)
(a) : Vert de bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.

Les résultats reportés en **Figure III-10a et b**, montrent que les spectres des deux substrats n'ont subi aucune variation, principalement, sur le plan structural où nous n'avons observé aucune apparition de nouvelles bandes (donc pas de formation de nouveaux produits), mais seulement une addition spectrale de H₂O₂ et du colorant (VBC ou RC), particulièrement dans la zone comprise entre 200 et 350 nm. On peut donc conclure que le H₂O₂ ne présente aucune sensibilité vis-à-vis des deux colorants et ce en absence de rayonnement.

III.4. 3. Oxydation du VBC et du RC par couplage H₂O₂/UV

Il a été rapporté par un grand nombre d'auteurs que la combinaison du rayonnement UV avec le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) peut constituer un moyen simple, peu coûteux et efficace de dégradation des micropolluants organiques [70].

La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu telles que : la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (tel que H₂O₂ en forte concentration et les alcools) [104].

III.4. 3.1. Influence de la concentration initiale du H₂O₂

Les quantités de radicaux HO[•] générés par la réaction du couplage H₂O₂/UV dépendent des paramètres expérimentaux, notamment, de la concentration en peroxyde d'hydrogène. Pour montrer l'efficacité de ce procédé, nous avons effectué une série d'irradiation à 254 nm sur des solutions contenant une concentration fixe pour chaque colorant (6 x 10⁻⁵M) et différentes concentrations en H₂O₂ (5 x 10⁻¹M, 10⁻¹ M, 10⁻² M, 10⁻³ M et 10⁻⁴ M) (**Figure III-11a et b**).

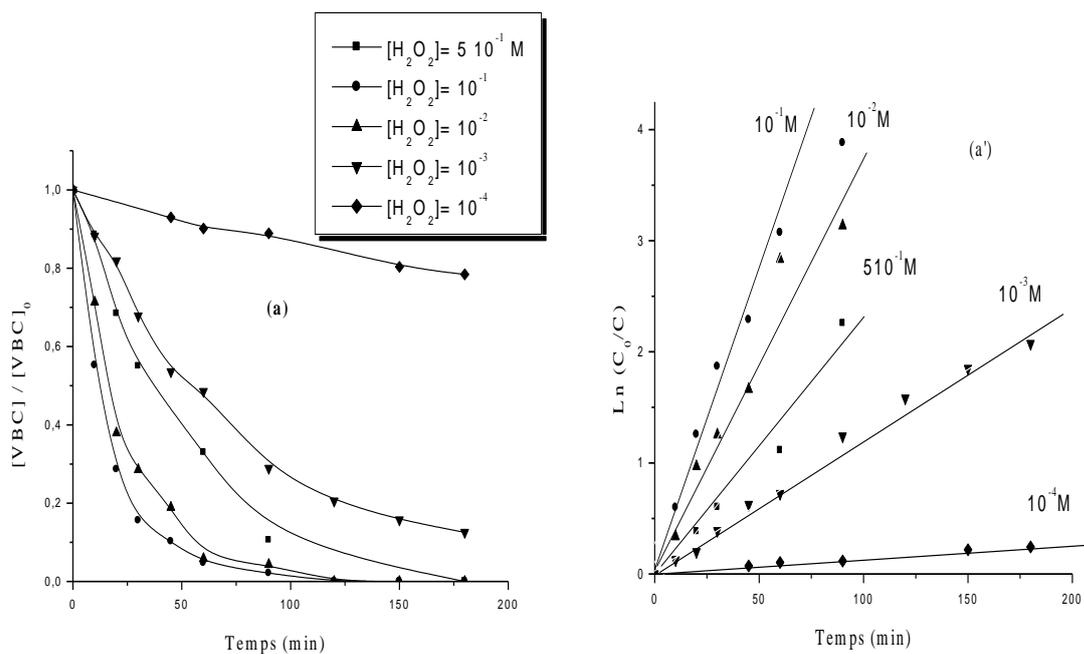


Figure III-11. (a) : Décoloration du VBC par le système UV_{254} / H_2O_2 : Effet de $[H_2O_2]_0$ sur la décoloration de VBC, (a') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre).

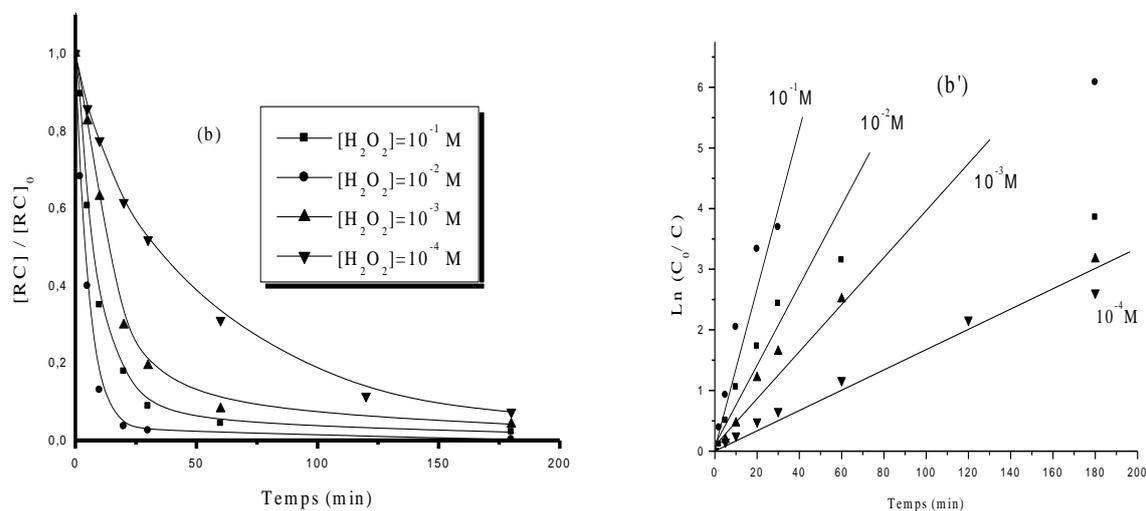


Figure III-11. (b) : Décoloration du RC par le système UV_{254} / H_2O_2 : Effet de $[H_2O_2]_0$ sur la décoloration de RC. (b') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre).

Nous observons que la dégradation du VBC et du RC ($6 \times 10^{-5} \text{M}$) par ce procédé, s'améliore avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 . Cependant, pour la concentration la plus élevée en H_2O_2 ($5 \times 10^{-1} \text{M}$ pour VBC et 10^{-1}M pour RC), nous constatons un ralentissement de la vitesse de dégradation. Il est connu que l'excès de H_2O_2 agit comme piège à radicaux créant ainsi un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur. Ce fait pourrait être attribué à la formation d'entités HO_2^\bullet qui sont moins réactives que HO^\bullet (Eq III-5) ;



Ce processus est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1 où l'on constate un accroissement de la vitesse de décoloration du substrat au fur et à mesure que la concentration en H_2O_2 augmente, cependant, jusqu'à une certaine valeur limite de celle-ci (**Figure III-11a'et b'**). Les constantes cinétiques, les pourcentages d'élimination, les coefficients de corrélation et les temps de demi- réaction, sont résumés dans le tableau (III-4).

Tableau III-4: Photooxydation du VBC et du RC ($6 \times 10^{-5} \text{M}$) par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction

➤ **Vert de bromocrésol**

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ M	Pourcentage de dégradation % (120min)	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
5×10^{-1}	90.3	36.5	0.9936	2.24×10^{-2}
10^{-1}	99.8	12.1	0.98579	4.30×10^{-2}
10^{-2}	99.2	16.9	0.97552	3.70×10^{-2}
10^{-3}	88.5	54.3	0.99323	1.22×10^{-2}
10^{-4}	21.7	Non atteint	0.98564	1.32×10^{-3}

➤ **Rouge de Crésol**

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ M	Pourcentage de dégradation % (180 min)	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
10^{-1}	96.3	8.1	0.9548	5.38×10^{-2}
10^{-2}	99.5	4.3	0,9676	1.28×10^{-1}
10^{-3}	91.5	13.5	0,9799	4.30×10^{-2}
10^{-4}	74.7	32.1	0.9988	1.76×10^{-2}

III-4-3-2 Optimisation de H₂O₂ au cours de la photooxydation

Après avoir étudié le rôle joué par les radicaux $\cdot\text{OH}$ dans la photodégradation du VBC et du RC, nous avons essayé de déterminer graphiquement la concentration optimale de H₂O₂. La **Figure III-12a et b** montre la variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration en H₂O₂ où celle-ci croît rapidement pour atteindre une valeur maximale. Dans ces conditions, la concentration optimale de H₂O₂, déduite à partir de ce graphe est égale à 10^{-2} M pour le Rouge de Crésol et 10^{-1} M pour le Vert de Bromocrésol. Au delà de ces deux concentrations, on observe une diminution de la vitesse d'élimination des deux colorants. Ce qui confirme l'effet de piège des radicaux $\text{OH}\cdot$ par un excès de H₂O₂.

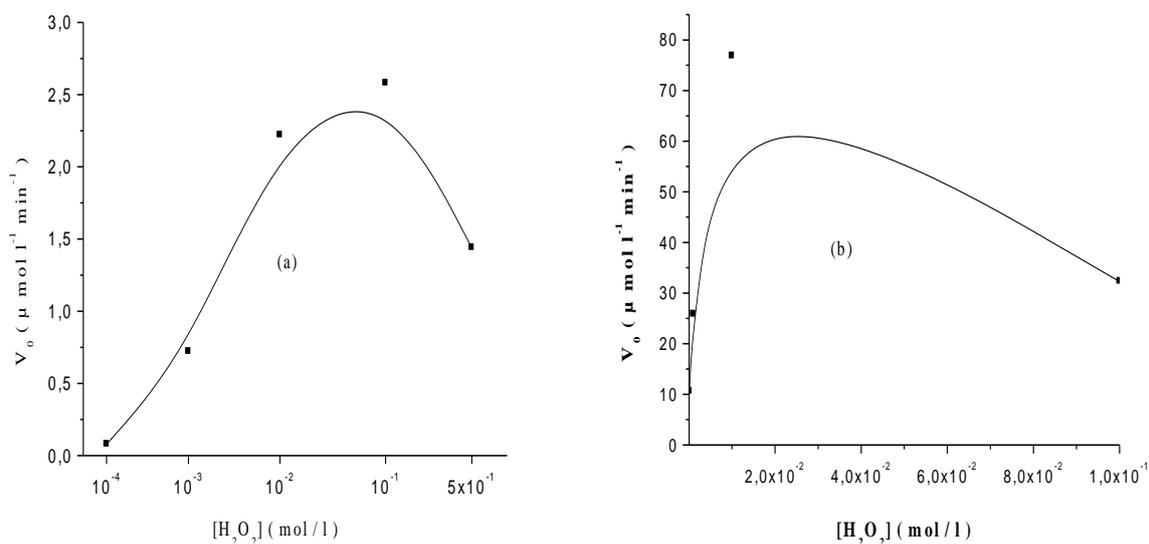


Figure III.12. Influence de la dose de H₂O₂ sur l'efficacité du procédé H₂O₂ / UV (a) : Vert de bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.

Plusieurs auteurs ont rapporté l'effet auto-inhibiteur des concentrations élevées de H₂O₂ lors de la dégradation des colorants et d'autres molécules organiques [105-106]. Ceci peut être attribué à la réaction suivante :



III-4-3-3 Influence du tertibutanol

Les alcools agissent comme des pièges pour les radicaux $\text{OH}\cdot$ lors des transformations se produisant en milieu homogène et hétérogène, associées ou non au rayonnement. Ils permettent ainsi de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation ou de photo oxydation en raison de leur forte réactivité.

Des solutions de VBC et de RC ($6 \times 10^{-5}M$) ont été irradiées en présence de peroxyde d'hydrogène ($10^{-2}M$) et en présence d'une petite quantité (5%) du tertiobutanol utilisé comme piège aux radicaux hydroxyle.

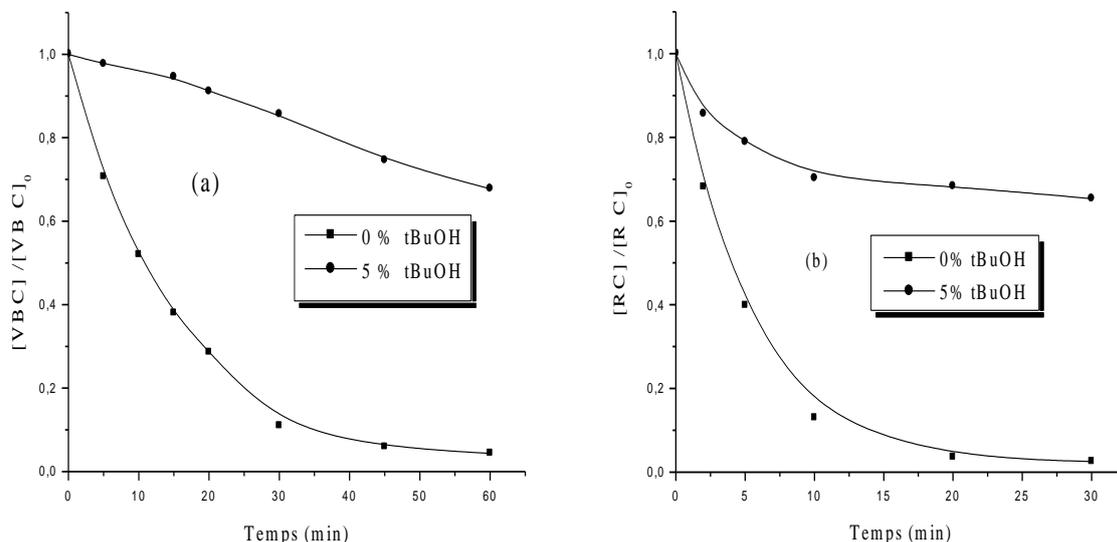


Figure III .13. Inhibition de l'action des radicaux hydroxyles par la tertio-butanol dans le système H_2O_2/UV : $[VBC]=[RC] = 6 \times 10^{-5}M$, $[H_2O_2] = 10^{-2} mol. L^{-1}$, $[Tertiobutanol] = 5 \%$, $\lambda_{irr} = 254 nm$. (a) : Vert de bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol

Les résultats représentés dans la **Figure III-13a et b** montrent un ralentissement particulièrement, importante pour une concentration de 5% en tertiobutanol, Dans ce cas les pourcentages de décoloration sont de l'ordre de : 42,5%, 34,7 % pour le VBC et le RC respectivement.

Ces mesures ont été faites par rapport a un temps de 60 minutes et 30 minutes, temps qui correspondant à la disparition quasi totale du VBC et du RC en absence de tertiobutanol.

III-4-3-4-Influence de l'intensité lumineuse

Notre dispositif expérimental consiste en une enceinte d'irradiation pouvant adapter une, deux ou trois lampes comme sources lumineuses externes. Cette caractéristique a été exploitée pour examiner l'effet de l'intensité du flux photonique incident sur la décoloration du VBC et du RC ($6 \times 10^{-5} M$ chacun) en présence de H_2O_2 . Pour cela, on a procédé à l'irradiation de ces deux colorants d'abord par une lampe puis par 2 et finalement par 3 lampes simultanément.

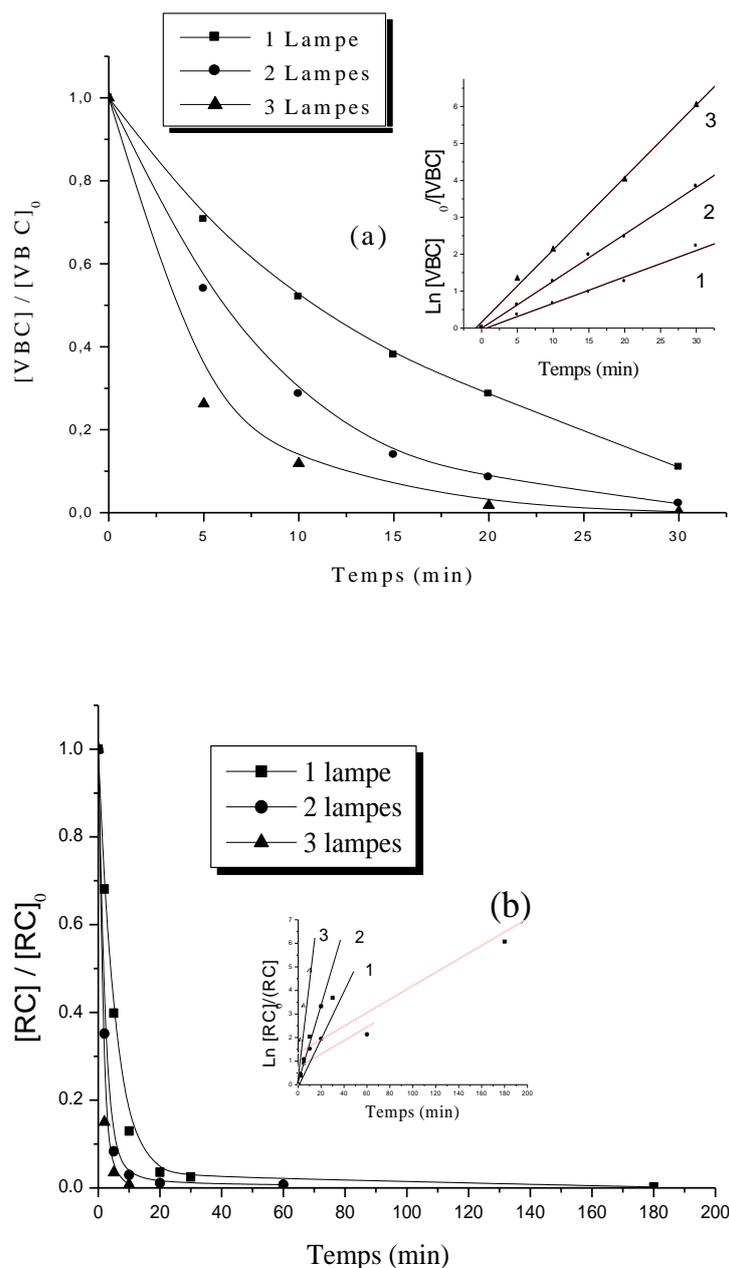


Figure III .14.Influence de l'intensité lumineuses dans le système H_2O_2/UV : $[VBC]=[RC] = 6 \times 10^{-5}M$, $[H_2O_2] = 10^{-2} mol. L^{-1}$, $\lambda_{irr} = 254 nm$. **En insertion** : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre). .(a) :Vert de bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol

Les courbes représentées en **Figure III.14a et b**, indiquent une amélioration sensible du taux de dégradation et des temps correspondant au processus de décoloration ($t_{50\%}$ et t_f). Cela pourrait être attribué encore une fois a un apport énergétique important en photons (Tableau III-5)

Tableau III-5: Photooxydation du VBC et du RC (6×10^{-5} M) par le procédé H_2O_2/UV (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi-réaction

➤ **Vert de bromocrésol**

VBC	Taux % (30 min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})	$t_{50\%}$ (min)
1 lampe	89,1	0,99384	$7,16 \cdot 10^{-2}$	10,8
2 lampes	97,4	0,9994	$1,27 \cdot 10^{-1}$	6,1
3 lampes	99,9	0,99849	$1,96 \cdot 10^{-1}$	3,5

➤ **Rouge de Crésol**

RC	Taux % (10 min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})	$t_{50\%}$ (min)
1 lampe	87	0,95124	$2,85 \cdot 10^{-2}$	8,1
2 lampes	92	0,97456	$2,94 \cdot 10^{-2}$	6,2
3 lampes	99	0,96714	$4,09 \cdot 10^{-2}$	2,3

III-4-3-5-Influence de l'oxygène

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la concentration d'oxygène sur la phototransformation des deux colorants (VBC et RC). Des solutions contenant de VBC et de RC à 6×10^{-5} M et $[H_2O_2]=10^{-2}$ M ont été irradiées dans les conditions suivantes:

- ✓ Solution désoxygénée par barbotage de N_2 .
- ✓ Solution saturée d'air (8,5 mg/l).

Un prélèvement d'échantillon a été effectué avant irradiation ; il a été suivi par d'autres prélèvements à différents intervalles de temps au cours de l'irradiation sous flux permanent d'azote. Ces expériences ont permis de vérifier que l'échantillonnage en cours d'irradiation n'introduisait pas d'oxygène supplémentaire dans la solution. Notons par ailleurs que le barbotage d'azote permet de réduire considérablement la concentration d'oxygène, mais ne peut permettre sa suppression totale du milieu.

L'effet d'oxygène sur la phototransformation des deux colorants (VBC et RC) en présence de H_2O_2 est présenté sur la **Figure III-15a et b**.

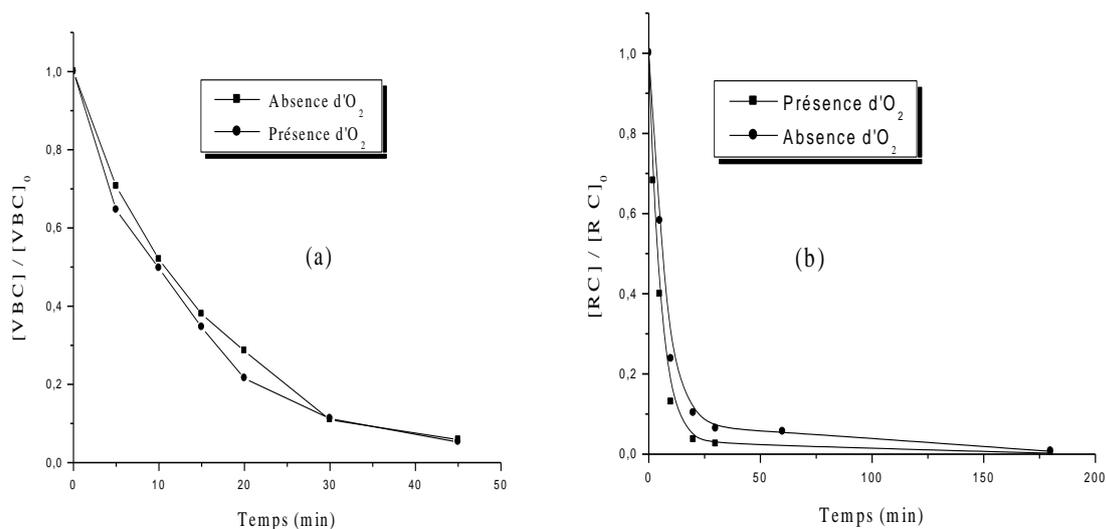


Figure III-15. Influence de l'oxygène dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: $[\text{VBC}] = [\text{RC}] = 6 \times 10^{-5} \text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{mol. L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{nm}$. (a) : Vert de Bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol
Ainsi, les résultats obtenus sont identiques et montrent que l'oxygène n'influe pas sur la vitesse de décoloration des deux colorants.

Conclusion

- Le couplage $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ est nettement plus efficace que la photolyse directe pour dégrader les deux colorants (VBC et RC)..
- La vitesse de dégradation du VBC et du RC augmente avec la concentration de H_2O_2 utilisée grâce à une production plus importante des radicaux oxydants.
- La concentration initiale optimale de H_2O_2 est de 10^{-2}M et 10^{-1}M pour la décoloration des solutions de VBC et de RC respectivement. Au delà de ces deux valeurs, on n'observe aucune amélioration de la vitesse de réaction, en raison des réactions d'autoinhibition.
- A concentration bien déterminée, le tertiobutanol voire inhibe considérablement la dégradation des deux colorants (VBC et RC) par un piégeage plus ou moins efficace des radicaux OH^\bullet .
- En milieu désoxygéné, la dégradation est restée identique à celle en milieu oxygéné,

III.5. Photo oxydation des deux colorants par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ et $S_2O_8^{2-}/chaleur$

Comme pour le H_2O_2 , le persulfate appartient à la famille des peroxydes. Il peut capter deux électrons pour se transformer en ions sulfates (SO_4^{2-}). Avec un potentiel standard de 2,01V, l'ion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse. Son potentiel standard d'oxydoréduction a été déterminé à une valeur proche de 2 (2,01 V [107] ; 1,96 V [108]). Ce fort potentiel lui confère un pouvoir oxydant voisin de celui du peroxyde d'hydrogène (1,78 V).

III.5.1. Etude Spectrale du persulfate

La solution aqueuse du persulfate absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm et en particulier à 254 nm.

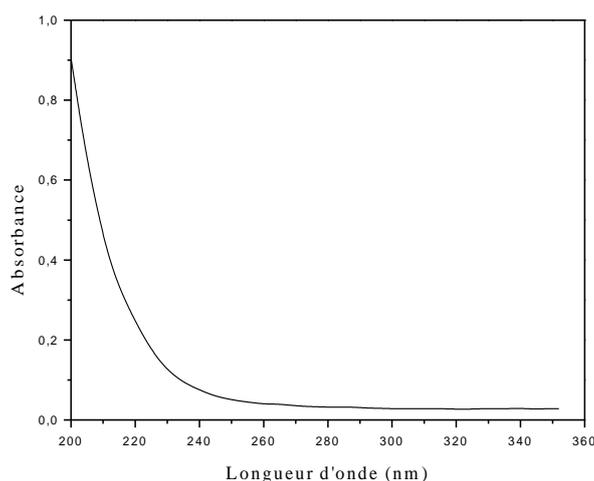


Figure III-16. Spectre d'absorption du persulfate de potassium (10^{-3} M) à pH libre.

A partir du spectre d'absorption reporté en **Figures III-16**, nous pouvons déduire la valeur du coefficient d'absorption molaire du persulfate ($\epsilon_{254nm} S_2O_8^{2-}$) à 254 nm. Il est de l'ordre de $20 M^{-1} cm^{-1}$ [109].

III.5. 2. Oxydation du VBC et du RC par le persulfate en absence de lumière

III.5. 2.1. Etude thermique du système $S_2O_8^{2-} / VBC$ et $S_2O_8^{2-} / RC$

Dans cette expérience, nous avons également cherché à savoir si des variations de la DO pourraient se produire, lors des mélanges effectués entre les deux colorants ($6 \times 10^{-5} M$) et le persulfate pris à une concentration de $10^{-1} M$, pour un temps de réaction globale de 180

minutes. L'évolution thermique a été suivie par un balayage spectrophotométrique entre 200 et 800 nm et pour différents temps de réaction.

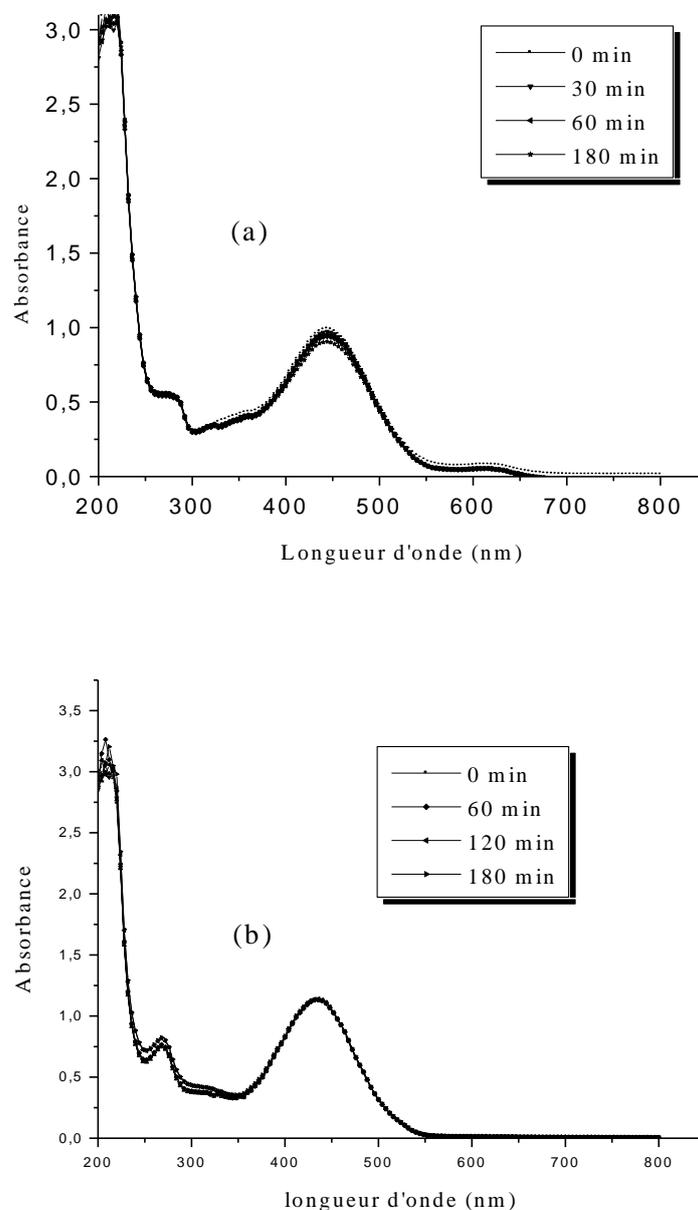
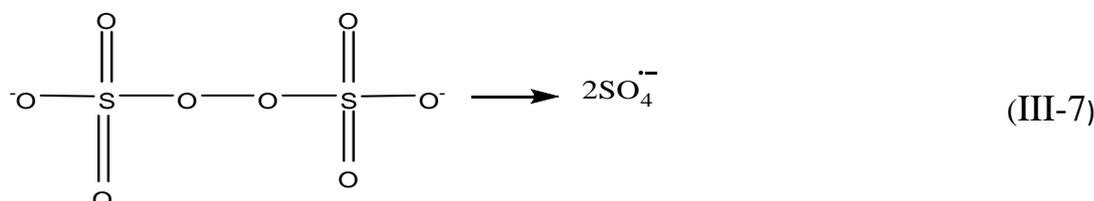


Figure III-17. Evolution thermique du mélange : $S_2O_8^{2-}$ ($10^{-1}M$) + VBC ou RC ($6 \times 10^{-5}M$)
 .(a) :Vert de bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.

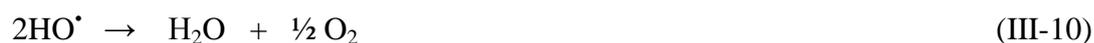
D'après la **Figure III -17a et b** nous n'avons observé aucun changement sur le spectre du VBC et du RC ($6 \times 10^{-5}M$).Ce qui démontre que ces deux colorants ne sont pas sensibles au persulfate. Cette étude thermique nous a permis de prendre en considération les doses de ce composé afin de mieux faire apparaître l'efficacité propre du procédé $S_2O_8^{2-}/UV$.

III.5. 2.2. Production des $\text{SO}_4^{\cdot-}$ en absence de lumière

L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse engendre la coupure homolytique de la liaison O-O sous l'influence de la chaleur. Il a été reporté par la littérature que cette coupure conduit à la formation de deux radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (réaction III-7).



Ainsi, Bartlett et Cotman 1949 proposent le mécanisme complet de la décomposition du persulfate dans ces conditions :



D'autre part, Kolthof et Miller (1951) [110] ainsi que Price et Clifton (1996) [111] rapportent que cette rupture homolytique nécessite une énergie d'activation de l'ordre de 120 à 140 kJ/mol et qu'elle pourrait s'accroître avec la température. Pour ce faire, des expériences, ont été conduites, sur des mélanges de VBC ($6 \times 10^{-5}\text{M}$) + $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et de RC ($6 \times 10^{-5}\text{M}$) + $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ aux températures suivantes : 20°C, 30°C, 40°C, 50°C et 60°C. Les résultats reportés dans la **Figure III-18 a et b**, montrent que la dégradation totale se produit à la température maximale (60°C), pour le VBC et le RC, au bout de 110 minutes pour les deux colorants. Cependant, on note que celle-ci a été insignifiante à 20°C pour ces deux substrats. Les résultats de ce rendement, obtenu à cette température maximale, paraissent être liés à la valeur de l'énergie d'activation, laquelle est calculable par la loi d'Arrhenius. On rappelle que la loi d'Arrhenius est définie par la relation suivante :

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Où

k : représente la constante de vitesse de la réaction

A : une constante de fréquence

E_a : l'énergie d'activation de la réaction de disparition du colorant.

L'équation donne :

$$\ln k = (\ln A) - (E_a/RT)$$

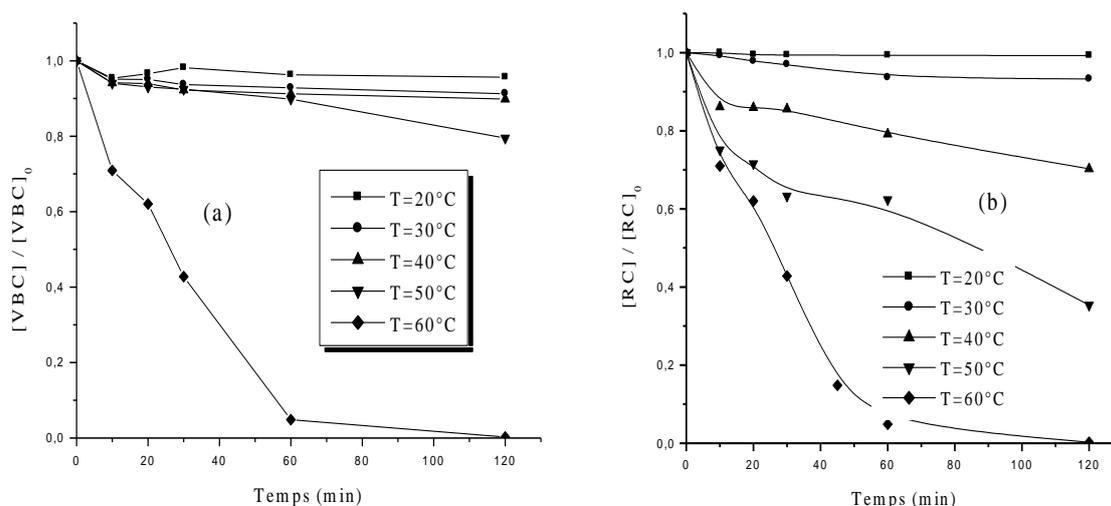


Figure III-18. Influence de température sur l'évolution thermique du mélange : $S_2O_8^{2-}$ ($10^{-1}M$) + VBC ou RC ($6 \times 10^{-5}M$). .(a) :Vert de bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.

La **Figure III-19a et b** montre que la transformée logarithmique de la constante de vitesse de disparition est proportionnelle à l'inverse de la température dans le domaine étudié. La pente de la droite nous permet de déterminer l'énergie d'activation apparente

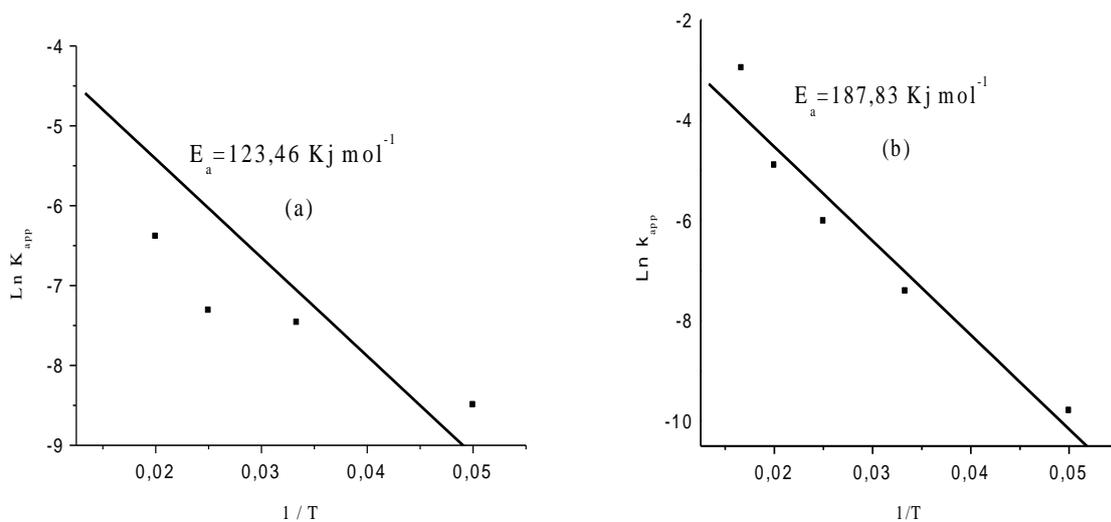


Figure III-19. Détermination de l'énergie d'activation des deux colorants par l'application de la loi d'Arrhenius.(a) :Vert de bromocrésol, (b) : Rouge de Crésol.

Les valeurs de l'énergie d'activation sont donc de l'ordre de 123,46 KJ mol⁻¹ pour le Vert de bromocrésol et de 187,83 KJ mol⁻¹ pour le Rouge de Crésol. Cependant ces valeurs diffèrent un peu de celles fournies par la littérature en raison des erreurs se produisant au cours de l'expérience.

III.5. 3. Oxydation du VBC et du RC par couplage S₂O₈²⁻/UV

La photolyse de l'ion persulfate (S₂O₈²⁻) à 254 nm conduit à la formation du radical SO₄^{•-}. Le radical obtenu est un puissant oxydant (E₀ SO₄^{•-} / SO₄²⁻ = 2,43 Volt) qui présente une très large bande d'absorption entre 300 et 600 nm, avec un maximum au environ de 310 nm et un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de 1300 ± 300 M⁻¹cm⁻¹ [112].

III.5. 3.1. Influence de la concentration initiale du persulfate

Pour montrer l'efficacité de ce procédé, nous avons effectué une série d'irradiation à 254 nm sur des solutions contenant une concentration fixe en VBC et RC (6 x 10⁻⁵M), à pH libre et à différentes concentrations de S₂O₈²⁻ : 10⁻² M, 10⁻³ M, 5 x 10⁻⁴ M et 10⁻⁴ M.

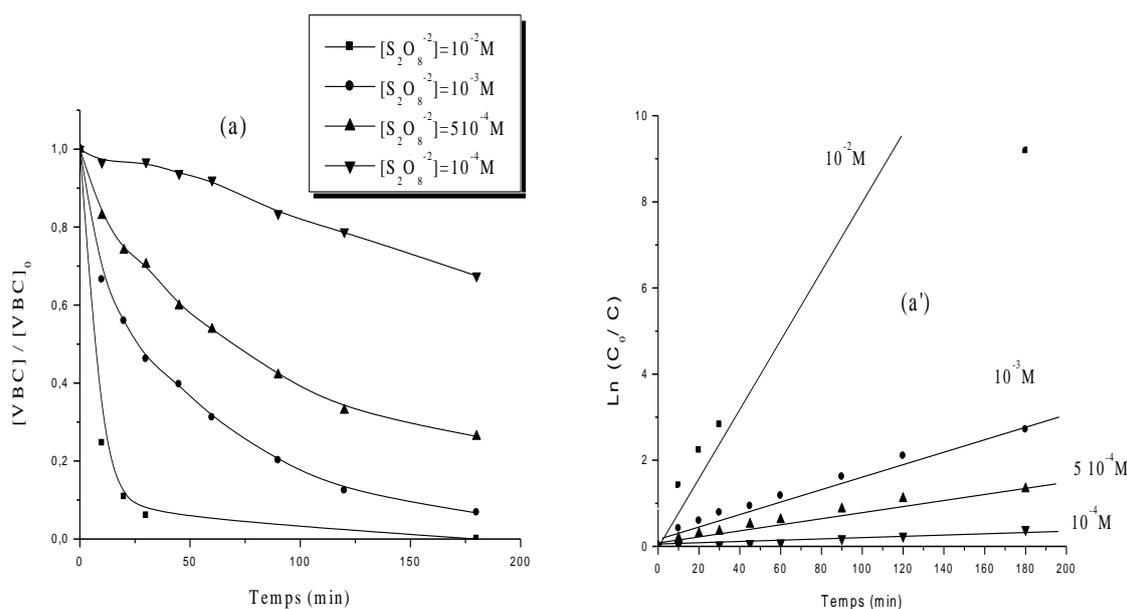


Figure III-20. (a) : Décoloration du VBC par le système UV₂₅₄ / S₂O₈²⁻ : Effet de [S₂O₈²⁻]₀ sur la décoloration du VBC à 254 nm. (a') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre)..

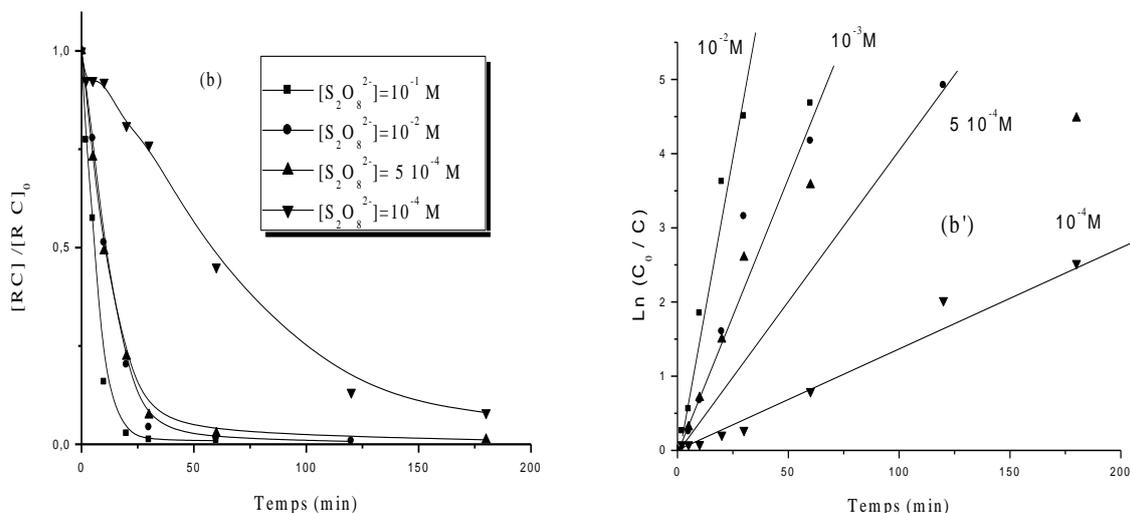


Figure III-20. (b) : Décoloration du RC par le système UV₂₅₄ / S₂O₈²⁻ : Effet de [S₂O₈²⁻]₀ sur la décoloration du RC à 254 nm. (b') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre).

L'examen des **Figures III-20a et b** démontrent l'efficacité du système S₂O₈²⁻/UV dans le processus de décoloration des deux colorants. On note que le taux de disparition du VBC et du RC croit en même temps que la concentration en persulfate. Ce qui conduit donc à une diminution des temps de demi-vie ($t_{50\%}$) et à une augmentation des vitesses initiales. Par ailleurs, pour nos conditions expérimentales et pour chaque colorant, l'ordre des valeurs de $t_{50\%}$, le rendement d'élimination, les coefficients de corrélation et les constantes cinétiques apparentes sont récapitulées dans le tableau III-6.

Tableau III-6: Photooxydation du VBC et du RC (6×10^{-5} M) par S₂O₈²⁻/UV (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction

➤ **Vert de bromocrésol**

[S ₂ O ₈ ²⁻] M	Pourcentage de dégradation %	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R ²	Constante cinétique apparente k (min ⁻¹)
10 ⁻²	99,3	6,9	0,98751	4,69 10 ⁻²
10 ⁻³	92,6	25,4	0,99839	1,44 10 ⁻²
5 x 10 ⁻⁴	73,1	68,9	0,98335	7,38 10 ⁻³
10 ⁻⁴	32,5	Non atteint	0,98887	2,18 10 ⁻³

➤ Rouge de Crésol

$[S_2O_8^{2-}]$ M	Pourcentage de dégradation %	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
10^{-2}	99,3	5,5	0,8807	$8,41 \cdot 10^{-2}$
10^{-3}	96,5	10,4	0,9085	$4,22 \cdot 10^{-2}$
5×10^{-4}	95,3	11,1	0,8628	$2,33 \cdot 10^{-2}$
10^{-4}	91,8	57,6	0,9912	$1,49 \cdot 10^{-2}$

III.5.3.2. Influence du pH dans le Système $S_2O_8^{2-}/UV$

La Figure III-21a et b montre l'influence du pH lors de la dégradation des deux colorants (VBC et RC) par le système $S_2O_8^{2-}/UV$ à 254 nm. On constate globalement qu'une augmentation du pH accélère le processus d'oxydation du colorant où l'on observe une production importante des radicaux $\cdot OH$ selon la réaction:

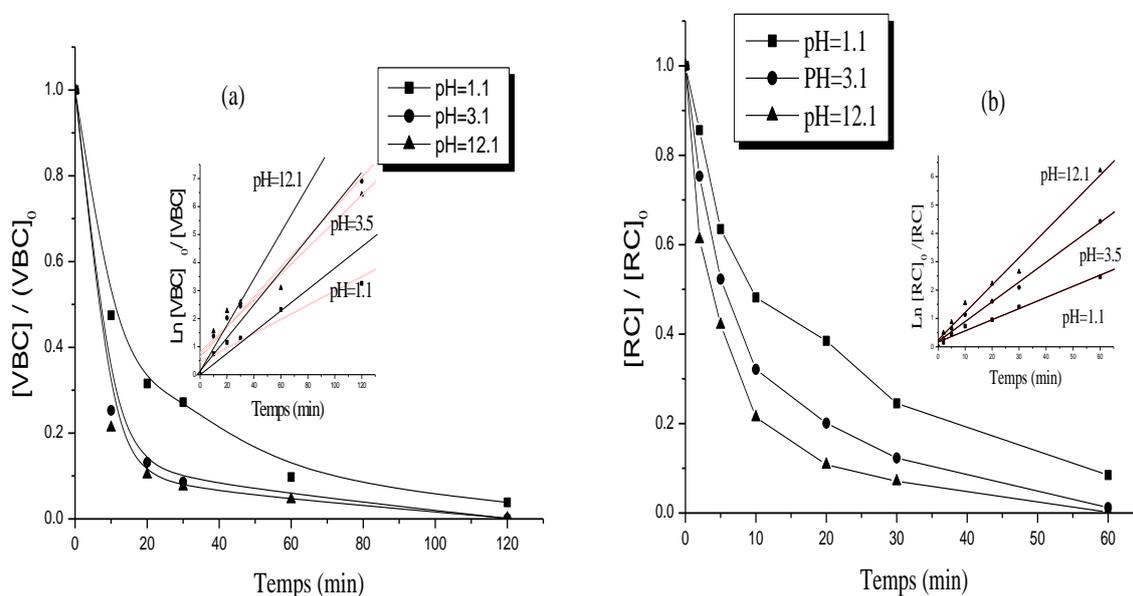


Figure III-21. Décoloration des deux colorants à différents pH dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$, $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$. (a): Vert de bromocrésol (b): Rouge de Crésol. **En insertion :** linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre).

Par ailleurs, en milieu acide (pH=1), la vitesse de décoloration est un peu moins rapide que celle obtenue à pH naturel ; ce qui est dû à la réactivité moins forte du radical sulfate vis-à-vis du colorant (le VBC ou le RC) à ce pH. En outre, en milieu basique et comme énoncé précédemment, la réaction III-11 qui convertit les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ en radicaux OH^{\cdot} devient significative à partir du pH=9. En plus, celle-ci devient majoritaire pour un pH supérieur à 10,5, démontrant ainsi que la contribution des OH^{\cdot} au procédé d'oxydation est significative dans ce cas [113]. Par conséquent, l'oxydation d'une partie des deux colorants ne s'effectue pas directement par les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ mais par les radicaux OH^{\cdot} . Ce qui explique l'accélération de la décoloration des deux colorants à pH=10,5 par rapport aux pH acides.

En observant la **Figure III-21a et b**, on remarque que l'influence du pH sur la dégradation des deux colorants par $S_2O_8^{2-}/UV$ suit une loi cinétique du pseudo-premier ordre. Le tracé de $\ln C_0/C$ en fonction du temps à différents pH, permet d'obtenir les constantes apparentes s_y rapportant. L'ensemble des résultats de cette influence du pH sont résumés dans le tableau III-7.

Tableau III-7: Photooxydation du VBC et du RC ($6 \times 10^{-5}M$) par $S_2O_8^{2-}/UV$ (254 nm). Influence du pH. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi-réaction

➤ **Vert de bromocrésol**

pH	Pourcentage de dégradation %	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
1,1	96,1	10,6	0,96749	$2,53 \cdot 10^{-2}$
3,1	99,4	7,1	0,98865	$5,33 \cdot 10^{-2}$
12,1	99,7	6,6	0,96863	$4,68 \cdot 10^{-2}$

➤ **Rouge de Crésol**

pH	Pourcentage de dégradation %	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
1,1	91,4	9,53	0,99062	$3,93 \cdot 10^{-2}$
3,1	98,1	5,38	0,99444	$6,99 \cdot 10^{-2}$
12,1	99,6	3,57	0,9909	$9,68 \cdot 10^{-2}$

Conclusion

- Le persulfate agit sur les deux colorants (VBC et RC) de manière semblable au H_2O_2 . Il transforme très lentement les deux colorants (le VBC et le RC) à l'obscurité à température ambiante
- En absence de lumière et à température ambiante, nous avons observé aucune transformation des deux colorants. Cependant celle-ci se produit lorsque la température augmente. Elle est quasi-totale à $t=60^\circ\text{C}$ pour les deux colorants.
- La réaction est accélérée par couplage avec la lumière et l'augmentation de la concentration en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
- La forte similarité de la réactivité chimique (propriétés oxydantes) et photochimique (production de radicaux oxydants) de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et H_2O_2 est due essentiellement à la liaison peroxyde qui caractérise les deux composés.

III.6.Dégradation du VBC et du RC par les systèmes Fenton et photo-Fenton

De nos jours, le réactif de Fenton (formé par simple addition du fer ferreux et du peroxyde d'hydrogène) est souvent utilisé pour traiter les eaux usées provenant d'industries diverses (colorants, pesticides, additifs du plastique, préservation du bois et du caoutchouc, etc.). En effet, ce réactif a montré des résultats prometteurs pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses [53,54]. 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.

Le procédé Fenton est un procédé efficace pour le traitement des colorants synthétiques où les radicaux hydroxyles réagissent très rapidement sur les composés organiques pour conduire à la minéralisation de la matière organique [114-117].



III.6.1.Procédé Fenton H₂O₂/Fe²⁺

III.6.1.1.Formation du complexe colorant/Fe²⁺

Afin de faire apparaître la performance du procédé Fenton, nous avons vérifié la possibilité de réaction de complexation entre le Fer (II) d'une part et les deux colorants (VBC et RC) pris séparément d'autre part. La **Figure III-22a et b** montre que le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse contenant du VBC ou RC ($6 \times 10^{-5}\text{M}$) et du fer ferreux (10^{-4}M) à pH=3 est semblable à celui du VBC ou RC seuls et au même pH. Dans ces conditions, on constate qu'il ne s'est pas produit de réaction de complexation entre le Fer (II) et les deux colorants (le VBC ou le RC) (la structure des deux colorants est complètement conservée).

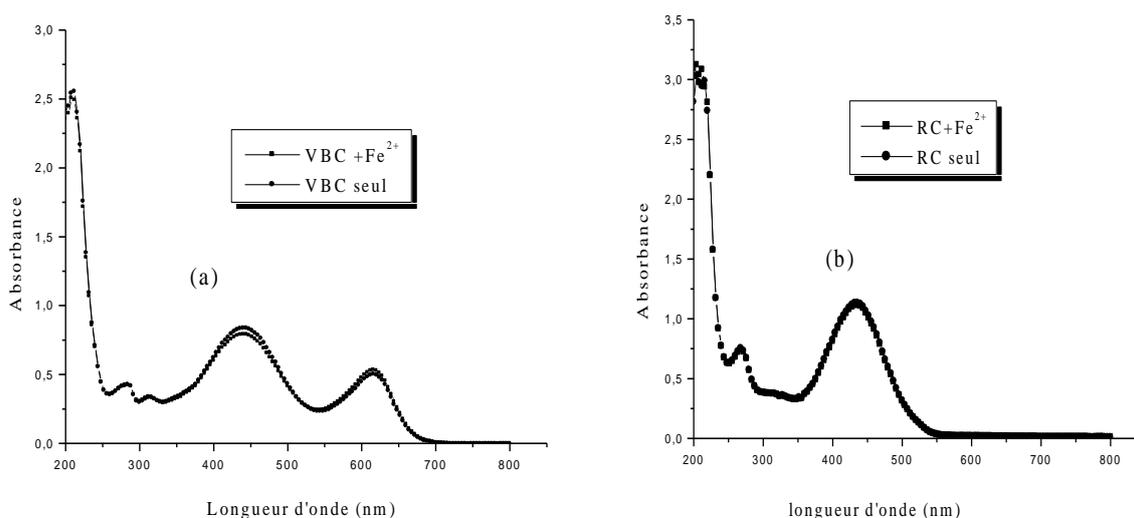


Figure III-22. Comparaison des spectres d’absorption UV-Visible du VBC ou RC seul et en présence du Fe^{2+} (10^{-4} M). (a):Vert de bromocrésol (b):Rouge de Crésol.

III.6.1.2.Effet du pH sur le procédé Fenton

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux usées. Dans les systèmes Fenton et photo-Fenton, la valeur du pH est aussi un des facteurs qui affecte le taux de dégradation. L’influence du pH sur les cinétiques de décoloration des deux colorants (VBC et RC à 6×10^{-5} M) par le procédé Fenton a été réalisée entre pH=1 et 4 (le pH a été ajusté par addition d’acide chlorhydrique 0,1M) pour une concentration initiale en $Fe(II)$ de 10^{-4} mol. L^{-1} et une concentration initiale en H_2O_2 de 3×10^{-3} mol. L^{-1} . La **Figure III-23a et b** permet de comparer les taux de décoloration des colorants (VBC et RC) pour différentes valeurs de pH. Les résultats montrent que l’efficacité de la dégradation est contrôlée par le pH de la solution. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu acide pour prévenir la précipitation des sels de fer (particulièrement les sels ferriques) en hydroxydes correspondants [114]. Cependant, si la concentration en protons est trop élevée, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la demi-réaction rédox ci-dessous et dont la constante de vitesse est relativement élevée ($k_{OH\cdot, H^+} = 7 \times 10^9$ mol $^{-1}$.L.s $^{-1}$) [118].



Sachant que la constante de vitesse d’oxydation de la plupart des substrats organiques par le radical hydroxyle est de l’ordre de 10^7 - 10^{10} mol $^{-1}$.l .s $^{-1}$, à des pH inférieurs à 2, les protons pourraient inhiber la dégradation de ces substrats par la consommation de ces radicaux

(réaction III-14). En outre, ces milieux très acides inhibent la complexation du fer ferrique, en déplaçant l'équilibre vers le fer ferrique libre dans la solution :



Par conséquent, en milieu très acide, la régénération du fer ferreux devient problématique. Aussi est-il généralement établi que le pH optimum de la réaction de Fenton se situe aux alentours de 2,5-3,5 [114,119-121]. Les expériences menées, confirment ces prédictions théoriques et ont donc montré à ce pH, une dégradation conséquente des d'intermédiaires formés en cours de réaction (en sachant que celle du parent produit est satisfaisante). La dégradation optimale est donc obtenue à pH=3. Pour nos conditions opératoires on note que pour pH égale à 4 on observe une dégradation lente du parent produit et ses intermédiaires [114, 122-123].

-Pour un pH > 4 le peroxyde d'hydrogène devient instable et se décompose en O₂ et H₂O. Ce qui entraîne une diminution de ces capacités d'oxydation. De même, il est connu que le potentiel d'oxydation du radical HO[•] diminue avec l'augmentation du pH

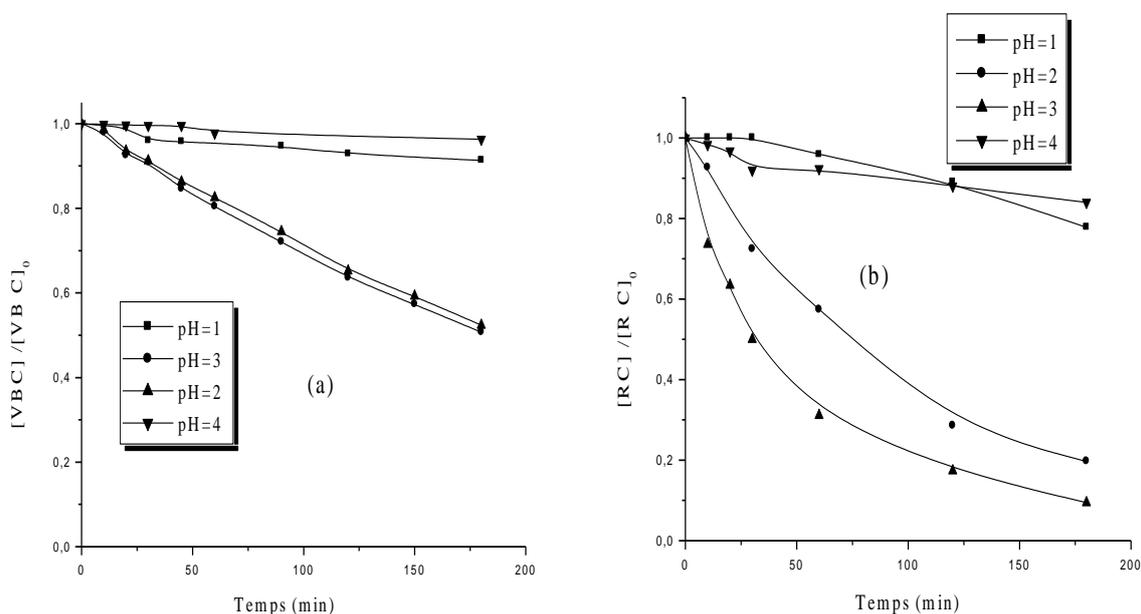


Figure III-23. Influence du pH sur la décoloration du VBC et RC par le système Fenton [VBC]=[RC]=6 x 10⁻⁵ M. [Fe²⁺]=10⁻⁴ M. [H₂O₂]=3 x 10⁻³ M. (a) ; Vert de bromocrésol (b) ; Rouge de crésol. ≤

III.6.1.3. influence du rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ sur la décoloration du VBC et du RC

Une oxydation optimale du substrat peut être obtenue si la consommation des radicaux hydroxyles se produit par les réactifs eux-mêmes, c'est-à-dire par le peroxyde d'hydrogène et par l'ion ferreux,. Ceci implique que, ni le peroxyde d'hydrogène, ni l'ion ferreux ne doivent être surdosés afin que la quantité maximale de ces radicaux soit disponible pour oxyder les polluants organiques. D'autre part, le rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ doit être optimisé. En effet, en présence d'un excès d'ions Fe^{2+} par rapport au peroxyde d'hydrogène, il peut y avoir un arrêt rapide des réactions et de plus, le fer(III) généré en excès peut s'hydrolyser et former des précipités si le pH n'est pas contrôlé. Par contre, en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport aux ions ferreux, l'oxydation chimique est favorisée en raison de la régénération possible du fer ferreux.[118] Compte tenu de ces données, la décoloration des deux colorants (VBC et RC) a été suivie pour une concentration fixe en Fe (II) de 10^{-4} mol. L⁻¹ et des concentrations variables en H₂O₂ à pH=3 ; 10^{-4} mol. L⁻¹ à 3×10^{-3} mol. L⁻¹ pour le VBC et 5×10^{-5} mol. L⁻¹ à 5×10^{-3} mol. L⁻¹ pour le RC. (Figure III.24a et b).

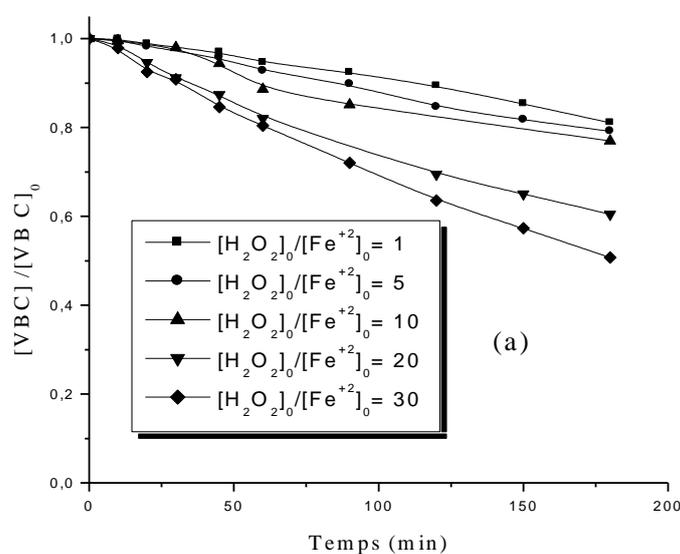


Figure III -24a : Influence du rapport sur la décoloration du VBC par le système Fenton.

$$[VBC]= 6 \times 10^{-5} \text{ M. } [Fe^{2+}]= 10^{-4} \text{ M. } [H_2O_2]=3 \times 10^{-3} \text{ M, pH=3.}$$

La vitesse de décoloration du VBC, pour un rapport égal 30 est meilleure que celle obtenue par rapport aux autres. Ce fait est toujours attribué à la participation importante des radicaux OH[•] (Figure III -24a).

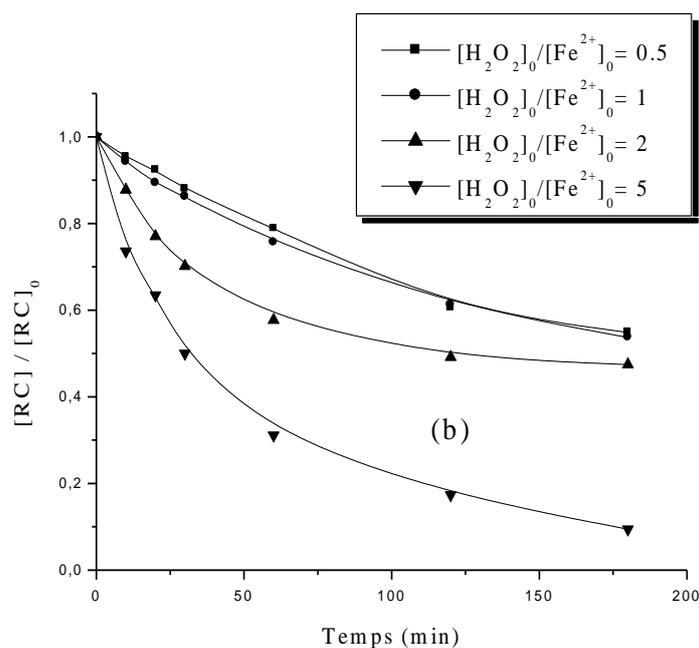


Figure III -24b : Influence du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ sur la décoloration du RC par le système Fenton $[RC]= 6 \times 10^{-5}$ M. $[Fe^{2+}]= 10^{-4}$ M. $[H_2O_2]=5 \times 10^{-4}$ M, $pH=3$.

Concernant le RC, la vitesse de décoloration augmente également en fonction du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$. En effet, la décoloration est presque complète en 180 minutes, temps qui correspond à une décoloration de 91% pour une valeur du rapport égale à 5. On note dans ce cas que la vitesse d'oxydation de RC par le réactif de Fenton est très rapide. Cela est dû à la rapidité de décomposition du H_2O_2 et toujours à la forte réactivité des radicaux hydroxyles

III.6.2.Procédé photo-Fenton $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$

Le couplage de la réaction de Fenton avec le rayonnement ultraviolet, processus appelé « procédé photo-Fenton » ou « photocatalyse homogène » a été étudié ces dernières années afin d'augmenter l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation de la matière organique, en l'occurrence, les colorants textiles puisque le milieu est maintenu à $pH=3$ [124,128].

La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyles produits *in situ* simultanément par photolyse de Fe^{3+} et la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante de ce système avec la génération des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires qui accélèrent la vitesse de dégradation de cette matière organique. L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ présent dans la solution mais aussi du pH de la solution [126].

III.6.2.1. Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sur le procédé Photo-Fenton

Le rapport des concentrations $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ est un paramètre important du procédé photo-Fenton. Pour élucider l'effet de ce rapport et déterminer sa valeur optimale, l'efficacité du procédé à détruire les deux colorants (VBC et RC) en solution aqueuse a été étudiée pour différents rapports. Tous les autres paramètres (pH, température, etc...) ont été maintenus constants pendant les différentes expériences.

Pour étudier l'efficacité du procédé $Fe^{+2}/H_2O_2/UV(254\text{ nm})$ à dégrader les deux colorants (VBC et RC), nous avons irradié à 254 nm la solution du VBC ou RC à $6 \times 10^{-5}M$, à $pH=3$, en présence de Fe^{+2} ($10^{-4}M$) et à des concentrations variables en H_2O_2 (en conservant les mêmes rapports utilisés dans le procédé Fenton). La **Figure III -25a et b** représente l'influence du rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ sur la photoxydation des deux substrats à 254 nm. La disparition totale est obtenue au bout de 80 minutes pour le VBC et au bout de 40 minutes pour le RC.

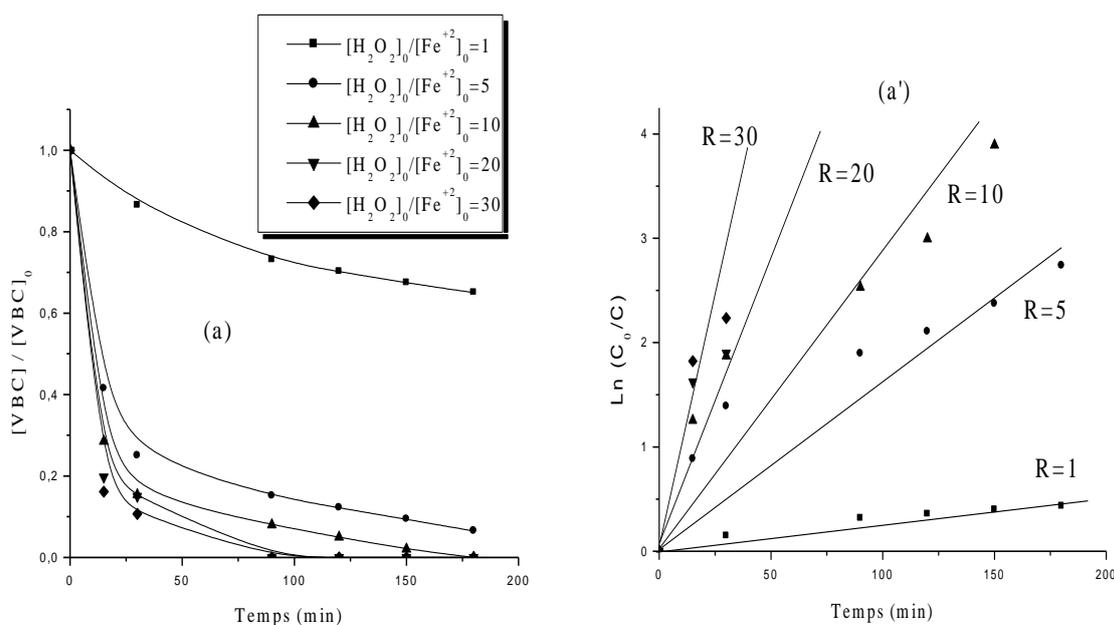


Figure. III -25 (a) : Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la décoloration du VBC par le réactif de Photo-Fenton, $[VBC]_0=6 \times 10^{-5} M$, $[Fe^{2+}]=10^{-4} M$, $pH=3$, $\lambda_{in}=254\text{ nm}$. (a') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre).

Par ailleurs l'évolution cinétique de la dégradation de ces deux colorants suit une loi cinétique apparente du premier ordre .Elle permet de déduire graphiquement les valeurs des paramètres

importants tels que : le rendement d'élimination $t_{1/2}$, k_{app} ainsi que les divers coefficient de corrélation R^2 (Tableau III-8)

Tableau III-8:: Photoxydation du VBC par le système $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$: Effet de $R=[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction

$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	Pourcentage de dégradation %	$t_{50\%}(\text{min})$	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
1	27,5	5,5	0,96653	$2,24 \cdot 10^{-3}$
5	85,7	11,9	0,93419	$1,27 \cdot 10^{-2}$
10	92,3	9,1	0,94528	$2,14 \cdot 10^{-2}$
20	98,4	4,8	0,94416	$4,53 \cdot 10^{-2}$
30	99,9	3,8	0,94482	$5,2 \cdot 10^{-2}$

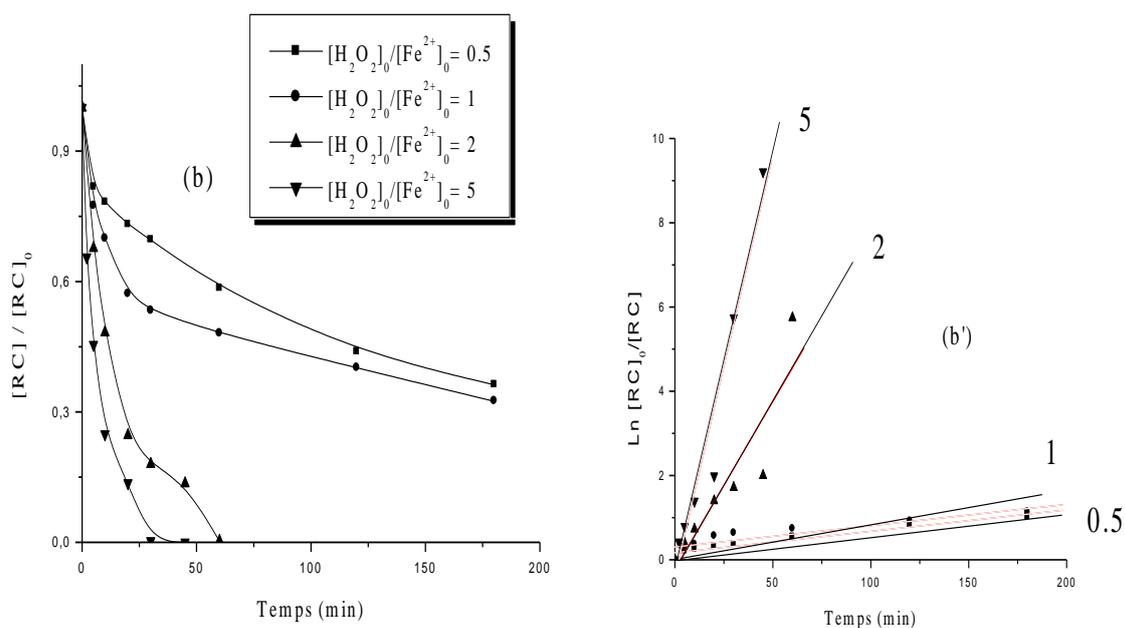


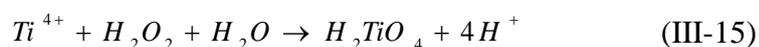
Figure. III -25 (b) : Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la décoloration du RC par le réactif de Photo-Fenton, $[RC]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}=3$, $\lambda_{in}=254 \text{ nm}$. (b') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre).

Tableau.III.9:Photoxydation du RC par le système Photo-Fenton: Effet du R= $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation ,des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction

$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	Pourcentage de dégradation %	$t_{50\%}(\text{min})$	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente $k (\text{min}^{-1})$
0,5	35	95.2	0,97228	$5,06 \cdot 10^{-3}$
1	49,1	45.8	0,98999	$5,08 \cdot 10^{-3}$
2	86,7	9,3	0,97513	$7,95 \cdot 10^{-2}$
5	99,8	4,3	0,97543	$2,01 \cdot 10^{-1}$

III.6.2.2.Dosage de peroxyde d'hydrogène au cours de la dégradation par le système Photo-Fenton

D'après Eisenberg [129], le peroxyde d'hydrogène peut être dosé par la méthode colorimétrique au titane. Il se produit par réaction entre H_2O_2 et les ions Ti^{4+} un complexe jaune en milieu acide ; l'acide pertitanique (réaction III.15). Dans cette technique, ce complexe est obtenu par réaction entre le peroxyde d'hydrogène de la solution à titrer et les ions Ti^{4+} issus du tétrachlorotitane ($TiCl_4$) :



Le $TiCl_4$ réagit sélectivement avec le H_2O_2 pour former le complexe acide pertitanique en milieu acide. L'absorbance de la solution obtenue est mesurée à 410 nm, soit une dizaine de minutes après la réaction. Cette valeur constitue la longueur d'onde maximale d'absorption du complexe H_2TiO_4 . La mesure a été effectuée dans une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique. Par cette technique, nous avons dosé le peroxyde d'hydrogène au cours de la décoloration du VBC et du RC par le système Photo-Fenton

➤ Vert de bromocrésol

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de décomposition de peroxyde d'hydrogène est très rapide où le rendement d'élimination est de l'ordre de 91% dans les 10 premières minutes, puis devient un peu lente. Nous avons observé une consommation quasi totale du peroxyde d'hydrogène au bout de 100 minutes et que la décoloration complète du VBC est obtenu au bout de 90 minutes. Cette différence de temps est expliquée par l'excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au fer ferreux. En effet, en présence de cet excès, la totalité du fer ferreux est rapidement oxydée et par suite la décomposition de H_2O_2 par le fer

ferrique Fe^{3+} (lui même produit) peut avoir lieu, ce qui va contribuer à la régénération partielle du fer ferreux dans le milieu. Cette réaction est donc plus lente ($k = 0,01 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) que la réaction de Fenton ($k = 55-76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) [145,130]. En apparence, la cinétique de décomposition de H_2O_2 dans un tel système se déroule en deux phases : une phase rapide correspondant au système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, puis une phase beaucoup plus lente terminant le processus et liée au système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

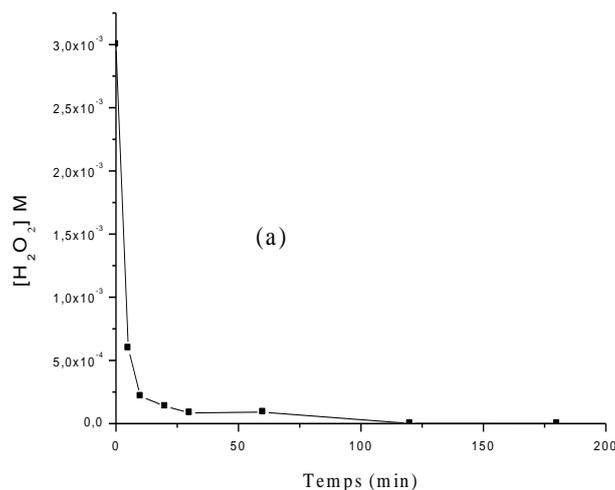


Figure. III -26a. Dosage de peroxyde d'hydrogène au cours de la décoloration du Vert de bromocrésol par le système Photo-Fenton, $[\text{VBC}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$ et $\lambda_{\text{in}} = 254 \text{ nm}$.

➤ Rouge de Crésol

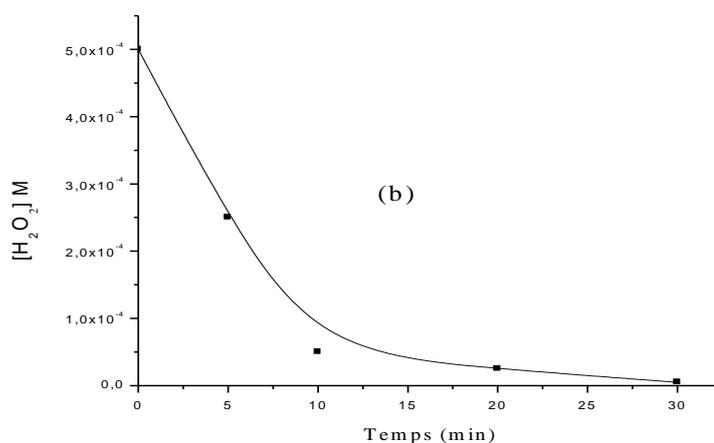


Figure. III -26b. Dosage de peroxyde d'hydrogène au cours de la décoloration du Rouge de Crésol par le système Photo-Fenton, $[\text{RC}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$ et $\lambda_{\text{in}} = 254 \text{ nm}$.

Pour le RC, nous observons à partir de la **Figure. III -26b** la même évolution se rapportant à la décomposition de peroxyde d'hydrogène sauf que celle-ci est un peu plus lente comparativement à la précédente. En effet, le rendement d'élimination est de l'ordre de 85% pour les 10 premières minutes et que la consommation de H_2O_2 est totale au bout de 30 minutes, temps qui correspond également à la disparition du RC. Ce qui montre que H_2O_2 n'est pas en excès dans ce cas. Cependant, on peut conclure que la cinétique de décomposition de H_2O_2 se déroule également en deux phases : une phase rapide correspondant au système Fe^{2+}/H_2O_2 , puis une phase beaucoup plus lente terminant également le processus et liée au système Fe^{3+}/H_2O_2 .

III.6.2.3. Dosage du Fe (II) au cours de la décoloration du VBC et du RC par le système Photo-Fenton

Le dosage de Fer ferreux par la méthode colorimétrique à l'orthophénanthroline dans la solution 10^{-4} mol. L^{-1} de fer (II), illustre parfaitement la disparition de ces espèces. (**Figure III-27.a et b**).

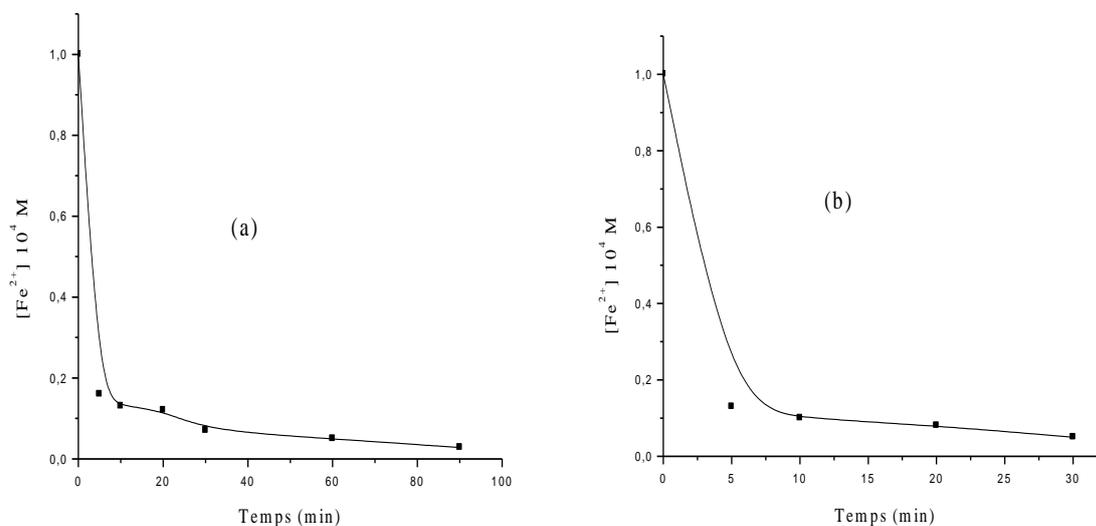


Figure. III -27. Dosage de Fer ferreux au cours de la décoloration du VBC et RC par le système Photo-Fenton, $[VBC]_0=[RC]_0=6 \times 10^{-5}$ M, $pH=3$, $\lambda_{in}=254$ nm. (a) ; Vert de Bromocrésol (b) ; Rouge de crésol.

L'examen de la **Figure III -27a et b** nous indique que la consommation de Fer ferreux est de plus en plus rapide à mesure que le temps de réaction augmente. Il s'ensuit donc que la variation de la concentration en fer ferreux a été significative. En conséquence, on peut

prévoir que la cinétique d'oxydation des deux colorants par le procédé Photo-Fenton sera très rapide. Ce qui serait probablement dû à la rapidité du processus de production des radicaux hydroxyle dans le milieu réactionnel.

III.6.2.4. Influence de l'oxygène

En toute rigueur, il faudrait aussi tenir compte de la présence de l'oxygène moléculaire dissous. En effet, la présence d'oxygène dissous conduit à la formation des radicaux peroxydes organiques ROO[•], qui peuvent ensuite modifier de façon importante les vitesses d'oxydation des composés organiques et les vitesses de décomposition de H₂O₂. Ainsi, Gallard (1998) a pu montrer que les cinétiques d'oxydation du diuron et de l'isoproturon étaient plus faibles en présence d'oxygène dissous. A l'inverse, et dans certaines conditions (concentrations en réactifs H₂O₂, Fe(II) importantes et concentration initiale en substrat organique faible), la concentration en oxygène n'a aucune influence sur la cinétique d'oxydation de l'atrazine ni sur celle de décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Cependant, l'étude du mécanisme réactionnel a montré que certaines réactions, notamment celles mettant en jeu les radicaux HO₂[•] et O₂^{•-}, produisent de l'oxygène moléculaire avec des constantes de vitesse non négligeables (entre 10⁵ et 10¹⁰ mol⁻¹.L. s⁻¹).

En milieu aérobie, la réaction entre le Fe²⁺ et l'oxygène donne des radicaux hydroperoxyde et superoxyde (HO₂[•] et O₂^{•-}) qui peuvent réagir avec le Fe²⁺ également pour régénérer du peroxyde d'hydrogène (réactions III-16 - III-20).



La photo-oxydation du VBC et du RC en milieu oxygéné et désoxygéné dans le système H₂O₂/Fe²⁺/UV a été suivie à pH 3 en fonction du temps et pour des concentrations données en réactifs. Les **Figure III-28a et b.** présentent les vitesses de décoloration des deux colorants (VBC et RC) dans le système Photo-Fenton.

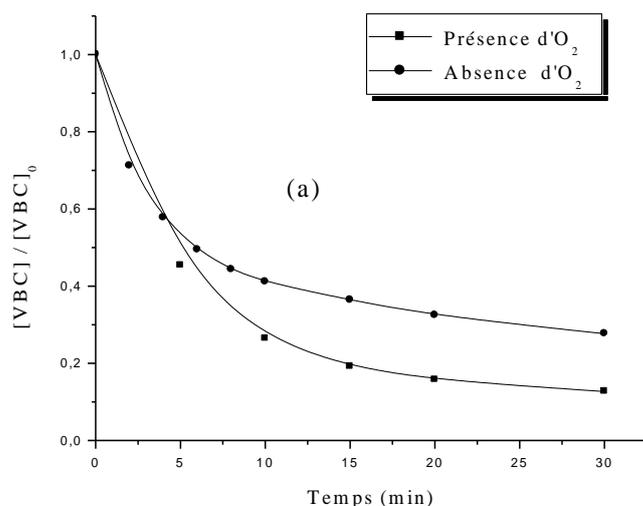


Figure. III -28a. Influence de l'oxygène sur la décoloration du VBC par le système Photo-

Fenton, $[VBC]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2]=3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$ et $\lambda_{in}=254 \text{ nm}$.

Pour une concentration en VBC de $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ et une concentration en H_2O_2 de 10^{-2} M , l'oxygène n'a pas d'influence sur la vitesse de photo-oxydation du Vert de bromocrésol pour les 5 premières minutes. Ceci est expliqué par la faible concentration en substrat organique comparativement à celle en réactifs, en H_2O_2 et en $Fe(II)$ qui est d'ailleurs plus importante. Le pourcentage de décoloration du VBC au bout de 30 minute est de l'ordre de 73,3% en absence d'oxygène et 87,3% en sa présence

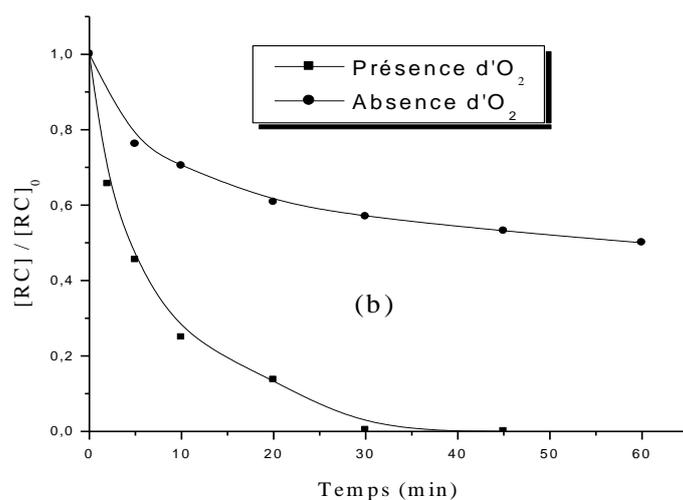


Figure. III -28b. Influence de l'oxygène sur la décoloration du RC par le système Photo-

Fenton, $[RC]_0=6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2]=5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$ et $\lambda_{in}=254 \text{ nm}$.

Concernant le RC et pour une concentration de 6×10^{-5} M et une concentration en H_2O_2 de 5×10^{-4} M, l'oxygène influence la vitesse de décoloration de Rouge de Crésol où la photo-oxydation est en revanche plus importante en présence d'oxygène qu'en son absence. Ceci est dû à la formation de radicaux peroxydes organiques ROO^\bullet , qui peuvent ensuite modifier de façon importante les vitesses d'oxydation de Rouge de Crésol et donc son rendement d'élimination.

III.6.2.5. Influence de l'ajout de cuivre

L'effet de l'ajout du cuivre sur le procédé photo-Fenton a été rapporté par la littérature. Ainsi, dans le cas du Vert de malachite, les résultats obtenus ont montré que le cuivre n'a pas eu d'influence sur la dégradation de ce colorant. Certains auteurs ont également remarqué que en présence du cuivre il y a ralentissement de la vitesse d'oxydation de l'atrazine [131-134]. Pour évaluer cet effet de synergie de cuivre sur le procédé Photo-Fenton, la décoloration du VBC a pH 3, a été suivie pour une concentration initiale en Fe (II) de 10^{-4} mol. L^{-1} , une concentration initiale en H_2O_2 de 3×10^{-3} mol. L^{-1} et une concentration en cuivre de 10^{-4} M pour le VBC. La **Figure III-29** représente les pourcentages de décoloration du Vert de Bromocrésol par le système Photo-Fenton en présence et en absence de cuivre.

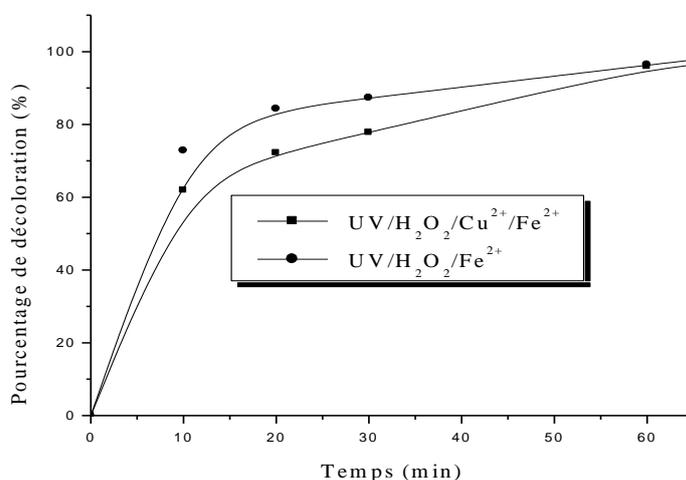


Figure. III -29. Influence de l'effet de l'ajout de cuivre sur la décoloration du VBC par le système Photo-Fenton, $[\text{VBC}]_0 = 6 \times 10^{-5}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$ M, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-4}$ M, pH=3 et $\lambda_{\text{in}} = 254$ nm.

Les résultats obtenus montrent que le cuivre n'a pas d'influence appréciable sur la décoloration du Vert de bromocrésol et sont identique à ceux cités précédemment par la littérature.

III.6.2.6.Effet de l'énergie solaire

Sagawe et al. [135] ont montré que l'énergie solaire augmente considérablement le rendement du système UV/H₂O₂/Fe²⁺. Elle joue un rôle de source photonique mais aussi de vecteur de chaleur. De nombreux travaux ont montré le rôle de la température dans l'augmentation de l'activité de ce procédé en agissant de manière positive sur la cinétique des réactions [135-137]. Ainsi, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Il a donc pu être montré qu'une température de +4°C inhibait la minéralisation du benzopyrène [138]. Celle-ci devient possible partiellement à +24°C. Par contre, l'augmentation de la température (i.e. +40°C et +68°C) diminue le pourcentage de benzopyrène minéralisé, en accord avec le fait que les réactions de minéralisation sont exothermiques. Aussi, une température proche de l'ambiante, semble être la plus appropriée, Pour montrer l'efficacité de procédé photo-Fenton solaire, nous avons effectué une irradiation d'une solution contenant une concentration en VBC ou en RC à 6 x 10⁻⁵M et en conservant le meilleur rapport (R=5 pour le RC et R=30 pour le VBC). La température et le flux photonique du jour mesurés sont de l'ordre de :t=33°C et I₀=1,732 mW/ cm² à 365 nm.

La Figure III-30a et b présente les taux de décoloration du VBC et du RC par le système photo-Fenton en lumière solaire

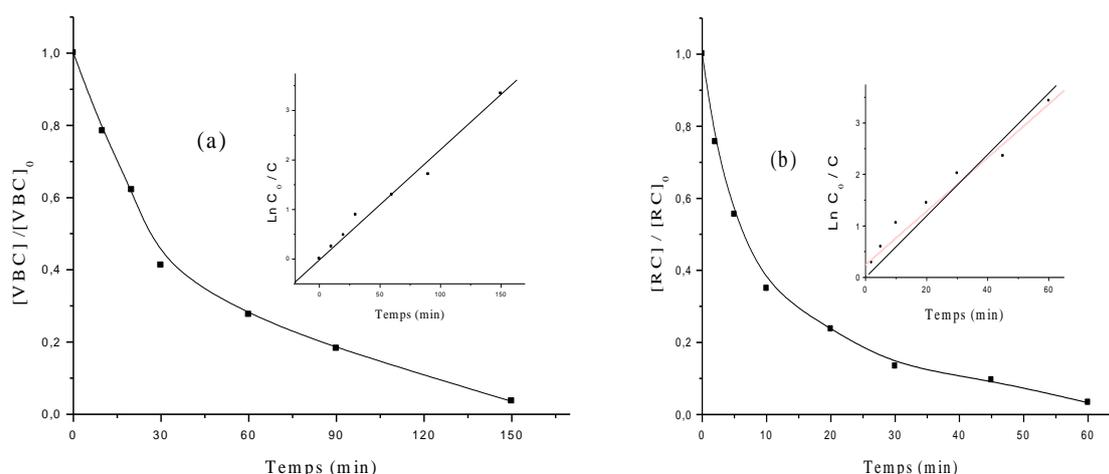


Figure III-30. Influence de l'énergie solaire sur la décoloration du VBC et RC par le système Photo-Fenton, [RC]₀ = [VBC]₀ = 6 x 10⁻⁵ M, [H₂O₂]_{VBC} = 3 x 10⁻³ M, [H₂O₂]_{RC} = 5 x 10⁻⁴ M

$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$ M et $\text{pH} = 3$. **En insertion** : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre), (a) ; Vert de bromocrésol (b); Rouge de crésol.

On observe une dégradation rapide du RC avec un taux de dégradation de 98 % en 60 minutes et assez rapide du VBC avec un taux de décoloration de 98% au bout de 180 minutes. De plus, ce processus est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1 (**Figure III-30 en insertion**). Ceci prouve l'efficacité du système photo-Fenton solaire. Ce fait pourrait être attribué au large spectre solaire et à la participation des radicaux OH^{\bullet} émanant de la photo-réduction du Fer (Tableau.III-10).

Tableau III-10: Photoxydation du VBC et du RC par le système Photo-Fenton solaire – Calcul des constantes cinétiques apparentes, des coefficients de corrélation et les taux de décoloration des deux colorants.

Colorants	Taux % (60 min)	k (min^{-1})	R^2
VBC	70,2	$1,67 \cdot 10^{-2}$	0,9883
RC	98,5	$2,74 \cdot 10^{-1}$	0,98536

Conclusion

Les travaux menés sur l'oxydation du VBC et du RC ont montré une bonne efficacité de leur processus de dégradation par les procédés Fenton et photo-Fenton que ce soit en lumière artificielle ou solaire. Cependant, afin d'éviter des réactions gênantes nous avons choisi de fixer quelques conditions comme:

-une optimisation du pH entre 2,5 et 3,5. La valeur 3 a été la plus convenable.

-un choix du meilleur rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$. Celui a été de 30 pour le VBC et 5 pour le RC

III.7. Dégradation du VBC et du RC par les systèmes like-Fenton et photo-like-Fenton

Le Fer (III) en solution aqueuse est utilisé en tant que photoinducteur dans le but de dégrader différents substrats organiques. La coexistence de différents complexes en milieu aqueux rend les études photochimiques très compliquées.

Lors de la dissolution de sels ferriques, la formation de différents complexes va dépendre de plusieurs paramètres principaux tels que : le pH, la concentration initiale, le temps (vieillessement de la solution) et la température.

Toutes les espèces solubles de Fer (III) subissent un processus de photooxydoréduction sous irradiation lumineuse, mais l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est l'entité la plus active photochimiquement en terme de production de radicaux hydroxyle responsables de la dégradation de la matière organique [139]. Malheureusement cette espèce évolue au cours du temps donnant lieu à d'autres espèces moins réactives que l'espèce initiale ; donc l'efficacité de la réaction de production des radicaux hydroxyle sous irradiation dépend de la nature des espèces de Fer (III) présentes en solution. Il est cependant essentiel de connaître la spéciation des solutions de Fer (III) afin de mieux connaître le comportement photochimique.

III.7.1. Propriétés spectrales

Dans nos conditions de pH, nous avons travaillé avec une solution de $\text{Fe}(\text{III})$ 10^{-4} M obtenue par dilution de la solution mère à 2×10^{-3} M fraîchement préparée à température ambiante et avoisinant 20°C . Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de $\text{Fe}(\text{III})$ 10^{-4} M (pH=3,2), enregistré à $t=2$ min après dilution de la solution mère 10^{-3} M, présente une bande centrée à 297 nm correspondant au complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ présent dans nos conditions (**Figure III-31**).

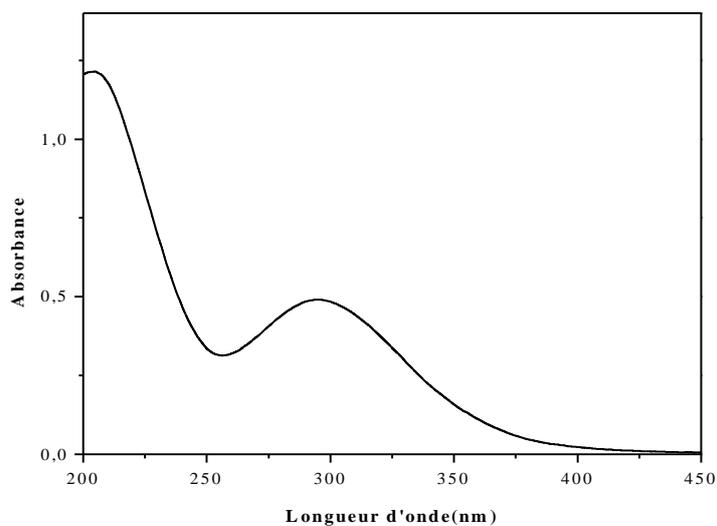


Figure III-31. Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Fe(III) 10^{-4} M préparée à partir d'une solution fraîche de Fe(III) 10^{-3} M

L'influence du pH sur le spectre UV-Visible de la même solution révèle des changements très importants qui traduisent une modification des espèces dans la solution étudiée (**Figure III-32**).

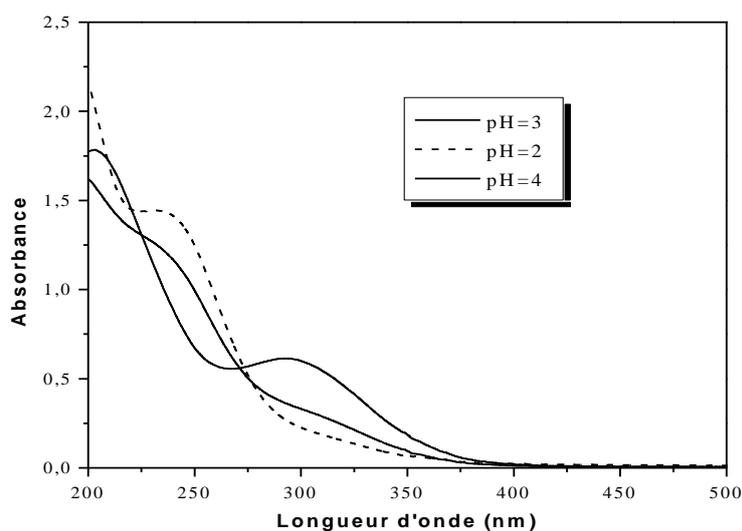


Figure III-32. Spectre UV-Visible d'une solution de Fe(III) 10^{-4} M, pH= 2, pH =4 et pH=3.

III.7.2. Evolution thermique des solutions de Fe(III)

Selon les données bibliographiques, l'évolution thermique est définie comme un processus de vieillissement de la solution de Fe(III) à l'abri de la lumière (préférentiellement dans le noir) et à une température ambiante. Elle s'illustre par une disparition des complexes monomères de Fe(III) et à la formation d'agrégats solubles de cet élément.

La concentration en Fe(III) est donc un paramètre qui peut affecter la vitesse d'évolution des équilibres en solution.

Cette disparition a été prouvée par spectrophotométrie UV-Visible. En effet, comme on l'a vu dans la partie bibliographique, les différents complexes aqueux de Fe(III) possèdent des spectres d'absorption propres à chaque espèce. Au fur et à mesure que la solution vieillit nous constatons un accroissement de la densité optique de part et d'autre de la bande centrée à 297nm, caractéristique des espèces monomères ce qui conduit donc à leur transformation (Figure III-33)[140].

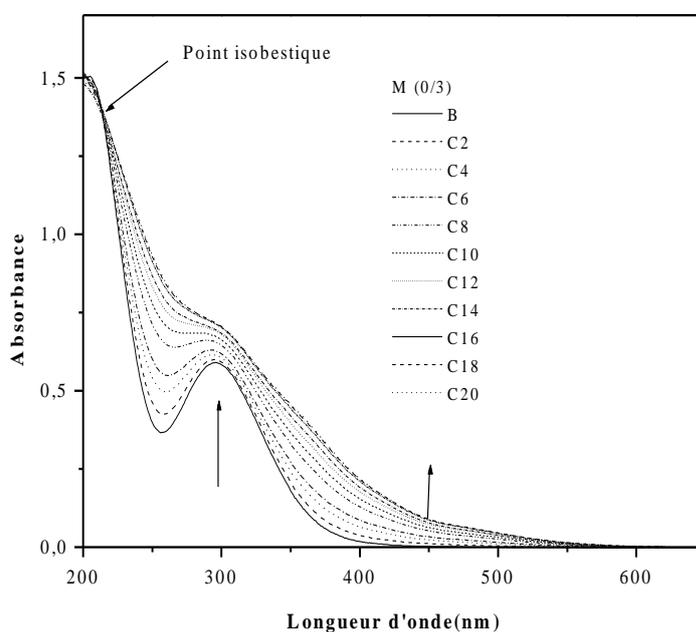


Figure III-33. Evolution thermique du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Fe(III) 10⁻⁴ M, 90% de monomères.

III.7.3. Evolution thermique des mélanges Fe(III)-colorant (VBC ou RC)

Après l'étude préliminaire présentée sur les solutions de fer(III), nous avons examiné le comportement du mélange VBC/Fer(III) et RC/Fer(III). Nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution fraîche du mélange VBC/ Fe (III) ou RC /Fe (III) avec : $[VBC]=[RC]=6 \times 10^{-5}M$, $[Fe(III)]=10^{-4}M$ avec 80 % de complexes monomères maintenues à l'obscurité et à différents temps de vieillissement.

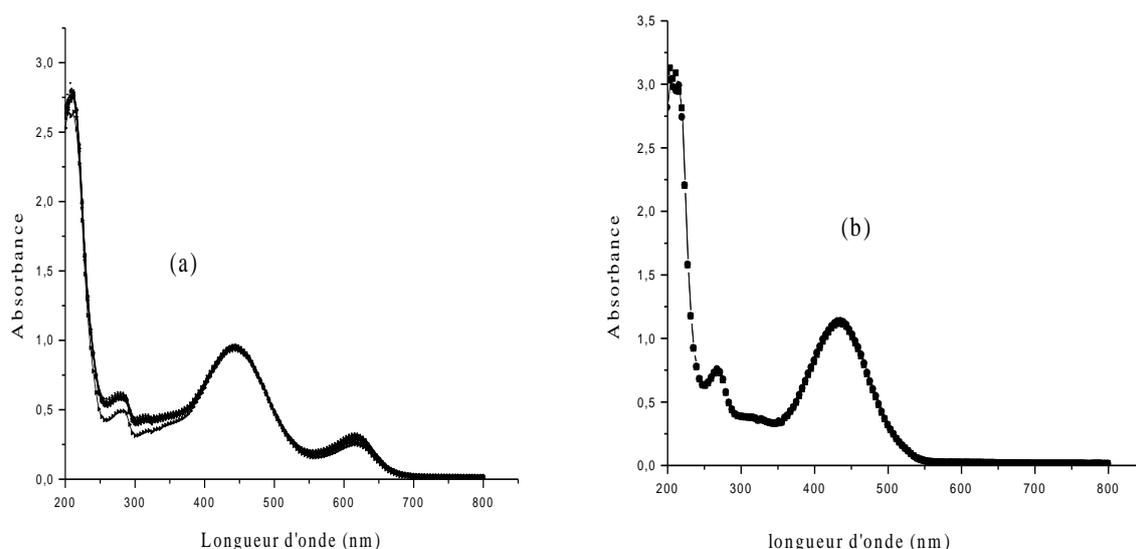


Figure III-34. Evolution thermique du spectre UV-Visible du mélange VBC/ Fe(III) et RC/Fe(III) ($6 \times 10^{-5}M$; $[Fe(III)]=10^{-4}M$, pH = 3,2). (a) ; Vert de Bromocrésol (b) ; Rouge de crésol.

La **Figure III-34a et b** montre que les spectres d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse contenant du VBC ou du RC ($6 \times 10^{-5}M$) et du fer ferrique ($10^{-4}M$) à pH=3 est semblable à celui du VBC ou RC seul et au même pH. Dans ces conditions, on constate qu'il ne s'est pas produit de réaction de complexation entre le Fe(III) et le colorant (VBC ou RC), Ce qui indique que la structure des deux colorants est complètement conservée.

III.7.4.Procédé like-Fenton Fe (III)/H₂O₂

Le procédé Fe (III)/H₂O₂ est appelé like-Fenton, est largement utilisé dans la décomposition des polluants .Il est basé sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferriques à pH acide pour produire les radicaux OH[•] selon le mécanisme suivant :



Ce procédé est bien moins efficace que le procédé de Fenton. Cependant, sa combinaison avec les rayonnements UV donne des taux de dégradation très importants.

III.7.4.1. Influence du pH

Comme nous l'avons signalé, le pH joue un rôle essentiel dans la spéciation du Fer en solution aqueuse. Il nous est donc apparu, comme une étape préalable et essentielle pour la suite du travail, d'étudier l'influence de ce paramètre sur le comportement thermique de ce système afin de mieux comprendre son comportement photochimique.

Nous avons suivi l'évolution des solutions contenant une concentration fixe du $[Fe(III)]=10^{-4}M$ et de $[H_2O_2]=3 \times 10^{-3}M$ pour VBC et $5 \times 10^{-4}M$ pour RC à différents pH soit 1 ; 3 et 5 en ajustant le milieu aux valeurs désirées avec NaOH (0,1M) ou HCl (0,1M).

Il apparaît à travers les courbes représentées dans la **Figure III-35a et b**, que la vitesse de disparition du VBC et du RC dans ce processus dépend du pH. En effet, au pH du mélange (pH=3), on note une élimination très rapide pour le RC (87%) et moins rapide pour VBC (38 %) au bout d'un temps de réaction de 180 minutes. Cependant, à pH=1, où l'espèce monomère $Fe(OH)^{2+}$ est minoritaire, la disparition de VBC et RC a atteint un taux d'élimination moins rapide que précédemment (31% pour le VBC et 33% pour le RC)

Par ailleurs en augmentant le pH > 5, nous avons constaté une formation rapide de floccs. Dans ces conditions, nous n'avons pas pu mener une étude spectroscopique UV-Visible car la solution obtenue n'était pas homogène étant donné que la formation du précipité gêne fortement la mesure.

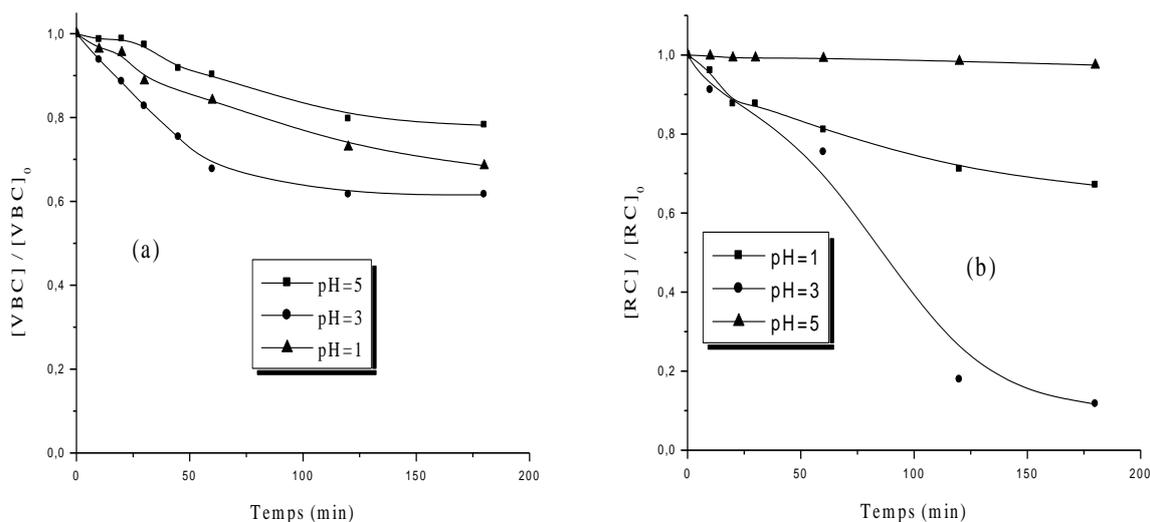
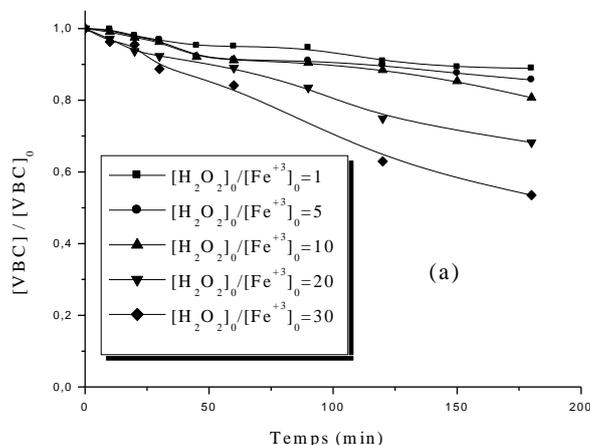


Figure III.35 : Influence du pH sur la décoloration du VBC et du RC par le système like-Fenton $[VBC] = [RC] = 6 \times 10^{-5}$ M. $[Fe^{2+}] = 10^{-4}$ M. $[H_2O_2]_{VBC} = 3 \times 10^{-3}$ M, $[H_2O_2]_{RC} = 5 \times 10^{-4}$ M. (a) ; Vert de Bromocrésol (b) ; Rouge de crésol.

III.7.4.2. Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ sur la décoloration du VBC et du RC par le système like-Fenton

Afin de déterminer le meilleur rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$ de décoloration d'une solution en VBC ou de RC à pH acide, nous avons préparé des mélanges contenant une concentration fixe pour les deux colorants (6×10^{-5} M), Une dose en Fer (III) (10^{-4} M) et des concentrations variables en H_2O_2 de façon à avoir les rapports suivants :0.5 ,1, 2 et 5 pour le RC et 1,5,10,20 et 30 pour le VBC.



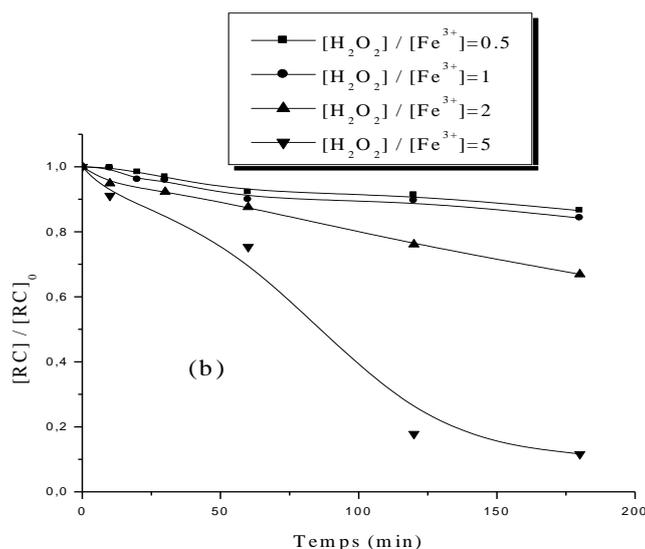


Figure III-36. Influence du rapport sur la décoloration du VBC et du RC par le système like-Fenton $[VBC] = [RC] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$. $[Fe^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$. (a) ; Vert de Bromocrésol (b) ; Rouge de crésol.

L'examen de la **Figure III-36a et b**, nous a indiqué que la décoloration du VBC et du RC a d'abord, été lente dans les 60 premières minutes de la réaction, pour devenir plus rapide à mesure que le temps de réaction augmente, soit entre 60 et 180 minutes pour les différents rapports. Nous avons remarqué d'une part que la vitesse d'oxydation du VBC est lente et donc caractérisée par une diminution pratiquement faible en VBC (38%) et d'autre part que la vitesse d'oxydation du RC est plus rapide et caractérisée par une diminution sensible de son taux de dégradation (87%).

III.7.5.Procédé photo-like-Fenton UV/Fe (III)/H₂O₂

III.7.5.1.Influence du rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{3+}]_0$

L'association du rayonnement UV (254nm) au processus like-Fenton dans la dégradation du VBC ou du RC, pour la même concentration en colorant et pour les mêmes rapports $[H_2O_2]_0 / [Fe^{3+}]_0$ à pH acide, a conduit à une meilleure efficacité de ce processus. Les résultats issus lors des expériences conduites dans les mêmes conditions expérimentales et représentés en **Figure III-37 et III-38** ont permis de montrer que:

- la présence de H₂O₂ augmente la vitesse de décoloration du VBC et du RC.
- l'efficacité du procédé Fe(III)/H₂O₂/UV vis-à-vis de notre substrat augmente en même temps que la concentration en H₂O₂.

Cependant il convient de mentionner que pour la plus faible dose en H_2O_2 , l'allure de la courbe se décompose en :

- Une première phase qui correspond à une rapide photodégradation de VBC et RC indiquant un début de production des radicaux HO^\bullet et s'accroît au fur et à mesure que le temps d'irradiation augmente jusqu'à 10 minutes pour le VBC et 30 minutes pour le RC.
- Une seconde phase due à la faible activation de H_2O_2 par Fe^{3+} et qui correspond à l'établissement du système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

La performance est donc liée à une production multiples des HO^\bullet par des réactions telles que :

- la photoréduction de Fe^{3+} à 254 nm (libération de OH^\bullet et production de Fe^{2+}).
- la photolyse de H_2O_2 à cette même longueur d'onde.
- la réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} qui en plus de la production des radicaux HO^\bullet , régénère le Fe^{3+} , assurant par la même occasion la production cyclique de ces entités très actives.
- **Vert de bromocrésol**

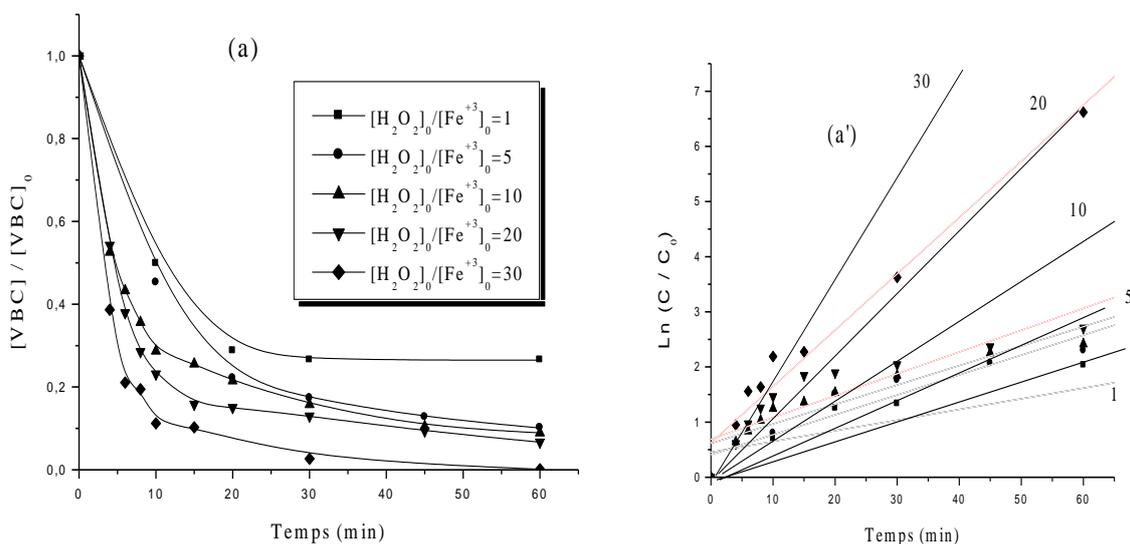


Figure III -37 ; Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la décoloration du VBC par le procédé photo-like-Fenton, $[\text{VBC}]_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$ et $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$. (a') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre).

Les mesures des paramètres à savoir les divers temps de demi-réactions ($t_{1/2}$) les rendements d'élimination et les constantes apparentes sont résumés dans le Tableau III-11.

Tableau III-11: Photoxydation du VBC par le système photo-like-Fenton: Effet du $R = [H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi-réaction

$[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$	Pourcentage de dégradation % 60 min	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
1	72,9	11,6	0,8971	$1,93 \cdot 10^{-2}$
5	89,4	9,5	0,93574	$3,52 \cdot 10^{-2}$
10	91,8	4,6	0,93054	$3,61 \cdot 10^{-2}$
20	93,4	4,1	0,92737	$3,95 \cdot 10^{-2}$
30	99,7	3,6	0,98483	$1,02 \cdot 10^{-1}$

➤ Rouge de Crésol

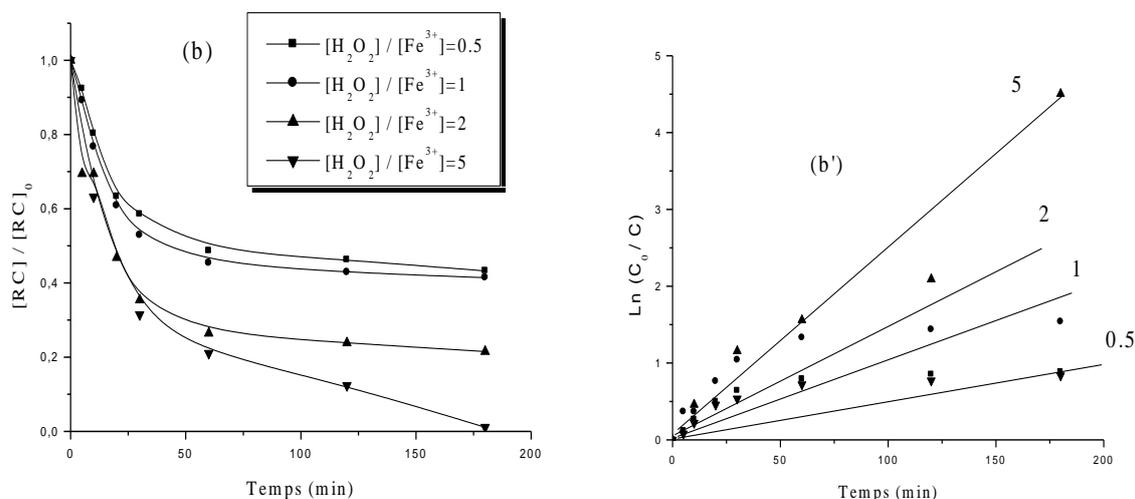


Figure III -38. Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la décoloration du RC par le procédé photo-like-Fenton, $[RC]_0=6 \times 10^{-5} M$, $[Fe^{3+}]=10^{-4} M$, $pH=3$ et $\lambda_{irr}=254 nm$. (b') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre).

Comme pour le VBC, les mesures des paramètres à savoir les divers temps de demi-réactions ($t_{1/2}$), les taux de dégradations et les constantes apparentes de vitesses sont également résumés dans le Tableau III-12.

Tableau III-12: Photoxydation du RC par le système Photo-like-Fenton: Effet du $R = [H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi-réaction

$[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$	Pourcentage de dégradation % 180 min	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
0.5	56,3	59,3	0,96059	$4,3 \cdot 10^{-3}$
1	59,3	39,4	0,98249	$7,44 \cdot 10^{-3}$
2	78,3	19,4	0,98802	$2,19 \cdot 10^{-2}$
5	99,8	17,7	0,97643	$7,17 \cdot 10^{-2}$

III.7.5.2. Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Il est évident que la longueur d'onde d'irradiation influe sur le procédé Photo-like-Fenton. Pour cela, nous avons effectué une étude comparative entre le photo-like-Fenton à 254nm et à 365nm.

Pour le Vert de bromocrésol La **Figure III-39** nous montre que le processus de dégradation du VBC par le procédé Photo-like-Fenton à 254 nm est un peu plus rapide que celui obtenue à 365 nm pour le même temps de réaction (60 minutes). Ceci est dû à la production supplémentaire des radicaux OH° obtenus par la photolyse de H_2O_2 à cette même longueur d'onde.

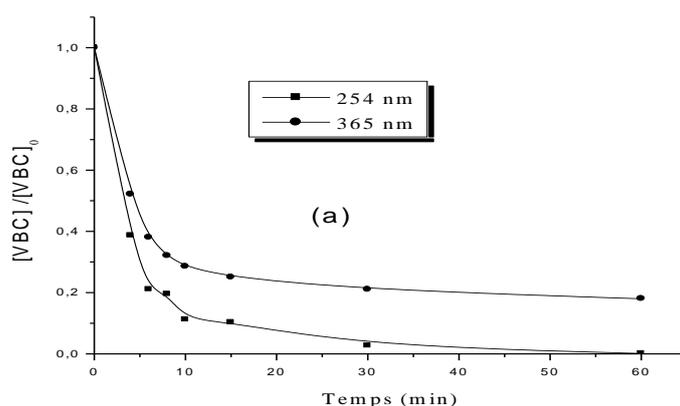


Figure III-39. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la décoloration du VBC par le procédé Photo-like-Fenton, $[VBC] = 6 \times 10^{-5} M$, $[Fe^{3+}] = 10^{-4} M$, $[H_2O_2] = 3 \times 10^{-3} M$ et $pH = 3$.

Pour le Rouge de Crésol Nous constatons que l'irradiation à 254 nm est plus efficace que celle à 365nm .Cela est due également à la production supplémentaire des radicaux OH[•] provenant de la photolyse de H₂O₂ qui absorbe à 254 nm. De plus, le nombre des radicaux OH[•] issus de la photolyse du peroxyde d'hydrogène est plus élevé que celui obtenu par la photoréduction des ions ferriques à 365 nm via l'espèce monomère Fe(OH)⁺. Donc, le procédé Photo-like-Fenton à 254nm est plus efficace pour la dégradation de Rouge de Crésol (Figure III-40).

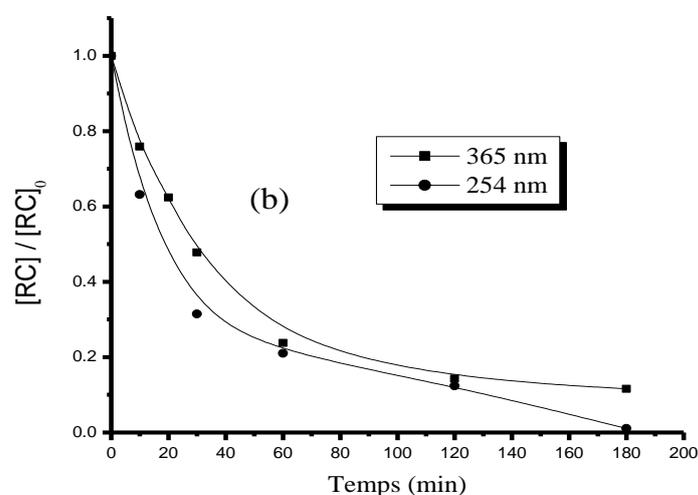


Figure III-40. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la décoloration du RC par le procédé Photo-like-Fenton, [RC]= 6×10^{-5} M, [Fe³⁺]= 10^{-4} M, [H₂O₂]= 5×10^{-4} M et pH=3.

Conclusion A travers les résultats obtenus, nous concluons que :

- La vitesse et le taux d'oxydation du VBC et RC par les procédés like-Fenton et Photo-like-Fenton dépendent du rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{3+}]_0$. Plus le rapport est élevé plus le taux d'abattement est grand.
- La disparition du VBC et du RC est plus rapide par le procédé H₂O₂/Fe⁺³/UV_{254 nm} que par le procédé H₂O₂/Fe⁺³.
- le procédé Photo-like-Fenton à 254 nm est plus efficace que celui à 365nm.

III.8. Décoloration du VBC et du RC par photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est apparue dans les années 1972, quand Fujishima et Honda ont rapporté la décomposition photocatalytique de l'eau sur des électrodes en TiO_2 . Ce dernier a été employé avec succès dans la dégradation d'une grande variété des contaminants, y compris les alcanes, les alcools, les acides carboxyliques, les alcènes, les phénols, les colorants, les hydrocarbures aromatiques, les alcanes, les alcènes halogénés, les agents tensioactifs et les pesticides [141-142]. Donc la décomposition photocatalytique des contaminants consiste à irradier un semi-conducteur naturellement ou artificiellement.

Parmi les catalyseurs les plus communément rencontrés sont : TiO_2 , ZnO et CdS . L'utilisation des semiconducteurs TiO_2 et de ZnO comme photocatalyseurs a été d'un grand intérêt vu leur rendement élevé, leur stabilité photochimique, leur inertie de point de vue chimique et biologique, leur nature non toxique et leur faible coût, particulièrement, quand la lumière du soleil est employée comme source d'irradiation. L'efficacité de la dégradation par photochimie est alors considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes [143-146].

III.8.1. Photocatalyse par l'oxyde de titane (TiO_2)

Parmi les divers photocatalyseurs, l'oxyde de titane TiO_2 est à l'heure actuelle le semi conducteur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa non toxicité et de sa stabilité. Il est utilisé dans la fabrication des peintures (55-60%), des plastiques (15- 20%) et des papiers (15%). Il est aussi employé dans la pigmentation d'encres d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles, de fibres synthétiques, de céramiques, de ciments blancs et de cosmétiques [147-149]. Il peut être aussi utilisé soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement, soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, plaques). Les propriétés et les applications exceptionnelles de TiO_2 dépendent de son état cristallin de phase, de sa dimension et de sa morphologie [150].

III.8.1.1. Adsorption sur le bioxyde de titane

En photocatalyse, le substrat organique diffuse d'abord vers la surface du semi conducteur sur laquelle il est adsorbé puis oxyde soit par les trous positifs soit par les radicaux OH^\bullet produits dans le milieu. Selon les données bibliographiques (vu au partie I paragraphe 3.3.2.1), l'oxydation par les OH^\bullet est la voie majoritaire dans la plupart des cas étudiés. Quatre cas sont alors possibles :

1-La réaction aura lieu entre deux substances adsorbées : polluant et radical

- 2- La réaction se produira entre un radical en solution et le polluant adsorbé
- 3- La réaction se produira entre un radical à la surface et le polluant
- 4- La réaction se produira entre deux espèces en solution : polluant et radical.

Au cours de l'adsorption sur TiO₂, d'autres entités efficaces peuvent également se produire et servir par la suite dans la photodégradation du polluant.

III.8.1.1.1. Etude du temps de contact

L'étude de l'adsorption des deux colorants sur le TiO₂ (PC500), le TiO₂ (PC100), le TiO₂ (PC50) et le TiO₂ (PC105), sous forme de poudre, implique de toute évidence, la détermination du temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à l'état de saturation du support par le substrat. La procédure expérimentale consiste à mettre en contact, une concentration de chaque colorant (6×10^{-5} M) avec 1g/L de semi-conducteur : TiO₂ (PC500), TiO₂ (PC100), TiO₂ (PC50) et TiO₂ (PC105). L'analyse par spectrophotométrie UV-visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles de chaque substrat au cours du temps.. La **Figure III-41a et b** révèle une adsorption négligeable sur l'ensemble de cette famille des TiO₂ : TiO₂ (PC500), TiO₂ (PC100), TiO₂ (PC50) et TiO₂ (PC105). Ces résultats sont très faibles et permettent de conclure que les deux colorants ne s'adsorbent pratiquement pas sur les particules du photocatalyseur en absence de la lumière.

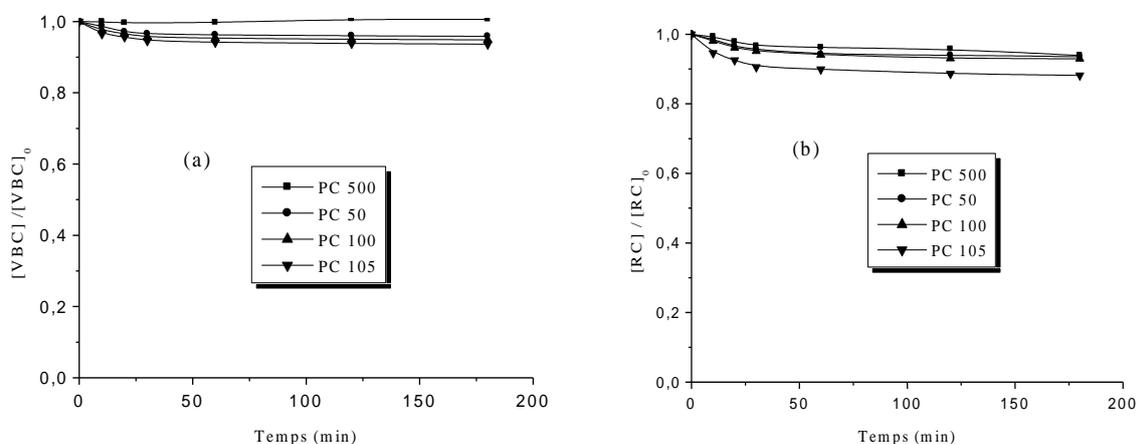


Figure III -41. Cinétique d'adsorption de VBC et de RC sur TiO₂, [VBC]=[RC] = 6×10^{-5} M ; m = 1g/l ; T° = 26°C ; V_{ag} = 300 tours/min. (a) : Vert de Bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.

Les capacités d'adsorption du VBC et du RC sur ces photocatalyseurs ont été calculées et reportées dans le tableau III-13.

Tableau III-13: Taux d'adsorption du VBC et du RC sur différents types de TiO₂. [VBC] = [RC] = 6×10^{-5} M et [TiO₂] = 1g.L⁻¹.

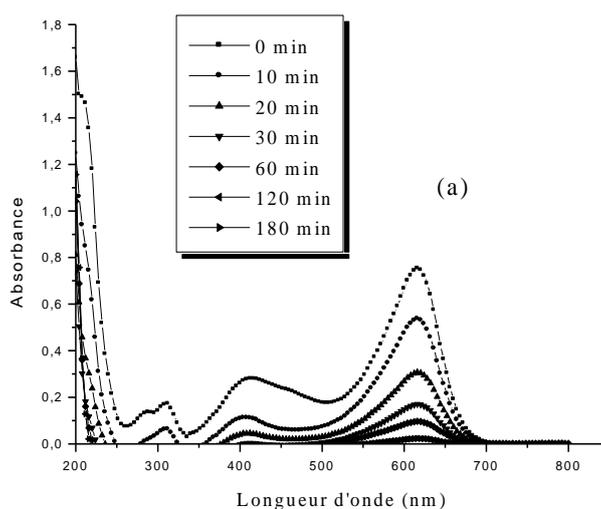
TiO ₂	PC500	PC50	PC100	PC105
Aire spécifique (m ² .g ⁻¹)	55	45 ± 5	80 ≤ S ≤ 100	75 ≤ S ≤ 95
Taux d'adsorption % VBC	1,6	4,1	5,2	6,5
Taux d'adsorption % RC	6,1	6,5	7,1	11,8

Cette faible valeur du pourcentage d'adsorption montre l'existence d'une compétition entre le substrat et les molécules de solvant [151]

III.8.1.2. Décoloration du VBC et du RC par le système TiO₂/UV

III.8.1.2.1. Evolution des spectres UV-visible des deux colorants

L'irradiation de la solution (6×10^{-5} M) de chaque colorant à pH libre (pH=6.2), en présence de TiO₂ (1g.L⁻¹), et à température maintenue constante, à une décoloration progressive de la solution et par conséquent à une diminution de l'intensité de la bande la plus intense localisée à 616 nm pour le VBC et à 436 nm pour le RC (Figure III-42.a et b). Ceci indique clairement que la lumière émise par la lampe et la quantité de TiO₂ ajoutée, induisent la photodégradation de ces deux colorants. La décoloration presque complète a été obtenue au bout de trois heures d'irradiation. En outre, nous n'avons pas observé une formation de nouvelles bandes au cours de ce balayage.



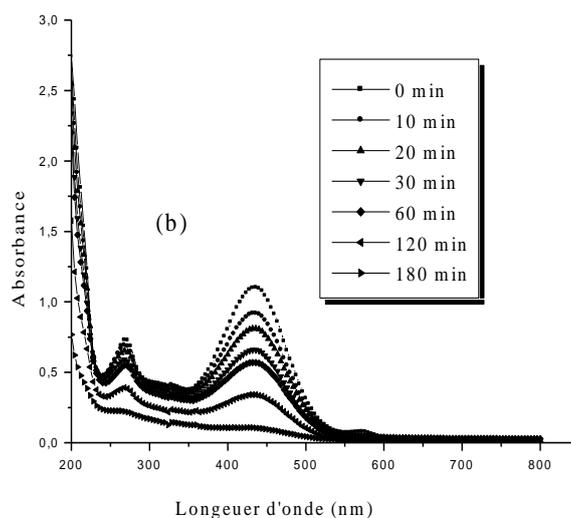


Figure III -42. Spectre UV –visible de VBC et de RC ($6 \times 10^{-5}M$) en fonction du temps d’irradiation en présence de TiO_2 (1 g. L^{-1}), $300 \text{ nm} < \lambda_{irr} < 450 \text{ nm}$. (a) :Vert de bromocrésol
(b) : Rouge de Crésol.

III.8.1.2.2. Apport de la photolyse directe à la photocatalyse entre 300 et 450 nm

Pour faire apparaître l’efficacité du phénomène photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du Vert de bromocrésol et de Rouge de Crésol dans nos conditions expérimentales. Des solutions aqueuses en VBC et en RC, à la même concentration initiale de $6 \times 10^{-5}M$, ont été donc irradiées en absence de photocatalyseur, dans un réacteur équipé d’une lampe UV et émettant entre 300 nm et 450 nm.

Les résultats obtenus montrent que:

- Sous irradiation et en absence du photocatalyseur, on note une diminution de la concentration en VBC et en RC avec un taux de l’ordre de 20 et 53 % respectivement. La photolyse directe est donc faible pour le VBC seulement.
- en présence de TiO_2 (PC500) et de lumière UV, l’irradiation du mélange conduit à une destruction totale du VBC (96,2%) et du RC (91,1%) dans la solution au bout de 120 minutes et 180 minutes respectivement. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de TiO_2 sont donc à l’origine de cette activation. Elles vont absorber les radiations UV pour donner naissance à des espèces très réactives : les radicaux OH^\bullet émanant du système TiO_2/UV . On peut conclure à la photoxydation des deux colorants par ce procédé photocatalytique.

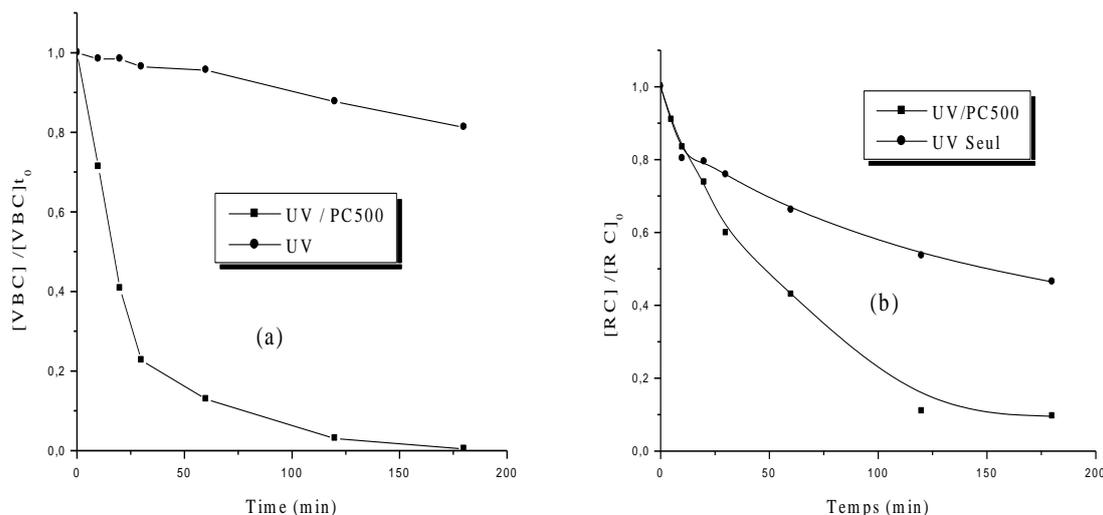


Figure III -43. Cinétique de disparition en présence et en absence de TiO₂ d'une solution aqueuse de VBC et de RC ($6 \times 10^{-5} \text{M}$) ; $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$. . (a) : Vert de bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.

III.8.1.2.3. Paramètres affectant la photo dégradation des deux colorants par TiO₂/UV

Pour mieux comprendre le phénomène de la photodégradation des deux colorants (le VBC et le RC) en utilisant le semi-conducteur TiO₂ PC500, nous avons étudié l'influence de quelques facteurs comme : la concentration du photocatalyseur, la concentration initiale du substrat, l'ajout d'accepteur d'électrons, l'effet de température, l'effet de l'énergie solaire et enfin la nature de ce photocatalyseur.

1/ Effet de la concentration du photocatalyseur

La nécessité d'optimiser la concentration en catalyseur est lié au fait que la radiation incidente dans le photoréacteur doit être complètement absorbée par le photocatalyseur et ceci dépend donc de la nature du solide et des caractéristiques géométriques du photoréacteur [152 ; 147]. Ainsi :

- Si la lampe est immergée dans le réacteur et si le chemin optique est faible (quelques mm), alors la concentration optimale en TiO₂ peut être très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution). Dans les autres cas, plusieurs centaines de mg sont nécessaires pour un chemin optique de quelques cm ;
- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, la concentration en catalyseur appropriée est de 1 à 2 g/L.

Dans tous les cas, un effet d'écran se produit quand la concentration en TiO_2 est trop élevée. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. Dans les processus photocatalytiques en suspension, la quantité du TiO_2 est un paramètre important qui a été intensivement étudié [153]. Quand la concentration en catalyseur est très élevée, la turbidité empêche la pénétration de la lumière dans le réacteur. De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution.

La plupart des travaux publiés dans la littérature indiquent qu'il existe une concentration optimale du photocatalyseur. Pour vérifier cela, nous avons soumis un des deux colorants étudiés, pour une concentration de $6 \cdot 10^{-5} \text{M}$, à une dégradation par procédé photocatalytique, tout en faisant varier la masse du photocatalyseur entre 0,2 et 2 g/L

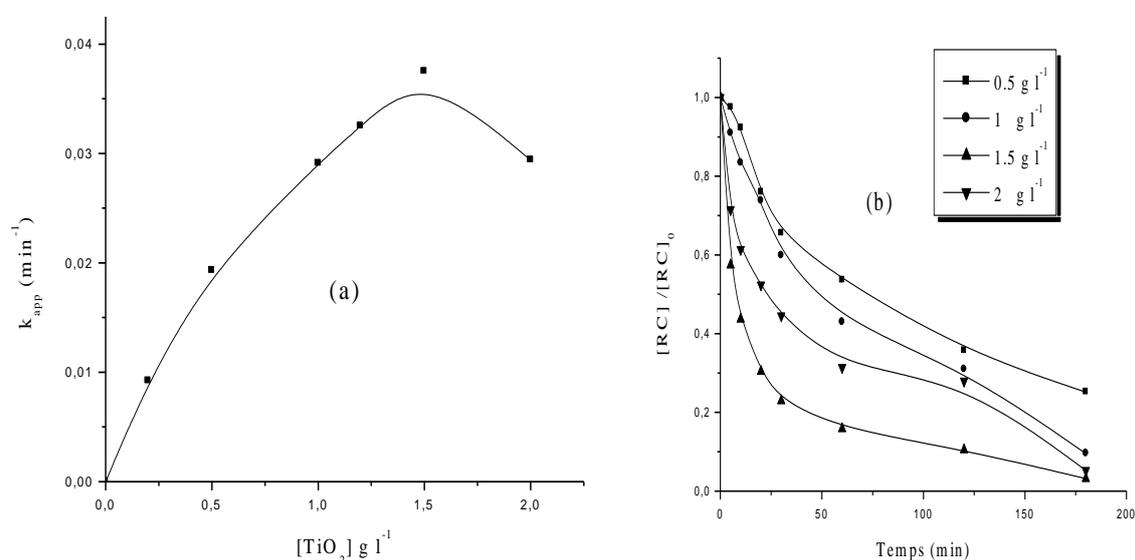


Figure III -44. Décoloration de VBC et du RC pour différentes masses de TiO_2 dans les suspensions aqueuses irradiées. (m_{TiO_2} variant entre 0,2 et 2 g. L⁻¹, $[\text{VBC}]=[\text{RC}]=6 \cdot 10^{-5} \text{M}$. . (a) : Vert de Bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.

Les résultats reportés dans la **Figure III-44a et b** montrent que le taux de dégradation est affecté par la masse du photocatalyseur. Celui-ci augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une masse en photocatalyseur égale à 1,5 g/L, puis diminue au-delà de cette valeur; tout en notant que les meilleurs taux, pour la concentration optimale, sont obtenus pour le VBC dont le rendement chute brutalement au-delà de la valeur optimale. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux publiés dans la littérature [154].

L'augmentation de la quantité de catalyseur en suspension est synonyme de l'augmentation de la surface à illuminer, conduisant à un plus grand nombre de sites actifs (électron-trou), donc une plus grande quantité de OH[•] et donc une meilleure efficacité attendue. Cependant, au-delà d'une certaine masse qui correspond à l'absorption complète des photons provenant de la source lumineuse, un plateau d'efficacité est obtenu. Cette limite dépend de la géométrie du réacteur et des conditions de travail. Il faut donc déterminer la valeur optimale pour laquelle la quantité de catalyseur est minimale et que la vitesse de réaction est la plus grande. Rajoutons que, pour des masses de catalyseurs plus élevées, la vitesse de réaction va même diminuer en raison de l'effet d'écran et d'une possible agglomération des particules :

1- L'augmentation de la masse du photocatalyseur au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié, en masquant une partie de la surface photosensible. Ce qui diminue donc l'activité photocatalytique.

2- L'augmentation de la concentration pour TiO₂ au-delà de 1,5 g /L favorise l'agglomération des particules micro-ioniques, qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique.

En conclusion, le taux de décoloration croît avec la concentration du photocatalyseur jusqu'à une valeur optimale qui correspond à la saturation de l'absorbance photonique du semi-conducteur pour un flux photonique donné, elle est égale à 1,5 g /L

2/ Influence de la concentration initiale du colorant

En photocatalyse, la dégradation est fortement influencée par la concentration initiale. Le processus est donc favorable aux faibles concentrations ; c'est ce qui apparaît sur la **Figure 45a et b**. En ce qui concerne les deux colorants, des résultats semblables ont été rapportés pour l'oxydation photocatalytique de la Rhodamine 6G (R6G) [155], du direct bleu 53 [156], du réactif black 5 [157] et du Reactive Red 198 [158].

L'influence de la concentration initiale est due aux raisons suivantes :

1- Quand la concentration en colorant augmente, la quantité de colorant adsorbée sur la surface extérieure du catalyseur augmente. Ce qui a pour effet de diminuer son activité catalytique.

2- L'augmentation de la concentration en colorant diminue également la longueur du chemin du champ photonique traversant la solution colorée.

3-A des concentrations élevées, les molécules du colorant peuvent absorber une quantité significative de lumière à la place du catalyseur, réduisant ainsi la production de paires (h^+/e^-) [159-160].

L'étude de la cinétique de réaction photocatalytique du VBC et du RC en fonction de la concentration initiale a été menée en faisant varier celle-ci de $4 \times 10^{-5}M$ à $8 \times 10^{-5}M$.

La cinétique de la décoloration présentée dans la **Figure III-45a et b**, montre que celle-ci dépend de la concentration initiale de polluant. Le pourcentage d'élimination augmente lorsque la concentration initiale du VBC et RC diminue. Ce qui peut être expliqué par une forte concurrence du colorant envers les entités photoactives tels que : les radicaux HO^\bullet , les trous positifs h^+ et l'anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$.

➤ **Vert de bromocrésol**

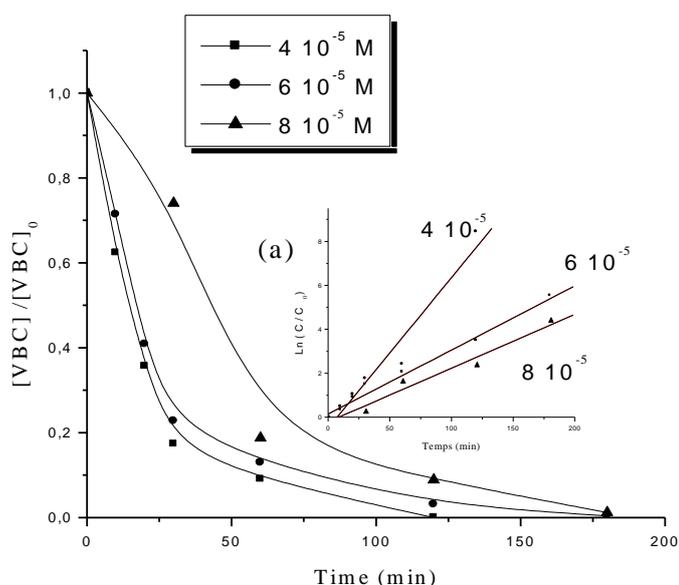


Figure III -45a : Cinétique de décoloration du VBC à différentes concentrations initiales en présence de TiO_2 (1 g. L^{-1}). **En insertion :** linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre)..

La dégradation du VBC peut être interprétée selon une loi cinétique de pseudo-premier-ordre. Les mesures des paramètres à savoir, les divers temps de demi-réactions ($t_{1/2}$), les constantes apparentes, les pourcentages de dégradation et les coefficients de corrélation sont récapitulés dans le Tableau III-14.

Tableau III-14: Photoxydation du VBC par le système TiO₂/UV: Effet de la concentration initiale du colorant. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction

[VBC] ₀ M	Pourcentage de dégradation % 120 min	t _{50%} (min)	Coefficient de corrélation R ²	Constante cinétique apparente k (min ⁻¹)
4 x 10 ⁻⁵	99,6	13,4	0,99342	6,84 10 ⁻²
6 x 10 ⁻⁵	96,2	17,7	0,97596	2,9110 ⁻²
8 x 10 ⁻⁵	91,7	42,2	0,98431	1,44 10 ⁻²

➤ Rouge de Crésol

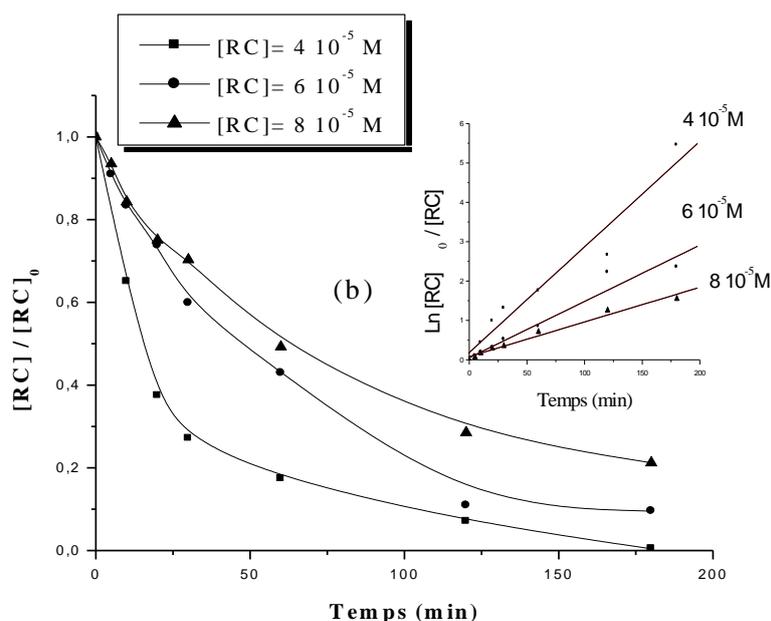


Figure III -45b : Cinétique de décoloration du RC à différentes concentrations initiales en présence de TiO₂ (1 g. L⁻¹).**En insertion :** linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre)..

La dégradation du RC peut être interprétée également selon une loi cinétique de pseudo-premier-ordre. Les mesures des paramètres à savoir les divers temps de demi-réactions (t_{1/2}), les constantes apparentes, les pourcentages de dégradation et les coefficients de corrélation sont également récapitulés dans le Tableau III-15.

Tableau III-15: Photoxydation du RC par le système TiO₂/UV: Effet de la concentration initiale du colorant. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction

[RC] M	Pourcentage de dégradation % 180 min	t _{50%} (min)	Coefficient de corrélation R ²	Constante cinétique apparente k (min ⁻¹)
4 x 10 ⁻⁵	99,9	62,1	0,9758	2,68 10 ⁻²
6 x 10 ⁻⁵	91,1	48,4	0,97678	1,42 10 ⁻²
8 x 10 ⁻⁵	78,6	15,8	0,98953	8,88 10 ⁻³

Dans un domaine restreint de concentration de polluant, la vitesse de réaction est généralement proportionnelle à la concentration initiale des polluants organiques. Ce qui correspond à une cinétique apparente d'ordre 1. Ceci est en accord avec le modèle simple de Langmuir-Hinshelwood si les solutions sont suffisamment diluées et/ou l'adsorption du composé organique très faible, Dans ce modèle, l'étape déterminante correspond à la réaction d'une molécule adsorbée avec une espèce réactive tel qu'un radical OH[•] ou le trou h⁺.

Afin de vérifier ce modèle, notre étude a été menée sur des concentrations du colorant VBC ou RC, allant de 2 x 10⁻⁵ M à 8 x 10⁻⁵ M, en présence d'une suspension de 1 g.L⁻¹ de TiO₂, à pH libre et à température ambiante. Les solutions obtenues ont été irradiées avec la même lampe émettant principalement à 365 nm.

Selon l'équation de Langmuir-Hinshelwood, il est possible de relier les vitesses initiales de dégradation d'un composé à la concentration initiale par la relation :

$$v_o = \frac{k \cdot K \cdot [Colorant]_o}{1 + K \cdot [Colorant]_o}$$

Où:

v_o : vitesse initial de la réaction de dégradation.

k : la constante de la vitesse de réaction.

K : le coefficient d'équilibre d'adsorption sous irradiation.

[Colorant]_o: la concentration initiale du colorant.

soit, en linéarisant:

$$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{k.K [Colorant]_o} + \frac{1}{k}$$

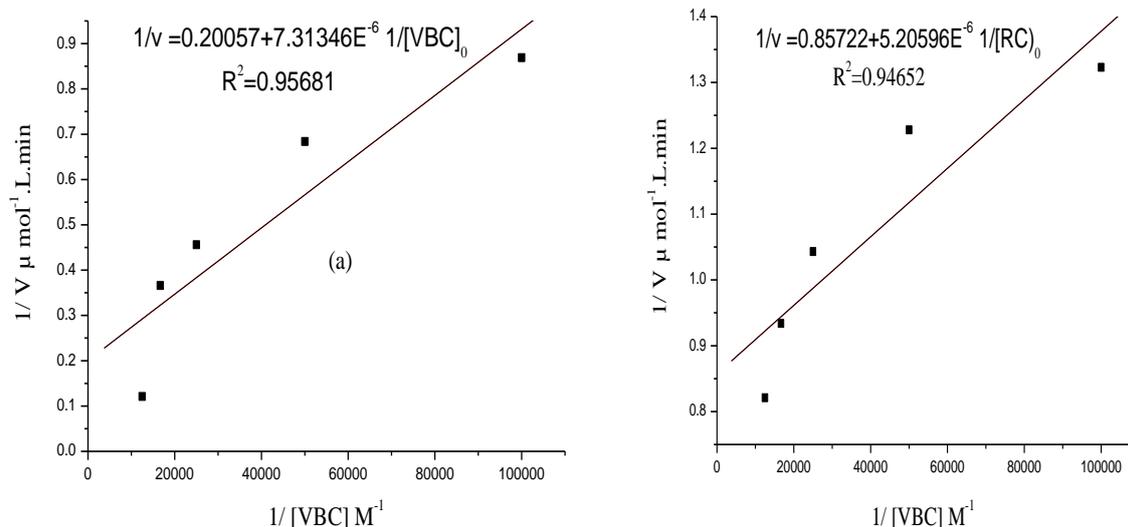


Figure III-46: Inverse de la vitesse initiale de dégradation des colorants en fonction de l’inverse de la concentration initiale du colorant. ($m_{TiO_2} = 1 \text{ g. L}^{-1}$), (a):Vert de bromocrésol (b):Rouge de Crésol.

Les valeurs de l’ordonnée à l’origine ($1/k$) et de la pente ($1/k.K$) peuvent être déterminées à partir du tracé $1/v_o = f(1/[colorant]_o)$. Les valeurs obtenues pour k et K sont $4.98 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et $2,74 \cdot 10^4 \text{ L. mol}^{-1}$ pour le VBC et $1,16 \cdot 10^{-6} \text{ mole. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et $1,64 \cdot 10^4 \text{ L. mole}^{-1}$ pour le RC. Par ailleurs, k correspond à la vitesse de dégradation de colorant à la surface du TiO_2 et K coefficient d’équilibre de la photoadsorption des colorants.

3/. Effet de la nature de semi-conducteur

Dans cette étude, nous avons testé, en plus du PC500, quelques semi-conducteurs de différents types de TiO_2 Tiona PC (PC 50, 100 et 105) afin de comparer leur activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation du VBC et du RC.

Les **Figure III-47a et b** représentent les résultats de la décoloration pour une concentration initiale égale à $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ des deux substrats au bout de 180 minutes d’irradiation.

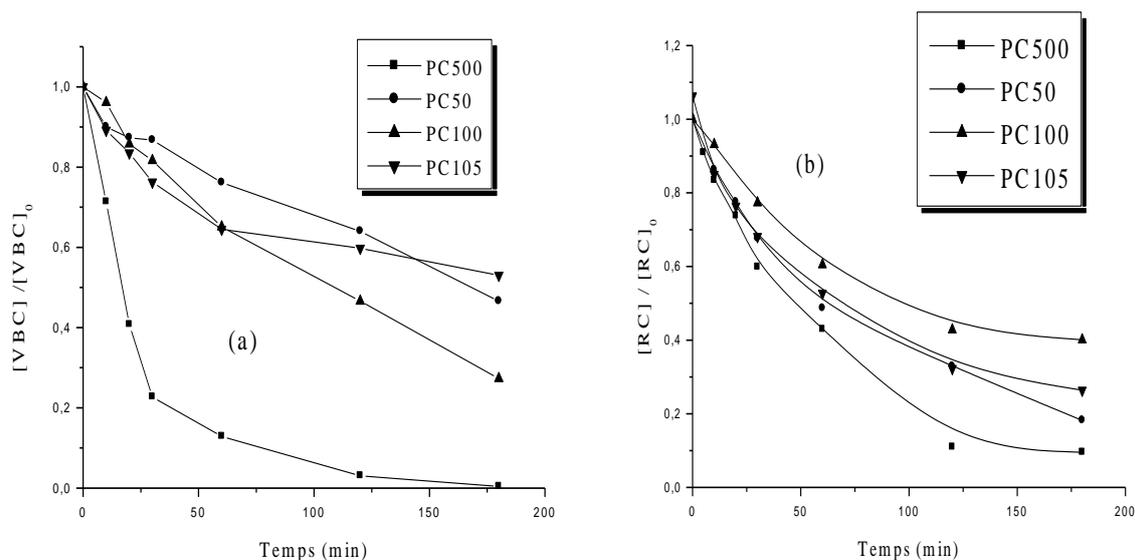


Figure III -47. Cinétique de la photodégradation de $[VBC]=[RC] = 6 \times 10^{-5} M^1$ par différents types de TiO_2 PC500 ($1 g. L^{-1}$). (a) :Vert de bromocrésol (b) :Rouge de Crésol.

Suite à l'étude comparative entre les différents semi conducteurs, le TiO_2 PC500 apparaît, globalement comme le photocatalyseur le plus performant. Aussi, le choix s'est porté sur ce dernier pour toutes les expériences qui vont suivre.

Pour les deux colorants, le semi conducteur TiO_2 (PC500) a une activité photocatalytique plus importante, que les autres types de semi-conducteurs. Au sein de la série des Tiona, les Tiona tels que : PC105, PC100, et PC 50 ont presque la même activité photocatalytique alors que leurs surfaces spécifiques sont différentes : $95 m^2.g^{-1}$ pour le PC105, $80 m^2.g^{-1}$ pour le PC100 et $45 m^2.g^{-1}$ pour le PC50.

Le Tiona PC500 qui présente une grande surface spécifique ($> 250 m^2.g^{-1}$), se singularise par une bien meilleure activité photocatalytique. Il s'avère donc que l'augmentation de la surface spécifique du photocatalyseur est un moyen connu pour accroître son efficacité.

Deux facteurs ayant trait à l'état de la surface peuvent être avancés pour interpréter la déviation des résultats par rapport à ceux attendus :

- Il est possible que les PC105, 100, 50 présentent une plus grande densité de défauts superficiels qui contribue à la recombinaison e^-/h^+ et qui diminue l'effet de l'augmentation de la surface spécifique. Un phénomène semblable a été observé par d'Oliveira et col [161].
- La structure intime de la surface des PC, gardée confidentielle par la société Millenium, peut être simplement défavorable à l'activité photocatalytique pour diverses causes :

Morphologie générale, rapport Ti/O, présence de micropores dans lesquels le micropolluant ne peut s'introduire et qui fournissent en quelque sorte une surface inactive

Ces résultats confirment que la surface spécifique n'est pas le seul facteur qui influe sur l'activité photocatalytique mais que la structure et l'état de cette surface ont aussi un rôle fondamentale.

4/Effet de la température

Pour évaluer l'importance de la température dans le processus photocatalytique, l'irradiation du VBC et du RC a été réalisée entre 20 et 60°C **Figure III-48a et b**. Le pourcentage de disparition du VBC et du RC augmente avec l'augmentation de la température. Quelle que soit la température, la dégradation des deux colorants suit une loi cinétique de pseudo-premier ordre **Figure III-48a et b en insertion**.

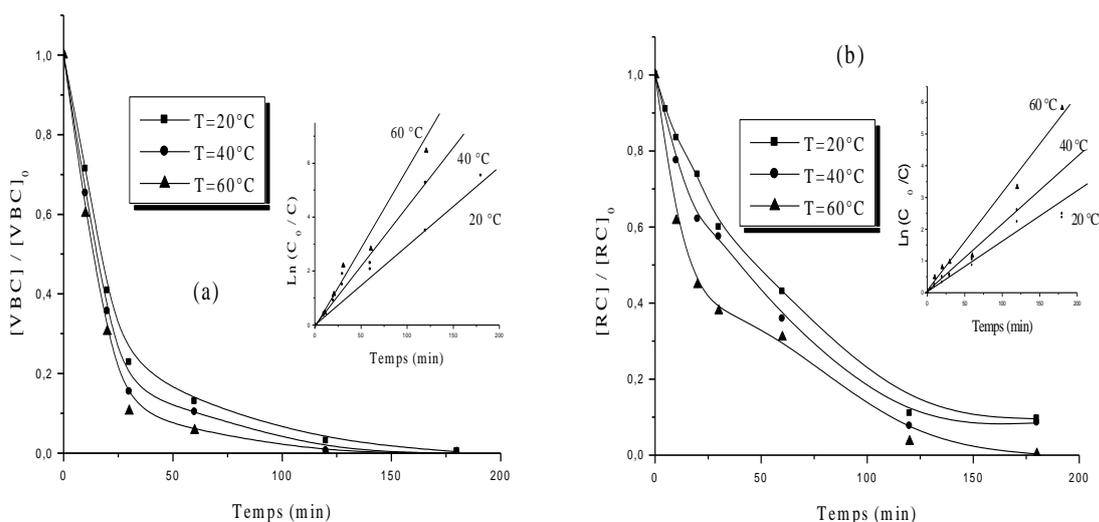


Figure III -48. Effet de la température sur la décoloration du VBC et du RC par le système TiO_2/UV , $[\text{VBC}]=[\text{RC}] = 6 \times 10^{-5}\text{M}$, $\text{TiO}_2 \text{ PC500}$ (1 g. L^{-1}). **En insertion** : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre). (a): Vert de bromocrésol (b) :Rouge de Crésol.

Une façon de bien contrôler cet effet est de calculer l'énergie d'activation en utilisant la loi d'Arrhenius qui est définie par la relation suivante :

$$k=A.\exp (-E_a/RT)$$

Où

k : représente la constante de vitesse de la réaction

A : une constante liée à la fréquence du processus

E_a : l'énergie d'activation de la réaction de disparition du substrat.

L'équation donne :

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

La **Figure III -49a et b** montre que la transformée logarithmique de la constante de vitesse de disparition est proportionnelle à l'inverse de la température dans le domaine étudié. La pente de la droite nous permet de déterminer l'énergie d'activation apparente qui est de l'ordre de $17.12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le VBC et $20.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le RC

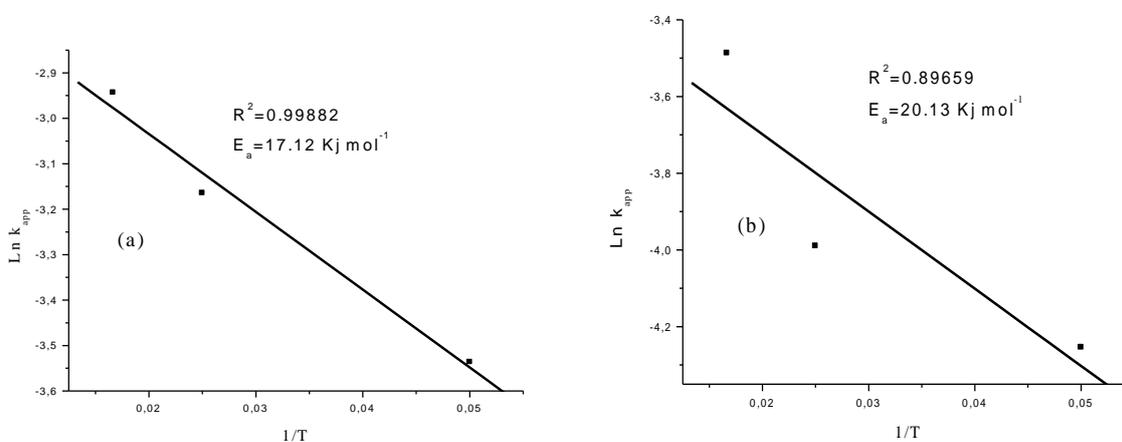


Figure III -49. Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de disparition du Vert de bromocrésol et du Rouge de Crésol.

Ces valeurs montrent que les étapes d'activation thermique sont négligeables et que dans le domaine de température étudié, la variation de celle-ci influence peu le processus. Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. Les valeurs de cette énergie d'activation est du même ordre de grandeur que celle du naphthalène [162], du 4-nitrophénol [163] et du phénol [164].

5/Effet de l'énergie solaire

De nombreux travaux ont montré que l'énergie solaire augmente considérablement le rendement du système TiO_2 /solaire. Elle a un rôle de source photonique mais aussi de vecteur de chaleur. Pour montrer l'efficacité de ce procédé, nous avons effectué une irradiation dans le pilote d'une solution contenant une concentration en VBC et en RC égale à $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ et une concentration en TiO_2 (PC500) de 1 g/l.

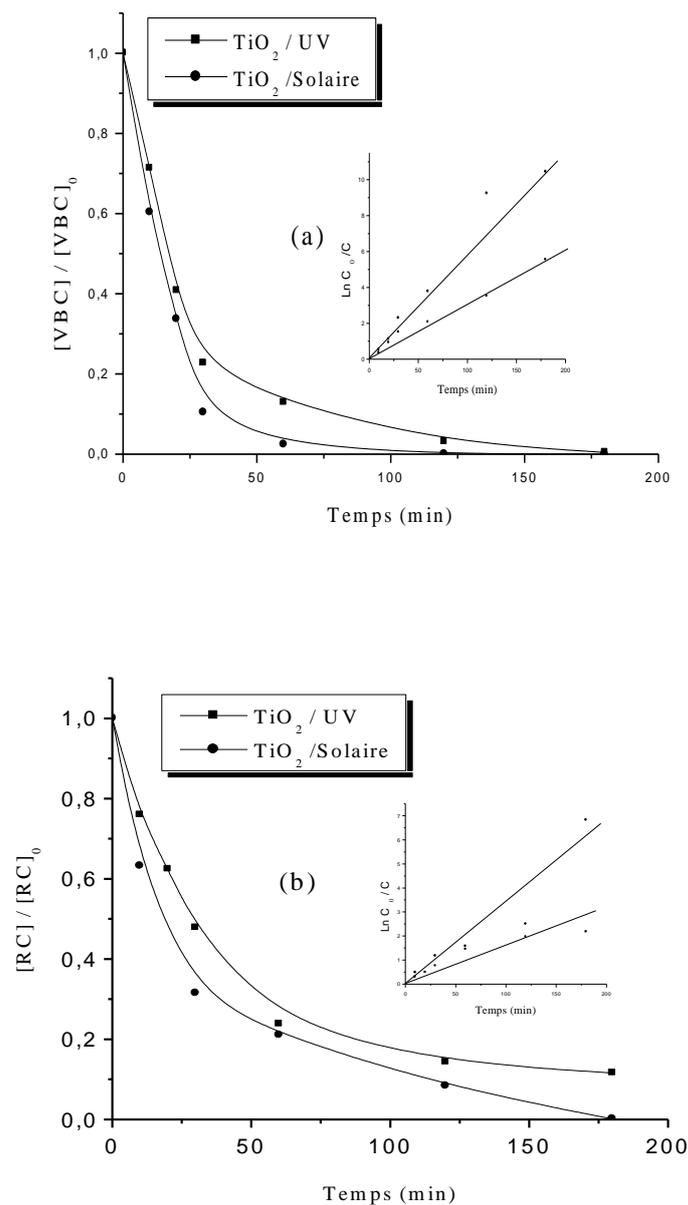


Figure III-50. Décoloration du VBC et du RC par l'énergie solaire en présence de TiO₂ PC 500 1 g/l T : 36 °C Flux photonique a 365 nm : 1,114 mW/ cm² 30/06/2012. **En insertion :** linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre). (a) : Vert de bromocrésol (b) : Rouge de Crésol

La **Figure III-50a et b** montre une dégradation rapide du VBC et du RC avec un taux de 99,8 % en 100 minutes pour le VBC et 99,8% en 180 minutes pour le RC. Ce qui pourrait être attribué à une participation importante des radicaux OH^{*}.

De plus, ce processus est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1 avec une constante cinétique de vitesse de $0,06261 \text{ min}^{-1}$ pour le VBC et de $0,03336 \text{ min}^{-1}$ pour le RC. Ceci prouve l'efficacité de la photocatalyse solaire (**Figure III-50 en insertion**).

6/Effet de l'ajout d'accepteur d'électron (H_2O_2)

Depuis quelques années, de nombreux chercheurs ont constaté que l'ajout d'accepteurs d'électrons permet de réduire le phénomène de recombinaison "électron-trou" [161 ;164-166]. En effet, ce phénomène peut être réduite par l'addition d'accepteurs d'électrons, tels que H_2O_2 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. L'addition de ces accepteurs d'électrons augmente le taux de dégradation de la molécule organique

Comme illustré sur la **Figure III-51a et b**, l'introduction de H_2O_2 dans le milieu réactionnel accélère la dégradation photocatalytique des deux colorants, pour des concentrations en H_2O_2 comprises entre 10^{-2} et 10^{-4}M ,

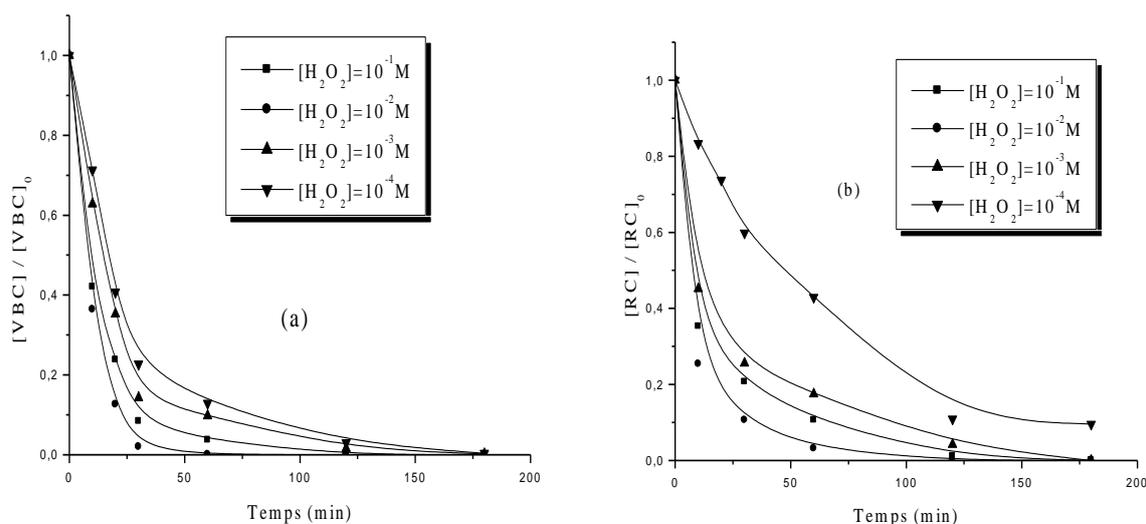


Figure III-51. Influence de l'ajout de H_2O_2 sur la cinétique de décoloration de VBC et RC $[\text{VBC}]=[\text{RC}] = 6 \times 10^{-5}\text{M}$ en présence de $\text{TiO}_2 \text{ PC500}$ (1g. L^{-1}). (a) :Vert de bromocrésol
(b) :Rouge de Crésol..

L'accroissement du taux de décoloration est due à:

1- L'oxygène, qui est un accepteur primaire des électrons de la bande de conduction avec, par conséquent, formation de radical superoxyde (Eq III.24). Le H_2O_2 peut compenser le manque d' O_2 et jouer un rôle d'un extracteur externe d'électrons selon l'équation (III.30). Il

peut aussi emprisonner l'électron de la bande de conduction et empêcher la recombinaison électron-trou pour produire des radicaux hydroxyles.



2- Le H_2O_2 peut subir également une photolyse et produire ainsi, des radicaux hydroxyles
Eq III.26 :



3- Le H_2O_2 réagit également avec l'anion superoxyde et forme le radical OH^{\bullet} (Eq. III.27) :



La diminution de la vitesse de décoloration pour des concentrations plus élevées de H_2O_2 est due à:

1- Des molécules excessives de H_2O_2 qui consomment les OH^{\bullet} produits par la photo décomposition directe du H_2O_2 ou l'oxydation des ces entités (OH^-) par les trous positifs (h^+)
La réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le radical OH^{\bullet} forme le radical hydroperoxyde HO_2^{\bullet} . Ce dernier est beaucoup moins réactif et ne contribue pas à la dégradation oxydante du colorant (Eqs. III.28 et III.29).



2- Il peut réagir également avec des trous pour produire l'oxygène et des protons (Eq. III.30) [167-171].



Le peroxyde d'hydrogène possède différents effets sur la décomposition photocatalytique du colorant, selon sa concentration et sa nature réductrice. À la concentration optimale, le H_2O_2 augmente le taux de formation de radicaux hydroxyles de deux manières :

- ✓ La réduction de H_2O_2 à la bande de conduction produirait des radicaux hydroxyles.
- ✓ La décomposition de H_2O_2 par illumination produirait également les radicaux hydroxyles.

En général, on a rapporté que le rôle du H_2O_2 dans la dégradation photocatalytique des contaminants organiques est encore peu clair et a des effets positifs ou négatifs selon les propriétés de rayonnement (c.-à-d. longueur d'onde et intensité), le pH de la solution, les propriétés physicochimiques du contaminant, le type du catalyseur et de l'oxydant. Il est donc nécessaire de considérer tous ces paramètres dans le système $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/$ catalyseur. [169].

III.8.1.2.4. Minéralisation des deux colorants

Afin de compléter l'étude sur la dégradation des deux colorants (VBC et RC), le processus de minéralisation a été suivi par la demande chimique en oxygène (DCO) où cette dernière a été mesurée en fonction du temps d'irradiation.

Les valeurs de la DCO mesurées pour ces solutions colorées et les courbes représentant la variation de celle-ci en fonction du temps, sont reportées en **Figure III-52a et b.** Il apparaît clairement que ces deux colorants se minéralisent au bout d'un temps assez long : soient 600 minutes pour le VBC (70%) et 720 minutes pour le RC (77%).

La décroissance lente des taux de DCO en fonction du temps, confirme la formation de produits intermédiaires incolores, au cours de la dégradation des deux colorants. Il est donc nécessaire qu'une étude sur la recherche des intermédiaires réactionnels ainsi que le suivi de leur apparition et leur disparition, constitue une suite à ce travail.

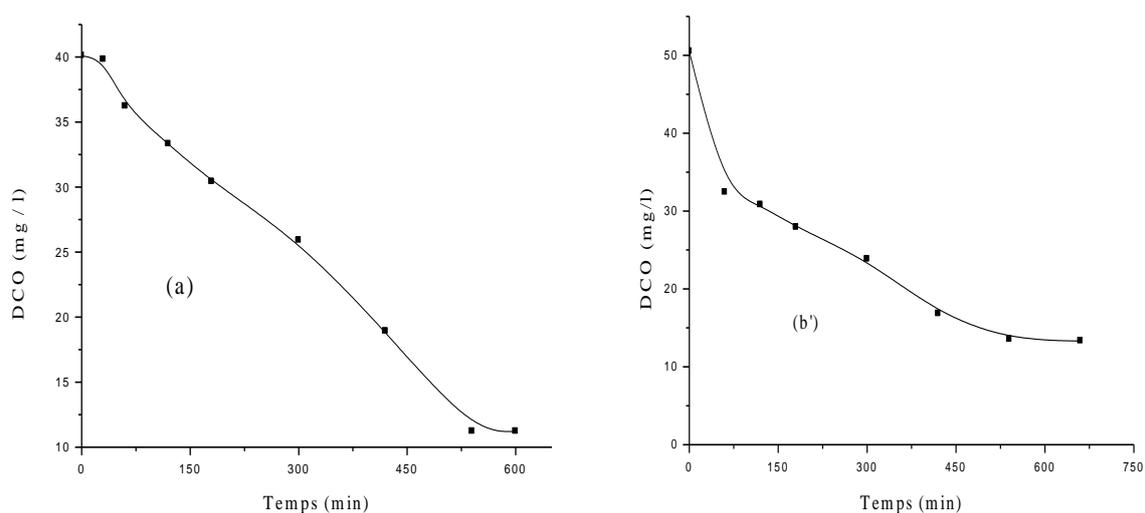


Figure III-52. Evolution du DCO en fonction du temps d'irradiation au cours de la décoloration du VBC et du RC par le système TiO_2/UV (a) :Vert de bromocrésol (b) :Rouge de Crésol..

Conclusion

Les résultats présentés dans cette partie, ont montré que la décoloration des solutions aqueuses des deux colorants, liée à leur dégradation, était possible par procédé photocatalytique. Les essais menés sur ces colorants ont démontré que le procédé était plus efficace avec le TiO_2 (PC 500).

L'efficacité du procédé peut également être augmentée par ajout d'un oxydant (H_2O_2) dans la solution ce qui permet d'accélérer la dégradation et d'obtenir des rendements plus élevés, lorsque la concentration augmente de 10^{-2} à 10^{-4} M.

La cinétique de dégradation suit le modèle de Langmuir Hinshelwood et les constantes de l'équation de Langmuir Hinshelwood, déterminées avec les vitesses initiales, sont valables pour toutes les concentrations mesurées au cours du temps.

Les analyses DCO faites sur les deux colorants, ont démontré que la solution pouvait être minéralisée. Cette diminution du taux de DCO est due à l'action des radicaux combinés à l'oxygène sur la molécule initiale mais également sur ses sous produits d'oxydation. On peut affirmer que la décoloration de la solution est due à la disparition des groupes chromophores des molécules des colorants.

L'étude de dégradation des colorants sur unité pilote et utilisant le rayonnement solaire, a montré que l'efficacité à cette échelle est d'autant plus importante par rapport à celle observée dans les manipulations réalisées à l'échelle du photoréacteur de laboratoire, aussi bien en photolyse qu'en photocatalyse.

En conclusion, les résultats exposés dans cette partie ont démontré d'une part, que les colorants pouvaient être dégradés et minéralisés par le procédé photocatalytique pour de larges gammes de concentrations en substrat, et d'autre part que les performances du procédé photocatalytique pouvaient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux dont les principaux sont la température, la concentration initiale des deux colorants et la concentration en H_2O_2 .

III.8.2. Photocatalyse par l'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a été étudié dans les années 70. L'étude et la croissance de ce matériaux reviennent en force depuis deux à trois ans en raison de ses propriétés fondamentales attractives, de sa grande énergie de liaison d'excitation, de sa structure cristallographique de type hexagonal compacte stable et de sa non-toxicité [172-175]. L'oxyde de zinc est très absorbant à des longueurs d'onde inférieures à 380 nm [176]. En outre, lorsque l'oxyde de zinc est soumis à une excitation d'énergie supérieure à sa largeur de bande interdite, soit 3,2 eV (ce qui correspond environ à l'énergie d'un photon à 380 nm), il provoque la promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, l'électron libre est capté par l'oxygène et conduit d'abord à la formation d'ions superoxyde puis après protonation et dismutation à du peroxyde d'hydrogène [177-184] :



Il a également été suggéré que l'oxydation des ions superoxyde par les trous positifs pouvait conduire à la formation d'oxygène singulet [186]



Par ailleurs, les données bibliographiques indiquent que le ZnO peut oxyder certains composés via leur trou positif. Cependant le mode d'action n'est pas majoritaire comparativement à celui obtenu par les radicaux OH^{\cdot} [186]



III.8.2.1. Adsorption sur l'oxyde de Zinc (ZnO)

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

$[\text{RC}] = [\text{VBC}] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $t = 20^\circ\text{C}$ et $[\text{ZnO}] = 1 \text{ g/l}$ ($v = 250$ tours/minutes).

Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du VBC et du RC sur ce semi conducteur, a été faible (4,5% pour le VBC et 9,1% pour le RC) pour ce temps de réaction. Ceci va donc nous permettre, de bien situer l'efficacité propre du système ZnO / UV (**Figure III-53**).

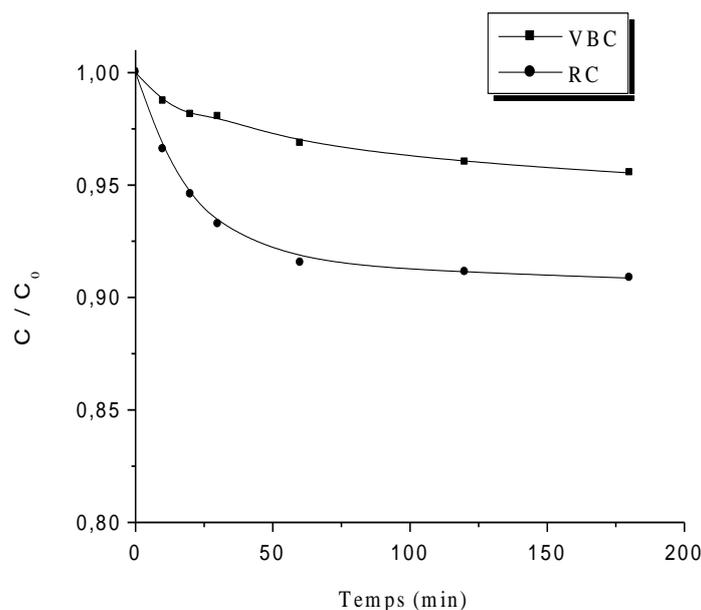


Figure III-53. Cinétique d'adsorption du VBC et du RC sur ZnO, $[VBC]=[RC] = 6 \times 10^{-5} M$; $m = 1g/l$; $T^\circ = 20^\circ C$; $V_{ag} = 250$ tours/min

III.8.2.2 Etude de la dégradation photocatalytique du VBC et du RC en présence de ZnO à 365nm

III.8.2.2-1- Optimisation de la masse de ZnO

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

Une augmentation jusqu'à un degré limité de la concentration en catalyseur, peut favoriser l'adsorption des molécules des colorants et une activation des particules de ZnO, impliquant dans ces conditions, un perfectionnement du taux de décoloration. Néanmoins, une dose élevée du catalyseur peut affecter la diffusion légère dans la solution, entraînant donc, une diminution de sa photoactivité ainsi que celle du taux de décoloration. Ce qui justifie la prise en compte de la concentration de 1g/l en photocatalyseur dans toutes les expériences (**Figure III-54a et b**). Cette valeur, est également reportée par les données bibliographiques [187,188]

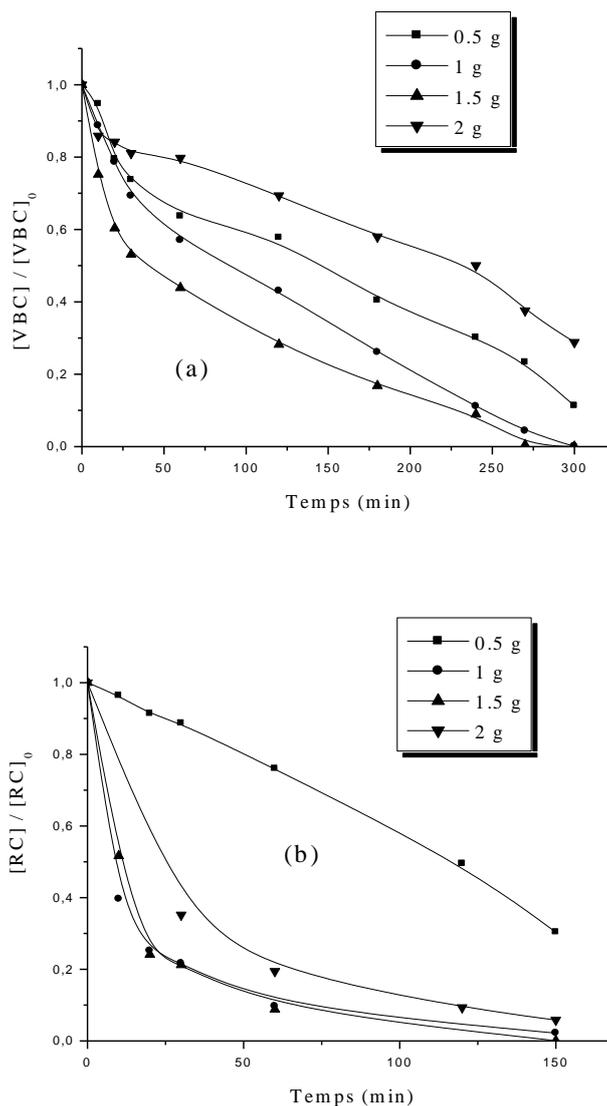


Figure III-54. Influence de la masse du catalyseur sur le processus de décoloration en présence de ZnO/ UV à $\lambda = 365\text{nm}$. (a): Vert de Bromocrésol (b) :Rouge de Crésol..

III.8.2.2-2- Influence de la concentration initiale des deux colorants

L'influence de la concentration initiale des colorants a été étudiée à température ambiante et pour une concentration fixe en ZnO.

➤ Vert de bromocrésol

Le processus de décoloration présenté dans la **Figure III-55a et b**, démontre que le pourcentage de la photodégradation dépend fortement de la concentration initiale. En effet lorsque celle-ci augmente, le taux d'élimination diminue : pour $4 \times 10^{-5}\text{M}$ et $8 \times 10^{-5}\text{M}$ on obtient un taux de 97% et 23,1% respectivement.

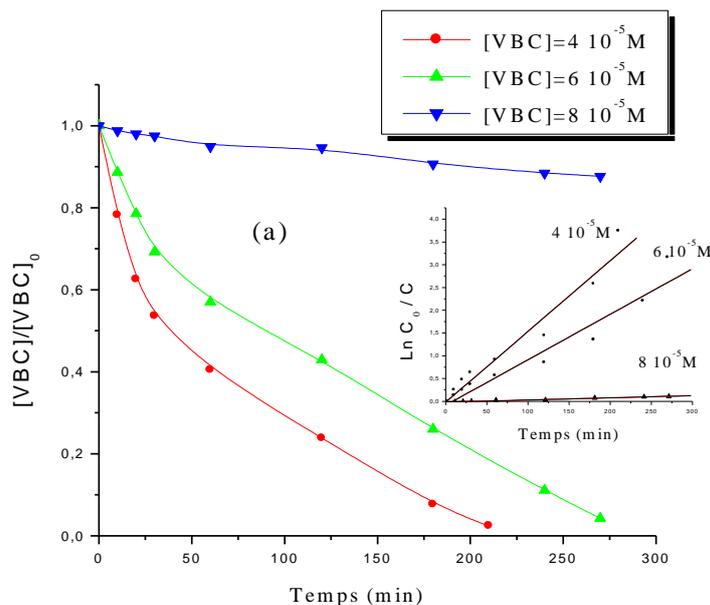


Figure III -55. Cinétique de décoloration du VBC à différentes concentrations initiales en présence de ZnO (1 g. L⁻¹). **En insertion** : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du VBC (pseudo-premier ordre).

La dégradation de VBC peut être interprétée selon une loi cinétique de pseudo 1^{er} ordre. Les mesures des paramètres à savoir les divers temps de demi-réactions ($t_{1/2}$), les constantes apparentes, les pourcentages de dégradation et les coefficients de corrélation sont récapitulés dans le Tableau III-16.

Tableau III-16: Photoxydation du VBC par le système ZnO/UV: Effet de la concentration initiale du colorant Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction

[VBC] ₀ M	Pourcentage de dégradation % 210 min	t _{50%} (min)	Coefficient de corrélation R ²	Constante cinétique apparente k (min ⁻¹)
4 x 10 ⁻⁵	97,8	37,1	0,97783	0,01552
6 x 10 ⁻⁵	82,2	89,1	0,96881	0,00999
8 x 10 ⁻⁵	23.1	Non atteint	0,98816	4,66908E-4

➤ Rouge de Crésol

Par ailleurs, nous observons pour le RC la même évolution du taux d'élimination en fonction de la concentration. Lorsque cette dernière croît, le taux diminue pour $4 \times 10^{-5} \text{M}$ et $8 \times 10^{-5} \text{M}$ en RC, le taux est de 98,8% et 84,2% respectivement.

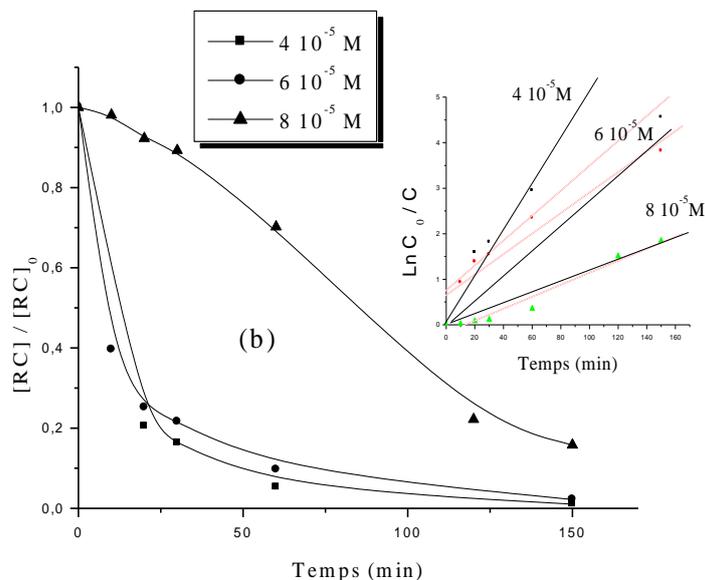


Figure III-56. Influence de la concentration initiale de colorant sur le processus de décoloration du RC par ([ZnO] = 1g/l). **En insertion :** linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du RC (pseudo-premier ordre).

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

Tableau III-17: Photoxydation du RC par le système ZnO/UV: Effet de la concentration initiale du colorant. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi-réaction

[RC] M	Pourcentage de dégradation % 180 min	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
4×10^{-5}	98,8	8,9	0,95094	0,02734
6×10^{-5}	98,4	13,2	0,95753	0,02252
8×10^{-5}	84,2	Non atteint	0,98243	0,01316

III.8.2.2-3- Influence de l'ajout de peroxyde d'hydrogène

La dégradation photocatalytique du VBC et du RC a été étudiée à de diverses concentrations en peroxyde d'hydrogène (10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} M). Les résultats représentés dans la **Figure III-57a et b** ont prouvé que le pourcentage de processus de décoloration du substrat, augmente avec l'élévation de la concentration de H_2O_2 . Cette accélération, pourrait être liée à l'inhibition de la recombinaison de l'entité électron-trou et également par la production de plus de radicaux OH dans le milieu [189-192].

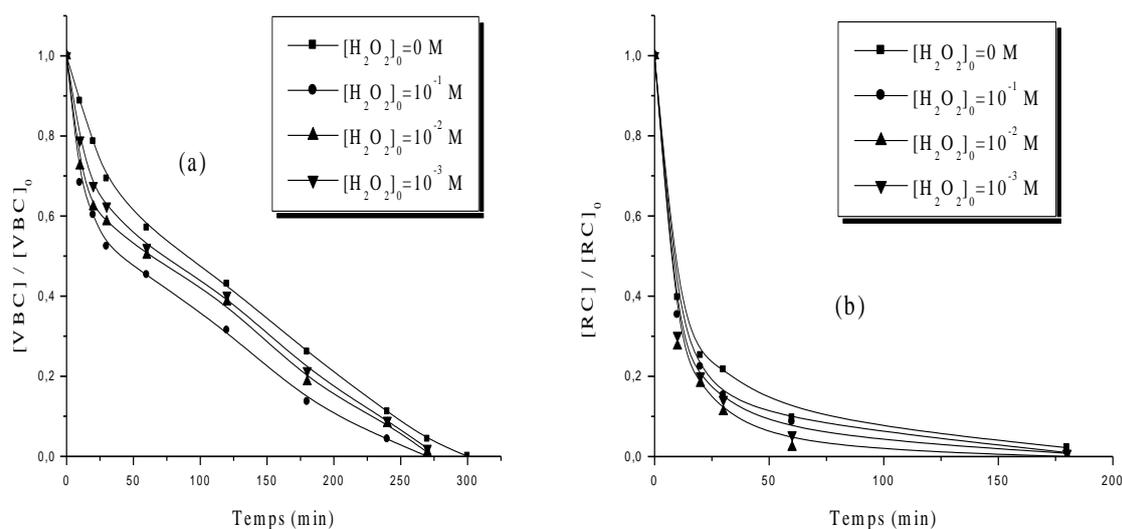
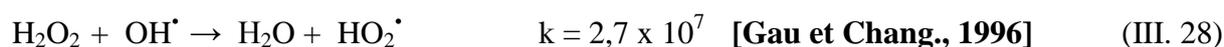


Figure III-57. Effet de H_2O_2 sur la vitesse de décoloration des deux colorants ($C_0 = 6 \times 10^{-5} M$, $C_{ZnO} = 1$ g/L, $T = 25^\circ C$; pH naturel). (a) :Vert de bromocrésol (b) :Rouge de Crésol..

Les vitesses de dégradation par ZnO/UV augmentent en présence des faibles concentrations en peroxyde d'hydrogène en accord avec les réactions (III.37) et (III.38). Toutes ces réactions indiquent le mode de réaction des radicaux HO^\bullet avec les colorants selon:



Cependant, Les vitesses de dégradation du RC diminuent pour des concentrations en H_2O_2 plus importantes, comme prévues par les réactions suivantes :



Cette inhibition a donc deux origines : (i) la consommation en phase liquide de radicaux hydroxyles, aux dépens de leur réaction avec le polluant organique (III. 28), (ii) l'adsorption de H_2O_2 qui réagit avec les trous (III.39 et III.40)

Ces données indiquent que le peroxyde d'hydrogène peut avoir deux effets antagonistes : le premier serait de promouvoir la dégradation des polluants organiques et le second serait d'inhiber cette même dégradation par effet de piège des radicaux hydroxyle. Par conséquent, le peroxyde d'hydrogène devrait être ajouté à une concentration optimale pour obtenir la dégradation la plus efficace.

Conclusion

Le système ZnO / UV a été plus efficace que la photolyse directe UV, dans le processus de décoloration à 365 nm. L'effet de la concentration initiale du substrat, l'ajout de H_2O_2 et la concentration de semi conducteur ont influencé le pourcentage de décoloration des deux colorants. Ainsi l'addition de H_2O_2 a entraîné une augmentation sensible du processus de décoloration des deux substrats. Le système ZnO/UV pourrait être considéré comme méthode prometteuse pour le traitement des eaux usées

III.9. Décoloration des deux colorants par les procédés sonochimiques

Récemment la dégradation sonolytique de polluants organiques a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche qui ont montré l'efficacité de ce traitement pour l'élimination de ces colorants [193-197]. Cette nouvelle approche qui est basée sur le phénomène de cavitation, permet de dégrader les composés organiques soit par pyrolyse à haute température à l'intérieur ou à l'interface de la bulle de cavitation (composés volatiles et hydrophobes), soit par les radicaux $\cdot\text{OH}$ générés dans le milieu lors de la pyrolyse de l'eau à haute température et à haute pression.

Le procédé dépend de plusieurs paramètres tels que la fréquence ultrasonore, l'énergie acoustique transmise dans le milieu, la nature du gaz dissous ainsi que la géométrie du réacteur. Ces paramètres jouent un rôle important sur la détermination du rendement d'élimination des polluants.

La dégradation des substances organiques par les ultrasons demande une grande énergie et des temps de réaction plus long, surtout, à basse fréquence. Dans le but de minimiser ces inconvénients, nous nous sommes intéressés au couplage catalyse/ultrasons pour améliorer l'efficacité de ce procédé pour l'élimination des deux colorants (VBC et RC) et d'étudier les effets de différents paramètres (fréquence et puissance ultrasonore) sur les cinétiques de disparition de ces substrats.

III.9.1. Sonolyse du VBC et du RC

Avant d'étudier les couplages catalyse avec les ultrasons et afin de déterminer l'influence de chaque procédé sur la dégradation des deux colorants, nous avons étudié la dégradation des deux colorants par les ultrasons seuls.

Des solutions aqueuses du VBC et du RC à $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ont été soumises à un processus ultrasonore à une fréquence de 300 kHz pour une puissance acoustique de 20 W ($t = 20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ à 20 W, $\text{pH} = 4,5 \pm 0,2$).

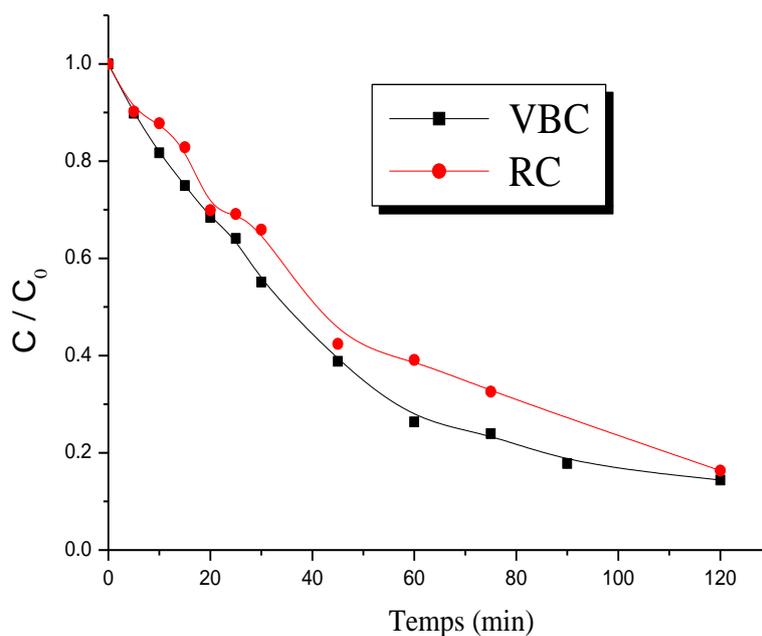


Figure III-58. Cinétiques de dégradation sonolytique du VBC et du RC à 300 kHz
Puissance= 20W.

Les résultats reportés sur la Figures III-53 montrent clairement que la décoloration du VBC et du RC est de l'ordre de 90% et 86% respectivement au bout de 120 minutes. Ceci pourrait être expliqué par :

- Une première étape où H_2O et O_2 sont sonolysés dans la bulle de cavitation pour produire des radicaux ($^{\circ}OH$ et HO_2°)



- Une seconde étape où les radicaux $^{\circ}OH$ et HO_2° migrent à l'interface liquide-bulle pour réagir avec le substrat organique (SO) ou pour se recombiner pour former du peroxyde d'hydrogène.

-



III.9.1.1. Influence du pH

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux usées. Dans les systèmes de dégradation sonochimique, l'influence du pH sur les cinétiques de décoloration des deux colorants par sonolyse, a été étudiée dans des milieux du pH différents : 2,1 à 9,1 unités. Le pH a été ajusté par addition d'acide chlorhydrique pour les milieux acides et par addition de soude pour les milieux basiques. Les procédés ultrasonores ont été réalisées pour des solutions de concentration initiale en VBC et en RC de $6 \times 10^{-5} \text{M}$.

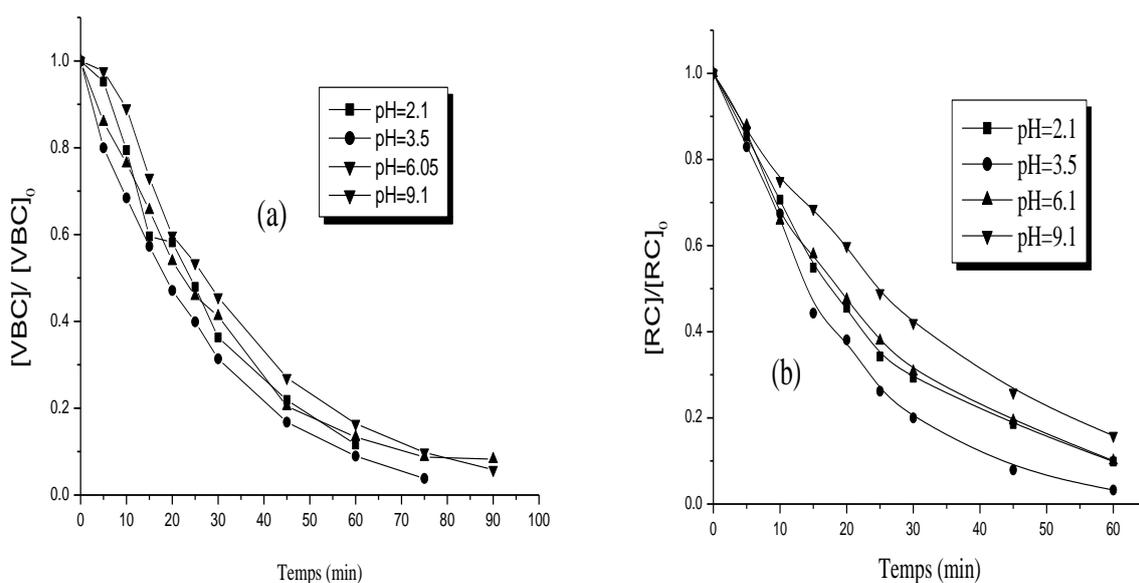


Figure III-59. Cinétiques de dégradation sonolytique du VBC et RC à 300 kHz et Puissance= 20 W. Influence du pH ; (a) :Vert de bromocrésol (b) :Rouge de Crésol..

Les résultats montrent que les rendements d'élimination obtenus pour les deux colorants est légèrement meilleur à pH=3,5. En effet le VBC et le RC ont été dégradé totalement au bout de 75 et 60 minutes respectivement (**Figure III-59a et b**). Ce qui pourrait être attribué à la forme protoné des deux colorants en dessous du pKa, Ils sont donc plus hydrophobes que pour un pH au dessus du pka pour lequel ils sont sous une forme ionique laquelle est très hydrophile. Avec les ultrasons un composé hydrophobe se dégrade plus vite qu'un composé hydrophile

III.9.2. Décoloration des deux colorants par ultrason/H₂O₂

Vis à vis des colorant, les ultrasons se montrent efficaces en vue de leur dégradation. ont passé en revue la plupart des travaux issus de la littérature dans ce domaine. Les dégradations sonochimiques des colorants conduisent à la fois à la décoloration de ces solutions aqueuses et aussi à la minéralisation partielle de ces substrats.

Afin d'obtenir la décoloration complète des colorants, il a été envisagé de coupler l'action des ultrasons à celle d'autres oxydant comme le peroxyde d'hydrogène. Pour cela, un volume de 300 ml de colorant (VBC ou RC) $6 \times 10^{-5}M$ est soumis successivement à différentes irradiations : aux ultrasons (300 KHz), en présence de H_2O_2 ($10^{-2}M$), puis au couplage ultrasons/catalyse. Les résultats sont représentés sur la **Figure III-60 a et b.**

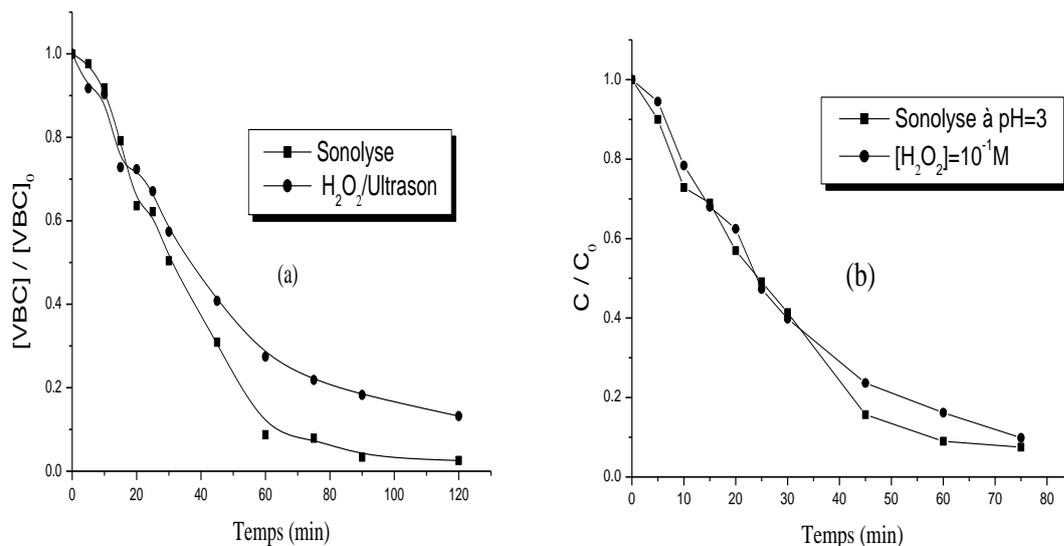


Figure III.60. Evolution de la concentration du colorant en fonction du temps pour différents procédés (US à 300 kHz et 20W ; $T=25^{\circ}C$; $C_0, =6 \times 10^{-5}M$), (a) :Vert de bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.

L'avantage majeur de couplage réside dans le non formation de sous-produits toxiques, comme obtenus par sonolyse seule,

En se reportant à la **Figure III-60a et b**, on constate que les vitesses de décoloration des deux colorants dans les systèmes H_2O_2/US et US seul sont proches. L'élimination est de l'ordre de 86% et 97 % pour H_2O_2/US et US respectivement, et au bout de 120 minutes de réaction pour le VBC et de l'ordre de 93% et 94% pour H_2O_2/US et US respectivement au bout de 75 minutes de réaction pour le RC. On peut conclure que l'excès de H_2O_2 agit comme piège à radicaux créant ainsi un effet auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur.

III.9.3. Décoloration des deux colorants par le procédé ultrason/ $S_2O_8^{2-}$

Des essais d'oxydation (association du persulfate et ultrason à 300 kHz) des deux colorants ont été effectués. Ces résultats sont illustrés dans la **Figure III-61a et b.**

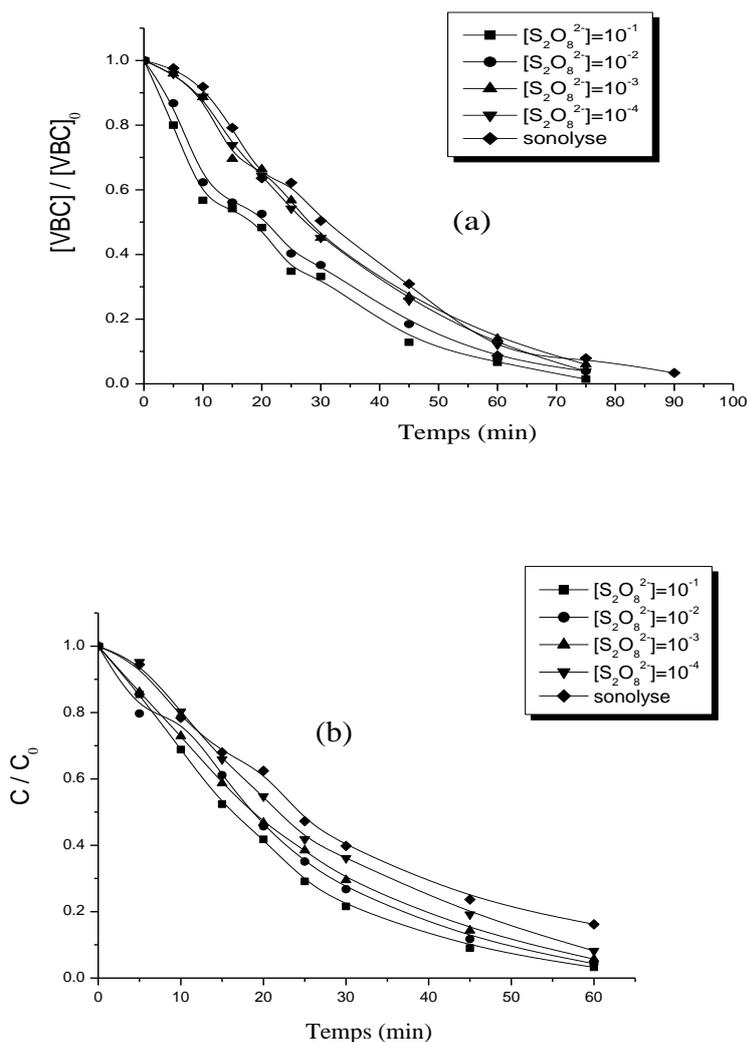


Figure III.61. Evolution de la concentration du colorant en fonction du temps pour le système $S_2O_8^{2-}/US$ (US à 300kHz et 20W ; $T=25^\circ C$; $C_0 = 6 \times 10^{-5} M$), (a) : Vert de bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.

Les résultats montrent que la vitesse initiale d'oxydation des deux colorants augmente lorsque la concentration du persulfate augmente (de $10^{-1} M$ à $10^{-4} M$). Le procédé $S_2O_8^{2-}/Ultrason$ est nettement plus efficace que la sonolyse seule. Cette efficacité croît considérablement avec la dose de $S_2O_8^{2-}$ introduite initialement. Ainsi, on observe une décoloration de l'ordre de 94% et de 98% pour le VBC et le RC respectivement au bout de 60 minutes en présence de $S_2O_8^{2-}$, à la concentration initiale de $10^{-1} mol. L^{-1}$.

Une modélisation cinétique montre que le système $S_2O_8^{2-}/US$ est également décrit correctement par une loi cinétique apparente d'ordre 1, laquelle est caractérisée par des paramètres comme : les constantes apparentes, les coefficients de corrélation, les pourcentages d'élimination et les temps de demi-réactions $t_{1/2}$ (Tableau III-18).

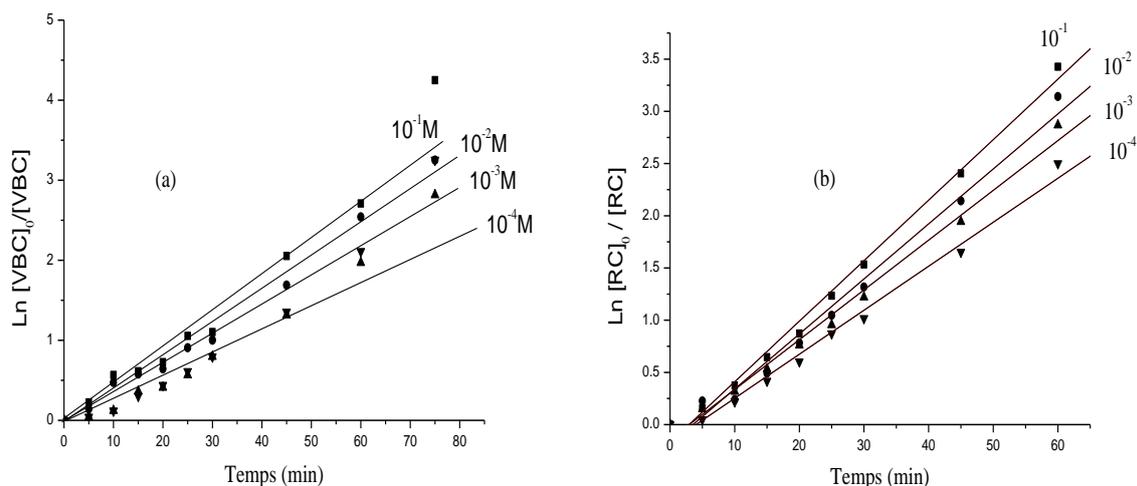


Figure III-62: linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants à différentes dose en $S_2O_8^{2-}$ (US à 300kHz et 20W ; $T=25^\circ C$; $C_0, =6 \times 10^{-5}M$): (a) :Vert de bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.

Tableau III-18: Constantes cinétiques apparentes de la dégradation des deux colorants pour différentes concentrations en persulfate dans le système $S_2O_8^{2-}/US$

➤ **Vert de Bromocrésol**

$[S_2O_8^{2-}]M$	Pourcentage de dégradation % 75 min	$t_{50\%}(min)$	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente $k (min^{-1})$
10^{-1}	98,8	18,1	0,9825	$5,2 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	96,3	20,6	0,9937	$4,3 \cdot 10^{-2}$
10^{-3}	95,5	27,3	0,9883	$3,7 \cdot 10^{-2}$
10^{-4}	93,3	27,8	0,9801	$3,9 \cdot 10^{-4}$

➤ **Rouge de Crésol**

$[S_2O_8^{2-}]M$	Pourcentage de dégradation % 60 min	$t_{50\%}(min)$	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente $k (min^{-1})$
10^{-1}	98,1	16,1	0,99672	$5,7 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	96,7	17,9	0,99233	$5,2 \cdot 10^{-2}$
10^{-3}	94,1	18,5	0,99513	$4,7 \cdot 10^{-2}$
10^{-4}	91,7	21,5	0,99364	$4,2 \cdot 10^{-2}$

III.9.4. Etude comparative de la décoloration des deux colorants par les procédés US, H₂O₂/US et S₂O₈²⁻/US

A travers les résultats expérimentaux obtenus et reportés sur la Figure III-63a et b, il apparaît clairement que l'efficacité des systèmes US et S₂O₈²⁻/US sont supérieures à celle du système H₂O₂/US dans la dégradation des deux colorants.

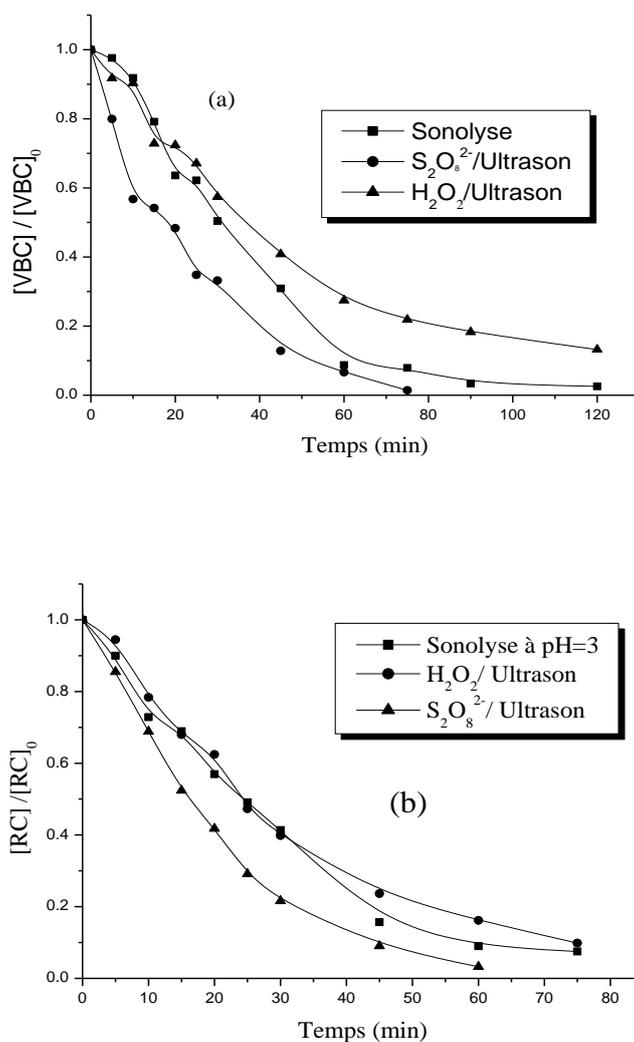


Figure III -63. Etude comparative de la décoloration des deux colorants par US, H₂O₂/US et S₂O₈²⁻/US (US à 300 kHz et 20W ; T=25°C ; C₀=6 x 10⁻⁵M), (a) : Vert de bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.

Les procédés sont correctement décrits par une loi cinétique apparente d'ordre 1 (Figure III-64a et b). Les constantes apparentes, les pourcentages d'élimination, les coefficients de corrélation et les temps de demi-réactions (t_{1/2}) sont reportés dans le Tableau III.19.

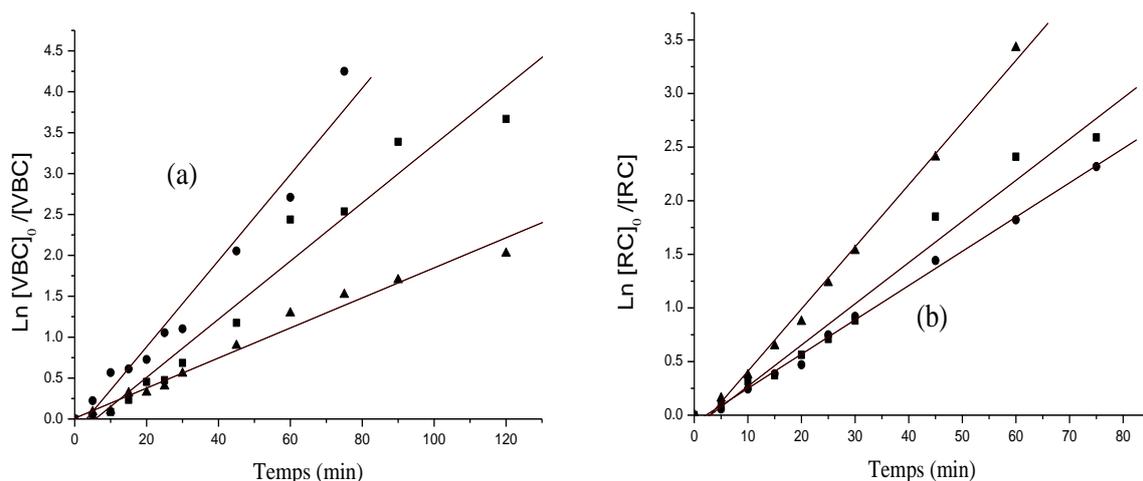


Figure III-64. Représentation de la décoloration des deux colorants selon un modèle cinétique de pseudo premier ordre par US, H₂O₂ /US et S₂O₈²⁻/US (US à 300 kHz et 20W ; T=25°C ; C₀ =6 x 10⁻⁵M), (a) :Vert de bromocrésol (b) : Rouge de Crésol.

Tableau III-19: Constantes cinétiques apparentes de la dégradation des deux colorants par les systèmes US, H₂O₂ /US et S₂O₈²⁻/US.

➤ Vert de Bromocrésol

	Pourcentage de dégradation %	t _{50%} (min)	Coefficient de corrélation R ²	Constante cinétique apparente k (min ⁻¹)
Sonolyse	97	45,2	0,9813	3,55 x 10 ⁻²
S ₂ O ₈ ²⁻ /US	96	20,6	0,98252	5,26 x 10 ⁻²
H ₂ O ₂ /US	86	55,3	0,9898	1,83 x 10 ⁻²

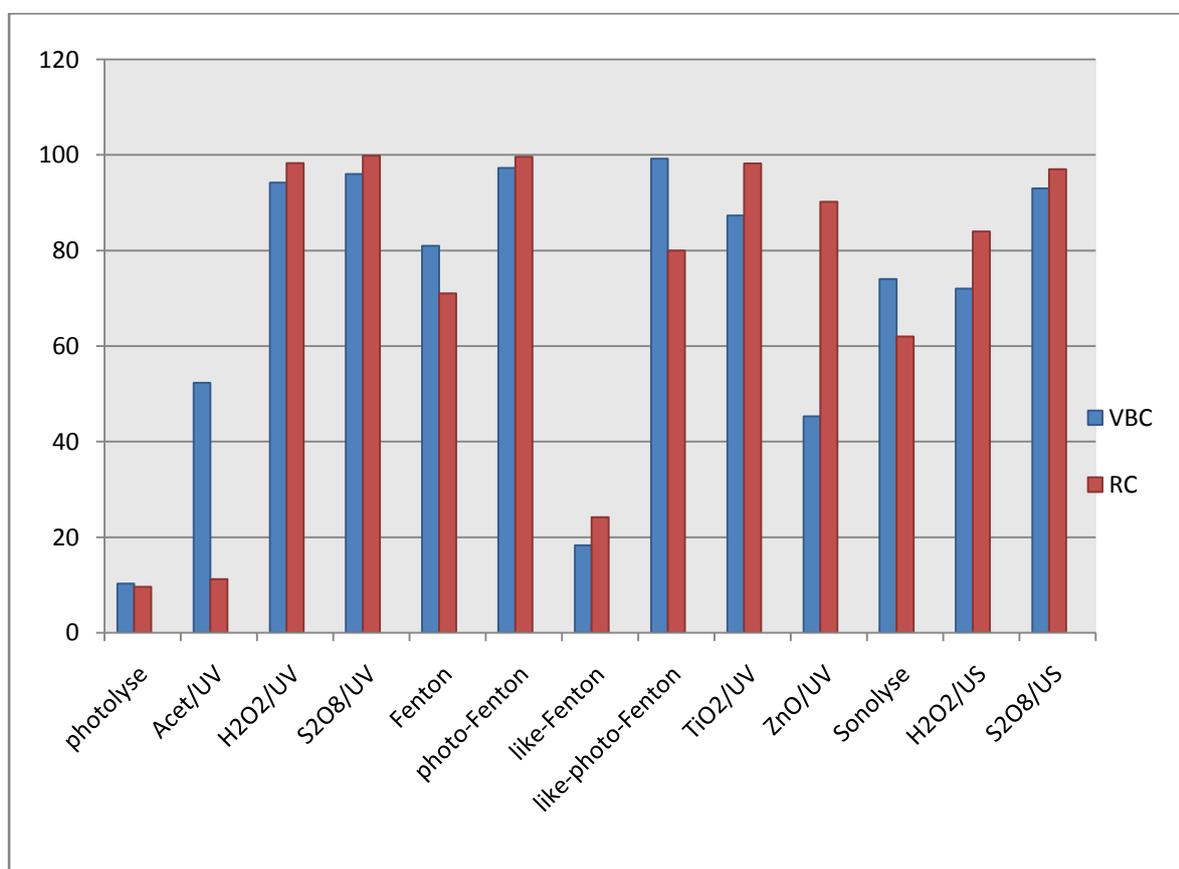
➤ Rouge de Crésol

	Pourcentage de dégradation %	t _{50%} (min)	Coefficient de corrélation R ²	Constante cinétique apparente k (min ⁻¹)
Sonolyse	94	25,2	0,9813	3,84 x 10 ⁻²
S ₂ O ₈ ²⁻ /US	97	17,9	0,99785	3,19 x 10 ⁻²
H ₂ O ₂ /US	93	25,3	0,99672	5,79 x 10 ⁻²

VI- Comparaison de l'efficacité des différents procédés étudiés

L'histogramme ci-dessous représente l'ensemble de techniques photochimiques et sonochimiques utilisées dans le processus de dégradation des deux colorants (VBC et RC). Cette comparaison n'a été possible qu'à partir des choix tels que :

- Un temps de réaction de 60 minutes.
- Des concentrations identiques des oxydants H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 10^{-2}\text{M}$).
- Une concentration égale des catalyseurs Fe^{+2} et Fe^{+3} (10^{-4}M).
- Une longueur d'onde d'irradiation de 254 nm.



Il ressort de cet histogramme que l'efficacité décroît dans l'ordre suivant : Photo-Fenton > photo- like-Fenton > $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ > $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ > $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{US}$ > TiO_2/UV > Fenton > Sonolyse > $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ > Acétone/ UV > ZnO/UV > like Fenton > photolyse.

Le procédé de photo-Fenton en milieu acide, semble donc être le plus approprié pour la dégradation rapide des deux colorants

***CONCLUSION
GÉNÉRALE***

Le but de ce travail est de comparer l'efficacité de divers procédés d'élimination photochimiques et sonochimiques de deux colorants en l'occurrence : le VBC et le RC en milieu aqueux, en phase homogène et hétérogène. Leurs dégradations ont été effectuées par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits par photolyse du peroxyde d'hydrogène à 254 nm et par celle des radicaux anion sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) produits également par photolyse du persulfate à 254 nm.

La photolyse UV n'a pas permis la dégradation de ces deux substrats au vu du faible pourcentage d'élimination obtenu (18.4 pour le VBC et 12.2 pour le RC). Cependant celle-ci a été grandement améliorée d'une part par l'augmentation du flux lumineux et d'autre part par l'ajout d'un photosensibilisateur (l'acétone à 0.1M).

La photoxydation du VBC et du RC par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a permis d'obtenir des très bons rendements d'élimination pour des valeurs optimales de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ égales (10^{-1}M) pour le VBC et 10^{-2}M pour le RC. Au-delà de ces deux valeurs, nous avons observé un ralentissement accentué de la vitesse de décoloration des deux colorants en raison de l'ampleur prise par les réactions d'autoinhibition. Par ailleurs, l'utilisation du système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ (un autre procédé d'oxydation selon les conditions d'utilisation) a conduit des résultats pratiquement similaires pour les deux composés : même temps de disparition totale et même vitesse de décoloration.

L'oxydation menée cette fois-ci par le procédé Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et à $\text{pH}=3$ a permis de montrer la capacité de ce système à décolorer les deux solutions de ces deux colorants mais partiellement. En outre il est intéressant de signaler que la fixation du pH à cette valeur, a conduit à une stabilisation du peroxyde d'hydrogène. Par ailleurs, cette capacité a été renforcée en augmentant la dose en H_2O_2 et en Fe^{2+} et donc par le choix judicieux du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ qui rappelle nous a conduit à une bonne production des radicaux hydroxyle. Ainsi il a été de l'ordre de 30 pour le VBC et de 5 pour le RC. Par ailleurs, le procédé photo-Fenton obtenu en y associant la lumière UV (254nm) et en gardant les mêmes conditions opératoires, a abouti à une amélioration très significative des rendements d'élimination des deux substrats comparativement à ceux obtenus par le procédé Fenton.

Par contre, ces résultats n'ont pas été significatifs en présence d'un autre procédé : Fenton-like ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$). Ce qui pourrait être attribué à une très faible activation du peroxyde d'hydrogène par Fe^{+3} . Dans ces conditions, la production des radicaux OH° nécessaires à la dégradation du polluant est insignifiante. Cependant, l'ajout de H_2O_2 (Système $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) a amélioré sensiblement la vitesse de décoloration des deux colorants. De plus, on a obtenu une sensibilité plus accrue en augmentant la concentration en H_2O_2 ,

cependant jusqu'à une certaine limite UV vis-à-vis des deux substrats et où celle-ci augmente en même temps que la co afin d'éviter l'effet de piège par ce composé.

En photocatalyse à travers les systèmes TiO_2 PC500/UV et ZnO /UV a conduit à des rendements d'élimination aussi performants que ceux obtenus par des procédés d'oxydation avancés en phase homogène. Par ailleurs, différents facteurs comme la concentration initiale en substrat, l'énergie solaire et l'ajout d'accepteurs d'électrons comme le H_2O_2 ont influencé cette efficacité. Au vu des résultats obtenus, cette influence a été positive dans son ensemble. Cependant, il y a lieu de mentionner que :

- L'excès de H_2O_2 peut conduire à un effet d'autoinhibition (arrêt des réactions d'oxydation).
- L'optimisation de la masse des semi conducteurs utilisés se situe à 1g/l.
- Les fortes concentrations en colorant ralentissent considérablement le processus de décoloration en mettant des temps plus longs à se dégrader complètement.

Sur le plan cinétique, le modèle de Langmuir-Hinshelwood a peu décrire correctement ce processus et a permis la détermination de deux constantes importantes telles que : k (constante de vitesse de disparition des deux substrats) et K (constante d'adsorption des deux colorants). Cependant, ces deux constantes ne dépendent que des conditions opératoires utilisées.

En sonochimie, l'élimination des deux colorants a été un peu moins efficace que par les autres procédés d'oxydation avancés que ce soit en phase homogène ou hétérogène. En outre, l'ajout de peroxyde d'hydrogène et du persulfate a amélioré les rendements d'élimination des deux colorants à haute fréquence et que ces derniers sont encore plus efficaces à pH acide qu'à pH basique.

Pour les perspectives, des études complémentaires seront nécessaires afin d'élucider des sous-produits et de les traiter en conséquence au regard du danger qu'ils peuvent présenter (il pourrait être plus important que le parent produit).

***RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES***

Références

- [1] **P. Hartemann**, EMC-Toxicologie Pathologie 1 (2004) 63–78.
- [2] **A. Begum, S. HariKrishna, I. Khan**, ChemTech, 1, (2009) 245-249.
- [3] **J. Hospitalier-Rivillon, R. Poirier**, Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement, 69, 3 (2008) 496-505.
- [4] Décision no 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la « Directive 2000/60/CE ».
- [5] **G.E. Walsh, L. H. Bahner, and W.B. Houninig**, Env. Pollut. Ser., A, 21 (1980)169-179 .
- [6] **L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan**, Testing, Rome , October (2000) 15-21 .
- [7] **E. Guivarch**, , Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [8] **A.H. Mollah, C.W. Robinson**, Water Res. 30 (1996) 2901-2906.
- [9] **H. Ahmad, M. Afzal, M. Saleem, S.M. Hassany**, Adsorp. Sci. Technol. 12 (1995) 139-149.
- [10] **C. Namasivayam, K. Thamaraiselvi, R.J. Yamun**, Pest. Sci. 41 (1994) 7-12.
- [11] **A.K. Bhattachary, C. Venkobacharc**, J. Environ, Eng. 110 (1982) 110-115.
- [12] **A.K. Singh, D.P. Singh, K.K. Panaday, V.N. Singh**, J. Chem. Technol. Biotechnol. 42 (1988) 39-45.
- [13] **G.P. Yang, Y.H. Zhao, X.L. Lu, X.C. Gao**. Colloid. Surf. A. 264 (2005) 179–186
- [14] **C.H. Giles, T.H. Macewan, D. Smith**, J. Chem. Soc. XI (1960) 3973-3993.
- [15] **I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann**, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 168 (2004) 23-30.
- [16] **H. Chun, W. Yizhong T. Hongxiao**, Chemosphere 41 (2000) 1205-1209.
- [17] **C. Hu, Y. Tang, J. C. Yu, P. K. Wong**, Appl. Catal. B-Environ. 40 (2003) 131- 140.
- [18] **J. Bandara, J.A. Mielczarski, J. Kiwi**, Langmuir 15 (1999) 7670-7679.
- [19] **H. Yoshida, A. Okamoto, T. Kataoka**, Chem. Eng. Sci. 48 (1993) 2267–2272.
- [20] **S.M. Venkat, D.M. Indra, C.S. Vimal**, Dyes and Pigments. 73 (2007) 269–278.
- [21] **A. Ohmori, H. Shoyama, S. Matsusaka, K. Ohashi, K. Moriya, J. C. Li**, Proceedings of the 1st international Thermal Spray, (2000) 317.
- [22] **K. Gergova, A. Galushko, N. Petrov, V. Minkova**, Carbon, 30 (1992) 721-727.
- [23] **G.G. Jayson, T.A. Lawless and D. Fairhurst**, J. Colloid Interface Sci., (1982) 397-410.

- [24] **E. Utrera-Hidalgo, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-Garcia and F. Carrasco-Marin**, *Carbon*, 30 (1992) 107-111.
- [25] **M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, J. Rodríguez-Gordillo and I. Bautista-Toledo**, *Carbon*, 26 (1988) 363–373.
- [26] **V. Strelko, D. Malik**, *J. Colloid Interf. Science*, 250 (2002) 213–220.
- [27] **M. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari**, *Desalination*, 235 (2009)199–244.
- [28] **L. Heinz**, *Desalination*, 164 (2004) 1-18.
- [29] **M. Farhadian, D. Duchez, C. Vachelard, C. Larroche**, *Water Res.*, 42 (2008) 1325 – 1341.
- [30] **W. Dott, D. Feidieker, M. Steiof, P.M. Becker, P. Kampfer**. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 35 (1995) 301–316.
- [31] **B. Min, P.J. Evans, A.K. Chu, B.E. Logan**. *Water Res.*, 38 (2004) 47–60.
- [32] **R. Butler, S. Ehrenberg, A.R. Godley, R. Lake, L. Lytton, E. Cartmell**, *Sci. Total Environ*, 366 (2006) 12–20.
- [33] **K. Ohlen, Y.K. Chang, W. Hegemann, C.R. Yin, S.T. Lee**, *Chemosphere*, 58 (2005),373–377.
- [34] **B. Guieysse, I. Bernhoft, B.E. Andersson, T. Henrysson, S. Olsson, B. Mattiasson**, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54 (2000) 826–831.
- [35] **E. Lefebvre, B. Legube**, *Wat. Res.*, 24 (1990) 591-606.
- [36] **M. Franceschi, A. Girou, A.M. Carro-Diaz, M.T. Maurette, E. Puech-Costes**, *Wat. Res.*, 36 (2002) 3561–3572 .
- [37] **Metcalf and Eddy**, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed., McGraw-Hill Co., New York, p. 186 (2003).
- [38] **H. Ratnaweena, H. Odegaard, J. Fettig**, *Water Sci. Technol.*, 26 (1992) 1229– 1237.
- [39] **P. Patnaik**, 2e Ed., New York : Wiley, (1999) 835-865.
- [40] **O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun**, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 671-698.
- [41] **A. Mallakin, D.G. Dixon, B.M. Greenberg**, *Chemosphere* 40 (2000) 1435-1441.
- [42] **H. Von Tappeiner**, *Wochenschr* , 8 (1904)265-269.
- [43] **G.D. Halsey**, *Advan catalysis*, 4, (1952) 259-269.
- [44] **J. Kagan**, Academic Press Inc., SanDiego (1993) 15-17
- [45] **W. Horspool and D. Armesto**, *Organic Photochemistry: a Comprehensive Treatment* (1992) 8-12
- [46] **W. H. Glaze, J. W. Kang, D. H. Chapin**, *Ozone: Science and Engineering*, 9 (4) (1987) 335-352.

- [47] **R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta**, *Catalysis Today*, 53 (1) (1999) 51.
- [48] **M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (4) (2004) 219.
- [49] **J. Staehelin, and J. Hoigné**, *Environ. Sci. and Technol.*, 16 (1982), 676-680.
- [50] **R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones**, *J. Hazard. Mat.*, 92 (2002), 33-50.
- [51] **M. Barbeni, C. Minero, E. Pelizzetti**. *Chemosphere*, 16 (10-12), (1987) 2225-2237.
- [52] **D.L. Sedlak, A.W. Andren**. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991) 1419-1427.
- [53] **D.L. Sedlak, A.W. Andren**. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991b)777-782.
- [54] **J.J. Pignatello**. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 944-951
- [55] **A.P. Murphy , W.J. Boegli, M.K. Price, C.D. Moody** *Environ. Sci. Technol.*, 23 (1989)166-169.
- [56] **R.J. Watts, M.D. Udell, P.A. Rauch, S.W. Leung**, *Hazard. Matter.*, 7 (1990) 335-345.
- [57] **R.J. Watts**. *Remediation*, 2 (1992)413.
- [58] **N.H. Ince, G. Tezcanli, R.K. Belen, I.G. Apikyan**, *Applied catalysis B: environ.* 29 (2001) 167-176.
- [59] **K. Makino, M. Mossoba, P. Riesz**. *J. Am. Chem. Soc.* 104, 12 (1982) 3537-3539.
- [60] **J. Reisse, D.H. Yang, M. Maeck, J. Vandercammen, E. VanderDonckt**, *Sonochemistry: Ultrasonics*, 30, 6 (1992) 397-401.
- [61] **A. Henglein**, . *Ultrasonics*, 25 (1987) 6-16.
- [62] **E. J. Hart, A. Henglein**, *J. Phys.Chem* 91 (1987) 3654-3656.
- [63] **N. Serpone, R. Terzian, H. Hidaka, E. Pelizzetti**, *J. Phys. Chem.*, 98, (1994)2634-2640
- [64] **K. S. Suslik**. *Science American*, (1989)80-83.
- [65] **J. P. Lorimer, T. J. Maçon**. *Chem. Soc. Rev.*, 16, (1987)239.
- [66] **O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun**, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.
- [67] **R. Venkatadri, R.W. Peters**. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10 (1993) 107-131.
- [68] **M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri** .*Chemosphere* 55 (2004) 129–134.
- [69] **R. Sauleda, E. Brillas**, *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 135-145.
- [70] **F. Foil, J.J. Aaron, N. Oturan, A. Chaouch, M.A. Oturan**. *Rev.Sci. Eau.*, 16, (2003) 123-142
- [71] **W.J. McElroy, S.J. Waygood**, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 86 (1990) 2557-2564.

- [72] **N. Chitose, Y. Katsumura, M. Domae, Z. Zuo, T. Murakami**, Radiation Physics and Chemistry, 54 (1999) 385-391.
- [73] **Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber**, J. Photochem, A. Photobiol.: Chem. 157 (2003) 47-53.
- [74] **F. Sunada, A. Heller**, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 282-286.
- [75] **C. Shifu**, Environ Sci. 17 (1996) 33-35.
- [76] **A. Fernandez, G. Lassaletta, V M. Jimenez, A. Justo, A R. Gonzalez-Elipe, J M. Herrman, H. Tahihi, Y. Aît Ichou**, Appl. Catal. B: Environ. 7 (1995) 49-63.
- [77] **N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama**, J. Catal. 177 (1998) 240-246.
- [78] **J.M. Herrmann, J. Disdier, M.N. Mozzanega, P. Pichat**, J. Catal. 60 (1979) 369-377.
- [79] **J.M. Herrmann**, Catal. Today 53 (1999) 115-129.
- [80] **J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat**, Catal. Today 17 (1993) 7-20.
- [81] **A. Fujishima, K. Honda**, Nature 238 (1972) 37-38
- [82] **J.M. Herrmann, H. Courbon, P. Pichat**, J. Catal. 108 (1987) 426-432.
- [83] **J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat**, J. Catal. 113 (1988) 72-81.
- [84] **J.M. Herrmann, P. Pichat**, "Photocatalysis - Fundamental and Applications". (New-York), Chap. 8, (1989) 217-250.
- [85] **A. Mills, S. Le Hunte**, J. Photochem. Photobiolo. A: Chem. 108 (1997) 1-35.
- [86] **Raphaël Huchon**, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1.
- [87] **E. Pelizzetti, C. Minero**, Electrochemica acta 38 (1993) 47-55.
- [88] **S. Kim, W. Choi**, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 2019-2025.
- [89] **S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Caceres, C. Guillard, J.M. Herrmann, A.R. Fernandez-Alba**, Appl. Catal. B: Environ. 42 (2003) 349-357.
- [90] **R.R. Bacsá, J. Kiwi**, Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998) 19-29.
- [91] **D.S. Muggli, L. Ding**, Appl. Catal. B: Environ. 32 (2001) 181-194.
- [92] **T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura**, J. Catal. 203 (2001) 82-86.
- [93] **F.G.Kari, S. Hilger, S. Canonica** . Environ.Sci.Technol, 29 (1995) 1008.
- [94] **S.L. Andrianirinaharivel, J. F. Pilichowski, M. Bolte**, Transition Met.Chem, 18 (1993) 37
- [95] **E. Matthijs, N.T. De oude, M. Bolte, J. Lemaire** *Wat.Res*, 23 (1989) 845.
- [96] **B.C. Faust, R.G. Zepp**, Environ Sci .Technol, 27 (1993) 2517.

- [97] **J.H. Carey, C.H. Langford**. *J.Chem*, 51 (1973) 2517..
- [98] **M. Pierre**, " Mesure de la demande chimique en oxygène dans l'eau de mer", (1972).
- [99] **N. Bouanimba, R. Zouaghi, N. Iaid, T. Sehili**, *Desalination* 275 (2011) 224.
- [100] **CS. Foote, TY. Ching**. *J. Am Chem Soc* 97 (1975) 6209-6214.
- [101] **W. Chu, C. Ma**, *Chemosphere*, 37 (1998) 961-974.
- [102] **F. Banat, S. Al asheb, M. Al-Rawashedeh**, *Desalination* 181 (2005) 225-332.
- [103] **A. Hong, M.E. Zappi, C.H. Kuo, D.O. Hill**, *ASCE J. Environ. Eng.* 122 (1996) 58-62.
- [104] **L.E. Giang Truong**, Thèse, Université de Poitiers, (2003).
- [105] **A. Aleboye, Y. Moussa, H. Aleboye**, *J. Separation and Purification Technology*, 43. (2005) 143-148.
- [106] **C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt**, *J. Photochem. Photobiol, A : Chem*, 141 (2001) 47-56.
- [107] **D. A. House**, *Chemical Reviews*, 62 (1962) 185-203.
- [108] **A. Mills, M.A. Valenzuela**, *J. Photo and Photobio A*, 165 (2004) 25-34.
- [109] **G. Mark, M.N. Schuchmann, H.P. Schuchmann, C. Von Sonntag**, *J. Photo and Photobio A*. 55 (1990) 157-168.
- [110] **I.M. Kolthoff, I.K. Miller**. *J. Amer. Chem. Soci*, 73 (1951) 3055-3059.
- [111] **G.J. Price, C.L. Clifton**. *Polymer communication* 37 (1996) 3971-3973.
- [112] **H.Chenini** thèse de doctorat .Université Constantine 1 (2012)
- [113] **O.P. Chawla, R.W. Fessenden** *J. Physical Chemistry* 79 (1975) 2693-2700.
- [114] **C.Y. Kuo, S.L. Lo**. *Chemosphere*, 38,(1999) 2041-2051.
- [115] **J.T. Spadaro, L. Isabelle, V. Renganathan**, *Envir. Sci. Techn*, 26 (1994) 1389-1383.
- [116] **J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, et al.** *J. Photochem. Photobiol. A: chem*, 99 (1996) 57-66.
- [117] **S.H. Lin, C.C. Lo**, *Wat. Res*, 31, 8 (1997) 2050-2056.
- [118] **W.Z. Tang, C.P. Huang**. *Environ. Technol.*, 17 (1996) 1371-1378.
- [119] **J.J. Pignatello**. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 944-951.
- [120] **D.L. Sedlak, A.W. Andren**, *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991a) 1419-1427.

- [121] **D.L. Sedlak, A.W. Andren**, Environ. Sci. Technol., 25(1991b) 777-782.
- [122] **W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave**, Trans Faraday Soc, 47 (1951) 591-616
- [123] **H R. Eisenhauer**, J. Wat. Poll. Control. Fed., 36, 9 (1964) 1116-1128.
- [124]. **Lluís, Núñez, José, Antonio, García-Hortal, Francesc, Torrades**, Dyes and Pigments, V. 75, I. 3 (2007),647-652.
- [125]. **Yimin, Li, Yueqing, Lu, Xiaoliu, Zhu**. J. of Hazard. Mat., V. 132, I. 2-3, (2006) 196-201.
- [126]. **M. S. Lucas, J.A. Peres**, Dyes and Pigments, V. 71, I. 3, (2006)236-244.
- [127]. **Kaiqun Wu, Yinde Xie, Jincui Zhao, Hisao Hidaka**, J. Mole. Catal. A: Chem., V. 144, I. 1,(1999) 77-84.
- [128]. **M. Taha. Elmorsi, M. Yasser. Riyad, H, Zeinhom. Mohamed, M.H. Hassan. Abd El Bary.**, J. Hazard. Mater, (2010) V. 174, I. 1-3, 352-358.
- [129] **G.M. Eisenberg**, Ind. Eng. Chem. Anal., V.14, (1943) 327-328..
- [130]. **W. Chu, C. Y.Kwan, K.H. Chan**, J. Hazard. Mater., V. 121, (2005) 119-126
- [131] **H. Gallard, J. de Laat, B. Legube** . New. J. Chem., 22, (1998) 263-268.
- [132] **M. Neamtu, A. Yediler, L. Siminiceanu, A. Kettrup**. J.Photoch Photobi A Chemistry 161.(2003) 87-93
- [133] **E. Guivarach**, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-vallée, (2004).
- [134] **J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer**, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, V. 99 (1996) 57-66.
- [135] **G. Sagawe, A. Lehnard, M. Lubber, G. Rochendorf, D. Bahnemann**,; Fundamental investigations Helvrt. Chem. Acta., V. 84,(2001) 3742-5066.
- [136] **Y. Lee, C. Lee, J. Yoon**, Chemosphere, V.51,(2004) 612-616.
- [137]. **P. Mazellier, J. Jirkovsky, M. Bolte**, Pestic. Sci., V. 49,(1997) 259-267.
- [138] **B. C. Faust, J. Hoigne** Atmospheric Environ., V.24, (1990) 79-89.
- [139] **J.H .Baxendale , J.Magee** , Trans. Faraday Soc, 51 (1955) 205.
- [140] **N.Debbache** Thèse de doctorat Université Constantine 1
- [141] **M. Lapertot**, thèse doctorat; University of Dijon, (2006).

- [142] **S.H. Kuo**, these doctorat; University of China, (2004).
- [143] **F. Fdil.**; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [144] **R. Miguel** , thèse doctorat; University of Barcelona, (2003).
- [145] **I T. Peternel, K. Natalija, M. L. Ana , M.K. Hrvoje** , J. Hazardous Materials, (2007).
- [146] **E. Zawlotzki guivarch**, thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [147] **A. Piscopo**, thèse de doctorat.
- [148] **Chaplins Yannick**, thèse de doctorat ; Université de Montréal, (2000).
- [149] **R. Huchon**, thèse de doctorat; Université Claude Bernard –Lyon, (2006).
- [150] **Y. Li , Jinping Liu, Zhijie Jia**, Materials Letters 60, (2006) 1753–1757.
- [151] **J. Cunninghamet, P. J. Sedlak**, Photochem. Photobiol A: Chem; **77** (1994) 255-263.
- [152] **S. Malato, J. Blanco, C. Richter, D. Curcò, J. Gimenez**, Water Science and Technology, 35 (1997) 157-164
- [153] **A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, H. Tahiri, C. Guillard, J-M. Herrmann**, Applied Catalysis B : Environmental, 24 (2000) 71.
- [154] **C.G. Silva, Joaquim Lu'ys Faria**, J. Photoche and Photobio A: Chemi 155, , (2003)133–143.
- [155] **S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud**, J. Hazardous Materials, (2006).
- [156] **N. Sobana, M. Swaminathan**, Solar Energy Materials & Solar Cells (2006).
- [157] **C. Tang, V. Chen** , J. Water Research 38 (2004) 2775–2781.
- [158] **N.M. Mahmoodi, M. Arami, Nargess Yousefi Limaee**, J. Hazardous Materials B 133, (2006) 113–118.
- [159] **M. H. Habibi, N. Talebian, Jong-Ha Choi**, J. Dyes and Pigments 73 (2007) 103-110.
- [160] **I.K. Konstantinou, T.A. Albanis**, Applied Catalysis B: Environmental 49, (2004) 1–14.
- [161] **J.C.Oliveira, C. Guillard, C. Maillard, et .P. Pichat**, J. Environ. Sci . Health A28 (4). (1993) 941- 962.
- [162] **A.Lair., C. Ferronato., J.M.Chovelon**, (2007) 193-203
- [163] **D . Li, F .Chen; A. K .Ray.**, Catalysis Today, (2001) 66, 475.

- [164] **K.Okamoto., Y.Yamamoto., H. Tanaka , A.Itaya.,** Chem. Soc. Jpn. 58, (1985), p. 2023.
- [165] **M. Muneer, J. Theurich, D. Bahnemann .** J Photochem Photobiol. A : Chem. 143 (2001) 213-219.
- [166] **N. San, A. Hatipoglu, G. Kocturk.** J Photochem Photobiol A: Chem. 139 (2001) 225-232.
- [167] **S. Chen, Y. Lui,** J Chemosphere. 67 (2007) 1010-1017
- [168] **M. Muruganandham, M. Swaminathan,** J. Hazardous Materials B135 (2006) 78–86.
- [169] **W. Chu, W.K. Choy, T.Y. So,** J. Hazardo Materia 141 (2007)86–91.
- [170] **H.M. Coleman., V. Vimonses, G. Leslie, R. Amal,** J. Hazard Materia, (2007).
- [171] **C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy,** J. Dyes and pigments 49, (2001)117-125.
- [172] **M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner,** Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 270 (1970) 138-141.
- [173] **I. Ozerov, A.V. Bulgakov, D. Nelson, R. Castell, M. Sentis, W. Marine,** Nano-, (2000).
- [174] **S. Faÿ,** thèse de doctorat, (2003).
- [175] **I T. Peternel, K. Natalija, M. L. Ana, M.K. Hrvoje,** J. Hazard Mater, (2007).
- [176] **J. Iacoste, R.P. Singh, J. Boussand, R. Arnaud,** J. Polymer Sci . chemed .25 ; 2799 (1987)
- [177] **I. Izuml, W. W. Dunn, K. O. Wilbourn, F.R.F. Fan, A.J. Bard,** J. Phys Chem , 84. (1980)
- [178] **K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, A. Itaya,** Bull. Chemsoc. Japan, 58, 2015 (1985)
- [179] **M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa,** Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 666 (1982)
- [180] **I . Izuml, F.R.F. Fan, A.J. Bard,** J. Phys Chem. , 85, 218 (1981)
- [181] **R.W. Matthews,** J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 80, 457 (1984)
- [182] **R.B. Cundall, R. Rudham, M.S. Salim,** J. Chem. Soc. Faraday Trans. I , 72. (1976) 1642.
- [183] **P.B. Harvey, R. Rudham, S.Ward,** J. Chem .Soc. Faraday Trans. I, 79 (1983) 1381
- [184] **G. Munuera, V. Rives-Arnau et A. Saucedo,** J. Phys. Chem. 75, 763 (1979)
- [185] **B.H.J. Bielski, A.O. Allen,** J. Phys. Chem. , 81, 1408 (1977)

- [186] **E.A. Mayeda, A.J. Bard, J. Amer. Chem. Soc.**, 95, 6223 (1973)
- [187] **Hung-Yee Shu., Ming-Chin Chang**, *J. Hazard. Mater.* B125 (2005) 96–101.
- [188] **G. Sauer, G. Cesconeto Neto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira**, *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 149, (2002) 147-154.
- [189] **R. Joaquin, Dominguez, Jesus Beltran**. *Catalysis Today* 101 (2005) 389-395.
- [190] **D. Chatterjee, and A. Mahata**, *J. Photoch. Photobiol A*: 153, (2002) 199-204.
- [191] **N. Daneshvar, D. Salari, and A.R. Khataee**, *J. Photochem. Photobiol A*. 157, (2003) 111-116.
- [192] **K. Djebbar, and T. Sehili**, *Pestic. Sci*, 54, (1998) 269-276.
- [193] **M.A. Malouki, T. Sehili, and P. Boule**, *Toxicol and Environ Chem*, 55, (1995) 235-246
- [194] **C. Pétrier, B. David, S. Laguain**. *Chemosphere*, 32, 9(1996) 1709-1718.
- [195] **C. Pétrier, M. Micolle, G. Merlin, J.-L. Luche, G. Reverdy**. *Environ. Sci. Technol.*, 26, (1992) 1639-1642.
- [196] **C. Pétrier, M-F. Lamy, A. Francony, V. Renaudin, N. Gondrexon, B. David, A. Benahcene**. *J. Phys. Chem.*, 98, (1994) 10514-10520.
- [197] **C. Pétrier, A. Jeunet, J-L. Luche, G. Reverdy**. *J. AM. Chem. Soc.* 114, (1992) 3148-3150.

RÉSUMÉS

Abstract

The aim of this study was to compare the efficiency obtained by some processes coupled or no with light (artificial and natural) and also by sonochemical technics in the course of the degradation of two dyes having similar structure: the Bromocresol Green and the Cresol Red

-In direct photolysis (254 nm, 365 nm and solar light), the yield of elimination was weak, mainly, in artificial light. However, the CR, this yield was better than that obtained in the BCG but in solar light only. Besides, this process has been improved sensitively by increasing the light intensity in one part (artificial) and by adding a sensitizer: the Acetone 0.1M in another part.

The oxidation conducted in homogeneous medium has allowed an effective degradation of both substrats, especially, when these systems were coupled with light (artificial) : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$. This could be attributed to radicals OH^\bullet and $\text{SO}_4^{\bullet-}$. It should be mentioned that no reaction occurred with both dyes and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O_2 in absence of light. Similar results have been obtained with Fe^{2+} and Fe^{3+} .

When treated by Fenton and like-Fenton, the efficiency reached an average yield of degradation but a better one when they were coupled with light: Photo-Fenton and like-photo-Fenton. The performance of these two systems, have been optimized by varying experimental parameters like: pH, concentration of Fe^{2+} , of Fe^{3+} and H_2O_2 . The choice of the ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ or $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ has been very necessary for this work.

The oxidation in heterogeneous medium via systems like: ZnO/UV and TiO_2/UV , has allowed also an effective elimination of the two substrates. Before any experimental work, we observed no adsorption of both dyes in those supports for a time equal to 30 minutes. The decolorization of both dyes was total when treated by TiO_2 (PC500)/UV and ZnO/UV . This could be attributed also to radicals OH^\bullet produced by these two supports and the light. The kinetic model of Langmuir- Hinshelwood described correctly the photocatalytic process in the two cases. In solar light (TiO_2 PC500/Solar), the experimental results were better than those obtained in artificial light. The mineralization process has been followed by the DCO technic and showed a sensitive decreased with time. The sonochemical systems like: US, US / H_2O_2 and US/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ have allowed also a good yield in the course of the degradation process for both dyes.

Key words: Photodegradation, Bromocresol Green, Cresol Red, sonochemical.

Résumé

Cette étude, a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances des procédés photochimiques (photolyse directe et procédés d'oxydation avancés) et sonochimiques dans la dégradation des deux colorants synthétiques (le Vert de Bromocrésol et le Rouge de Crésol) en milieu aqueux.

-En photolyse directe (254 nm, 365 nm et lumière solaire), les rendements d'élimination des deux colorants a été faible principalement en lumière artificielle. Cependant pour le RC, ces rendements ont été meilleurs que ceux obtenus avec le VBC, mais en milieu solaire uniquement. De plus, il a pu être amélioré par l'augmentation du flux photonique et par l'ajout d'un photosensibilisateur : l'acétone à 10^{-1} mol. L⁻¹.

La photoxydation a permis d'abord en milieu homogène, une dégradation performante des deux colorants. Cette performance paraît être liée à la contribution des radicaux OH[•] et SO₄^{•-}. Auparavant, une étude thermique a montré que le VBC et le RC ont été insensibles, vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène, du Fe²⁺, du Fe³⁺ et du persulfate. La dégradation des deux colorants a été plus efficace dans les systèmes Photo-Fenton et Photo-like-Fenton que les systèmes Fenton et Fenton-like respectivement où les performances de ces systèmes pouvaient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux tels que : le pH, la concentration en Fe²⁺ ou Fe³⁺ et en H₂O₂. Il est cependant utile de rappeler que le choix du rapport [H₂O₂]/ [Fe²⁺] ou [H₂O₂]/ [Fe³⁺] a été déterminant pour la suite de ce travail.

En milieu hétérogène, la photooxydation a été conduite par les procédés ZnO/UV et TiO₂ (PC500)/UV après avoir constaté une faible adsorption jusqu'à saturation (30 minutes), Les résultats expérimentaux obtenus dans ces conditions, ont montré que l'élimination du VBC et le RC a été totale. Ce qui est due principalement à la participation des radicaux OH[•]. Le modèle de Langmuir- Hinshelwood a décrit correctement ce processus. Des études ont été également menées en lumière solaire et ont montré la supériorité de celle-ci par rapport à la lumière artificielle. Le suivi de la DCO en fonction du temps d'élimination a montré que cette grandeur paraît être liée à la pollution organique. Celle-ci a effectivement diminué au cours du temps..

Finalement, nous avons testé la dégradation de ces deux polluants par les procédés sonochimiques en utilisant les systèmes : US, US/S₂O₈²⁻ et US /H₂O₂. Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que ces deux polluants disparaissent totalement. Dans ces conditions, leur cinétique de disparition varie selon la nature du colorant.

Mots Clés : Photodégradation, Vert de bromocrésol, Rouge de Crésol, Sonochimie

ملخص

أهدف من هذا البحث هو دراسة و المقارنة بين مختلف الطرق الفوتوكيميائية مثل: طرق الأكسدة المتقدمة و كذلك الطرق الصنوكيميائية لملونين :الأخضر البروموكريزول و أحمر الكريزول

--في الأكسدة المباشرة عند 254 و 365 و في ضوء الشمس , النسبة المئوية لإزالة الملونين ضعيفة خاصة في الضوء الاصطناعي ماعدا أحمر الكريزول فنسبة إزالته بضوء الشمس كانت كبيرة مقارنة مع أخضر البروموكريزول, هذا الضعف في إزالة الملونين يمكن تحسينه بإضافة المخسسات مثل: الإستون

الأكسدة في الوسط المتجانس نلاحظ إزالة جد فعالة للملونين هذا راجع إلى وجود جذور هذه الإزالة كانت أكثر فعالية في نظامي الفوتوفنتن و شبيهه الفوتوفنتن مع دراسة تأثير عدة عوامل في الوسط الغير متجانس تمت دراسة نوعين من المحفزات حيث إدمصاص الملونين على هذه المحفزات كان ضعيف جدا بينما إزالة الملونين كان كليا و هذا يعود إلى إنتاج الجذور الفعالة, كما تمت أيضا دراسة تأثير ضوء الشمس فكانت الفعالية أكبر مقارنة مع استعمال الضوء الاصطناعي

وفي الأخير قمنا بتجريب الطرق الصنوكيميائية لإزالة الملونين و النتائج المتحصل عليها سمحت لنا بتأكيد فعالية هذه الطرق في الإزالة الكلية للملونين في الوسط حسب نوع كل ملون

الكلمات الواردة: الفوتوكيمياء, :الأخضر البروموكريزول أحمر الكريزول الصنوكيمياء