

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

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

N° d'ordre :

Série :

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de:

DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE

Option : Chimie Analytique physique et Environnement

**PHOTODEGRADATION DU CHLORURE DE 1-HEXYL-3-
METHYLIMIDAZOLIUM EN MILIEU AQUEUX HOMOGENE
ET HETEROGENE**

Par

M^r BOUTITI Ameer

Devant le jury :

Président	: M^r. T. SEHILI	Prof.	Université des Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur	M^{me} R. ZOUAGHI	Prof.	Université des Frères Mentouri Constantine 1
Examineur	: M^r. R. DELIMI	Prof.	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineur	: M^r. M. F. GHORAB	Prof.	Université Badji Mokhtar Annaba

1 février 2018

Remerciements

Je commence par remercier ma mère **Mounia** et mon défunt père **Khaled**, qui ont d'un amour et d'une générosité inouïe à mon égard. Je les remercie pour les opportunités qu'ils m'ont données pour avancer personnellement et professionnellement. Je rends grâce pour la chance que j'ai eu de les avoir comme parents.

Les travaux de recherches qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés en collaboration au Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement (**LSTE**), Université frères Mentouri Constantine1 Algérie, sous la direction du professeur **Razika ZOUAGHI** et le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (**LCME**), Bourget du Lac Savoie Mont-blanc France sous la direction du professeur **Sylvie GUITTONNEAU**. Je tiens à leur adresser mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe et d'avoir bien voulu diriger ma thèse. Je leur remercie également pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de ce travail de recherche.

Mes remerciements vont également à

Monsieur **Tahar SEHLI**, professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1 et directeur du Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude.

Monsieur **Rachid DELIMI**, professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba qui a accepté d'examiner ce travail.

Monsieur **Med Fouzi GHORAB**, professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba, qui m'a fait l'honneur d'accepter de juger ma thèse.

Au ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique de l'Algérie qui m'a accordé une bourse **PNE**, qui m'a permis d'avancer dans mes travaux de recherche en France.

Je voudrai également remercier tous les membres des laboratoires **LSTE** et **LCME**. J'adresse mes vifs remerciements à toute ma famille surtout mes chères sœurs et chers frères, sans oublier mes amis.

Je ne saurai oublier toutes personnes qui ont contribué de loin ou de prêt pour la réalisation de ce travail.

Abréviations et symboles

AB	Acide benzoïque
DMImCl	Chlorure de 1-decyl-3-methylimidazolium
HMImCl	Chlorure de 1-hexyl-3-methylimidazolium
LI	Liquide ionique
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
C_0	Concentration initiale (mol L^{-1})
C_t	Concentration en solution à l'instant t (mol L^{-1})
DBO	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène (mg. L^{-1})
E	Energie (J)
E_a	Energie d'activation (J mol^{-1})
E_0	Potentiel redox (Volt)
I_0	Intensité lumineuse (mW cm^{-2})
K_a	Constante d'acidité
k_{app}	Constante apparente de dégradation (min^{-1})
K_{L-H}	Constante de Langmuir Hinchelwood
m	Masse (g)
N	Concentration normale (eq-g L^{-1})
PCLH	Chromatographie liquide haute performance
POA	Procédé d'oxydation Avancée
pH	Potentiel d'hydrogène
R^2	Coefficient de corrélation
S	Substrat
S'	Substrat référence
$t_{1/2}$	Temps de demi-réaction (seconde)
T	Température (C)
UV	Ultra violet
V	Volume de la solution (litre).
v_0	Vitesse initiale de la réaction
ΔH	Variation de l'enthalpie du système (KJ mol^{-1})

ϵ_{\max}	Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm)
Φ	Rendement quantique
h	Constante de Planck (J s photon ⁻¹)
λ	Longueur d'onde (nm)
η	Viscosité (mP s)
θ	Taux de recouvrement d'adsorption

Liste des figures

Chapitre I: synthèse bibliographique

Figure I.1: Cations des liquides ioniques.....	5
Figure I.2: Applications des liquides ioniques.....	11
Figure I.3 : Gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet au proche infrarouge.....	26
Figure I.4 : Distribution spectrale des radiations solaires atteignant la surface de la Terre en été et en hiver, autour de 40° de latitude.....	26
Figure I.5 : Diagramme de Perrin-Jablonski.....	27
Figure I.6: Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur après excitation photochimique.....	38
Figure I.7: Recombinaison des charges photoinduites.....	39
Figure I.8 : Piégeage des électrons en surface ou en profondeur.....	40
Figure I.9: Schéma de mailles de TiO ₂ sous ses formes anatase et rutile.....	42

Chapitre II: Techniques expérimentales

Figure II.1. Réacteur UV.....	65
Figure II.2: Appareil SUNTEST CPS+ Atlas.....	66
Figure II.3: Courbe de distribution spectrale.....	66
Figure II.4: Spectre UV-Visible du HMIImCl [HMIImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	68
Figure II.5: Chromatogramme HPLC d'une solution de HMIImCl, [HMIImCl]= 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	69
Figure II.6: Courbe d'étalonnage du HMIImCl.....	69
Figure II.7: Représentation de ln ([H ₂ O ₂]/ [H ₂ O ₂] ₀) en fonction du temps.....	72

Chapitre III: Phototransformation du HMIImCl en milieu homogène

Figure III.1: Spectre UV-Visible du HMIImCl.....	73
Figure III.2: Cinétique de la réaction de photolyse directe de HMIImCl (3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) en solution aqueuse (Insertion : tracée ln(C/C ₀) en fonction du temps d'irradiation).....	74
Figure III.3 : Cinétique de disparition par photolyse directe du HMIImCl à différentes	

concentrations initiales; $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$	75
Figure III.4: Variation de la constante cinétique apparente de la dégradation du HMImCl par photolyse en fonction de la concentration initiale de HMImCl.....	75
Figure III.5: Influence du pH sur la cinétique de disparition du HMImCl ($3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sous irradiation UV à 254 nm.....	76
Figure III.6: Variation de la constante cinétique apparente de la dégradation du HMImCl par photolyse en fonction du pH.....	76
Figure III.7: Effet de NaCl sur la disparition du HMImCl par photolyse [HMImCl]= $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).....	77
Figure III.8: Cinétique de la photolyse du HMImCl en solution aérée, avec un bullage d'argon, et avec un bullage d'oxygène, [HMImCl] = $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	78
Figure III.9 : Variation de la constante cinétique apparente de la dégradation du HMImCl à différentes concentrations par photolyse en solution aérée, avec un bullage d'argon et avec un bullage d'oxygène.....	79
Figure III.10: Influence de l'alcool furfurylique sur la photolyse du HMImCl, [HMImCl]= $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [alcool furfurylique]= $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	80
Figure III.11: Influence de l'azoture de sodium sur la photolyse du HMImCl, [HMImCl]= $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [NaN_3]= $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	81
Figure III.12: Influence du ter-butanol sur la photolyse du HMImCl, , [ter-butanol]= $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, [HMImCl] = $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	82
Figure III.13: Cinétique de transformation du HMImCl par H_2O_2 à l'obscurité: [HMImCl] = $3 \times 10^{-5} \text{ mg. L}^{-1}$, [H_2O_2] = $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	83
Figure III.14 : Effet de la concentration initiale du H_2O_2 sur la phototransformation du HMImCl par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. [HMImCl] ₀ = $3 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, [H_2O_2]/[HMImCl] = 0,33 – 3,3 - 33 - 330 et 3300, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$	84
Figure III.15: Linéarisation des cinétiques de disparition du HMImCl par le système $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$: [HMImCl] ₀ = $3 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, [H_2O_2]/ [HMImCl] = 0,33 – 3,3 – 33 , 330 et 3300, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$	84
Figure III.16 :Phototransformation du HMImCl à différents pH dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: [HMImCl] = $3 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, (a): [H_2O_2] = $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$, (b): [H_2O_2] = $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$	85
Figure III.17: Influence de l'ajout de Cl^- sur la cinétique de phototransformation du HMImCl par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. [HMImCl] = $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, [H_2O_2] = $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$: (a) pH naturel (b) pH= 2.....	87

Figure III.18 : Détermination de la constante de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle pour la réaction d'oxydation du HMImCl par le système UV ₂₅₄ / H ₂ O ₂ en présence de l'acide benzoïque [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol. L ⁻¹ [AB] = 7×10 ⁻⁵ mol/L, [H ₂ O ₂] = 10 ⁻² mol. L ⁻¹ , λ _{irr} = 254 nm. pH = 7.....	89
Figure III.19: Influence de la concentration du persulfate sur la cinétique d'oxydation du HMImCl en absence de lumière ; [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	92
Figure III.20: Influence de la concentration du persulfate sur la cinétique de disparition du HMImCl par le procédé S ₂ O ₈ ²⁻ /UV ; [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [S ₂ O ₈ ²⁻] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	92
Figure III.21: Phototransformation du HMImCl à différents pH dans le système S ₂ O ₈ ²⁻ /UV: [HMImCl] = 3 10 ⁻⁵ mg. L ⁻¹ , [S ₂ O ₈ ²⁻] = 10 ⁻⁴ mol. L ⁻¹ , λ _{irr} = 254 nm.....	93
Figure III.22: ln (C ₀ /C) = f(t) pour la disparition du HMImCl à différents pH: [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol. L ⁻¹ , [S ₂ O ₈ ²⁻] = 10 ⁻⁴ mol. L ⁻¹ , λ _{irr} = 254 nm.....	94
Chapitre IV: Phototransformation du HMImCl en milieu hétérogène	
Figure IV.1: Cinétique d'adsorption du HMImCl sur TiO ₂ P25 [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	99
Figure IV.2: Cinétique de disparition en présence et en absence de TiO ₂ d'une solution aqueuse du HMImCl [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; flux photonique = 450 W m ⁻²	100
Figure IV.3 : Tracé de ln (C ₀ /C) en fonction du temps d'irradiation de disparition du HMImCl en présence de TiO ₂ ;[HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 1 g L ⁻¹	101
Figure IV.4: Influence de la masse du TiO ₂ sur la constante de vitesse de dégradation photocatalytique. [TiO ₂] variant entre 0,2 et 2 g L ⁻¹ , [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	102
Figure IV.5: Cinétique de disparition du HMImCl à différentes concentrations initiales en présence de TiO ₂ [TiO ₂] = 1 g L ⁻¹	103
Figure IV.6: Représentation de la dégradation photocatalytique du HMImCl selon un modèle cinétique de premier ordre apparent, [TiO ₂] =1 g L ⁻¹ , [HMImCl] ₀ variant entre 3×10 ⁻⁶ et 3×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	103
Figure IV.7 : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique du HMImCl.....	104
Figure IV. 8: Inverse de la vitesse initiale de dégradation du HMImCl en fonction de l'inverse de la concentration initiale du HMImCl.[TiO ₂] =1 g L ⁻¹ , [HMImCl] ₀ variant entre 3×10 ⁻⁶ et 3×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	105
Figure IV.9: Cinétique de la photodégradation du HMImCl par différents types de TiO ₂ [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	106

Figure IV.10: Comparaison du mécanisme de la réaction photocatalytique du catalyseur TiO ₂ Degussa P-25 et TiO ₂ PC _s en présence de la lumière UV.....	106
Figure IV. 11: Effet du pH sur la constante apparente de dégradation du HMImCl en présence de TiO ₂ -p25 ; [HMImCl]=3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ;[TiO ₂ -P25] = 1 g L ⁻¹	107
Figure IV.12: Influence de l'ajout de Cl ⁻ sur la cinétique de phototransformation de HMImCl en présence de TiO ₂ à pH naturel et à pH acide [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [TiO ₂]= 1 g L ⁻¹ : (a) pH naturel (b) pH= 2.....	108
Figure IV.13 : Influence de l'ajout de H ₂ O ₂ sur la cinétique de dégradation du HMImCl en présence TiO ₂ -P25 [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , [TiO ₂ P25] = 1g L ⁻¹ .(b) est l'agrandissement de (a).....	110
Figure IV.14 : Influence de l'ajout du S ₂ O ₈ ²⁻ sur la cinétique de dégradation du HMImCl en présence de TiO ₂ -P25 [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , [TiO ₂ P25] = 1g L ⁻¹	111
Figure IV. 15: Effet du pH sur la constante apparente de dégradation photocatalytique de l'acide benzoïque seul et en mélange, [AB] = 7×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 1 g L ⁻¹	113
Figure IV. 16: Effet du pH sur la constante apparente de dégradation du HMImCl seul et en mélange, [HMImCl] = 3×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [AB] = 7×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 1 g L ⁻¹	113

Liste des tableaux

Chapitre I: synthèse bibliographique

Tableau I.1: Exemple d'anions de Liquide ionique.....	5
Tableau I.2: Solubilité du BMImPF ₆ dans les hydrocarbures à 30°C.....	11
Tableau I.3: Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.....	16
Tableau I.4: Potentiels standard de réduction de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.....	18
Tableau I.5: Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur les aromatiques.....	20
Tableau I.6: Quelques valeurs de constantes de vitesse de réaction de $\cdot\text{OH}$ avec des composés organiques.....	23
Tableau I.7. Quelques valeurs de constantes de vitesse de réaction de $\cdot\text{OH}$ avec des composés inorganiques.....	24
Tableau I.8 : Demi-vies et concentrations quasi-stationnaires en oxygène singulet dans différents compartiments aquatiques.....	31
Tableau I.9 : Ordre de grandeur des concentrations quasi –stationnaires d'espèces réactives dans des compartiments aquatiques exposés à la lumière solaire.....	32

Chapitre II: Techniques expérimentales

Tableau II.1: Caractéristiques physicochimiques du HMImCl.....	63
--	----

Chapitre III: Phototransformation du HMImCl en milieu homogène

Tableau III.1 : Constante de vitesse, temps de demi-vie et rendement quantique pour différentes concentrations du HMImCl.....	75
Tableau III.2 : Variation de la constante cinétique apparente de la dégradation du HMImCl à différentes concentrations par photolyse en solution aérée, avec un bullage d'argon et avec un bullage d'oxygène.....	79
Tableau III. 3 : Effet de la concentration initiale du [H ₂ O ₂] sur l'oxydation du HMImCl par le système H ₂ O ₂ /UV.....	85
Tableau III.4: Effet du pH sur l'oxydation du HMImCl par le système H ₂ O ₂ /UV en milieu dilué.....	85
Tableau III.5: Constantes cinétiques apparentes de premier ordre et constantes de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle avec le HMImCl	89

Tableau III.6: Constante cinétique apparente de premier ordre et constante de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle avec le DMImCl	90
Tableau III. 7: Effet de la concentration initiale du $S_2O_8^{2-}$ sur l'oxydation du HMImCl par le système UV ₂₅₄ / $S_2O_8^{2-}$	93
Tableau III.8: Constantes cinétiques apparentes de la disparition du HMImCl pour différents pH dans le système $S_2O_8^{2-}$ /UV.....	94

Chapitre IV: Phototransformation du HMImCl en milieu hétérogène

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour l'adsorption du HMImCl sur TiO ₂ P25 [HMImCl] = 3×10^{-5} mol L ⁻¹	99
Tableau IV.2 : Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood pour la photodégradation du HMImCl sur TiO ₂	105

Sommaire

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Synthèse bibliographique	
I. Généralité sur les liquides ioniques.....	4
I.1. Définition.....	4
I.2. Historique.....	6
I.3. Principales propriétés physico-chimiques.....	7
I.3.1. Densité	7
I.3.2. Viscosité.....	8
I.3.3. Stabilité chimique.....	9
I.3.4. Solubilité.....	9
a. Solubilité dans l'eau.....	10
b. Solubilité dans les solvants organiques.....	10
I.3.5. Applications.....	11
I.3.6. Toxicité.....	12
Conclusion.....	13
I.4. Traitements des eaux contaminées par les liquides ioniques.....	13
I.4.1. Procédés biologiques.....	13
I.4.2. Procédés physiques et physico-chimiques.....	14
a. Filtration sur membrane.....	14
b. Adsorption.....	14
c. Coagulation-floculation.....	15
d. L'incinération.....	15
I.4.3. Méthodes chimiques.....	15
I.4.4. Comparatifs des procédés.....	16
II.1. Les procédés d'oxydation avancés (POAs).....	17
II.1.1. Réactivités des radicaux hydroxyle.....	19
II.1.2. Mécanisme réactionnel et Mode d'action des radicaux radical hydroxyle.....	19
a. Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation).....	19
b. Addition électrophile sur des liaisons non saturée (hydroxylation).....	20
c. Transfert d'électron (oxydo-réduction).....	21

II.1.3. Constantes cinétiques de réaction entre $\cdot\text{OH}$ et composés organiques.....	21
II.2. Généralités sur la photochimie.....	24
II.2.1. La lumière (Biéumont, 1996).....	25
II.2.2. Interactions lumière/molécule organique : le diagramme d'énergie de Perrin-Jablonski	27
II.2.3. Réactions photochimiques.....	29
II.2.4. Photolyse directe.....	30
II.2.4.1. L'oxygène singulet.....	30
II.2.4.2. D'autres espèces réactives.....	31
II.3. Procédés d'oxydation avancés : Génération des radicaux $\cdot\text{OH}$	32
II.3.1. Ozonation.....	32
II.3.1. Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$).....	34
II.3.2. Photolyse de l'ozone O_3	35
II.3.3. Photo-peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).....	35
II.4. Photolyse de H_2O_2	36
II.5. La photocatalyse hétérogène (UV/TiO_2).....	37
II.5.1. Excitation du catalyseur.....	37
II.5.1.1. Principe.....	37
II.5.1.2. Réactions avec les substances adsorbées.....	38
II.5.1.3. Recombinaison et piégeage des charges photo-induites.....	38
a. Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline.....	39
b. Piégeage des trous par un donneur d'électron.....	40
c. Piégeage des électrons par un accepteur.....	40
1. II.5.2. Le catalyseur TiO_2	41
II.5.2.1. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse.....	41
II.5.2.2. Les propriétés physico-chimiques du TiO_2	41
II.5.2.3. Adsorption des polluants.....	43
II.6. Production de radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ à partir du persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).....	43
II.6.1. Activation du persulfate.....	44
II.6.1.1. Activation thermique	44
II.6.1.2. Activation par photolyse ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$).....	45
II.6.1.3. Activation de l'ion persulfate lors de la radiolyse de l'eau.....	45
II.6.1.4. Activation par les métaux.....	45

II.6.2.1. Réactivité du radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$	46
II.6.2.2. Influence du pH.....	47
II.7. Travaux antérieurs sur l'élimination des liquides ioniques.....	48
Conclusion.....	49
Références bibliographiques.....	51
CHAPITRE II : Techniques expérimentales	63
II.1. Chlorure de 1-hexyl-3-methylimidazolium (HMIImCl).....	63
II.2. Réactifs.....	63
II.3. Semi-conducteurs.....	64
II.4. Dispositifs d'irradiation.....	64
II.4.1. Irradiation à 254 nm.....	64
II.4.2. Irradiation polychromatique.....	65
II.5. Méthodologie expérimentale.....	67
II.5.1. Préparation des solutions.....	67
II.5.2. Démarche expérimentale.....	67
II.6. Techniques d'analyse.....	67
II.6.1. Analyses physico-chimiques.....	67
II.6.1.1. pH-mètre.....	67
II.6.1.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	68
II.6.1.3. Chromatographie liquide à haute performance HPLC.....	68
II.6.2. Analyses chimiques.....	69
II.6.2.1. Dosage du peroxyde d'hydrogène : méthode iodométrique.....	69
II.6.2.1.1. Principe de la méthode.....	70
II.6.2.1.2. Procédure.....	70
II.6.2.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène : méthode au chlorure de titanium.....	70
II.7. Actinométrie chimique.....	71
Références bibliographiques.....	72
CHAPITRE III : PHOTOTRANSFORMATION DU HMIImCl en milieu homogène	73
III.1. Photolyse directe.....	73
III.1.1. Spectre d'absorption UV-visible du chlorure de 1-hexyl-methylimidazolium....	73
III.1.2. Cinétique de la réaction de photolyse directe du HMIImCl en milieux aqueux....	73
III.1.3. Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation.....	74

III.1.4. Effet du pH.....	76
III.1.5. Effet des chlorures.....	77
III.1.6. Influence de l'oxygène dissous.....	78
III.1.7. Etude de la réactivité du HMIImCl avec les espèces actives de l'oxygène.....	79
III.1.7.1. L'oxygène singulet.....	80
a. Phototransformation du HMIImCl en présence de l'alcool furfurylique	80
b. Phototransformation du HMIImCl en présence d'azoture de sodium	80
III.1.7.2. Mise en évidence du rôle des radicaux OH dans la photolyse de HMIImCl	81
Conclusion.....	82
III.2. Oxydation de HMIImCl par les procédés H ₂ O ₂ /UV et S ₂ O ₈ ²⁻ /UV	82
III.2.1. Le système H ₂ O ₂ /UV.....	82
III.2.1.1. Oxydation du HMIImCl par le H ₂ O ₂ à l'obscurité.....	83
III.2.1.2. Oxydation du HMIImCl par couplage H ₂ O ₂ /UV	83
III.2.1.3. Effet du pH.....	85
III.2.1.4. Effet des chlorures.....	86
Conclusion.....	87
III.2.1.5. Détermination des constantes de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle sur les composés étudiés.....	88
a. Cas du HMIImCl.....	88
b. Cas du DMImCl.....	89
III.2.2. Oxydation du HMIImCl par le système S ₂ O ₈ ²⁻ /UV	91
III.2.2.1. Oxydation du HMIImCl par S ₂ O ₈ ²⁻ /UV en absence de la lumière.....	91
III.2.2.2. Influence de la concentration initiale du persulfate dans le système S ₂ O ₈ ²⁻ /UV...	92
III.2.2.3. Influence du pH dans le Système S ₂ O ₈ ²⁻ /UV.....	93
Conclusion.....	95
Références bibliographiques.....	96
CHAPITRE IV : PHOTOTRANSFORMATION DU HMIImCl EN MILIEU HETEROGENE.....	98
IV.1. Adsorption du HMIImCl sur le dioxyde de titane P25 à l'obscurité.....	98
IV.2. Disparition du HMIImCl dans le système TiO ₂ /UV.....	100
IV.3. Influence de quelques paramètres.....	101
IV.3.1. Influence de la masse de TiO ₂ sur la vitesse de réaction.....	101
IV.3.2. Influence de la concentration initiale du HMIImCl.....	112
IV.3.3. Effet de la nature de semi-conducteur.....	105

IV.3.4. Influence du pH initial.....	107
IV.4. Influence des chlorures.....	107
IV.5. Influence des accepteurs d'électron.....	109
IV.5.1. Influence de peroxyde d'hydrogène.....	109
IV.5.2. Influence des persulfates.....	110
Conclusion.....	111
IV.6. Etude du mélange HMIImCl/acide benzoïque.....	112
Conclusion.....	114
Références bibliographiques.....	116
Conclusion générale.....	119

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis deux décennies, les liquides ioniques (LI) ont connu un engouement sans précédent dans l'industrie comme dans le domaine académique. Initialement développés pour leurs propriétés chimiques, ils ont été utilisés comme solvants de réaction à partir des années 80 et depuis, leur intérêt ne cesse de croître. Cet essor s'explique notamment par la nécessité de mettre au point des procédés plus respectueux de l'environnement. Ils sont constitués d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique (Boon et al., 1986). Les liquides ioniques sont également très inerte chimiquement et thermiquement. Il est possible de chauffer la plupart d'entre eux jusqu'à 200-250°C sans dégradation apparente. Ils présentent de nombreux avantages comme leur faible volatilité, leur stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur faible tension de vapeur, leur haute conductivité thermique, faisant un milieu réactionnel très intéressant pour la chimie verte (Wasserscheid et Welton, 2003).

Les applications des liquides ioniques sont nombreuses, et on retrouve leur utilisation dans divers domaines, allant des applications analytiques (Pandey, 2006; Ding et al., 2004) aux processus de stockage d'énergie, (Balducci et al., 2006) à l'électrochimie, (Ohno, 2005) jusqu'aux sciences des polymères (Beidron et Kubisa, 2003) en passant par les processus photochimiques. (Hubbard et Jones, 2005) Ils sont également utilisés dans les procédés sol-gel, permettant de former des composés hybrides appelés ionogels, dans lesquels ceux-ci sont confinés dans des matrices de silices poreuses (Néouze et al., 2005; Neouze et al., 2006). Dans ce cas, l'utilisation de plus en plus intensive de ces composés et leur stabilité peut devenir à long terme des polluants persistants dans les eaux usées.

Parmi les options techniques considérées, le traitement des eaux usées pour d'éventuelles réutilisations semble un objectif. Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques. Pour cela, durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et biologiquement récalcitrants.

Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles, $\cdot\text{OH}$, qui possèdent un pouvoir oxydant nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que

H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en quasi-totalité la plupart des composés organiques et organométalliques. Les POA incluent:

- des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène, comme le $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$ (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), etc.;
- des procédés photochimiques, comme l'irradiation UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photolyse de H_2O_2), O_3/UV ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{UV}$ (photocatalyse homogène ou photo-Fenton), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène).
- des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton, etc.);
- des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.)
- des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide, etc.). Ces travaux ont permis de préciser les conditions optimales de mise en œuvre de ces procédés (dose de réactifs, pH optimal, ...), les cinétiques et les mécanismes d'oxydation de nombreux composés organiques par les radicaux hydroxyle.

L'objectif de cette thèse est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée tels que : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$, TiO_2/UV ainsi que par photolyse directe à 254 nm sur la dégradation d'un liquide ionique. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation du chlorure de 1-hexyl-3-methylimidazolium (HMImCl) en solution aqueuse. Cette molécule a été choisie à cause de leur forte utilisation sur l'échelle mondiale et leur impact environnemental.

Ce travail est structuré en quatre chapitres suivant une introduction générale. Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique sur les liquides ioniques et leur impact environnemental, suivi d'une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$).

Dans le deuxième chapitre, on présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Au cours du troisième chapitre, nous avons étudié la photolyse directe du HMImCl en milieu homogène. Nous avons également étudié la cinétique de disparition de ce composé par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$, avec une analyse de l'effet de quelques paramètres opératoires. La constante de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle sur cette molécule a été déterminée par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation photocatalytique du HMIImCl seul et en mélange, en utilisant le TiO₂ comme catalyseur. Cette étude a été réalisée dans une enceinte SUNTEST CPS+ (Atlas). L'étude a porté sur l'effet de plusieurs paramètres opératoires tels que : la concentration du LI, la teneur et le type du catalyseur, l'addition d'un oxydant (H₂O₂ et S₂O₈²⁻) ainsi que la présence des chlorure qui a été réalisé à différentes conditions de pH (acide et neutre). En fin, la photocatalyse hétérogène sélective a été étudiée pour un mélange HMIImCl/ Acide benzoïque afin de mieux comprendre l'élimination sélective de certains polluants organiques dans l'eau.

Références bibliographiques

Balducci A., Soavi F., Mastragostino M., The use of ionic liquids as solvent-free green electrolytes for hybrid supercapacitors, *Applied Physics*, (2006) 82, 627–632

Biedron T. and Kubisa B., Ionic liquids as reaction media for polymerization processes: atom transfer radical polymerization (ATRP) of acrylates in ionic liquids, *Polymer International*, (2003) 52, 1584–1588

Boon J. A., Levisky J. A., Pflug J. L., Wilkes J. S., Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts, *J Org. Chem.*, (1986) 51(4): 480-483

Ding J., Welton T., Armstrong D. W., Chiral ionic liquids as stationary phases in gas chromatography, *Analytical Chemistry*, (2004) 76, 6819-6822

Hubbard S. C. and Jones P. B., ionic liquid soluble photosensitizers, *Tetrahedron*, (2005) 61, 7425–7430

Néouze M-A., Bideau J. L., Leroux F., Vioux A., A route to heat resistant solid membranes with performances of liquid electrolytes, *Chemical Communications*, (2005) 1082 – 1084.

Neouze M-A., Bideau J. L., Gaveau P., Bellayer S., Vioux A., Ionogels, New Materials Arising from the Confinement of Ionic Liquids within Silica-Derived Networks, *Chemistry of Materials*, (2006) 18, 3931-3936

Ohno H., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*", Wiley-Interscience, New York, (2005).

Pandey S., Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts, *Analytica Chimica Acta*, (2006) 556, 38-45

Wasserscheid P., Welton T., *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, (2003).

CHAPITRE I
SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE

Grâce au progrès de l'analyse physico-chimique, la présence de traces de polluants organiques et de leurs dérivés ou métabolites a été largement établie à l'échelle mondiale, en particulier dans les eaux superficielles et souterraines, dans les eaux résiduaires et dans les sols. Ces résidus, entre autres, les liquides ioniques, s'ajoutent aux nombreuses substances liées aux activités humaines, également présentes dans l'environnement.

Pour procéder à l'évaluation qualitative et quantitative des risques des liquides ioniques, il faut connaître des relations dose-effet et l'estimation des expositions, s'agissant aussi bien des populations que des écosystèmes.

Actuellement, des données sur l'impact écologique de ces substances sont encore insuffisamment évaluées ainsi que les risques sanitaires sur l'homme et les animaux. Des études sur les risques pour l'homme et pour l'écosystème liés aux liquides ioniques présents dans l'environnement sont recommandées pour comprendre leurs comportements et leurs devenir dans l'environnement.

I. Généralités sur les liquides ioniques:

I.1. Définition

Les liquides ioniques (LI) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par des températures de fusion comprises entre -100 et $+100^{\circ}$ C. mais la différence de température de fusion n'est pas le seul moyen de les distinguer et certaines des propriétés physico-chimiques spécifiques aux liquides ioniques implique de les regrouper dans une quatrième classe de solvants, différente de celle des sels fondus classiques. La plus part d'entre eux sont liquides à température ambiante. Les liquide ioniques sont constitués d'un cation, figure I.1, le pus souvent organique (comme par exemple les sels d'imidazolium, d'ammonium, de pyrrolidinium, de bipyridinium, de pyridinium, de phosphonium...) associé à un anion organique ou inorganiques (Rogers et al., 2003) tableau I.1.

Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-) et les halogènes (X) très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés (CF_3CO_2^-) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques: CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant.

Récemment d'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux (Fukumoto et al., 2005; Fukumoto et al., 2006).

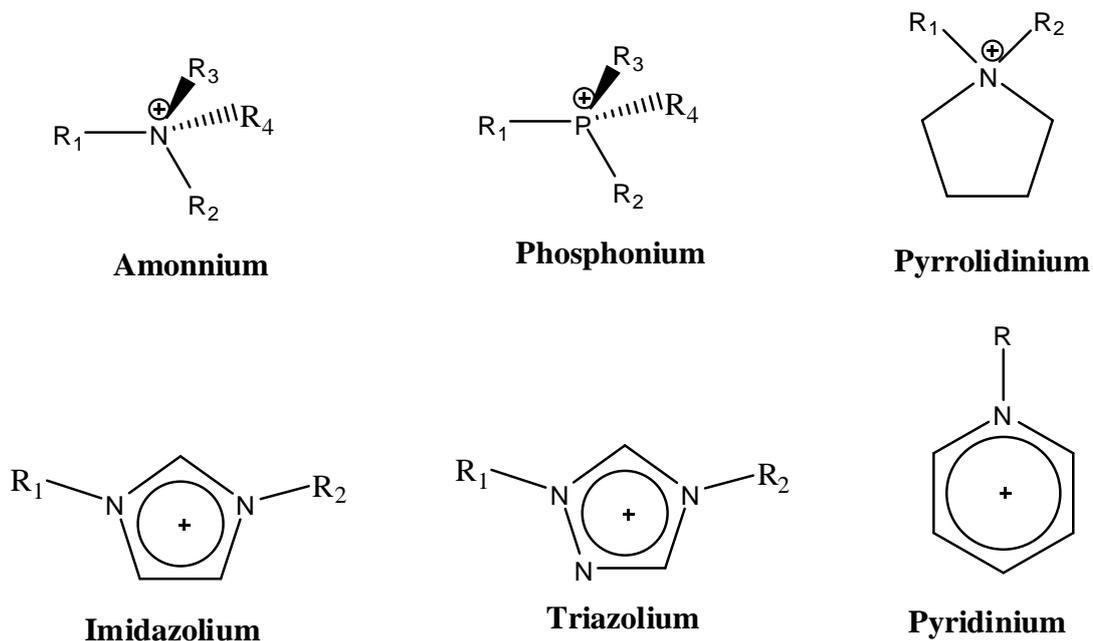


Figure I.1 : Cations des liquides ioniques

Tableau I.1 : Exemple d'anions de Liquide ionique

Anions inorganiques	Anions organiques
F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	CH ₃ O ₂ ⁻ , CH ₃ SO ₄ ⁻ , C ₂ H ₅ SO ₃ ⁻ (=OTS)
BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ , SbF ₆ ⁻ , AsF ₆ ⁻	CF ₃ CO ₂ ⁻ , C(CF ₃ SO ₂) ₃ ⁻
NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻	CF ₃ SO ₃ ⁻ (=OTf)
CuCl ₂ ⁻ , AuCl ₄ ⁻ , ZnCl ₃ ⁻ , SnCl ₃ ⁻	N(CF ₃ SO ₂) ₂ ⁻ (=NTf ₂)
	BR ₄ ⁻ , R ₃ BOH ⁻

Les liquides ioniques les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires. D'autres familles de liquides ioniques plus intéressantes ont été développées par la suite. Les plus connues et les plus fréquemment étudiées sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les N,N-dialkylimidazolium, les N-alkylpyridinium, les N,N-dialkylpyrrolidinium. Cependant, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développée. Actuellement, il existe plus de 300 liquides ioniques différents disponibles dans le commerce.

I.2. Historique

Contrairement à ce que l'on peut penser, les liquides ioniques ne sont pas nouveaux ; la description du premier liquide ionique date du milieu du 19^{ème} siècle. Lors de la réaction de Friedel Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysé par un acide de Lewis, AlCl_3 , une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ». La structure de cette molécule sera identifiée après par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN.

Des sels liquides de nitrate d'alkylammonium ont été ensuite présentés au début du 20^{ème} siècle en particulier le nitrate d'éthylammonium ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3] [\text{NO}_3]$) par Walden et al., (1914) dont le point de fusion proche de 12°C . Ces découvertes ont été le début de l'ère des LI tels qu'ils sont connus ce jour. Ce n'est cependant qu'à partir des années 60 que des réels efforts de recherche ont été consacrés à la synthèse de liquides ioniques à température ambiante. C'est en effet à cette époque que l'US Air Force en collaboration avec la National Science Foundation lance un vaste projet de recherche initié par le Dr Lowell King puis repris par les Dr John Wilkes et Dr Richard Carlin visant à améliorer les caractéristiques des batteries thermiques basées sur des électrolytes constitués de sels de chlorures fondus (mélange eutectique LiCl-KCl , température de fusion de 355°C), afin d'en abaisser le point de fusion. Très rapidement les travaux se sont orientés tout d'abord vers le développement de systèmes à base de chlorures alcalins et de chlorure d'aluminium (AlCl_3) qui seront utilisés en tant qu'électrolytes de batteries thermiques. Ce mélange présente l'avantage d'être doté d'une faible température de fusion (107°C pour $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$). Ces derniers se montrent également intéressants pour leur acidité de Lewis (due à la présence en solution d'ions Cl^- et AlCl_4^- ...). D'autres mélanges de chloroaluminates ont été étudiés, constitués cette fois de mélanges d'halogénures de 1-éthylpyridinium avec AlCl_3 (Hurley et al., 1951) inspireront les équipes de l'US Force menées par le Dr Charles Hussey qui développeront ce type de mélanges. Cependant, le cation pyridinium limite leur champ d'application car sa réduction est trop facile. C'est à la fin des années 70 que se met place un projet de recherche visant la synthèse de nouveaux cations organiques moins sensibles à la réduction électrochimique, en particulier le mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium sera mis au point (Scheffler et al., 1983). Ces liquides ioniques à base de chloroaluminates sont hydrolysables et conduisent à la formation de gaz corrosif (HCl) (Moutiers et Billard, 2005; Fang et Wang, 2007). Cette première génération de liquides ioniques est donc très difficile à synthétiser et à manipuler. Les efforts de

recherche se sont très rapidement orientés vers une seconde génération de liquides ioniques plus stables, facile à préparer. La recherche de nouveaux anions qui aboutira dans les années 1990 à l'élaboration des sels de dialkylimidazolium complexés aux anions tétrafluoroborates (BCl_4^-), hexafluorophosphates (PF_6^-), nitrates (NO_3^-), sulfates (SO_2^-) et acétates ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$) qui sont les premiers liquides ioniques stables à l'air et à l'eau (Wilkes et Zaworotko, 1992 ; Enders et al., 2003). Une très grande gamme de LI de ce type a été alors développée à l'US Air Force par le Pr Zaworotko et le Dr Joan Fuller (Wilkes, 2002).

Par la suite, de nombreux autres LI qualifiés de seconde génération ont été synthétisés en faisant varier la nature et la forme de cation mais aussi la nature des substituants qui lui sont greffés ainsi que la nature de l'anion. Le simple fait de faire varier la forme et la nature de substituant sur le cation, ou la nature de l'anion permet de modifier énormément les propriétés physico-chimiques des LI (Gerhard et al., 2005). Actuellement, il est pratiquement possible de synthétiser un liquide ionique spécifique à chaque nouvelle application. De ce fait, le LI participe activement à la réaction comme réactif ou catalyseur. C'est pourquoi les LI aujourd'hui sont présents dans tous les domaines de la chimie.

I.3. Principales propriétés physico-chimiques

Les LI sont connus pour être dotés des propriétés physico-chimiques particulières et peu communes. Parmi les plus remarquables, nous pouvons citer une très faible tension de vapeur ainsi une grande plage de stabilité thermique et chimique (entre 200 et 400°C), d'une conductivité élevée de la chaleur. Certains LI sont complètement non-volatils jusqu'à leurs températures de décomposition (typiquement au-dessus de 300°C) (Earle et al., 2006). Il est possible d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature ou la forme de l'anion et/ou du cation ou en modifiant les substituants portés par le cation du LI, pour les adapter à des besoins particuliers. A l'inverse, la présence non-désirée d'impuretés en trace, telles que les halogénures ou de l'eau, les altères considérablement. Il faut aussi mentionner que les LI sont capable de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques.

I.3.1. Densité

A l'exception des *tétraalkylborates*, les LI sont généralement plus dense que l'eau avec des valeurs de densité à 20°C comprises entre 1 et 1,6 g.cm^{-3} et celle-ci peut être reliée au nombre total de carbone dans les chaînes alkyles latérales portés par le cation. Pour le même

anion, toute augmentation de la longueur de cette chaîne latérale induit alors une diminution de la valeur de la densité du LI (Pereiro et Rodriguez 2007; Pereiro et al., 2007).

De même, pour un cation donné, tout changement d'anion engendre une modification de la valeur de densité. En effectuant une synthèse des valeurs des densités répertoriées dans la littérature (Bonhote et al., 1996 ; Carda-Broch et al., 2003), nous pouvons noter que dans le cas de LI basés sur le cation 1-butyl-3-méthylimidazolium, la densité semble croître selon l'ordre suivant:

Acétate $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ < tétrafluoroborate $[\text{BF}_4^-]$ < hexafluorophosphate $[\text{PF}_6^-]$...

Dans le but de mieux cerner l'influence de la température, des essais réalisés, par Pereiro et al., avec différents LI constitués de cation dialkylimidazolium associés à des anions $[\text{PF}_6^-]$ et $[\text{CH}_3\text{SO}_4^-]$, ont été menés sur une gamme de température allant de 20 à 70°C. Il apparaît que la densité de LI étudiés augmente linéairement lorsque la température diminue (Pereiro et al., 2007).

I.3.2. Viscosité

Les LI présentent généralement des viscosités importantes, au moins cent fois plus élevées que celle de l'eau ($\eta_d=1$ mPa.s à 25°C) ou une à dix fois supérieures aux solvants organiques usuels tels que l'acétonitrile ($\eta_d= 0,37$ mPa.s à 25°C) (Aminabhavi et Gopalakrishna, 1995). Les liquides ioniques comportant l'anion $\text{N}(\text{NO}_2\text{CF}_3)_2^-$ sont moins visqueux que ceux avec PF_6^- , parmi les LI les moins visqueux, on retrouve le (EMIm) $[\text{N}(\text{NO}_2\text{CF}_3)_2^-]$ ($\eta_d= 34$ mPa.s à 25°C) (Solvonic, 2009). L'un des plus visqueux est le (N-tributyl-N-octylommonium) $(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ ($\eta_d= 2030$ mPa.s à 25°C) (Sun et al., 1998).

La viscosité d'un LI avec un anion constant semble augmenter avec la longueur de la chaîne latérale sur le cation (Bonhote et al., 1996; Solvonic, 2009; Tokuda et al., 2006). La viscosité de LI basés sur la combinaison d'un cation 1-alkyl-3-méthylimidazolium et d'un anion $\text{N}(\text{NO}_2\text{CF}_3)_2^-$ passe progressivement de 34 à 93 mPa.s lorsque l'on passe d'une chaîne latérale de 2 carbones (éthyle) à une chaîne de 8 atomes de carbone (octyle). L'alkylation du cation imidazolium supprime la liaison hydrogène et devrait provoquer une diminution de la viscosité mais la comparaison indique le contraire. Cela s'explique à l'intensification des forces de Vander-Waals, ce qui conduit à l'augmentation de l'énergie requise pour mettre en mouvement les molécules (Endres et Abedin, 2006; Benhote et al., 1996).

Par ailleurs, il apparaît que la liaison hydrogène intermoléculaire formée entre l'anion et le cation influence aussi la valeur de la viscosité. Dans ce cas, la viscosité des LI est gouvernée à la fois par les interactions de type Vander-Waals et les liaisons hydrogènes entre cation et anion. Cependant, suivant l'anion considéré, l'effet prépondérant diffère et une corrélation entre la viscosité et les interactions cation-anion est alors difficile à établir.

Quant à l'influence de la température, la viscosité augmente lorsque la température diminue.

Les différences importantes qui apparaissent entre certaines données de la littérature mettent de nouveau en exergue les problèmes liés à la préparation et à la pureté du LI et mettent en évidence la difficulté de comparer les résultats publiés par différents auteurs. Aussi, il apparaît très important de ne comparer quantitativement que les résultats issus d'une seule et même étude.

I.3.3. Stabilité chimique

Les sels d'imidazolium sont stables à l'air et à l'eau, sont beaucoup plus faciles à stocker et à utiliser. Cependant, les LI associés à des anions AlCl_4^- ou de type BF_4^- et PF_6^- s'hydrolysent facilement et conduisent à la formation de gaz corrosif HCl et le HF respectivement (Smith et al., 1982; Webb et al., 2003).

Une étude menée sur les LI à base d'imidazolium a démontré que l'hydrogène en position β sur le carbone entre les deux atomes d'azote se déprotone facilement en milieu basique ou en présence de métaux de transition riches en électrons, pour donner un carbène ($\text{pK}_{\text{aH}\beta} = 21-24$) (Thomazeau et al., 2003; Amyes et al., 2004). Cependant, le cation imidazolium est plus stable lorsqu'il est substitué en position β (Hunt, 2007).

I.3.4. Solubilité

Les LI possèdent un fort pouvoir ionisant, qui leur permet de solubiliser une large gamme de composés organiques, inorganiques et organométalliques, et sont liquides dans une large gamme de température. Ces deux dernières propriétés permettent de les envisager comme solvants de réaction.

a. Solubilité dans l'eau

Même si l'on peut distinguer des LI hydrophobes d'autres hydrophiles, tous sont hygroscopiques. Il a été démontré que les LI hydrophobes a titre exemple le (butylmethylimidazolium) (PF_6^-) et le (butylmethylimidazolium) [$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$], absorbent l'humidité de l'air plus rapidement que des LI hydrophiles tels que le (butylmethylimidazolium) (BF_4^-). Leur teneur finale en eau dissoute reste cependant toujours plus importante dans le cas des LI hydrophiles que dans le cas des LI hydrophobes (Tran et al., 2003).

L'eau captée par le LI interagit préférentiellement avec l'anion pour former des liaisons hydrogènes et ceci principalement gouverné par la nature de l'anion. La solubilité mutuelle des liquides ioniques et l'eau semble alors varier dans le même sens que l'intensité de liaisons hydrogènes formées (Tran et al., 2003 ; Cammarata et al., 2001 ; Sieffert et Wipff, 2006).

L'influence du cation, bien que moins marquée que celle de l'anion, n'est cependant pas totalement négligeable. Comme pour l'anion, la solubilité mutuelle des LI et l'eau semble varier dans le même sens que l'intensité des liaisons hydrogènes s'établissent entre l'eau et le cation (Freire et al., 2007). Le simple fait de substituer le proton porté par le carbone entre les deux atomes d'azote d'imidazolium (proton le plus acide) par un groupement méthyle provoque une diminution de la solubilité. Ceci s'explique par une diminution de la capacité du cation à former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Même phénomène est observé lors de l'étude de mélange imidazolium/alcool, la solubilité diminue lorsque la longueur des chaînes alkyles latérales portée par le cation augmente (Crosthwaite et al., 2005).

b. Solubilité dans les solvants organiques

En règle générale, les liquides ioniques sont d'autant plus miscibles avec les solvants organiques polaires protiques, (Moutiers, 2005), (comme le cas des alcools, les cétones...) et les solvants polaires aprotiques (comme le cas de DMSO, l'acétonitrile...). Par contre, ils sont non-miscibles avec les solvants apolaires (les alcanes, toluène, benzène, ether...), qui seront utilisés pour favoriser les systèmes biphasiques en catalyse (Bonhote et al., 1996 ; Welton, 1999).

Les LI sont très peu solubles dans les alcanes mais présentent une certaine solubilité dans les solvants aromatiques. La solubilité des LI dans les solvants organiques est un paramètre important à prendre en compte mais très peu de travaux ont évalué ce facteur. Une étude par

équilibre liquide-liquide a évalué la solubilité de (BMIm) (PF₆⁻) dans certains hydrocarbures (Domanska et Marciniak, 2003).

Tableau I.2 : Solubilité du BMImPF₆ dans les hydrocarbures à 30°C

	Benzène	toluène	cyclohexane
Fraction molaire BMImPF ₆	0,66	0,44	0,06

I.3.5. Applications

Les LI possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes. En particulier, les LI peuvent être préparés pour une utilisation précise par un choix judicieux de la structure du cation et de l'anion qui les composent. Ils représentent une véritable possibilité de développement industriel pour bon nombre d'applications, (figure I.2).

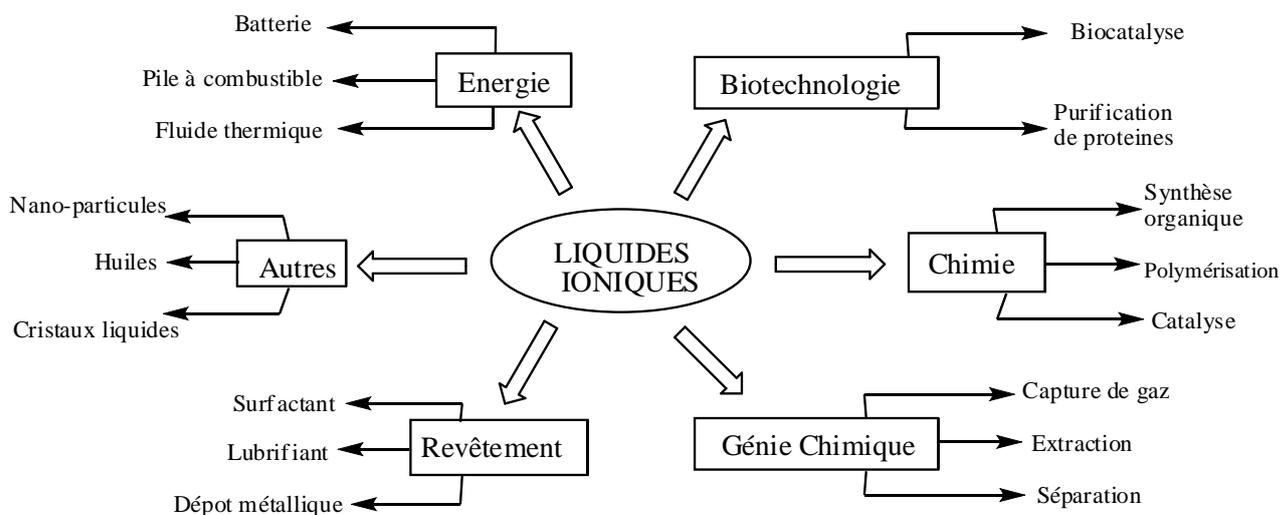


Figure I.2 : Applications des liquides ioniques

Les LI sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées, comme électrolytes dans des batteries (Belieres et al., 2006), et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées (Fort et al., 2006). Certains LI à anions présentant un spin magnétique prononcé, sont particulièrement utilisés en tant que liquides magnétiques : par exemple, le composé [Bmim] + [FeCl₄⁻] a une susceptibilité de $40 \times 10^{-6} \text{ emu.g}^{-1}$ (Hayashi et Hamaguchi, 2005). Les

LI interviennent (1) dans les processus de séparation (Han et Armstrong, 2007), (2) dans la synthèse des nano-objets comme les nano-fils d'argent (Kim et al., 2009), (3) dans le stockage de l'hydrogène (Doroodian et al., 2009), (4) dans la fonctionnalisation des nanotubes de carbones (Wu et al., 2009), (5) en pharmaceutique pour l'extraction des composés cosmétiques et pour isoler et extraire la drogue anti-malaria des plantes. Et finalement (6) le processus BASILTM (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquid) pour la synthèse chimique. Le procédé produit des photo-initiateurs utilisés dans les encres d'imprimerie. Ce nouveau procédé remplace la synthèse actuelle, basée sur les amines, qui donne comme coproduit de l'acide chlorhydrique (HCl). En ajoutant au début de la synthèse un solvant organique, du 1-méthyl-imidazole. Le solvant capte l'acide chlorhydrique pour former un liquide ionique : le chlorure de 1-méthyl-imidazole, dans lequel le photo-initiateur issu de la réaction n'est pas soluble. Il ne reste donc plus qu'à séparer les deux phases.

Les LI sont aussi utilisés pour produire des miroirs liquides (Rogers, 2007; Borra et al., 2007). Signalons finalement que les LI sont aussi devenus incontournables dans le processus de recyclage et surtout dans les réactions de séparation des composées synthétiques du métal comme la séparation des polymères des déchets plastiques. Cette révolution a permis de sauver des tonnes de composés plastiques recyclés tous les ans.

I.3.6. Toxicité

La toxicité des LI est pour l'instant mal connue bien que certaines études aient été entreprises d'en évaluer les propriétés toxicologiques. Depuis 2004, de plus en plus d'études portent sur la toxicité des liquides ioniques. C'est l'équipe de Jastorff et al. en 2003, qui a émis les premières conclusions sur les risques potentiels environnementaux liés à l'utilisation des liquides ioniques. Dans cet article, ils ont souligné que l'emploi des liquides ioniques n'aurait pas d'impact majeur sur l'environnement mais l'incertitude par rapport à ces premiers résultats reste grande. La seule conclusion acceptable est que le risque s'accroît avec l'augmentation de la chaîne alkyle latérale greffée sur le cation des liquides ioniques (Jastorff et al., 2003; Wilkes, 2002). Cette conclusion a été vérifiée par plusieurs auteurs (Scammells et al., 2005; Stock et al., 2004; Jastorff et al., 2005; Swatloski et al., 2004). Matsumoto et al. (2004) ont également montré dans leurs travaux que certaines bactéries pourraient se développer aussi bien en présence qu'en absence de liquide ionique et que l'augmentation de la chaîne alkyle portée par le cation du liquide ionique provoque une baisse de l'activité microbienne (Matsumoto et al., 2004).

Le choix de l'anion a également un impact sur la toxicité mais il serait moins prononcé que celui du cation (Stepnowki et al., 2004). Cet impact serait lié à la nature hydrophobe ou hydrophile des liquides ioniques (Stepnowki et al., 2004; Carter et al., 2004). Les liquides ioniques hydrophiles seraient plus dangereux que leurs homologues hydrophobes. La conclusion la plus intéressante de ces travaux, est que les liquides ioniques sembleraient plus toxiques que les solvants moléculaires classiques (Garcia et al., 2005; Docherty et Kulpa, 2005 ; Couling et al., 2006). Ainsi les LI à base de l'anion PF_6^- n'ont pas pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été démontré que les liquides ioniques étaient inflammables (Smiglak et al., 2006).

Conclusion

Les liquides ioniques sont dotés de propriétés physico-chimiques intéressantes: bonne stabilité thermique, large fenêtre électrochimique. Nous avons vu que ces propriétés sont extrêmement dépendantes de la nature des ions constitutifs des liquides ioniques et peuvent donc être modulées selon les applications recherchées. L'anion joue un rôle primordial. A titre exemple son rayon ionique mais aussi les interactions par liaisons hydrogènes avec le cation contrôlent ces propriétés. Cependant, il est difficile d'établir des corrélations simples entre ces paramètres et les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. Il apparaît donc nécessaire de poursuivre les efforts de recherche afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Les auteurs ne peuvent qu'émettre des hypothèses sans toutefois pouvoir apporter de réelles explications.

I.4. Traitement des eaux contaminées par les liquides ioniques

I.4.1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des liquides ioniques (Gathergood et al., 2004; Garcia et al., 2005; Gathergood et al., 2006; Coleman et Gathergood, 2010; Stolte et al., 2011; Docherty et al., 2015). 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. Dans le cas des liquides ioniques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels. De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter.

La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO₅ < 2, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 5 (Loehr, 1977). Le rapport DCO/DBO₅, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est très élevée quand ce rapport tend vers zéro (Bliefert et Perraud, 2001).

I.4.2. Procédés physiques et physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires (Göbel et al., 2007; Saravia et Frimmel, 2008), les techniques d'adsorption (Bui et Choi, 2009; Brashi et al., 2010), et en particulier l'adsorption sur charbon actif (Snyder et al., 2007), l'osmose inverse (Watkinson et al., 2007) et les procédés de coagulation (Xing et Sun, 2009) et de floculation (Suarez et al., 2009). Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

a- Filtration sur membrane

La filtration sur membrane gouvernée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration, et osmose inversé. Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants, à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

b- Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou inorganiques présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction des polluants. Cette technique non-destructive requière des opérations successives coûteuses de régénération et de post-traitement des déchets solides.

Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

c- Coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, nous entendons tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. 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 (Lefebvre et Legube, 1990 ; Franceschi et al., 2002). Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les polluants organiques fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

d- L'incinération

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération. Bisson et al. (1995) ont étudié expérimentalement, en four tubulaire, la co-incinération de 23 polluants avec des déchets de soin à 850°C. Dans ces conditions, 13 de ces composés ne sont pas complètement détruits mais le pourcentage de produits résiduels ne dépasse jamais 1-19%.

I.4.3. Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées (i) pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations, (ii) en prétraitement avant des procédés biologiques, (iii) le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et (iv) en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique (Eckenfelder, 1992). Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et Cl_2 . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie (Neyens et al., 2003). Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes

concentrations en composé organique. Hamada et coll., 1998 ont proposé de traiter des composés azoïques par hypochlorure de sodium mais même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation (Santé Canada., 1999a).

I.4.4. Comparatifs des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution des rejets textiles, le Tableau I.3 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

Tableau I.3 : Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Procédés biologiques	<ul style="list-style-type: none"> -Approprié pour les polluants insolubles. -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site 	<ul style="list-style-type: none"> - Grandes quantités de boues biologiques générées -Besoins énergétiques importants -Non élimination des composés toxiques ou non dégradés. -Nécessite des grands réservoirs d'aération. -Besoins de terrain important
Filtration sur membranes	<ul style="list-style-type: none"> -Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques. -Faible consommation énergétique. -Grands volumes traités 	<ul style="list-style-type: none"> -Investissement important sélectif -Encrassement rapide des membranes. -Pré et post traitement nécessaire.
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> -Technique simple -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants 	<ul style="list-style-type: none"> -Investissement et coût de fonctionnement élevés. -Lent et limité en volume. -Régénération des adsorbants coûteuse, voire impossible. -Sélectif -Formation de boue
	<ul style="list-style-type: none"> -Equipement simple 	<ul style="list-style-type: none"> -Formation de boue -Adjonction de produits chimiques

Coagulation-Floculation	-Réduction significative de la DCO	nécessaire. -Fonctionnement coûteux. -Coagulants non réutilisable.
Incinération	- Efficacité de traitement Exceptionnelle. - Approprié pour les petits volumes de concentration élevée.	- Coût de traitement très élevé. - Production de dioxines. - Délai d'attente longue. -Transport jusqu'à l'usine d'incinération.
Chimique	-Opération simple. -Oxydant puissant.	-Investissement et coûts de fonctionnement très élevés. -Formation de sous produits chlorés (cancérogène)

II.1. Les procédés d'oxydation avancés (POAs)

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins coûteuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des $\cdot\text{OH}$. Les radicaux libres $\text{HO}_2\cdot$ et leur base conjuguée $\text{O}_2\cdot^-$ sont également utilisés dans les procédés de dégradation, mais ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant bien plus faibles que les radicaux hydroxyles (Bielski et al., 1985).

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (Tableau I.4), car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence:

- Ne pas induire de pollution secondaire;
- Ne pas être toxique;
- Ne pas être corrosif pour les équipements;
- Être le plus rentable possible;
- Être relativement simple à manipuler.

On comprend aisément pourquoi des oxydants puissants comme XeF, OF₂ et H₄RnO₆, ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leurs nocivités sous formes réduites et leur propension à former des trihalométhanés cancérigènes avec les matériaux organiques (Rook., 1974). Ainsi seuls les oxydants sans halogène ni métal et basés sur l'oxygène: ([•]OH, O₂, O₃ et H₂O₂), sont attractifs pour le traitement de l'eau.

Tableau I.4: Potentiels standard de réduction de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux (Lide, 2003).

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
[•] OH	2,80*
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HO ₂ [•]	1,70
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
O ₂	1,23

* En milieu acide et pour la réaction : [•]OH + H⁺ + e⁻ → H₂O

Ce tableau résume les potentiels de réduction des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir oxydant le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor (E° = 3.05 V/ESH à 25 °C).

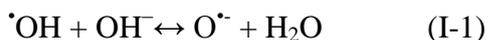
On peut distinguer cinq types de POA : (1) POA basés sur la photolyse du H₂O₂ (i.e., UV/ H₂O₂), (2) POA basés sur l'ozonation (i.e., O₃, O₃/UV, O₃/ H₂O₂, O₃ / H₂O₂/UV), (3) POA basés sur la réaction de Fenton (i.e., Fe²⁺/ H₂O₂ , Fe²⁺/ H₂O₂/UV, Fe³⁺/ H₂O₂/UV), (4) POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (i.e., TiO₂/UV), et (5) POA basés sur électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton).

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH de la solution, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des [•]OH par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de 1,5×10⁷ mol⁻¹ L s⁻¹ et 4,2×10⁸ mol⁻¹ L s⁻¹, respectivement) (Stahelin et

Hoigné, 1982). Ces constantes étant assez élevées, les carbonates et bicarbonates peuvent compromettre l'efficacité d'un POA donné par la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$. Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés, car ils affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques. C'est pour cette raison qu'une partie de ce chapitre est consacré aux procédés d'oxydation avancée photochimiques homogènes et hétérogènes avec une attention plus particulière pour les procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ et TiO_2/UV . Les paragraphes suivant n'ont pas pour but de détailler les principes des procédés mais simplement d'en exposer les caractéristiques principales afin de mettre en valeur l'apport De ces procédés aux POA.

II.1.1. Réactivité des radicaux hydroxyle

Le radical hydroxyle est l'un des oxydants les plus forts parmi les radicaux oxygénés ($E^\circ = 2.8 \text{ V/ESH}$ en milieu acide et à 25°C) (Tableau I.4). En milieu alcalin fort, il existe sous sa forme conjuguée, le radical anion $\text{O}^{\cdot-}$ ($\text{pK}_a = 11,9$, voir Réaction I-1 (Buxton et al., 1988), réagissant plus lentement par attaque nucléophile. En milieu acide, les radicaux hydroxyles réagissent par attaque électrophile. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de $540 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 188 nm (Buxton et al., 1988). Ce sont des entités qui se diffusent faiblement, le coefficient de diffusion étant de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Buxton et al., 1988).



Les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux par trois types de réactions décrites ci-dessous (Bossmann et al., 1998).

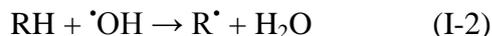
II.1.2 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux $\cdot\text{OH}$ qui constituent les plus importants réactifs intermédiaires responsable de l'oxydation des composés organiques. Ils réagissent suivant trois possibles mécanismes d'action:

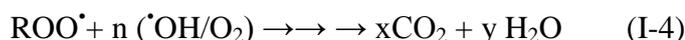
a-Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation)

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites

radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H:

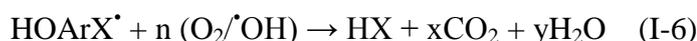


Le radical R· ainsi formé réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO·, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH (Buxton et al., 1988):



b-Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation)

Les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent donc sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes:



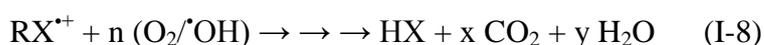
L'utilisation des règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique (Tableau I.5) nous permet de prédire le site et/ou sites d'hydroxylation possibles pour les composés aromatiques.

Tableau I.5 : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur les aromatiques (Vollhart et Schore, 1995).

Orienteurs en ortho et para	Orienteurs en méta
<p><i>Activants modérés et forts:</i> -NH₂, -NHR, -NR₂, -NHCOR, -OH, -OR</p> <p><i>Activants faibles:</i> Alkyles et phenyls</p>	<p><i>Désactivants forts:</i> -NO₂, -CF₃, -NR₃⁺, -COOH, -COOR, -COR, -SO₃H, -CN</p> <p><i>Désactivants faibles: Alkyles, phényles :</i> - F, -Cl, -Br, -I</p>

c-Transfert d'électrons (oxydo-réduction)

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxy, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ:



II.1.3. Constantes cinétiques de réaction entre $\cdot OH$ et composés organiques

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les substrats organiques (S) obéit à une loi cinétique d'ordre 2: ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en $\cdot OH$:



Aussi peut-on écrire la vitesse de disparition d'un substrat organique S de la manière suivante

($k_{\cdot OH}$ étant la constante de vitesse de la réaction entre S et $\cdot OH$):

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{\cdot OH} [\cdot OH] [S] \quad (I-10)$$

La réaction qui génère le radical hydroxyle, est l'étape limitante dans l'oxydation de la plupart des composés organiques puisque cette réaction est relativement lente par rapport à la consommation des radicaux hydroxyles par les composés organiques et par les intermédiaires et sous-produits d'oxydation formés, des processus extrêmement rapides avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$. Les radicaux hydroxyles étant lentement générés et rapidement consommés, il en résulte que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une valeur quasi-stationnaire. Nous pouvons donc écrire:

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = 0 \quad (I-11)$$

La concentration en radicaux hydroxyles étant constante, la vitesse d'oxydation du composé organique peut être décrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{app} [S] \quad (I-12)$$

$$\text{Avec : } k_{app} = k_{\bullet OH} [\bullet OH]$$

Il s'ensuit donc que la cinétique de dégradation du substrat organique par les $\bullet OH$ peut être décrite par l'équation ci-dessous:

$$\ln \left[\frac{[S]}{[S_0]} \right] = -k_{app} t \quad (I-13)$$

Le suivi de la disparition du substrat «S» en fonction du temps permet donc d'estimer expérimentalement la constante cinétique apparente du pseudo-premier ordre. La constante de vitesse d'ordre 2 (constante absolue de la réaction d'oxydation du S par $\bullet OH$) peut être déterminée par la méthode de cinétique de compétition, en mettant en compétition le substrat de constante k_s à déterminer avec un composé de référence dont la constante cinétique est connue (Oturan et al., 1999). Dans le cas où l'on admet que la dégradation des deux composés S et S' ne résulte que de l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations des concentrations au cours du temps sont données par les équations (I-10) et (I-14).

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{\bullet OH(S)} [\bullet OH][S] \quad (I-10)$$

$$-\frac{d[S']}{dt} = k_{\bullet OH(S')} [\bullet OH][S'] \quad (I-14)$$

L'intégration et le rapport des équations (I-10) et (I-14) conduit à l'équation (I-15):

$$\ln \left[\frac{[S]_0}{[S]_t} \right] = \frac{k_s}{k_{s'}} \times \ln \left[\frac{[S']_0}{[S']_t} \right] \quad (I-15)$$

La constante $k'_{\bullet OH(S)}$ étant connue, la pente du graphe $\ln \left[\frac{[S]_0}{[S]_t} \right]$ en fonction de $\ln \left[\frac{[S']_0}{[S']_t} \right]$ permet de déterminer $k_{\bullet OH(S)}$. C'est la méthode qui a été utilisée dans ce travail pour déterminer les constantes cinétiques des liquides ioniques étudiés par les radicaux hydroxyles. Le Tableau I.6 présente les valeurs de constantes de vitesse de réactions des $\bullet OH$ avec quelques composés organiques.

Tableau I.6: Quelques valeurs de constantes de vitesse de réaction de $\cdot\text{OH}$ avec des composés organiques (Haag et David Yao 1992; Oturan et al., 2008b; Murati et al., 2009; Trabelsi et al., 2009).

Composé	k (mol ⁻¹ L s ⁻¹)	Référence
2,4,6-Trinitrotoluène (TNT)	2,06×10 ¹⁰	Murati et al.,2009
Benzène	7,9×10 ⁹	Wojnárovits et Takács, 2008
Toluène	5,1×10 ⁹	Wojnárovits et Takács, 2008
Phénol	6,6 × 10 ⁹	Wojnárovits et Takács, 2008
2-Méthylphénol	1,1×10 ¹⁰	Wojnárovits et Takács, 2008
4-Méthylphénol	1,2×10 ¹⁰	Wojnárovits et Takács, 2008
4-Nitrophénol	3,8×10 ⁹	Wojnárovits et Takács, 2008
N-Phénylhydroxylamine	1,5×10 ¹⁰	Wojnárovits et Takács, 2008
Aniline	15×10 ⁹	Wojnárovits et Takács, 2008
Anhydride Phtalique	9,1×10 ⁸	Trabelsi et al., 2009
Azobenzène	2,0×10 ¹⁰	Wojnárovits et Takács, 2008
Atrazine	2,4×10 ⁹	Haag et David Yao, 1992
Acide oxalique	0,14×10 ⁷	Outran et al., 2008b
Acide formique	8,2 × 10 ⁷	Outran et al., 2008b
Acide acétique	2,8×10 ⁷	Outran et al., 2008b
Acide glyoxylique	2,3×10 ⁷	Outran et al., 2008b

A partir de ce tableau, on peut noter que le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques qui sont des sous-produits d'oxydation. Le mécanisme d'addition des radicaux hydroxyles sur les composés aromatiques aboutit à la formation de radicaux cyclohexadiényles. Les positions ortho et para d'un substituant électro-donneur sont attaquées de préférence. Il faut noter aussi que ce radical peut réagir avec les composés inorganiques présents dans les eaux ou avec les réactifs utilisés dans le traitement des eaux (Tableau I.7). En général, l'oxydation de ces composés inorganiques présente des valeurs de constantes cinétiques faibles comparées aux valeurs des composés organiques.

Tableau. I.7. *Quelques valeurs de constantes de vitesse de réaction de $\cdot\text{OH}$ avec des composés inorganiques (Cater et al., 1990; Haag et David Yao 1992).*

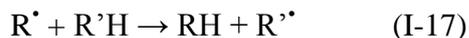
Composé	k (mol ⁻¹ L s ⁻¹)
HSO ₄ ²⁻	3,5-17×10 ⁹
H ₂ O ₂	2,7×10 ⁷
Fe ²⁺	3,2×10 ⁸
Cu ²⁺	3,5×10 ⁸
Cl ⁻	4,3×10 ⁹
ClO ⁻	8,8×10 ⁹

En outre, l'oxydation des composés organiques se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions:

1- Réactions d'initiation avec la formation des espèces radicalaire R[•],



2- Réactions de propagation ou les radicaux réagissent avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissout dans la solution,



3-Réactions de terminaison où les radicaux se recombinent entre eux



II.2. Généralités sur la photochimie

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessitent une source artificielle de rayonnement (Wan et al., 1994) ou l'irradiation par des rayonnements solaires (Kochany et Maguire, 1994). Une étude sur la

photolyse directe à 254 nm de notre substrat à été réalisé et de ce fait nous présentons brièvement les notions de principe d'irradiation par le rayonnement UV₂₅₄ nm utilisé dans la photolyse directe

II.2.1. La lumière (Biémont, 1996)

Selon J-C. Maxwell, la lumière peut être identifiée à un phénomène électromagnétique périodique se propageant à une vitesse v , une période T , une amplitude A et une fréquence ν . Selon M. Planck, on peut également définir la lumière comme un flux de particules hypothétiques, appelées photons, ayant une masse nulle et une énergie E qui dépend de ν selon l'équation (I-22):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I-22})$$

où E est l'énergie du photon (J), h est la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J s), ν est la fréquence (s^{-1}). La longueur d'onde λ et la fréquence ν sont définies par les relations :

$$\lambda = \nu T \text{ et } \nu = \frac{1}{T} = \frac{v}{\lambda}$$

Dans le vide, la vitesse de la lumière v , encore appelée célérité de la lumière, est notée c : elle est égale à environ 3×10^8 m s^{-1} . Dans le domaine des spectroscopies, il est usuel d'exprimer une longueur d'onde en nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), et d'introduire le nombre d'onde $\bar{\nu}$ (unité habituelle : cm^{-1}) calculé comme l'inverse de la longueur d'onde λ (Braslavsky et al., 1996). Un rayonnement lumineux peut être constitué d'une seule longueur d'onde (rayonnement monochromatique) ou de plusieurs (rayonnement polychromatique). La lumière peut être blanche (rayonnement polychromatique dans la région du spectre visible, par exemple la lumière solaire) ou noire (rayonnement de Wood formé de radiations ultraviolette auxquelles l'œil humain est insensible). L'œil humain n'est capable de distinguer qu'une partie de la lumière que l'on appelle en conséquence lumière visible qui s'étend dans le domaine des radiations électromagnétiques de 390 nm (violet) à 750 nm (rouge) (Figure I.3).

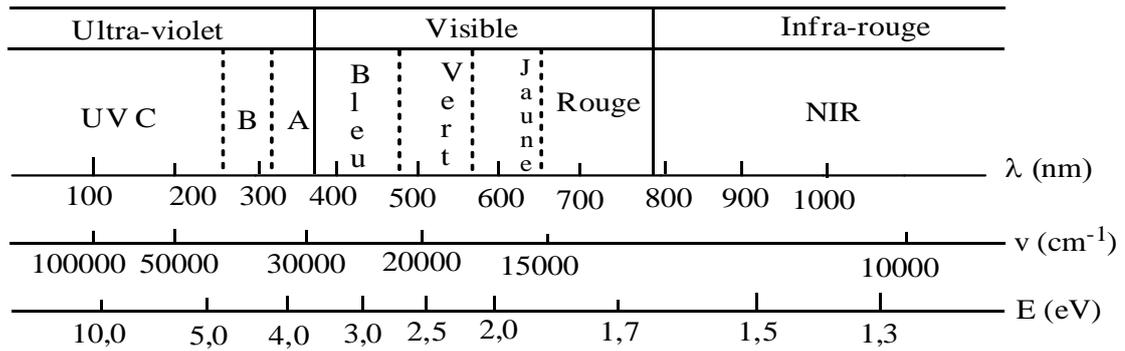


Figure I.3 : Gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet au proche infrarouge.

Sur la terre, les sources naturelles observées par l'œil humain sont les étoiles, en particulier le soleil, dont l'irradiance spectrale est donnée Figure I.4.

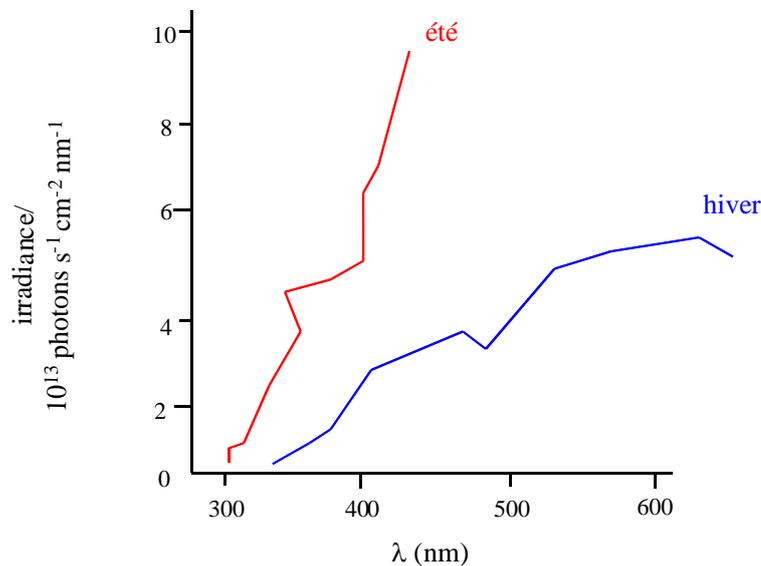


Figure I.4 : Distribution spectrale des radiations solaires atteignant la surface de la Terre en été et en hiver, autour de 40° de latitude.

Outre les radiations visibles, la lumière solaire qui atteint la surface terrestre est composée de radiations de longueurs d'onde inférieures à 380 nm, les radiations ultra-violettes des domaines UV A et UV B, et de radiations de longueurs d'onde comprises entre 780 nm et 2500 nm (4000 cm⁻¹) appartenant au domaine du proche infrarouge. L'émission du rayonnement solaire reçu sur la Terre ne commence que dans le domaine des UV B, par suite de l'absorption des radiations du domaine UV C (15 à 280 nm) par l'atmosphère terrestre. Ce rayonnement solaire est néanmoins responsable de nombreuses réactions photochimiques, subies par les molécules inorganiques ou organiques. Le rayonnement visible est quant à lui indispensable à la photosynthèse, mais conduit au blanchiment de nombreux colorants.

II.2.2. Interactions lumière / molécule organique : le diagramme d'énergie de Perrin-Jablonski

A l'obscurité et à température constante, une molécule organique est caractérisée par un état énergétique d'équilibre stable, appelé aussi état fondamental, et généralement de multiplicité de spin unitaire ($2S+1 = 1$, état électronique singulet). Cet état électronique fondamental est noté S_0 et il est décrit par différentes orbitales moléculaires dont l'occupation par des électrons est régie par plusieurs règles issues de la mécanique quantique (Hollas, 1998; Mc Quarrie, 2000). Dans cet état électronique S_0 , la dernière orbitale moléculaire remplie de plus haute énergie est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). L'orbitale inoccupée de plus basse énergie est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces deux orbitales HOMO et LUMO sont respectivement à caractère n , σ ou π , d'une part, et σ^* ou π^* d'autre part.

L'apport d'énergie par absorption moléculaire d'un photon de fréquence ν conduit à une nouvelle répartition énergétique des électrons. La molécule est alors dans un nouvel état électronique plus énergétique, et donc instable, noté S_1 ou S_2 . La production de l'état électronique excité par l'absorption d'un photon et le devenir de cet état s'effectuent par différents processus indiqués dans le diagramme énergétique de Perrin-Jablonski (Figure I.5) :

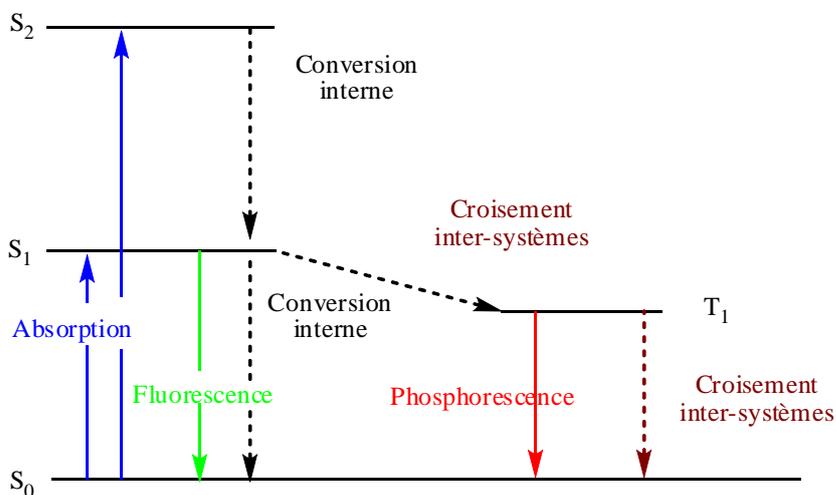


Figure I.5 : Diagramme de Perrin-Jablonski.

♦ **l'absorption électronique** est un phénomène photophysique de très courte durée (10^{-15} s) et elle a lieu dans un domaine de longueur d'onde lié à la présence de certains motifs moléculaires absorbants, appelés chromophores (Rouessac, 1997). L'absorbance, également appelée densité

optique (DO, ou OD, optical density), est définie à une longueur d'onde donnée et elle vérifie dans une gamme de concentration en chromophores, la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda}^i = \varepsilon_{\lambda}^i C^i l = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}^t}$$

Où A_{λ}^i est l'absorbance à longueur d'onde λ du composé i , ε_{λ}^i ($\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) est le coefficient d'absorption molaire à longueur d'onde λ , C^i (mol L^{-1}) est la concentration, l (cm) est le trajet optique,

I_{λ}^0 est le flux lumineux incident et I_{λ}^t est le flux lumineux transmis.

♦ **la relaxation vibrationnelle** et la conversion inter-systèmes: après une excitation lumineuse, l'état électronique excité singulet produit peut donner lieu à une transformation chimique, se relaxer vibrationnellement par transition non radiative (conversion interne et/ou relaxation vibrationnelle) et produire l'état singulet S_1 ou se transformer par conversion inter-systèmes et relaxation vibrationnelle dans un état excité triplet T_1 (multiplicité de spin $2S+1 = 3$). Ces processus ont des durées de vie de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-12} s.

♦ **la conversion interne** est une transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin (transition $S_2 \rightarrow S_1$ ou $S_1 \rightarrow S_0$, par exemple) qui s'effectue en solution par une relaxation vibrationnelle qui permet à la molécule d'atteindre le plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique final en cédant de l'énergie aux molécules de solvant. Ces processus ont des durées de vie de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-11} s.

♦ **la fluorescence** ($S_1 \rightarrow S_0$) et la phosphorescence ($T_1 \rightarrow S_0$) sont des processus radiatifs issus respectivement des états S_1 et T_1 qui permettent le retour à l'état électronique fondamental S_0 , la molécule cédant son énergie sous forme d'un photon émis. Expérimentalement, ces deux types d'émission se différencient par :

- des longueurs d'onde d'émission plus courtes pour la fluorescence par rapport à celles observées pour la phosphorescence de la même molécule ;

- des durées de vie différentes des deux phénomènes, les états singulet (S_1) et triplet (T_1) de plus basse énergie ayant respectivement des durées de vie 10^{-10} à 10^{-8} s et de 10^{-7} à plusieurs secondes (Valeur, 2004).

II.2.3. Réactions photochimiques

J. Faure donne pour objet à la photochimie moléculaire de "décrire les processus physiques et chimiques engendrés par l'absorption de photons, sur la base d'un mécanisme qui prend en compte les changements d'états successifs de la molécule jusqu'au premier intermédiaire réactionnel, par exemple un état excité triplet (processus photophysique), ainsi que les réactions chimiques générées par cet intermédiaire" (Faure, 1994). Cette conception de la photochimie moléculaire a le mérite d'éviter une frontière entre photophysique décrivant uniquement les processus physiques issus des états excités primaires obtenus par l'absorption d'un photon, et photochimie définie comme ne décrivant que les processus conduisant à la formation de nouveaux produits chimiques.

Tran-Thi et Amouyal remarquent que "les états excités, bien que fugaces, sont vraiment de nouvelles espèces chimiques qui, selon leur durée de vie, peuvent (photo)induire ou non des réactions chimiques : il n'est donc pas étonnant que la photochimie moderne se soit développée dès que les techniques d'impulsion de lumière aient été accomplies, de la microseconde à la femtoseconde (10^{-15} s), ce qui a valu le prix Nobel à R. G. W. Norrish et G. Porter en 1967, et plus récemment à A. Zewail en 1999" (Tran-Thi, 2007).

Enfin, il faut noter que l'étude des réactions chimiques a conduit au domaine de la photochimie préparative à l'échelle industrielle. Oliveros et Viriot (1994) distinguent les réactions photochimiques radicalaires en chaîne (photohalogénations, sulfochlorations, sulfoxydations, photosulphydrations, photooxydations du type I), les réactions photochimiques par étape(s) (photonitrosylations, photoisomérisations, photooxydations du type II, et diverses autres réactions photochimiques (photoadditions, photoannélations, photoréactions des dérivés carbonyles subdivisées en réactions de Norrish de type I ou II, photoénolisation). Tout l'art du photochimiste est donc de bien appréhender les propriétés d'absorption des composés éclairés, de connaître leurs états excités, d'analyser finement les différentes voies de désactivation des espèces excitées et enfin de tout mettre en œuvre pour privilégier le processus désiré.

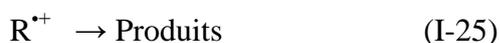
Dans la chimie de l'environnement, ces différents types de réactions photochimiques doivent être étudiés pour une meilleure analyse des problèmes de contamination et de devenir de polluants organiques dans les différents compartiments aquatiques, terrestres et aériens. Dans son article sur le rôle de la lumière pour la protection de l'environnement, M-T. Maurette signale que pendant des siècles, "l'Homme a négligé son environnement car la nature semblait éliminer

efficacement toutes les pollutions engendrées par ses activités" (Maurette, 2007). Aujourd'hui, la pollution de l'air, de l'eau ou des sols est due à un large éventail de composés plus ou moins toxiques.

L'eau, véhicule de pollution dans l'environnement, contient de nombreuses molécules minérales ou organiques et des biocontaminants. Il est donc primordial de pouvoir déceler ces polluants, de les discriminer et de les quantifier avant de les traiter ou de les éliminer. Ces objectifs ont conduit à un développement exponentiel de méthodes de détection et d'abattement des polluants. Parmi celles-ci, les méthodes non invasives utilisant la lumière sous différents aspects : détection par fluorescence, devenir de certains polluants, dont les pesticides, dans les milieux naturels sous rayonnement solaire. "L'étude des sols et de leurs pollutions s'avère très délicate, le sol étant un milieu complexe et multifonctionnel : il est constitué d'une partie minérale (argiles, limons, sables, oxydes de métaux de transitions) et d'une partie organique (acides humiques, fulviques) qui lient les particules minérales" (Richard , 2007).

II.2.4. photolyse directe

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Généralement, le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq I-23) réagit avec le dioxygène dissous, qui est généralement présent à des concentrations importantes dans les zones photiques des eaux de surface, avant d'être transformé en sous-produits (Eq. I-24, I-25). L'oxygène dissous capte la majorité des électrons hydratés pour former le radical-anion superoxyde



II.2.4.1. L'oxygène singulet: 1O_2

En absence de réactions bimoléculaires, la durée de vie de l'oxygène singulet dans l'eau est de 4,2 μs ($k_d = 2,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) (Rodgers, 1983). L'oxygène singulet est alors temporellement capable d'oxyder toute une gamme de composés organiques. La concentration de 1O_2 dans les eaux photoirradiées peut être le plus facilement déterminée par le suivi de la cinétique de consommation de molécules-sondes sélectives, les dérivés du furanne, comme le 2,5

diméthylfuranne, et l'alcool furfurylique (FFA) étant le plus couramment utilisés (Haag et Hoigné, 1986).

Haag et Hoigné (1986) ont montré qu'à la surface de différentes eaux naturelles, la concentration quasi stationnaire en oxygène singulet est d'autant plus grande que le compartiment aquatique est riche en carbone organique dissous. Ces concentrations diminuent quand la profondeur augmente du fait de l'atténuation du flux lumineux par les composés chromophores ou les espèces diffusantes. Le Tableau II.8 donne des valeurs de concentration en oxygène singulet à la surface et à 1 m de profondeur.

Tableau I.8 : Demi-vies et concentrations quasi-stationnaires en oxygène singulet dans différents compartiments aquatiques, selon Haag et Hoigné (1986).

	DOC (mg L ⁻¹)	t _{1/2} FFA (h) à la surface	[¹ O ₂] (10 ⁻¹⁴ mol L ⁻¹) à la surface	[¹ O ₂] (10 ⁻¹⁴ mol L ⁻¹) à 1 m de profondeur
Lac Greifensee	3,5	20	4,6	8
Etang de la Gruyère	13	6	28	1,5
Fleuve Rhin	3,2	27	6	3,6
Eaux de rejet	15	14	11	2,2

Une étude récente (Latch et McNeill, 2006) a montré que les concentrations apparentes en oxygène singulet [¹O₂]_{app}, mesurées en utilisant des molécules-sondes hydrophobes chimiluminescences, augmentaient avec l'hydrophobicité de la sonde et atteignaient des valeurs jusqu'à 100 fois supérieures à celles qui étaient mesurées par une sonde hydrophile conventionnelle comme l'alcool furfurylique (FFA). Les auteurs concluent que ¹O₂ se forme principalement au centre de la microzone hydrophobe où il se retrouve alors en concentration plus élevée que dans la zone hydrophile. Sa diffusion vers l'extérieur de la sphère s'accompagne d'une désactivation physique et d'une baisse progressive de sa concentration tout le long du trajet.

II.2.4.2. D'autres espèces réactives

D'autres espèces réactives, telles que l'électron solvaté, le radical hydroxyle, les radicaux carbonate, peuvent se former par irradiation, mais leurs vitesses de production sont beaucoup plus faibles que celles de l'oxygène singulet.

Dans le milieu aquatique, les radicaux hydroxyles sont également formés par irradiation des ions nitrate ou nitrite ou par irradiation des complexes de fer par la réaction de Fenton. Il faut souligner que le polluant organique capte une grande partie de ces radicaux. Ces espèces réactives peuvent réagir sur certains substrats avec des constantes de vitesses très élevées et être les principales espèces responsables de la transformation de polluants organiques. Les concentrations quasi-stationnaires de ces espèces réactives sont mentionnées sur le Tableau II.9. Les concentrations quasi-stationnaires des radicaux carbonate peuvent être jusqu'à 1000 fois plus grandes que celles des radicaux hydroxyles (Sulzberger et al., 1997).

Le peroxyde d'hydrogène, bien qu'il soit considéré comme une espèce réactive oxygénée et un acteur important en photochimie aquatique, est volontairement omis parce qu'aucune preuve de son action directe sur les polluants organiques en milieu aquatique n'existe.

Tableau I.9 : *Ordre de grandeur des concentrations quasi –stationnaires d'espèces réactives dans des compartiments aquatiques exposés à la lumière solaire, selon ⁽¹⁾(Frimmel, 1994) et ⁽²⁾(Lam et al., 2003).*

Espèces réactives	Concentration quasi stationnaire (mol L ⁻¹)	
e ⁻ _{aq}	2×10 ⁻¹⁷	(1)
O ₂ ^{-·}	(0,2-50).10 ⁻¹⁷	(1)
H ₂ O ₂	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁷	(1)
CO ₃ ^{-·}	10 ⁻¹³ -10 ⁻¹⁵	(2)
OH [·]	10 ⁻⁸	(1)

La plupart de méthodes photochimiques requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants. Le rendement de dégradation par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène (Sun et Pignatello, 1995). Les procédés homogènes (photolyse de H₂O₂, photo-Fenton, etc.) se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que TiO₂, ZnO, etc. pour la catalyse.

II.3.Procédés d'oxydation avancés: Génération des radicaux 'OH:

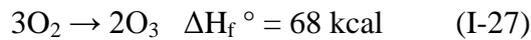
II.3.1.Ozonation

L'ozone a été découvert en 1939 par C. F. Shombein. Sa structure moléculaire est un triangle isocèle avec un angle de (127±3), une base large de 0,224 nm et des cotés de même

longueur, $0,126 \pm 0,002$ nm (Horvath et al., 1985). L'ozone est un oxydant très puissant, son potentiel redox étant de 2,07 V/ESH (à 25 °C), alors que celui du chlore n'est que de 1,36 V/ESH (à 25 °C). Le couple d'oxydo-réduction en présence est le suivant:

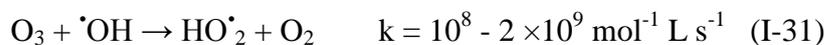


Par conséquent, l'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de sa faible solubilité dans l'eau et plus particulièrement son caractère explosif, il doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de sa formation est la suivante:



Cette réaction de formation étant endothermique, elle nécessite de l'énergie. L'ozone étant instable aux températures élevées, l'énergie nécessaire peut être soit par photochimique, soit électrique. En pratique il est produit sous décharge électrique. L'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide.

Ainsi, à 20 °C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min (Wei, 1986), en milieu basique cette décomposition est accélérée (Stahelin et Hoigné, 1982; Tomiyasu et al., 1985). Les réactions intervenant dans la décomposition de l'ozone dans l'eau peuvent donc être écrites comme suit, en tenant compte du pH de la solution considérée (Von Gunten, 2003):

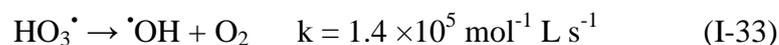


En milieu de $\text{pH} \leq 8$:

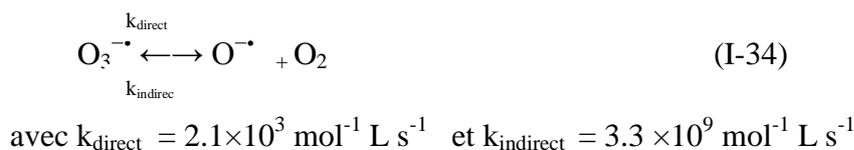


avec $k_{\text{direct}} = 5 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ et $k_{\text{indirect}} = 3.3 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$

suiivi par:



En milieu de $\text{pH} \geq 8$:



et ensuite:



La phase d'initiation conduit à la formation d'espèces radicalaires, en particulier le radical hydroxyle, susceptibles ensuite d'accélérer la décomposition de l'ozone par des réactions de propagation. Ces radicaux peuvent également réagir avec des substrats organiques et/ou inorganiques présents dans le milieu (Hoigné et Bader, 1976). L'oxydation de composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes (Hoigné et Bader, 1978, 1979 et 1983): (1) une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse, et (2) une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire (Réactions I-34 et I-35). Les réactions directes par O_3 sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (de l'ordre de quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.

II.3.1. Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par la réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène suivant la Réaction I-36 (Duguet et al., 1990):



La réaction de H_2O_2 avec O_3 est lente, mais celle de l'anion HO_2^- est rapide.



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la formation de radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir, la faible solubilité de O_3 , les réactions parasites consommant les $\cdot\text{OH}$ et le type de polluant (Hernandez et al., 2002). En

revanche, l'ozonation et la peroxydation présentent l'avantage, par rapport aux procédés photochimiques (irradiation UV), de fonctionner dans une eau de forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

II.3.2. Photolyse de l'ozone O₃

L'ozonation combinée au rayonnement UV est un procédé utilisé depuis les années 1970. Un processus en deux étapes a été proposé. Tout d'abord, il y a photolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda \leq 315$ nm), pour donner un atome d'oxygène à l'état excité:



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



Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de HO₂⁻, soit par photolyse de H₂O₂ comme montré avant :



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 ($18.6 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 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 source 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 (Sauleda et Brillas, 2001). Ce procédé semble être de nos jours le plus fréquemment utilisé pour dégrader une large gamme de composés dans les eaux, notamment pour éliminer les composés organiques réfractaires et toxiques, les bactéries et les virus.

II.3.3. Photo-peroxydation (O₃/H₂O₂/UV)

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges

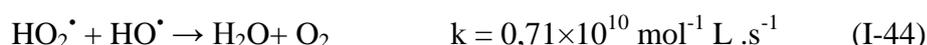
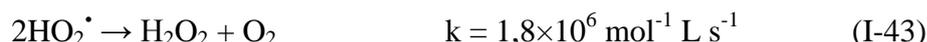
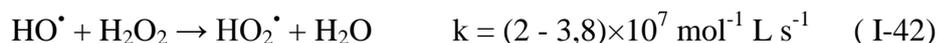
applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variables, colorées ou troubles. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.

II.4. Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV)

La photolyse de H₂O₂ (système UV/H₂O₂) est intéressante car relativement peu coûteuse comme le montrent les nombreuses mises en œuvre de ce procédé à grande échelle. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H₂O₂ reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV (Miller et al., 1988). Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm (λ_{max} étant égale à 260 nm) provoquent la décomposition de H₂O₂, ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux $\cdot\text{OH}$ formés par photon absorbé (Legrini et al., 1993; Venkatadri et Peters, 1993):



Cette production rapide de radicaux $\cdot\text{OH}$ permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques est donc l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$. Ainsi, la vitesse de l'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène. Mais ce procédé est pénalisé par un très faible coefficient d'absorption de H₂O₂ ($\epsilon = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ au λ_{max}), ce qui diminue son efficacité. En ce qui concerne la réhabilitation de matrices solides, tels que les sols contaminés, les traitements basés sur la photolyse (UV ou

UV/H₂O₂) sont d'une efficacité très limitée. En effet, les rayonnements UV ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la matrice, limitant ainsi les réactions d'oxydation possibles.

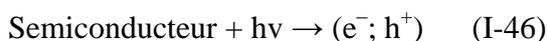
II.5.La photocatalyse hétérogène (UV/TiO₂)

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur. La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes (Becquerel, 1839). Un siècle plus tard, les propriétés photocatalytiques du pigment « titane blanc » utilisé dans les peintures ont été observées. En 1972, Fujishima et Honda ont réalisé la première décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO₂ (Fujishima et al., 1972). Quatre ans plus tard, Carey et al. ont réalisé la dégradation du biphenyle et du chlorobiphenyle en présence de TiO₂ (Carey et al., 1976). Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine de la photocatalyse, essentiellement dans un but de dépollution.

II.5.1.Excitation du catalyseur

II.5.1.1 Principe

A la différence d'un conducteur métallique qui possède un continuum d'états électroniques, un semi-conducteur se caractérise par une série de niveaux énergétiquement clos, en particulier une bande interdite (BI ou «band gap»). La bande interdite est de quelques eV et sépare la bande occupée la plus haute en énergie (la bande de valence, BV) de la bande de conduction (vide à l'état fondamental, BC.). Sous excitation, un électron peut passer de l'orbitale la plus haute en énergie (HOMO) de la bande de valence à l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) de la bande de conduction. Il y a alors création d'une carence en électron au niveau de la bande de valence appelée « trou » et noté h⁺ « hole », et une surcharge électronique notée « e⁻ », au niveau de la bande de conduction (Eq. I-46).



L'excitation peut être de nature électrique ou photochimique. Dans ce dernier cas, la différence d'énergie (E) entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde d'irradiation.

II.5.1.2. Réactions avec les substances adsorbées

A l'interface du photocatalyseur, les trous et les électrons photo-induits peuvent respectivement oxyder et réduire des espèces chimiques (Eq. I-47 et I-68) à la condition que ces composés possèdent un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction (Linsebigler et al., 1995). Le transfert des charges est plus efficace si les espèces sont pré-adsorbées à la surface du photocatalyseur (Matthews, 1988).

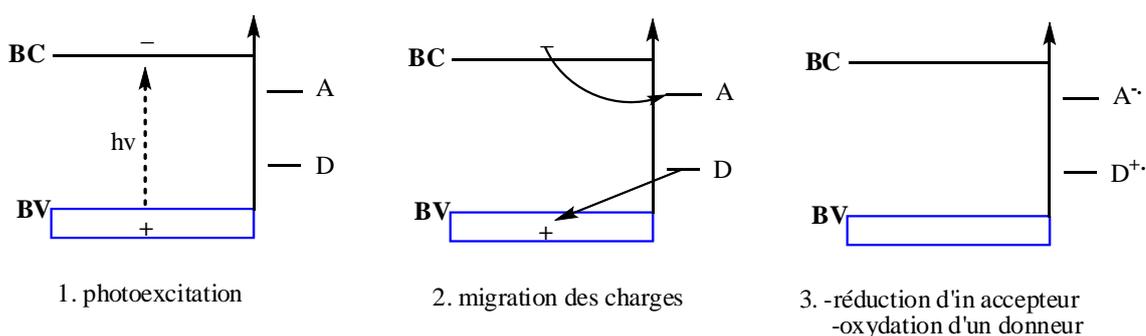


Figure I.6: Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur après excitation photochimique.

Les ions-radicaux formés (Eq. I-47 et I-48) peuvent réagir chimiquement de différentes façons : i) réagir entre eux, ii) réagir avec d'autres substrats adsorbés, iii) transférer leur charge au semi-conducteur, iiiii) diffuser et réagir dans le milieu réactionnel.

II.5.1.3. Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

La recombinaison de la paire (e-, h+) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie (Figure I.7). Etant donné que ce sont les réactions d'oxydation et de réduction

intéressantes pour le domaine de la dépollution, cette recombinaison doit être évitée le plus efficacement possible.

Le piégeage des électrons et/ou les trous rend la photo-catalyse plus efficace. Parce que la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse du piégeage doit être élevée (Nosaka et Fox, 1988) (une nanoseconde pour les électrons et 250 ns pour les trous). La vitesse requise étant plus rapide que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation.

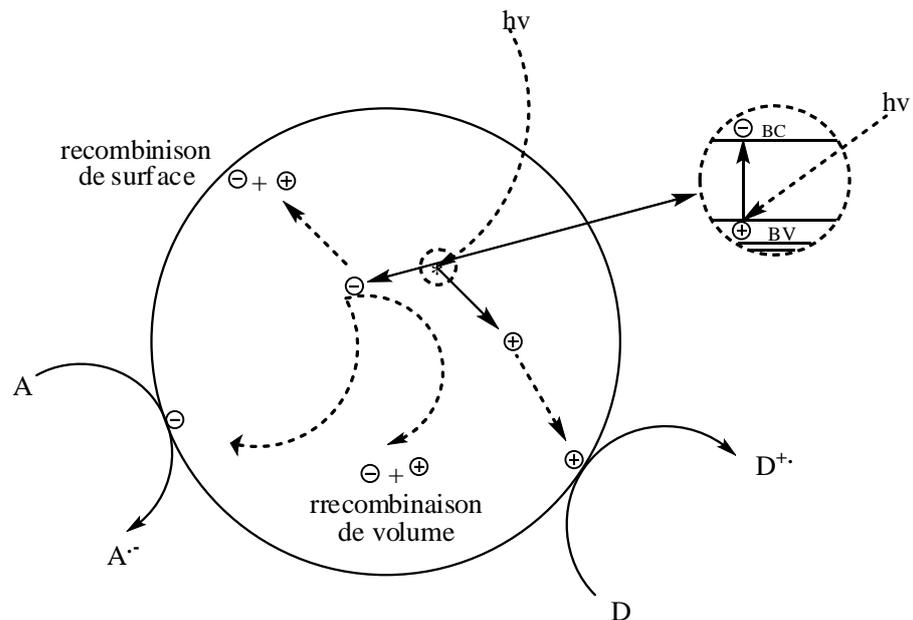


Figure I.7: Recombinaison des charges photoinduites

a-Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline

Les irrégularités du réseau cristallin situées à la surface et dans la masse du photo-catalyseur sont associées à des états électroniques dont l'énergie diffère de ceux du semi-conducteur. Le niveau d'énergie des états étant situé dans la bande interdite du semi-conducteur, ces états constituent des pièges au transfert de charge, ce qui permet d'éviter la recombinaison (Figure I.8) (Archer et Nozick, 2008). Les défauts de la structure cristalline sont approximativement au nombre de 10^{18} par cm^3 dans les semi-conducteurs commerciaux.

La nature et le nombre de sites défectueux est un paramètre difficilement contrôlable qui dépend grandement de la méthode de synthèse du matériau.

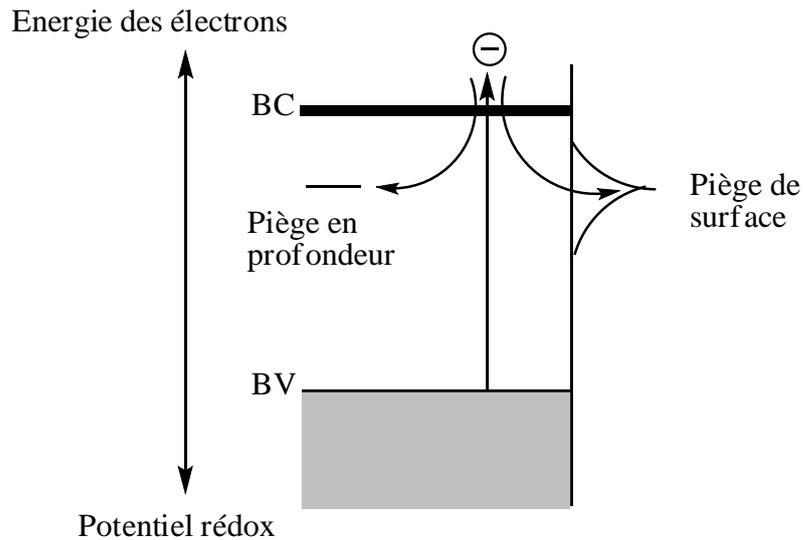


Figure I.8 : Piégeage des électrons en surface ou en profondeur

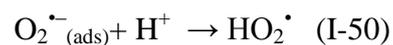
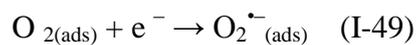
b-Piégeage des trous par un donneur d'électron

Dans le cas du piégeage des trous, la recombinaison étant réduite, l'électron peut alors être transféré. Le piégeage des trous est réalisé par des donneurs d'électrons (triéthylamine, hydroquinone, H₂O) adsorbés à la surface du photocatalyseur (Shiragami et al.,1989).

Dans le cas de l'oxydation de H₂O, il y a formation du HOH^{•+} qui se fragmente rapidement pour donner un radical HO[•] et un proton (Gerischer, 1993).

c-Piégeage des électrons par un accepteur

Dans le cas du TiO₂, le potentiel rédox de la bande de conduction est très proche du potentiel de réduction de l'oxygène (Gerischer et Heller, 1992). C'est pour cette raison que l'oxygène sert de piège à électrons dans de nombreuses réactions photocatalytiques. L'anion superoxyde et le radical hydroperoxyde sont formés (Eq. I-49 et I-50).



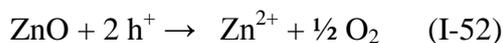
II.5.2. Le catalyseur TiO₂

II.5.2.1. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

En raison de leur résistance à la photocorrosion, les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large sont très utilisés pour la photocatalyse. La stabilité et la non-toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photocatalyseur.

Les catalyseurs les plus étudiés sont TiO₂, ZnO et CdS. Des études pour l'application solaire s'intéressent malgré tout aux calcogènes (CdS, CdSe) car ils possèdent de faibles bandes interdites. Malheureusement, ils se corrodent facilement même si l'ajout de sulfures et sulfites réduit en partie ce phénomène. De plus, le relargage d'ions toxiques tels que Cd²⁺ en solution rend CdS inutilisable à des fins dépolluantes (Eq. I-51) (Kakuta et al., 1985).

De même, l'hématite (α -Fe₂O₃), qui possède une bande de valence très oxydante (2,3 eV) et une bande de conduction à grand pouvoir réducteur (0V) (Bandara et al., 2001), et ZnO pourraient être des catalyseurs de grand intérêt puisqu'ils présentent de fortes activités dans le visible mais ils souffrent également de photo-corrosion (Eq. I-52). Ces réactions sont réactions de compétition et affaiblissent l'activité photocatalytique.



Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus approprié pour la photocatalyse dans un but de dépollution grâce à sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique mais aussi son faible coût (Hoffman et al., 1995).

II.5.2.2. Les propriétés physico-chimiques du TiO₂

Le dioxyde de titane possède trois formes cristallines : rutile, anatase et brookite. Il est présent dans la nature combiné à d'autres oxydes sous une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et sous deux formes tétraogonales : le rutile et l'anatase, forme métastable. La transformation d'une phase à l'autre se fait à 600°C. L'anatase est la plus photo-active des trois formes.

Les structures anatase et rutile sont formées d'octaèdres de TiO_6 , un cation de Ti^{4+} étant au centre d'un octaèdre de six atomes d'oxygène (Figure I.9). Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et de leurs distorsions.

Dans la forme anatase, chaque octaèdre est en contact avec huit autres octaèdres alors que dans la forme rutile, un octaèdre possède dix voisins. Les distances Ti–Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances Ti–O sont plus grandes dans la forme rutile que dans la structure anatase (Sanjines et al., 1994). L'anatase est moins dense que le rutile. Ce sont ces différences de structure qui entraînent des différences de propriétés entre les deux formes. En effet, le rutile a plus de mal à adsorber l'oxygène. Ainsi, le piégeage des électrons est moins efficace, le nombre de recombinaisons électron-trou augmente et par conséquent l'efficacité photocatalytique du rutile est plus faible que celle de l'anatase (Lewis et Rosenbluth, 1989).

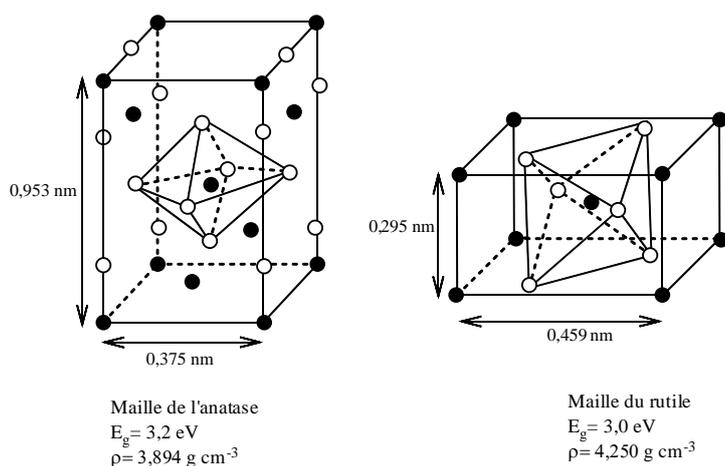


Figure I.9: Schéma de mailles de TiO_2 sous ses formes anatase et rutile

Les largeurs de la bande interdite du dioxyde de titane pour la forme anatase et rutile sont respectivement de 3,2 et 3 eV (Morikawa et al., 2001). La longueur d'onde d'absorption « λ » est définie par la relation suivante :

$$\lambda \leq h.c / \Delta E.$$

Avec

h : constante de Planck = $6,6256 \times 10^{-34} \text{ J S photon}^{-1}$

c : vitesse de la lumière = $2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

ΔE : énergie (en J photon^{-1})

λ : longueur d'onde (en m)

Le TiO₂ absorbe donc à des longueurs d'onde inférieures à 385 et 410 nm respectivement pour les formes anatase et rutile.

II.5.2.3. Adsorption des polluants

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est le plus souvent utilisé pour la modélisation du phénomène d'adsorption des polluants sur le photocatalyseur (Scacchi et al., 1996). La constante d'adsorption et la concentration des polluants entrent en jeu. Dans ce modèle, le recouvrement de la surface (θ) est relié à la concentration initiale en polluant (C_0) et à sa constante d'adsorption selon l'équation ci-dessous :

$$\theta = K C_0 / (1 + K C_0)$$

Si l'adsorption obéit au modèle défini ci-dessus, l'étape limitante du système est la transformation chimique du polluant sur le site actif situé à la surface du photocatalyseur. La vitesse de disparition du polluant est donc déterminée par l'équation :

$$r = -dC_0 / dt = k \cdot \theta = k (K C_0) / (1 + K C_0)$$

avec k: constante de vitesse de la transformation chimique au niveau du site actif

Pour les solutions diluées ($C_0 < 10^{-3}$ mol L⁻¹), le terme $K C$ devient très inférieur à 1, la réaction est du pseudo-premier ordre ; pour les solutions concentrées ($C_0 > 5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), au contraire, $K C \gg 1$, la vitesse de réaction est d'ordre pseudo zéro et atteint un maximum.

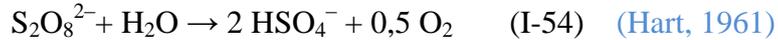
De nombreuses réactions ont pu être étudiées par ce modèle même si il possède des lacunes (Turchi et Ollis, 1990). En effet, il stipule que la totalité des réactions se déroulent à la surface ; or les espèces adsorbées peuvent désorber et migrer en solution où d'autres réactions ont lieu.

II.6. Production de radicaux SO₄^{•-} à partir du persulfate (K₂S₂O₈)

Le persulfate est l'un des agents oxydants les plus forts en solution aqueuse. Il apparaît ainsi que les procédés d'oxydation basés sur l'ion (S₂O₈²⁻) constituent une technologie pour l'oxydation des composés les plus persistants (Liang et al. 2003). Lorsque le sel persulfate se dissocie dans l'eau, il donne l'ion persulfate. Les données disponibles sur la constante d'acidité sont peu nombreuses. Gupta et Gupta, (1981), indiquent une première constante d'équilibre inférieure à 0,05 équation I-53



Il est à noter que dans un cas comme celui de la réduction d'ion persulfate dans des solutions aqueuses en absence de soluté, le pH diminue conformément aux équations suivantes :

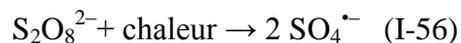


II.6.1.Activation du persulfate

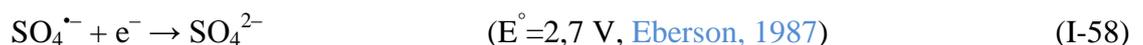
Les réactions des ions persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) avec les composés organiques et inorganiques ont été étudiées (House, 1962; Berlin, 1986; Rickman et Mezyk, 2010). Des espèces oxydantes très puissantes comme le radical sulfate peuvent être produites par activation des ions persulfate. Cette activation se fait par différentes voies (activation thermique, irradiation par les UV, par les métaux...).

II.6.1.1.Activation thermique

Lorsque les ions persulfate en solution aqueuse sont soumis à une activation thermique entre 23 et 130°C (Huang et al., 2002; Liang et al., 2004; Dahmani et al., 2006; Liang et Lai, 2008), il en résulte une coupure homolytique de la liaison O–O, pour former l'ion radical sulfate réaction (I-56). Cette liaison (O–O) a une énergie de 120 à 140 kJ mol⁻¹ (Yang et al., 2011; Kolthoff et Miller, 1951).



Suite à une activation thermique, il se produit une chaîne de réactions radicalaires (Bartlett et Cotman, 1949; Huang et al., 2002) qui génèrent plusieurs autres molécules oxydantes. Shiyong et al. (2009), proposent un mécanisme de la décomposition d'ion persulfate en présence de polluant organique en solution aqueuse.



II.6.1.2.Activation par photolyse ($S_2O_8^{2-}/UV$)

Parmi les différents types de combinaisons avec des procédés d'oxydation avancés, nous trouvons les procédés photochimiques basés sur l'utilisation des différents oxydants forts, H_2O_2 , O_3 , $S_2O_8^{2-}$, associés avec l'irradiation UV. Le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ est adapté à la dégradation mais aussi à la minéralisation de polluants organiques dans les milieux aqueux. Le persulfate peut être activé par photolyse pour donner des radicaux sulfates (Tsao et Wilthmarth. 1959) (Eq. I-63).



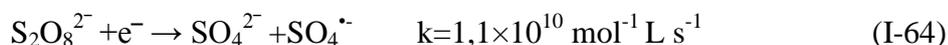
Les longueurs d'onde de phototransformation rencontrées pour l'activation de persulfate sont comprises entre 193 et 351 nm (Criquet, 2009). Le persulfate a un maximum d'absorption à 215 nm avec $\epsilon = 220 M^{-1}cm^{-1}$. Herrmann (2007) a reporté des valeurs des coefficients d'absorption molaire de la photolyse de persulfate par UV à 248, 308, et 351 nm qui sont de $27,5 \pm 1,1$; $1,18 \pm 0,05$; et $0,25 \pm 1,01 mol L^{-1} cm^{-1}$, respectivement, et que la formation des radicaux sulfates diminue avec l'augmentation des longueurs d'onde.

Le rendement quantique de formation du radical sulfate par photolyse du persulfate a également été déterminé par différents auteurs. Il en résulte que même si ϵ est faible, le rendement quantique est élevé.

II.6.1.3.Activation de l'ion persulfate lors de la radiolyse de l'eau

La particularité de la radiolyse de l'eau est la formation à la fois d'espèces réductrices (e^-_{aq} , H^\bullet) et oxydantes ($^{\bullet}OH$, H_2O_2 , $O_2^{\bullet -}/HO_2^\bullet$).

La réaction d'électron aqueux avec l'ion $S_2O_8^{2-}$ peut aussi l'activer et conduire à la formation d'un radical sulfate $SO_4^{\bullet -}$ et d'un anion sulfate.



De nombreuses études montrent l'efficacité de l'ajout du persulfate dans le procédé d'oxydation avancée par photocatalyse: UV/TiO₂ (Malato et al. 1998; Konstantinou et Albanis. 2004).

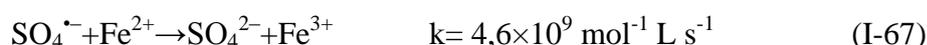
II.6.1.4.Activation par les métaux

Les métaux sont des activateurs qui permettent d'initier la production du radical sulfate. Dans le cas des métaux de transition (Fe, Co, Ag, Cu...), notamment les métaux divalents (M^{2+})

(Liang et al. 2004), l'ion persulfate est activé par un transfert d'électron similaire à la réaction d'initiation Fenton.



Les métaux les plus utilisés dans les applications *in situ* sont le Fe^{2+} et le Fe^{3+} grâce à leurs abondances dans la nature. Mais il faut optimiser leurs quantités d'ajout car s'ils sont en excès, la 2^{ème} réaction sera favorisée et on diminuera la réactivité du système.



Anipsitakis et Dionysiou (2003) ont trouvé que Ag (I) est le meilleur métal parmi 9 métaux testés pour activer le persulfate et juste après vient le Cu (I) cependant ces deux métaux sont toxiques. A l'inverse, le manganèse Mn (II) très abondant dans le sol et dans les nappes s'est révélé un activateur inactif pour le persulfate.

De nombreuses études récentes montrent l'effet bénéfique de l'ajout de persulfate dans le procédé d'oxydation avancée par photocatalyse: UV/TiO₂ (Malato et al., 1998; Konstantinou et Albanis, 2004).

II.6.2.1. Réactivité du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$

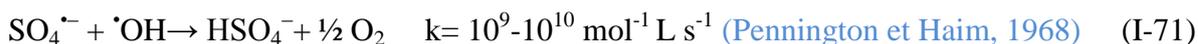
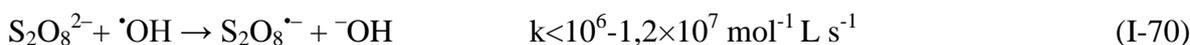
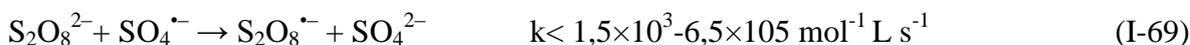
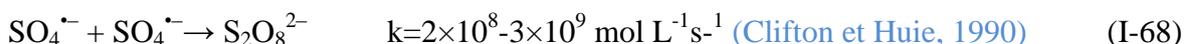
L'activation ou la décomposition d'ion persulfate en solution aqueuse est une étape très importante pour former le radical sulfate. Grâce à sa grande réactivité et sa stabilité le radical sulfate permet aux POAs d'être efficaces pour l'élimination des composés organiques présents dans l'environnement.

Dogliotti et Hayon (1967) ont montré la formation des radicaux sulfates par photolyse. En effet, ils ont montré qu'il présentait un maximum d'absorption à 455nm.

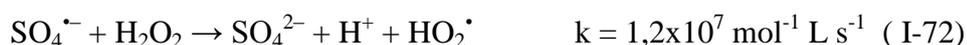
Les radicaux sulfates sont des meilleurs oxydants que les radicaux hydroxyles surtout à pH neutre si l'on compare leurs potentiels d'oxydo-réduction (Anipsitakis et Dionysiou, 2003).

En revanche, une quantité élevée de persulfate mène à une inhibition de la dégradation par consommation des radicaux actifs (Eq. 68-71) et par la formation des anions sulfates (Eq. 69)

qui s'adsorbent à la surface de TiO₂ et empêche l'adsorption des polluants (Syoufian et Nakashima, 2008).



Le radical sulfate peut aussi réagir avec les espèces formées lors de la radiolyse d'une solution aqueuse d'ion persulfate (Chitose et al., 1999). Rappelons que le radical HO₂[•] peut être formé en présence de dioxygène dissous (O₂) par réaction avec les espèces réductrices.



II.6.2.2. Influence du pH

Le pH joue un rôle important pour les radicaux sulfates. Une étude menée par Dogliotti et Hayon. (1967) montrent que les radicaux sulfates prédominent dans la photolyse du persulfate en milieu neutre ou acide, alors qu'en milieu alcalin (pH > 8,5), les radicaux sulfates se reconvertissent rapidement en radicaux [•]OH selon l'équation (Eq. I-75) (Hayon et al, 1972) et les radicaux hydroxyles deviennent les radicaux prépondérants à pH > 10,7.



De même, Chawla et Fessenden. (1975) affirment que pour un pH supérieur à 10,5, la conversion des SO₄^{•-} en [•]OH est totale. Liang et Su. (2009) ont étudié l'interconversion du radical sulfate en radical hydroxyle en milieu basique et ont déduit que:

pH < 7 : SO₄^{•-} est le radical prédominant

pH = 9 : SO₄^{•-} et [•]OH sont présents en solution

pH ≥ 12 : [•]OH est le radical prédominant.

De plus à pH basique, la formation du radical $\cdot\text{OH}$ entraîne une dégradation plus rapide du persulfate par la réaction (Eq. I-70).

Pour les réactions des radicaux sulfate avec l'eau, elle est rapportée comme étant insignifiante (Chitose et al., 1999)



II.7. Travaux antérieurs sur l'élimination des liquides ioniques

Peu de travaux sur l'élimination des LI par des POA ont été publiés. Des études ont été menées récemment sur la phototransformation des LI par les procédés UV/H₂O₂, UV/TiO₂, Fenton, like-Fento en jouant sur la structure du cation et la nature de l'anion. Nous rapportons dans ce paragraphe un résumé des résultats obtenus par chacun de ces procédés.

Stepnowski et al. (2005), ont comparé l'efficacité de trois différents POA (photolyse, UV/H₂O₂ et UV/TiO₂) pour éliminer des liquides ioniques constitués de cations N,N-dialkylimidazolium, (1-butyl-3-methylimidazolium, 1-hexyl-3-methylimidazolium, 1-methyl-3-octylimidazolium, 1,3-diethylimidazolium), associés à des anions Cl⁻ et BF₄⁻, et methylimidazole comme référence. Selon cette étude, la vitesse de la dégradation de ces liquides ioniques diminue lorsque la longueur des chaînes alkyles greffées sur le cation augmente. Il apparaît également que ces liquides ioniques, sous irradiation UV, sont stables. Parmi les liquides ioniques étudiés le 1,3-diethylimidazolium est le plus stable.

Morawski et al. (2005) ont examiné l'influence des variations structurales des liquides ioniques basés sur des cations imidazolium, ammonium, pyridinium et phosphonium par le système UV/TiO₂. Il apparaît que l'influence du cation ainsi de l'anion, n'est pas négligeable. Ces auteurs ont constaté que le cation phosphonium est facilement dégradé.

Une étude menée par Itakura et al. (2009), a démontré que les deux systèmes UV/TiO₂ et UV/Pt-TiO₂ sont très efficaces pour dégrader les liquides ioniques étudiés, alors que les anions ne sont pas dégradés. Afin d'éliminer les anions hexafluorophosphate et tétrafluoroborate, ces chercheurs ont utilisé le traitement hydrothermale avec Ca(OH)₂.

Des études d'élimination des liquides ioniques par UV/H₂O₂, like-Fenton, ultrasons et biodégradation ont démontré que l'oxydation se fait d'abord sur la partie cyclique (noyau

aromatique), ainsi que les sous produits issus de cette dégradation provenant de l'ouverture du cycle, (Morawski et al., 2005; Li et al., 2007; Itakura et al., 2009 et Czerwicka et al., 2009).

Dominguez et al. (2014) ont étudié l'efficacité de la dégradation des liquides ioniques constitués de cations 1-alkyl-3-methylimidazolium (alkyl= ethyl, butyl, octyl, dodecyl, tetradecyl and hexadecyl) avec différents anions (methanesulfonate, methylsulfate et acetate) par le système Fenton. Les auteurs ont conclu que le taux de la minéralisation augmente lorsque la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium augmente. Cet effet de la chaîne carbonée s'atténue à partir du groupement dodécyle et au delà. La nature de l'anion influe également la minéralisation des liquides ioniques, notamment l'anion acétate.

La dégradation de nitrate de 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium menée par Banic et al. (2014), par la photolyse directe UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and UV/7.2Fe/TiO₂/H₂O₂, afin de comparer l'efficacité de ces procédés, les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires. Il a été noté que la dégradation du liquide ionique donne un résultat meilleur avec UV/TiO₂/H₂O₂ et UV/7.2Fe/TiO₂/H₂O₂, en comparant avec celui de la photolyse directe. Ainsi, ils ont trouvé les mêmes sous produits pour tous les procédés utilisés dans cette étude.

Récemment, Les mêmes chercheurs ont comparé l'efficacité de quatre procédés différents (TiO₂/H₂O₂, TiO₂ Degussa P25, 7.2Fe/TiO₂/H₂O₂ and H₂O₂) à l'obscurité et en présence de UVA ou de rayonnement solaire simulé, à éliminer le salicylate de 1-butyl-3-methylimidazolium ([bmim][sal]). Les expériences menées à l'obscurité ont montré que le système 7.2Fe/TiO₂/H₂O₂ est le plus efficace. Ainsi, en présence de la lumière, il apparaît une dégradation de bmim très efficace, dans tous les cas étudiés. Les auteurs ont pris en compte l'influence de la nature de l'eau, cinq différentes eaux ont été examinées (étang, pluie, robinet, rivière, ...). La dégradation conduit à des résultats meilleurs pour tous les procédés, quelque soit l'eau utilisée. Ils ont démontré également que les radicaux HO[•] sont les principaux agents responsables de l'oxydation de substrat (Banic et al., 2016).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les liquides ioniques. Ces données bibliographiques

mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées contenant les polluants. Une technique de traitement adaptée aux liquides ioniques doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter l'accumulation de sous-produits pouvant être plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes. Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de dégrader les polluants organiques. Dans ce chapitre nous avons cherché à démontrer que les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques récalcitrants à cause de leur pouvoir oxydants très élevé, de leur réactivité extrême, et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydo-réduction).

De nombreuses techniques permettent la formation du radical sulfate. Parmi celles-ci, la photolyse UV de l'ion persulfate qui permet d'obtenir ce radical comme seule espèce oxydante du milieu. Le radical sulfate est une espèce oxydante très forte. Ces études ont donc montré que les radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$) et sulfates ($\text{SO}_4\cdot^-$) ont des potentiels d'oxydoréduction voisins ainsi que des mécanismes d'action similaires.

Références bibliographiques

Aminabhavi T. M., Gopalakrishna B., Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylacetamide, Acetonitrile, Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, 1,4-Dioxane, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, and 2-Ethoxyethanol at 298.15 K, *J. Chem. Engin. Data*, (1995) 40, 856-861

Amyes T. L., Diver S. T., Richard J. P., Rivas F. M., Toth K., Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: the carbon acid pKa of imidazolium cations in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004) 126, 4366-4374

Anipsitakis G. P. and Dionysiou D. D., Degradation of organic contaminants with sulfate radicals generated by peroxymonosulfate with cobalt, *Environmental Science and Technology*, (2003) 37, 4790-4797.

Archer M., Nozick N., Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion vol. 3, *Imperial college press*, (2008).

Bandara J., Mielczarski J. A., Lopez A., Kiwi J., Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light - Comparison with titanium oxide, *Appl. Catal. B : Envir.*, (2001) 34, 321-333.

Banić N., Abramović B., Šibul F., Orčić D., Watson M., Vraneš M., Gadžurić S., Advanced oxidation processes for the removal of [bmim][Sal] third generation ionic liquids: effect of water matrices and intermediates identification, *RSC Adv.*, (2016) 6,52826-52837.

Banić N., Vraneš M., Abramović B., Csanádi J., Gadžurić S., Thermochromism, stability and thermodynamics of cobalt(II) complexes in newly synthesized nitrate based ionic liquid and its photostability, *Dalton Trans.*, (2014) 43, 15515-15525.

Bartlett P. D. and Cotman J. D., The kinetics of the decomposition of potassium persulfate in aqueous solutions of methanol, *J. of the Americ. Chem. Society*, (1949) 71, 1419-1422.

Bautista P., Mohedano, A. F., Gilarranz M. A., Casas J. A., Rodriguez J. J., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, *Journal of Hazardous Materials* , (2007) 143, 128-134.

Becquerel A. E., Le spectre solaire et la constitution de la lumière électrique, *C.R. l'Acad. Sci*, (1839)

Belieres J. P., Gervasio D., Angell C. A., Binary inorganic ionic salt mixtures as high conductivity electrolytes for >100 C fuel cells., *Chem. Commu.*, (2006) 46, 4799-4801

Berlin A. A., Kinetics of radical-chain decomposition of persulfate in aqueous solutions of organic compounds, *Kinet. Catal.*, (1986) 27, 34-39.

Bielski B. H. J., Cabelli D. E., Arudi R. J., Ross A. B., Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry*, (1985) 14, 1041-1100.

Bisson M., Dujardin R., Rose M., Lambre C., Gabarda M., Elimination par incinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Institut national de l'environnement industriel et des risques, *Rapport ADEME -94-04-0223*, (1995).

Blieffert, C., Perraud, R., Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. Paris: *Editions DeBoek Université, Paris*, (2001) 102-477

Bonhote P., Dias A. P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Graetzel M., Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, *Inorg. Chem.*, (1996) 35, 1168-1178.

Borra E. F., Seddik O., Angel R., Eisenstein D., Hickson P., Seddon K. R., Worden S. P., Deposition of metal films on an ionic liquid as a basis for a lunar telescope, *Nature*, (2007) 447, 979-981.

Bossmann S. H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan Jr. L. P., Strawb M., Worner M., Braun A. M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction, *Journal of Physical Chemistry A*, (1998) 102, 5542-5550.

Braschi I., Blasioli S., Gigli L., Gessa C. E., Alberti A., Martucci A., Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications, *Journal of Hazardous Materials*, (2010) 178, 218-225.

Bui T. X., Choi H., Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15, *Journal of Hazardous Materials*, (2009) 168, 602-608

Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B., Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO[•]/O^{•-}) in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, (1988) 17, 613-759

Cammarata L., Kazarian S. G., Salter P. A., Welton T., Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2001) 3, 5192-5200.

Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong A. W., Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid, *Anal. Bioanal. Chem.*, (2003) 375, 191-199.

Carter E. B., Culver S. L., Fox P. A., Goode R. D., Ntai I., Tickell M. D., Traylor R. K., Hoffman N. W., Davis J. H., Sweet success: ionic liquids derived from non-nutritive sweeteners, *Chem. Commun.*, (2004) 630-631

Cater S. R., Bricher K. G., Stevens R. D. S., A second generation enhanced oxidation process for groundwater remediation. In: *Proceeding of a symposium on advanced oxidation process for the treatment of contaminated water and air*, Toronto Canada, (1990).

Carey J. H., Lawrence J., Tosine H. M., Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, (1976) 16, 697-701

Chawla O. P., Fessenden R. W., Electron spin resonance and pulse radiolysis studies of some reactions of SO₄^{•-}, *The Journal of Physical Chemistry*, (1975) 79, 2693-2700

Chitose N., Katsumura Y., Domae M., Zuo Z. and Murakami T., Radiolysis of aqueous solutions with pulsed helium ion beams -2. Yield of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ formed by scavenging hydrated electron as a function of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ concentration, *Radiation Physics and Chemistry*, (1999) 54, 385-391.

Coleman D. & Gathergood N., Biodegradation studies of ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.*, (2010) 39, 600–637

Couling D. J., Bernot R. J., Docherty K. M., Dixon J. K., Maginn E. J., Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure-property relationship modeling, *Green Chem.*, (2006) 8, 82-90.

Criquet J. and Karpel Vel Leitner N., Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis, *Chemosphere*, (2009) 77, 194–200.

Crosthwaite J. M., NVK Aki S., Maginn E. J., Brennecke J. F., Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols: effect of hydrogen bonding and non-polar interactions, *Fluid Phase Equilibria*, (2005) 228, 303-309

Czerwicka M., Stolte S., Müller A., Siedlecka E. M., Gołębiowski M., Kumirska J., Stepnowski P., Identification of ionic liquid breakdown products in an advanced oxidation system, *J. Hazard. Mater.*, (2009) 171, 478-483

Dahmani M., Huang K., and Hoag G., Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (USEPA superfund innovative technology evaluation programme), *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, (2006) 6, 127–141

Docherty K. M., Kulpa Jr. C. F., Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids, *Green Chem.*, (2005) 7, 185.

Docherty K. M., Aiello S. W., Buehler B. K., Jones S. E., Szymczyna B. R., Walker K. A., Ionic liquid biodegradability depends on specific wastewater microbial consortia, *Chemosphere*, (2015) 136, 160-166

Dogliotti L. and Hayon E., Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical anions, *J. of Physical Chemistry*, (1967) 71, 2511-2516.

Domanska U., Marciniak A., Solubility of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in Hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data*, (2003) 48, 451-456.

Domnguez C. M., Munoz M., Quintanilla A., de Pedro Z. M., Ventura S. P. M., Coutinho J. A. P., Casas J. A., Rodriguez J. J., degradation of imidazolium-based ionic liquids in aqueous solution by Fenton oxidation, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, (2014) 89, 1197-1202.

Doroodian A., Dengler J. E., Genest A., Rosch N., Rieger B., Methylguanidinium Borohydride: An Ionic-Liquid-Based Hydrogen-Storage Material, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2010) 49, 1871-1873.

Duguet J. P., Anselme C., Mallevalle J., New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water, *Water Supply*, (1990) 8, 465-474

Earle M. J., Esperanca J. M. S. S., Gilea M. A., Canongia Lopes J. N., Rebelo L. P. N., Magee J. W., Seddon K. R., Widegren J. A., The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, (2006) 439, 831 – 834.

Ebersson L., *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin(1987).

Eckenfelder W.W. *Chemical oxidation*, Lancaster : Eckenfelre, Bowers, Roth, , *Technomic Publishing Company Inc*, (1992) 1-10

Endres F., Bukowski M., Hempelmann R., Natter H., Electrodeposition of Nanocrystalline Metals and Alloys from Ionic Liquids, *Angewandte Chemie International Edition* (2003) 42, 3428-3430.

Endres F., El Abedin S. Z., Air and water stable ionic liquids in physical chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2006) 8, 2101-2116

Fang M. H., Wang L-S., Hydrolysis and Partial Recycling of a Chloroaluminate Ionic Liquid, *Int. J. Mol. Sci.*, (2007) 8, 470-477

Faure J., (1994), Les bases élémentaires de la photochimie, L'Actualité Chimique, "Photochimie 94", supplément au n°7, p7.

Fort D. A., Swatloski R. P., Moyna P., Rogers R. D., Moyna G., Use of ionic liquids in the study of fruit ripening by high-resolution ¹³C NMR spectroscopy: 'green' solvents meet green bananas, *Chem. Commun.*, (2006) 109, 714-716.

Franceschi M., Girou A., Carro-Diaz A. M., Maurette M. T., Puech-Costes E., Optimisation of the coagulation-flocculation process of raw water by optimal design method, *Water Res.*, (2002) 36, 3561-3572.

Freire M. G., Neves M. S. S., Crvalho P. J., Gardas R. L., Fernandes A. M., Marrucho I. M., Santos L., Coutinho J. A. P., Mutual Solubilities of Water and Hydrophobic Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, (2007) 111, 13082-13089.

Freire M. G., Santos L. Fernandes A. M., Coutinho J. P. A., Mrrucho I. M., An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium-based ionic liquids systems, *Fluid Phase Equilibria*, (2007) 261, 449-454.

Frimmel F.H., Photochemical aspects related to humic substances, *Environment International*, (1994) 20, 373-385.

Fujishima A., Honda K., Fujishima A., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, (1972) 238, 37-38

Fukumoto, K.; Ohno, H., Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids, *Chem. Comm.*, (2006) 29, 3081-3083.

Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. J., Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids, *Am. Chem. Soc.*, (2005) 127, 2398-2399.

- Garcia M. T., Gathergood N., Scammells P. J., Biodegradable ionic liquids Part II. Effect of the anion and toxicology, *Green Chem.*, (2005) 7, 9.
- Gathergood N., Garcia M.T. & Scammells P.J., Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation, *Green Chem.*, (2004) 6, 166-175
- Gathergood N., Scammells P.J. & Garcia M.T., Biodegradable ionic liquids: Part III. The first readily biodegradable ionic liquids, *Green Chem.*, (2006) 8, 156-160
- Gerhard D., Alpaslan S. C., Gores H. J., Uerdingen M., Wasserchied P., Trialkylsulfonium dicyanamides - a new family of ionic liquids with very low viscosities, *Chem. Commun.*, (2005) 5080-5082.
- Gerischer H., Photocatalytic treatment of water and air, D.F Ollis, H. AL-Ekabi, Eds, Elsevier : Amsterdam, p. 117, (1993).
- Gerischer H., Heller A., Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water, *J. Electrochemical Soc.*, (1992) 139, 113-118.
- Göbel A., Mc Ardell C. S., Joss B., Siegrist H., Giger W., Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies, *Science of the Total Environment*, (2007) 372, 361-371.
- Haag R. W., David Yao C. C., Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environmental Science & Technology*, (1992) 26, 1005-1013
- Haag R. W., Hoigne J., Singlet oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters, *Environ. Sci. Technol.*, (1983) 20(4), 341-348
- Han X., Armstrong D. W., Ionic liquids in separations, *Acc. Chem. Res.*, (2007) 40, 1079-1086.
- Hart E. J., Free Radical Induced Reaction between Formic Acid and Perdisulfuric Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, (1961) 83, 567-571
- Hayashi S., Hamaguchi H., Discovery of a Magnetic Ionic Liquid [bmim]FeCl₄, *ChemInform.*, (2005) 36, 931
- Hayon E., Treinin A., Wilf J., Electronic spectra photochemistry and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfitepyrosulfite systems. The SO₂⁻, SO₃⁻, SO₄⁻ and SO₅⁻, radicals, *Journal of the American Chemical Society*, (1972) 94, 47-57.
- Herrmann H., On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O⁻/OH, SO_x⁻ and Cl in aqueous solution, *Physical Chemistry*, (2007) 9, 3935-3964.
- Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R., Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *Journal of Hazardous Materials*, (2002) 92, 33-50.
- Hoffman M. R., Martin S. T., Choi W., Banheman D.W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem.Rev.*, (1995) 95, 69-96

- Hoigné J., Bader H., The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, (1976) 10, 377-386.
- Hoigné J., Bader H., Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Progress in Water Technology*, (1978) 10, 657-671.
- Hoigné J., Bader H., Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes, *Ozone Science & Engineering*, (1979) 1, 73-85.
- Hoigné J., Bader H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds, *Water Research*, (1983) 17, 173-183.
- Hollas J.M., (1998), Spectroscopie. Ed. Dunod
- Horvath M., Bilitzky L., Hüttner J., Ozone., R. J. H. Clark (editor), Elsevier (1985)
- House D. A., Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate, *Chemical Reviews*, (1962) 62, 185-203.
- Huang K. C., Couttenye R. A., Hoag G. E., Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE), *Chemosphere*, (2002) 49, 413-420
- Huie R. E. and Clifton C. L., Temperature dependence of the rate constants for reactions of the sulfate radical, SO_4^- , with anions, *J. of Physical Chemistry*, (1990) 94, 8561-8567.
- Hunt P. A., Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, (2007) 111, 4844-4853.
- Hurley F. H., U.S. Patent 4, (1948) 446 - 331
- Itakura T., Hirata K., Aoki M., Sasai R., Yoshida H., Itoh H., Decomposition and removal of ionic liquid in aqueous solution by hydrothermal and photocatalytic treatment, *Environ.Chem. Lett.*, (2009) 7, 343-345
- Jastorff B., Mölter K., Behrend P., Bottin-Weber U., Filser J., Heimers A., Ondruschka B., Ranke J., Schaefer M., Schröder H., Stark A., Stepnowski P., Stock F., Sörmann R., Stolte S., Welz-Biermann U., Ziegert S., Thöming J., Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids—basis for an eco-design of sustainable products, *Green Chem.*, (2005) 7, 362-372.
- Jastorff B., Sörmann R., Ranke J., Mölter K., Stock F., Oberheitmann B., Hoffmann W., Hoffmann J., Nückter M., Filser J., How hazardous are ionic liquids? Structure–activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation, *Green Chem.*, (2003) 5, 136-142.
- Kakuta N., White J. M., Bard A. J., Campion A., Fox M. A., Webber S. E., Finlayson M., Surface analysis of semiconductor-incorporated polymer systems. 1. Nafion and cadmium sulfide-Nafion, *J. Phys. Chem.*, (1985) 89, 48-52.

- Kim T. Y., Kim W. J., Hong S. H., Kim J. E., Suh K. S., ionic liquid assisted formation of silver nanowires, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2009) 48, 3806-3809.
- Kochany J., Maguire R. J., Sunlight photodegradation of metalochlor in water. *Journal of Agricol Food & Chemistry*, (1994) 42, 406-412
- Kolthoff I. M. and Miller I. K., The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium, *Journal of the American Chemical Society*, (1951) 73, 3055-3059
- Konstantinou I. K., Albanis T. A., TiO₂ -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, *A review. Applied Catalysis B: Environmental*, (2004) 49, 1-14.
- Lam M.W., Tantuco K., Mabury S.A., PhotoFate: A New Approach in Accounting for the Contribution of Indirect Photolysis of Pesticides and Pharmaceuticals in Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, (2003) 37, 899-907.
- Latch D.E. et McNeill K., Microheterogeneity of Singlet Oxygen Distributions in Irradiated Humic Acid Solutions, *Science*, (2006) 311, 1743-1747
- Lefebre E., Legube B., Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eau de surface : effet du pH et de la concentration en substance humiques, *Water Res.*, (1990) 24, 591-606.
- Legrini O., Oliveros E., Braun, A. M., Photochemical process for water, *Chemical Reviews*, (1993) 93, 671-698
- Lewis N. S., Rosenbluth M. L., « Photocatalysis Fundamentals and Applications », Serpone N., Pelizzetti E. éds, Wiley Interscience : New York, p. 99, (1989).
- Li X., Zhao J., Li Q., Wang L., Tsang S. C., Ultrasonic chemical oxidative degradations of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids and their mechanistic elucidations, *Dalton Trans.*, (2007) 19, 1875-1880.
- Liang C. J., Bruell C. J., Marley M. C., Sperry K. L., Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries, *Soil Sediment Contam.*, (2003) 12, 207-228.
- Liang C., Bruell C. J., Marley M. C. and Sperry K. L., Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple, *Chemosphere*, (2004) 55, 1213-1223
- Liang C. and Lai M. C., Trichloroethylene Degradation by Zero Valent Iron Activated Persulfate Oxidation, *Env. Eng. Sci.* (2008) 25, 1071 – 1077
- Lide D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85th edition, (2003). CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.
- Linsebigler A. L., Guangquan L., Yates J. T., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles mechanisms and selected results, *Chem. Rev.*, (1995) 95, 735-758.
- Loehr, R. C., Pollution Control for Agriculture. *Academic Press New York, NY*, (1977) 382.

- Malato S., Blanco J., Richter C., Braun B., Maldonado M. I., Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species, *Applied Catalysis B: Environmental*, (1998) 17, 347-356.
- Matthews R. W., Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *J. Catal.*, (1988) 111, 264-272.
- Matsumoto M., Mochiduki K., Kondo K., Toxicity of ionic liquids and organic solvents to lactic acid-producing bacteria, *J. Biosci. and Bioeng.*, (2004) 98, 344.
- Maurette M.T., La lumière pour la protection de l'environnement. L'Actualité Chimique, "La photochimie pour mieux vivre", (2007) n°308-309, p61
- Mc Quarrie D.A., Simon J.D., (2000), Chimie physique - Approche moléculaire. Ed. Dunod.
- Miller R.M., Singer G.M., Rosen J.D., Bartha R., Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene, *Applied and Environmental Microbiology*, (1988) 54, 1724-1730
- Morawski A. W., Janus M., Goc-Maciejewska I., Syguda A., Pernak J., Decomposition of Ionic Liquids by Photocatalysis, *Polish. J. Chem.*, (2005) 79, 1929-1935
- Morikawa T., Asahi R., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2001) 40, 561-563
- Moutiers G., Billard I., Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie, *techniques de l'ingénieur*, (2005) AFP4, 712-729
- Murati M., Oturan N., Van Hullebusch E. D., Oturan M. A., Electro-Fenton treatment of TNT in aqueous media in presence of cyclodextrin. Application to Ex-situ treatment of contaminated soil, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, (2009) 12, 29-36
- Neyens E., Baeyens J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, (2003) 98, 33-50.
- Nosaka Y., Fox M. A., Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width, *J. Phys. Chem.*, (1988) 92, 1893-1897
- Oliveros E. et Viriot M.L., Photochimie préparative industrielle. L'Actualité Chimique, "Photochimie 94", (1994) supplément au n°7, 34-42
- Oturan M. A., Aaron J. J., Oturan N., Pinson J., Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method, *Pesticide Science*, (1999) 55, 558-562.
- Oturan M.A., Pimentel M., Oturan N., Sirés I., Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment, *Electrochimica Acta*, (2008b) 54, 173-182
- Pennington D. E. and Haim A., Stoichiometry and mechanism of the chromium (II)-peroxydisulfate reaction, *J. Am. Chem. Soc.* (1968) 90, 3700-3704

- Pereiro A. B., Rodriguez A., Study on the phase behaviour and thermodynamic properties of ionic liquids containing imidazolium cation with ethanol at several temperatures, *J. Chem. Thermodyn.*, (2007) 39, 978-989.
- Pereiro A. B., Verdia P., Tojo E., Rodriguez A., Physical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Methyl Sulfate as a Function of Temperature, *J. Chem. Engin. Data*, (2007) 375, 191-199
- Richard C., Guyot G., Rivaton A., Trubetskaya O., Trubetskoj O., Cavani L. et Ciavatta C., Spectroscopic approach for elucidation of structural peculiarities of Andisol soil humic acid fractionated by SEC-PAGE setup, *Geoderma*, (2007) 142, 210-216
- Rickman K. A. and Mezyk S. P., Kinetics and mechanisms of sulfate radical oxidation of β -lactam antibiotics in water, *Chemosphere*, (2010) 81, 359–365.
- Rogers R. D., Reflections on ionic liquids, *Nature*, (2007) 447, 917-918.
- Rogers R. D. and Seddon K. R., Ionic Liquids--Solvents of the Future?, *Science* , (2003) 302, 792.
- Rodgers M.A.J., Solvent-induced deactivation of singlet oxygen: additivity relationships in nonaromatic solvents, *Journal of the American Chemical Society*, (1983) 105, 6201-6205.
- Rook J. J., Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treatment Exam*, (1974) 23, 234-243
- Rouessac F. et Rouessac A., (1997), *Analyse Chimique - Méthode et techniques instrumentales modernes*. Masson.
- Sanjines R., Tang H., Berger H., Gozzo F., Margaritondo G., Lévy F., Electronic structure of anatase TiO₂ oxide, *J. Appl. Phys.*, (1994) 75, 2945-2951.
- Santé Canada, Chloration de l'eau, *votre santé et vous*, mars (1999 a).
- Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Simon E., Garcia-Ochoa F., Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pre-treatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature, *Journal of Hazardous Materials*, (2007) 146, 595-601
- Saravia F., Frimmel F. H., Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals, *Desalination*, (2008) 224, 168-171.
- Sauleda R., Brillas E., Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe²⁺ and UVA light, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2001) 29, 135-145.
- Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F., Zahraa O., Cinétique et catalyse, Ed. Lavoisier, p.431, (1996).
- Scammells P. J., Scott J. L., Singer R. D., Ionic Liquids: The Neglected Issues, *Aust. J. Chem.*, (2005) 58, 155-169.

Scheffler T. B., Hussey C. L., Seddon K. R., Kear C. M., Armitage P. D., *Inorg. Chem.*, (1983) 22, 2099-2100.

Shiragami T., Pac C., Yanagida S., Nonmetallized CDS-catalyzed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and or pinacols, *J. Chem. Communic.*, (1989) 831-832.

Shiying Y., Ping W., Xin Y., Guang W., Wenyi Z., Liang S., A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation, *J. of Environmental Sciences* (2009) 21, 1175–1180.

Sieffert N., Wipff G., The [BMI][Tf₂N] Ionic Liquid/Water Binary System: A Molecular Dynamics Study of Phase Separation and of the Liquid–Liquid Interface, *J. Phys. Chem. B*, (2006) 110, 13076-13085

Smiglak M., Reichert W. M., Holbrey J. D., Wilkes J. S., Sun L. Thrasher, J. S., Kirichenko K., Singh S., Katritzky A. R., Rogers R. D., Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth?, *Chem. Comm.*, (2006) 2554-2556

Smith G., Cole-Hamilton D. J., Gregory A. C., Gooden N. G., Reactions of Dichlorobis(ditertiaryphosphine)ruthenium(II) with Carbon Monoxide; Preparation of Dicarbonylbis(ditertiaryphosphine)-ruthenium(II) dications, *Polyhedron*, (1982) 1, 97-103

Snyder S. A., Adham S., Redding A. M., Cannon F. S., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert A. M., Yoon Y., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination*, (2007) 202, 156-181.

Solvionic, *Manufacturers data*, (2009)

Stahelin J., Hoigné J., Decomposition of ozone in water, rate of inhibition by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental Sciences & Technology*, (1982) 16, 676-681.

Stepnowki P., Skladanowski A. C., Ludwiczak A., Laczynska E., Evaluating the cytotoxicity of ionic liquids using human cell line HeLa, *Hum. Exp. Toxicol.*, (2004) 23, 513.

Stepnowski P., Zaleska A., Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, (2005) 170, 45-50

Stock F., Hoffmann J., Ranke J., Störmann R., Ondruschka B., Jastorff B., Effects of ionic liquids on the acetylcholinesterase – a structure–activity relationship consideration, *Green Chem.*, (2004) 6, 286-290.

Stolte S., Steudte S., Igartua A., Stepnowski P., The biodegradation of ionic liquids – the view from a chemical structure perspective, *Curr. Org. Chem.*, (2011) 15, 1946–1973

Suarez S., Lema J. M., Omil F., Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation flocculation and flotation, *Bioresource Technology*., (2009) 100, 2138-2146.

Sulzberger B., Canonica S., Egli T., Giger W., Klausen J., Gunten V.U., Oxidative Transformations of Contaminants in Natural and in Technical Systems, *CHIMIA International Journal for Chemistry*, (1997) 51, 900-907

Sun J., Forsyth M., MacFarlane D. R., Room-Temperature Molten Salts Based on the Quaternary Ammonium Ion, *J. Phys. Chem. B*, (1998) 102, 8858-8864.

Swatloski R. P., Holbrey J. D., Memon S. B., Caldwell G. A., Caldwell K. A., Rogers R. D., Using *Caenorhabditis elegans* to probe toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride based ionic liquids, *Chem. Commun.*, (2004) 668-669.

Syoufian A., Nakashima K., Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of hollow titania photocatalyst: Study of reaction enhancement by various electron scavengers, *J. Colloid Interface Sci.*, (2008) 317,507-512

Thomazeau C., Olivier-Bourbigou H., Magna L., Luts S., Gilbert B., Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003) 125, 5264-5265

Tokuda H., Tsuzuki S., Susan M., Hayamizu K., Watanabe M., How ionic are room temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties, *J. Phys. Chem. B*, (2006) 110, 19593-19600

Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G., Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution, *Inorganic Chemistry*. (1985) 24, 2962-2966

Trabelsi S., Oturan N., Bellakhal N., Oturan M. A., Electrochemical oxidation of phthalic anhydride in aqueous medium by Electro-Fenton process. *Journal of Environmental Engineering & Management*, (2009) 19, 291-297

Tran C. D., De Paoli Lacerda S., Oliveira D., Absorption of water by room-temperature ionic liquids: effect of anions on concentration and state of water, *Appl. Spectros.*, (2003) 57, 152-157.

Tran-Thi T.H. et Amouyal E., 2007. La photochimie face aux défis du XXI^e siècle, L'Actualité Chimique, "La photochimie pour mieux vivre", (2007), n°308-309, p5

Tsao M. S. and Wilmarth W. K., The aqueous chemistry of inorganic free radicals. I. The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate-hydroxyl radical interconversion equilibrium, *J. Phys. Chem.*, (1959) 63, 346-353.

Turchi C. S., Ollis D. F., Photocatalytisis of organic water contaminants, mechanism involving hydroxyl radical, *J. Catal.*, (1990) 122, 122-178.

Valeur B., (2004). Invitation à la fluorescence moléculaire. De Boeck.

Van Eldik R., and Harris G. M., Kinetics and mechanism of the formation, acid-catalyzed decomposition, and intramolecular redox reaction of oxygen-bonded (sulfito) pentaamminecobalt (III) ions in aqueous solution, *Inorg. Chem.*, (1980) 19, 880-886.

Venkatadri R., Peters R.W., Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis », *Waste Hazardous Materials*, (1993) 10, 107-131

Vollhardt K. P. C., Schore N., Traité de chimie organique, 2e Ed, Bruxelles : DeBoeck Université, (1995).

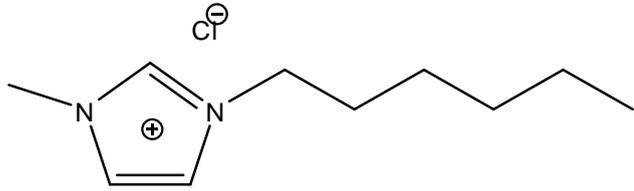
- Von Gunten U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Research*, (2003) 37, 1443-1467
- Wan B. H., Wong K. M., Mok C. Y., Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution, *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, (1994) 42, 2625-2630
- Watkinson A.J., Murby E.J., Costanzo S.D., Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling, *Water Research*, (2007) 18, 4164-4176.
- Webb P. B., Sellin M. F., Kunene T. E., Williamson S., Slawin A. M. Z., Cole-Hamilton D. J., Continuous Flow Hydroformylation of Alkenes in Supercritical Fluid – Ionic Liquid Biphasic Systems, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003) 125, 15577-15588.
- Welton T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.*, (1999) 99, 2071-2083
- Wilkes J. S., A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents, *Green Chem.*, (2002) 4, 73-80
- Wilkes J. S., Zaworotko M. J., Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc.*, (1992) 965-967
- Wojnárovits L., Takács E., Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. Radiation, *Physics and Chemistry*, (2008) 77, 255-244.
- Wu B., Hu D., Kuang Y., Liu B., Zhang X., Chen J., Functionalization of carbon nanotubes by an ionic liquid polymer: dispersion of Pt and PtRu nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic oxidation, of methanol, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2009) 48, 4751-4754.
- Xing Z. P., Sun D. Z., Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulphate coagulation, Fenton and sedimentation process, *Journal of Hazardous Materials*, (2009) 168, 1264-1268.
- Yang S., Yang X., Shao X., Niu R., Wang L., Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature, *Journal of Hazardous Materials*, (2011) 186, 659–666.

CHAPITRE II
TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES

II.1. Chlorure de 1-hexyl-3-methylimidazolium (HMImCl)

Le Tableau II. 1 résume quelques caractéristiques physico-chimiques de notre substrat :

Tableau II.1: Caractéristiques physicochimiques du HMImCl

Non systématique	Chlorure de 1-hexyl-3-methylimidazolium
Structure	
Masse molaire	202,5 g mol ⁻¹
Forme physique	Solvant ionique, Sel liquide
Utilité	Solvant Catalyseur dans les réactions organiques

II.2. Réactifs

Les réactifs utilisés pour la réalisation de ce travail (sels minéraux, acides, bases, produits organiques divers) sont des produits commerciaux de qualité analytique. Ils ont tous été utilisés tels quels sans purification.

- Chlorure de 1-hexyl-3-methylimidazolium (HMImCl) Io.li.tec (>98%)
- Chlorure de 1-decyl-3-methylimidazolium (DMImCl) Io.li.tec (>98%)
- Méthanol (MeOH) Aldrich (99,9%)
- Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) Aldrich (37%)
- Persulfate de potassium (K₂S₂O₈) Prolabo (99%)
- Acide sulfurique (H₂SO₄) Prolabo (95%)
- Acide phosphorique (H₃PO₄) Acros (85%)
- Acide chlorhydrique (HCl) Carlo Erba (37%)
- Hydroxyde de potassium (KOH) Carlo Erba (98%)
- Chlorure de Sodium (NaCl) Acros (99,5%)
- Alcool furfurylique (C₅H₆O₂) Aldrich (98%)
- Terbutanol (C₄H₉OH) Acros (99,5%)
- Azoture de sodium (NaN₃) Aldrich (99%)
- Iodure de potassium (KI) Fisher Chemical
- Ammonium Heptamolybdate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) Acros

II.3.Semi-conducteurs

Les expériences de dégradation du HMImCl par photocatalyse ont été effectuées en utilisant les semi conducteurs :

- TiO₂ P25 fourni par Degussa (phase cristalline contenant 80% d'anatase et 20% de rutile). Il présente une surface spécifique d'environ 55 m² g⁻¹ et la taille moyenne des particules est de l'ordre de 30 nm (données du fabricant).
- Le bioxyde de titane (TiO₂) Millenium PC50, PC100, PC105, PC500, La société Millenium Inorganic Chemicals garde une certaine confidentialité sur les structures de ces produits.

II.4. Dispositifs d'irradiation

II.4.1. Irradiation à 254 nm

Les irradiations ont été réalisées dans un réacteur équipé d'une double enveloppe externe et d'une lampe à vapeur de mercure basse pression, émettant principalement à 253,7 nm et plongeant dans la solution. Un dispositif permettant le passage du gaz a été adapté figure (II.1). Le volume irradié est de 250 mL avec un trajet optique de 1,7 cm. La température de travail est fixée à (20 ± 2) °C. Une agitation magnétique s'effectuant à la base du réacteur, permet ainsi l'homogénéisation des solutions.

Afin de vérifier la reproductibilité des cinétiques, toutes les expériences ont été répétées trois fois. Les prélèvements ont été effectués à la base du réacteur par aspiration à l'aide d'une seringue.

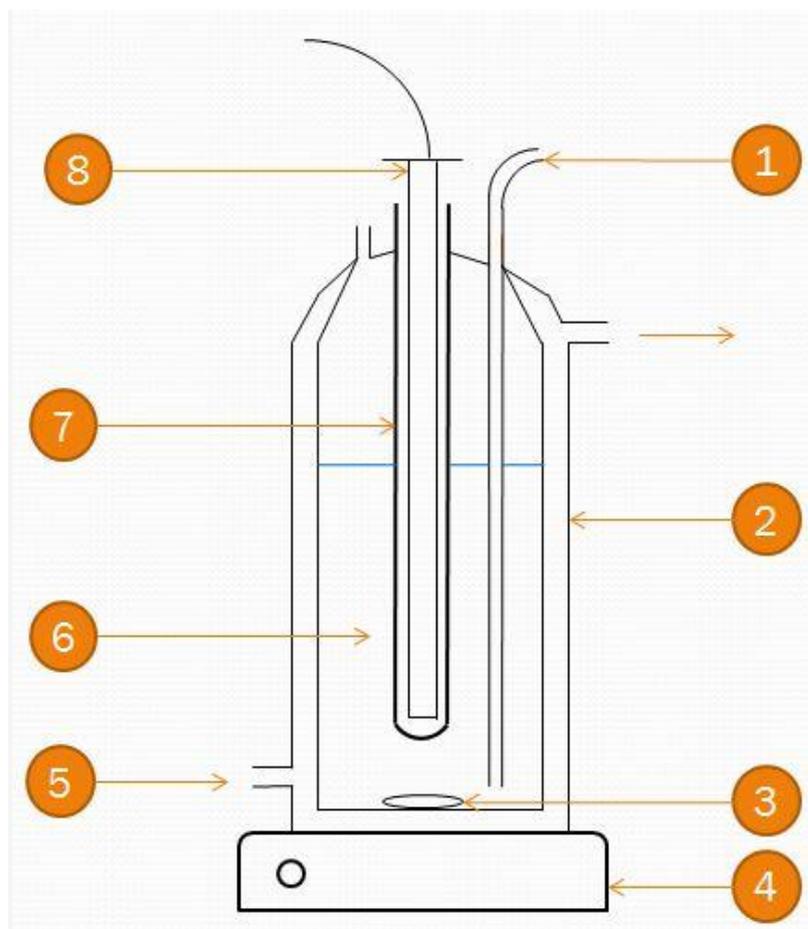


Figure II.1. Réacteur UV : 1. Point de prélèvement ; 2. Réacteur ; 3. Barreau aimanté ; 4. Agitateur magnétique ; 5. Eau thermostatée ; 6. Solution à irradier ; 7. Gaine en quartz ; 8. Lampe à vapeur de mercure basse pression

II.4.2. Irradiation polychromatique

De manière à simuler au mieux les conditions d'irradiation naturelle, les études d'oxydation photocatalytique ont été réalisées dans une enceinte SUNTEST CPS+ (Atlas) figure (II.2). Cet appareil possède une lampe à arc xénon dont le spectre d'émission simule le rayonnement solaire pour les longueurs d'onde allant de 290 à 800 nm (figure II.3). La lampe à arc xénon comporte un filtre en quartz avec un revêtement IR et un filtre additionnel qui permet d'adapter la distribution spectrale en fonction de l'application spécifique prévue. Cette enceinte d'irradiation permet de prévoir le comportement photochimique du HMI₂Cl dans l'environnement, mais de façon nettement accélérée, car l'intensité lumineuse est beaucoup plus importante. Il est donné par le fournisseur l'équivalence suivante : 4 heures d'irradiation en enceinte correspondent à 25 heures d'ensoleillement en Europe centrale.

Les solutions irradiées sont placées dans un réacteur double enveloppe ouvert et placé à 10 cm sous la lampe à arc xénon. Pour toutes les expériences, le volume de la solution irradiée est de 200 mL. La régulation de température de la solution est assurée par la circulation d'eau dans la double enveloppe couplée à un système de ventilation de l'enceinte d'irradiation. Dans ces conditions, la solution irradiée est maintenue à une température de $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.



Figure II.2: Appareil SUNTEST CPS+ Atlas

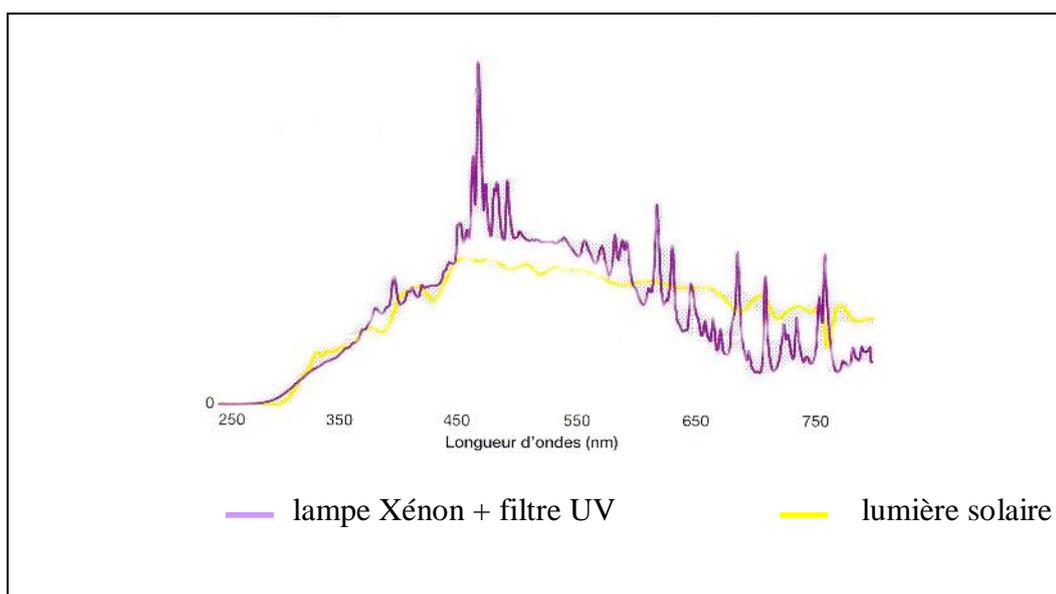


Figure II.3: Courbe de distribution spectrale

II.5.Méthodologie expérimentale

II.5.1.Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure fournie par un appareil Milli-Q (Millipore) et contrôlée par sa résistivité ($\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Etant donné les faibles concentrations en liquide ionique dans ce travail, les solutions aqueuses de HMImCl et DMImCl ont été préparées par dilution d'une solution concentrée ($[\text{HMImCl}] = [\text{DMImCl}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Les concentrations exactes des solutions ont été déterminées par HPLC.

II.5.2.Démarche expérimentale

Dans cette étude, nous avons fixé la concentration initiale du HMImCl égale à $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.
¹ En photochimie (photolyse et procédé d'oxydation avancé), le mode opératoire est simple et comporte les étapes suivantes :

- L'introduction des solutions du HMImCl dans les réacteurs des différents dispositifs d'irradiation.
- L'irradiation continue de ces solutions à 254 nm ou avec une lampe à arc xénon.
- Les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue.

Pour les expériences de photocatalyse, après 30 minutes d'agitation dans l'obscurité pour homogénéiser la suspension et permettre que les équilibres d'adsorption rapides soient atteints, l'irradiation est mise en place. On effectue des prélèvements de 3 ml de suspension en fonction du temps. Les aliquotes sont ensuite filtrés sur filtres en polycarbonate de porosité 0,2 mm. Les filtres sont à usage unique.

II.6. Techniques d'analyse

II.6.1.Analyses physico-chimiques

II.6.1.1.pH-mètre

Les mesures de pH (plus précisément les ajustements) ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre de type (SCHOTT, CG 837). L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions tampons commerciales à pH 4,0, 7,0 et 10,0.

II.6.1.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible, ainsi que les mesures d'absorbance ont été réalisés avec un appareil " Varian, Cary 50" piloté par un ordinateur. Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

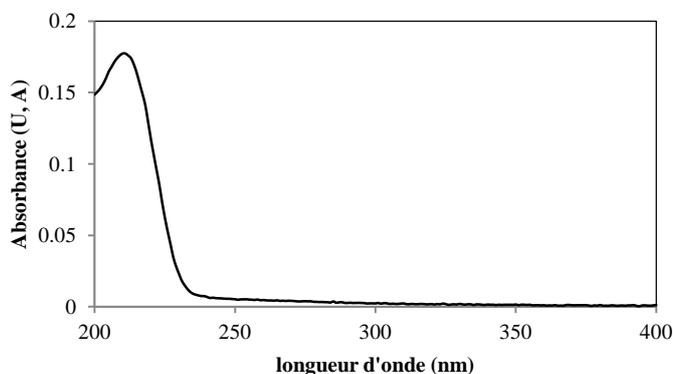


Figure II.4: Spectre UV-Visible du HMImCl [HMImCl] = 3×10^{-5} mol L⁻¹

Le spectre montre qu'il est constitué d'une seule bande d'intensité localisée à 210 nm avec un coefficient d'absorption molaire ($\epsilon = 4014 \pm 10$ L mol⁻¹ cm⁻¹).

II.6.1.3. Chromatographie liquide à haute performance HPLC

Le suivi des cinétiques de dégradation du HMImCl a été réalisé par HPLC. Les analyses ont été effectuées sur un appareil Waters équipé de deux pompes type 515 et d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrette de diode de type 996, permettant l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible des produits élués sur colonne (SunFire RP 18, colonne (25 mm x 4.6 mm, 5 μ m). La séparation chromatographique du HMImCl a été réalisée en isochratique avec un mélange eau/méthanol (80/20, v/v), acidifié avec 1% d'acide H₃PO₄ concentré. Le débit de l'éluant est de 1 mL min⁻¹. La longueur d'onde de détection était de 210 nm. Dans ces conditions, Le HMImCl a un temps de rétention de 10 à 12 minutes (Figure II.5)

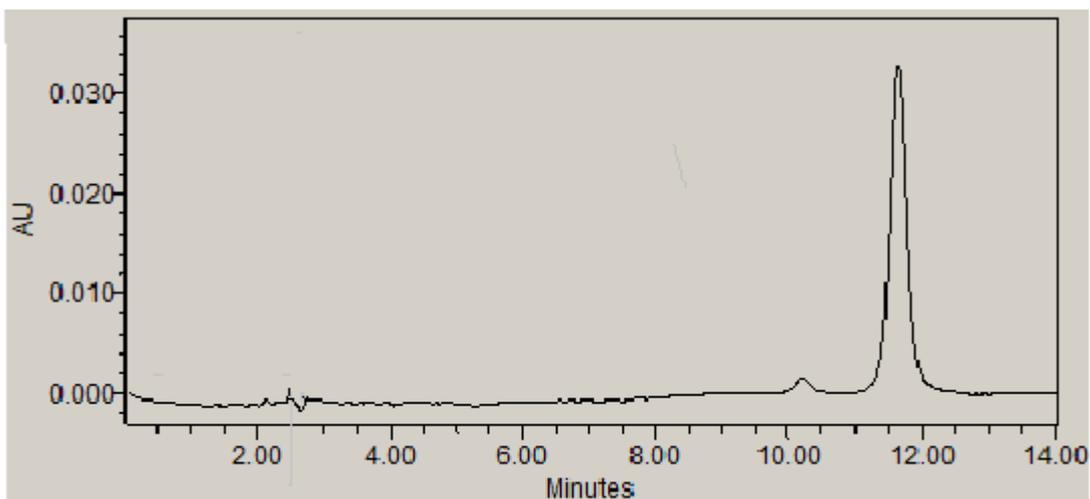


Figure II.5: Chromatogramme HPLC d'une solution de HMImCl, $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Les concentrations en substrat ont été déterminées à l'aide d'une courbe d'étalonnage encadrant les concentrations en liquide ionique étudiées.

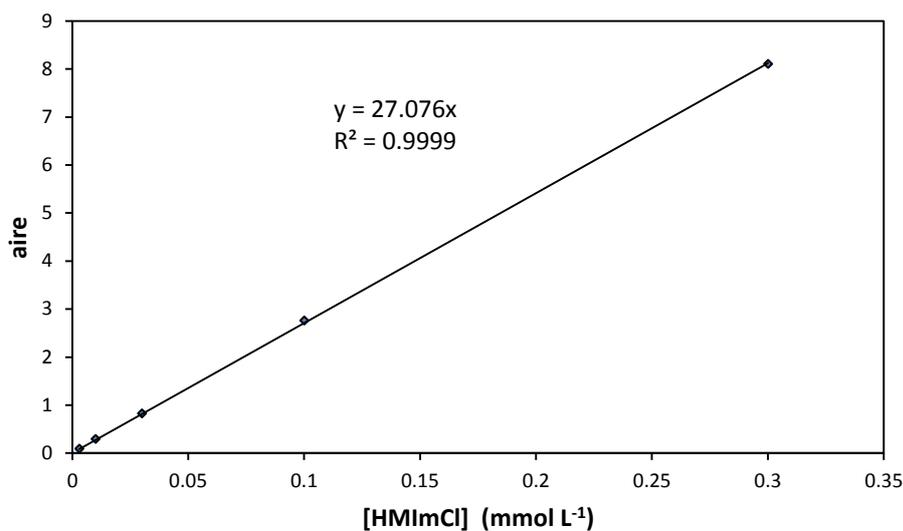


Figure II.6: Courbe d'étalonnage du HMImCl

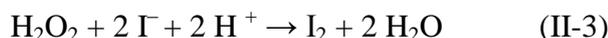
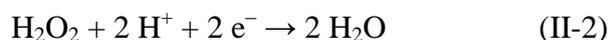
II.6.2. Analyses chimiques

II.6.2.1. Dosage du peroxyde d'hydrogène : méthode iodométrique

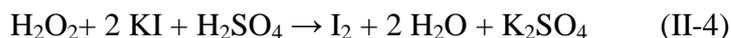
Le peroxyde d'hydrogène utilisé est une solution commerciale à 37 % en masse (Laboratoires Aldrich) qui a une densité de $1,13 \text{ g ml}^{-1}$. Il est dosé afin de connaître sa concentration résiduelle et le H_2O_2 formé lors des réactions de photolyse.

II.6.2.1.1.Principe de la méthode

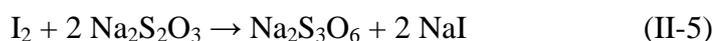
Cette technique est basée sur l'oxydation des iodures par le peroxyde d'hydrogène (Doré, 1989) :



Si l'iodure de potassium et l'acide sulfurique sont utilisés :



L'iode libéré est titré en retour par une solution de thiosulfate de sodium :



II.6.2.1.2.Procédure

Le dosage du H_2O_2 est fait en ajoutant de l'acide sulfurique dans un Erlenmeyer, à cause de la consommation de protons qui a lieu. Il faut diluer, si nécessaire, l'échantillon qui contient le peroxyde d'hydrogène, et introduire 10 ml dans la même fiole. Avant le dosage, la solution doit reposer entre 5 et 10 minutes. La solution prendra une couleur jaune intense qui peut aller jusqu'au marron. Ensuite, le dosage avec du thiosulfate de sodium (de titre connu) peut être effectué jusqu'à la décoloration.

Le calcul de la concentration de H_2O_2 se fait à l'aide de la formule:

$$N_{(\text{H}_2\text{O}_2)} \times V_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = N_{(\text{thio})} \times V_{(\text{thio})} \quad (\text{II-6})$$

Où :

$$N_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = \text{eq-g L}^{-1} \text{ de } \text{H}_2\text{O}_2$$

$$N_{(\text{thio})} = \text{concentration normale de thiosulfate}$$

$$V_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = \text{volume d'échantillon de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ diluées}$$

$$V_{(\text{thio})} = \text{Volume versé de thiosulfate}$$

II.6.2.2.Dosage du peroxyde d'hydrogène : méthode au chlorure de titane

Sachant que, dans ce cas, la dose initiale de H_2O_2 était beaucoup plus faible (de l'ordre de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). C'est pour cela que nous avons déterminé le peroxyde par chlorure de titane qui présente une gamme de mesure beaucoup plus large (10^{-5} à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

Le principe de cette technique est la formation d'un complexe jaune suite à la réaction des ions Ti^{4+} avec le peroxyde en milieu acide pour produire l'acide pertitanique (H_2TiO_4), selon la réaction (Baldony-Andrey, 2001) :



La formation de couleur jaune est presque immédiate, et demeure très stable à température ambiante.

Le protocole expérimental de cette technique consiste en mettre, dans une fiole jaugée de 25 mL:

- 2 mL d'une solution acide de chlorure de titane (10 mL de $TiCl_4$ dans 1 litre d'une solution 2N d'acide sulfurique).
- 2 ml d'une solution d'acide sulfurique concentrée (36 N)
- un volume connu de l'échantillon à analyser
- de l'eau ultra pure jusqu'au trait de jauge

Nous laissons réagir 10 minutes environ et enfin l'échantillon est lu dans un spectrophotomètre à 410 nm.

II.7. Actinométrie chimique

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

Le flux photonique incident a été déterminé au laboratoire par actinométrie à l'aide du peroxyde d'hydrogène selon le protocole décrit par Nicole et al. (1990).

Le peroxyde d'hydrogène se photolyse selon la réaction photochimique suivante :



Pour des intensités lumineuses suffisamment élevées permettant de négliger les réactions secondaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène, la vitesse de photolyse est directement reliée au flux photonique absorbé :

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \Phi I_0 V \quad (II - 9)$$

Où :

Φ = Rendement quantique de photolyse du H_2O_2 ($\Phi = 1$ à 253,7 nm et à 20°C)

I_0 = Flux photonique absorbé par la solution à 253,7 nm (Einstein s^{-1})

V = Volume de la solution irradiée = 0,25 L

Pour des solutions diluées en peroxyde d'hydrogène (absorbance $\leq 0,1$), la vitesse de photolyse du peroxyde d'hydrogène peut s'écrire selon l'équation simplifiée suivante :

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \Phi I_0 V = \frac{2,3\epsilon l \Phi I_0}{V} [H_2O_2] \quad (\text{II-10})$$

Avec

I_0 = Flux photonique incident à 253,7 nm (Einstein s^{-1})

ϵ : coefficient d'absorption molaire du peroxyde d'hydrogène ($\epsilon_{253,7} = 18,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

l : épaisseur annulaire ($l = 1,67 \text{ cm}$)

L'intégration de l'équation précédente conduit à la relation suivante :

$$\text{Ln} \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} = -\frac{2,3\epsilon l \Phi I_0}{V} t = -kt \quad (\text{II-11})$$

Le coefficient directeur de la droite permet de calculer le flux photonique incident (Figure II.6):

Le flux photonique calculée pour nos conditions d'irradiation est de $I_0 = (2 \pm 0,064) \times 10^{-6}$ Einstein s^{-1} .

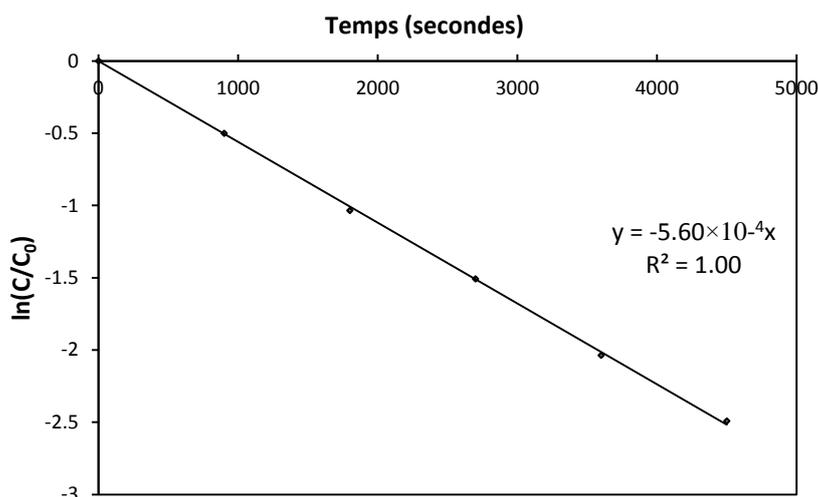


Figure II.7: Représentation de $\ln ([H_2O_2]/ [H_2O_2]_0)$ en fonction du temps

Références bibliographiques

Baldoni-Andrey P., (2001) Etude comparative de l'oxydation de composés aliphatiques en milieu aqueux par les procédés Fenton et photo-Fenton. Thèse de doctorat. Université de Poitiers.

Doré M., (1989) Chimie des Oxydants et Traitement des Eaux. Technique et Documentation Lavoisier.

Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J.P., Bonnel, C., Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, *Wat. res.* (1990) 24(2), 157-168

***RÉSULTATS ET
DISCUSSION***

CHAPITRE III

PHOTOTRANSFORMATION DU HMImCl EN MILIEU HOMOGENE

Dans cette partie, nous allons étudier la photolyse directe du HMImCl en milieu aqueux en utilisant une irradiation à 254 nm. En effet, il est connu que les rayonnements UV sont susceptibles d'exciter les molécules organiques à des longueurs d'ondes adéquates. Nous allons également étudier l'influence de diverses espèces oxydantes sur la transformation photochimique du HMImCl, entre autres, oxygène singulet.

III.1. Photolyse directe

III.1.1. Spectre d'absorption UV-visible du chlorure de 1-hexyl-3-methylimidazolium

Avant toute étude photochimique d'un produit, il est fondamental de connaître son domaine d'absorption. Le spectre d'absorption du chlorure de 1-hexyl-3-methylimidazolium a été tracé dans l'eau à pH naturel (5,2) et en milieu dilué $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Le spectre montre qu'il est constitué d'une seule bande d'intensité localisée à 210 nm avec un coefficient d'absorption molaire ($\epsilon = 4014 \pm 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Cette bande correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle aromatique. Nous avons noté que le spectre UV-visible de notre liquide ionique n'est pas influencé par le pH.

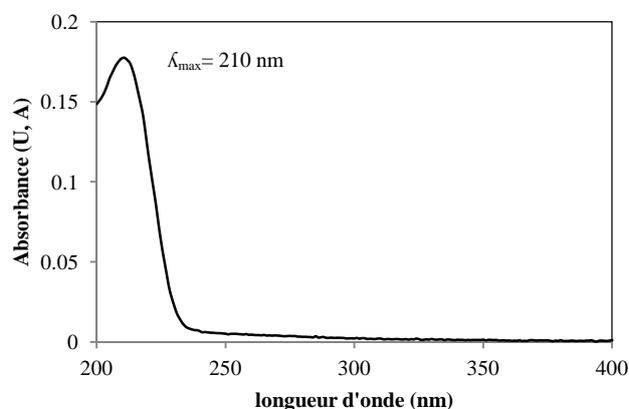


Figure III.1: Spectre UV-Visible du HMImCl

III.1.2. Cinétique de la réaction de photolyse directe du HMImCl en milieux aqueux

Une solution aqueuse de HMImCl ($3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à pH naturel a été soumise à une irradiation continue à 254 nm. La courbe de la figure III.2 met en évidence l'effet d'irradiation sur la transformation du HMImCl. Ce résultat montre qu'après 4 heures d'irradiation, 62% de HMImCl persiste dans la solution.

Le tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation (Figure III.2) montre que la cinétique de disparition du HMImCl, en photolyse directe, suit une réaction du pseudo premier ordre. La constante de réaction déduite est de l'ordre de $2,97 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Par extrapolation de la droite, le temps de demi-vie de la photolyse de HMImCl a été estimé à environ 233 minutes.

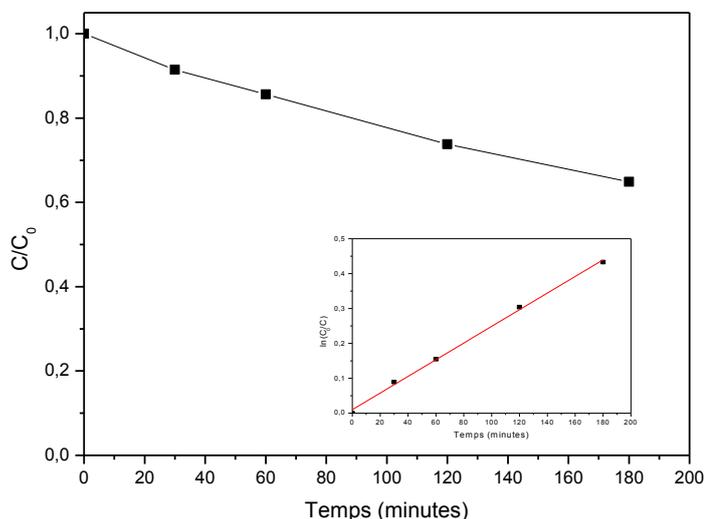


Figure III.2: Cinétique de la réaction de photolyse directe de HMImCl ($3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en solution aqueuse (Insertion : tracé $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation)

III.1.3. Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation

L'étude cinétique de la réaction de photolyse en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en HMImCl de $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ à $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. La figure III.3 illustre la variation de (C/C_0) en fonction du temps d'irradiation pour chaque concentration. Le tableau III.1 regroupe les valeurs de la constante cinétique, les rendements quantiques ainsi que les temps de demi-vie déterminés à partir des constantes apparentes. La constante de vitesse de dégradation est inversement proportionnelle à la concentration initiale du HMImCl comme le montre la figure III.4. Cet effet de la concentration initiale sur les vitesses de photolyse a déjà été observé dans des travaux similaires sur la photolyse des composés organiques (Chenini, 2013; Fassi, 2014)

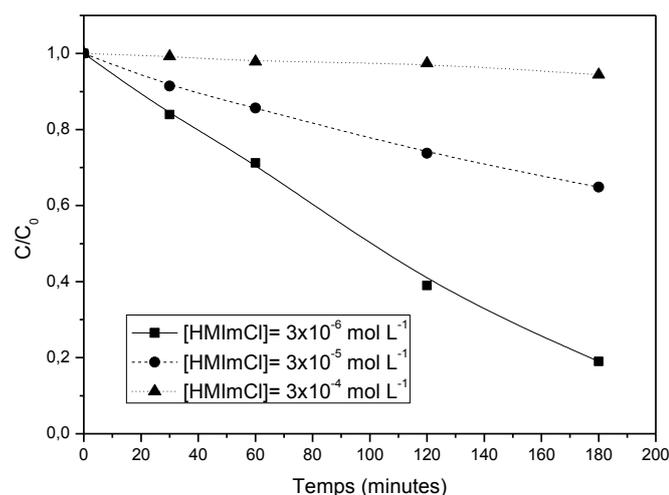


Figure III.3 : Cinétique de disparition par photolyse directe du HMIImCl à différentes concentrations initiales; $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$

Tableau III.1 : Constante de vitesse, temps de demi-vie et rendement quantique pour différentes concentrations du HMIImCl

[HMIImCl] (mol L ⁻¹)	k (s ⁻¹)	ϕ	t _{1/2} (min)
3,25×10 ⁻⁶	1,63×10 ⁻⁴	1,07	71
1,15×10 ⁻⁵	6,65×10 ⁻⁵	0,44	174
3×10 ⁻⁵	3,48×10 ⁻⁵	0,23	332
9,59×10 ⁻⁵	1,50×10 ⁻⁵	0,10	1733
3×10 ⁻⁴	5,12×10 ⁻⁶	0,04	2256

Nous pouvons noter que le rendement quantique diminue avec l'augmentation de la concentration, cela est expliqué par l'augmentation du nombre de molécules à dégrader vis-à-vis au nombre de photons transmis.

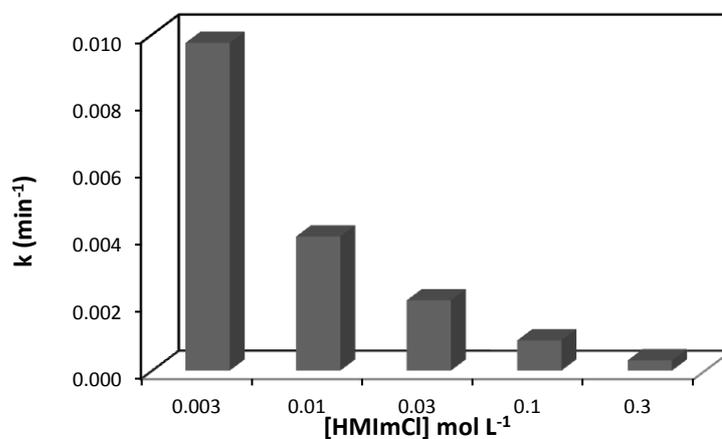


Figure III.4: Variation de la constante cinétique apparente de la dégradation du HMIImCl par photolyse en fonction de la concentration initiale de HMIImCl

III.1.4.Effet du pH

L'influence du pH sur les constantes de vitesse de la réaction de photolyse de HMImCl a été étudiée dans des solutions à différents pH compris entre 2 et 12. Les résultats obtenus sont consignés dans la figure III.5

On constate globalement qu'une augmentation du pH accélère de manière notable la disparition du HMImCl en milieu basique. Par exemple la vitesse initiale de transformation à pH = 12 est approximativement 2 fois plus rapide qu'à pH entre 2 et 9,6, qui reste presque stable dans cette intervalle du pH voir figure III.6. Le changement du comportement photochimique du HMImCl qui accompagne le changement du pH du milieu peut être interprété en terme de stabilité des imidazolium en milieu basique, il a été démontré que les imidazolium ne sont pas stables en milieu basique (Sowmiah et al., 2009; Hugar et al., 2015).

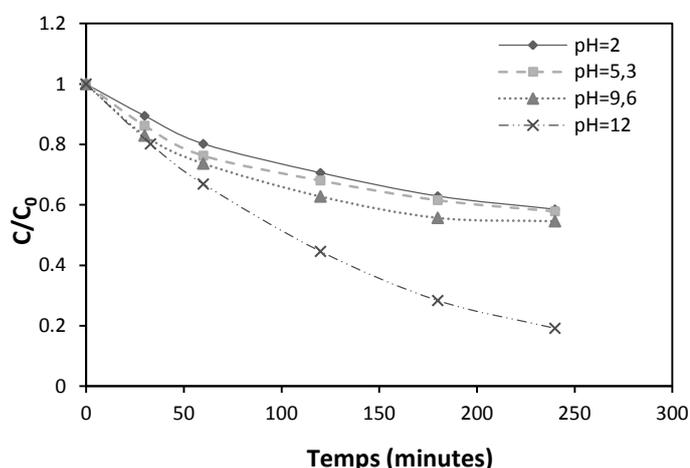


Figure III.5: Influence du pH sur la cinétique de disparition du HMImCl ($3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sous irradiation UV à 254 nm

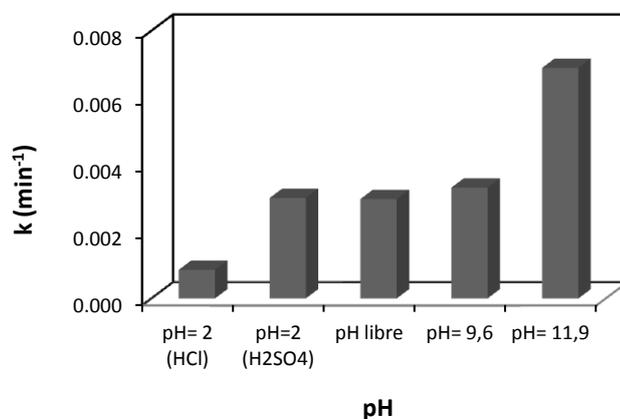
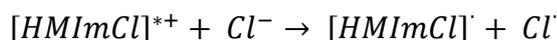


Figure III.6: Variation de la constante cinétique apparente de la dégradation du HMImCl par photolyse en fonction du pH.

L'examen de la figure III.6 nous permet de constater l'influence considérable de l'acide HCl sur la photolyse du HMIImCl. En effet, la vitesse de la réaction de photolyse du HMIImCl en présence de HCl est trois fois moins qu'en présence de H₂SO₄. Ce résultat nous a mené à étudier l'influence des ions chlorure sur la photolyse du HMIImCl.

III.1.5.Effet des chlorures

Dans le but d'appréhender l'effet des ions chlorure sur la disparition de HMIImCl, des expériences ont été effectuées, en mélangeant notre substrat (3×10^{-5} mol L⁻¹) à différentes concentrations de Cl⁻ comprises entre 5×10^{-4} et 10^{-1} mol L⁻¹, puis nous avons irradié les solutions à l'air libre à 254 nm. Les résultats sont présentés dans la figure III.7 : comme il apparaît sur cette figure, l'ajout des ions chlorure inhibe partiellement la réaction photochimique de HMIImCl à un taux de 15% pour une concentration du Cl⁻ de 10^{-1} mol L⁻¹. Cette inhibition peut être due aux chlorures qui réagissent avec les états excités de HMIImCl. Ils peuvent les désactiver par un processus physique ou par un processus chimique. En premier temps, on retrouve HMIImCl à l'état fondamental et Cl⁻. Dans le second temps, il pourrait y avoir oxydation de Cl⁻ et réduction de HMIImCl* selon la réaction suivante:



Les radicaux Cl[•] sont en principe aussi capables d'oxyder des polluants et participent au processus de dégradation. Cependant, la génération des radicaux Cl[•] joue un rôle principal dans la formation de composés organiques chlorés (Kiwi et Lopez, 2000). Puis, l'addition de Cl[•] sur Cl⁻ va former Cl₂^{•-} dans le milieu. L'inhibition peut s'expliquer par le fait que les ions Cl[•] et Cl₂^{•-} ont un pouvoir oxydant insuffisant pour oxyder une molécule comme HMIImCl.

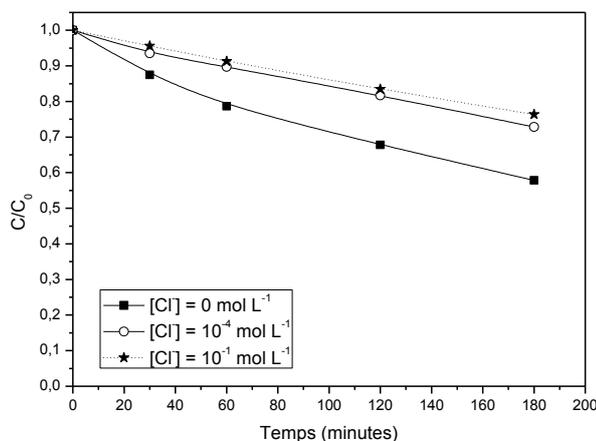


Figure III.7: Effet de NaCl sur la disparition du HMIImCl par photolyse ($[HMIImCl]=3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹)

III.1.6. Influence de l'oxygène dissous

La suite des expériences sera réalisée à des concentrations comprises entre 3×10^{-6} et $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Afin de mettre en évidence l'effet de l'oxygène sur la photolyse du HMImCl en solution, nous avons réalisé trois types d'expériences.

* barbotage d'argon 30 minutes avant l'irradiation et pendant l'irradiation, afin d'éliminer le plus possible d'oxygène dissous dans la solution.

* barbotage d'oxygène 30 minutes avant l'irradiation et pendant l'irradiation, afin d'être à saturation en O_2 dans la solution.

* en aéré, milieu réactionnel en équilibre avec l'atmosphère.

Pour tous ces essais nous avons vérifié que la concentration initiale du HMImCl, déterminé par HPLC, ne varie pas au cours du barbotage du gaz.

Les expériences effectuées en milieu saturé en argon ($[\text{O}_2] \leq 0,01 \text{ mM}$), à l'air libre ($[\text{O}_2] \approx 0,26 \text{ mM}$) et en milieu saturé en oxygène ($[\text{O}_2] \approx 1,3 \text{ mM}$) ont montré que les vitesses de photodécomposition du HMImCl sont environ quatre à six fois plus élevés sous barbotage d'oxygène pur que sous barbotage d'argon (Figure III.8 Figure III.9 et Tableau III.2).

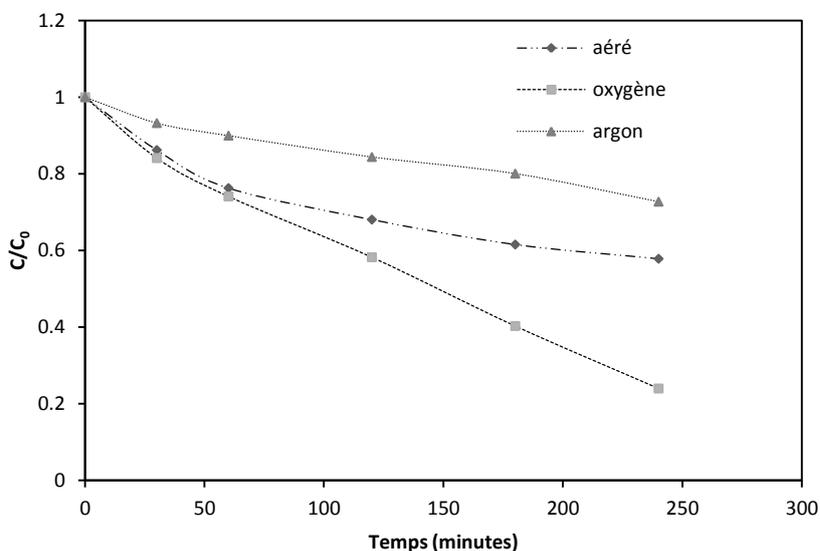


Figure III.8 : Cinétique de la photolyse du HMImCl en solution aérée, avec un bullage d'argon, et avec un bullage d'oxygène, $[\text{HMImCl}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

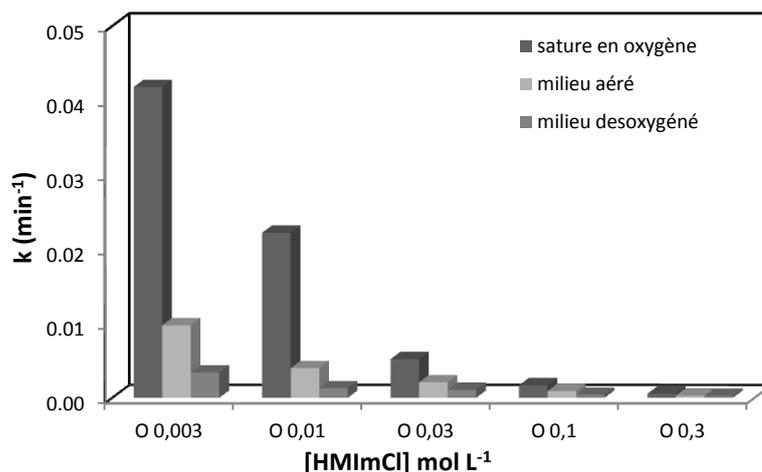


Figure III.9 : Variation de la constante cinétique apparente de la dégradation du HMImCl à différentes concentrations par photolyse en solution aérée, avec un bullage d'argon et avec un bullage d'oxygène.

Tableau III.2 : Variation de la constante cinétique apparente de la dégradation du HMImCl à différentes concentrations par photolyse en solution aérée, avec un bullage d'argon et avec un bullage d'oxygène.

[HMImCl] (mol L ⁻¹)	k (min ⁻¹) barbotage d'oxygène	k (min ⁻¹) équilibre à l'air	k (min ⁻¹) barbotage d'argon
3×10^{-6}	$4,2 \times 10^{-2}$	$9,8 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$
10^{-5}	$2,2 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
3×10^{-5}	$5,2 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
10^{-4}	$1,7 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$
3×10^{-4}	$5,6 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$

D'après les résultats, nous pourrions penser dans un premier temps, qu'en présence d'O₂, nous favorisons la formation d'espèces oxydantes telles que ¹O₂, H₂O₂, ·OH et O₂⁻ qui augmenteraient la vitesse de dégradation du HMImCl.

III.1.7. Etude de la réactivité du HMImCl avec les espèces actives de l'oxygène

Pour interpréter l'influence de l'oxygène sur la photodégradation du HMImCl en solution aqueuse, nous nous sommes intéressés aux différents espèces actives de l'oxygène. La réactivité de l'oxygène peut s'expliquer par la présence de diverses espèces oxydantes qui peuvent intervenir dans les transformations photochimiques dans le compartiment aquatique, citons en particulier l'oxygène singulet, l'ion superoxyde et sa forme protonée.

III.1.7.1.L'oxygène singulet

Pour vérifier que l'oxygène singulet est réactif vis-à-vis du HMImCl, nous avons utilisé des molécules sondes sélectives d' 1O_2 , tels que l'alcool furfurylique et l'ion azote.

a- Phototransformation du HMImCl en présence de l'alcool furfurylique

La réaction d'inhibition a été étudiée à partir d'une solution de HMImCl à $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et en présence de l'alcool furfurylique à une concentration de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Les cinétiques de transformation du HMImCl avec et sans alcool furfurylique sont données sur la figure III.10, aucune influence sur la phototransformation du HMImCl est observée, ce qui signifie que l' 1O_2 n'intervient pas dans ce processus.

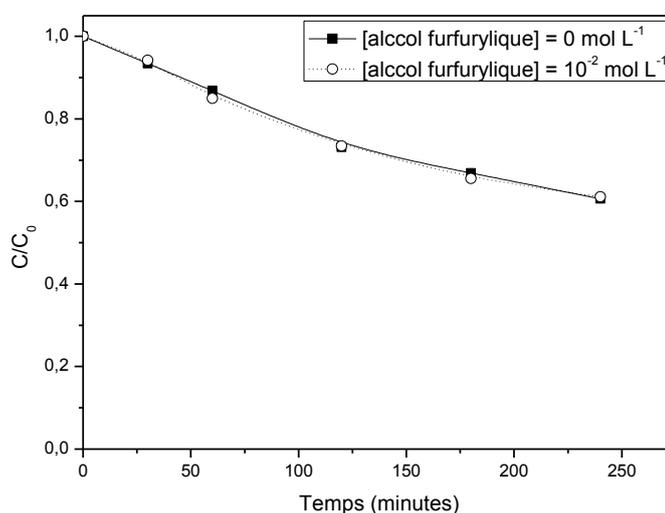


Figure III.10 : Influence de l'alcool furfurylique, sur la photolyse du HMImCl, $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[alcool furfurylique] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

b- Phototransformation du HMImCl en présence d'azote de sodium

N_3^- est un inhibiteur bien connu de 1O_2 selon la réaction suivante:



Nous avons donc irradié HMImCl dans les mêmes conditions que précédemment en présence d'azote de sodium ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). D'après les résultats de la figure III.11 nous pouvons noter que l'oxygène singulet ne participe pas dans le mécanisme de photodégradation du HMImCl.

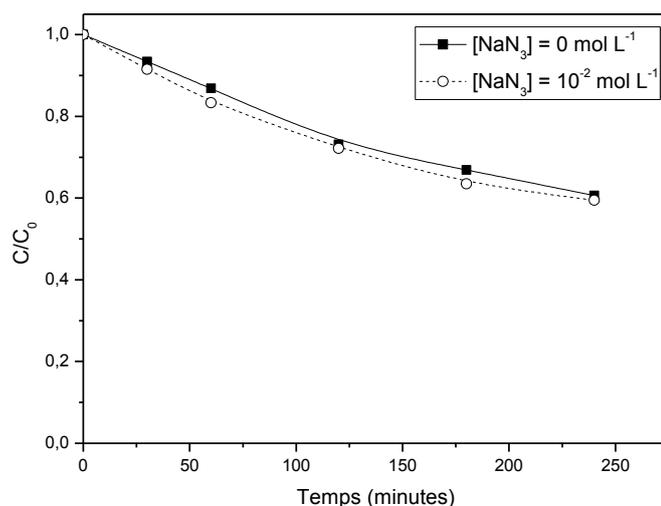
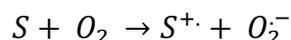


Figure III.11: Influence de l'azoture de sodium sur la photolyse du HMImCl, $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[NaN_3] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

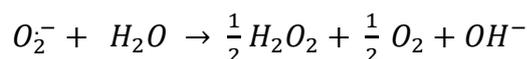
En conclusion, d'après les résultats obtenus avec l'alcool furfurilique et l'azoture de sodium, nous admettons que l'oxygène singulet n'intervient pas dans le processus photochimique.

III.1.7.2. Mise en évidence du rôle des radicaux HO[•] dans la photolyse de HMImCl

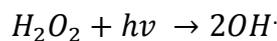
En milieu aqueux, l'oxygène peut intervenir dans le mécanisme de photolyse :



L'ion superoxyde peut ensuite réagir avec l'eau selon la réaction suivante



Le peroxyde d'hydrogène formé peut se photolyser à son tour à 254 nm pour donner des radicaux $\cdot OH$:



Ces radicaux très réactifs pourront réagir par oxydation avec HMImCl

Afin de mettre en évidence la formation de l'ion superoxyde, nous avons dosé l'eau oxygénée par complexométrie. Mais comme la quantité d'eau oxygénée est trop faible pour être dosée, nous avons introduit du *tertio*-butanol comme piège à radical très efficace. Ce dernier n'absorbe pas au-delà de 260 nm.

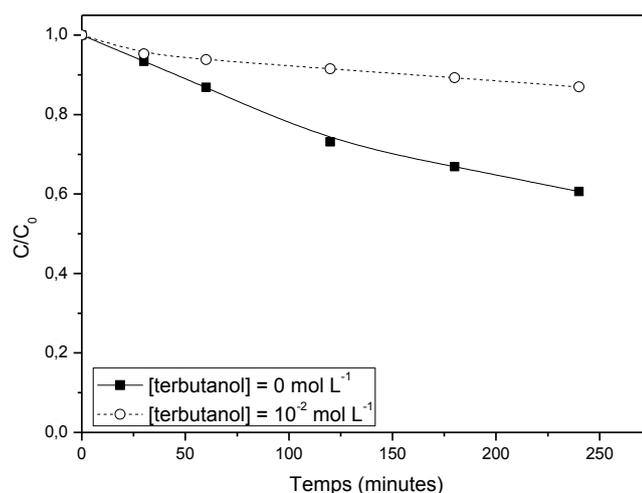


Figure III.12: Influence du *ter*-butanol sur la photolyse du HMImCl, $[ter\text{-butanol}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Comme nous le constatons sur la Figure III.12, le *ter*tio-butanol inhibe la réaction photochimique à un taux de 90%. Cette importante inhibition, permet de mettre en évidence l'implication des radicaux hydroxyle qui demeure majoritaire dans la photolyse du HMImCl.

Conclusion

Les résultats expérimentaux ont permis de montrer qu'en milieux aqueux, l'oxygène intervient principalement pour donner le O_2^- , celui-ci pourra ensuite réagir avec l'eau pour former le peroxyde d'hydrogène susceptible de se photolyser et conduire à la formation de radicaux HO^\bullet . Par contre, l'oxygène singulet ne participe pas à la réaction d'oxydation.

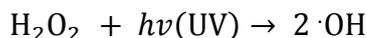
III.2. Oxydation de HMImCl par les procédés H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$

Dans la première partie de notre travail, nous avons étudié la cinétique de dégradation du HMImCl par photolyse directe. Nous avons montré que les radicaux $\cdot OH$ photogénérés peuvent induire la décomposition du HMImCl. Dans cette partie, nous présentons l'ensemble des résultats obtenus sur la dégradation du HMImCl par les procédés H_2O_2/UV , $S_2O_8^{2-}/UV$ et sur les constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyle sur HMImCl.

III.2.1. Le système H_2O_2/UV

Le peroxyde d'hydrogène se photolyse à des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm provoque la coupure de la liaison O-O (Baxendale et Wilson, 1957) pour donner naissance à des

radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ qui initie ensuite une succession de réactions en chaîne (Hunt et Taube, 1952):



Comparativement aux autres oxydants employés dans le domaine du traitement des eaux, ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant plus élevé ($E_0 = 2,80 \text{ V}$) et conduisent à des attaques rapides et non sélectivement sur la plus part des composés organiques.

III.2.1.1. Oxydation du HMImCl par le H_2O_2 à l'obscurité

Avant d'étudier l'efficacité du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ à dégrader le HMImCl, nous avons testé en premier lieu la réactivité du H_2O_2 sur HMImCl à l'obscurité. A cet égard, nous avons préparé différentes solutions contenant chacune une concentration fixe du liquide ionique ($3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) et différentes concentrations en H_2O_2 , allant de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Les résultats présentés dans la Figure III.13 montrent que l'oxydation du HMImCl est négligeable en présence de H_2O_2 .

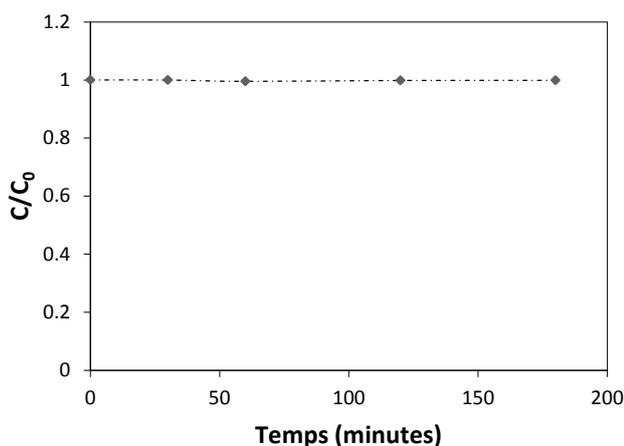


Figure III.13: Cinétique de transformation du HMImCl par H_2O_2 à l'obscurité:
 $[\text{HMImCl}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mg. L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

La réaction à l'obscurité du peroxyde d'hydrogène sur HMImCl sera donc négligeable devant la réaction photochimique dans le traitement des résultats. Ce qui mettra bien en évidence l'efficacité du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

III.2.1.2. Oxydation du HMImCl par couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Les quantités de radicaux $\text{HO}\cdot$ générés par la réaction du couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ dépendent des paramètres expérimentaux, notamment, la concentration en peroxyde d'hydrogène et le pH.

La phototransformation du HMImCl (3×10^{-5} mol. L⁻¹) a été suivie en fonction du temps d'irradiation à $\lambda = 254$ nm pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène, variant de 10^{-5} mol. L⁻¹ à 10^{-1} mol. L⁻¹ ($[H_2O_2]/[HMImCl] = 0,33$ à 3300).

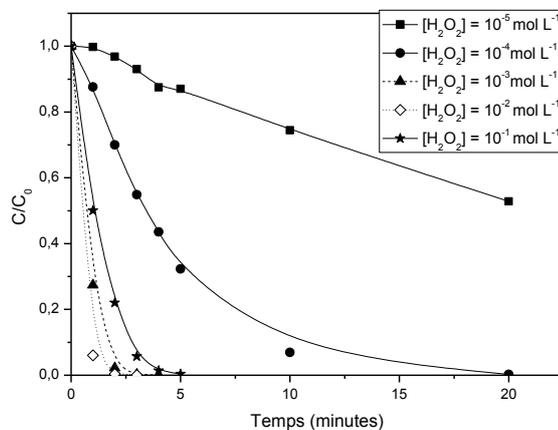


Figure III.14 : Effet de la concentration initiale du H_2O_2 sur la phototransformation du HMImCl par le système H_2O_2/UV . $[HMImCl]_o = 3 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹, $[H_2O_2]/[HMImCl] = 0,33 - 3,3 - 33 - 330$ et 3300, $\lambda_{irr} = 254$ nm.

Nous avons remarqué que la vitesse de disparition augmente sensiblement lorsque la concentration en H_2O_2 augmente et ce jusqu'à une certaine valeur limite de la concentration (10^{-2} mol L⁻¹). Pour la concentration la plus élevée en H_2O_2 (10^{-1} mol L⁻¹) nous avons constaté un phénomène d'inhibition. Il peut être expliqué par un effet de piège à radicaux $\cdot OH$ par H_2O_2 lui-même.

Le procédé est correctement décrit par une loi cinétique apparente d'ordre 1 (Figure III.15). Les constantes apparentes et les temps de demi-réactions ($t_{1/2}$) sont reportés dans le Tableau III.3.

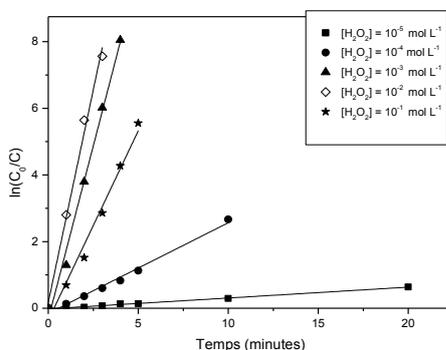


Figure III.15: Linéarisation des cinétiques de disparition du HMImCl par le système UV_{254}/H_2O_2 : $[HMImCl]_o = 3 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹, $[H_2O_2]/[HMImCl] = 0,33 - 3,3 - 33 - 330$ et 3300, $\lambda_{irr} = 254$ nm.

Tableau III. 3 : Effet de la concentration initiale du $[H_2O_2]$ sur l'oxydation du HMImCl par le système H_2O_2/UV

Ratio molaire : $[H_2O_2]/[HMImCl]$	Constante cinétique apparente (min^{-1})	Coefficient de corrélation R^2
0,33	0,03	0,99
3,3	0,29	0,98
33	1,97	0,98
330	2,63	0,99
3300	1,04	0,97

III.2.1.3. Effet du pH

L'effet du pH a été étudié dans le système H_2O_2/UV . La phototransformation du HMImCl a été étudiée à différentes valeurs de pH. En milieu concentré en H_2O_2 ($10^{-1} mol L^{-1}$) figure III.16(a) et en milieu dilué en H_2O_2 ($10^{-4} mol L^{-1}$) figure III.16 (b).

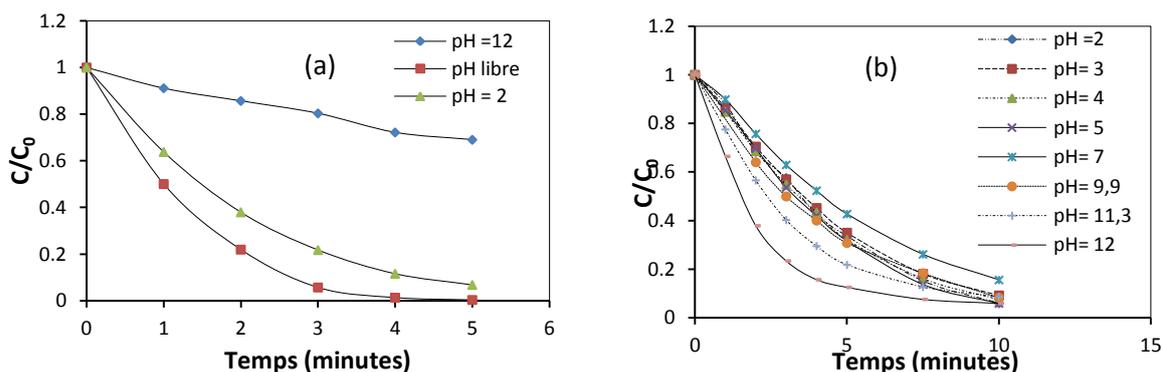


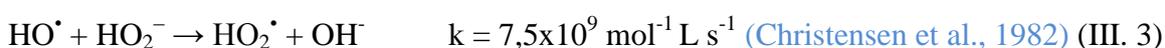
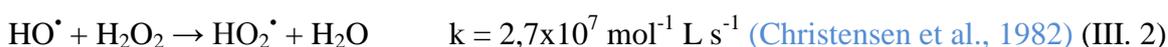
Figure III.16 : Phototransformation du HMImCl à différents pH dans le système H_2O_2/UV : $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} mol. L^{-1}$, (a): $[H_2O_2] = 10^{-1} mol. L^{-1}$, (b): $[H_2O_2] = 10^{-4} mol L^{-1}$ $\lambda_{irr} = 254 nm$.

Tableau III.4: Effet du pH sur l'oxydation du HMImCl par le système H_2O_2/UV en milieu dilué

pH	Constante cinétique apparente (min^{-1})	Coefficient de corrélation R^2
2	0,22	0,98
3	0,22	0,98
4	0,23	0,98
4,4	0,21	0,97
7	0,18	0,99
9,9	0,24	0,99
11,3	0,29	0,99
12	0,44	0,98

D'après la figure III.16, la modification du pH de la solution semble avoir un effet sur la cinétique de dégradation du HMImCl. La courbe d'évolution du HMImCl à pH basique, en milieu concentré en H₂O₂, montre une dégradation plus lente que celle observée à pH acide. Par contre, en milieu dilué en H₂O₂ à pH basique, montre une dégradation plus rapide que celle observée en milieu acide.

Le pH des solutions influe sur la répartition des formes moléculaires et dissociée du peroxyde d'hydrogène (pK_{a(H₂O₂/HO₂⁻)} = 11,6) en effet, pour des pH > 12 la présence de l'espèce HO₂⁻ est significatif. HO₂⁻ possède un coefficient d'extinction molaire à 253,7 nm plus élevé que celui de H₂O₂ (ε_{H₂O₂} = 18,6 M⁻¹ cm⁻¹ et ε_{HO₂⁻} = 240 M⁻¹ cm⁻¹) et une réactivité beaucoup plus importante vis-à-vis des radicaux HO[•] que pour H₂O₂. Une augmentation du pH conduira à une augmentation de la vitesse de photodécomposition du peroxyde d'hydrogène, et donc de la vitesse de production de radicaux HO[•] comme dans le cas du milieu dilué en H₂O₂. Par contre, en milieu concentré en H₂O₂, conduira à un piégeage des radicaux plus efficace par HO₂⁻ qu'avec H₂O₂. Ce qui provoque une diminution de la vitesse d'oxydation du composé organique:



III.2.1.4. Effet des chlorures

Dans la littérature, plusieurs travaux rapportent que la présence d'anions chlorure (Cl⁻) peut provoquer une diminution de l'efficacité du procédé H₂O₂/UV en raison du piégeage des radicaux [•]OH par les anions Cl⁻ (D'Oliveira et al, 1993). Pourtant, les radicaux Cl₂^{•-} sont aussi des oxydant dont le potentiel d'oxydation, est certes, inférieur à celui des radicaux hydroxyles, rendant donc le procédé généralement moins efficace dans la dégradation des composés organiques.

Pour cela, un mélange du HMImCl et de H₂O₂ a été irradié à 254 nm en présence d'une concentration variable d'ion Cl⁻, [HMImCl] = 3x10⁻⁵ mol L⁻¹, [H₂O₂] ~ 10⁻⁴ mol L⁻¹, [Cl⁻] = 0 à 0,1 mol L⁻¹, à pH naturel (4,5) et pH acide (2) (acidification avec H₂SO₄). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.17. Les cinétiques de disparition de HMImCl à pH naturel sont similaires quelle que soit la concentration en ions Cl⁻. Par ailleurs, en milieu acide l'ajout d'ions Cl⁻ entraine une inhibition de la dégradation du HMImCl. Pour la concentration la plus élevée de chlorure 10⁻¹ mol L⁻¹, une inhibition totale de la réaction de la dégradation est observée. La

réaction des radicaux $\cdot\text{OH}$ avec les ions Cl^- est donc responsable de la réduction de la dégradation du HMImCl. Cl^- se comporterait donc comme un inhibiteur des radicaux $\cdot\text{OH}$, ce qui semble en accord avec les données de la littérature.

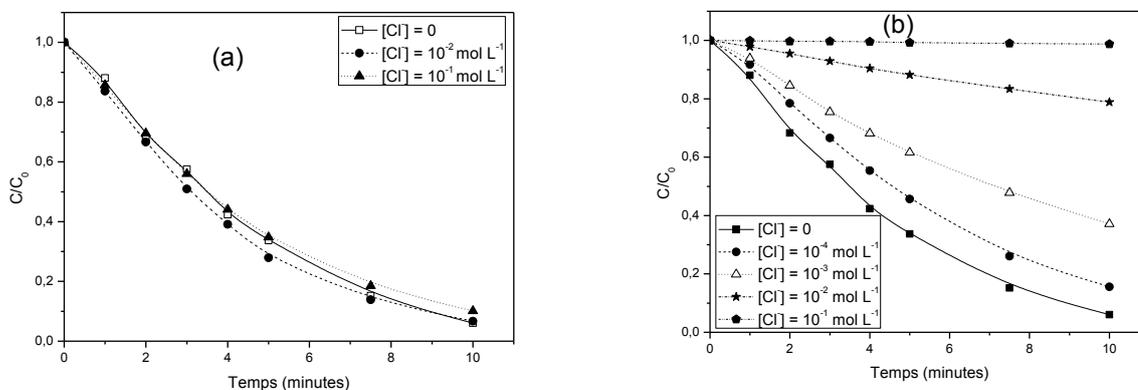


Figure III.17: Influence de l'ajout de Cl^- sur la cinétique de phototransformation du HMImCl par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. $[\text{HMImCl}] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$: (a) pH naturel (b) pH= 2

Il serait, également intéressant de répéter cette série d'expérience à partir d'eau de mer, naturellement riche en anions Cl^- bien que les condition de pH (très acide) limite surement ce type de réaction dans le milieu naturel.

Conclusion

Nous pouvons conclure que:

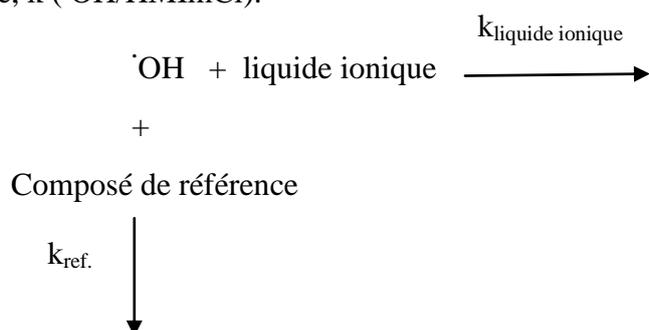
- Le couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ est nettement plus efficace que la photolyse directe.
- La vitesse de la phototransformation augmente avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 utilisée grâce à une production plus importante des radicaux oxydants.
- La concentration initiale optimale de H_2O_2 est de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ pour l'oxydation des solutions de HMImCl. Au-delà de cette valeur, on n'observe aucune amélioration de la vitesse de réaction, en raison des réactions d'auto-inhibition.
- Les ions chlorure à pH acide inhibent la réaction de la dégradation du HMImCl par un piégeage de radicaux hydroxyle. Une inhibition totale de la réaction est observée à une concentration élevée du Cl^- ($[\text{Cl}^-]=10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$).

III.2.1.5. Détermination des constantes de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle sur les composés étudiés

A notre connaissance, aucune étude concernant la détermination de constantes de vitesse entre les radicaux $\cdot\text{OH}$ et les composés modèles étudiés n'a encore été réalisée. Pour cela nous sommes intéressés à la détermination des constantes de deux liquides ioniques de la famille imidazolium.

a- Cas du HMIImCl

Afin de déterminer la constante de vitesse de second ordre de la réactivité des radicaux hydroxyle avec les deux liquides ioniques nous avons utilisé un composé de référence (compétiteurs) pour lequel la constante de vitesse de la réaction avec les radicaux hydroxyle est connue avec précision dans le mélange afin de rentrer en compétition lors de la réactivité radical hydroxyle HMIImCl. Une étude cinétique permet ainsi de déduire expérimentalement la constante de vitesse désirée, $k(\cdot\text{OH}/\text{HMIImCl})$.



Cette approche est largement utilisée et elle présente le fort avantage de pouvoir également être appliquée sous irradiation continue. En présence de peroxyde d'hydrogène, la constante cinétique de réaction des radicaux hydroxyle sur HMIImCl a pu être déterminée à partir d'expériences d'oxydation par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, en utilisant de fortes concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène (10^{-1} à 10^{-2} mol L^{-1}) afin de négliger les réactions de photolyse directe, de solutions de HMIImCl (concentrations initiales: 3×10^{-5} et 7×10^{-5} mol L^{-1}) et d'acide benzoïque (compétiteur) avec une constante de vitesse bien déterminée ($k(\cdot\text{OH}/\text{acide benzoïque}) = 5,9 \times 10^9$ mol L^{-1} s $^{-1}$) (Onstein et al., 1999), préparées dans l'eau ultra pure à pH = 7. On suppose que les radicaux hydroxyles ne réagissent qu'avec le composé organique et le compétiteur dans la solution. La constante cinétique de réaction des radicaux hydroxyle sur HMIImCl est ainsi déduite à partir de la relation I-15 (chapitre I page 22). En effet, le graphe $\text{Ln} \left(\frac{[\text{HMIImCl}]_0}{[\text{HMIImCl}]_t} \right) = f \left(\text{Ln} \frac{[\text{AB}]_0}{[\text{AB}]_t} \right)$, figure

III.18 est une droite de pente $\frac{k \cdot OH/HMImCl}{k \cdot OH/AB}$, ou $k \cdot OH/AB$ est connu et par conséquent, permet de déterminer $k \cdot OH/HMImCl$. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.5.

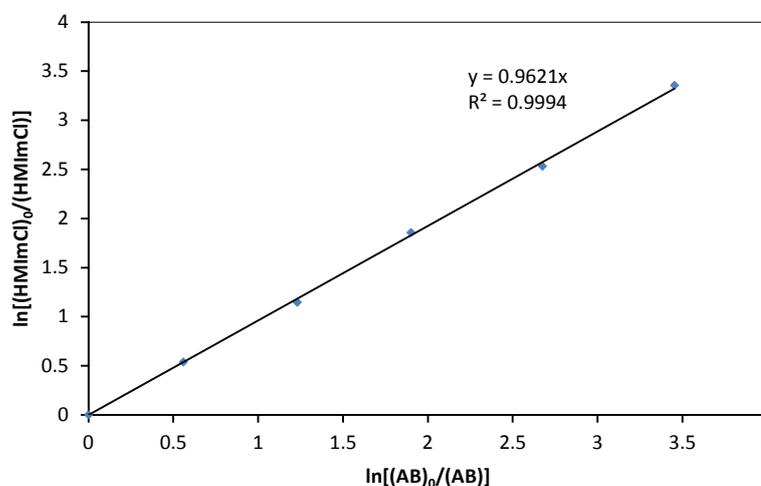


Figure III.18 : Détermination de la constante de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle pour la réaction d'oxydation du HMImCl par le système UV_{254} / H_2O_2 en présence de l'acide benzoïque $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ $[AB] = 7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[H_2O_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$. $pH = 7$

Tableau III.5: Constantes cinétiques apparentes de premier ordre et constantes de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle avec le HMImCl

$[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[AB] = 7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$				
	$k_{HMImCl} (\text{min}^{-1})$	$k_{AB} (\text{min}^{-1})$	k_{AB} / k_{HMImCl}	$k_{OH/HMImCl} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
pH= 7	$6,41 \times 10^{-1}$	$6,67 \times 10^{-1}$	1,06	$(5,60 \pm 0,03) \times 10^9$
$[HMImCl] = [AB] = 7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$				
	$k_{HMImCl} (\text{min}^{-1})$	$k_{AB} (\text{min}^{-1})$	k_{AB} / k_{HMImCl}	$k_{OH/HMImCl} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
pH= 7	$6,41 \times 10^{-1}$	$6,67 \times 10^{-1}$	1,06	$(5,60 \pm 0,03) \times 10^9$

b- Cas du DMImCl:

Le même mode de calcul a été réalisé pour DMImCl dans les conditions opératoires identiques, sauf que pour DMImCl, la concentration de travail est fixée à $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Les résultats sont regroupés dans le Tableau III-6.

Tableau III.6: Constante cinétique apparente de premier ordre et constante de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle avec le DMImCl

$[\text{DMImCl}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}; [\text{AB}] = 7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$				
	$K_{\text{DMImCl}} (\text{min}^{-1})$	$k_{\text{AB}} (\text{min}^{-1})$	$k_{\text{AB}} / k_{\text{DMImCl}}$	$k_{\text{OH}^{\cdot}/\text{DMImCl}} (\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$
pH = 7	$6,88 \times 10^{-1}$	$7,66 \times 10^{-1}$	1,11	$(5,31 \pm 0,03) \times 10^9$

Les deux tableaux nous permettent de déduire que:

- Les constantes de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle déterminées pour les deux liquides ioniques étudiés, transcrivent la forte réactivité et la rapidité de réaction des radicaux hydroxyles sur les liquides ioniques. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur des constantes de vitesse de l'hydroxylation des composés aromatiques avec les radicaux hydroxyles reportées dans la littérature (Tableau III.6);
- la constante de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle de HMImCl est la même quelque soit la concentration utilisée de HMImCl dans les mêmes conditions opératoires.
- Les constantes de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle de HMImCl et DMImCl sont très proches. Ceci peut être expliqué par le fait que ces deux liquides ioniques présentent des structures moléculaires similaires. Cependant, La chaîne latérale n'a pas d'influence sur la réactivité des radicaux hydroxyle sur les deux composés.

III.2.2. Oxydation du HMImCl par le système S₂O₈²⁻/ UV

Récemment, on note un intérêt croissant pour le persulfate comme agent oxydant pour traiter une large gamme de polluants environnementaux. Lorsque le sel de persulfate se dissocie dans l'eau, il forme l'ion persulfate (S₂O₈²⁻). L'ion persulfate est l'oxydant le plus puissant de la famille des composés peroxydés et l'un des plus forts oxydants utilisés dans l'assainissement. Son potentiel standard d'oxydoréduction a été déterminé à une valeur proche de 2 ((2,01 V (cité par House, 1962); 1,96 V (Mills et Valenzuela, 2004)). Ce fort potentiel lui confère un pouvoir oxydant voisin de celui du peroxyde d'hydrogène (1,78 V). De plus l'ion persulfate est plus stable que le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone. En conséquence l'ion persulfate est un oxydant, actuellement utilisé pour l'oxydation chimique in situ (ISCO) pour transformer les polluants des eaux souterraines ou les polluants des sols en espèces chimiques moins nocives (Huling et Pivetz, 2006 ; Liang et al., 2003 ; Huang et Huang, 2009). Le coefficient d'absorption molaire du persulfate a été déterminé à 254 nm ($\epsilon_{254\text{nm}} \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) = 20 M⁻¹ cm⁻¹ (Mark et al., 1990).

L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse, résulte en la coupure homolytique de la liaison O–O (réaction III.4). Il a été postulé que la photolyse du persulfate conduit à la formation de deux radicaux du type : SO₄^{•-} (Tsao et Wilmarth., 1959).



La demi-vie du radical SO₄^{•-} est très courte (Banerjee et Konar, 1984). Néanmoins la demi-vie du radical sulfate est supérieure à celle du radical hydroxyle, (Interstate Technology and Regulatory Council, 2005).

III.2.2.1. Oxydation du HMImCl par le S₂O₈²⁻ en absence de la lumière:

Des essais d'oxydation du HMImCl ont été effectués. Une évolution thermique a été suivie à différents temps de réaction sur des mélanges contenant le HMImCl (3×10⁻⁵ mol L⁻¹) et le persulfate de sodium, à des concentrations variables de 10⁻⁴ et 10⁻² mol L⁻¹. Ces résultats sont illustrés dans la figure III.19. En absence de la lumière UV, le taux de transformation du HMImCl est quasi nul pour toutes les concentrations en S₂O₈²⁻ utilisées.

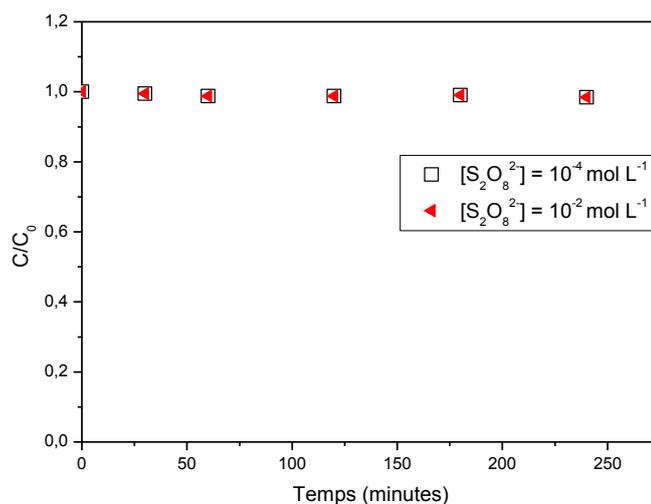


Figure III.19 : Influence de la concentration du persulfate sur la cinétique d'oxydation du HMImCl en absence de lumière ; $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

III.2.2.2. Influence de la concentration initiale de persulfate dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$

Les résultats de la photo-oxydation du HMImCl, avec une concentration initiale du HMImCl $3 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ et à différentes concentrations du persulfate: 10^{-4} , 10^{-3} et $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, par le système $S_2O_8^{2-}/UV$ sont illustrés dans la figure III.20 sur laquelle on peut relever les observations suivantes:

-Le système $S_2O_8^{2-}/UV$ est nettement plus efficace que l'oxydation par le persulfate seul. Cette efficacité croît considérablement avec la dose de $S_2O_8^{2-}$ introduite initialement. Ainsi, on observe une disparition totale du HMImCl au bout de 1 minute en présence de $S_2O_8^{2-}$, à la concentration initiale de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

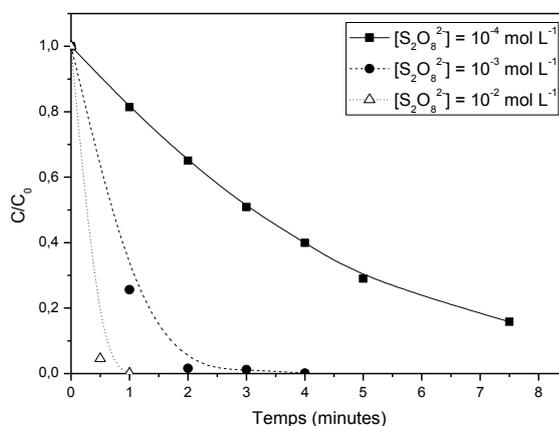


Figure III.20: Influence de la concentration du persulfate sur la cinétique de disparition du HMImCl par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$; $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Pour les concentrations en $S_2O_8^{2-}$ égale à 10^{-4} mol L^{-1} et 10^{-3} mol L^{-1} , la disparition totale est obtenue après 15 minutes et 4 minutes de réaction, respectivement.

Comme pour le procédé H_2O_2/UV , une modélisation cinétique montre que le système $S_2O_8^{2-}/UV$ est également décrit correctement par une loi cinétique apparente d'ordre 1, laquelle est caractérisée par des paramètres comme les constantes apparentes (Tableau III.7.). Ces derniers augmentent avec l'augmentation de la concentration du persulfate.

Tableau III. 7: Effet de la concentration initiale du $S_2O_8^{2-}$ sur l'oxydation du HMImCl par le système $UV_{254}/S_2O_8^{2-}$

Ratio molaire: [$S_2O_8^{2-}$]/ [HMImCl]	Constante cinétique apparente (min^{-1})	Coefficient de corrélation R^2
3,3	0,33	0,98
33	1,79	0,98
330	7,10	0,98

III.2.2.3. Influence du pH dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$

La Figure III.21, montre l'influence du pH lors de la dégradation du HMImCl par le système $S_2O_8^{2-}/UV$ à 254 nm. On constate globalement qu'une augmentation de pH accélère le processus d'oxydation du HMImCl où on observe une production importante des radicaux OH^\bullet selon la réaction:

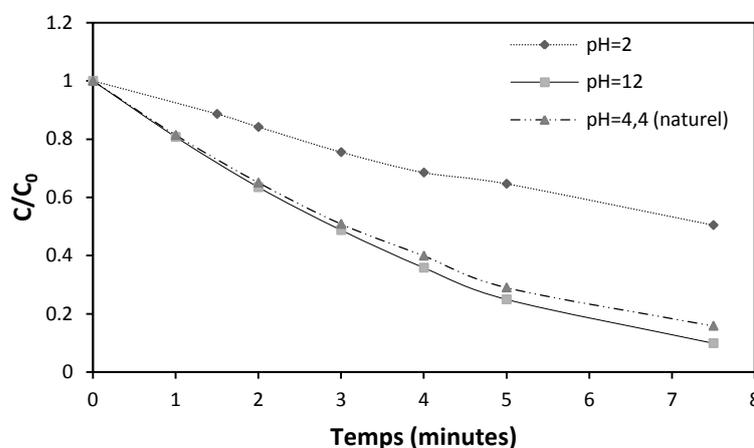


Figure III.21: Phototransformation du HMImCl à différents pH dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$: $[HMImCl] = 3 \cdot 10^{-5}$ mg. L^{-1} , $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-4}$ mol. L^{-1} , $\lambda_{irr} = 254$ nm.

Nous notons toutefois qu'en milieu très acide (pH =2), la vitesse de disparition est un peu moins rapide que celle obtenue à pH naturel (pH=4,4); ce qui est du à la réactivité plus forte du radical sulfate vis-à-vis du HMImCl à ce pH. En milieu basique, comme énoncé précédemment, la réaction III. 6 qui convertit les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ en radicaux OH^{\cdot} , devient significative à partir de pH 9; celle-ci devient majoritaire pour un pH supérieur à 10,5 (Chawla et Fessenden., 1975), démontrant ainsi que la contribution de OH^{\cdot} n'est significative que pour des pH supérieurs ou égaux à 9.

Par conséquent, l'oxydation d'une partie du HMImCl ne s'effectue pas directement par les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ mais par les radicaux OH^{\cdot} . Ce qui explique l'accélération de la dégradation du HMImCl à pH 12 par rapport aux pH acides.

En se reportant à la Figure (III.22), on constate que l'influence du pH sur l'efficacité du HMImCl suit une loi cinétique apparente d'ordre 1.

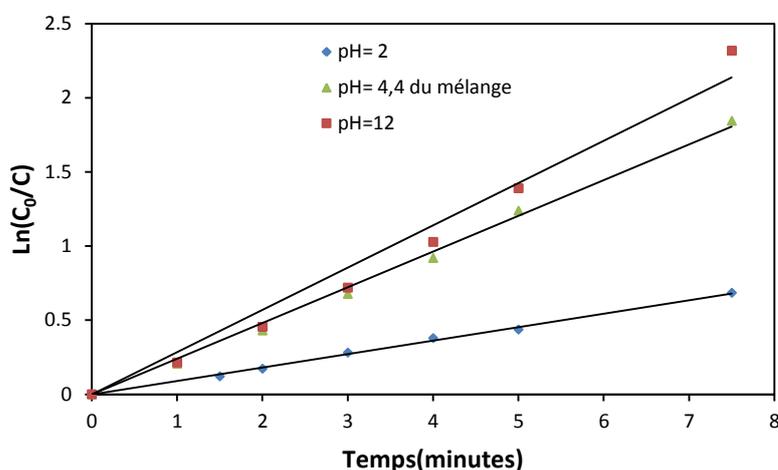


Figure III.22: $\ln(C_0/C) = f(t)$ pour la disparition du HMImCl à différents pH:
 $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$.

D'après cette même figure, les tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps représentent des droites de pentes différentes pour chaque pH testé. Les pentes de ces droites sont égales aux constantes apparentes (k_{app}) de réaction du HMImCl dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$; celles-ci sont rassemblées dans le Tableau III.8.

Tableau III.8: Constantes cinétiques apparentes de la disparition du HMImCl pour différents pH dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$.

pH	$k_{app} (\text{min}^{-1})$	R^2
2	0,09	0,99
4,4	0,24	0,99
12	0,29	0,98

Conclusion

-La réaction est accélérée par couplage avec la lumière et par l'augmentation de la concentration en $S_2O_8^{2-}$.

-Pour une concentration en réactif égale à 10^{-2} mol L^{-1} , la vitesse d'élimination du HMImCl dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$ est nettement plus efficace que dans le système H_2O_2/UV . Contrairement à la concentration en réactif égale à 10^{-4} mol L^{-1} , la vitesse d'élimination de HMImCl dans les systèmes H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$ sont proches, malgré que les coefficients d'absorption molaire de ces deux composés sont voisins à 254 nm : 18 mol L^{-1} cm^{-1} et 19 mol L^{-1} cm^{-1} pour le peroxyde d'hydrogène et l'ion persulfate respectivement et que les rendements quantiques de photolyse sont aussi égaux (Ivanov et al., 2000).

Références bibliographiques

Banerjee M. and Konar R. S., Comment on the paper: Polymerization of Acrylonitrile initiated by $K_2S_2O_8$ -Fe(II) redox system, *J. Polymer Sci. Polymer Chem.* (1984) 22, 1193–1195.

Baxendale J. H., Wilson J. A., Photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans. Faraday Soc.*, (1957) 45, 344-356

Chawla O. P., Fessenden R. W., Electron spin resonance and pulse radiolysis studies of some reactions of $SO_4^{\cdot-}$, *The Journal of Physical Chemistry*, (1975) 79, 2693–2700.

Chenini H., Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique «orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse doctorat en science en chimie, Université Mentouri- Constantine, (2012).

Christensen H. S., Sehested K. et Corftizan H., Reaction of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, (1982) 86, 15-88.

D'oliveira J., Minero C., Pelizzetti E., and Pichat P., "Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of the Cl atoms and identification of the intermediates", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, (1993) 72, 261-1993.

Fassi S., 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, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle en chimie, Université Mentouri-Constantine, (2014).

House D. A., Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate, *Chemical Reviews* (1962) 62, 185-203.

Huang Y. F. and Huang Y. H., Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV- $Na_2S_2O_8/H_2O_2$ -Fe(II,III) two-stage oxidation Process, *J. Hazard. Mater.* (2009) 162, 1211–1216.

Hugar K. M., Kostalik H. A., Coates G. W., Imidazolium cations with exceptional alkaline stability: A systematic study of structure-stability relationships, *J. of the American Chem Soc.*, (2015) 137, 8730-8737.

Huling S. G., Pivetz B. E., In-situ chemical oxidation. EPA/600/R-06/072, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, (2006), US EPA.

Hunt J. P., Taube H., The photochemical decomposition of hydrogen peroxide, *J. A. C. S.*, (1952) 74, 5999-6002

Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC), Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil & groundwater, 2nd ed., ISCO-2 Washington, D.C., (2005).

Ivanov K. L., Glebov E. M., Plyusnin V. F., Ivanov Y. V., Grivin V. P., Bazhin N. M., J., Laser flash photolysis of sodium persulfate in aqueous solution with additions of dimethylformamide, *photochem. photobiol. A: Chem.*, (2000) 133, 99-104,

Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V., Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention during Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl), *Environ. Sci. Technol.*, (2000) 34, 2162-2168.

Liang C. J., Bruell C. J., Marley M. C., Sperry K. L., Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries, *Soil Sediment Contam.*, (2003) 12, 207–228.

Mark G., Schuchmann M. N., Schuchmann H. P., Von Sonntag, C., The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of tert-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation. *J. of Photochem. and Photobiology A* (1990) 55, 157-168

Mills A., Valenzuela M. A., The photo-oxidation of water by sodium persulfate, and other electron acceptors, sensitised by TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, (2004) 165, 25-34

Onstein P., Stefan M. I., Bolton J. R., Competition kinetics method for the determination of rate constants for the reaction of hydroxyl radicals with organic pollutants using the UV/H₂O₂ advanced oxidation technology: The rate constants for the *tert*-butyl formate ester and 2,4-dinitrophenol, *J. Adv. Oxid. Technol.*, (1999) 4, 231-236

Sowmiah S., Srinivasadesikan V., Tseng M-C., Chu Y-H., On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids, *Molecules*, (2009) 14, 3780-3813

Tsao M. S. and Wilmarth W. K., The aqueous chemistry of inorganic free radicals. I. The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate-hydroxyl radical interconversion equilibrium, *J. Phys. Chem.*, (1959) 63, 346–353.

CHAPITRE IV

PHOTOTRANSFORMATION DU HMImCl EN MILIEU HETEROGENE

La photocatalyse par TiO_2 est largement utilisée pour la dégradation et la dépollution de la plupart des polluants organiques et inorganiques et l'utilisation des inhibiteurs des radicaux permet également de mettre en évidence l'implication des OH^\bullet , de l'anion superoxyde ou des trous dans la dégradation. Le procédé photocatalytique dépend principalement des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV (puissance, longueur d'onde maximale, procédé d'irradiation) et du type de semi-conducteur.

Ce chapitre est principalement axé sur l'étude cinétique de la dégradation photocatalytique du HMImCl. Nous nous sommes intéressés à déterminer les cinétiques de disparition de notre substrat par le système TiO_2/UV , en faisant varier plusieurs paramètres qui peuvent affecter ce processus tels que: la concentration du substrat, celle du « TiO_2 P25», le type du semi-conducteur, l'ajout d'accepteurs d'électrons comme le peroxyde d'hydrogène, les ions persulfate, le pH du milieu réactionnel, les anions chlorure. Ainsi un essai de la dégradation sélective, du mélange HMImCl/Acide benzoïque

Nos résultats ont mis en évidence que la photocatalyse dans le système UV/TiO_2 est une technique efficace pour la dégradation du HMImCl

IV.1.Adsorption du HMImCl sur le dioxyde de titane P25 à l'obscurité

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Dans notre cas, l'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase liquide sur la surface de l'adsorbant. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures. Par conséquent, pour caractériser l'adsorption d'un composé sur un adsorbant, il est nécessaire de connaître la surface spécifique de l'adsorbant, qui représente la surface accessible par l'adsorbant par gramme d'adsorbant (dans notre cas, le TiO_2 P25 utilisé possède une aire spécifique de $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Dans un premier temps, nous avons étudié la cinétique d'adsorption du HMImCl à la surface du TiO_2 P25. La solution de HMImCl ($C_0 = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 200 \text{ mL}$) en présence de TiO_2 P25 (1 g L^{-1}) est mise en agitation dans le réacteur à l'obscurité. Nous pouvons remarquer que l'adsorption du HMImCl sur TiO_2 P25 est très rapide. En effet, nous pouvons considérer que

l'équilibre d'adsorption est atteint en quelques minutes (figures IV.1). Toutefois, nous avons fixé une durée de 30 minutes après l'ajout du catalyseur, pour être sûr d'avoir un équilibre d'adsorption et une solution de suspension homogène. L'adsorption du HMImCl sur le TiO₂ en l'absence des irradiations UV, provoque une légère diminution de la concentration du substrat en solution. Le taux d'adsorption du HMImCl sur le TiO₂ P25 a été estimé à environ 4 % de la concentration initiale, soit $1,44 \times 10^{-2}$ molécules par nm² de TiO₂ tableau IV.1.

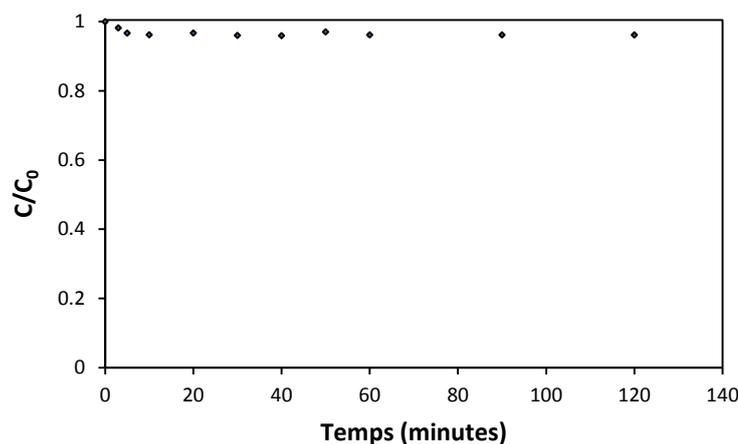


Figure IV.1 : Cinétique d'adsorption du HMImCl sur TiO₂ P25, [HMImCl] = 3×10^{-5} mol L⁻¹

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour l'adsorption du HMImCl sur TiO₂ P25 [HMImCl] = 3×10^{-5} mol L⁻¹

Nombre de mole du substrat adsorbé (mole)	$2,4 \times 10^{-7}$
Surface spécifique de TiO ₂ (m ² g ⁻¹)	55
Masse de TiO ₂ en contact avec le HMImCl (g)	0,2
Molécules de HMImCl adsorbées par nm ² de TiO ₂	$1,44 \times 10^{-2}$
Aire occupée par une molécule de HMImCl (Å ²)	75,82

La surface occupée par une molécule est approximativement proportionnelle à sa surface moléculaire (Brina et al., 1987). Un calcul simple permet de déterminer le taux de recouvrement. En effet, avec une masse moléculaire de 320,5 Dalton, le bleu de méthylène occupe une surface de 120 Å². La surface de la molécule HMImCl peut être estimée à environ 75,82 Å². Autrement dit, le taux de recouvrement de la surface de TiO₂ est de l'ordre de 1%.

Cette faible valeur de taux de recouvrement est due à une compétition d'adsorption entre le substrat et les molécules de solvant. Des résultats similaires ont été obtenus au niveau de notre

laboratoire concernant l'adsorption des polluants organiques sur le TiO₂-P25 (Zouaghi, 2006 Azizi., 2009; Chenini, 2012).

IV.2. Disparition du HMImCl dans le système TiO₂/UV

Pour faire apparaître l'efficacité du phénomène photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du HMImCl dans nos conditions expérimentales. Des solutions aqueuses du HMImCl à la même concentration initiale de $3 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ont été irradiées en absence et en présence de photocatalyseur, dans un réacteur Suntest.

Les résultats obtenus sont représentés par la Figure (IV.2). Deux remarques sont à faire :

- sous irradiation et en l'absence du photocatalyseur, une diminution de la concentration du HMImCl de l'ordre de 5 % est observée au bout de quatre heures. Cette diminution est certainement due à la faible absorbance du HMImCl au-delà de 300 nm. La photolyse directe est donc négligeable.
- en présence de TiO₂ et de la lumière solaire simulée, l'irradiation du mélange conduit à une destruction totale du HMImCl dans la solution au bout de 20 min. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de TiO₂ sont donc à l'origine de cette activation.

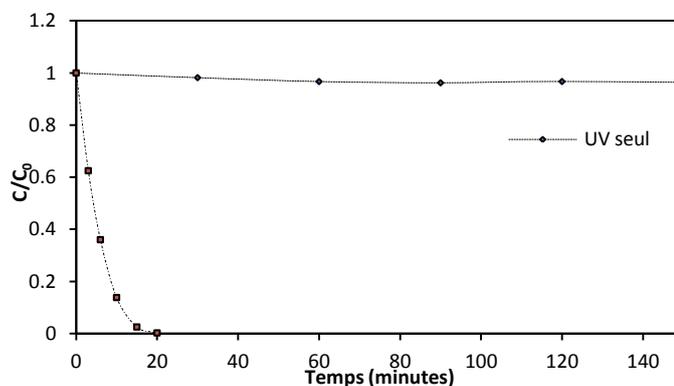


Figure IV.2: Cinétique de disparition en présence et en absence de TiO₂ d'une solution aqueuse du HMImCl [HMImCl] = $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; flux photonique = 450 W m^{-2} .

A partir de la figure IV.3, nous pouvons voir que la vitesse de disparition suit une cinétique apparente d'ordre 1. La constante apparente de vitesse k_{app} qui correspond à la pente de la droite représentant $\ln(C/C_0) = f(t)$ est de : $k_{app} = 0,223 \text{ min}^{-1}$

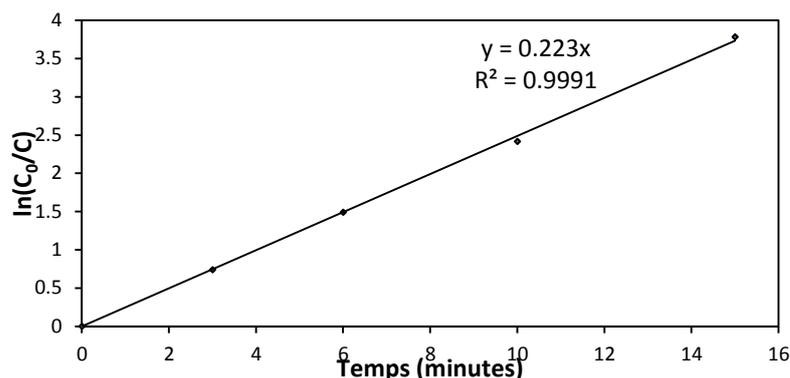


Figure IV.3 : Tracé de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation de disparition du HMImCl en présence de TiO_2 ; $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[TiO_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$.

On rappelle que:

C_0 est la concentration initiale de polluant;

C est la concentration après un temps t d'irradiation;

k_{app} est la constante de vitesse pour une cinétique de premier ordre.

Le temps de demi-vie représente le temps nécessaire à la disparition de la moitié de la quantité initiale du composé. Il est relié à la constante de vitesse par la relation suivante :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

Dans nos conditions opératoires le temps de demi-vie du HMImCl est estimé à 3,1 minutes

IV.3. Influence de quelques paramètres

IV.3.1. Influence de la masse de TiO_2 sur la vitesse de réaction

Pour optimiser la masse du photocatalyseur TiO_2 nécessaire pour l'absorption des photons émis par la lampe, la cinétique de dégradation photocatalytique du HMImCl est effectuée pour différentes masses du dioxyde de titane allant de 0,2 à 2 g L^{-1} , et ce pour une concentration en substrat de $3 \times 10^{-5} \text{ mg L}^{-1}$.

Les constantes de vitesse de la réaction photocatalytique sont directement proportionnelles à la masse du catalyseur (figure IV.4). Pour la valeur de 1 g L^{-1} de la quantité du TiO_2 , la vitesse de réaction atteint un sommet correspondant à une stabilisation de la constante de vitesse. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur. Ce phénomène, déjà observé dans de nombreuses études ([Assabbane et al., 2000](#); [Zhao et al., 2004](#);

(Zouaghi et al., 2007) est interprété par l'absorption de la lumière par le TiO_2 et la concentration retenue (1 g L^{-1}) correspond à la quantité limite (optimale) où tous les grains du TiO_2 sont photoactivés. Pour des quantités plus élevées de catalyseur, la vitesse de réaction diminue à cause de la saturation de l'absorption des photons ou par la perte de la lumière par dispersion (Zouaghi et al., 2007).

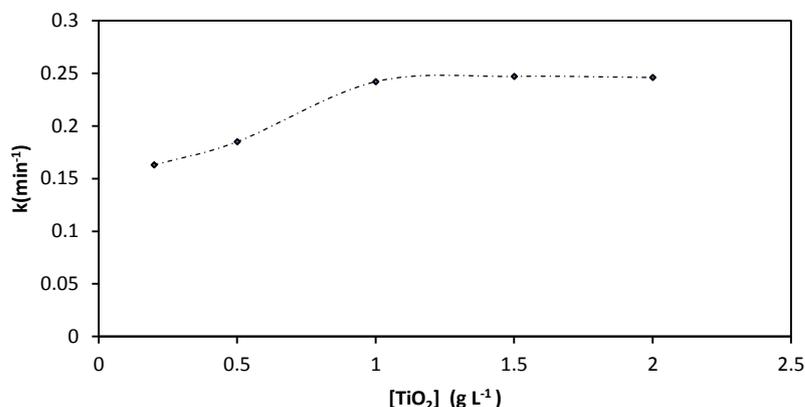


Figure IV.4: Influence de la masse du TiO_2 sur la constante de vitesse de dégradation photocatalytique. $[\text{TiO}_2]$ variant entre 0,2 et 2 g L^{-1} , $[\text{HMImCl}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

IV.3.2. Influence de la concentration initiale du HMImCl

L'étude de la cinétique de réaction photocatalytique du HMImCl en fonction de la concentration initiale a été menée en faisant varier celle-ci de 3×10^{-6} à $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. La figure IV.5 rapporte la cinétique de photodégradation du HMImCl en fonction du temps d'irradiation en présence de TiO_2 ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$) en suspension. Les courbes de cette figure montrent que plus la concentration initiale du HMImCl est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. En effet, pour une concentration en substrat de $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, la photodisparition totale est observée à 10 minutes, alors qu'avec une concentration de $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ l'élimination totale est au bout de 20 minutes d'irradiation. La dégradation du HMImCl peut être interprétée selon une loi cinétique de pseudo premier ordre.

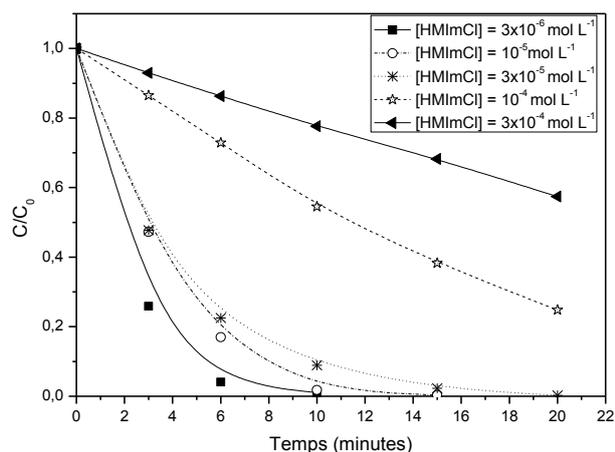


Figure IV.5: Cinétique de disparition du HMImCl à différentes concentrations initiales en présence de TiO_2 [TiO_2] = 1 g L^{-1} .

La Figure IV.6a illustre la parfaite application de cette simple loi et montre clairement l'effet de la concentration initiale sur la vitesse d'élimination du composé.

La figure IV.6b présente la variation des pseudo constantes de vitesse en fonction de la concentration initiale du HMImCl. Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation du HMImCl est plus rapide pour la concentration la plus faible. Ceci est peut être expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées ($\cdot OH$, h^+). De plus à forte concentration, la diminution de la pseudo constante de vitesse peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires (Ollis et al., 1989; Pramauro et Vencenti, 1993)

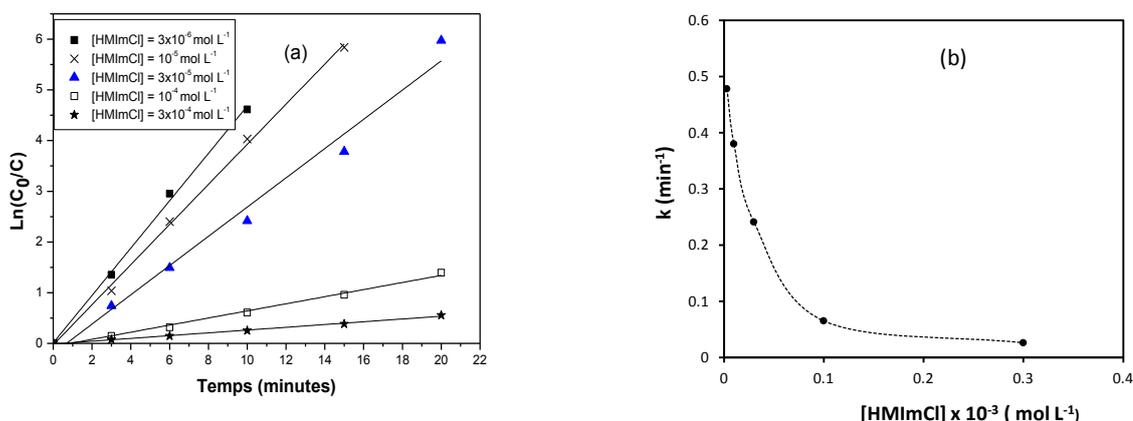


Figure IV.6: Représentation de la dégradation photocatalytique du HMImCl selon un modèle cinétique de premier ordre apparent, [TiO_2] = 1 g L^{-1} , [$HMImCl$]₀ variant entre 3×10^{-6} et $3 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique du HMImCl est représenté par la courbe de la figure IV.7. Ces résultats indiquent que la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale.

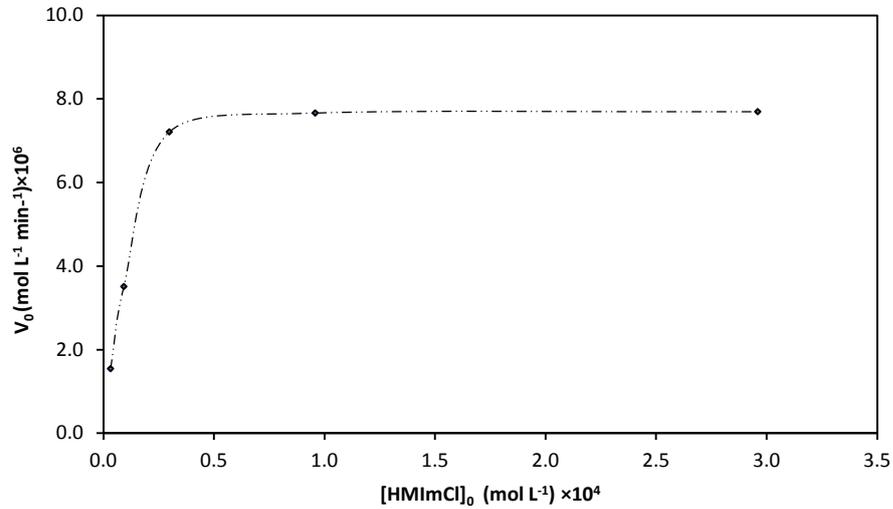


Figure IV.7 : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique du HMImCl.

Plusieurs travaux ont démontré que la dégradation photocatalytique des polluants organiques en présence de TiO₂ suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood ([Muruganandham et al., 2006; Islam et al., 2014]). Selon l'équation de Langmuir-Hinshelwood, il est possible de relier les vitesses initiales de dégradation d'un composé à la concentration initiale par :

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \quad (IV-1)$$

avec:

V₀ : Vitesse initiale de disparition du HMImCl.

k: Constante de vitesse de dégradation photocatalytique.

K_{LH}: Constante de l'équilibre d'adsorption de substrat sur le dioxyde de titane sous irradiation.

La linéarisation de l'équation IV-1 permet de déterminer graphiquement ces constantes, en considérant la droite de pente 1/k K_{LH} et d'ordonnée à l'origine 1/k (figure IV.8).

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k K_{LH} C_0} \quad (IV-2)$$

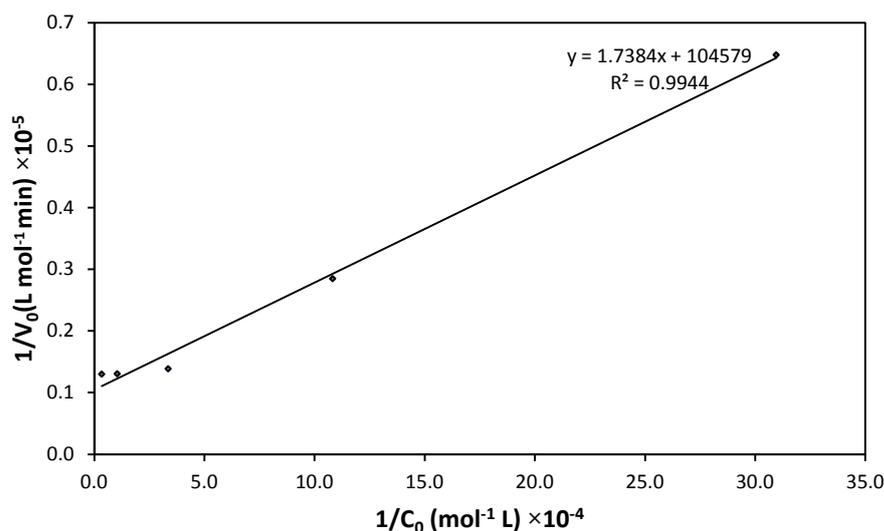


Figure IV. 8: Inverse de la vitesse initiale de dégradation du HMImCl en fonction de l'inverse de la concentration initiale du HMImCl. $[TiO_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[HMImCl]_0$ variant entre 3×10^{-6} et $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

La transformée de $1/V_0$ en fonction de $1/C_0$ montre que la réaction suit bien le modèle de L-H, largement adopté par de nombreux chercheurs (Heredia et al., 2001; Parra et al., 2002; Zouaghi et al, 2007 -30). Le tableau IV.2 rassemble la constante de réaction k et la constante d'équilibre d'adsorption K_{LH} observées pour HMImCl sous irradiation.

Tableau IV.2 : Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood pour la photodégradation du HMImCl sur TiO_2 .

K_{LH} ($\text{mol}^{-1} \text{ L}$)	k ($\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2
$6,01 \times 10^4$	$9,56 \times 10^{-6}$	0,99

IV.3.3.Effet de la nature de semi-conducteur

Afin de comparer l'efficacité de quelques semi-conducteurs de différents types de TiO_2 (Dégussa P25, PC50, PC100, PC150 et PC500), vis-à-vis la dégradation photocatalytique du HMImCl, une série d'expériences a été réalisée avec une concentration constante du HMImCl ($3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en présence de 1 g L^{-1} de chaque catalyseur.

Les cinétiques de dégradation du HMImCl par différents types de TiO_2 sont représentées sur la figure (IV.9)

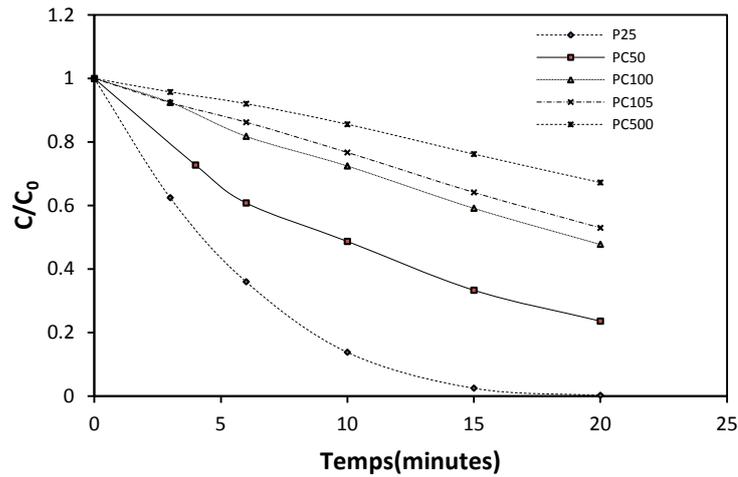


Figure IV.9: Cinétique de la photodégradation du HMImCl par différents types de TiO_2
 $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

A partir de ces courbes, nous pouvons noter que le TiO_2 P25 possède une meilleure activité photocatalytique, comme cela a d'ailleurs été rapporté par d'autres auteurs (Amine-Khodja et al., 2005 ; Gummy et al., 2006).

Cette meilleure efficacité du P25, pourrait être liée à sa composition. En effet, le TiO_2 P25 contient une proportion de 80% anatase et 20% rutile. Il est démontré que la forme anatase est plus intéressante en raison de sa plus grande activité photocatalytique, en effet, l'énergie de la bande interdite du rutile est de 3,05 eV, par contre, l'énergie de cette bande pour l'anatase est de 3,23 eV (Nguyen, 2007). Comme le montre la figure IV. 10 l'électron de la bande de conduction de l'anatase peut se déplacer sur le rutile qui a un niveau d'énergie inférieur, empêchant donc la recombinaison entre les électrons et les trous.

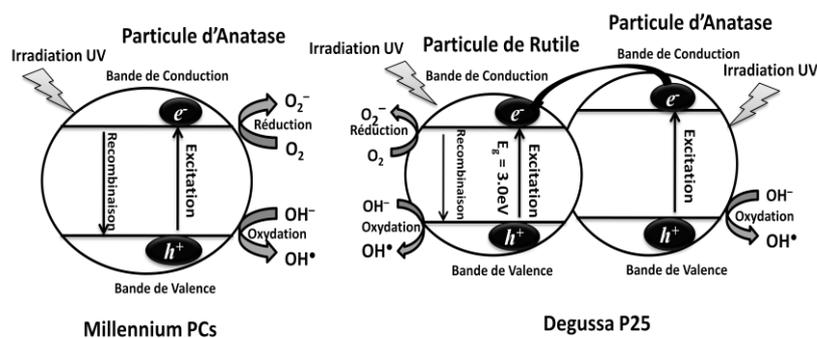


Figure IV.10: Comparaison du mécanisme de la réaction photocatalytique du catalyseur TiO_2 Degussa P-25 et $TiO_2 PC_s$ en présence de la lumière UV.

Cependant, l'activité photocatalytique de TiO₂ n'augmentait pas avec la proportion d'anatase (Litter, 1999).

Pour conclure, la surface spécifique n'est pas le seul paramètre qui influe sur l'activité photocatalytique, mais la structure et l'état de la surface ont aussi un rôle important.

IV.3.4. Influence du pH initial

Le pH est un paramètre qui conditionne les propriétés superficielles des solides et l'état où se trouve le polluant. C'est un facteur qui caractérise les eaux à traiter. Son effet sur l'activité photocatalytique est important afin d'évaluer l'efficacité de la technique dans le cas d'une eau chargée en polluant. Il est rapporté que la formation de radicaux OH est liée à l'état de la surface de TiO₂. D'une façon générale, la production de radicaux OH est très importante en milieu acide qu'en milieu alcalin selon la réaction suivante (Nakabayashi et Nosaka, 2015):

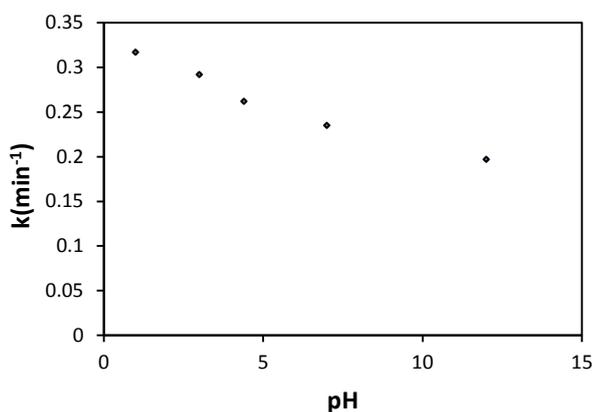
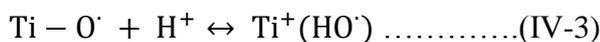


Figure IV. 11: Effet du pH sur la constante apparente de dégradation du HMImCl en présence de TiO₂-p25 ; [HMImCl]=3×10⁻⁵ mol L⁻¹; [TiO₂-P25] = 1 g L⁻¹.

Il semble d'après les résultats représentés sur la figure IV.11 que la photodégradation du HMImCl est plus importante aux pH acides. La cinétique maximale de dégradation du substrat est observée à pH = 1. L'effet du pH initial de la solution sur le processus de photodégradation est très important car il influe sur la formation de radicaux OH. En effet, en milieu acide, une forte production des radicaux hydroxyle. Cependant, la vitesse de la photodégradation diminue avec l'augmentation du pH.

IV.4. Influence des chlorures:

Dans les eaux naturelles, les ions minéraux en l'occurrence, les chlorures, dont l'origine est à la fois naturelle et anthropique, sont présents et participent à la vie aquatique. Pour évaluer

l'influence de ces anions, une solution du HMImCl a été irradiée en présence de sels de sodium dans des conditions opératoires analogues à celles établies précédemment (avec TiO_2 seul) à pH naturel et pH acide (pH=2). L'addition de ces ions à différentes concentrations, comprises entre 0 et $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ au milieu réactionnel, entraîne une diminution notable de la cinétique de disparition du HMImCl et pour une concentration élevée de Cl^- à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, nous constatons une inhibition totale de la réaction photocatalytique à pH = 2 (figure IV.12b), alors qu'à pH naturel est moins prononcée (figure IV.12a).

Ces effets peuvent s'interpréter en termes de blocage des sites actifs du catalyseur par les ions chlorures et par la compétition de réaction avec les radicaux oxydants. Pourtant, les radicaux $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ sont aussi des oxydant dont le potentiel d'oxydation, est certes, inférieur à celui des radicaux hydroxyle, rendant donc le procédé généralement moins efficace dans la dégradation du composé étudié. Les ions chlorure associent les deux effets (Rincón et Pulgarin, 2014) et réagissent selon les équations suivantes :

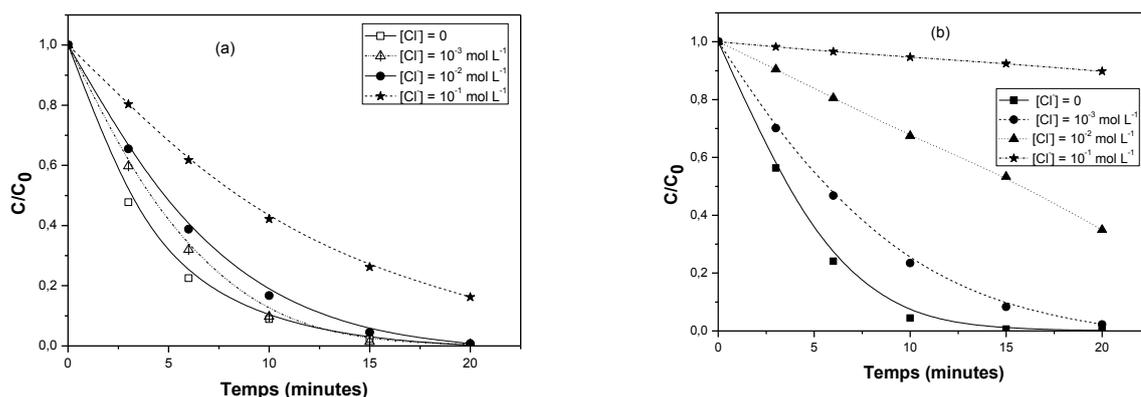


Figure IV.12: Influence de l'ajout de Cl^- sur la cinétique de phototransformation de HMImCl en présence de TiO_2 à pH naturel et à pH acide $[\text{HMImCl}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$: (a) pH naturel (b) pH=2

IV.5. Influence des accepteurs d'électron

L'étape limitante de la réaction photocatalytique est la recombinaison « électron-trou ». Cette étape est lente, qui va conduire à une perte d'énergie. L'ajout d'accepteurs d'électron permet de réduire cette recombinaison, ainsi améliore le rendement quantique (D'Oliveira., 1993; Muneer et al., 2001; San et al., 2001; Muneer et al., 2002; Murughandham et Swaminathan., 2006). En effet, la recombinaison «électron-trou» peut être réduite par l'addition d'accepteurs d'électron tels que: H₂O₂ et K₂S₂O₈. L'ajout de ces accepteurs d'électron augmente le taux de dégradation de polluants organiques par:

–réduction de la recombinaison "électron-trou", en captant l'électron de la bande de conduction selon l'équation :



–augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel selon aussi l'équation :



–production d'autre espèces oxydantes (SO₄^{•-}) dans le cas de l'utilisation des persulfates (Wardman et al., 1989).



IV.5.1. Influence du peroxyde d'hydrogène

Pour mettre en évidence le rôle des radicaux hydroxyle [•]OH dans la dégradation du substrat, nous avons réalisé des tests photocatalytiques en présence, d'eau oxygénée, considérée comme une source génératrice de ces radicaux (Borello et al., 1989).

L'influence de la concentration de H₂O₂ sur l'activité photocatalytique du TiO₂ pour la photodégradation du HMIImCl est étudiée en faisant varier la concentration initiale en H₂O₂, de 0 à 10⁻¹ mol L⁻¹, avec [HMIImCl]₀ = 3×10⁻⁵ mol L⁻¹ et [TiO₂] = 1 g L⁻¹. La figure IV.13 illustre l'évolution de la cinétique de dégradation du HMIImCl. L'addition de H₂O₂ en photocatalyse hétérogène accélère la vitesse de disparition du HMIImCl à très faible concentration en H₂O₂, qui atteint un maximum, puis elle diminue lorsque la quantité de H₂O₂ augmente.

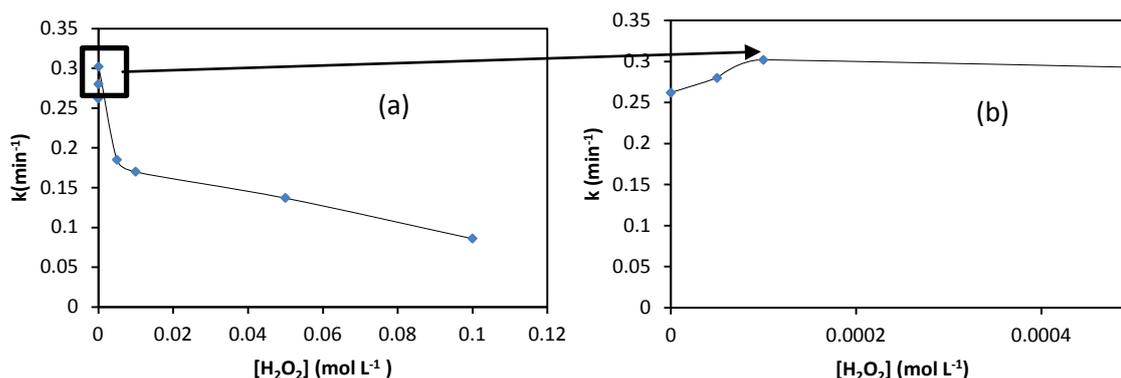


Figure IV.13 : Influence de l'ajout de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation du HMIImCl en présence TiO_2 -P25 [$HMIImCl$] = 3×10^{-5} mol L⁻¹ [TiO_2 P25] = 1 g L⁻¹. (b) est l'agrandissement de (a)

A faibles concentrations en H_2O_2 ($[H_2O_2] < 10^{-4}$ mol L⁻¹) l'accroissement de la vitesse peut être attribué à une augmentation de la concentration des radicaux $\cdot OH$ à la surface de TiO_2 selon l'équation suivante:



En revanche, lorsque la concentration en H_2O_2 dépasse 10^{-4} mol L⁻¹, cette vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 . Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent (Qourzal et al., 2007) :



A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en H_2O_2 exerce un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles $HO\cdot$ et hydroperoxydes ($HO_2\cdot$) nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

Pour conclure, que l'ajout d'un accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron, et que la concentration optimale de l'oxydant pour obtenir l'effet maximum dans le processus est de $[H_2O_2]_o = 10^{-4}$ mol L⁻¹.

IV.5.2. Influence des persulfates

D'après la figure IV.14, l'ajout de $S_2O_8^{2-}$ au milieu réactionnel accélère la dégradation photocatalytique du HMIImCl. Ces résultats confirment les propriétés accélératrices du persulfate.

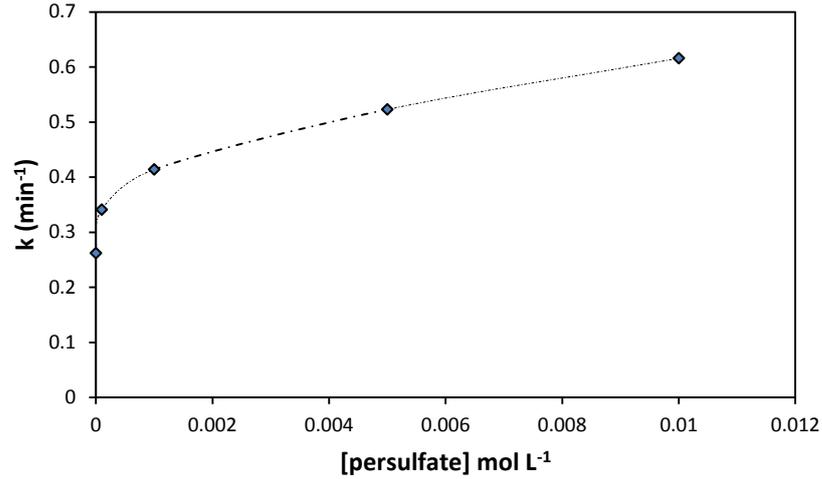
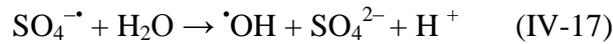
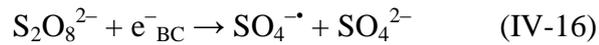


Figure IV.14 : Influence de l'ajout du $S_2O_8^{2-}$ sur la cinétique de dégradation du HMIImCl en présence de TiO_2 -P25 [$HMIImCl$] = 3×10^{-5} mol L⁻¹, [TiO_2 P25] = 1 g L⁻¹.

Ce résultat peut être dû à l'inhibition de la recombinaison «électron-trou» par l'addition des persulfates d'une part et d'autre part à la production d'autres espèces oxydantes HO^\bullet et $SO_4^{\bullet-}$:



L'anion radical sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) formé est un oxydant dont le potentiel d'oxydation ($E_0 = 2,6$ V). Ce radical prend part aux réactions possibles avec les composés organiques (Low et al., 1991; Nasr et al., 1997). Cependant, il peut réduire le processus de dégradation photocatalytique en éliminant le radical $SO_4^{\bullet-}$ selon la réaction suivante (Kositzi et al., 2004)



Conclusion

L'ensemble de ces résultats montre que :

- la cinétique de disparition du HMIImCl est correctement décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.
- la vitesse de disparition augmente avec la dose de TiO_2 dans le milieu, mais le surdosage n'est pas nécessaire pour l'amélioration du procédé car l'activité du photocatalyseur est limitée par son absorbance photonique et l'agrégation de ces particules.

- L'acidification du milieu réactionnel accélère considérablement la disparition du HMImCl alors que son alcalinisation la ralentit.
- La présence des anions Cl^- à pH naturel conduit à une inhibition partielle de la dégradation du HMImCl. Alors qu'en milieu acide les chlorures inhibent totalement la réaction photocatalytique.
- L'addition de H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ améliore les performances de dégradation du procédé UV/ TiO_2 . L'excès de H_2O_2 crée un effet d'autoinhibition qui annule l'effet accélérateur.
- Le photocatalyseur TiO_2 Dégussa P25 possède une meilleure activité photocatalytique pour la dégradation du HMImCl comparée aux différents catalyseurs TiO_2 PC_s .
- L'ensemble de ces résultats, montre que la photocatalyse hétérogène est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux, en particulier le HMImCl.

IV.6. Etude du mélange HMImCl/acide benzoïque

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à une autre application de la photocatalyse hétérogène : la dégradation sélective d'un polluant. Ce phénomène n'a été que peu étudié. Shimizu et al. ont étudié l'oxydation sélective d'hydrocarbures liquides (benzène et cyclohexane) par du dioxyde de titane supporté sur de l'argile. Ainsi, ils ont montré que le solvant et la nature de l'argile jouent un rôle important sur le mécanisme d'oxydation par le TiO_2 : l'espèce oxydée formée varie suivant la quantité d'eau ajoutée à l'acétonitrile (solvant) et suivant le support en argile de départ.

Ghosh et al. ont publié un article sur la dégradation sélective d'un polluant dans un mélange binaire (benzène et 2-méthyl-1,4-naphthoquinone) par photocatalyse hétérogène. Ils utilisent des molécules organiques (β -cyclodextrine thiolaté), adsorbées à la surface du TiO_2 supporté sur de l'or, pour diffuser d'autres molécules (polluants) vers la surface oxydante du catalyseur. Leurs résultats sont encourageants car ils obtiennent une dégradation sélective du 2-méthyl-1,4-naphthoquinone. La sélectivité est calculée par le rapport du pourcentage de 2-méthyl-1,4-naphthoquinone dégradé sur le pourcentage de benzène dégradé. Le rapport obtenu est égal à 4 dans leurs conditions expérimentales. Ils concluent par la difficulté à mettre en œuvre leur procédé pour l'utilisation de catalyseurs en suspension.

Dans notre travail, nous avons étudié la dégradation du mélange d'acide benzoïque (AB) et de HMImCl. Ces deux polluants ont des interactions différentes avec la surface du TiO₂. Pour résumer :

- l'acide benzoïque s'adsorbe à la surface du TiO₂, le HMImCl ne s'adsorbe pas ;
- la cinétique de dégradation de l'acide benzoïque est influencée par le pH de la solution, alors que celle du HMImCl est peu influencée
- les deux composés sont des polluants récalcitrants, c'est-à-dire qu'ils subissent très peu l'influence de la photolyse directe.

Cette expérience a simplement été réalisée en mélangeant $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de HMImCl, $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ d'acide benzoïque en présence d'une suspension de TiO₂ 1 g L^{-1} à différent pH. La solution est agitée et irradiée dans la chambre solaire à l'aide d'une lampe au Xénon.

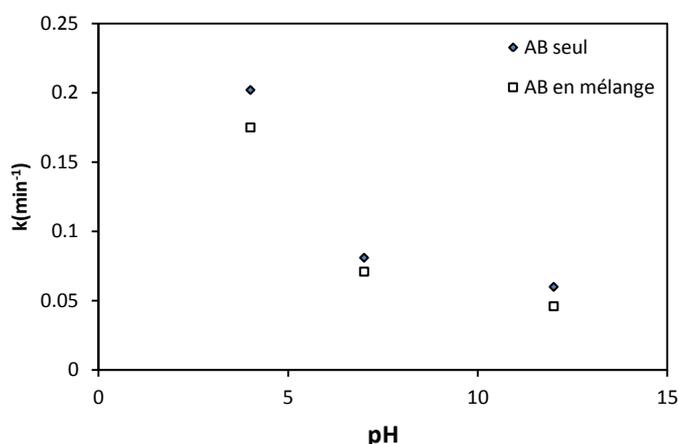


Figure IV. 15: Effet du pH sur la constante apparente de dégradation photocatalytique de l'acide benzoïque seul et en mélange, $[AB] = 7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[TiO_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$

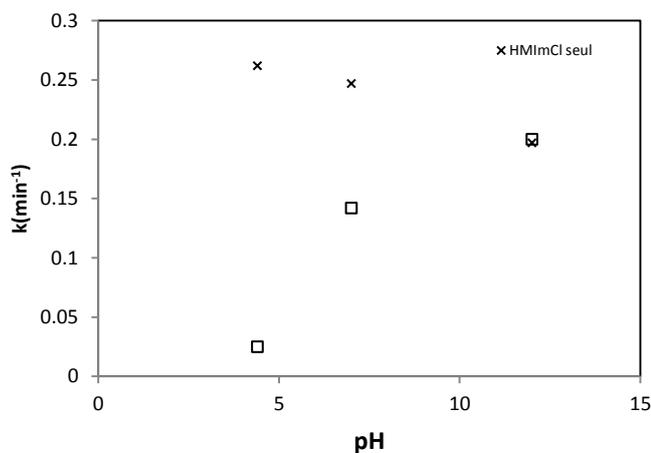


Figure IV. 16: Effet du pH sur la constante apparente de dégradation du HMImCl seul et en mélange, $[HMImCl] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[AB] = 7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[TiO_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$

D'après la figure IV.15 nous pouvons remarquer que la cinétique de la photodégradation de l'acide benzoïque est très sensible au pH. En milieu acide la cinétique de photodégradation de l'acide benzoïque est plus rapide qu'en milieu basique. Ceci s'explique par le fait que l'acide benzoïque s'adsorbe plus facilement à la surface du TiO₂ en milieu acide. En milieu basique, l'adsorption est diminuée par les interactions répulsives entre la surface négative du TiO₂ et la charge négative de l'acide benzoïque ($pK_a = 4,2$).

Nous pouvons noter également qu'une augmentation du pH entraîne une diminution de la cinétique de dégradation de l'acide benzoïque en mélange avec le HMImCl. L'influence du pH est identique pour l'acide seul en solution et l'acide en mélange avec HMImCl. Ainsi, nous pouvons voir que la cinétique de dégradation de l'acide est peu influencée par la présence du HMImCl.

Par contre, pour le HMImCl la situation est différente figure IV.16. On s'aperçoit qu'à pH = 4,4, on dégrade quasiment autant d'acide que de HMImCl. Lorsque les polluants sont en mélange, on constate que la constante de vitesse de la dégradation de HMImCl est 10 fois plus faible que lorsque le polluant est seul en solution. De plus, la constante de vitesse de la dégradation d'acide benzoïque dans ces conditions reste presque la même. La première remarque que l'on peut faire est que seulement l'acide benzoïque influence la décomposition de HMImCl.

Pour un pH égal à 7, la constante de vitesse de la dégradation de HMImCl en mélange est 2 fois plus faible à celle de HMImCl seul en solution.

A pH = 12 les deux polluants ne subissent aucune influence de pH.

Conclusion

Nous avons tenté de montrer dans cette partie que la photocatalyse hétérogène peut être une méthode d'élimination sélective de certains polluants organiques dans l'eau. Cette démarche nous place un peu à contre-courant de la philosophie actuelle qui considère la photocatalyse comme une méthode d'élimination globale de la majorité des polluants organiques récalcitrants. Cette non-sélectivité est d'ailleurs un des principaux avantages de cette technique prometteuse pour la dépollution.

Pour résumer l'étude que nous avons faite sur le mélange HMImCl/AB, on peut noter que
-seulement l'acide benzoïque perturbe la dégradation de HMImCl.

-la cinétique de dégradation du HMImCl diminue si on diminue le pH ;

-à pH 4,4 : on a une bonne sélectivité puisque la constante de vitesse de la dégradation de HMImCl est 10 fois plus faible

-à pH = 7 : la sélectivité est diminuée de 5 fois.

Références bibliographiques

Amine-Khodja A., Boulkamh A., Richard C., Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO₂, *Applied Catalysis B : Environmental*, (2005) 59,147-154.

Assabbane A., Ait-Ichou Y., Tahiri H., Guillard C., Herrmann J-M., Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania.: Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1,2,4-benzene tricarboxylic acid), *Applied Catalysis B , Environmental*, (2000) 24, 71-87

Azizi S., Photooxydation de l'isoproturon 3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée par des espèces réactives intervenant en photocatalyse en solution aqueuse, Thèse doctorat en science en chimie. Université Mentouri- Constantine, (2009).

Borello R., Minero C., Pramauro E., Pelizzetti E., Serpone N., Hidaka H., Photocatalytic degradation of DDT mediated in aqueous semiconductor slurries by simulated sunlight, *Environ. Toxicol. Chem.*, (1989) 8, 997-1002.

Brina R et De Battisti A., Determination of the specific surface area of solids by means of adsorption data, *J. Chem. Educ.*, (1987) 64, 175-176.

Chenini H., Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique «orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse doctorat en science en chimie, Université Mentouri- Constantine, (2012).

D'oliveira J., Minero C., Pelizzetti E., Pichat P.,” Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of the Cl atoms and identification of the intermediates”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, (1993) 72, 261-1993.

Ghosh-Mukerji S., Haick H.,Schvartzman M.,Paz Y.,Selective photocatalysis by means ofmolecular recognition, *Journal of American Chemistry Society*, (2001) 123, 10776-10777.

Gumy D., Rincon A. G., Hajdu R., Pulgarin C., Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study, *Solar Energy*, (2006) 80, 1376-1381

Heredia J.D., Torregrosa J., Dominguez J. R., Peres J.A.,Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation: Comparison and modelling of reaction kinetic. *J. Hazard. Mater.*, (2001)83, 255-264.

Islam S., Bormon S. K., Nadim M., Hosain K., Habib A., Akhter T. S., Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol (PNP) in Aqueous Suspension of TiO₂, *American Journal of Analytical Chemistry*, (2014) 5,483-489

Kositzi M., Antoniadis A., Poulis I., Kiridis I., Malato S., Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents, *Sol. Energy* , (2004) 77, 591-600.

Low G.K.C., McEvoy S.R., Matthews R.W., Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms, *Environ. Sci. Technol.*, (1991) 25, 460-467.

Marta I. Litter , Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems , *Applied Catalysis B: Environmental*, (1999) 23, 89-114.

Muneer M., Singh H. K., Bahnemann D., Semiconductor-mediated photocatalysed degradation of two selected priority organic pollutants, benzidine and 1, 2-diphenylhydrazine, in aqueous suspension, *Chemosphere*, (2002) 49, 193-203

Muneer M., Theurich J., Bahnemann D., Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 1,2-diethyl phthalate, *J Photochem Photobiol. A : Chem.*, (2001) 143, 213-219.

Muruganandham M., Swaminathan M., *Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes—a comparative study*, *J. Separation and Purification Technology*, (2006) 48,297–303.

Nakabayashi Y. and Nosaka Y., The pH dependence of ·OH radical formation in photo-electrochemical water oxidation with rutile TiO₂ single crystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2015) 45, 30570-30576.

Nasr C., Vinodgopal K., Kotchandani S., Chattopadhyay A. k., Kamat P. K. Photocatalytic reduction of azo dyes Naphthol Blue Black and Disperse Blue 79, *Chem .Intermed.*, (1997) 23, 219-231.

Nguyen Q T., *Dégradation photocatalytique du diclofenac et du sulcotrione en solution aqueuse* Thèse, Université de Poitiers, (2007).

Ollis D. F., Pelizzetti E., Serpone N., Heterogeneous photocatalysis in the environment : Application to water purification in photocatalysis: fundamentals and application, Edi N. Serpone and E. Pelizzetti. *Wiley interscience, New York*, (1989) 603- 637.

Parra, S., Olivero, J., Pulgarin, C., Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension, *Appl. Catal., B*, (2002) 36, 75-85.

Pramauro E., Vincenti M., Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO₂ dispersions, *Environ. Sci. Technol.*, (1993) 1790-1795.

Qourzal, S., Barka, N., Tamimi, M., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO₂ photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathway, *Appl. Catal., A*, (2008) 334, 386-393.

Rincón A. G., Pulgarin C., Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E.Coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂ implications in solar water disinfection, *Appl. Catal. B: Environ.*, (2004) 51, 283-302.

San N., Hatipoglu A., Kocturk G., Çınar Z., Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO₂ suspensions, *J. Photochem Photobiol A: Chem.*, (2001) 139, 225-232

Shimizu K.I., Kaneko T., Fujishima T., Kodama T., Yoshida H., Kitayama Y., Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO₂ pillared clays, *Applied Catalysis A : General*, (2002) 225, 185-191.

Wardman P., Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, (1989) 18, 1637-1755

Zhao H., Xu S., Zhong J., Bao X., Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems, *Catal. Today* , (2004) 93, 857-861.

Zouaghi R., Etude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phénylurées (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons, Thèse doctorat en chimie, Université Mentouri- Constantine, (2006).

Zouaghi R., Zertal A., David B., Guittonneau S., Photocatalytic degradation of Monlinuron and Linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation, *revue des sciences de l'eau*, (2007) 20, 163-172

***CONCLUSION
GÉNÉRALE***

CONCLUSION GENERALE

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancés sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par des liquides ioniques. Ces procédés ont été appliqués à la dégradation, en milieu aqueux, d'un liquide ionique de la famille imidazolium, en l'occurrence le chlorure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium (HMImCl). Cette dégradation de substrat est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter et par le radical sulfate formé par photolyse de solutions aqueuses en présence d'ions persulfate. Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de ce liquide ionique et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation.

La photolyse directe du HMImCl a montré que l'oxygène intervient principalement pour donner le O_2^- , celui-ci pourra ensuite réagir avec l'eau pour former le peroxyde d'hydrogène susceptible de se photolyser et conduire à la formation de radicaux HO^\bullet . Par contre, l'oxygène singulet ne participe pas à la réaction d'oxydation.

Le couplage H_2O_2/UV permet d'oxyder le HMImCl avec une dose optimale en oxydant pour obtenir une dégradation maximale du liquide ionique ($[H_2O_2] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Au delà de cette valeur on n'observe aucune amélioration de la vitesse de réaction en raison de l'ampleur prise par les réactions d'autoinhibition. La photolyse UV_{254nm} du persulfate permet la production du radical sulfate. Les expériences réalisées en présence du HMImCl ont montré que le procédé persulfate/UV a des capacités quasi similaires à celles du procédé de photolyse du peroxyde d'hydrogène pour la dégradation du HMImCl pour des concentrations initiales identiques en oxydant ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Par contre, Pour une concentration en réactif égale à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, la vitesse d'élimination du HMImCl dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$ est nettement plus efficace que dans le système systèmes H_2O_2/UV .

Les constantes de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle déterminées pour les deux liquides ioniques étudiés, transcrivent la forte réactivité et la rapidité de réaction des radicaux hydroxyles sur les liquides ioniques. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur des constantes de vitesse de l'hydroxylation des composés aromatiques avec les radicaux hydroxyles. La constante de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle sur HMImCl est la même quelque soit la concentration utilisées de HMImCl

La photocatalyse s'est avérée également un procédé efficace d'élimination de ce liquide ionique. Cette dégradation photocatalytique est influencée par différents facteurs tels que : la concentration initiale du LI, le type et la masse du catalyseur, le pH du milieu, l'ajout des accepteurs d'électrons et la présence des anions inorganiques. La dégradation du HMIImCl est bien expliquée par le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood et les constantes du modèle, k et K_{LH} ont été déterminées pour nos conditions opératoires. La concentration optimale se situe à 1 g de TiO_2 par litre de solution. Concernant la nature de catalyseur, le TiO_2 -P25 en poudre présente une meilleure photoréactivité. Les valeurs de pH élevées diminuent la vitesse de dégradation du HMIImCl. L'addition de H_2O_2 et $S_2O_8^{2-}$ améliore les performances de dépollution de la technique photocatalytique. Cependant, l'excès de H_2O_2 crée un effet d'autoinhibition qui annule l'effet accélérateur. Par ailleurs, La présence des anions Cl^- conduit à une inhibition totale, en milieu acide, de la dégradation du HMIImCl.

Quant à l'élimination sélective, le HMIImCl en mélange, nous pouvons noter que seulement l'acide benzoïque perturbe la dégradation de HMIImCl. A pH= 4,4 : on a une bonne sélectivité puisque la constante de vitesse de la dégradation de HMIImCl est 10 fois plus faible que lorsque le polluant est seul en solution.

Pour les perspectives, des études complémentaires seront axées sur l'identification approfondie des sous-produits de dégradation obtenues, en comparant l'évolution de leur nature et de leur concentration en fonction de l'influence de certains paramètres.

Résumé

L'élimination d'un liquide ionique, le chlorure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium (HMImCl), en solution aqueuse a été accomplie par différents procédés d'oxydation avancée.

La photolyse directe du HMImCl par la lumière à 254 nm, a montré que l'oxygène intervient principalement pour donner le $O_2^{\cdot-}$, celui-ci pourra ensuite réagir avec l'eau pour former le peroxyde d'hydrogène susceptible de se photolyser et conduire à la formation de radicaux HO^{\cdot} . Par contre, l'oxygène singulet ne participe pas à la réaction d'oxydation.

Le couplage H_2O_2/UV augmente considérablement la vitesse de dégradation du HMImCl, l'efficacité est renforcée par l'élévation de la dose de H_2O_2 jusqu'à une limite imposée par les réactions d'auto-inhibition. L'alcalinisation poussée accélère la disparition, alors que les anions chlorure, en milieu acide, l'inhibent totalement. Des résultats comparables ont été obtenus avec le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$, notamment une vitesse qui croît avec la dose de l'oxydant jusqu'à une valeur limite.

Les constantes de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle déterminées pour les deux liquides ioniques étudiés, transcrivent la forte réactivité et la rapidité de réaction des radicaux hydroxyles sur les liquides ioniques. La constante de vitesse de réaction des radicaux hydroxyle sur HMImCl est la même quelque soit la concentration utilisées de HMImCl

La photocatalyse hétérogène sur TiO_2 s'est avérée efficace pour dégrader le HMImCl. Le procédé est amélioré par addition des doses jusqu'à un optimum en H_2O_2 ou $S_2O_8^{2-}$ mais inhibé par les anions chlorure en milieu acide. Le processus est adéquatement décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

La photocatalyse hétérogène sélective du HMImCl en présence de l'acide benzoïque, a montré que ce dernier perturbe l'élimination du liquide ionique. Une bonne sélectivité est obtenue en milieu acide, où seulement l'acide benzoïque qui s'est dégradé.

Mots clés : Photodégradation, Liquide ionique, Procédé d'Oxydation Avancée, H_2O_2/UV , $S_2O_8^{2-}/UV$, TiO_2/UV .

Abstract

1-hexyl-3-methylimidazolium chloride (HMImCl) removal from aqueous solution has been achieved by different advanced oxidation processes (AOPs).

HMImCl direct photolysis at 254 nm showed that oxygen mainly intervenes to give O_2^- , it can then react with water to form hydrogen peroxide, capable to photolyze and lead to the formation of radicals HO^\bullet . On the other hand, singlet oxygen does not participate in the oxidation reaction.

HMImCl degradation rate is appreciably increased by combining the strong oxidant H_2O_2 with UV light. The H_2O_2 /UV process efficiency is enhanced by increasing H_2O_2 concentration up to a limit value imposed by self-quenching reactions. High alkalinity favors the disappearance while current inorganic anions chlorides, in acidic medium, inhibit it. Very similar results are obtained with $S_2O_8^{2-}$ /UV process with, in particular, a rate that increases up to a limiting value of the oxidant concentration.

The reaction rate constants of the hydroxyl radicals determined for the two ionic liquids studied, transcribe the high reactivity and the speed of reaction of hydroxyl radicals on ionic liquid. The reaction rate constant of hydroxyl radicals on HMImCl is the same whatever the concentration of HMImCl

Heterogeneous photocatalysis on TiO_2 proved to be efficient to degrade HMImCl. The process is further improved by H_2O_2 or $S_2O_8^{2-}$ addition up to an optimum but inhibited by anion chloride in acidic medium. The process is adequately described by the Langmuir-Hinshelwood kinetic model.

Selective heterogeneous photocatalysis of HMImCl in presence of benzoic acid has demonstrated that benzoic acid affect HMImCl's degradation. A good selectivity was obtained in acidic medium, where only benzoic acid has been degraded.

Key words: Photodegradation, Ionic liquid, Advanced Oxidation Processes, H_2O_2 /UV, $S_2O_8^{2-}$ /UV, TiO_2 /UV.

ملخص:

لقد تم هدم كلورير هكسيل مثيل اميدازليوم بواسطة عدة طرق للاكسدة المتقدمة .

التحليل الضوئي لهذا المركب بواسطة ضوء اصطناعي أثبت أن الاكسجين له دور اساسي في عملية الهدم من خلال تكوين $O_2^{\cdot-}$ الذي يتفاعل مع الماء مكونا H_2O_2 والذي يتفكك بفعل الضوء معطيا HO^{\cdot} ، بينما الأوكسجين الأحادي ليس له أي تأثير.

التزاوج (H_2O_2/UV) يزيد في سرعة تحول السائل الأيوني بشكل معتبر، و تزيد فعالية هذه الطريقة بزيادة تركيز H_2O_2 إلى غاية قيمة حدية. عند التركيز المخفف للمؤكسد، قاعدية الوسط تسرع في إختفاء المركب المدروس. في حين الأيون اللاعضوي الموجود بوفرة عالية في المياه الطبيعية، الكلورير، يثبط هذه الطريقة و خاصة في الوسط الحمضي. نتائج مماثلة تم الحصول عليها بواسطة طريقة $S_2O_8^{2-}/UV$ ، خاصة بزيادة كمية المؤكسد.

ثابت سرعة جذر الهيدروكسيل مع السائل الأيوني المحددة في هذه الدراسة، تبين مدى فعالية و سرعة تفاعل جذور الهيدروكسيل على المركب المدروس. نفس قيمة ثابت سرعة تفاعل جذر الهيدروكسيل مع المركب مهما غيرنا في تركيزه.

بالنسبة للتحفيز اللامتجانس (TiO_2/UV) ، بدى فعالا لإزالة السائل الأيوني، و يمكن تحسين مردودية هذه الطريقة بإضافة كميات من H_2O_2 أو $S_2O_8^{2-}$ الى غاية قيم حدية، و تثبيطه الكلي في وجود أيون الكلورير في الوسط الحمضي. تخضع هذه الطريقة لنموذج L-H .

التحفيز اللامتجانس النوعي ل HMIImCl في وجود حمض البنزويك أظهر أن هذا الأخير يعطل القضاء على السائل الأيوني، وقد تم الحصول على انتقائية جيدة في الوسط الحمضي حيث تم هدم حمض البنزويك فقط على حساب HMIImCl.

الكلمات المفاتيحة: الهدم الضوئي، السائل الأيوني، طرق الأكسدة، H_2O_2/UV ، $S_2O_8^{2-}/UV$ ، TiO_2/UV .