

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

PRESENTE EN VU DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MAGISTER EN CHIMIE

PHOTODEGRADATION DIRECTE ET INDUITE DE MICRO-POLLUANTS ORGANIQUES (CAS D'UN COLORANT AZOÏQUE)

OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE, PHYSIQUE ET ENVIRONNEMENT

PAR

TAFER Radia

Devant Le Jury :

Président	Mr H. MERAZIG	Professeur	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur	Mr A. BOULKAMH	Maître de Conférences	Université Mentouri-Constantine
Examineur	Mr K. DJEBBAR	Maître de Conférences	Université Mentouri-Constantine
Examineur	Mr A. ZERTAL	Maître de Conférences	Université Mentouri-Constantine

Soutenance prévue : 11 Février 2007

REMERCIEMENTS

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri de Constantine.

Je voudrais en premier lieu remercier Monsieur T. Sehili, Professeur à l'Université de Constantine et directeur du LSTE pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je veux lui dire qu'elle a été ma joie d'y être membre.

Que Monsieur A. Boulkamh, Maître de Conférences à l'Université de Constantine et directeur de mon mémoire accepte l'expression de ma respectueuse reconnaissance d'avoir accepté de diriger ce travail. Qu'il soit assuré de mon entière gratitude pour son aide précieuse et sa disponibilité et qu'il trouve ici mon estime pour sa grande personne ainsi que mon profond respect.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur H. Merazig, Professeur à l'Université de Constantine en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur K. Djebbar et Monsieur A. Zertal, Maîtres de Conférences à l'Université de Constantine pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

Merci du fond du cœur aux membres de LSTE ainsi que mes amies S. Belaidi, W. Seraghni, N. Bouziane, S. Aliouche pour leur amitié, gentillesse et soutien moral.

INTRODUCTION	1
I- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1- Rayonnement UV et principes de la photochimie	3
I.1.1- Loi de Beer-Lambert.....	3
I.1.2- <i>Transformation photophysique et photochimique</i>	4
I.1.3- Rendement quantique.....	5
I.1.4- Détermination du flux photonique (actinométrie).....	6
<i>Actinométrie au ferrioxalate de potassium</i>	7
I.1.5- Désinfection des eaux par rayonnement UV.....	8
I.2- Traitement des eaux	9
I.2.1- Traitement primaire.....	9
I.2.2- Traitement secondaire.....	9
<i>I.2.2.1- Méthodes physico-chimiques</i>	10
<i>a) Filtration sur membrane</i>	10
<i>b) Adsorption (sur charbon actif)</i>	10
<i>c) Coagulation –floculation</i>	11
<i>d) Oxydation chimique</i>	11
<i>I.2.2.2- Méthodes biologiques</i>	11
<i>a) Traitement aérobie</i>	12
<i>b) Traitement anaérobie</i>	12
I.2.3- Traitement tertiaire.....	12
I.3- Les colorants	13
I.3.1- Généralités.....	13
I.3.2- Classification des colorants.....	15
<i>I.3.2.1- Classification chimique</i>	15
<i>a) Colorants azoïques</i>	15
<i>b) Colorants anthraquinoniques</i>	15
<i>c) Colorants de triphénylméthane</i>	16
<i>d) Colorants indigoïdes</i>	16
<i>e) Colorants phtalocyanines</i>	17
<i>f) Colorants au soufre</i>	17
<i>I.3.2.2- Classification tinctoriale</i>	17

a) Colorants acides ou anioniques	17
b) Colorants basiques ou cationiques	18
c) Colorants de cuve	18
d) Colorants à complexe métallique	18
e) Colorants réactifs	18
f) Colorants développés ou azoïques insolubles	19
I.3.3- Toxicité et impact sur l'environnement	19
I.3.3.1- Toxicité	19
I.3.3.2- Danger environnemental	20
I.4- Elimination des colorants	21
I.4.1- Procédés classiques	21
I.4.2- Photolyse directe	23
I.5- Procédés d'oxydation avancée: Principe et application à l'élimination des colorants	24
I.5.1- principe général	24
I.5.2- réactivité des radicaux hydroxyle	25
I.5.3- Mode d'action des radicaux hydroxyle	26
I.5.3.1- Arrachement d'un atome d'hydrogène	27
I.5.3.2- Addition sur une double liaison	27
I.5.3.3- Transfert d'électrons	27
I.5.4- Production des radicaux HO• « Procédé d'oxydation avancée »	28
I.5.4.1- Couplage H ₂ O ₂ / UV	28
a) Etude cinétique de la photolyse de H ₂ O ₂	29
b) Dégradation des colorants par le procédé H ₂ O ₂ /UV	31
I.5.4.2- Procédé de Fenton	32
a) Spéciation de Fe (II)	33
b) Mécanisme de décomposition de H ₂ O ₂ par Fe ²⁺ en solution	33
I.5.4.3- Procédé de Photo-fenton	34
Elimination des colorants par les procédés de fenton et de photo-fenton	36
I.5.4.4- Photocatalyse hétérogène	37
a) Introduction	37
b) Principe de la photocatalyse	38
c) Mécanisme réactionnel	39

<i>d) Influence des paramètres opératoires</i>	41
<i>e) Elimination des colorants par photocatalyse sur TiO₂</i>	43
<i>I.5.4.5- Couplage S₂O₈²⁻ / UV</i>	45
I.6- Travaux antérieurs sur l'élimination du NET	48
II- TECHNIQUES EXPERIMENTALES	51
II.1- Produits utilisés	51
II.2- Préparation des solutions	51
II.3- Dispositifs d'irradiation	52
II.3.1- Irradiation à 253,7 nm.....	52
II.3.2- Irradiation polychromatique entre 300 et 450 nm.....	53
II.3.3- Irradiation à 365 nm.....	54
II.4- Techniques analytiques	55
II.4.1- Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	55
II.4.2- <i>Actinométrie chimique</i>	55
<i>II.4.2.1- Photolyse de l'actinomètre</i>	55
<i>II.4.2.2- Calcul du flux photonique incident</i>	56
III- RESULTATS ET DISCUSSION	57
III.1- Photolyse directe	57
III.1.1- Spectre d'absorption UV-Visible	57
III.1.2- Mise en évidence de la transformation du NET.....	58
III.1.3- Cinétique de transformation du NET.....	58
III.1.4- Evolution du pH en cours de l'irradiation.....	59
III.1.5- Effet de la concentration initiale du NET.....	60
III.1.6- Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	62
III.1.7- Influence de l'intensité lumineuse.....	63
III.1.8- Influence du pH.....	64
III.1.9- Conclusion.....	65
III.2- Phototransformation par couplage H₂O₂ / UV (254 nm)	66
III.2.1- Introduction	66

III.2.2- Oxydation du NET par H ₂ O ₂ à l'obscurité.....	66
III.2.3- Oxydation du NET par couplage H ₂ O ₂ / UV.....	67
III.2.4- Mise en évidence du rôle des radicaux HO•.....	68
III.2.5- Dose optimale de H ₂ O ₂	69
III.2.6- Contribution relative de la photolyse directe et de la phototransformation induite par H ₂ O ₂	70
III.2.7- Influence de la concentration initiale du NET.....	71
III.2.8- Influence des anions inorganiques répandus dans l'eau.....	73
III.2.9- Influence du pH.....	75
III.2.10 Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	76
III.2.11- Conclusion.....	77
III.3- Procédé S₂O₈²⁻ / UV (254 nm).....	79
III.3.1- Oxydation et photo-oxydation du NET.....	79
III.3.2- Comparaison des deux procédés H ₂ O ₂ / UV et S ₂ O ₈ ²⁻ / UV	81
III.3.3- Conclusion.....	82
III.4- Procédé de Fenton.....	83
III.4.1- Procédé de Fenton à pH = 9.....	83
<i>III.4.1.1- Formation du complexe NET-Fe²⁺</i>	83
<i>III.4.1.2- Stabilité du complexe NET-Fe²⁺</i>	84
<i>III.4.1.3 Transformation du NET par le réactif de Fenton (Fe²⁺ / H₂O₂).....</i>	85
III.4.2- Procédé de Fenton à pH = 2.....	85
<i>III.4.2.1- Influence de la concentration initiale de Fe²⁺</i>	86
<i>III.4.2.2- Concentration optimale de Fe²⁺</i>	87
<i>III.4.2.3- Influence de la concentration initiale de H₂O₂</i>	88
<i>III.4.2.4- Influence de la concentration initiale du NET</i>	90
III-4-3 Conclusion.....	91
III.5- Procédé de photo-Fenton.....	92
III.5.1- Introduction.....	92
III.5.2- Influence des concentrations initiales de Fe ²⁺ , H ₂ O ₂ , NET.....	92
III.5.3- Comparaison des efficacités des procédés de Fenton et de photo-Fenton..	95
III.5.4- Conclusion.....	96
III.6- Photocatalyse.....	97
III.6.1- Introduction.....	97
III.6.2- Equilibre d'adsorption.....	97

III.6.3- Dose optimale de TiO ₂	98
III.6.4- <i>Cinétique de dégradation photocatalytique du NET</i>	99
III.6.5- Influence de la concentration initiale du NET.....	100
<i>Modélisation de la cinétique de photocatalyse</i>	101
III.6.6- Influence de l'ajout de H ₂ O ₂	102
III.6.7- Influence des anions inorganiques.....	103
III.6.8- contribution relative HO• / h ⁺	105
III.6.9- Conclusion.....	107
III.7- Comparaison de l'efficacite des differents procédés étudiés	108
CONCLUSION GENERALE	110
PERSPECTIVES	112
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	114
ANNEXE	
RESUMES	

Les colorants constituent l'une des plus grandes classes de composés organiques à risque pour l'environnement. 700.000 tonnes sont produites annuellement et plus de 100.000 différents types de colorants sont actuellement disponibles sur le marché mondial [Nigam *et al.*, 2001]. Les colorants azoïques, très largement utilisés dans la teinture des textiles, constituent la moitié de cette masse [Bauer *et al.*, 2001]. Environ 1 à 20 % de la production mondiale se perd durant le processus de teinture des textiles et sera entraînée dans les effluents [Weber *et al.*, 1993 ; Răfols *et al.*, 1997 ; Houas *et al.*, 2001]. Ces derniers seront caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et biotoxicité accrue à l'égard des bactéries [Arslan, 2001, Walker et Weatherley, 2001]. Leur évacuation directe dans l'environnement constitue une source importante de pollution, pouvant conduire à l'eutrophisation, la perturbation de la vie aquatique et l'accumulation de substances toxiques résultant de la transformation chimique ou biochimique des colorants.

Comme les standards internationaux de protection de l'environnement deviennent de plus en plus stricts (ISO 14001, oct. 1996), la décoloration des effluents colorés a reçu ces dernières années une attention croissante. Les colorants peuvent être éliminés avec une efficacité plus ou moins importante par des procédés physiques de traitement tel que l'adsorption sur charbon actif, la filtration, la floculation par des agents chimiques etc. [Meshko *et al.*, 2001; Galindo *et al.*, 2001]. Ces procédés sont cependant non-destructifs. Ils se limitent à un transfert des polluants organiques de la phase aqueuse à la phase solide. Les boues ainsi générées créent une pollution secondaire importante, nécessitant des opérations coûteuses de régénération et de post-traitement des déchets solides.

Les procédés de traitement biologique reposent sur des micro-organismes indigènes du sol pour la dégradation des polluants organiques. Les colorants azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs sont généralement bio-récalcitrants et résistent bien à la dégradation aérobie [Pagga et Taeger, 1994]. La dégradation anaérobie des colorants azoïques est plus efficace, sans que la minéralisation totale soit possible [Pagga et Taeger, 1994]. Elle donne naissance à des amines qui peuvent cependant être décomposés dans une seconde étape par des bactéries aérobies.

Des procédés d'oxydation purement chimiques, en particulier la chloration et l'ozonation, sont utilisés pour l'élimination efficace de certains colorants. Leur utilisation est cependant peu répandue à cause de la génération d'une pollution secondaire (formation de composés chlorés cancérigènes pour le premier et de forts coûts d'équipement et de fonctionnement pour le second).

Ainsi donc, il y a un besoin urgent de développer des techniques plus efficace d'élimination des colorants à la source de l'effluent. Les résultats les plus encourageants ont été obtenus avec les procédés d'oxydation avancée (abrégés à POA ou AOP, Advanced Oxidation processes). Les POA associent la lumière UV et/ou un catalyseur (Fe^{2+} ; TiO_2) à un oxydant fort (H_2O_2 , O_3 , ClO_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$... ou simplement O_2 dans le cas de TiO_2) pour produire in-situ des espèces radicalaires à très fort potentiel d'oxydation, très majoritairement les radicaux HO^\bullet , qui oxydent une large gamme de polluants organiques de manière rapide et non-sélective. Qu'ils soient de catalyse homogène, tel que $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ [Arslan *et al.*, 1999], fenton ou photo-fenton [Balanosky *et al.*, 1999; Kang et Liao, 2000] ou de catalyse hétérogène, tel que TiO_2/UV [Lizama *et al.*, 2001 ; Zhang *et al.*, 1998], tous ces procédés ont montré une bonne capacité à dégrader une large gamme de composés organiques. Tous présentent aussi l'avantage de détruire le polluant et non pas seulement de le transférer vers une autre phase. La minéralisation poussée du polluant ou sa dégradation en molécules peu nocives et facilement assimilables par les bactéries aérobiques a été rapportée dans plusieurs cas.

Afin d'enrichir nos connaissances sur les capacités respectives des POA à décolorer les eaux usées, nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'élimination du Noir Eriochrome T (NET), choisi comme un modèle de molécules appartenant à la classe des colorants azoïques, par plusieurs POA : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV . L'étude a été entamée par l'examen de l'action directe de la lumière UV sur le NET. Nous avons ensuite testé l'efficacité de chaque POA à dégrader le NET et déterminé les conditions opératoires optimales pour chaque POA. L'impact de certains anions fréquemment présents dans les effluents et susceptibles d'influer sur la réaction a aussi été examinée. L'efficacité de ces POA a été finalement comparée et hiérarchisée, tout en rappelant les avantages et les inconvénients inhérents à chaque procédé, tant sur le plan de la facilité de la mise en œuvre que sur le coût de fonctionnement.

I.1- RAYONNEMENT UV ET NOTIONS DE PHOTOCHEMIE

I.1.1- Loi de Beer-Lambert

La valeur de l'énergie (E) transportée par un quantum de radiation (ou photon) est donnée par la relation de Planck :

$$E = \frac{hc}{\lambda} (\text{J} \cdot \text{photon}^{-1}) \quad (\text{I.1})$$

h : constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{photon}^{-1}$

c : vitesse de la lumière : $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

λ : longueur d'onde de la radiation (m)

Cette relation montre que les radiations UV produisent une énergie élevée dans le domaine spectral compris entre 200 et 400 nm. Une radiation est considérée comme un flux de photons (ou flux photonique). Quand un flux photonique incident I_0 ($\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$) passe à travers un milieu réactionnel, une partie de ce flux est absorbée (I_a), une partie est réfléchi (I_r) et une partie est transmise (I_t).

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad (\text{I.2})$$

Le rapport du flux absorbé au flux incident est appelé facteur d'absorption α :

$$\alpha = I_a / I_0 \quad (\text{I.3})$$

On définit de même un facteur de réflexion R, et un facteur de transmission interne T :

$$T = I_t / I_0 \quad R = I_r / I_0 \quad (\text{I.4})$$

La loi de Beer-Lambert permet d'obtenir le facteur de transmission d'un milieu homogène isotrope, irradié par un faisceau de lumière monochromatique et contenant une seule substance absorbant à la longueur d'onde d'irradiation :

$$T = I_t / I_0 = 10^{-\epsilon lc} = 10^{-\text{DO}} \quad (\text{I.5})$$

ϵ : coefficient d'absorption molaire ($\text{L} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

l : épaisseur irradiée ou trajet optique (cm)

c : concentration de l'espèce qui absorbe ($\text{mole} \cdot \text{L}^{-1}$)

DO : densité optique = ϵlc

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

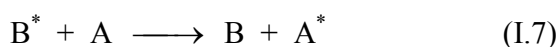
I.1.2- Transformation photophysique et photochimique

Une réaction photochimique nécessite l'absorption par une molécule d'une radiation de longueur d'onde appropriée, ce qui la fait passer dans un état électroniquement excité. Pour cela, elle doit absorber un photon dont l'énergie est au moins égale à la différence d'énergie entre l'orbitale occupée la plus élevée, et l'orbitale moléculaire vacante la plus basse.

Dans le domaine de longueurs d'onde généralement utilisées en photochimie (200 à 700 nm), l'énergie d'un photon se situe donc entre 10^{-18} et 3×10^{-19} J. photon⁻¹ soit une énergie comprise entre 600 et 180 kJ. mol⁻¹ (1 mole de photons = 1 Einstein = N photons, N étant le nombre d'Avogadro : $N = 6,023 \times 10^{23}$). Dans ce domaine spectral, les molécules absorbant une énergie inférieure à 600 kJ. mole⁻¹ pourront atteindre un état électroniquement excité, qui correspond à un excès d'énergie contenu dans la molécule. Il peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation qui sont des processus photophysiques ou des transformations photochimiques.

Les processus photophysiques permettent à la molécule excitée de dissiper de l'énergie par désactivation radiative (ou luminescence) ou par désactivation non radiative. Le transfert d'énergie non- radiatif entre deux molécules est un processus qui joue un rôle important dans la photochimie des composés organiques en solution. Une molécule B (donneur), dans un état électroniquement excité B^{*}, peut transférer son énergie à une molécule A (accepteur).

Au cours de ce processus, B^{*} est désactivé et l'état excité A^{*} est produit. L'excitation de A par transfert d'énergie est appelée photosensibilisation : B est le sensibilisateur. Le même phénomène considéré du point de vue de la désactivation de B^{*} est appelé photoinhibition : A est l'inhibiteur. Le choix du sensibilisateur est très important pour assurer une sensibilisation efficace. De façon générale, un tel processus peut s'écrire :



Les transformations photochimiques représentent également un processus fondamental de désactivation des états excités. Les molécules électroniquement excitées peuvent subir un certain nombre de processus photochimiques primaires de désactivation : réarrangement, formation de radicaux, isomérisation et ionisation. Dans de nombreux cas, les produits finaux des réactions photochimiques résultent de processus secondaires thermiques qui se produisent à partir des produits primaires.

I.1.3- Rendement quantique

En photochimie, il est nécessaire de connaître l'efficacité d'un processus initié par un photon. Cette efficacité est exprimée par le rendement quantique. On appelle rendement quantique de disparition d'un produit au cours d'une réaction photochimique, le rapport du nombre de molécules de ce produit ayant été transformées au nombre de photons absorbés par le système pendant le temps t .

$$\Phi = \frac{\Delta n}{N_a} \quad (I.8)$$

Δn est le nombre de molécules du produit transformées pendant un temps t

N_a est le nombre de photons absorbés pendant le même temps t

Le rendement quantique dépend du flux photonique incident et de la longueur d'onde d'excitation.

La connaissance du rendement quantique est très importante pour comprendre les mécanismes des réactions photochimiques. Suivant sa valeur, plusieurs processus peuvent être proposés :

- $\Phi = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation photochimique.
- $\Phi < 1$: d'autres processus de désactivation ou d'autres réactions entrent en compétition avec la réaction photochimique.
- $\Phi > 1$: une réaction en chaîne peut se produire à partir d'un produit primaire.

I.1.4- Détermination du flux photonique (actinométrie)

La détermination de la quantité de photons émis par une lampe UV est indispensable pour son utilisation ultérieure pour toute réaction photochimique. En effet, la vitesse de dégradation (ou de formation) d'un composé est fonction de la quantité de photons absorbés par les réactifs. De plus, la connaissance du flux photonique est également nécessaire pour déterminer le rendement quantique d'une réaction photochimique. Le nombre de photons incidents peut être déterminé par actinométrie.

L'actinométrie chimique permet de mesurer le flux photonique incident d'une source lumineuse à une longueur d'onde et une température données. Elle est basée sur l'utilisation d'une substance (actinomètre chimique) dont le rendement quantique est connu :

$$\Phi_{Ac} = \frac{\Delta n}{N_a} \quad (I.9)$$

Δn : est le nombre de molécules de l'actinomètre transformé pendant un temps t

N_a : est le nombre de photons absorbés pendant le même temps t

Après la détermination expérimentale du nombre de molécules d'actinomètre (Δn) ayant réagi pendant un temps d'irradiation t , et selon la loi de Beer-Lambert :

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-DO}) \quad (I.10)$$

DO est la densité optique interne de la solution actinométrique à la longueur d'onde λ , I_0 est le flux photonique incident et I_a est le flux photonique absorbé.

S'il y a absorption totale de la lumière incidente par l'actinomètre ($DO > 2$), I_a est égal à I_0 , et dans ce cas,

$$N_a = I_a \cdot t = I_0 \cdot t \quad (I.11)$$

D'où :

$$I_0 = \frac{\Delta n}{\Phi_{Ac} \cdot t} \quad (I.12)$$

En toute logique, un actinomètre chimique doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Un rendement quantique connu et peu sensible à la longueur d'onde, à la concentration, à la dose d'irradiation et à la température.
- Un coefficient d'absorption molaire élevé à la longueur d'onde d'irradiation.
- Des sous-produits de photolyse n'absorbant pas à la longueur d'onde d'irradiation.
- L'analyse de la transformation doit être simple et précise.

Une liste d'actinomètres collectés par Braun *et al.* (1986) est rapporté dans le tableau I.1 pour différents domaines de longueurs d'onde.

Tableau I.1 : Rendement quantique des actinomètres chimiques en phase liquide
[Braun *et al.* 1986]

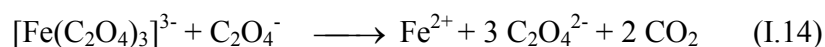
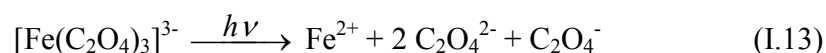
Actinomètre	Domaine de $\lambda_{\text{excitation}}$ (nm)	Rendement quantique (Φ_{Ac})
Oxalate d'uranyle	254-436	0,58-0,49
Ferrioxalate de potassium	250-436	~ 1,24
<i>Ortho</i> -nitrobenzaldéhyde	250-300	0,50
Acide chloroacétique (25°C)	254	0,31
Peroxyde d'hydrogène	200-300	~ 1,0

Dans le domaine de longueurs d'onde inférieures à 436 nm, les actinomètres les plus couramment employés sont le ferrioxalate de potassium et l'oxalate d'uranyle.

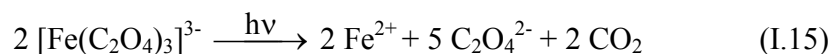
Actinométrie au ferrioxalate de potassium

Le ferrioxalate de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ est l'actinomètre chimique le plus utilisé dans l'ultraviolet. Son utilisation peut s'étendre dans le visible jusqu'à 490 nm [Parker, 1953].

Quand des solutions de ferrioxalate de potassium dans l'acide sulfurique sont irradiées dans la région 250-577 nm, il y a simultanément réduction du fer ferrique en fer ferreux et oxydation de l'ion oxalate [Demas *et al.*, 1981].



La réaction photochimique globale d'une solution de ferrioxalate de potassium est la suivante:



Pour des longueurs d'onde inférieures à 436 nm, le rendement quantique de production des ions ferreux dépasse l'unité à cause de la réaction secondaire thermique (Eq I.14).

L'ion ferreux est facilement dosable par spectrométrie UV-Visible grâce à la forte absorptivité du complexe rouge qu'il forme avec l'*ortho*- phénanthroline.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est un peu trop sensible et nécessite donc des temps d'irradiation très courts.

I.1.5- Désinfection des eaux par rayonnement UV

Les rayons UV sont des ondes électromagnétiques dont le spectre se situe entre 100 et 400 nm. Le spectre de la lumière UV se divise en 4 parties qui induisent des effets différents :

Tableau I.2 : Spectre des rayons ultraviolets et leurs effets [Ferrere,1986]

UV-C		UV-B	UV-A
Production de l'ozone (λ = 185nm)	Destruction des Bactéries (Action germicide)	Synthèse de la vitamine D anti-rachitique	Pigmentation de la peau
100 nm	200 nm	280 nm	315 nm
Longueur d'onde λ (nm)			

Dès la fin du XIX^e siècle, l'effet germicide du rayonnement UV_C (200 – 280 nm) était connu. Cet effet est principalement basé sur la photodécomposition de certaines macromolécules biologiques, notamment les acides nucléiques (ADN et ARN) qui assurent la reproduction des micro-organismes. Plus tard, le développement de la lampe à vapeur de mercure a permis l'utilisation du rayonnement UV dans le domaine de la désinfection.

L'exposition des micro-organismes aux UV cause un changement dans la structure de leurs acides nucléiques, par lequel découleront ainsi deux effets :

Un effet bactériostatique, qui est indirectement mortel et qui résulte de la destruction des liaisons entre les acides aminés des chaînes d'ADN provoquant ainsi une inhibition de la reproduction.

Un effet bactéricide, qui a un effet mortel direct par blocage de mutations [Ferrere, 1986]. L'efficacité du rayonnement UV dépend de la longueur d'onde de la radiation UV. Elle est maximale à 265 nm, longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de l'ADN. Pour les lampes émettant à 253,7 nm, l'efficacité du rayonnement est de l'ordre de 90%.

Les principales caractéristiques du traitement d'eau par rayonnements ultraviolets sont l'absence de modifications de la composition physico-chimique de l'eau et l'absence de risque de surdosage.

I.2- TRAITEMENT DES EAUX

Une réglementation de plus en plus rigoureuse s'est mise progressivement en place, contraignant les différents acteurs de pollution à une réduction des rejets polluants, soit par l'adoption de techniques de dépollution des eaux résiduaires urbaines et industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel, soit par la mise en place de technologies propres.

Les filières de traitements classiques actuelles mettent en jeu divers procédés de dégradation qui sont bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle. En général, l'effluent à traiter passe par une série d'étapes dénommées traitements primaire, secondaire, et tertiaire [Horan, 1990], d'où il ressort à chaque fois plus propre.

I.2.1- Traitement primaire

Lors du traitement primaire, les contaminants les plus faciles à séparer sont éliminés : les solides qui se séparent aisément, les couches d'huile et autres composés légers. Il est habituellement utilisé comme première étape avant le traitement secondaire afin de garantir ensuite un traitement performant.

I.2.2- Traitement secondaire

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape se divisent en deux types :

1.2.2.1- Méthodes Physico-chimiques

a) Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, l'osmose inverse est en théorie la meilleure méthode pour la purification à grande échelle de l'eau. Selon le type de membrane, on obtient 85 à 98% d'élimination des ions inorganiques, 99% des colloïdes, bactéries pathogènes et virus, 80 à 98% d'élimination de la silice mais l'inconvénient de cette méthode est la difficulté de créer de bonnes membranes semi-perméables.

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [Anselme et Jacobs, 1996], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec d'autres procédés. Ces procédés, limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux [Van Der Bruggen *et al.*, 2003] et le retraitement du concentré est jusqu'à 6 fois plus cher que celui de l'effluent originel.

b) Adsorption (sur charbon actif)

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 un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH [Hao *et al.*, 2000] et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post-traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

c) Coagulation - flocculation

Sous le terme de coagulation - flocculation, on entend 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 floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques les plus utilisés sont l'alun et la chaux. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

d) Oxydation chimique

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées (1) pour le traitement des composés organiques présents en faibles concentrations, (2) en prétraitement dans les procédés biologiques, (3) pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [Eckenfelder, 1992]. Parmi les réactifs les plus couramment mis en œuvre dans le traitement et l'épuration des eaux, il y a principalement le chlore (Cl_2), les persulfates ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), le permanganate de potassium et le peroxyde d'hydrogène. Si la majorité de ces réactifs conduit à des réactions satisfaisantes dans l'oxydation des composés minéraux comme les sulfures et les cyanures, les réactions d'oxydation des composés organiques sont beaucoup plus complexes, soit parce qu'elles conduisent parallèlement à des produits de substitution (chloration), soit, tout simplement, parce qu'elles sont incomplètes et n'aboutissent pas à la minéralisation du carbone organique.

1.2.2.2- Méthodes biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies (en présence d'oxygène) et anaérobies (sans oxygène).

a) Traitement aérobie

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

b) Traitement anaérobie

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en DCO et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage.

Les procédés d'épuration par voie biologique ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants. Ils présentent également l'inconvénient d'engendrer d'importantes quantités de boues biologiques nécessitant un traitement ultérieur.

I.2.3- Traitement tertiaire

La désinfection des eaux est l'étape finale d'un traitement de l'eau destinée à la consommation humaine, son objectif étant de détruire les micro-organismes pathogènes, c'est-à-dire susceptibles de porter atteinte à la santé des consommateurs. Deux grands types de désinfection sont à considérer :

1- La désinfection physico-chimique : Elle met en jeu des réactifs chimiques tels que le chlore, le dioxyde de chlore, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène qui sont souvent couplés avec un traitement biologique.

2- La désinfection physique, essentiellement par rayons ultraviolets : l'eau est irradiée avec un rayonnement ultraviolet de haute intensité qui permet de cliver et d'ioniser les composés organiques pouvant ensuite être éliminés. Cela provoque en outre l'apparition de composés oxydants capables de détruire les micro-organismes.

Les procédés utilisant les produits à base de chlore peuvent générer des sous produits toxiques (composés organiques chlorés). La décontamination par UV_C se contente de tuer ou d'inactiver les germes sans générer d'effluents chimiques gênants pour la consommation de l'eau d'où son avantage incontestable.

Dans le cas des pollutions par des composés organiques non-biodégradables et présentant une certaine toxicité, comme c'est le cas des colorants, les procédés secondaires déjà cités s'avèrent peu satisfaisants : le traitement biologique se montrent pratiquement inopérant, le traitement chimique est lent, alors que le traitement physique se limite à un transfert de pollution. Il est alors nécessaire d'envisager les procédés d'oxydation avancée qui font intervenir le radical hydroxyle une espèce très réactive et peu sélective. Ces procédés sont détaillés au paragraphe I.5.

I.3- LES COLORANTS

I.3.1- Généralités

Depuis la découverte de la "mauvéine" par Perkin en 1856 et la fuchsine par Verguin en 1858, l'industrie des colorants synthétiques était née, et de très nombreux colorants ont été élaborés; on en dénombre aujourd'hui plus de 10.000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs (en anglais *colour index* noté C.I). Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom de l'index de couleur (C.I). Ses caractéristiques essentielles telles que formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à différents agents chimiques y sont décrites ainsi que ses principaux domaines d'utilisation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, la molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le tableau I.3).

Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons π et / ou des doublets libres d'électrons dits non liants (électrons n) situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes dits auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'auxochrome qui, en participant au système conjugué, entraînent un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaisons multiples qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers le visible.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π . La molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [Zhenwang *et al.*,2000].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité décroissante dans le tableau suivant :

Tableau I.3: Principaux groupes chromophores et auxochromes

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

I.3.2- Classification des colorants

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

I.3.2.1- Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I.3).

a) Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupement chromophore N=N qui a été découvert par Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et polyazoïques. Les colorants azoïques sont synthétisés par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation avec des phénols. Ces réactions offrent un grand nombre de possibilités de liaison entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte plus que 1000 produits et représente 50% de la production mondiale de colorants [Bauer *et al.* 2001].

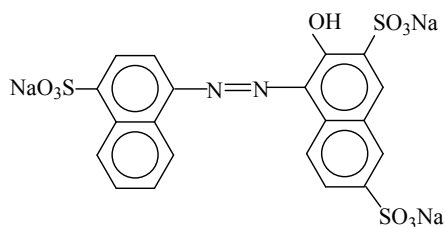


Figure I. 1 : Colorant azoïque Acide rouge 27

b) Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de

base de ce type de colorant est l'antraquinone qui présente le chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène.

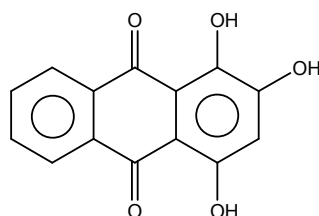


Figure I. 2 : Structure d'un colorant anthraquinonique: la purpurine

c) Colorants de triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont néanmoins conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée. Un exemple de structure chimique est représenté figure I.3.

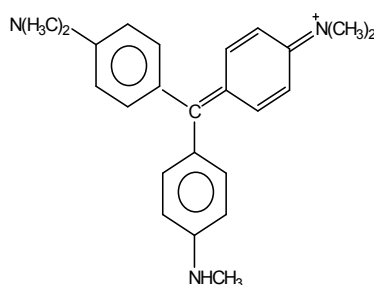


Figure I. 3 : Structure chimique du colorant triphénylméthane violet 1

d) Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

e) Colorants phtalocyanines

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé, parce que le plus stable, est la phtalocyanine de cuivre. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments.

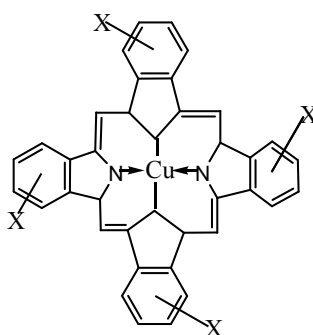


Figure I. 4 : Structure chimique de la phtalocyanine de cuivre

f) Colorants au soufre

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires de structure incertaine. Le plus important est le noir 1 qui est obtenu par chauffage du 2,4-dinitrophénol avec une solution aqueuse de polysulfure de sodium. Une forme réduite soluble du sulfure de sodium peut alors imprégner la fibre. La forme insoluble est ensuite régénérée in situ par un courant d'air.

1.3.2.2 Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome (Tableau I.3), qui détermine le type de la liaison colorant- substrat.

a) Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants: azoïques et anthraquinoniques.

b) Colorants basiques ou cationiques

Sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Ils appartiennent à des classes différentes telles que les azoïques.

c) Colorants de cuve

Sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

d) Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des colorants azoïques et anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain, d'aluminium ou de fer. Ces sels sont appelés mordant. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide avec lequel est traitée, avant la teinture, la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre.

e) Colorants réactifs

Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

f) Colorants développés ou azoïques insolubles

Sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

I.3.3- Toxicité et impact sur l'environnement

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes / an, dont 140.000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [Zollinger, 1987 ; Cooper, 1995]. Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et traces de métaux, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

I.3.3.1- Toxicité

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [IARC, 1982]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P 450 [Zollinger, 1987]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé aminocancérigène [IARC, 1982 ; EPA, 1998].

Il a été ainsi établi qu'un métabolite issu de la dégradation du colorant « Bleu direct 14 », qui est un colorant azoïque, par une bactérie de la peau humaine était concérigène [Platzek *et al.* 1999] et que 13 colorants dérivés du diazobenzène possèdent une activité antifongique [Oros *et al.*, 2001]. Une étude effectuée sur la DL50 de différentes classes de colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazoïques et cationiques [Zollinger, 1987]. Or, le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences

électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [EPA, 1998].

La toxicité des azoïques n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [Rehn, 1895]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [IARC, 1982 ; Combes et Haveland-Smith, 1982 ; Brown et Devito, 1993 ; Tsuda *et al.*, 2000 ; EPA, 1998].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon EPA, (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

1.3.3.2- Danger environnemental

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau

L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales. Willmott *et al.* (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de 5 µg/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et provoquant indirectement un préjudice pour la pisciculture [Ahmed *et al.*, 1992].

De ce fait, plusieurs recherches ont été consacrées à l'étude du problème des effets des colorants déversés dans le milieu naturel.

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents des industries textiles [Walsh *et al.*, 1980].
- la fuchsine inhibe l'activité vitale des algues pour une concentration de 1 mg/L et des petits crustacés pour une concentration 20 mg/L. Dans le cas du bleu de méthylène, ces concentrations sont 0,1 mg/L et 2 mg/L respectivement [Meink *et al.*, 1977] .

Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

I.4- ELIMINATION DES COLORANTS

I.4.1- Procédés classiques

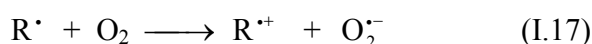
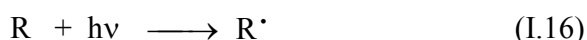
Les procédés classiques utilisés par les stations de traitement des eaux usées (paragraphe I.2) sont mal et parfois pas du tout adaptés à l'élimination des colorants. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que de la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle. Le tableau I.4 présente les principaux avantages et inconvénients des procédés classiques de traitement des colorants organiques.

Tableau I.4 : Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles

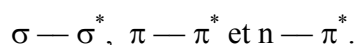
Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation /Floculation	Alun Chaux FeCl ₃	Equipement simple Décoloration relativement rapide Réduction significative de la DCO	Formation de boues Adjonction de produits chimiques nécessaire Fonctionnement onéreux Coagulants non réutilisables Réduction spécifique de la couleur
Filtration sur membranes	Osmose inverse Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits chimiques Faible consommation énergétique Réduction de la couleur	Investissement important sélectif Encrassement rapide de membranes Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	Charbon actif Silice	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	Investissement et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume Régénération des adsorbants onéreuse Sélectif Formation de boue
Oxydation chimique	Ozone Chloration	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration	Investissement et coûts de fonctionnement très élevés Efficacité limitée pour certains colorants Produits d'oxydation inconnus Coût élevé Formation de sous produits de chloration (trihalométhane cancérogènes)
Réduction chimique	Chlorure d'étain Hydrosulphite	Décoloration efficace des azoïques	Formation d'amines aromatiques Dégradation incomplète
Procédés biologiques	Aérobie Anaérobie	Approprié aux colorants insolubles Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur site	Spécifique à certains colorants Décoloration variable Grandes quantités de boue générées Besoins énergétiques importants Produits de dégradation inconnus Beaucoup de produits toxiques non dégradés

I.4.2- Photolyse directe

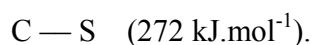
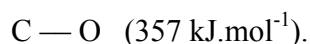
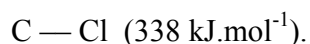
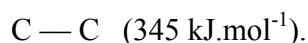
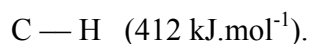
Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Généralement, le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq I.16) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (Eq I.17, I.18).



L'irradiation d'une molécule dans le domaine de son spectre d'absorption s'accompagne de diverses transitions électroniques entre les orbitales moléculaires liantes, non-liantes et anti-liantes. Elles sont du type :



Les énergies mises en jeu par ces transitions, varient entre 300 et 600 kJ.mol⁻¹. Elles peuvent engendrer la rupture de liaisons telles que :



La vitesse de photodégradation des composés organiques dépend principalement de l'intensité de la lumière absorbée, du coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde d'irradiation et du rendement quantique de la réaction.

Le traitement des polluants organiques par photolyse directe est limité par les difficultés auxquelles est confrontée cette technique, comme les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance.

S'agissant de la pollution introduite spécifiquement par les colorants, le procédé est peu efficace, simplement parce que ces composés sont résistants à toute photodégradation par absorption directe de la lumière. Il n'est donc pas surprenant de constater que les quelques résultats

mentionnés sur le sujet se situent généralement dans un contexte plus large, englobant diverses techniques associant la lumière à un oxydant (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, O_3 ...) avec ou sans la présence d'un catalyseur (Fe^{2+} , Fe^{3+} , TiO_2 , ZnO ...). A titre illustratif nous pouvons citer, parmi les travaux les plus récents, ceux de Gomes Da Silva et Faria (2003) qui rapportent que l'irradiation UV à 253,7 nm a été efficace dans la décoloration du « Solophenyl Green BLE 155% » à 5 - 50 mg /L, avec des constantes apparentes de vitesse variant de 0,27 à 0,042 mn^{-1} respectivement. Selon Zhao *et al.* (2005), la décoloration du colorant azoïque « Rouge diacryl X-GRL » peut être accomplie par irradiation à 253,7 nm. La vitesse de disparition du composé est influencée par plusieurs paramètres (température, pH, intensité de la radiation, concentration en oxygène dissous etc.). Ainsi, le rendement quantique de disparition augmente de $0,46 \times 10^{-3}$ en absence de O_2 à $7,35 \times 10^{-3}$ en présence de O_2 à $1,2 \times 10^{-3}$ mole / L.

I.5- PROCÉDES D'OXYDATION AVANCEE : PRINCIPE ET APPLICATION A L'ELIMINATION DES COLORANTS

I.5.1- Principe général

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérogènes. Durant ces deux dernières décennies, des réglementations plus strictes concernant les produits toxiques ont été introduites, suite à la prise de conscience sur l'augmentation des risques sur la santé humaine et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies, on note les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Les POA sont basés sur la génération in situ d'un oxydant radicalaire très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés: chimiques, photochimiques ou électrochimiques [Andreozzi *et al.*, 1999].

Tableau I.5 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
HO [•]	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

I.5.2- Réactivité des radicaux hydroxyle

Le radical hydroxyle est l'un des plus forts oxydants parmi ceux basés sur l'oxygène ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$ [Buxton *et al.* 1988]). En milieu alcalin fort, les radicaux HO[•] existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène O^{•-} (pKa = 11,9 [Buxton *et al.* 1988]) qui possède un caractère nucléophile et présente une réactivité plus faible que celle des HO[•]. Pour des pH inférieurs au pKa c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile.



Tableau I.6: Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyle en milieux aqueux sur les composés organiques aliphatiques et aromatiques.

Composés	Constantes cinétiques (L mol ⁻¹ .s ⁻¹)
Méthane	$1,1 \times 10^8$
Acide formique	$1,31 \times 10^8$
Acide acétique	2×10^9
Méthanol	$9,7 \times 10^8$
Formaldéhyde	10^9
Chloroforme	$(5-14) \times 10^9$
Dichlorométhane	$5,8 \times 10^7$
Trichloréthylène	$(4,0-4,3) \times 10^9$
Benzène	$(7,8 \pm 0,3) \times 10^9$
Chlorobenzène	$(1-4,5) \times 10^9$
Aniline	$(9-14) \times 10^9$

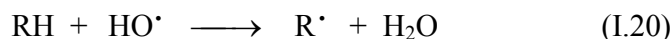
- La constante de réaction (k) est en moyenne 100 fois plus faible pour les composés saturés dérivés du méthane que pour les composés aromatiques et éthyléniques. Les radicaux HO[•] ont donc plus d'affinité pour ces derniers,
- Les radicaux HO[•] réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs de groupements électro-donneurs (-OH, -NH₂) que sur ceux présentant des groupements électro-attracteurs (-NO₂, -COOH),
- Les radicaux réagissent plus vite avec les aromatiques monosubstitués que polysubstitués.

I.5.3- Mode d'action du radical HO[•]

Les radicaux hydroxyle peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par 3 mécanismes différents :

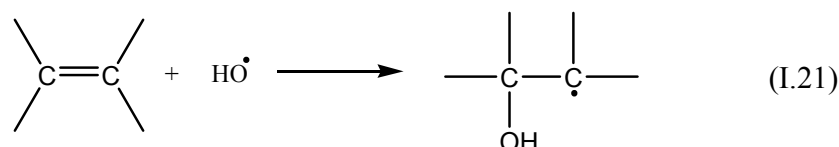
1.5.3.1- Arrachement d'un atome d'hydrogène

Les radicaux hydroxyle peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées. La réactivité de ces composés est liée à certains facteurs comme l'effet inducteur et l'effet de résonance, donc à la position de l'atome d'hydrogène par rapport à un groupement activateur comme OH, NH₂, COOH.



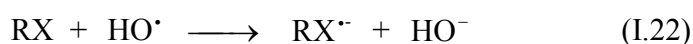
1.5.3.2- Addition sur une double liaison

Ce type de réaction peut se produire aussi bien avec les composés aliphatiques insaturés qu'avec les composés aromatiques. Dans ce dernier cas, les radicaux réagissent comme un substituant électrophile en s'additionnant sur les doubles liaisons. L'attaque des radicaux est liée à la présence de substituants sur le cycle. Elle se produit de préférence sur les sites ortho ou para et faiblement sur les sites méta. De plus, cette réactivité varie selon le caractère donneur de ces substituants. Ainsi en présence d'un groupement donneur d'électrons, l'attaque de ces radicaux se produit en grande majorité sur le site para.



1.5.3.3- Transfert d'électrons

Le mécanisme de transfert électronique 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 engendrent des radicaux organiques qui, par addition de dioxygène, donneront des radicaux peroxy, qui en retour initient des réactions en chaîne de dégradation oxydative se terminant par la production de CO₂ et H₂O.



I.5.4- Production des radicaux HO[•] « Procédés d'oxydation avancée »

Comme les radicaux hydroxyle sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de réactions chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée dans le tableau I.7

Tableau I.7: Principaux procédés d'oxydation avancée

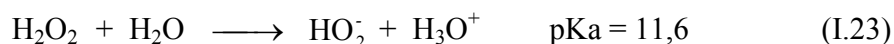
Procédés chimiques	Procédés photochimiques	Autres procédés
O ₃	H ₂ O ₂ /UV	Ultra- Sons
O ₃ / H ₂ O ₂	O ₃ / UV	Irradiation sous vide
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fe ³⁺)	O ₃ / H ₂ O ₂ / UV	Procédé électrochimique
	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fe ³⁺) / UV	
	Fe ³⁺ / UV	
	TiO ₂ (ZnO) / UV	

Seuls les procédés de production de radicaux hydroxyle utilisés dans le cadre de ce travail sont décrits dans les paragraphes suivants.

I.5.4.1- Couplage H₂O₂ / UV

Comme il est mentionné au paragraphe I.4.2, l'utilisation du rayonnement UV seul n'est pas toujours très efficace pour la dégradation des composés organiques. Un des moyens pour dégrader plus efficacement ces composés est de combiner le rayonnement UV et le peroxyde d'hydrogène. Cette combinaison facilite la décomposition de H₂O₂ pour donner deux radicaux hydroxyle.

En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène donne naissance à un équilibre acido-basique caractérisé par pKa = 11,6

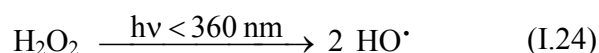


Lorsque le pH est inférieur au pKa, la forme moléculaire H₂O₂ est prédominante. Par contre à des pH supérieurs, c'est la forme anionique HO₂⁻ qui prédomine.

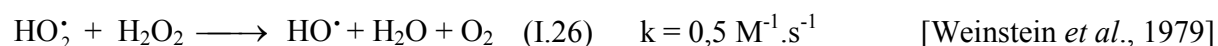
a) Etude cinétique de la photolyse de H₂O₂

La photo-décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyle par simple irradiation dans l'ultraviolet à des longueurs d'ondes inférieures à 360 nm (Eq I.24). Ces radicaux, en l'absence d'autres composés susceptibles de les intercepter, initient ensuite une chaîne de réactions radicalaires.

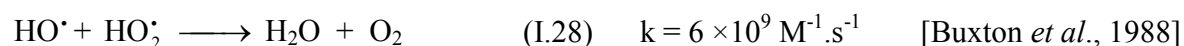
- Initiation:



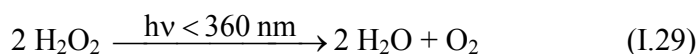
- Propagation :



- Terminaison



La réaction globale de décomposition du peroxyde d'hydrogène qui conduit à la formation de l'eau et de l'oxygène comme produit finaux est une réaction exothermique :



La production des radicaux est affectée par les conditions du milieu tel que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (carbonate, bicarbonate et H₂O₂ lui-même en forte concentration [Hong *et al.*, 1996]).

L'effet du pH est expliqué par le fait que le coefficient d'absorption molaire de l'anion superoxyde (HO₂⁻) est plus élevé que celui de H₂O₂. À la longueur d'onde de 253,7 nm, les coefficients d'absorption molaire de H₂O₂ et de HO₂⁻ sont :

$$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \quad \varepsilon_{\text{HO}_2} = 240 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

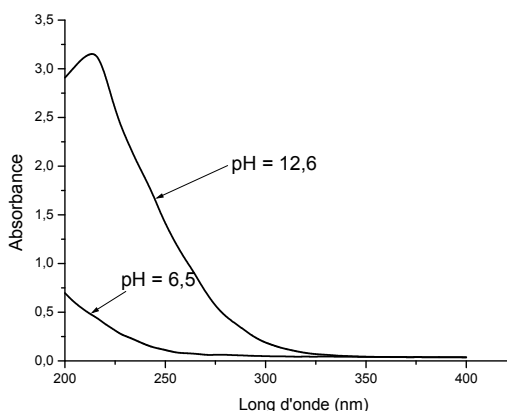


Figure 1.5: Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de H_2O_2 ($5 \times 10^{-2} \text{ M}$) en fonction du pH

La vitesse de formation des radicaux hydroxyle dépend également du nombre de photons absorbés par unité de temps. Lea (1949) a montré que cette vitesse obéit à une loi cinétique d'ordre 1 pour de faibles valeurs du flux photonique $I_0 < 1,7 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Dans ce cas, la photodécomposition de H_2O_2 suit un mécanisme de réactions en chaîne et la vitesse de décomposition de H_2O_2 dépend de sa concentration et du flux photonique absorbé. Pour des valeurs du flux $I_0 > 5 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$, la réaction de décomposition ne suit pas un mécanisme de réaction en chaîne, et la vitesse de décomposition dépend seulement du flux photonique absorbé.

L'étude cinétique de la décomposition de H_2O_2 permet la détermination de son rendement quantique. Ce dernier ne concerne que la première étape de la photolyse de H_2O_2 . Ainsi, le rendement quantique de la photolyse de H_2O_2 à 253,7 nm en milieu aqueux est égal à 0,5 dans les conditions suivantes :

- Forte intensité lumineuse : $I_0 > 5 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- Domaine de concentration en H_2O_2 : de 2×10^{-5} à $4 \times 10^{-1} \text{ M}$.
- Température de 20 à 25 °C.
- Domaine de pH : 0,4 à 13.

Ceci qui indique que les rendements quantiques de la forme moléculaire et de la forme dissociée sont identiques et égaux à 0,5.

b) Dégradation des colorants par le procédé H_2O_2/UV

Pour mesurer l'efficacité de ce procédé, il est utile de présenter quelques résultats de récentes études menées sur la dégradation de quelques colorants.

La photolyse du colorant Bleu de Méthylène (10 ppm) qui est un colorant de la famille des azoïques en présence de H_2O_2 conduit à la minéralisation totale de ce dernier après 90 minutes d'irradiation [Banat *et al.*, 2005] alors que la photolyse directe pour le même temps d'irradiation conduit à la disparition de 10% seulement de ce colorant.

La photolyse de l'Acide Orange 7 en présence de H_2O_2 conduit à la disparition de 93% après à peine 10 minutes d'irradiation [Alboye *et al.*, 2005].

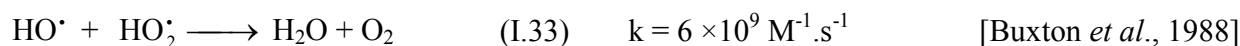
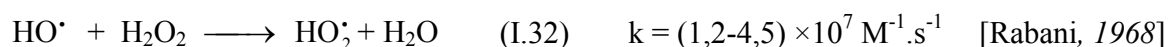
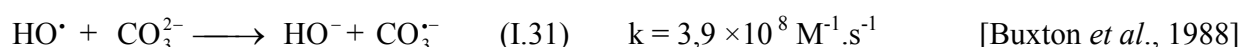
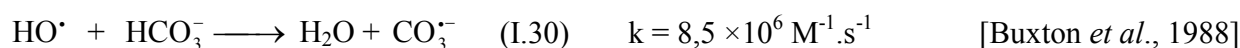
L'oxydation du Jaune Réactif 14 (5×10^{-4} M) par H_2O_2 (10^{-2} M) à l'obscurité conduit à une décoloration de 8,5% au bout de 150 minutes, alors que l'exposition du même mélange aux rayonnements UV conduit à une décoloration de 88,6% [Muruganandham et Swaminathan, 2006]. Les auteurs de cette étude ont également établi que ce colorant n'est pas photolysable.

Le système H_2O_2/UV s'est avéré plus performant que l'irradiation UV ou que H_2O_2 seul pour dégrader le colorant Noir Réactif 5 (colorant azoïque), selon une étude menée par Lucas et Peres (2006). Ces auteurs ont observé une décoloration de 60% après 180 minutes d'irradiation seule d'une solution (10^{-4} M), alors que l'action combinée de H_2O_2 et UV conduit à sa disparition totale. Il a été montré que H_2O_2 seul n'a pas d'action sur ce colorant.

Les résultats obtenus indiquent globalement que le procédé H_2O_2/UV pourrait s'appliquer avec succès pour la décoloration des colorants acides, basiques, directs et réactifs. Par contre, le procédé s'avéré peu efficace sur les colorants de cuve et les colorants dispersés, en raison probablement de leur faible solubilité [Yang *et al.*, 1998].

En outre, le procédé présente l'avantage d'éviter la formation de boue, de s'effectuer à température ambiante, et avec la possibilité de la minéralisation quasi-totale du polluant organique.

Parmi les problèmes rencontrés lors de l'application de ce procédé, ainsi d'ailleurs que les autres procédés d'oxydation avancée basés sur la production des radicaux hydroxyle in situ, on peut citer le piégeage des radicaux par les ions hydrogencarbonate (HCO_3^-) et carbonate (CO_3^{2-}) pour former l'anion-radical carbonate ($\text{CO}_3^{\cdot-}$). Par cette réaction, le HCO_3^- et le CO_3^{2-} inhibent l'action de HO^\bullet sur les polluants organiques. Et bien que l'anion-radical soit lui même un oxydant, son potentiel d'oxydation est inférieur à celui du radical hydroxyle. C'est donc un oxydant peu efficace mais qui peut être utile pour la dégradation sélective de mélanges de polluants. A forte concentration, le H_2O_2 lui même peut jouer le rôle d'un inhibiteur en réagissant avec les radicaux hydroxyle pour donner le radical HO_2^\bullet qui peut à son tour réagir avec HO^\bullet pour donner H_2O et O_2 .



1.5.4.2- Procédé de Fenton :

Fenton, en 1894, rapporta que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} formait un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [Spadaro *et al.*, 1994 ; Bandara *et al.*, 1996 ; Benitez *et al.*, 2001 ; De Heredia *et al.*, 2001]. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss, (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci dessous et communément appelée réaction de Fenton.



a) Spéciation de Fe (II)

La figure I.6 expose la spéciation du fer ferreux en fonction du pH. À pH < 6 le fer ferreux se présente principalement sous la forme du complexe aqueux $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $K_d = 9,5$ à 25°C [Turner *et al.*, 1981], et lorsque le pH dépasse 7, il passe sous plusieurs formes mononucléaires allant de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO})]^+$ à $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}) (\text{HO})_4]^{2-}$.

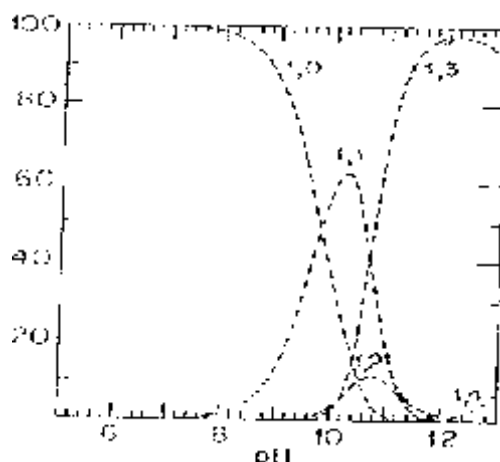
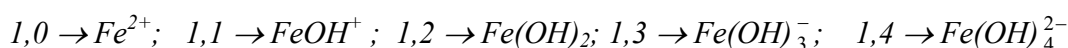


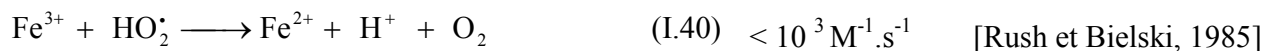
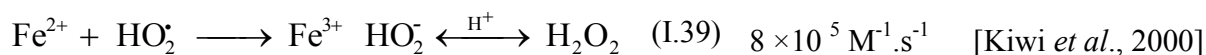
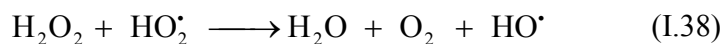
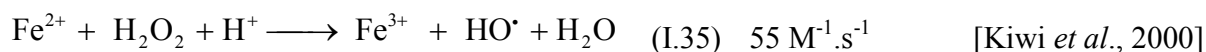
Figure I.6 : Distribution des différentes espèces d'hydrolyse du fer (II)

($[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$) en fonction du pH [Base et Mesmer, 1976].



b) Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} en solution

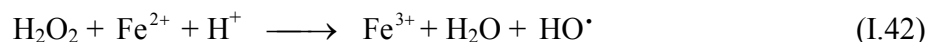
Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par les espèces Fe(II) en solution aqueuse, acide et homogène (pH < 4) passe par la formation de radicaux hydroxyle et hydroperoxyde, en mettant en jeu la formation de complexes du fer [Haber et Weiss, 1934 ; Barb *et al.*, 1949, 1951 ; Walling et Weil, 1974 ; De Laat et Gallard, 1999]. Par souci de lisibilité, les molécules d'eau coordonnées dans les sphères de coordination du fer ne sont pas représentées dans les formules chimiques. Le schéma suivant représente les principales réactions mises en jeu entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel.



Parmi toutes ces réactions, seule la réaction dite de Fenton (I.35) génère des radicaux HO[•], tandis que les réactions (I.36) et (I.37) consomment ces radicaux. Ainsi, une part substantielle des oxydants est indisponible pour l'oxydation des substrats organiques. Par ailleurs, dans le système Fenton, les ions Fe³⁺ s'accumulent via les réactions (I.35), (I.36) et (I.39), conduisant à leur précipitation sous la forme de Fe(OH)₃, et les ions Fe²⁺ ne sont pas suffisamment régénérés par les réactions (I.40) et (I.41) et plus particulièrement par la réaction limitante (I.41) dont la cinétique de réaction est relativement lente. De ce fait, le système Fenton est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif.

1.5.4.3- Procédé de Photo-Fenton (Couplage H₂O₂ / Fe²⁺ / UV)

Dans le cas du réactif de Fenton, les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation [Sun et Pignatello, 1993 ; Pulgarin et Kiwi, 1996]. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux par réduction du fer ferrique et l'existence de plusieurs voies réactionnelles. Dans les conditions optimales de pH (pH = 2-4), l'ion ferrique se trouve en grande partie sous la forme de Fe(OH)²⁺. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région 250 < λ < 400 nm nettement mieux que l'ion Fe³⁺. La réduction photochimique de Fe(OH)²⁺ en solution aqueuse permet d'une part de produire des radicaux HO[•] supplémentaires, et d'autre part, de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de Fe²⁺.





La vitesse de photoréduction de Fe(III) ainsi que la vitesse de production du radical HO[•] dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo-réactivité.

Par rapport au réactif de Fenton, l'irradiation UV réalisée dans le procédé photo-Fenton permet d'obtenir une régénération plus rapide de Fe(II). Les ions ferreux ainsi formés, participent ensuite à la scission de nouvelles molécules de H₂O₂ et à la formation de radicaux HO[•].

Le peroxyde d'hydrogène présent dans le milieu réactionnel peut aussi être photolysé à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm pour induire la formation du radical hydroxyle, comme pour le procédé H₂O₂/UV.

Le rendement quantique primaire de photolyse de H₂O₂ est égal à 0,5 à 254 nm. Cette valeur n'est pas fonction du pH. Bien que le rendement quantique primaire de formation de HO[•] par photolyse de H₂O₂ soit beaucoup plus élevé que par photoréduction de Fe(III) ($\Phi = 0,07$ à 254 nm), la vitesse de production du radical hydroxyle est beaucoup plus rapide par photoréduction de Fe(III) car le fer ferrique absorbe beaucoup plus de photons que H₂O₂ à 254 nm ($\epsilon_{\text{Fe(III)}} = 1500$ à $3500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, selon le pH ; $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18,6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Il faut toutefois noter que le rapport des concentrations $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{3+}]$ peut aussi favoriser la photolyse de H₂O₂ ou la photoréduction de Fe³⁺ selon qu'il soit élevé ou faible respectivement.

En résumé, lors de la mise en œuvre du procédé photo-Fenton, nous pouvons considérer que les principales voies de production de HO[•] seront:

- Réaction de fenton.
- Photoréduction directe du Fe (III).
- Photolyse de H₂O₂.

La contribution relative de ces deux dernières voies dépend de la longueur d'onde d'irradiation et des concentrations.

Élimination des colorants par les procédés de fenton et de photo-fenton

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'étude de l'élimination des composés organiques par ces deux procédés. Dans ce paragraphe on va citer quelques exemples d'études très récentes menées sur la dégradation de colorants.

Neamtu *et al.* (2004) rapportent que l'élimination de 85% de la couleur du Rouge Dispersé 354 et de 90% de la DCO par le procédé de photo-Fenton, a nécessité 10 minutes de réaction. Une efficacité moindre a été constatée avec le procédé de fenton mais qui restait toutefois supérieure à celle du couple H_2O_2 / UV.

La décoloration du Jaune Neutre a pu être menée à des valeurs supérieures à 90% par le procédé de H_2O_2 / UV ou par celui de Fenton avec une efficacité plus grande avec ce dernier [Alnuaimi *et al.*, 2005].

Une décoloration qui atteint 95%, aux conditions opératoires optimales et une réduction de toxicité de 37 à 5 UT (unité de toxicité) du colorant azoïque Acide Rouge 24 par le procédé de photo-Fenton utilisant la lumière solaire sont rapportées par Chacón *et al.* (2006). Simultanément, la D.C.O et le C.O.T ont été réduits de 88 et 85% de leurs valeurs initiales, respectivement. L'énergie cumulée nécessaire à cet effet était de 50 kJ / L, correspondant à environ 1 heure d'irradiation.

Le colorant azoïque Jaune Réactif 14 résiste bien à la dégradation par photolyse UV directe ou par action de H_2O_2 mais a pu être éliminé en quasi-totalité par les procédés H_2O_2 / UV (polychromatique), Fenton et photo-Fenton [Muruganandham et Swaminathan, 2006]. La vitesse de décoloration est fortement influencée par les concentrations de H_2O_2 , de Fe^{2+} et du polluant. Elle est plus élevée dans le procédé de photo-Fenton que dans celui de H_2O_2 / UV.

La décoloration de solutions renfermant 100 mg / L du Noir Réactif 5, Jaune Direct 12 ou Rouge Direct 28 a été accomplie à 98, 88 et 85% respectivement après seulement 5 minutes d'irradiation avec le procédé de photo-Fenton. Il est intéressant de noter que l'UV ou H_2O_2 seuls étaient sans effet sur ces trois colorants azoïques, tandis que le couplage H_2O_2 / UV réduisait leurs concentrations de 99, 98 et 40% respectivement mais après 60 minutes d'irradiation. La minéralisation totale de ces colorants par le procédé de photo-Fenton a pu également être achevée après 45, 60 et 90 minutes respectivement [Bali *et al.*, 2004].

Le colorant Rouge Acide 88 n'a résisté à la dégradation d'aucun des 21 procédés auxquels il a été soumis [Domínguez *et al.*, 2005]. Les meilleurs résultats ont été obtenus par les procédés associant l'ozone à différentes combinaisons de réactifs (O_3 / TiO_2 , $O_3 / TiO_2 / Vis$, $O_3 / H_2O_2 / UV / Fe^{3+} \dots$). Le procédé de Fenton figure en position moyenne dans les deux classements des procédés, établis selon l'efficacité de ces derniers à éliminer la couleur ou à éliminer la D.C.O et le C.O.T.

Globalement, on peut conclure de ces travaux que le réactif de Fenton peut s'appliquer au traitement des effluents chargés de colorant avec, comme résultat, l'élimination de la couleur et l'amélioration de la biodégradabilité. Les réactifs sont, en plus, simples à manipuler et sans danger pour l'environnement. Bien que la décoloration soit effective dans la majorité des cas rapportés, les études de minéralisation sont beaucoup moins nombreuses et le système semble se caractériser par une certaine lenteur dans son action. Le taux de conversion du carbone organique en CO_2 est généralement voisin de 50% [Arslan *et al.*, 1999]. De plus, le plus grand inconvénient de cette méthode est la formation de boue engendrée par le processus de floculation.

Le procédé de photo-Fenton possède plusieurs avantages, principalement une augmentation conséquente de la vitesse de dégradation, une minéralisation plus rapide et plus poussée et pas de formation de boue [Malato *et al.*, 2002 ; Salvadori *et al.*, 2002].

1.5.4.4- Photocatalyse hétérogène

a) Introduction

Les recherches relatives à la photocatalyse ont commencé au début des années 1970 [Formenti *et al.*, 1971] et dès 1975, Carey *et al.* proposèrent la nouvelle technique TiO_2 -UV pour déchlorer les polychlorobiphényles. Actuellement, la minéralisation des composés organiques en phase gazeuse ou en solution est possible, ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, du traitement de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien. Dans l'industrie, le principe de la photocatalyse est déjà employé dans la confection de verre autonettoyant. En ce qui concerne les applications dans le domaine du traitement des eaux, de nombreuses études ont démontré

l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes tels que les hydrocarbures saturés ou insaturés [Bahnmann *et al.*, 1994 ; Pichat *et al.*, 1997], les composés oxygénés [Bahnmann *et al.*, 1994 ; Pichat *et al.*, 1997], les pesticides [Malato *et al.*, 2000], les colorants [Reutergadh *et* Iangphasuk, 1997], les acides aliphatiques [Herrmann *et al.*, 1983 ; Minero *et al.*, 1989], les tensioactifs [Hidaka *et al.*, 1996] et divers composés aromatiques [Bahnmann *et al.*, 1994 ; Pichat *et al.*, 1997].

B) Principe de la photocatalyse

Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur de type « n » absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence (BV), qui est remplie, à la bande de conduction (BC). Il en résulte la création de paires électron (e^-) / trou positif (h^+) ou lacune électronique. La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des e^- de la bande de conduction par un accepteur (A) adéquat via un transfert interfacial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (D) adsorbé (Figure I.7).

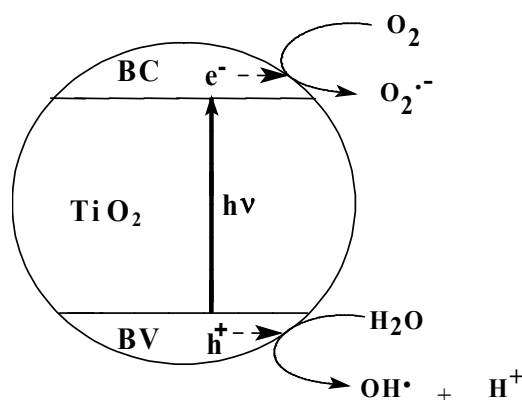


Figure I.7: Principe de la photocatalyse

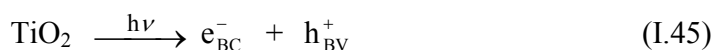
Le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène. D'autres semi-conducteurs ont été aussi testés [Mills *et* Le Hunte, 1997], en particulier ZnO [Sehili *et al.*, 1989 ; Richard *et al.*, 1992]. CdS et GaP ont l'avantage d'absorber, par rapport au TiO_2 , une fraction plus importante du spectre solaire. Malheureusement ces semi-

conducteurs sont dégradés pendant le processus photocatalytique. Le TiO₂, au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. Sa non-toxicité et son faible coût présentent par ailleurs des avantages considérables.

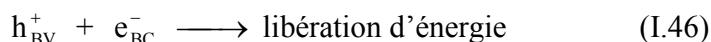
c) Mécanisme réactionnel

Les étapes photocatalytiques successives sont indiquées ci-dessous :

La première étape après l'absorption d'un photon est donc la promotion d'un électron à la bande de conduction (e^-_{BC}) et la création d'un trou positif h^+_{BV} .



les charges peuvent soit se recombiner entre elles au sein du matériau (Eq I.46), soit migrer vers la surface où elles peuvent se recombiner ou être piégées ou encore être capturées par des molécules adsorbées. La recombinaison peut donner lieu à des processus radiatifs ou non radiatifs :



Cette recombinaison se traduit évidemment par une perte d'efficacité et par une diminution dans l'activité photocatalytique, puisque l'excitation ne produit pas de transformation photochimique et il convient donc de les minimiser.

Sur la surface et dans un processus très rapide, les électrons de la bande de valence peuvent être piégés par les sites Ti(IV) (Eq I.47) ou par des espèces oxydantes présentes sur la surface, A_{ads} , via un transfert interfacial d'électrons (I.48) :



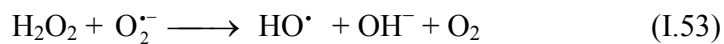
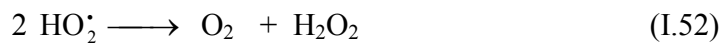
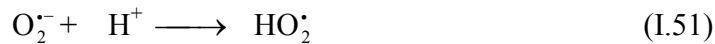
Il est admis que l'espèce la plus reconnue en tant qu'accepteur d'électrons est le dioxygène moléculaire qui forme le radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (Eq I.49). Les cations ou quelques composés organiques peuvent aussi être des accepteurs efficaces.



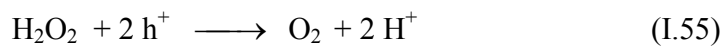
En phase aqueuse et à faible pH, des protons adsorbés entrent en compétition avec l'oxygène pour capturer l'électron photogénéré, ce qui limite l'oxygène dans son rôle d'accepteur d'électrons [Ollis *et al.*, 1989] (Eq I.50).



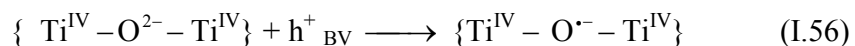
Cependant la présence des protons favorise la formation de H_2O_2 qui produit rapidement les radicaux OH^\bullet [Okamoto *et al.*, 1985 ; Manuera *et al.*, 1979] selon les Eqs. (I.51, I.52 et I.53).



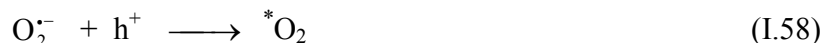
Le H_2O_2 formé peut constituer une voie supplémentaire de capture des électrons ou des trous positifs, ce qui limiterait la recombinaison des charges pour favoriser la production de radicaux actifs photocatalytiquement (Eq I.54, I.55).



Les trous de la bande de valence peuvent être captés par les anions O^{2-} du réseau cristallin (I.56) ou bien par des donneurs d'électrons, D_{ads} , sur la surface de la particule (I.57) :



Il a été suggéré que les trous positifs créés dans la bande de valence peuvent capter les ions superoxyde et conduire à la formation d'oxygène singulet.



L'oxygène singulet ainsi obtenu, et les ions superoxyde jouent un rôle secondaire en photocatalyse.

Lorsqu'il s'agit d'une surface de TiO₂ fortement hydratée ou hydroxylée, le piégeage de h⁺ donne des radicaux HO• liés à la surface (Eq I.59) :



Et, en solution aqueuse, l'eau est le principal piègeur de trous :



Ainsi, les radicaux hydroxyle réagissent avec les composés organiques suivant une cinétique contrôlée uniquement par la diffusion [Klopffer *et al.*, 1985; Guittonneau *et al.*, 1988].



d) Influence des paramètres opératoires

Il est aujourd'hui bien établi que plusieurs paramètres opératoires influent dans une mesure plus ou moins importante sur l'efficacité de la photocatalyse à dégrader les polluants organiques.

Les paramètres qui ont la plus grande influence sont principalement la concentration du substrat, la concentration du photocatalyseur, le pH, l'oxygénation de la solution, la présence d'accepteurs d'électrons tel que H₂O₂ et S₂O₈²⁻ ou la présence d'autres substrats capables de s'absorber sur la surface de TiO₂ tel que les anions inorganiques.

Il a ainsi été observé que la vitesse de photocatalyse augmente avec la concentration du polluant jusqu'à une valeur limite. Cette dernière a été généralement interprétée en termes de l'importance croissante de l'effet écran du polluant rendant les photons indisponibles pour le TiO₂ ou par une forte adsorption du polluant qui couvre alors une partie considérable des sites actifs et réduit la vitesse de formation des radicaux hydroxyle. La conjugaison des deux phénomènes est bien sur aussi possible.

La vitesse de photocatalyse augmente aussi par augmentation de la concentration du photocatalyseur mais dans ce cas aussi, à partir d'un seuil, compris généralement entre 0,2 et 2 g/L, il n'y a aucune amélioration de la vitesse. Ce seuil est attribué à l'absorption quasi-totale des

photons par les particules de TiO_2 qui se situent dans la zone la plus proche de la source de lumière.

Les changements de pH peuvent avoir des conséquences importantes sur l'activité photocatalytique du semi-conducteur. Le point de zéro charge (pzc) du TiO_2 correspond à $\text{pH} = 6,8$. Pour des $\text{pH} < 6,8$, la surface se charge positivement par adsorption des ions H^+ .



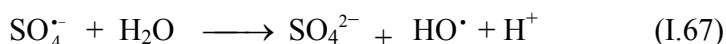
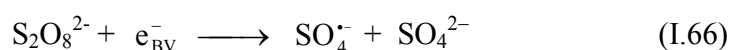
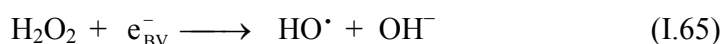
Inversement, pour des $\text{pH} > 6,8$, la surface est négative :



La charge prise par les particules peut influencer sur l'adsorption du polluant et des produits intermédiaires de sa transformation, en particulier les acides et les amines. Le milieu alcalin semble favoriser la production des HO^\bullet par l'intermédiaire de la réaction (I.64).



Il a été rapporté dans un grand nombre de cas que l'incorporation de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dans le milieu réactionnel favorisait considérablement la transformation photocatalytique du polluant. Ces deux oxydants renforcent la production d'espèces radicalaires très réactives (HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$) en captant les électrons photogénérés (Eqs. I.65, I.66 et I.67):



En plus de la production directe de radicaux oxydants, ces processus permettent de limiter la recombinaison électron-trou positif et d'améliorer indirectement la production des radicaux HO^\bullet .

La présence d'anions inorganiques ou de matières organiques naturelles (en particulier les substances humiques) peut inhiber la photocatalyse par l'un ou l'autre des processus suivants :

- Compétition d'adsorption à la surface du TiO_2 : L'occupation des sites actifs du TiO_2 par

ces substances réduit l'adsorption de la molécule-cible et retarde sa dégradation.

- Compétition d'absorption de la lumière : Si une substance absorbe la lumière dans le même domaine que le TiO₂, elle provoque inévitablement un effet écran dont l'importance se mesurera en fonction des coefficients d'absorption relatifs et des concentrations.
- Inhibition des espèces réactives : Ceci est particulièrement le cas avec les ions chlorure, phosphate, carbonate, sulfate et nitrate. La réaction d'inhibition peut se manifester par l'interception des radicaux HO[•] ou par l'interception des trous positifs :



e) Élimination des colorants par photocatalyse sur TiO₂

Dans le paragraphe suivant nous présentons quelques résultats obtenus lors de travaux récents portant sur la dégradation photocatalytique de certains colorants.

L'Acide Orange 7 (AO7) est le composé le plus étudié de la classe des colorants azoïques. Son étude a été menée à diverses conditions expérimentales. Les voies de dégradation et la formation des photoproduits sont également décrites.

Subba Rao *et al.* (2003) ont réussi l'élimination totale de ce colorant à 5×10^{-5} M sur du TiO₂ fixé sur différents supports en des temps variant de 1,5 heures à plusieurs heures. Wang *et al.* (2004) ont observé une inhibition par les anions inorganiques courants qu'ils attribuèrent à l'interception des radicaux HO[•] dans le cas d'une radiation UV et à une compétition d'adsorption dans le cas d'une radiation visible.

La photodécomposition de ce colorant en présence d'oxygène conduit à la naphthoquinone, l'acide sulfobenzénique et l'acide phtalique comme produits de dégradation, d'après Vinodgopal *et al.* (1996). Styliidi *et al.* (2003) ont identifié 22 produits intermédiaires de la dégradation du colorant qui peuvent permettre de retracer le mécanisme de sa minéralisation.

Le Méthyle Orange est un autre colorant azoïque qui a été beaucoup étudié. Sa photo-oxydation, ainsi que celle de l'orange II, ont été achevées en présence du TiO₂ et de la lumière solaire [Agagliaro *et al.*, 2002]. La décoloration a été réalisée en quelques heures tandis que la

minéralisation conduisant à la formation du CO₂, nitrates et sulfates nécessitait plus de temps. La présence de Cl⁻ et SO₄²⁻ n'a pas eu un impact important sur la vitesse de réaction. Le S₂O₈²⁻ a accéléré la dégradation des 2 colorants alors que le H₂O₂ n'a accéléré que celle de l'Orange II. Dans une autre étude, Sparado *et al.* (1994) ont identifié jusqu'à 18 intermédiaires comprenant l'aniline, la *N, N* - diméthyle aniline, et l'hydroxy aniline. Ils ont proposé que l'oxydation des colorants d'aminoazobenzène procède par l'addition d'un radical hydroxyle sur l'atome de carbone portant la liaison azo, suivie de la rupture de l'adduit résultant. Les produits tels que l'acide sulfobenzénique, la *N, N* - diméthylaniline et la 4-hydroxy- *N, N* - diméthylaniline pourraient résulter de telles réactions.

La photodégradation par irradiation UV du colorant Jaune Cibacron FN-2R en présence du dioxyde de titane Degussa P25 conduit à la décoloration de la solution au bout d'une demi heure d'irradiation [Ziyani *et al.*, 2002]. Cette décoloration provient de la perte de la conjugaison des électrons π au sein de la molécule du colorant suite à la rupture de la liaison (N=N) mise en évidence par la formation de nitrates. La réaction d'élimination du colorant suit une cinétique d'ordre zéro. La photodégradation du colorant génère des sulfates, des nitrates et des ammoniums. Leurs cinétiques de formation est d'ordre zéro pour les ammoniums et les sulfates et d'ordre un pour les nitrates.

La cinétique de disparition du « Jaune Réactif 14 » en présence du système TiO₂/UV_A (365 nm) est d'ordre 1. Ce système conduit à la disparition de la couleur avec un taux de 98,7% après 60 minutes d'irradiation dans les conditions expérimentales suivantes (TiO₂ = 4g/L, pH = 5,5), alors que la même étude montre que ce colorant est résistant à la photolyse directe. La décoloration est due selon les auteurs au clivage de la liaison azoïque [Muruganandham *et al.*, 2006].

Puzenat *et al.* (2003) ont montré que le « Rouge Congo », connu comme colorant diazoïque bio-récalcitrant, peut être non seulement décoloré mais également totalement minéralisé en gaz carbonique, sulfate et nitrate en phase aqueuse et CO₂ et N₂ en phase gazeuse. Le nitrogène gazeux résulte des deux groupements azoïques de la molécule.

Une décoloration complète du « Rouge Acide 18 » a été obtenue au bout de 2 heures et une minéralisation totale au bout de 4 heures dans les conditions suivantes ($\text{TiO}_2 = 0,3 \text{ g/L}$, $T = 293 \text{ K}$) [Mozia *et al.*, 2005]. L'efficacité de la photodécomposition de ce colorant augmente avec l'augmentation de la concentration en catalyseur. Cependant, il existe un seuil au-delà duquel un effet écran apparaît ($0,3 \text{ g/L}$). Une corrélation linéaire entre la constante de la vitesse de disparition et la température de réaction existe dans la gamme $293 - 333 \text{ K}$.

En résumé, on peut affirmer que la photocatalyse hétérogène est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques et notamment des colorants. Ses propriétés de photostabilité, non-toxicité, bas coût et insolubilité dans l'eau dans différentes conditions opératoires font du TiO_2 l'un des composés les plus intéressants pour les applications environnementales.

L'efficacité de la technique peut être améliorée par addition d'un oxydant fort comme le H_2O_2 ou le $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ou par dopage du TiO_2 avec d'autres métaux (Ag, Pt...). Le coût de fonctionnement peut être abaissé par l'usage direct de la lumière solaire et son extension à des polluants dans différents états physiques est envisageable.

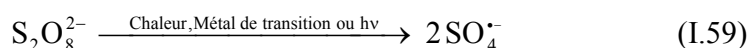
1.5.4.5- Procédé $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / UV

Les persulfates sont des oxydants forts utilisés dans des domaines très variés comme, par exemple, dans l'initiation des réactions de polymérisation, la clarification des piscines, le décapage des cheveux, l'analyse du carbone organique totale (COT) et autres procédés industriels.

Un regain d'intérêt a été observé récemment pour l'utilisation du persulfate comme oxydant pour l'élimination de polluants organiques dans les milieux aquatiques et à la surface des sols.

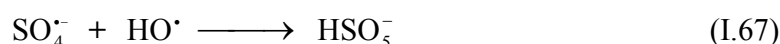
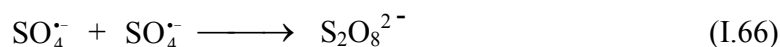
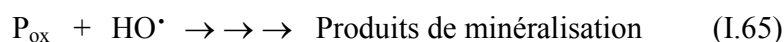
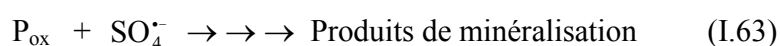
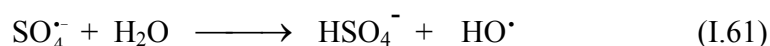
Il apparaît ainsi que les procédés d'oxydation basés sur l'ion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) constituent une technologie émergente pour l'oxydation des composés les plus récalcitrants tels que les solvants chlorés ou étheriques, le 1-4 dioxane, les PCB et les HAP [Block *et al.*, 2004]. Le persulfate est l'oxydant le plus fort de la famille des peroxydes. Le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$) est de $2,01 \text{ V}$. Ce potentiel est plus grand que celui

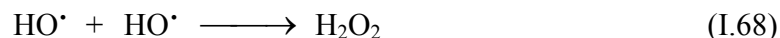
de H₂O₂ (1,77 V), peroxymonosulfate HSO₅⁻ (1,4 V) ou du permanganate MnO₄⁻ (1,67 V), mais il est comparable à celui de l’ozone (2,07 V). Malgré ce potentiel élevé, les réactions d’oxydation des contaminants les plus récalcitrants tel que le trichloroéthylène sont lentes. Cependant, ces réactions peuvent être accélérées en chauffant la solution, en ajoutant un métal de transition ou en irradiant le système avec une lumière UV. Ces trois catalyseurs agissent de manière analogue sur l’ion persulfate : ils induisent la scission de la liaison peroxyde qui conduit alors à la formation d’une paire de radicaux-ions sulfates



Le radical-anion SO₄^{•-} est un oxydant puissant, caract\u00e9ris\u00e9 par un potentiel redox de 2,6 V (couple SO₄^{•-} / SO₄²⁻), qui est comparable \u00e0 celui du radical hydroxyle (2,8 V). Il pr\u00e9sente une r\u00e9activit\u00e9 qui est aussi tr\u00e8s proche de celle de HO[•], se caract\u00e9risant par un pouvoir \u00e9lev\u00e9 de d\u00e9gradation des compos\u00e9s organiques. Les donn\u00e9es bibliographiques laissent n\u00e9anmoins appara\u00eetre une s\u00e9lectivit\u00e9 l\u00e9g\u00e8rement sup\u00e9rieure \u00e0 celle de HO[•].

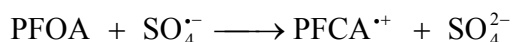
Une fois form\u00e9s, les radicaux SO₄^{•-} peuvent initier une s\u00e9rie de r\u00e9actions radicalaires [Berlin, 1986] dont les plus importantes sont rapport\u00e9es dans le sch\u00e9ma r\u00e9actionnel suivant, dans lequel P repr\u00e9sente la mol\u00e9cule du polluant et P_{ox} le produit de son oxydation.





On peut ainsi remarquer, en particulier, la formation de radicaux hydroxyle (Eq I.61). La dégradation d'un polluant organique et de ses sous-produits s'effectue naturellement par l'intermédiaire du radical-anion $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et du radical HO^\bullet (Eq I.62 à I.65). La mesure dans laquelle est impliquée l'une et l'autre de ces deux espèces n'est toutefois pas encore totalement clarifiée. Cependant, une étude antérieure menée par Dogliotti et Hayon (1967) rapportent que les radicaux sulfate prédominent dans la photolyse du persulfate en milieu neutre ou acide, alors qu'en milieu alcalin ($\text{pH} > 8,5$), les radicaux sulfate se reconvertissent rapidement en radicaux HO^\bullet selon l'équation (I.61). Notons finalement que des réactions dites de terminaison se produisent lorsque deux espèces radicalaires se croisent (Eq I.66 à I.68).

L'ion persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ présente une bande d'absorption dans l'UV centrée sur 224 nm. Son coefficient d'absorption molaire à 254 nm est d'environ $20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Parmi les rares travaux effectués sur la dépollution des milieux aqueux par couplage $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{UV}$, on citera ceux de Hori *et al.* (2005) qui ont rapporté la décomposition d'acides perfluorocarboxyliques (PFCA) (composés chimiquement très stables et non biodégradables) par cette technique. Les produits majoritaires de la réaction étaient F^- et CO_2 en présence de petites quantités de PFCA avec une chaîne carbonique réduite. A titre illustratif, la disparition complète de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) à 1,35 mmol/L a été réalisée par 50 mmol/L de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en 4 heures d'irradiation avec une lampe Xenon-Mercure de 200 W. Dans cette réaction, tout le persulfate initial se transforme en sulfate après 12 Heures d'irradiation, ce qui indique que l'étape initiale de l'action des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sur le PFOA consiste en un transfert d'électron :



I. 6- Travaux antérieurs sur l'élimination du NET

Peu de travaux sur l'élimination du NET par des POA ont été publiés. Des études ont été menées récemment sur la décoloration du NET par le procédé de Fenton, par des techniques électrochimiques ou par voie biologique. Des travaux ont également été réalisés sur son élimination du milieu aqueux par adsorption sur charbon actif ou sur sédiment naturel. Nous rapportons dans ce paragraphe un résumé des résultats obtenus par chacun de ces procédés.

Faouzi *et al.* (2006) ont comparé l'efficacité de trois différents POA (oxydation électrochimique sur anode de diamant-conducteur, oxydation par le réactif de Fenton et ozonation) à éliminer le NET. Dans tous les cas étudiés, la décoloration a été obtenue aux premiers stades du traitement, ce qui a permis aux auteurs de conclure que la rupture de la liaison azoïque constitue l'une des premières étapes de l'oxydation. Le pourcentage de minéralisation obtenu pour une dose donnée d'oxydant dépend grandement de la technique et de la concentration initiale du substrat : Aux faibles concentrations, l'oxydation électrochimique est la moins efficace car, selon les auteurs, les mécanismes d'oxydations primaires qui ont lieu sur l'anode de diamant-conducteur sont très affectés par les limitations de transfert de matière. A l'inverse, pour les charges importantes en polluant, une fraction importante du Carbone Organique Total reste présente aux stades finals du traitement par le procédé de Fenton et cette technique s'est donc avérée la moins efficace.

Yu *et al.* (2005) ont rapporté que la décoloration du NET, du Bleu Réactif 19 et du Vert Rapide par le procédé de Fenton était très rapide mais que la minéralisation exigeait des temps de réaction bien plus longs. Un modèle mathématique est présenté par ces auteurs pour prédire la formation du SO_4^{2-} et NO_3^- durant la dégradation des substrats.

Dans un article très récent, Abdelmalek *et al.* (2006) rapportent que la décoloration du NET en solution aqueuse ainsi que celle de 2 autres colorants (Orange I et Cristal Violet) a pu être réalisée par un procédé électrique. La technique consiste à générer un plasma non thermique par des décharges électriques dans l'air humide. Les radicaux HO^\bullet font partie des espèces réactives formés par la collision des électrons avec les molécules de l'air humide (O_2 , N_2 , et H_2O) et sont les principaux agents responsables de l'oxydation des substrats. Cette dernière se produit à

l'interface plasma-solution. Les mesures de concentration ont permis aux auteurs de conclure que 88,4 % du NET disparaissaient après 60 minutes d'exposition à la décharge, avec une cinétique de 1^{er} ordre ($k = 0,083 \text{ mn}^{-1}$), alors que les mesures de DCO conduisaient à la conclusion que le degré de minéralisation atteint à ce moment était de 60 %.

La coagulation induite électrochimiquement a permis à Cañizares *et al.* (2006) d'extraire le NET contenu dans un rejet. Dans ce procédé, le coagulant (Al^{3+}) est généré *in-situ* par l'oxydation d'une anode en aluminium, à l'inverse du procédé classique de coagulation-floculation où le coagulant est ajouté sous la forme d'un sel (chlorure, sulfates ...). Les plus grandes efficacités ont été observées aux pHs inférieurs à 6. Cette observation a été expliquée par le mécanisme de coagulation primaire : Aux très faibles valeurs de pH, le mécanisme prédominant est la liaison qui se développe entre les complexes hydroxo du cation aluminium et les sites négatifs du NET, ce qui réduit la solubilité de ce dernier. Aux pHs proches de la neutralité, la meilleure efficacité du procédé est explicable par l'adsorption des molécules de NET sur la surface chargée positivement du précipité d'hydroxyde d'aluminium (espèce prédominante dans cette zone de pH). En présence de sulfates, l'électrocoagulation conduit à des résultats meilleurs qu'en présence de chlorures. La concentration de l'électrolyte ne semble cependant pas influencer sur l'efficacité du processus. Pour une même dose d'aluminium électrogénéré, l'utilisation du procédé en mode continu aboutit au même résultat qu'en mode batch (discontinu), dans les conditions de concentrations élevées d'aluminium. Aux faibles concentrations, le mode discontinu donne un résultat meilleur.

Hsueh *et al.* (2006) ont examiné l'influence des variations structurales des colorants azoïques sur la capacité de biodécoloration par les *Pseudomonas Luteola*. Ces auteurs ont, en premier lieu, observé que la décoloration la plus efficace est achevée à pH 7-9 et que l'âge cellulaire optimal était de 7 jours après incubation statique sur des cultures exemptes de colorants. Ils ont ensuite observé que la présence de groupements électro-attracteurs favorisait la biodécoloration. Ainsi, le Méthyle Orange, qui présente un groupement sulfonique (groupement fortement électro-attracteur, par effet de résonance) en position *para* du groupement azoïque est facilement biodécoloré. A l'inverse, la présence d'un groupement carboxylique chargé en position *ortho* (et donc, à proximité) de la liaison azoïque inhibait en totalité la décoloration du

Rouge de Méthyle. Cependant la décoloration du NET et du Rouge Congo n'est pas totalement réprimée, malgré la présence de substituants dans le voisinage immédiat de la liaison azo (en position *ortho*) car ces substituants ne portent pas de charges électriques.

Des études d'élimination du NET par adsorption sur un sédiment naturel, prélevé de la rivière Qinghe (Beijing, Chine), ont été réalisées par Liu *et al.* (2001). L'influence de paramètres susceptibles d'affecter les performances du sédiment a été examinée. Le pH et la teneur du sédiment en carbone organique ont montré une influence forte et très variable sur la capacité du sédiment à adsorber le NET : En augmentant le pH ou en éliminant le carbone organique, le pourcentage d'adsorption du NET diminuait. L'isotherme d'adsorption est bien décrite par le modèle de Freundlich ($m = k \cdot C^{1/n}$).

Abordant la décontamination des eaux chargées de colorants, Iqbel et Ashiq (2006) ont examiné l'adsorption de 8 colorants (dont le NET) sur le charbon actif. Ces auteurs ont noté une diminution de l'adsorption par augmentation du pH ou de la température pour tous les colorants. Les isothermes d'adsorption étaient bien décrites par les modèles de Langmuir et Freundlich. Les valeurs calculées de la chaleur d'adsorption (ΔH) et de l'énergie libre (ΔG) indiquent que l'adsorption des colorants est favorisée par les basses températures.

II.1- PRODUITS UTILISES

- | | |
|--|------------------|
| • Noir ériochrome T | Riedel- de Haën |
| • Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂) | Labosi (30%) |
| • Persulfate de Sodium (Na ₂ S ₂ O ₈) | Prolabo 99% |
| • Sel de Mohr [(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ .6H ₂ O] | Labosi (99 %) |
| • Acide borique (H ₃ BO ₃) | Panreac (99,5%) |
| • Acide chlorydrique (HCl) | Merk (25%) |
| • Hydroxyde de sodium (NaOH) | Carlo Erba (98%) |
| • Acétate de sodium (CH ₃ COONa) | Panreac (99,5%) |
| • Chlorure de sodium (NaCl) | Labosi (99,5%) |
| • Bicarbonate de sodium | Panreac (99,5%) |
| • Tertiobutanol | 99% |
| • Sulfate de sodium | Carlo Erba (99%) |
| • Hydrogénophosphate de sodium | |
| • Ferrioxalate de potassium | |

II.2- PREPARATION DES SOLUTIONS

Les solutions du colorant à irradier ont été préparées par dissolution dans l'eau bidistillée ou dans des solutions tamponnées aux pH adéquats à l'obscurité et sous agitation magnétique.

La solution du tampon borate a été préparée par dissolution de 0,6184 g d'acide borique dans de l'eau distillée et addition de NaOH (0,1M) goutte à goutte jusqu'à pH = 9. Le volume est ensuite complété à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type « *HANNA instrument* » équipé d'une électrode de verre combiné. Le pH-mètre a été étalonné avec des solutions tampon standard (pH = 4 – 7 ou 10).

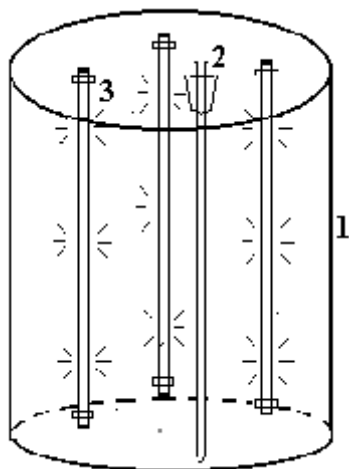
Dans les essais de photocatalyse hétérogène, préalablement à toute irradiation, la suspension est agitée pendant 30 minutes à l'obscurité afin de permettre l'établissement de l'équilibre d'adsorption du colorant sur le semi-conducteur (TiO₂). Les échantillons prélevés sont filtrés sur filtre Millipore (0,45 mm de diamètre) pour éliminer les particules du photocatalyseur.

II.3- DISPOSITIFS D'IRRADIATION

Différents dispositifs ont été utilisés pour suivre l'irradiation des solutions du noir ériochrome T

II.3.1- Irradiation à 253,7 nm

Le dispositif utilisé pour les irradiations de solutions homogènes à 253,7 nm (Figure II.1), consiste en une enceinte métallique à base cylindrique équipée de trois lampes UV à vapeur de mercure basse pression d'une puissance de 30 W chacune, émettant principalement un rayonnement monochromatique à 253,7 nm. Les lampes, fixées le long de la paroi de l'enceinte, entourent le réacteur qui est placé au centre. D'une longueur de 40 cm et d'un diamètre intérieur de 2,4 cm, ce dernier est un tube en quartz présentant donc une bonne transmittance au rayonnement UV. Il est rempli à environ la moitié de sa capacité avec 80 ml de la solution à irradier



1. Enceinte cylindrique en cuivre.
2. Réacteur en quartz.
3. Lampe 30 W.

Figure II.1: Dispositif d'irradiation à 253,7 nm

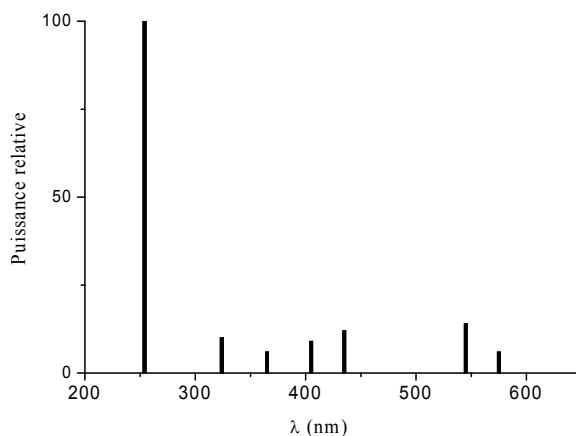
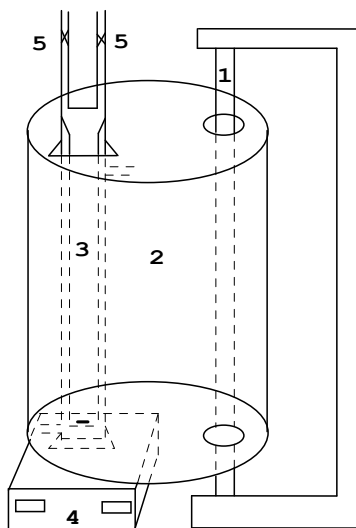


Figure I.2 : Spectre d'émission d'une lampe émettant à 253,7 nm

II.3.2- Irradiation polychromatique entre 300 et 450 nm

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

Le réacteur en pyrex à double enveloppe permettant une circulation d'eau est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.



- 1- Lampe
- 2- Cylindre à base elliptique
- 3- Réacteur en Pyrex (d'environ 20 ml de volume)
- 4- Agitateur
- 5- Robinet de remplissage

Figure II.3: Dispositif d'irradiation entre 300 et 450 nm

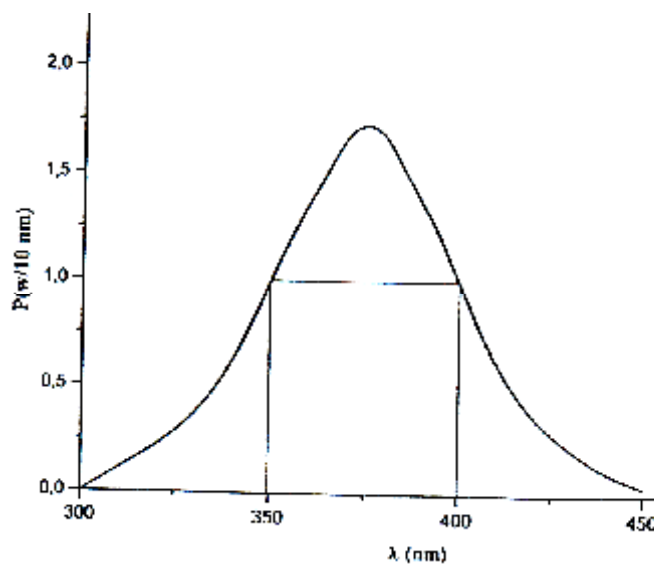
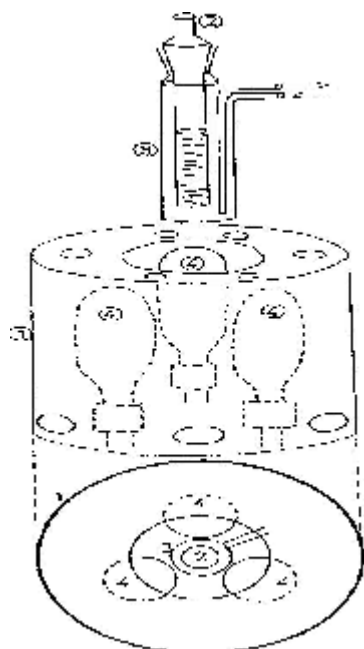


Figure II.4 : Spectre d'émission entre 300 et 450 nm

III.3.3- Irradiation monochromatique à 365 nm

Les irradiations à 365 nm ont été effectuées à l'aide d'un dispositif équipé de trois lampes de 125 W type Philips HPW 125, entouré d'un miroir cylindrique (Figure II.5). L'émission de ces lampes à vapeur de mercure moyenne pression, est filtrée par un globe noir qui laisse passer principalement la raie à 365 nm (environ 85 % de l'énergie) et de façon mineure, les raies situées à 334 nm (environ 7% de l'énergie) et à 313 nm (2% de l'énergie) (Figure II.6). Le réacteur en Pyrex, muni d'une chemise de refroidissement par eau, est placé dans l'axe du système.



- 1 Miroir cylindrique
- 2 Réacteur
- 3 Chemise de refroidissement
- 4 Lampes HPW 125

Figure II.5 : Dispositif d'irradiation à 365 nm

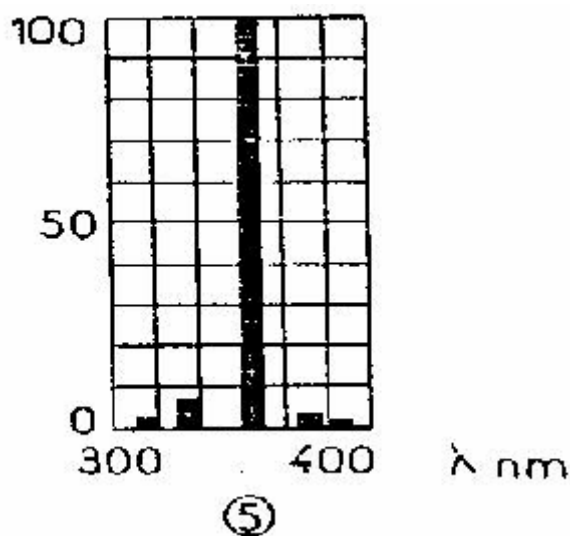


Figure II.6 : Spectre d'émission d'une lampe émettant à 365 nm

II.4- TECHNIQUES ANALYTIQUES

II.4.1-Spectrométrie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption du colorant ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Unicam de type «Helios» informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

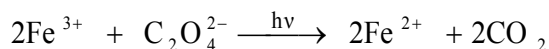
II.4.2- Actinométrie chimique

La photolyse des composés dépend de la quantité de photons émis par la lampe utilisée. La détermination du flux photonique est donc un paramètre important pour l'étude cinétique de disparition de notre colorant. La mesure du flux photonique incident de la lampe émettant à 254 nm a été réalisée par actinométrie chimique en utilisant la méthode au ferrioxalate de potassium ($\Phi_{\text{act}, 254} = 1,25$).

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

II.4.2.1- Photolyse de l'actinomètre

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



80 ml de la solution actinométrique (à 10^{-2} M de ferrioxalate de potassium) ont été irradiés pendant 15 min à l'aide d'une lampe émettant à 254 nm. Un prélèvement de 1 ml est effectué toutes les 5 minutes et mélangé à 5 ml d'une solution tampon de pH = 4,5 (300 ml de CH_3COONa molaire et 180 ml de H_2SO_4 normal, complétés à 500 ml avec de l'eau bidistillée), 5 ml de 1,10-phénanthroline (1 g/L) et ajusté à 50 ml avec de l'eau bidistillée.

Cette solution est agitée à l'obscurité pendant 30 min. Les ions ferreux formés par photolyse sont alors complexés par la phénanthroline, et le complexe formé peut être mis en évidence rapidement par un virage de la coloration de la solution du vert au rouge. Quantitativement, la solution est caractérisée par spectrophotométrie visible à 510 nm, longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du complexe « phénanthroline- Fe^{2+} ».

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

II.4.2.2- Calcul du flux photonique incident

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

Dans les conditions d'absorption totale, le flux photonique incident $I_{0,\lambda}$ est égal à :

$$I_{0,\lambda} = \frac{\Delta n}{\Phi_{\text{Ac}} \cdot t} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot V}{\Phi_{\text{Ac}} \cdot t} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Paragraphe I.1.2})$$

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

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

D'où
$$I_{0,\lambda} = \frac{V_3}{V_2 \cdot l \cdot \epsilon_{510}} \cdot \frac{V}{\Phi_{\text{Ac}}} \cdot \frac{\Delta D_{510}}{t}$$

Avec :

t : temps d'irradiation

V : volume de la solution irradiée (0,08 L)

V_2 : volume du prélèvement (0,001 L)

V_3 : volume de la solution de Fe^{2+} après dilution (0,05 L)

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

ϵ_{510} : coefficient d'extinction molaire du complexe Fe^{2+} - phénanthroline à 510 nm

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

ΔD_{510} : différence entre la densité optique au temps t et celle au temps t = 0

Le terme $\frac{\Delta D_{510}}{t}$ correspond à la pente de la droite $\Delta D_{510} = f(t)$

Expérimentalement on a trouvé $\epsilon_{510} = 11208 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, et $\frac{\Delta D_{510}}{t} = 5,83 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, d'où un

flux photonique incident: $I_{0,254 \text{ nm}} = 1,66 \cdot 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$

III.1- PHOTOLYSE DIRECTE

III.1.1- Spectre d'absorption UV-Visible

La figure III.1 montre le spectre d'absorption UV / Visible d'une solution de NET (10^{-4} M) à pH = 9. On y observe principalement deux bandes d'absorption centrées respectivement sur 344 nm et 616 nm. La bande UV est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et la bande visible, qui est la plus intense, est due à la transition $n \rightarrow \pi^*$. Cette dernière est responsable de la coloration bleue qui caractérise le NET à cette valeur de pH.

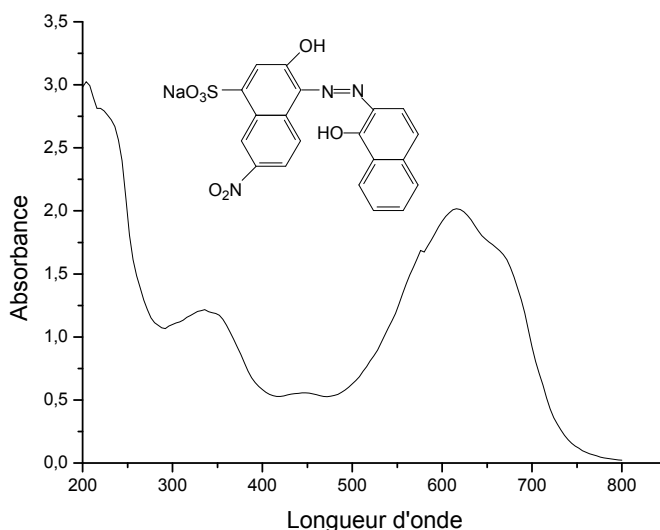


Figure III.1 : Spectre d'absorption UV/Visible du NET (10^{-4} M) en solution aqueuse à pH = 9

Les coefficients d'absorption molaire (ϵ) aux longueurs d'onde d'intérêt sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Coefficient d'absorption molaire du NET à différentes longueurs d'onde

λ (nm)	254 nm	365 nm	344 nm	616 nm
ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	15.730	10.190	11.730	20.260

III.1.2- Mise en évidence de la transformation du NET

Lorsqu'une solution aérée de NET (10^{-4} M) de pH = 9 est irradiée à 254 nm, on observe la décoloration progressive de la solution, ce qui se traduit par la diminution de l'intensité de la bande d'absorption centrée sur 616 nm (Figure III.2). Ceci indique donc clairement que la lumière UV émise par une lampe germicide induit la transformation du NET et qu'elle pourrait être utilisée pour l'élimination de ce colorant lorsque il est présent dans un effluent industriel.

À l'inverse, nous observons initialement une légère augmentation de l'intensité de la bande à 344 nm, suivie d'une lente décroissance. Cette bande persiste plus longtemps et constitue une évidence d'une plus grande persistance des produits de la transformation du NET. Certains photoproduits sont donc plus résistants à l'action de la lumière que le NET lui-même et la minéralisation totale du NET est plus difficile à atteindre par photolyse directe.

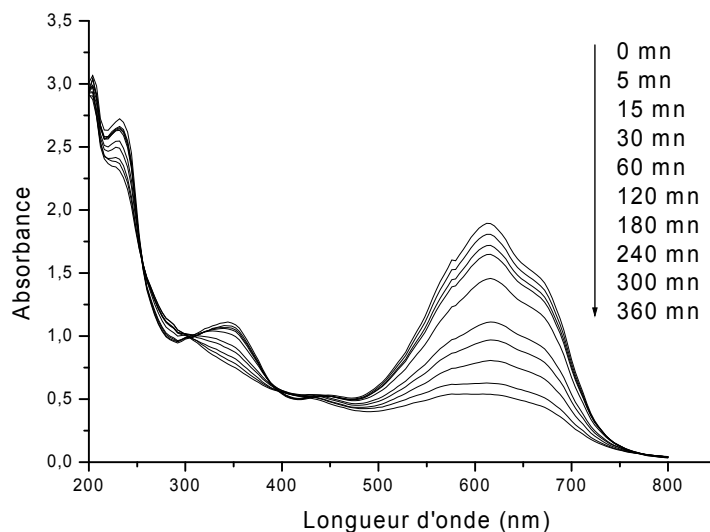


Figure III.2 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse aérée de NET (10^{-4} M) irradiée à 254 nm ; pH = 9

III.1.3- Cinétique de transformation du NET

Il est généralement admis que les photoproduits de la transformation d'un colorant azoïque n'absorbent pas dans la même région visible du spectre électromagnétique que ce dernier. Par conséquent, seul le NET continue à absorber dans cette région et l'absorbance mesurée à une longueur d'onde donnée dépend de la concentration de ce composé uniquement. Cette propriété a été employée pour le suivi spectrophotométrique de la

concentration du NET lorsque ce composé est soumis à une irradiation, à un réactif ou à une combinaison des deux.

Il apparaît sur la figure III.3 que le NET, présent initialement à 10^{-4} M, se dégrade à 72 % au bout de 360 minutes d'irradiation. La décroissance de la concentration présente une allure exponentielle avec des variations linéaires de $\ln C_0/C$ en fonction du temps (insertion de la figure), ce qui indique que la phototransformation suit une cinétique d'ordre apparent 1 ($C = C_0 \cdot e^{-kt}$). La constante de vitesse k , qui correspond à la pente de la droite représentant les variations de $\ln C_0/C$ en fonction de t , est égale à $4 \times 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$.

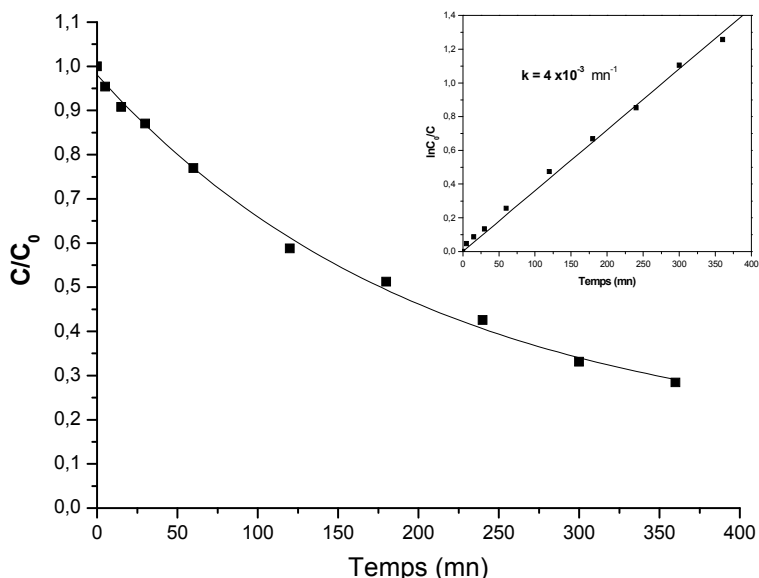


Figure III.3 : Cinétique de disparition du NET (10^{-4} M) en solution aqueuse aérée de $\text{pH} = 9$; $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$; $I_0 = 1,66 \times 10^7 \text{ Einstein.s}^{-1}$

III.1.4- Evolution du pH en cours d'irradiation

La transformation du NET dans une solution non tamponnée s'accompagne de la diminution du pH de la solution vers des valeurs acides (Figure III.4). Bien que l'identification des photoproduits n'ait pas été abordée, la baisse du pH indique la formation de composés organiques acides comme produits intermédiaires de dégradation du NET, dont probablement des produits d'hydroxylation. Le pH se stabilise après 100 minutes d'irradiation. Cette stabilisation se produit lorsque les concentrations des photoproduits responsables de l'abaissement du pH atteignent des valeurs stationnaires. Rappelons qu'en général, après une première phase correspondant à une augmentation initiale plus ou moins

rapide, les concentrations des photoproduits se stabilisent lorsque la vitesse de leur formation devient égale à la vitesse de leur disparition. Les concentrations finissent par diminuer et s'annuler pour des temps d'irradiation plus longs.

La formation de composés acides a été rapportée par plusieurs auteurs [Neamtu *et al.*, 2002 ; Rauf *et al.*, 2005 ; Bali *et al.*, 2004 ; Georgiou *et al.*, 2002].

Cette observation nous a amené à réaliser nos expériences de dégradation du NET à des pH stationnaire, fixés par des solutions tampon. En effet, Le NET est un composé qui est doté de propriétés acido-basiques et qui peut se présenter sous différentes formes et structures chimiques. Ceci lui confère une réactivité photochimique qui peut différer considérablement d'une zone de pH à une autre.

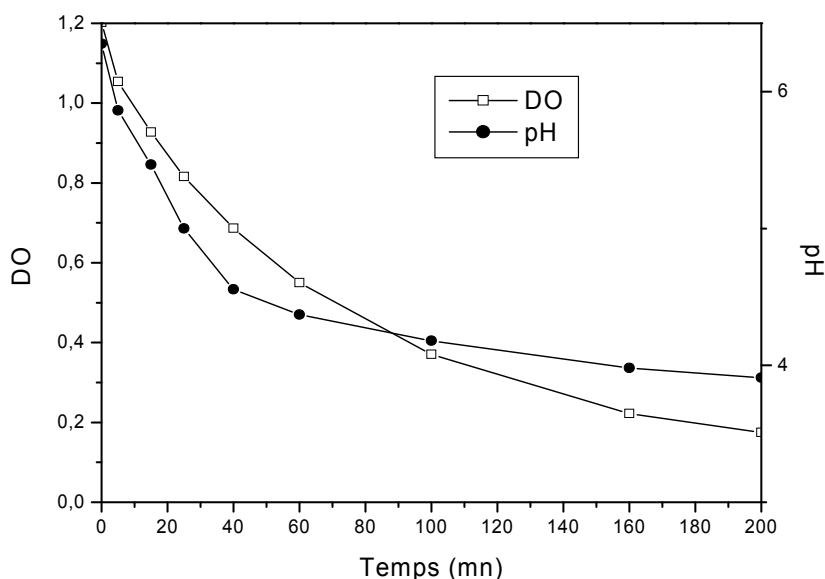


Figure III.4 : Evolution du pH au cours de l'irradiation d'une solution de NET (10^{-4} M) à pH libre ; $\lambda_{irr} = 254$ nm

III.1.5- Effet de la concentration initiale de NET

La figure III.5 illustre les résultats obtenus pour différentes concentrations initiales du NET comprises entre 10^{-5} M et 10^{-4} M. L'allure reste globalement inchangée en passant d'une concentration à l'autre, c'est-à-dire qu'on observe une décroissance exponentielle avec une cinétique d'ordre apparent égal à 1 dans tous les cas.

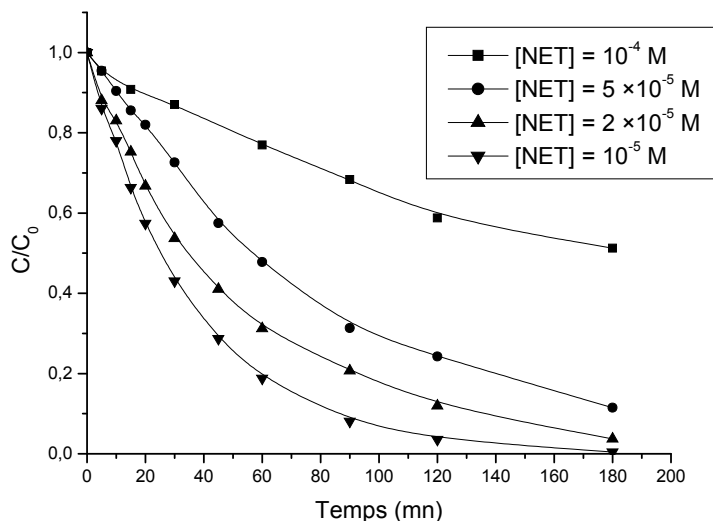


Figure III.5 : Cinétique de disparition par photolyse directe du NET à différentes concentrations initiales ; pH = 9 ; $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$

Les courbes font apparaître clairement que la décoloration de la solution prend un temps d'autant plus long que la concentration initiale du colorant est élevée. Comme il est résumé dans le tableau III.2, cette observation se traduit par la diminution continue de la constante de vitesse k , et par l'augmentation continue du temps de demi vie ($t_{1/2}$). Ce dernier représente le temps nécessaire pour la transformation de la moitié des molécules présentes initialement. Il est lié à la constante de vitesse par la relation $t = \frac{\ln 2}{k}$.

Ainsi, le temps de demi vie qui était de 25 minutes pour 10^{-5} M s'élève à 172 minutes pour 10^{-4} M . Cette augmentation de $t_{1/2}$ exprime la difficulté croissante à éliminer des concentrations de plus en plus grandes. Il est cependant utile de noter que le temps de demi-vie augmente dans une proportion plus faible que la concentration. En passant, par exemple, de 10^{-5} M à 10^{-4} M , la concentration augmente d'un facteur de 10 alors que $t_{1/2}$ augmente d'un facteur de 7. La raison réside principalement dans la déperdition de photons qui s'observe à la plus faible concentration : à 10^{-4} M , l'absorption est quasi-totale ($DO = \epsilon.c.l = 1,57. 10^4 \times 10^{-4} \times 2 = 3,14$) tandis qu'environ 50% seulement des photons incidents sont absorbés à 10^{-5} M ($DO = \epsilon.c.l = 1,57. 10^4 \times 10^{-5} \times 2 = 0,314$)

Tableau III.2 : Constante de vitesse et temps de demi-vie pour différentes concentrations du NET

[NET] (M)	10^{-4}	5×10^{-5}	2×10^{-5}	10^{-5}
k (mn⁻¹)	$4,0 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2}$
t_{1/2} (mn)	172	58	38	25

III.1.6- Influence de la longueur d’onde d’irradiation

La dégradation du NET peut être initiée par l’irradiation dans l’UV à des longueurs d’onde plus élevées. La figure III.6 montre que la dégradation du NET exposé à une irradiation à 365 nm qu’elle soit monochromatique (globe noir) ou polychromatique (largeur de bande à mi hauteur de 50 nm) est plus lente qu’à 254 nm.

La différence de réactivité du NET vis à vis de ces différentes sources de lumière s’explique essentiellement par les différences d’absorptivité, d’intensité du flux photonique incident et des rendements quantiques de disparition. Ainsi la transformation du NET est favorisée à 254 nm par une absorptivité plus élevée à cette longueur d’onde ($\epsilon_{254nm} = 15730 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{365nm} = 10190 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

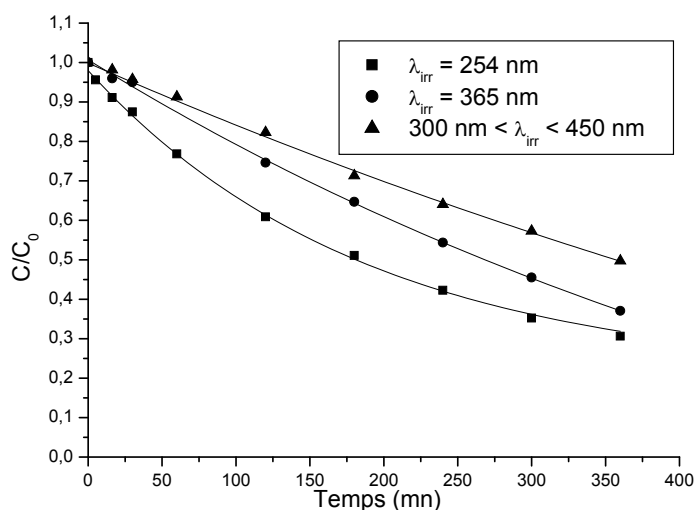


Figure III.6 : Influence de la longueur d’onde d’irradiation sur la cinétique de disparition du NET (10^{-4} M) par photolyse directe ; pH = 9

III.1.7- Influence de l'intensité lumineuse

Notre dispositif expérimental consiste en une enceinte d'irradiation pouvant adapter une, deux ou trois lampes comme sources lumineuses externes. Cette caractéristique a été exploitée pour examiner l'effet de l'intensité du flux photonique incident (I_0) sur la décoloration du NET (10^{-4} M). Pour cela, on a procédé à l'irradiation de ce colorant d'abord par une lampe puis par 2 et finalement par 3 lampes simultanément. Les courbes données sur la figure III.7 indiquent que la vitesse initiale augmente lorsque l'intensité d'émission augmente et que le temps de demi-vie diminue lorsque cette intensité croît. Ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et donc d'une dégradation plus rapide du NET (tableau III.3).

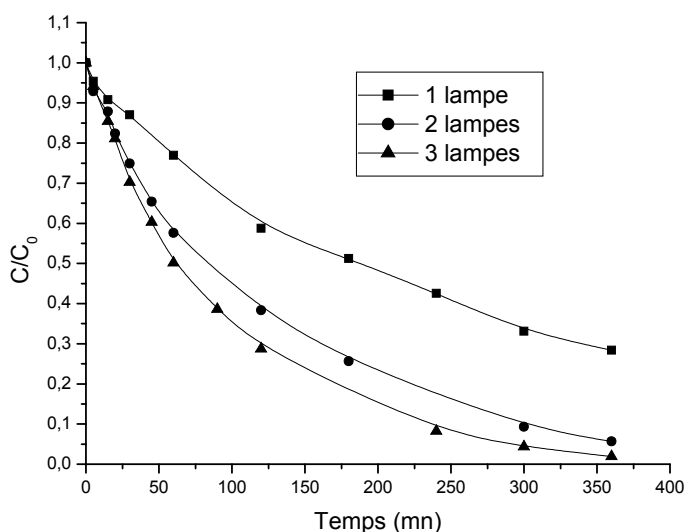


Figure III.7 : Influence de l'intensité du flux photonique incident sur la cinétique de disparition du NET (10^{-4} M). $pH = 9$; $\lambda_{irr} = 254$ nm

Tableau III.3 : Vitesse initiale et temps de demi-vie pour différents flux photoniques incidents

Flux photonique	1 lampe	2 lampes	3 lampes
V_0 ($M.mn^{-1}$)	$6,5 \times 10^{-7}$	$8,4 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-6}$
$t_{1/2}$ (mn)	172	87	65

III.1.8- Influence du pH

L'influence du pH sur la cinétique de transformation du NET a été examinée et les résultats obtenus sont résumés sur la figure III.8.

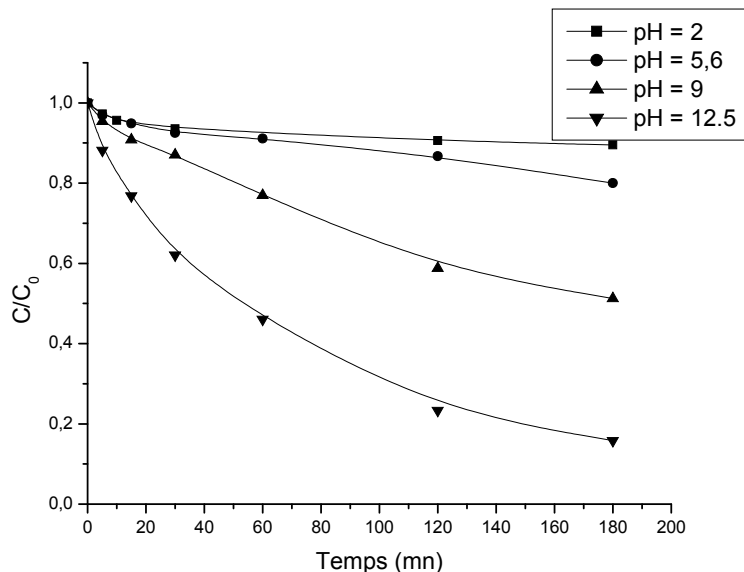


Figure III.8 : Influence du pH sur la cinétique de décoloration du NET (10^{-4} M) sous irradiation UV à 254 nm

On constate globalement qu'une augmentation du pH accélère de manière notable la disparition du NET. Par exemple la vitesse initiale de transformation à pH = 12,5 est approximativement 3 fois plus rapide qu'à pH = 9, 3,5 fois plus qu'à pH = 5,6 et 4,8 fois plus qu'à pH = 2. Le changement du comportement photochimique du NET qui accompagne le changement du pH du milieu peut être interprété en termes des propriétés acido-basiques de ce composé.

En effet, le NET est un triacide caractérisé par une acidité relativement forte, celle du groupement sulfonate (pKa de l'acide sulfureux $H_2SO_3 \approx 1,9$) et deux acidités faibles, celles des groupements phénoliques, caractérisées respectivement par $pK_{a1} = 6,3$ et $pK_{a2} = 11,5$. Par conséquent, selon le pH de la solution, le NET peut exister sous différentes formes.

En milieu fortement acide où la forme non dissociée (que l'on représentera par H_3Y) est prédominante, le NET a tendance à se polymériser en donnant un composé colloïdale de coloration rouge-brune.

En dessous de $\text{pH} = 5,6$, la forme H_2Y^- est prédominante, la solution est rouge, la longueur d'onde d'absorption maximale se situe à 520 nm et le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est égal à $12280 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Entre $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 11$, HY^{2-} est prédominante, la solution est bleue, $\lambda_{\text{max}} = 616 \text{ nm}$ et $\epsilon_{\text{max}} = 20260 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Au-delà de $\text{pH} = 12,5$ c'est Y^{3-} qui prédomine, avec $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ et $\epsilon_{\text{max}} = 13230 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, et la solution est jaune-orange.

En conclusion, chaque forme acido-basique présente une allure différente du spectre d'absorption UV-Visible. Les différences dans les propriétés structurales et absorptives entraînent des différences dans la photoréactivité sur le plan cinétique (vitesse de réaction), et probablement aussi sur le plan analytique (orientation de la réaction). Chaque forme présente un comportement photochimique qui lui est propre et qui est lié à ses caractéristiques physico-chimiques (absorptivité, rendement quantique, états excités, pouvoir oxydoréducteur...). La situation est comparable à la photoréactivité de composés de structures très voisines mais pas totalement identiques, comme c'est le cas par exemple de certains composés aromatiques halogénés qui diffèrent uniquement par la nature de l'halogène qu'ils portent ou sa position dans le cycle et qui peuvent présenter des différences notables de réactivité photochimique.

III.1.9- Conclusion

Le NET en solution aqueuse est photodégradable par la lumière UV artificielle. Sa photodégradation est cependant lente ou modérée et s'accompagne d'un abaissement du pH. Elle est accélérée par une augmentation du flux photonique incident ou une augmentation du pH du milieu. En revanche, Des temps d'irradiation plus longs sont nécessaires pour l'élimination du NET aux plus fortes concentrations ou par irradiation dans l' UV_A . La réaction suit en général une loi cinétique d'ordre apparent 1.

III.2- PHOTOTRANSFORMATION PAR COUPLAGE H₂O₂/UV (254 nm)

III.2.1- Introduction

Comme il est montré dans l'étude précédente, le rayonnement UV est capable de dégrader les molécules du NET. La vitesse peut cependant s'avérer trop modeste pour les besoins de dépollution des eaux à l'échelle industrielle et engendrer des surcoûts importants en raison d'une forte consommation électrique. En plus, les spectres UV montrent la présence persistante d'une forte absorption dans l'UV ($\lambda = 344 \text{ nm}$) qui indique que des composés intermédiaires à structure aromatique résistent beaucoup plus longtemps à la photodégradation et s'accumulent dans le milieu réactionnel.

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

III.2.2- Oxydation du NET par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité

Avant d'étudier l'efficacité du procédé H₂O₂/UV à dégrader le NET, nous avons en premier lieu testé la réactivité du H₂O₂ sur le NET à l'obscurité. Pour cela, nous avons préparé différentes solutions contenant chacune une concentration fixe du colorant (10^{-4} M) et différentes concentrations en H₂O₂, allant de 10^{-3} M jusqu'à $5 \times 10^{-2} \text{ M}$. Les résultats présentés dans la figures III.9 montrent que le taux d'oxydation est quasi nul pour les basses concentrations en H₂O₂ et reste relativement faible pour les concentrations les plus élevées (taux d'oxydation d'environ 2% au bout de 50 minutes pour $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$).

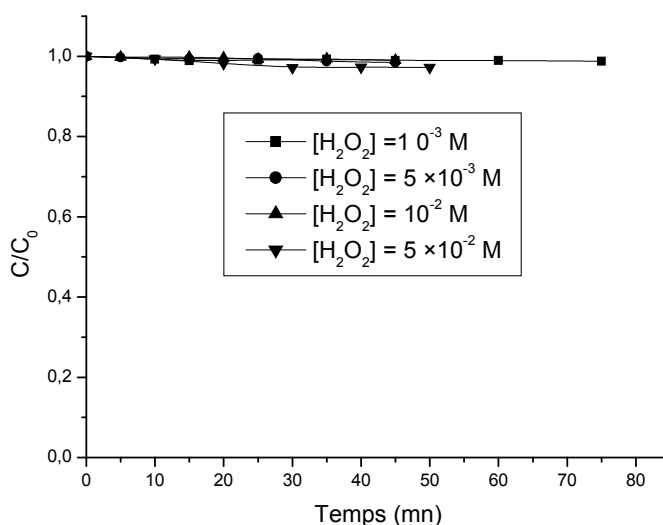


Figure III.9: Cinétique d'oxydation du NET par H₂O₂ à l'obscurité à pH = 9

La réaction thermique du peroxyde d'hydrogène sur le NET sera donc négligée devant la réaction photochimique dans le traitement des résultats.

III.2.3- Oxydation du NET par couplage H₂O₂ / UV

Pour quantifier l'efficacité du procédé H₂O₂ / UV à dégrader le NET, une série d'irradiations de solutions de NET (10⁻⁴ M) maintenues à pH = 9 en présence de concentrations variables de H₂O₂ a été effectuée à 254 nm. La figure III.10 compare les résultats obtenus à ceux de la photolyse directe.

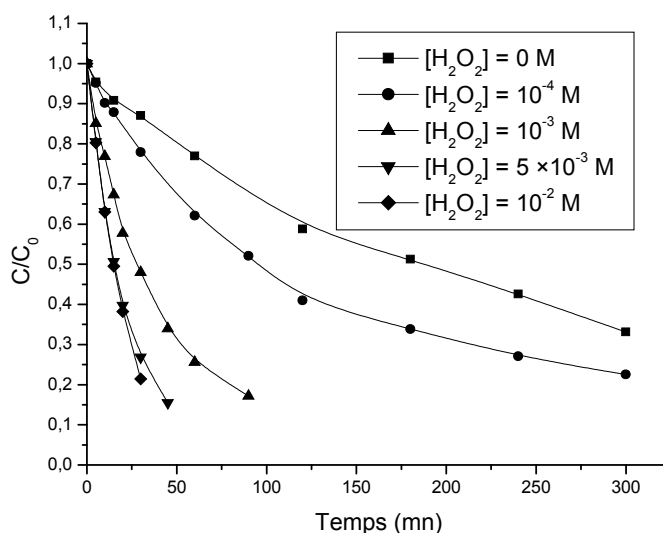


Figure III.10 : Evaluation des performances du procédé H₂O₂ / UV (254 nm) sur la transformation du NET

On remarque sur cette figure une amélioration appréciable de la vitesse d'élimination du NET grâce à l'introduction d'une faible quantité de H₂O₂ dans le milieu réactionnel.

La photolyse de H₂O₂ engendre des radicaux HO[•] qui joignent leur effet à celui du rayonnement UV pour dégrader de façon plus importante le NET. L'efficacité de la phototransformation directe du NET est comparée avec plus de détail à celle de sa transformation photoinduite par le H₂O₂ au paragraphe (III.2.6).

III.2.4- Mise en évidence du rôle des radicaux HO[•] dans le procédé H₂O₂ / UV

Il est admis que l'absorption de la lumière UV de longueur d'onde inférieure à 360 nm par une molécule de H₂O₂ conduit à la rupture de la liaison O–O et la formation de deux radicaux hydroxyle HO[•] :



Les radicaux produits ont un pouvoir oxydant élevé et ils oxydent la majorité des molécules organiques non sélectivement. Le NET ne fait pas exception à cette règle et le rôle des radicaux hydroxyle dans sa décomposition a été mis en évidence grâce à l'introduction d'un piège à radical très efficace qui est l'éthanol. Ce dernier a été choisi parce qu'il n'absorbe pas au delà de 260 nm et réagit facilement avec les radicaux hydroxyle avec une constante de vitesse de $1,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Klopffer et al., 1985].

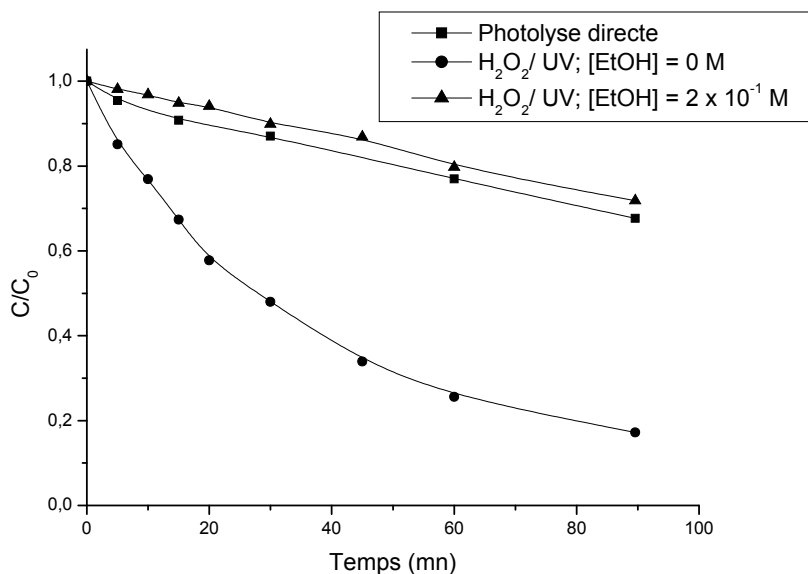


Figure III.11: Inhibition de l'action des radicaux hydroxyle par l'éthanol dans le procédé H₂O₂ / UV ; [NET] = 10⁻⁴ M ; [H₂O₂] = 10⁻³ M, [EtOH] = 2 × 10⁻¹ M ; λ_{irr} = 254 nm ; pH = 9

La figure III.11 montre qu'en présence de ce composé en concentration de 0,2 M, la vitesse de transformation descend légèrement en dessous de celle de la photolyse directe. L'inhibition totale de l'action de H₂O₂ sur le NET par l'éthanol confirme que l'oxydation du substrat se fait exclusivement par l'intermédiaire des radicaux HO[•] générés par H₂O₂.

On notera, par ailleurs, une légère inhibition de la photolyse directe par l'introduction du H_2O_2 et de l'éthanol dans la solution. Cette inhibition est attribuée à l'effet écran induit par le H_2O_2 (absorption d'une partie du flux photonique).

III.2.5- Dose optimale de H_2O_2

Après avoir mis en évidence le rôle bénéfique du peroxyde d'hydrogène dans la décomposition du NET, nous avons abordé la question de la détermination de la dose optimale de H_2O_2 .

On peut penser qu'en augmentant la concentration de H_2O_2 dans la solution, on augmentera la vitesse de production des radicaux et donc aussi la vitesse de décomposition du NET. La figure III.12 montre que l'efficacité du procédé H_2O_2 / UV croît effectivement avec la dose de H_2O_2 introduite initialement dans le milieu.

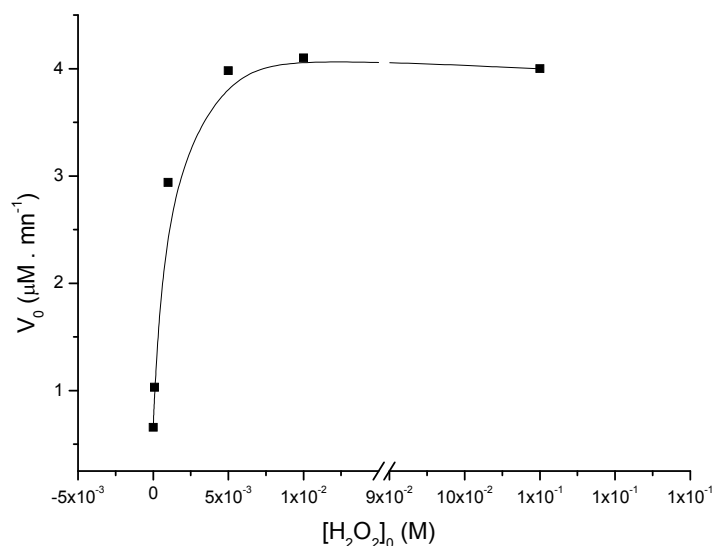


Figure III.12: Influence de la dose de H_2O_2 sur l'efficacité du procédé H_2O_2 / UV

Ainsi pour une concentration de H_2O_2 de 10^{-4} M la vitesse initiale est multipliée par un facteur de 1,6 et avec une concentration de 10^{-3} M la vitesse est 4,5 fois plus élevée. Des accélérations aussi importantes confirment la forte réactivité des radicaux HO^{\bullet} vis à vis du NET. Il faut cependant noter que l'accélération s'estompe aux fortes concentrations de H_2O_2 et atteint un maximum pour une concentration d'environ 5×10^{-3} M, correspondant à un rapport molaire initial $[H_2O_2]_0 / [NET]_0$ égal à 50. Au-delà de cette concentration, la vitesse n'est plus améliorée. Ceci peut être attribué à une importance accrue de la réaction suivante :



Dans cette réaction, une partie des radicaux générés sont captés par des molécules de H_2O_2 et ne peuvent donc participer à la dégradation du NET. En d'autres termes, en agissant comme un piège à radicaux plus efficace, l'excès de H_2O_2 crée un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur de la concentration.

Plusieurs auteurs ont rapporté l'effet auto-inhibiteur des concentrations élevées de H_2O_2 à la dégradation des colorants et d'autres molécules organiques [Galindo *et al.*, 2001 ; Behnajady *et al.*, 2004 ; Aleboyeh *et al.*, 2005].

Cet effet a généralement lieu pour des concentrations de H_2O_2 comprises entre 5×10^{-3} M et 10^{-1} M. Il faut cependant noter que cette concentration-limite dépend de la nature du colorant et surtout de sa concentration initiale dans le milieu réactionnel.

III.2.6- Contributions relatives de la photolyse directe et de la transformation photoinduite par H_2O_2

Dans le procédé H_2O_2 / UV (254 nm), il est évident qu'une partie des molécules du NET est transformée par absorption directe des photons et l'autre partie est oxydée par les radicaux hydroxyle provenant de la décomposition de H_2O_2 . Il est donc intéressant de déterminer la contribution de chacune des deux voies.

En première approximation, on peut admettre que la vitesse de photolyse directe est la même en présence et en absence de H_2O_2 . Dans ce cas, le pourcentage de dégradation photoinduite sera donné par la relation suivante :

$$\% \text{ dégradation photo-induite} = \frac{(\Delta C)_{\text{total}} - (\Delta C)_{\text{photolyse directe}}}{(\Delta C)_{\text{total}}} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

Où :

$(\Delta C)_{\text{total}}$ représente la concentration globale de NET transformée au temps t.

$(\Delta C)_{\text{photolyse directe}}$ représente la concentration de NET transformée par photolyse directe dans le même temps t.

Le pourcentage ainsi calculé est entaché d'une légère sous-estimation, étant donné que la concentration du NET dégradé par photolyse directe est plus faible dans le mélange contenant du H_2O_2 que dans la solution sans H_2O_2 . En effet, quand il est seul, le NET absorbe tous les photons entrants ($\text{DO} > 2$), alors que l'ajout de H_2O_2 dans le milieu va réduire la

disponibilité des photons à cause de la compétition d'absorption qu'il introduit. L'erreur est négligeable pour la plus faible concentration de H₂O₂ utilisée (10⁻⁴ M) car à 254 nm DO_{NET} >> DO_{H₂O₂} et reste modérée pour la plus forte concentration [DO (NET 10⁻⁴ M) ≈ 10 DO (H₂O₂ 10⁻²M)].

Pour le calcul de (ΔC) il faut prendre comme référence le temps d'irradiation le plus court possible afin de rester proche des conditions initiales et de limiter les erreurs introduites par la présence des photoproduits (absorption des photons et réaction avec les radicaux HO[•]). Idéalement, le temps t doit tendre vers 0, ce qui revient à utiliser les vitesses initiales :

$$\% \text{ transformation photo-induite} = \frac{(V_0)_{\text{total}} - (V_0)_{\text{photolyse directe}}}{(V_0)_{\text{total}}} \times 100 \quad (\text{III.4})$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Pourcentage de transformation photo-induite du NET (10⁻⁴ M) par le procédé H₂O₂/UV ; pH = 9

[H ₂ O ₂] M	10 ⁻⁴	10 ⁻³	5.10 ⁻³	10 ⁻²
% transformation	36,5	78	83,5	84

Ces valeurs confirment donc l'importante contribution de la transformation photoinduite, même aux faibles concentrations de H₂O₂. Elles confirment également que cette contribution croît avec l'augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ jusqu'à une limite imposée par les réactions d'autoinhibition.

III.2.7- Influence de la concentration initiale du NET

L'influence de la concentration initiale du NET dans un domaine variant de 10⁻⁵ M à 10⁻⁴ M a aussi été étudiée. Cet essai a été réalisé dans le but de se rapprocher des conditions opératoires prévalant dans l'industrie. La concentration initiale du H₂O₂ a été fixée à 10⁻³ M afin de minimiser les réactions d'autoinhibition. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure III.13.

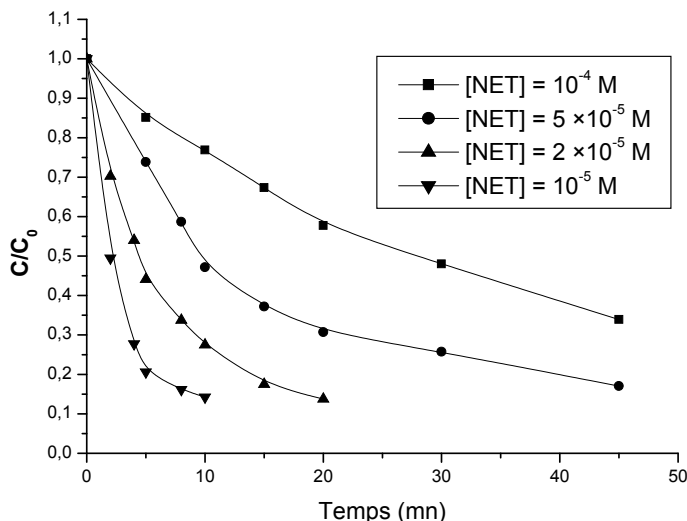


Figure III.13: Effet de la concentration initiale de NET sur la cinétique de disparition par le procédé H_2O_2/UV ; $[H_2O_2] = 10^{-3} M$; $pH = 9$

Comme en photolyse directe, on trouve que le temps de demi-vie est le plus court ($t_{1/2} = 2,4$ minutes) pour la concentration la plus faible ($10^{-5} M$). Il croît ensuite proportionnellement à la concentration. Ce résultat est conforme à nos attentes. Il trouve son origine dans la difficulté croissante à éliminer un nombre de molécules de NET qui augmente. Par contre, on constate que la vitesse initiale de transformation garde sensiblement la même valeur pour les quatre concentrations (tableau III.5).

Tableau III.5 : Vitesse initiales pour différentes concentrations du NET ; $[H_2O_2] = 10^{-3} M$; $pH = 9$

$[NET]_0 M$	10^{-5}	2.10^{-5}	5.10^{-5}	10^{-4}
$V_0 (M .mn^{-1})$	$2,8 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-6}$
$t_{1/2} (mn^{-1})$	2,4	4,5	9,8	28

La constance de la vitesse de disparition du NET s'explique par le fait que pour des rapports $[H_2O_2]_0 / [NET]_0$ compris entre 10 et 100, la part de photolyse directe dans le processus global de disparition du NET est faible devant celle de la transformation photoinduite, comme il a été démontré au paragraphe précédent. En admettant que la photolyse du H_2O_2 constitue l'étape cinétiquement limitante de la transformation du NET, la

vitesse initiale sera alors régie principalement par la vitesse de production des radicaux hydroxyle. Or, comme la concentration initiale de H_2O_2 est identique dans les 4 cas étudiés, la vitesse de formation des radicaux doit être proche, provoquant l'oxydation d'approximativement le même nombre de molécules de NET avec, comme résultat final, des vitesses de transformation qui varient peu.

III.2.8- Influence des anions inorganiques répandus dans l'eau

Selon leur provenance, les eaux usées industrielles sont plus ou moins chargées de carbonates, chlorures, sulfates, phosphates, nitrates et d'autres anions minoritaires. Plusieurs travaux rapportent que la présence d'anions inorganiques peut provoquer une diminution de l'efficacité du procédé H_2O_2/UV , en raison du piégeage des radicaux HO^\bullet par ces anions. Cependant, les études sont menées généralement sur un ou deux anions seulement. Elles diffèrent aussi sur le taux d'inhibition provoquée par ces anions.

Pour cette raison, nous avons réalisé une série d'expériences de dégradation du NET par le procédé H_2O_2 / UV (254 nm) en présence des anions sous-cités en concentration égale à 10^{-2} M. Le cation accompagnateur est dans tous les cas le sodium ou le potassium, deux espèces connues pour leur inertie chimique et photochimique. La figure III.14 nous indique qu'un effet inhibiteur non-négligeable est observé pour tous ces anions.

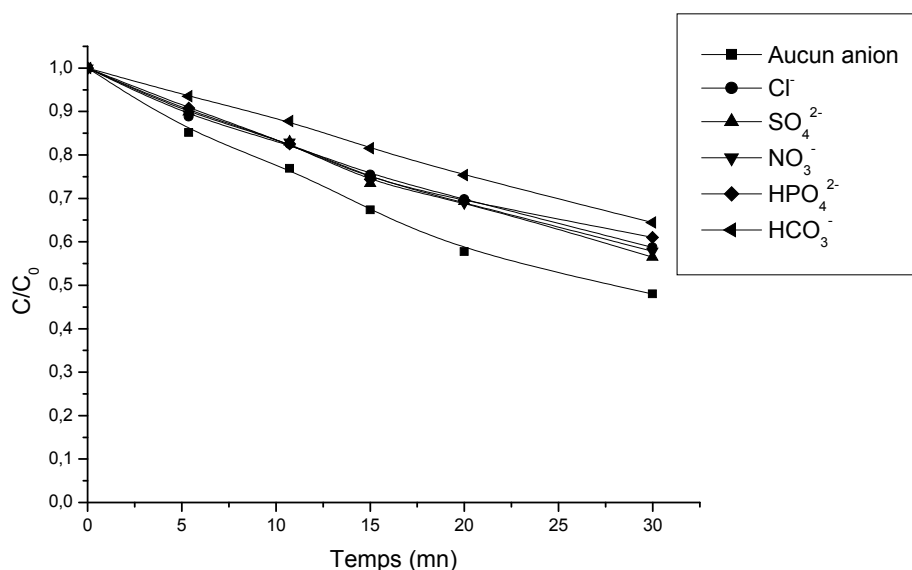
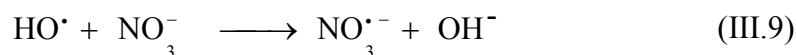
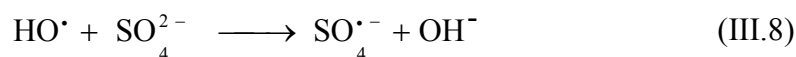
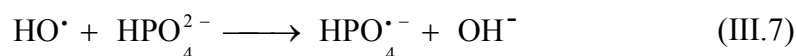
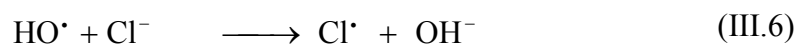
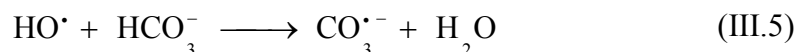


Figure III.14: Influence des anions inorganiques sur l'efficacité du procédé H_2O_2 / UV

$$[NET] = 10^{-4} M; [H_2O_2] = 10^{-3} M; [Anion] = 10^{-2} M; pH = 9$$

Après 30 minutes d'irradiation, des taux d'inhibition variant entre 15 et 23%, selon la nature de l'anion, ont été notés en présence de chlorures, sulfates, nitrates et hydrogénophosphates en concentration de 10^{-2} M, alors qu'en présence de bicarbonates, le taux d'inhibition est plus important (31%).

Le ralentissement de la réaction causé par ces anions a été attribué au piégeage plus ou moins efficace des radicaux HO^\bullet .



La phototransformation du NET après l'ajout des anions reste encore rapide et conduit à la décoloration progressive de la solution, ce qui indique qu'une partie importante des radicaux HO^\bullet ne sont pas captés par les anions et réagissent avec le NET. Contrairement à ce qui a été observé avec l'éthanol, la compétition que se livre le NET et les anions pour les radicaux hydroxyle se solde donc par un partage de ces radicaux. Il n'est cependant pas exclu que les radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ et Cl^\bullet etc. puissent contribuer à la transformation du NET car ils sont eux-mêmes des oxydants. Leurs potentiels d'oxydation sont cependant inférieurs à celui de HO^\bullet et ils sont donc généralement moins efficaces dans la dégradation des polluants organiques.

Alnuaimi *et al.* (2005) rapportent une forte inhibition (de l'ordre de 32%) causée par les ions nitrate et phosphate et une inhibition moindre mais qui reste importante (21%) par les ions sulfate et chlorure dans la dégradation du colorant Rouge Neutre par le procédé H_2O_2 / UV. Ces auteurs ne précisent cependant pas les concentrations des anions utilisés et ne proposent pas de mécanismes d'inhibition.

Banat *et al.* (2005) rapportent aussi une forte inhibition de la dégradation du Bleu de méthylène causée par les carbonates en concentration de 0,1 M.

III.2.9-Influence du pH

Comme en photolyse directe, l'augmentation du pH de la valeur de 9 à la valeur de 12,5 améliore les performances du procédé H₂O₂ / UV (figure III.15). Ainsi, le rapport des vitesses initiales [V_{0; pH=12,5} / V_{0; pH=9}] de dégradation du NET (10⁻⁴ M) observées à ces deux valeurs du pH est égal à 2,2. Il est comparable à celui qui a été observé en photolyse directe (UV seul) où il était approximativement égal à 2,7.

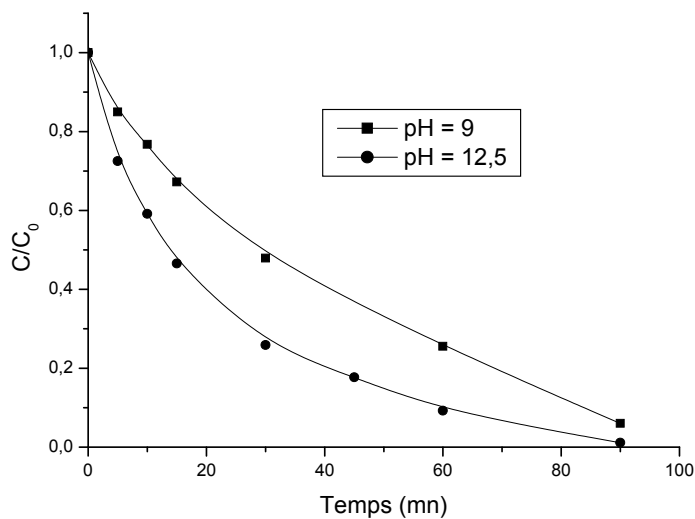
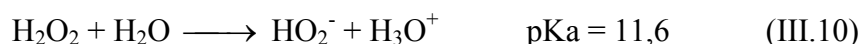


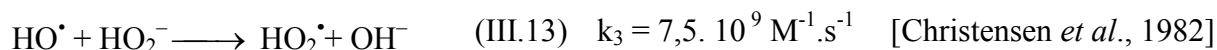
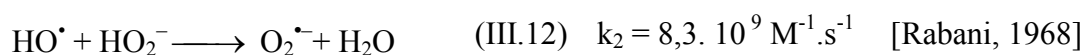
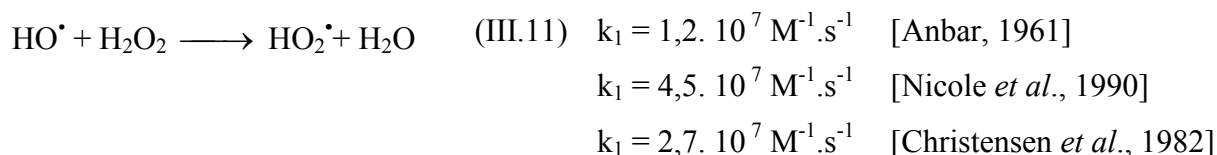
Figure III.15 : Influence du pH sur la transformation du NET (10⁻⁴M) par le procédé H₂O₂ (10⁻³M) / UV (254 nm)

La différence de photoréactivité des deux formes du NET prédominant respectivement à pH = 9 et pH = 12,5 vis-à-vis de la lumière UV (254 nm), déjà mentionnée au paragraphe III.1.9, est un facteur qui doit garder la même influence dans le cas du procédé H₂O₂ / UV. En plus, dans ce dernier cas, un deuxième facteur doit nécessairement influencer sur la cinétique de manière différente aux deux valeurs du pH. En effet le passage de pH = 9 à pH = 12,5 s'accompagne d'un changement de structure du NET mais aussi du H₂O₂. Ce dernier peut réagir comme un acide faible selon la réaction suivante :



A pH = 12,5 la forme HO₂⁻ est prédominante. Or, le coefficient d'absorption molaire de cette forme est 13 fois supérieur à celui de la forme H₂O₂ à pH = 9. Sachant que les rendements

quantiques primaires de photolyse de H_2O_2 et de HO_2^- sont pratiquement égaux ($\Phi_{\text{H}_2\text{O}_2} = \Phi_{\text{HO}_2^-} = 0,5$) [Baxendale et Wilson, 1957 ; Hochanadel, 1962], on devrait s'attendre à une accélération bien plus importante par élévation du pH à la valeur de 12,5 que celle qui a été observée dans cet essai. Plusieurs auteurs étudiant la dégradation de divers polluants organiques par le procédé H_2O_2 / UV à pH élevé ont trouvé des résultats comparables aux nôtres. L'interprétation qui est généralement admise est un piégeage des radicaux plus efficace par HO_2^- que par H_2O_2 . La vitesse de réaction de HO^\bullet est en effet 200 à 600 fois plus grande avec HO_2^- qu'avec H_2O_2 :



En résumé, on peut affirmer que la plus grande photoréactivité de la forme Y^{3-} du NET et la plus grande vitesse de photolyse de HO_2^- favorisent très fortement la transformation du NET. Elles sont cependant en très grande partie compensées par une plus grande vitesse d'inhibition des radicaux hydroxyle par l'entité HO_2^- .

III.2.10- Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Un essai de transformation du NET (10^{-4} M) en présence de H_2O_2 (10^{-3} M) à pH = 9 a été réalisé à des longueurs d'ondes plus élevées.

Un échantillon a donc été soumis à une irradiation UV monochromatique, de longueur d'onde égale à 365 nm, émise par des lampes à globe.

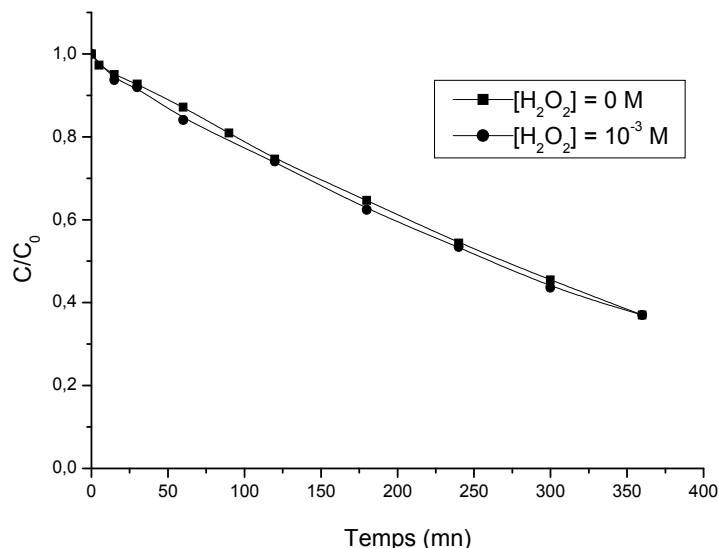


Figure III.16 : Effet de la longueur d'onde d'irradiation sur la phototransformation du NET (10^{-4} M) par le procédé H_2O_2 / UV ; $pH = 9$; $\lambda_{irr} = 365$ nm

La figure III.16 montre que les cinétiques de disparition du NET en présence et en absence de H_2O_2 sont identiques. La disparition du NET reste donc exclusivement due à la photolyse directe. Ce résultat confirme que le H_2O_2 n'influe pas sur la transformation du NET dans le domaine du spectre électromagnétique où il n'absorbe pas la lumière ($\lambda > 350$ nm). Le choix de la longueur d'onde d'irradiation est donc important pour initier la réaction ou maximiser l'efficacité du procédé mais ce choix est restreint par la disponibilité et / ou le coût des lampes commerciales.

III.2.11- Conclusion

Nous pouvons résumer les résultats obtenus sur la dégradation du NET par le procédé H_2O_2 / UV comme suit :

1. Le couplage H_2O_2 / UV est nettement plus efficace que la photolyse directe pour dégrader le NET.
2. La vitesse de dégradation du NET augmente avec la concentration de H_2O_2 utilisée grâce à une production plus importante des radicaux oxydants.
3. La concentration initiale optimale de H_2O_2 est de 5×10^{-3} M pour la simple décoloration d'une solution de NET initialement 10^{-4} M car au delà de cette valeur on n'observe aucune amélioration de la vitesse de réaction, en raison des réactions d'autoinhibition. La dose optimale varie avec la concentration initiale en NET.

4. La dose globale de H_2O_2 nécessaire pour une minéralisation plus poussée doit être plus forte. Il est cependant souhaitable de maintenir la concentration de H_2O_2 en cours de réaction à une valeur modérée par une introduction lente et progressive de l'oxydant dans le milieu réactionnel.
5. A concentration élevée, les anions inorganiques couramment présents dans l'eau (carbonates, chlorures, sulfates, phosphates, et nitrates) ralentissent la dégradation du NET par un piégeage plus ou moins efficace des radicaux HO^\bullet .
6. En milieu très alcalin, la dégradation est plus rapide, étant favorisée par des vitesses de photolyse directe et de production de radicaux HO^\bullet plus élevées.

III.3- PROCÉDÉ $S_2O_8^{2-}$ / UV (254 nm)

Comme le H_2O_2 , le persulfate appartient à la famille des peroxydes. Il peut capter deux électrons pour se transformer en ions sulfates (SO_4^{2-}). Avec un potentiel standard de 2,01 V, $S_2O_8^{2-}$ est un oxydant plus fort que H_2O_2 ($E^0 = 1,77$ V) :



A 254 nm, le coefficient d'absorption molaire est de $19 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Il est très proche de celui de H_2O_2 à la même longueur d'onde.

A l'instar du peroxyde d'hydrogène, l'absorption d'un photon par ce composé provoque la rupture de la liaison peroxyde pour donner naissance à deux radicaux-anions sulfate :



Le radical-anion est un oxydant puissant. Son potentiel d'oxydation, de 2,6 V, est comparable à celui des radicaux hydroxyle (2,7 V). Il est donc capable d'oxyder la plupart des composés organiques. Il peut également arracher un électron à une molécule de H_2O pour donner un radical hydroxyle :



Ce composé a été associé à la lumière UV dans le but de dépolluer les eaux usées, de manière similaire au H_2O_2 et à l'ozone.

III.3.1- Oxydation et photo-oxydation du NET

Des essais d'oxydation et de photo-oxydation (association du persulfate et de la lumière UV à 254 nm) du NET ont été effectués à $\text{pH} = 9$. Les résultats obtenus montrent que les procédés reposant sur le persulfate présentent une forte ressemblance et quelques petites différences avec les procédés basés sur le peroxyde d'hydrogène. Ces résultats sont illustrés dans les figures suivantes sur lesquelles on peut relever les observations suivantes :

1. En absence de lumière UV, la transformation du NET (10^{-4} M) par le $S_2O_8^{2-}$ (10^{-4} M) est lente (figure III.3.1). Elle n'est que de 3% au bout de 60 minutes de contact. Le persulfate agit cependant sur le NET de manière plus rapide aux fortes concentrations. Le taux d'oxydation

après une heure de contact est ainsi élevé à 19% et 38% pour des concentrations de 5×10^{-4} M et 10^{-3} M respectivement.

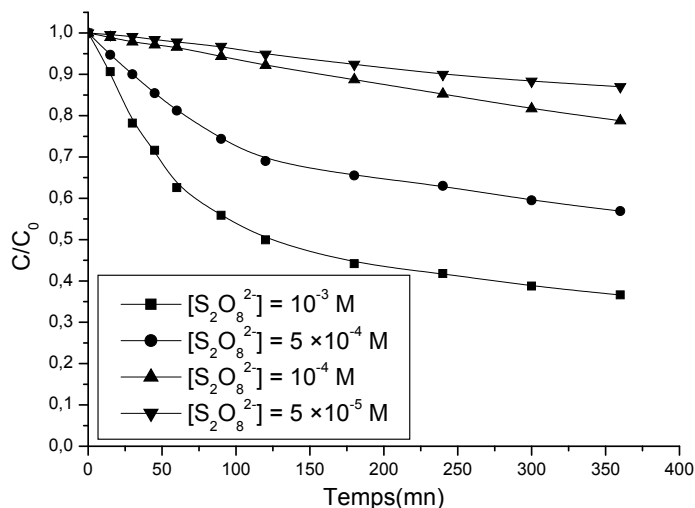


Figure III.17 : Influence de la concentration du persulfate sur la cinétique d'oxydation du NET (10^{-4} M) à pH = 9 et à l'obscurité

2. Le procédé $S_2O_8^{2-}$ / UV est nettement plus efficace que la photolyse directe (UV seul) ou que l'oxydation par le persulfate seul (figure III.18). Cette efficacité croît considérablement avec la dose de $S_2O_8^{2-}$ introduite initialement, mais atteint rapidement une limite correspondant à la concentration de 5×10^{-4} M.

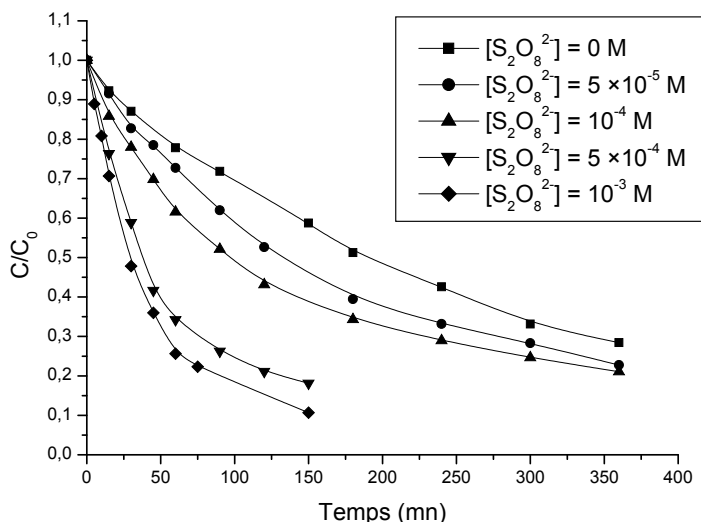
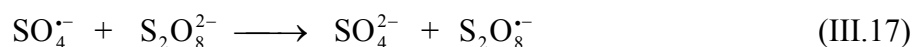


Figure III.18 : Influence de la concentration de persulfate sur la cinétique de disparition du NET (10^{-4} M) par le procédé $S_2O_8^{2-}$ / UV. pH = 9 ; $\lambda_{irr} = 254$ nm ; $I_0 = 1,66 \times 10^{-7}$ Einstein. s^{-1}

3. Un effet d'auto-inhibition comparable à celui de H_2O_2 est donc observé mais pour des concentrations relativement plus modérées. L'auto-inhibition peut s'expliquer par une importance accrue des réactions de piégeage du radical-anion $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

Hori *et al.* (2005), étudiant la décomposition des acides perfluorocarboxyliques par le couple $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{UV}$, ont observé un phénomène similaire pour des concentrations initiales de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ supérieures à $26,8 \times 10^{-3}$ M. Il attribuèrent cette inhibition à la réaction de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ avec $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, caractérisée par une constante de vitesse de $5,5 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $\text{pH} = 2$ [Yu *et al.*, 2004].



III.3.2- Comparaison des deux procédés $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{UV}$ et $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$

La figure III.19 montre qu'à concentrations égales de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et H_2O_2 , les courbes représentant les cinétiques de transformation du NET par les procédés $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{UV}$ sont pratiquement confondues. Sachant par ailleurs que les coefficients d'absorption molaire à 254 nm de H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont égaux et que les rendements quantiques de photolyse sont aussi égaux [Ivanov *et al.* 2000], on peut en conclure que les constantes de vitesses de réactions des radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et HO^{\cdot} avec le NET sont très proches.

On doit aussi noter qu'une partie des radicaux sulfate est susceptible de se transformer en radicaux hydroxyle aux pH supérieurs à 8,5 [Berlin, 1986] et que, par conséquent, l'oxydation d'une partie du NET ne s'effectue pas directement par les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ mais s'effectue par les radicaux HO^{\cdot} ainsi générés.

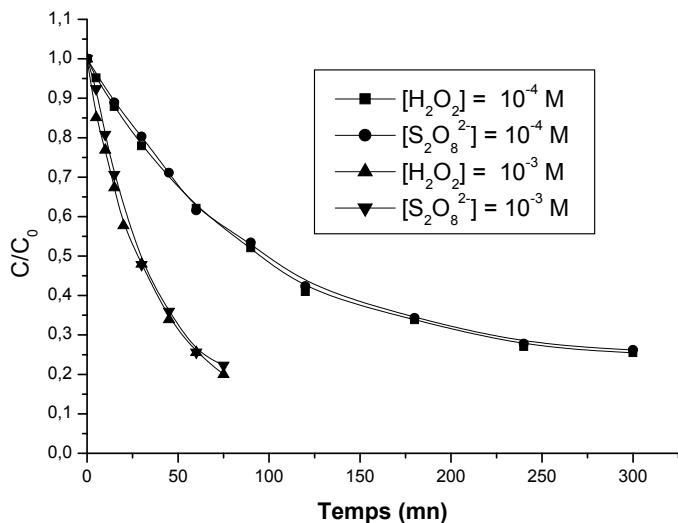


Figure III.19 : Comparaison de l'efficacité des procédés H₂O₂ / UV et S₂O₈²⁻ / UV à transformer le NET (10⁻⁴ M) ; pH = 9

III.3.3- Conclusion

Le persulfate agit sur le NET de manière semblable au H₂O₂. Il transforme lentement le NET à l'obscurité. La réaction est accélérée par couplage avec la lumière et / ou l'augmentation de la concentration de S₂O₈²⁻. L'effet auto-inhibiteur se manifeste plus tôt que pour le H₂O₂ et limite la concentration recommandable du S₂O₈²⁻ à des valeurs très modérées. La forte similarité de la réactivité chimique (propriétés oxydantes) et photochimique (production de radicaux oxydants) de S₂O₈²⁻ et H₂O₂ est due essentiellement à la liaison peroxyde qui caractérise les deux composés.

III.4- PROCÉDÉ DE FENTON ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$)

III.4.1- Procédé de Fenton à pH = 9

III.4.1.1- Formation du complexe NET-Fe^{2+}

La figure III.20 montre que le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse contenant du NET (10^{-4} M) et du fer ferreux Fe^{2+} ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) à pH = 9 diffère notablement de celui du NET seul au même pH avec, en particulier, le déplacement de la bande visible vers les longueurs d'onde plus basses, le maximum d'absorption de cette bande se situant à 520 nm.

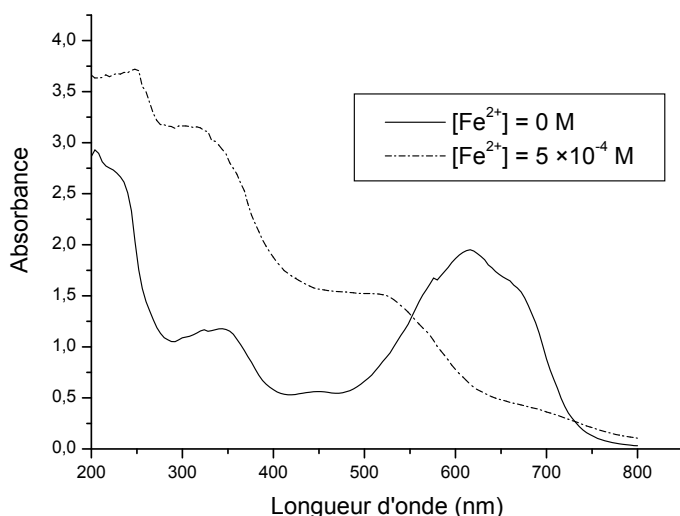


Figure III.20 : Comparaison des spectres d'absorption du NET (10^{-4} M) seul et du NET (10^{-4} M) en présence de Fe^{2+} ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$)

On note en même temps une augmentation appréciable des absorbances des bandes UV avec un léger déplacement des maximums.

Le changement important de l'allure du spectre est une indication claire de la formation d'un complexe NET-Fe^{2+} . Cette conclusion est supportée par les observations suivantes :

1. En solution aqueuse le Fe^{2+} n'absorbe pas dans le domaine visible du spectre électromagnétique.
2. La formation du complexe s'accompagne d'un changement de coloration du bleu (caractéristique du NET à pH = 9) au rouge (caractéristique des complexes NET-Métal où le métal peut être Mg, Mn, Fe, Cu...).

3. La présence d'une bande d'absorption dans la région visible indique la préservation globale de la structure du NET et donc une improbable réaction chimique tel que le transfert d'électron entre le NET et le fer.

4. Dans les deux heures suivant la formation du complexe, aucune évolution du spectre n'est observée (Figure III.21), ce qui écarte la possibilité de réactions chimiques lentes.

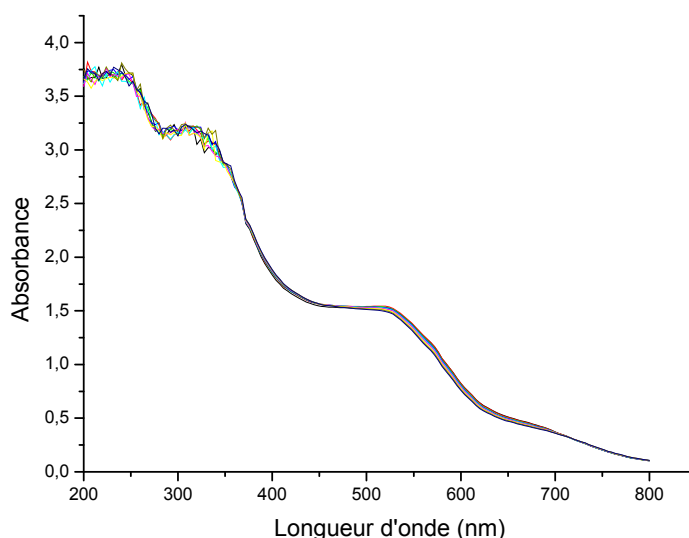


Figure III.21 : Evolution temporelle (étalée sur 120 minutes) du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de NET ($10^{-4}M$) + Fe^{2+} ($5 \times 10^{-4} M$) ; $pH = 9$

III.4.1.2- Stabilité du complexe NET- Fe^{2+}

Le complexe NET- Fe^{2+} est doté d'une constante de complexation faible ou modérée, comme le laissent entrevoir les observations suivantes :

- Le NET est facilement déplacé par l'EDTA [K_c (EDTA- Fe^{2+}) = $10^{14,3}$].
- A concentrations équimolaires de NET et Fe^{2+} , la complexation est seulement partielle mais prend de plus en plus d'importance avec l'augmentation du rapport $[Fe^{2+}]_0 / [NET]_0$. En effet, le spectre résultant d'une solution équimolaire de NET et Fe^{2+} garde une forte ressemblance à celui du NET libre. Par élévation du rapport, le spectre évolue progressivement vers celui du NET complexé et se stabilise pour un rapport supérieur ou égal à 5 qui signifie donc que la complexation est totale (Figure III.22).

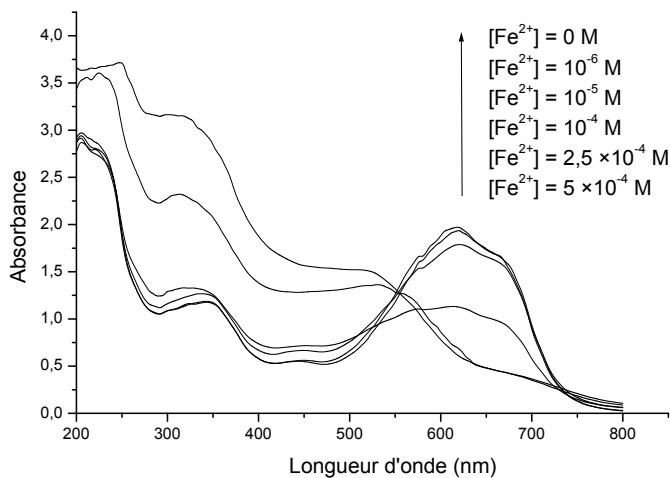


Figure III.22 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution de NET (10^{-4} M) en fonction de la concentration de Fe^{2+} à $pH = 9$. Spectres mesurés après 90 mn de contact à l'obscurité

Seul donc un fort excès de la concentration de Fe^{2+} peut amener à la complexation totale.

III.4.1.3- Transformation du NET par le réactif de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)

Lorsque du NET 10^{-4} M est mis en contact à $pH = 9$ avec du peroxyde d'hydrogène à diverses concentrations comprises entre 10^{-5} M et 10^{-3} M en présence de Fe^{2+} comme catalyseur en concentrations variant de 10^{-6} M à 10^{-5} M, on assiste à la décoloration progressive de la solution.

L'absorbance de la solution dans toute la région visible du spectre diminue d'autant plus vite que la concentration de H_2O_2 ou de Fe^{2+} est importante, et que celle du NET est petite. Par conséquent, on peut affirmer que le réactif de Fenton est capable de transformer le NET à $pH = 9$ mais avec une vitesse plutôt modérée à faible.

Le suivi précis de la cinétique de disparition du NET par de simples mesures d'absorbance a été rendu difficile pour plusieurs raisons liées au phénomène de complexation (Annexe).

III.4.2- Procédé de Fenton à $pH = 2$

Une étude de la dégradation du NET par le réactif de Fenton a été réalisée à $pH = 2$ pour éviter les problèmes liés à la complexation du fer, et surtout pour évaluer l'efficacité de ce procédé en milieu acide rapportée comme étant meilleure qu'en milieu alcalin [Feurstein *et al.*, 1981].

III-4-2-1 Influence de la concentration initiale de Fe^{2+}

La figure III.23 confirme que le passage du milieu légèrement alcalin au milieu nettement acide s'accompagne du renforcement de la capacité du réactif de Fenton à oxyder le NET. La décoloration de la solution s'effectue sur une échelle de temps nettement plus courte.

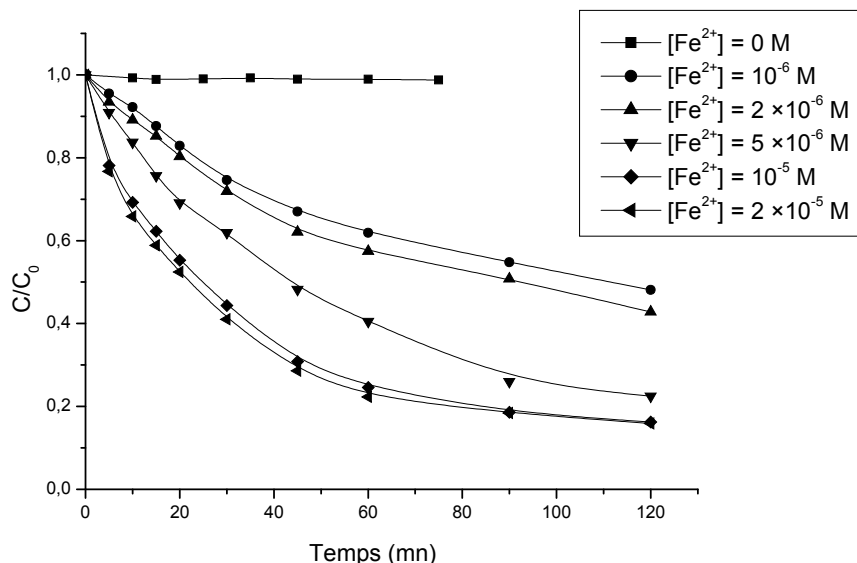
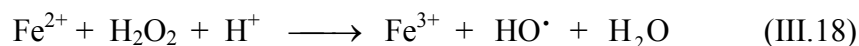
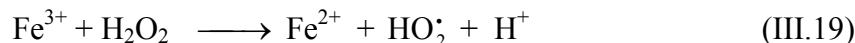


Figure III.23 : Oxydation du NET par le réactif de fenton à pH = 2 : Influence de la concentration initiale de Fe^{2+} ; $[NET] = 10^{-4} M$; $[H_2O_2] = 10^{-3} M$

La présence de Fe^{2+} , même en très faible concentration (1 μM) permet la transformation d'une grande partie du NET, confirmant le caractère catalytique de la réaction :



Le fer ferrique Fe^{3+} formé par la réduction du fer ferreux apporte en premier lieu sa contribution à la décomposition du H_2O_2 et à la production d'espèces oxydantes :



Bien que les radicaux hydroperoxyde soient moins puissants que les radicaux hydroxyle, leur action sur le NET ne peut à être écartée.

En second lieu, les ions Fe^{2+} sont régénérés dans cette même réaction, formant ainsi une boucle qui assure la présence permanente des 2 ions catalyseurs.

Il est utile de préciser que l'action catalytique des ions du fer n'est pas altérée par la présence du NET. Le pH acide du milieu empêche, en effet, la complexation du fer par le NET, comme en témoigne l'absence de changement de coloration de la solution lors du mélange NET-Fe^{II}, et laisse les ions du fer libres et disponibles pour induire la décomposition du H₂O₂.

L'accroissement de la concentration initiale de Fe²⁺ de 10⁻⁶ M à 2 × 10⁻⁵ M permet d'accélérer la réaction de décoloration.

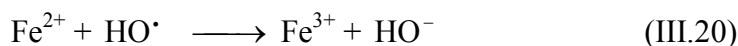
Il est donc clair que la concentration des espèces oxydantes croît proportionnellement avec la concentration de Fe²⁺ dans le domaine [10⁻⁶ M à 10⁻⁵ M].

Par ailleurs, la plus faible efficacité du réactif de Fenton à pH = 9 en comparaison de son efficacité à pH = 2 est attribuée à la conjugaison de deux facteurs : (i) déplacement de l'équilibre dans le sens qui défavorise et donc ralentit la réaction de Fe²⁺ et H₂O₂ (ii) précipitation du fer ferrique sous la forme d'oxyhydroxydes qui rompt le cycle catalytique du fer. Ces réactions commencent vers pH = 4 et prennent plus d'importance avec l'élévation du pH.

III-4-2-2 Concentration optimale de Fe²⁺

Au-delà de la valeur de 10⁻⁵ M l'effet accélérateur s'atténue et l'on tend manifestement vers une vitesse maximale dans cette zone (Figure III.24).

L'interception des radicaux hydroxyle par les ions Fe²⁺ selon la réaction (III.20) prend plus d'importance avec l'élévation de la concentration initiale de Fe²⁺ et doit vraisemblablement être à l'origine du ralentissement de l'effet catalytique de Fe²⁺ aux valeurs de concentration supérieures à 10⁻⁵ M.



Dans le domaine du traitement des eaux où la limitation des réactifs utilisés est un critère important, une concentration de Fe²⁺ de 10⁻⁵ M serait la plus pratique car elle permet au système de Fenton de garder une capacité proche de son maximum tout en préservant les eaux à traiter d'un élément supplémentaire de pollution.

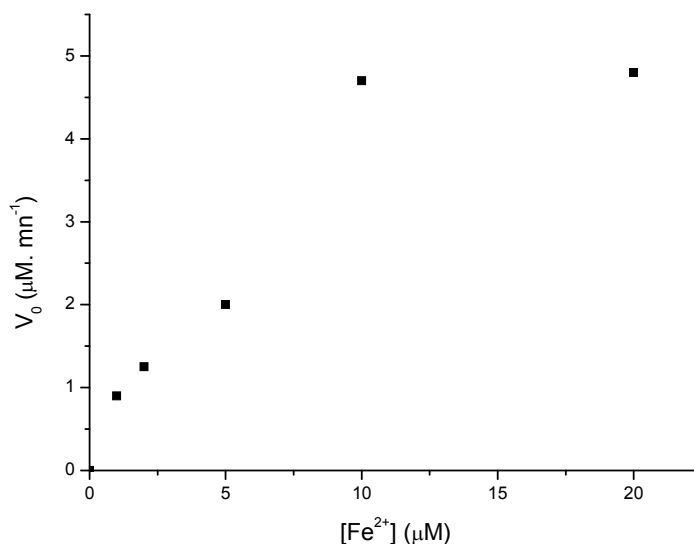


Figure III.24: Détermination de la concentration optimale de Fe²⁺
 [NET] = 10⁻⁴ M ; [H₂O₂] = 10⁻³ M ; pH = 2

III.4.2.3- Influence de la concentration initiale de H₂O₂

Une autre série d'essais sur la décoloration du NET par le réactif de Fenton a été effectuée en maintenant la concentration initiale de Fe²⁺ constante (10⁻⁵ M) et en faisant varier la concentration initiale de H₂O₂ dans un domaine bas des concentrations, de 10⁻⁵ M à 10⁻³ M (Figure III.25).

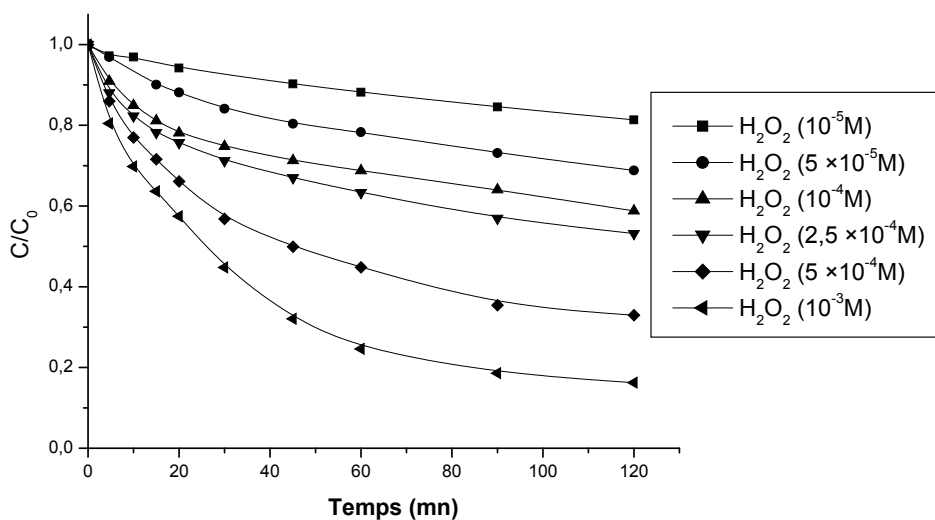


Figure III.25 : Oxydation du NET par le réactif de Fenton à pH = 2 : Influence de la concentration initiale de H₂O₂ ; [NET] = 10⁻⁴ M ; [Fe²⁺] = 10⁻⁵ M.

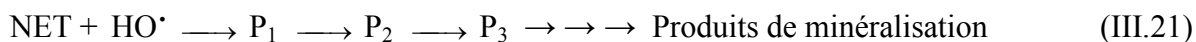
Ces expériences font apparaître que la décoloration est d'autant plus rapide que la concentration initiale de H_2O_2 est plus grande. Ce résultat est conforme à nos prévisions car H_2O_2 étant la principale source des espèces oxydantes, une augmentation de sa concentration entraîne l'accélération de la réaction.

Dans le domaine des concentrations initiales de H_2O_2 utilisées dans ces expériences, le phénomène d'auto-inhibition n'a pas été observé. Il n'est pas cependant exclu qu'il apparaisse à des concentrations plus élevées, comme il a été rapporté dans le cas d'autres colorants [Muruganandham *et al.*, 2005]. L'autoinhibition apparaît généralement à des concentrations de H_2O_2 supérieures à 10^{-2} M.

Une autre observation mérite d'être mentionnée : dans tous les cas étudiés, la réaction progresse lentement après environ 60 minutes de contact, probablement en raison de la faiblesse des concentrations du H_2O_2 atteintes à cet instant. En ce point, le taux d'élimination du NET est le plus élevé (75%) pour la plus grande concentration de H_2O_2 (10^{-3} M), et le plus petit (11%) pour la plus faible concentration de H_2O_2 (10^{-5} M).

On peut aussi noter qu'à cet instant, le H_2O_2 en concentration initiale de 10^{-5} M transforme environ 11% du NET soit environ $1,1 \cdot 10^{-5}$ M. En admettant, dans un calcul approximatif, que tout le H_2O_2 a été consommé, cela correspond à environ 110 molécules de NET par 100 molécules de H_2O_2 .

Pour une concentration initiale de H_2O_2 de 10^{-3} M, le nombre de molécules de NET transformées par 100 molécules de H_2O_2 descend à environ 8. Cette diminution de l'efficacité aux temps de contact prolongés n'est qu'apparente. Les molécules de H_2O_2 qui ont été décomposées par le Fe^{2+} mais qui n'ont pas participé à la transformation du NET, ont vraisemblablement servi à la transformation des produits $P_1, P_2, P_3 \dots$ issus des transformations primaires du NET car ces réactions doivent gagner en importance avec l'accumulation de ces produits dans le milieu.



On en conclut qu'à $[H_2O_2]_0 = 10^{-3}$ M, la transformation du NET est non seulement plus rapide mais elle doit aussi être plus poussée que pour les plus faibles concentrations.

III.4.2.4- Influence de la concentration initiale du NET

La figure III.26 illustre de manière nette l'efficacité du réactif de Fenton à pH = 2 : 50% du NET présent initialement à 2×10^{-5} M, sont éliminés en 4 minutes par du H_2O_2 en concentration relativement faible ($[H_2O_2] = 10^{-4}$ M, $[Fe^{2+}] = 10^{-5}$ M).

Dans les mêmes conditions de concentration du H_2O_2 et du Fe^{2+} , la solution se décolore moins rapidement lorsque la concentration du NET augmente en raison du plus grand nombre de molécules de NET à oxyder par un même nombre d'espèces oxydantes. Cependant, on relève sur cette figure que le temps de demi-vie s'élève de 4 minutes à 120 minutes (soit un facteur de 30) lorsque la concentration passe de 2×10^{-5} M à 5×10^{-5} (soit une élévation de 2,5). L'allongement de $t_{1/2}$ est donc beaucoup trop grand pour s'expliquer par la simple augmentation de la concentration du NET. Il peut, par contre, s'interpréter par un épuisement plus rapide de H_2O_2 dans le cas de $[NET]_0 = 5 \times 10^{-5}$ M. Cet épuisement résulterait d'une consommation plus forte de H_2O_2 par les produits de l'oxydation primaire du NET qui abaisse plus rapidement la concentration de H_2O_2 et ralentit davantage la vitesse de dégradation du NET. Ce phénomène se manifeste avec le plus d'intensité pour les plus faibles rapports de $[H_2O_2]_0 / [NET]_0$. Il s'observe également dans le procédé de photo-Fenton.

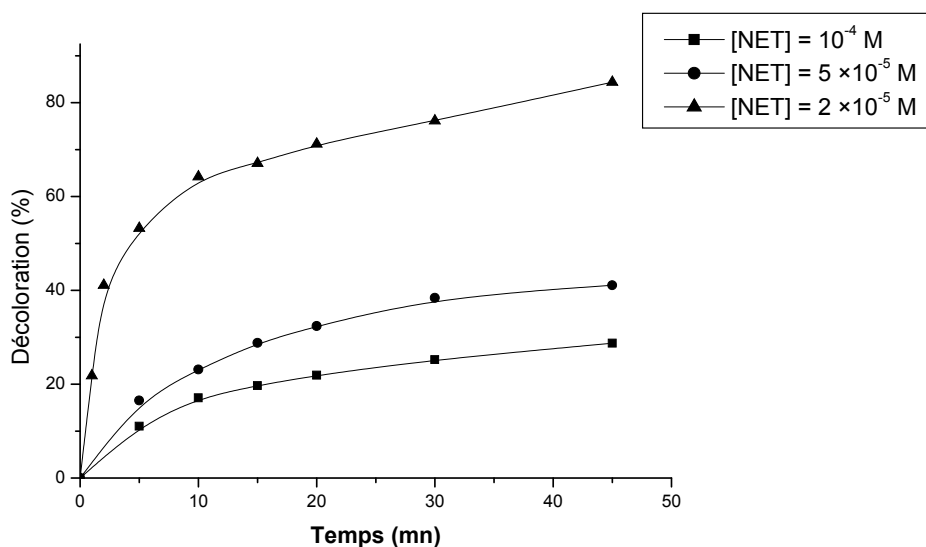


Figure III.26 : Taux de décoloration pour différentes concentrations de NET

$$[Fe^{2+}] = 10^{-5} M, [H_2O_2] = 10^{-4} M, pH = 2.$$

III.4.3- Conclusion

A pH = 9, le NET forme un complexe de moyenne stabilité avec les ions ferreux. Le réactif de Fenton oxyde aussi bien la forme libre que la forme complexée du NET mais avec des vitesses faibles à modérées. L'étude précise de la cinétique de transformation n'a pas pu être réalisée à cause de la présence simultanée du NET sous ces deux différentes formes et de la lenteur dans l'établissement de l'équilibre entre elles.

A pH = 2, le réactif de Fenton a montré une grande efficacité pour la transformation du NET. Les capacités du réactif sont renforcées par l'augmentation de la concentration de Fe^{2+} ou de H_2O_2 jusqu'à une limite qui dépend du rapport des concentrations initiales des trois composés impliqués dans la réaction ($[\text{NET}]_0$, $[\text{Fe}^{2+}]_0$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$).

III.5- PROCÉDÉ DE PHOTO-FENTON (Fe^{2+} / H_2O_2 / UV)

III.5.1- Introduction

Une autre technique de dépollution des eaux usées reposant sur la formation de radicaux hydroxyle s'est montrée efficace dans l'élimination de nombreuses classes de micropolluants organiques (hydrocarbures saturés, pesticides, colorants...). Cette technique qui associe la lumière UV au réactif de Fenton est appelée procédé de photo-Fenton.

Des essais de dégradation du NET par le procédé de photo-Fenton ont été réalisés en milieu acide ($\text{pH} = 2$) où cette technique est la plus efficace. L'influence des concentrations de H_2O_2 et Fe^{2+} sur l'efficacité du procédé a été étudiée.

III.5.2- Influence des concentrations initiales de NET, H_2O_2 et Fe^{2+}

Les résultats de cette étude peuvent être résumés dans les points suivants :

1. Comme pour les autres procédés, l'élimination du NET prend d'autant plus de temps que sa concentration initiale est élevée (Figure III.27). Le temps de demi-vie est d'environ 7, 14 et 67 minutes pour des concentrations initiales de 2×10^{-5} M, 5×10^{-5} M et 10^{-4} M respectivement. On observe un allongement de $t_{1/2}$ d'un facteur de 4,8 en passant d'un rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{NET}]_0$ égale à 2, à un rapport égal à 1, ce qui supporte l'hypothèse, avancée dans le paragraphe précédent, de l'épuisement rapide de H_2O_2 pour les concentrations les plus élevées du NET. Les vitesses initiales sont par contre proches ($3,4 \times 10^{-6}$, $2,8 \times 10^{-6}$, $2,6 \times 10^{-6}$ M.mn⁻¹ respectivement) car les concentrations de H_2O_2 sont identiques.

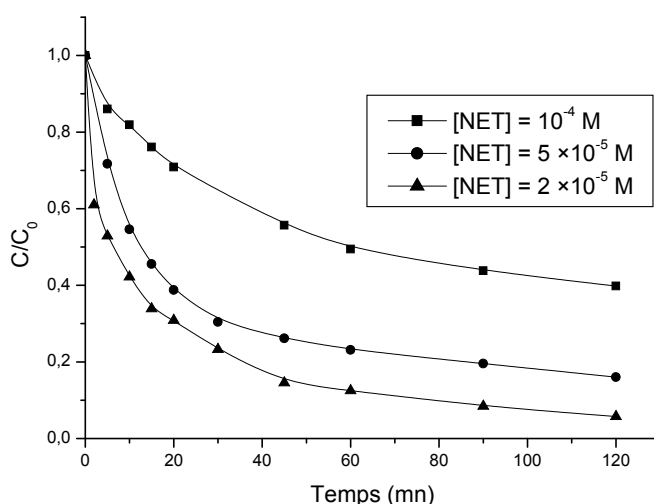


Figure III.27 : Influence de la concentration initiale du NET sur la cinétique de sa disparition par le procédé de photo-Fenton $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4}$ M; $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5}$ M; $\text{pH} = 2$

2. L'élévation de la concentration initiale de H_2O_2 de 10^{-5} M à 10^{-3} M, en passant par différentes concentrations intermédiaires, accélère la décomposition du NET pour les mêmes raisons que celles évoquées dans les procédés H_2O_2/UV et Fe^{2+}/H_2O_2 , en l'occurrence une production plus rapide des radicaux hydroxyle. De 10^{-5} M à 10^{-3} M, la vitesse initiale est ainsi multipliée par un facteur de 12 (Figure III.28).

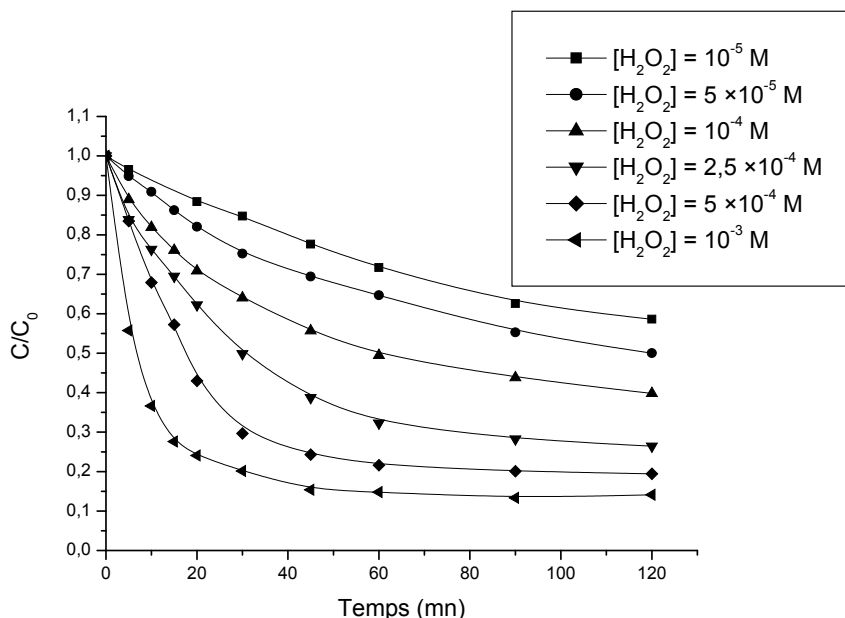


Figure III.28 : Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la cinétique de disparition du NET (10^{-4} M). $[Fe^{2+}] = 10^{-5}$ M; $pH = 2$

De manière similaire au procédé de Fenton, après 2 heures d'irradiation, le taux de décoloration le plus élevé (87%) est achevé par la concentration la plus élevée de H_2O_2 (10^{-3} M) et le taux le plus faible (38%) par la concentration la plus petite (10^{-5} M).

3. La vitesse de disparition augmente avec la concentration initiale de Fe^{2+} (Figure III.29). L'augmentation a lieu depuis l'introduction d'une très faible concentration (10^{-6} M) et croît jusqu'à la concentration de 10^{-5} M.

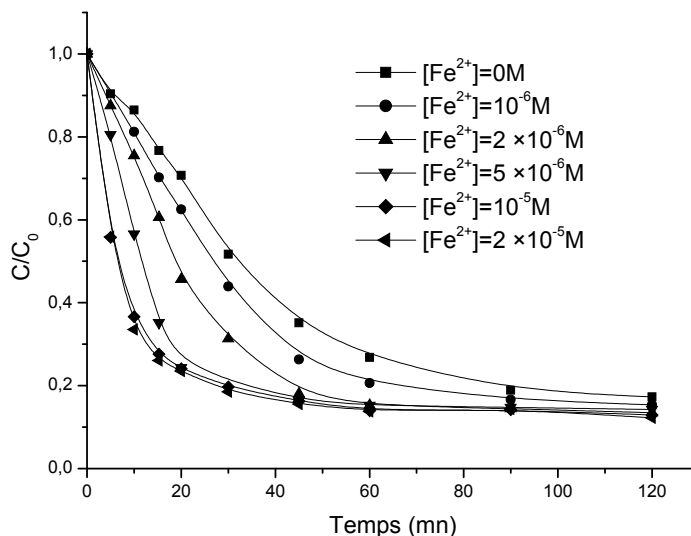


Figure III.29: Influence de la concentration initiale de Fe^{2+} sur la cinétique de disparition du NET (10^{-4} M). $[H_2O_2] = 10^{-3}$ M; $\lambda_{irr} = 254$ nm; $pH = 2$

Il est intéressant de noter qu'en phase avancée de la réaction, après environ 20 minutes, la transformation du NET progresse très peu aux concentrations élevées de Fe^{2+} (5×10^{-6} et 10^{-5} M), alors qu'elle continue d'avancer de manière plus consistante avec les faibles concentrations (10^{-6} et 2×10^{-6} M) et avec le procédé H_2O_2 / UV ($[Fe^{2+}] = 0$ M). C'est ainsi qu'au bout de 120 minutes, les taux de transformation deviennent pratiquement égaux pour les 5 cas étudiés. Ce résultat supporte l'hypothèse d'une consommation plus rapide de H_2O_2 aux concentrations élevées de Fe^{2+} . Il indique aussi que si la vitesse de décoloration dépend de la concentration initiale de Fe^{2+} , le taux de décoloration final (à l'épuisement de H_2O_2) dépend de la concentration initiale de H_2O_2 et sera pratiquement le même pour des concentrations initiales identiques de H_2O_2 .

Comme les fortes concentrations initiales de H_2O_2 provoquent des phénomènes d'inhibition alors que les faibles concentrations sont moins efficaces, il est recommandable à l'échelle industrielle, de maintenir des concentrations modérées de H_2O_2 (environ 10^{-3} M) grâce à une alimentation modulée.

III.5.3- Comparaison des efficacités des procédés Fenton et photo-Fenton

A concentrations égales de Fe^{2+} et de H_2O_2 , le procédé de photo-Fenton s'avère toujours bien plus efficace que celui de Fenton à $pH = 2$ (Figures III.30 et III.31).

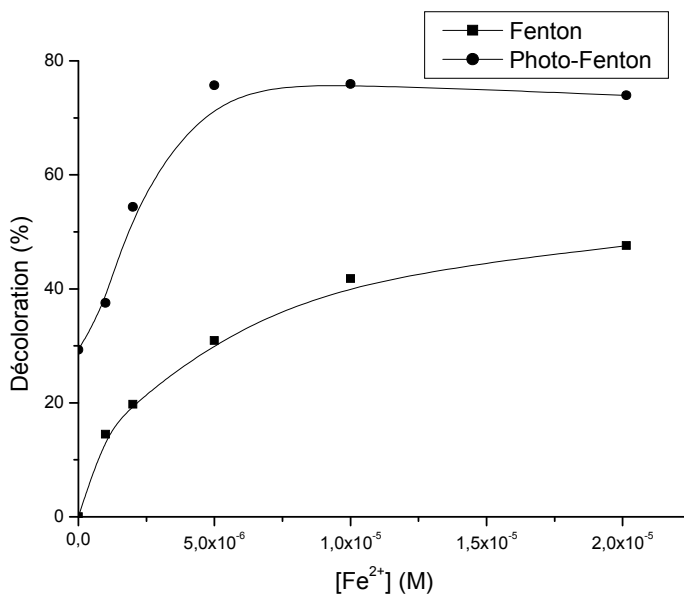


Figure III.30 : Comparaison des procédés de Fenton et de Photo-Fenton ($\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$) à $pH = 2$ après 20 minutes de réaction. $[NET] = 10^{-4} \text{ M}$; $[H_2O_2] = 10^{-3} \text{ M}$; $[Fe^{2+}] = \text{variable}$

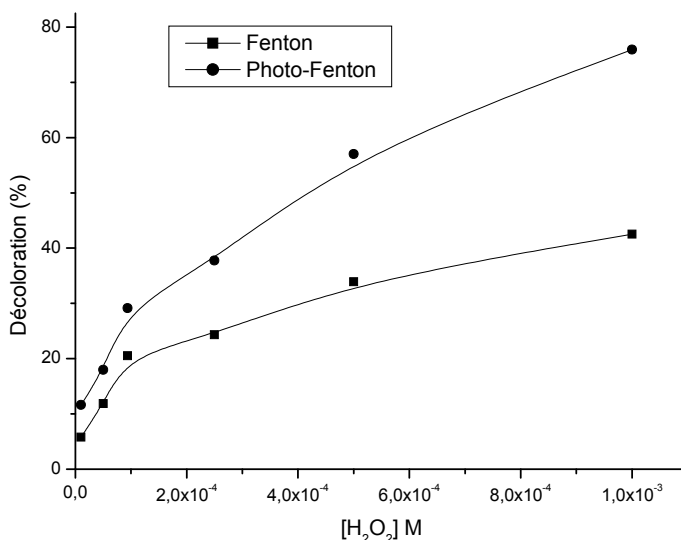


Figure III.31 : Comparaison des procédés de Fenton et de Photo-Fenton ($\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$) à $pH = 2$ après 20 minutes de réaction. $[NET] = 10^{-4} \text{ M}$; $[Fe^{2+}] = 10^{-5} \text{ M}$; $[H_2O_2] = \text{variable}$

La supériorité du premier sur le deuxième s'explique par plusieurs facteurs :

1) L'action promotrice de la lumière sur la réaction de Fenton.

2) La transformation induite par photoexcitation des ions Fe^{3+} .

3) La transformation par photolyse directe.

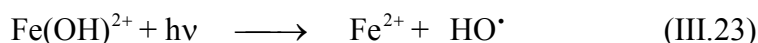
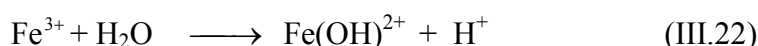
4) La transformation induite par photolyse de H_2O_2 .

2, 3 et 4 fournissent trois voies supplémentaires à la transformation du NET, absentes dans le procédé de Fenton.

3 et 4 ont été discutés dans les paragraphes précédents.

1 et 2 ont pour origine la même réaction photochimique :

En solution aqueuse, à $\text{pH} = 2$, l'espèce prédominante de l'ion ferrique est l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Ce complexe absorbe dans l'UV et une partie du visible. Ce faisant, il se photoréduit, générant Fe^{2+} et donnant naissance au radical hydroxyle :



Cette réaction ajoute donc une voie supplémentaire de production des radicaux HO^\bullet et accélère la transformation du NET. Simultanément, elle assure la promotion du cycle catalytique du fer grâce à la régénération rapide de Fe^{2+} et renforce donc l'action oxydante du réactif de Fenton.

III.5.4- Conclusion

En conclusion, on peut affirmer que l'absorption de la lumière par l'ion ferrique et ses complexes accélère la décomposition du NET induite par le réactif de Fenton. La photolyse directe et la photolyse de H_2O_2 apportent leurs contributions pour rendre le procédé de photo-Fenton beaucoup plus efficace que la réaction de Fenton.

III.6- PHOTOCATALYSE

III.6.1- Introduction

La photocatalyse hétérogène a été rapportée comme une technique des plus prometteuse dans l'élimination des micropolluants organiques en général, et des colorants en particulier. A cet effet le dioxyde de titane (TiO_2) et le monoxyde de zinc (ZnO) ont démontré la plus grande activité photocatalytique. Le ZnO présente l'inconvénient d'être instable et de se dissoudre en milieu acide.

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'efficacité de la variété allotropique du TiO_2 la plus active, en l'occurrence le degussa P25, à l'élimination du NET. Des suspensions aqueuses du degussa P25 renfermant du NET à $\text{pH} = 9$ ont ainsi été irradiées avec des lampes polychromatiques présentant un maximum d'absorption à 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm. Ces lampes ont été choisies dans le souci de minimiser la photolyse directe et de se rapprocher du spectre solaire qui atteint le sol.

III.6.2- Equilibre d'adsorption

Lorsque de la poudre fine de TiO_2 degussa P25 est ajoutée à une solution de NET sous agitation continue, la concentration de ce dernier diminue progressivement et se stabilise après 20 minutes de contact (Figure III.32). Ce comportement est typique de l'adsorption des composés aromatiques à la surface des grains solides de TiO_2 .

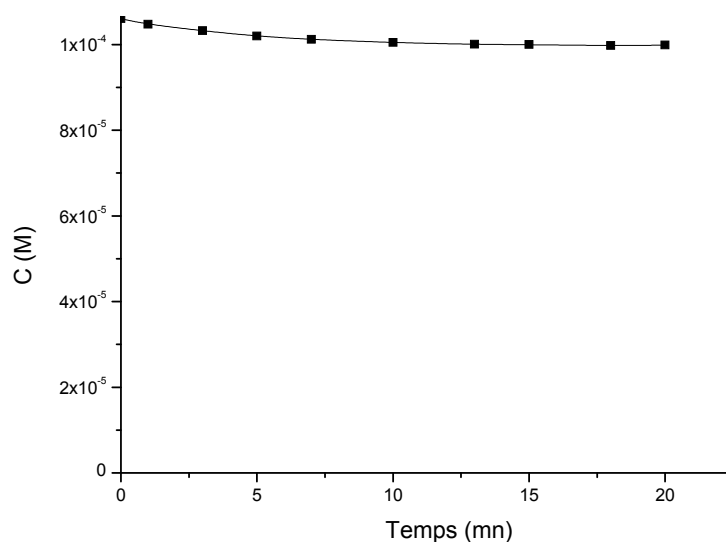


Figure III.32 : Adsorption du NET (10^{-4} M) sur le TiO_2 (1 g/L) à $\text{pH} = 9$

Le temps qui s'écoule pour la stabilisation de la concentration correspond au temps minimal nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption (c à d à une distribution d'équilibre du NET entre la solution et la surface de TiO₂). Afin de rassembler des résultats reproductibles, il est nécessaire que l'équilibre d'adsorption soit pleinement réalisé. Par conséquent, nous avons observé un temps d'agitation de 30 minutes à l'obscurité avant de procéder à l'irradiation des échantillons.

La concentration du NET adsorbé est donnée par la différence entre les concentrations initiale et d'équilibre. Dans les conditions où la concentration initiale de NET est de 10⁻⁴ M et la concentration de TiO₂ est de 1 g/L, la concentration du colorant adsorbé est de 6 × 10⁻⁶ M, soit 6% de la concentration initiale.

III.6.3- Concentration optimale de TiO₂

Des solutions aqueuses de NET (10⁻⁴ M) de pH = 9 contenant différentes concentrations de TiO₂ ont été irradiées avec des lampes polychromatiques. Une solution-témoin exempte de TiO₂ a été irradiée dans les mêmes conditions. L'effet photocatalytique apparaît très nettement sur la figure III.33 où l'on observe qu'après 30 minutes d'irradiation, 5% seulement du NET est transformé en absence de catalyseur et 35% en présence de TiO₂ à 0,25 g/L. L'augmentation de la concentration du catalyseur à 0,5 g/L puis à 1 g/L induit à chaque fois une légère augmentation du taux de disparition du NET. Au delà de 1 g/L, très peu d'amélioration est notée. La concentration de 1 g/L a donc été considérée comme une concentration optimale et a été retenue dans les essais ultérieurs de transformation photocatalytique du NET. La stagnation de l'activité photocatalytique du TiO₂ à cette valeur est attribuée à la saturation de l'absorbance photonique du TiO₂. L'agrégation des particules du TiO₂, qui est favorisée par les fortes concentrations, peut aussi contribuer à abaisser l'activité photocatalytique.

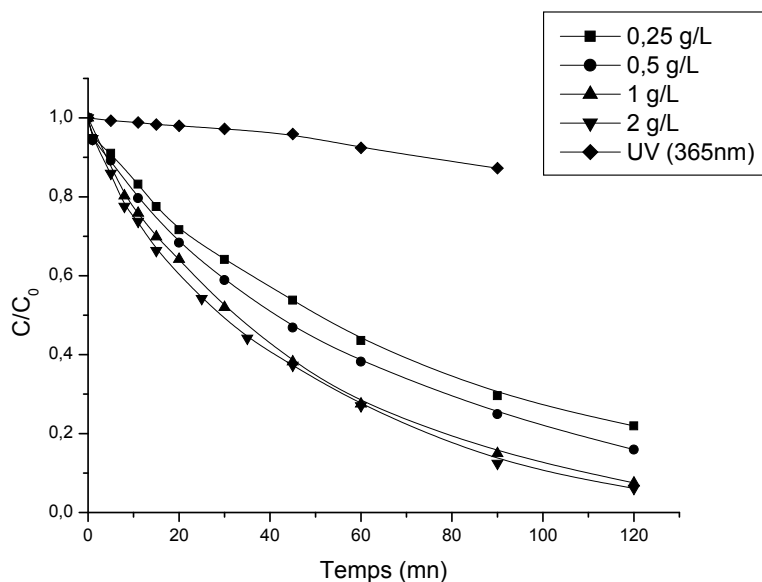


Figure III.33 : Influence de la masse de TiO_2 sur la cinétique de photocatalyse du NET (10^{-4} M) ; $\text{pH} = 9$; $\lambda_{\text{irr}} = [300 - 450]$ nm

III.6.4- Cinétique de dégradation photocatalytique du NET

L'irradiation d'une solution de NET (10^{-4} M) renfermant une suspension de particules de TiO_2 (1 g/L) à $\text{pH} = 9$ conduit à la diminution progressive de la concentration du NET.

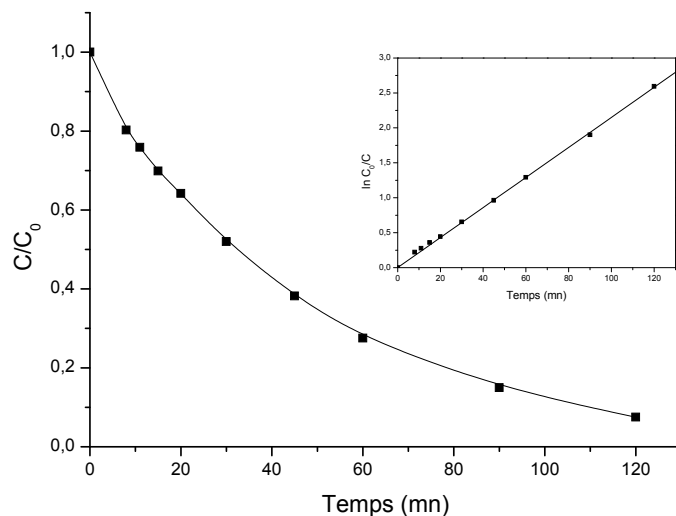


Figure III.34 : Cinétique de disparition du NET (10^{-4} M) en présence de TiO_2 (1 g/L) ; $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$

Il apparaît sur la figure III.34 que la disparition quasi-totale (93%) du NET se fait au bout de 120 minutes d'irradiation avec une vitesse initiale de $2,5 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{mn}^{-1}$ et un temps de demi-vie égal à 32 minutes. La disparition du NET suit une cinétique du premier ordre avec une constante de vitesse de $0,0215 \text{ mn}^{-1}$ (insertion figure III.34).

III.6.5- Influence de la concentration du NET

L'élimination du NET en concentrations comprises entre $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ et 10^{-4} M par irradiation du TiO_2 à 1 g/L en solution aqueuse à $\text{pH} = 9$ est illustrée sur la figure III.35. Comme attendu, la décoloration est la plus rapide pour la concentration la plus faible. Le temps de demi-vie est abaissé d'un facteur de 3 en passant de la concentration la plus élevée à la concentration la plus faible.

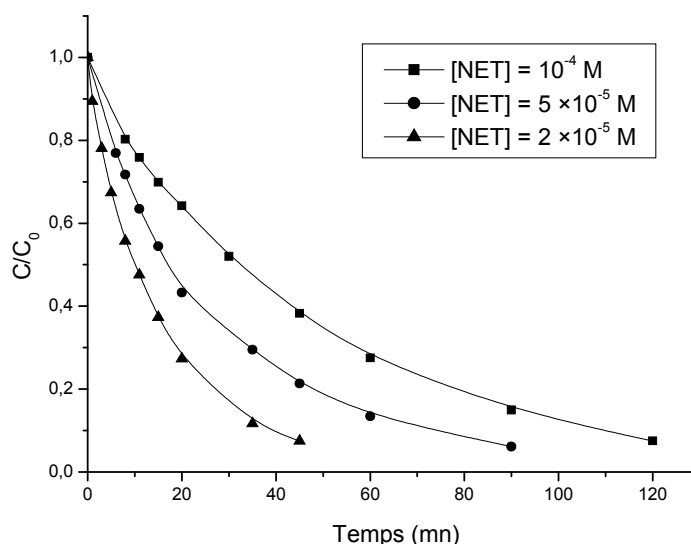


Figure III.35: Influence de la concentration initiale du NET sur la cinétique de photocatalyse, $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 9$, $\lambda_{\text{irr}} = [300 - 450] \text{ nm}$

Il est utile de noter que pour la détermination de la vitesse initiale de la transformation photoinduite par TiO_2 , la vitesse mesurée doit être affectée d'un léger facteur correctif pour prendre en considération la partie du NET transformée par photolyse directe. En effet, la vitesse initiale mesurée est la somme de 2 termes: vitesse de la transformation photocatalysée par TiO_2 (V_{induite}), et vitesse de la photolyse directe (V_{directe}).

$$V_{\text{induite}} = V_{\text{mesurée}} - V_{\text{directe}} \quad (\text{III.24})$$

Donc, pour chaque concentration de NET étudiée en photocatalyse, une étude parallèle a été menée en photolyse directe pour la même concentration.

Tableau III.6 : Vitesse induite pour différentes concentrations du NET

[NET] (M)	10^{-4}	5×10^{-5}	2×10^{-5}
V_{induite} (M.mn ⁻¹)	$2,3 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-6}$	$1,15 \times 10^{-6}$

L'augmentation de la concentration améliore l'efficacité globale du processus en favorisant le contact des molécules du substrat avec les espèces photogénérées, permettant ainsi à une plus grande fraction de ces dernières de réagir avec le substrat.

Modélisation de la cinétique de photocatalyse

Le tracé de $1/V_0$ en fonction de $1/C_0$ donne une droite (Figure III.36), ce qui indique que la transformation photocatalysée du NET est adéquatement décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

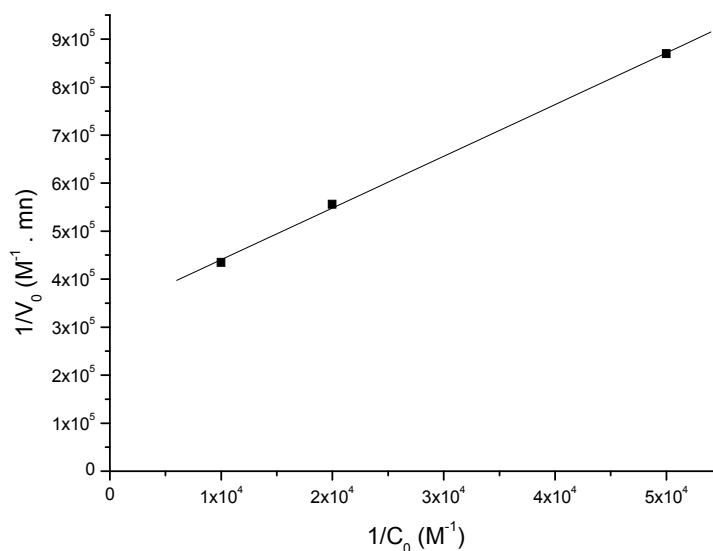


Figure III.36 : Application du modèle de L-H à la cinétique de disparition du NET

Par conséquent, on peut écrire que V_0 est liée à C_0 par la relation :

$$V_0 = k \cdot \frac{K \cdot C_0}{1 + K C_0} \quad \text{(III.25)}$$

qui prend la forme linéarisée suivante :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{Kk} \times \frac{1}{C_0} \quad (\text{III.26})$$

Où

k est la constante apparente de vitesse

K est la constante d'adsorption du NET sous irradiation

La droite de la figure III.6.5 permet de déterminer k et K graphiquement

$$k = 3 \mu\text{M} \cdot \text{mn}^{-1} \quad K = 30950 \text{ M}^{-1}$$

III.6.6- Influence de l'ajout de H_2O_2

Il est établi que H_2O_2 accélère la dégradation photocatalytique d'un grand nombre de polluants organiques. Cette accélération est également observée dans le cas du NET (Figure III.37).

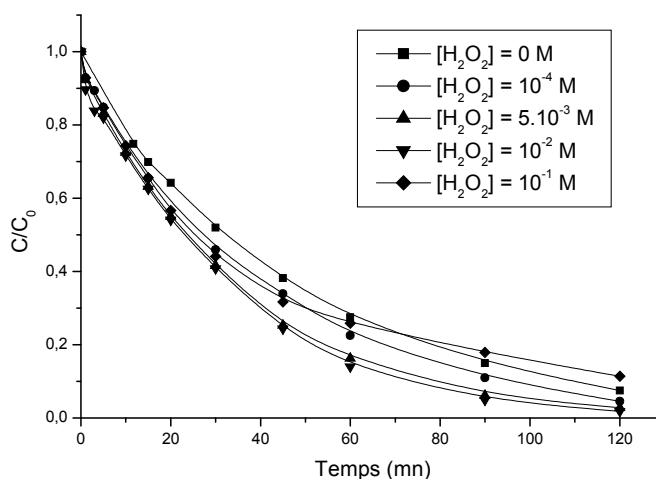
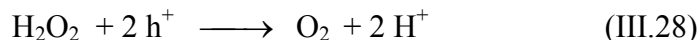
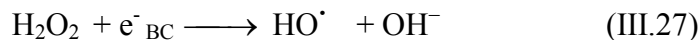


Figure III.37 : Influence de l'ajout de H_2O_2 sur la photocatalyse du NET (10^{-4} M)
 $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 9$

On remarque cependant que l'accélération est faible pour $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4} \text{ M}$ et augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 . La vitesse d'élimination se stabilise à une valeur maximale dans la région $[5 \times 10^{-3} \text{ M} - 10^{-2} \text{ M}]$. Pour des concentrations supérieures à 10^{-2} M , la tendance s'inverse et la vitesse d'élimination du NET montre une nette régression. La cause principale de l'accélération induite par H_2O_2 est la réduction de la

vitesse de recombinaison électron – trou positif grâce à la réaction de ces derniers avec H_2O_2 favorisant ainsi la formation des radicaux hydroxyle.



Le recul de la vitesse aux fortes concentrations de H_2O_2 s'explique, comme dans les cas des autres procédés, par une importance accrue de l'interception des radicaux par H_2O_2 . Notons enfin que la photo-décomposition de la liaison peroxyde ne participe pas à la production des radicaux hydroxyle car H_2O_2 absorbe très faiblement la lumière de longueur d'onde > 300 nm. L'absorption est par ailleurs pratiquement réduite à zéro par l'effet écran induit par les particules de TiO_2 .

III.6.7- Influence des anions inorganiques

Il a été rapporté que la présence d'anions inorganiques influe sur la vitesse de dégradation photocatalytique des substrats organiques [D'Oliveira *et al.*, 1993].

Pour évaluer l'effet de leur présence dans le milieu, un mélange de NET et de TiO_2 en présence d'anions en concentration de 10^{-2} M est irradié. Les résultats sont illustrés par la figure (III.38).

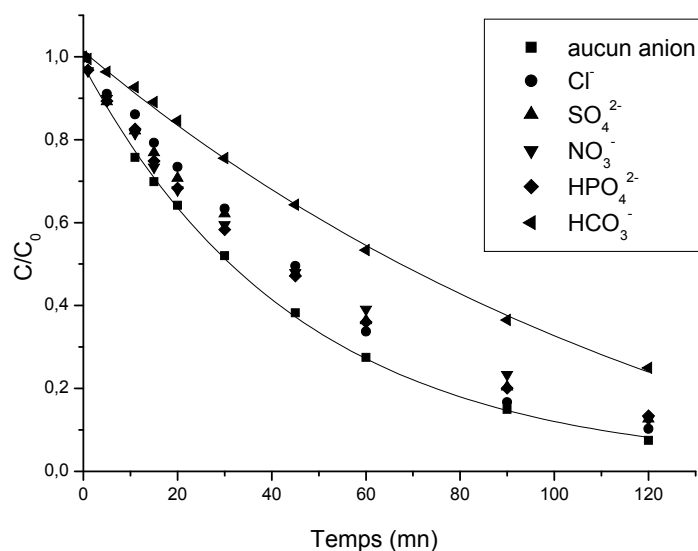


Figure III.38 : Influence des anions inorganiques sur la photocatalyse du NET

$[NET] = 10^{-4}$ M; $[TiO_2] = 1$ g/L; $[anion] = 10^{-2}$ M; $pH = 9$

La figure montre que tous les anions inorganiques introduits en solution présentent un effet d'inhibition de la photocatalyse du NET sur le TiO₂. L'inhibition induite par les chlorures, les sulfates, les nitrates et les monohydrogénophosphates est semblable. Elle est faible à modérée. Celle qui est induite par les bicarbonates est beaucoup plus nette. Elle est environ 2 à 3 fois plus importante que celles des autres anions.

Cette dernière observation nous a amené à réaliser une série d'expériences de dégradation photocatalytique du NET en présence de différentes concentrations de bicarbonate variant de 10⁻³ M à 5 × 10⁻² M.

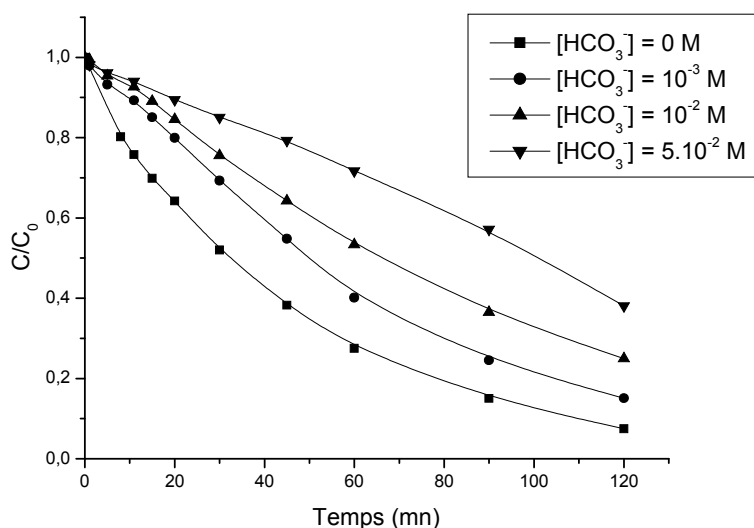


Figure III.39 : Influence de la concentration des bicarbonates sur la cinétique de photocatalyse du NET (10⁻⁴ M) [TiO₂] = 1 g/L ; pH = 9

La vitesse de dégradation du NET est d'autant plus élevée que la concentration des bicarbonates est faible.

Deux facteurs contribuent généralement à l'inhibition de la photocatalyse des micropolluants organiques :

1. La capture des radicaux hydroxyle par les anions, conduisant à la formation d'espèces oxydantes beaucoup moins performantes. Ces réactions sont rapportées au paragraphe III.2.8.
2. L'adsorption des anions à la surface des particules de TiO₂ qui provoque un recul de l'adsorption du NET et ralentit l'oxydation directe de ce dernier par les trous positifs.

La contribution relative des deux facteurs varie d'un anion à l'autre en raison des différences de réactivité avec HO[•] et des différences d'affinité avec la surface de TiO₂. Cependant, il nous semble que dans nos conditions opératoires, la réaction de quenching des radicaux contribue à un taux plus élevé que la compétition d'adsorption, quelque soit l'anion présent.

En effet à pH = 9, la surface du TiO₂ est chargée négativement grâce à une forte adsorption des ions OH⁻. Ce phénomène s'observe lorsque le pH de la solution est supérieur au point de zéro charge du TiO₂, ce dernier se produisant vers pH = 6. Par conséquent, l'adsorption des anions inorganiques, eux aussi chargés négativement, est considérablement affaiblie et son influence sur la photocatalyse du NET doit donc être mineure.

Notons que, parmi les anions inorganiques testés, les ions nitrate ont la faculté d'absorber des photons (maximum d'absorption vers 302 nm) et d'induire la dégradation des composés organiques. Dans notre cas, le recouvrement du spectre d'émission des lampes avec le spectre d'absorption des nitrates est très faible. L'effet photo inducteur des nitrates est donc mineur et l'effet inhibiteur est largement prédominant.

III.6.8- Contribution relative HO[•] / h⁺

Une forte inhibition de la photocatalyse du NET est observée en présence du tertio-butanol (Figure III.40).

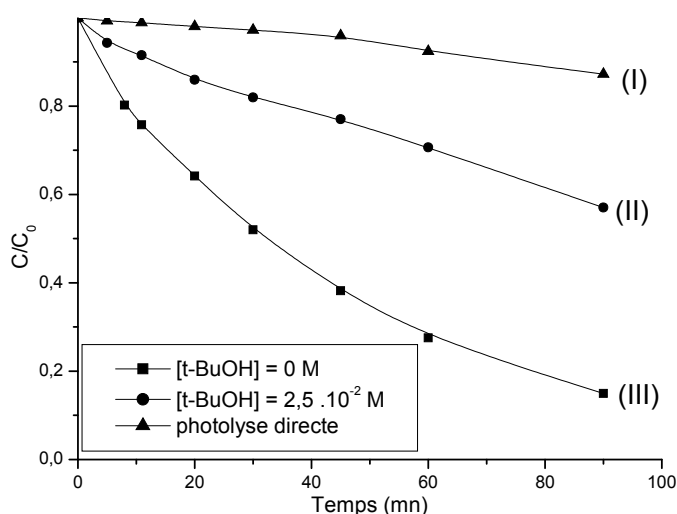


Figure III.40 : Influence du tertio-butanol sur la photocatalyse du NET.

$$[NET] = 10^{-4} \text{ M}, [TiO_2] = 1 \text{ g/L}, pH = 9$$

Il apparaît sur la figure que l'inhibition induite par le t-BuOH n'est que partielle. Ce résultat démontre que l'oxydation du NET est accomplie par deux espèces différentes :

Les radicaux HO[•]: Cette oxydation peut être stoppée totalement par l'introduction d'un capteur efficace de radicaux tel que le tertio-butanol en concentration adéquate.

Les trous positifs: L'alcool n'a aucun effet sur cette réaction.

Cette observation permet d'estimer la contribution des radicaux hydroxyle par rapport à celle des trous positifs.

Etant donné que la courbe (I) correspond à la photolyse directe, la courbe (II) à la somme de deux contributions (photolyse directe et trous positifs) et la courbe (III) à la somme de trois contributions (photolyse directe, trous positifs et radicaux hydroxyle).

On peut affirmer que la vitesse initiale de la réaction initiée exclusivement par les radicaux HO[•] est donnée par la différence des vitesses initiales mesurées sur les courbes (III) et (II).

$$(V_0)_{HO^{\bullet}} = (V_0)_{III} - (V_0)_{II} = 1,46 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{mn}^{-1} \quad (\text{III.29})$$

La vitesse initiale de la photocatalyse (contribution mixte : radicaux hydroxyle et trous positifs) sera égale à la différence entre la vitesse globale et la vitesse de photolyse directe.

$$(V_0)_{HO^{\bullet}+h^+} = (V_0)_{III} - (V_0)_I = 2,26 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{mn}^{-1} \quad (\text{III.30})$$

Le pourcentage (P_{OH[•]}) du NET éliminé par la voie des radicaux sera alors :

$$P_{OH^{\bullet}} = \frac{(V_0)_{HO^{\bullet}}}{(V_0)_{HO^{\bullet}+h^+}} \times 100 = \frac{(V_0)_{III} - (V_0)_{II}}{(V_0)_{III} - (V_0)_I} \times 100 = 65\% \quad (\text{III.31})$$

Le pourcentage (P_{h⁺}) du NET éliminé par la voie des trous positifs sera égal à :

$$P_{h^+} = 100 - P_{OH^{\bullet}} = 35\% \quad (\text{III.32})$$

Comme la concentration du t-BuOH est relativement élevée (elle est environ 250 fois plus grande que celle du NET), nous avons admis dans ce calcul que cette concentration permet l'interception de tous les radicaux HO[•] photogénérés.

III.6.9- conclusion

La photocatalyse est un procédé efficace d'élimination du NET. La concentration optimale se situe à 1 g de TiO₂ par litre de solution. La présence de H₂O₂ améliore le procédé alors que celle des bicarbonates l'inhibe considérablement.

Un léger ralentissement est observé aussi avec les autres ions couramment présents dans les eaux. Le mécanisme d'oxydation passe majoritairement par les radicaux HO[•] et minoritairement par les trous positifs.

III.7- COMPARAISON DE L'EFFICACITE DES DIFFERENTS PROCÉDES ÉTUDIÉS

Dans l'histogramme de la figure III.41, nous comparons l'efficacité des différents procédés utilisés pour l'élimination du NET (10^{-4} M) en solution aqueuse exempte d'anions inorganiques inhibiteurs.

Nous avons basé cette comparaison sur le taux de décoloration achevé après 10 minutes de réaction, ce qui revient approximativement à comparer les vitesses initiales. Les valeurs des vitesses retenues sont celles qui correspondent à la valeur optimale de pH pour chaque procédé.

Dans les procédés utilisant un oxydant, la même concentration d'oxydant a été sélectionnée : $[H_2O_2]_0 = [S_2O_8^{2-}]_0 = 10^{-3}$ M. Elle correspond pratiquement à une concentration optimale pour tous les procédés.

La concentration du catalyseur pour les procédés de Fenton et de photo-Fenton est identique : $[Fe^{2+}]_0 = 10^{-5}$ M. La longueur d'onde d'irradiation dans les procédés assistés par la lumière et opérant en phase homogène est de 254 nm.

La masse du catalyseur pour le procédé photocatalytique hétérogène est celle qui a été considérée comme optimale (1 g/L) et la longueur d'onde d'irradiation est de 365 nm.

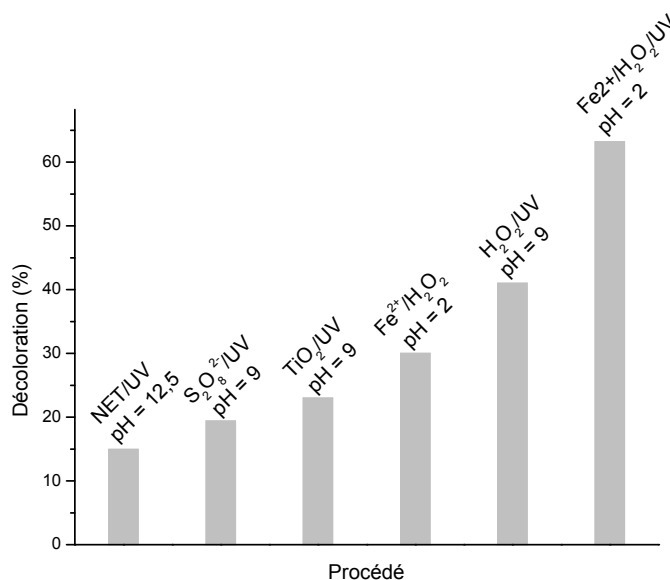


Figure III.41: Comparaison de l'efficacité des procédés d'oxydation en catalyse homogène

Comme il est visible sur l'histogramme, l'efficacité décroît dans l'ordre suivant : Photo-Fenton (pH = 2) > H₂O₂/UV (pH = 12,5) > Fenton (pH = 2) > TiO₂/UV (pH = 9) > S₂O₈²⁻/UV (pH = 9) > UV seul (pH = 12,5).

Le procédé de photo-Fenton en milieu acide semble donc être le plus approprié pour la décoloration rapide des effluents chargés de NET.

Pour que ce classement prenne tout son sens, il faut préciser que des études complémentaires, portant sur les conséquences économiques et écologiques de chaque procédé, doivent être menées. Ces études doivent porter, en particulier, sur :

1. La qualité finale des eaux traitées, en particulier le degré de minéralisation. La capacité d'un procédé à minéraliser un polluant organique ou à le décomposer en produits facilement biodégradables permet d'éviter l'accumulation des produits intermédiaires de la dégradation du substrat qui pourraient s'avérer plus toxiques que le produit parent.

2. L'estimation du coût global de chaque traitement. Ce coût correspond à la somme des coûts de l'investissement initial (construction et équipement de la station), du fonctionnement (réactifs et énergie) et de la maintenance des équipements (en particulier, les lampes UV).

Globalement, nous pouvons remarquer que tous les procédés étudiés présentent l'avantage d'utiliser des réactifs sans danger (H₂O₂, S₂O₈²⁻, Fe²⁺, Fe³⁺), de manipulation facile et sans menace pour l'environnement. Les ions de fer peuvent toutefois être considérés comme une source de pollution, mais Fe (III) peut facilement être extrait par précipitation à pH neutre sous forme de Fe(OH)₃.

Des équipements ou des installations sophistiqués ne sont pas nécessaires, ce qui réduit les coûts de l'investissement initial et facilite la transposition des estimations de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle [Kavitha et Palanivelu, 2004].

Un autre avantage majeur de ces procédés réside dans l'absence de contraintes liées à la température et la pression car ils sont opérationnels à T et P ambiantes. Cependant les procédés photolytiques peuvent nécessiter une demande énergétique coûteuse [Ghaly *et al.*, 2001]. Néanmoins, il est possible d'adapter les techniques de sorte à faire usage de la lumière solaire, ce qui permettrait de faire des gains économiques substantiels [Gogate et Pandit, 2004]. Un inconvénient majeur des procédés de Fenton et de photo-Fenton est leur forte dépendance sur le pH et sur les concentrations de H₂O₂ et des ions Fe²⁺/Fe³⁺. L'exigence d'un pH très acide pour atteindre une grande efficacité (mais aussi pour minimiser la formation des boues) est un autre désavantage majeur dans les eaux naturelles.

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées. Il a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances de différents procédés d'oxydation avancée. Ces procédés ont été appliqués à la dégradation, en milieu aqueux, d'un colorant textile de la famille des azoïques, en l'occurrence le Noir Eriochrome T (NET). Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de ce colorant et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation. L'étude a porté sur des solutions synthétiques du NET dans l'eau pure.

La dégradation du NET par photolyse directe (irradiation UV à 254 nm et pH libre) est lente et partielle. Le temps nécessaire à l'élimination de 50 % d'une solution 10^{-4} M, 5×10^{-5} M ou 10^{-5} M est d'environ trois heures, une heure et une demi-heure, respectivement. La dégradation s'accompagne d'un abaissement du pH à des valeurs acides qui peut être expliqué par la formation de composés organiques acides comme produits intermédiaires de dégradation. La photolyse du NET est accélérée par une augmentation du flux photonique incident ou une augmentation du pH du milieu. En revanche, des temps d'irradiation plus longs sont nécessaires pour l'élimination du NET par irradiation dans l'UV_A.

La technique basée sur la photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) a permis de dégrader la moitié de la concentration de départ (10^{-4} M) en des temps moyens compris entre environ 15 mn et 95 mn pour des concentration de H₂O₂ variant entre 10^{-2} M et 10^{-4} M, grâce à une production importante des puissants radicaux oxydants HO[•]. La concentration optimale de H₂O₂ est de 5×10^{-3} M car 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. A concentration élevée, les anions inorganiques couramment présents dans l'eau ralentissent la dégradation du NET. Après 30 minutes d'irradiation, des taux d'inhibition variant entre 15 et 23%, selon la nature de l'anion, ont été notés en présence de chlorures, sulfates, nitrates et hydrogénophosphates en concentration de 10^{-2} M, alors qu'en présence de bicarbonates, le taux d'inhibition est plus important, s'élevant à 31%. Le ralentissement de la réaction causé par ces anions a été attribué au piégeage plus ou moins efficace des radicaux HO[•].

L'étude de dépollution des solutions du NET par le procédé de Fenton (système Fe²⁺/H₂O₂) montre l'efficacité de ce système à décolorer le NET.

A pH = 9, le NET forme un complexe de moyenne stabilité avec les ions ferreux. Le réactif de Fenton oxyde aussi bien la forme libre que la forme complexée du NET mais avec

des vitesses faibles à modérées. L'étude précise de la cinétique de transformation n'a pu être réalisée à cause de la présence simultanée du NET sous ces deux différentes formes et de la lenteur dans l'établissement de l'équilibre entre elles.

A pH = 2, le réactif de Fenton a montré une grande efficacité pour la transformation du NET. La variation des concentrations des réactifs (H_2O_2 , Fe^{2+}) joue un rôle important sur la vitesse de dégradation du colorant. La capacité du procédé est ainsi renforcée par l'augmentation de la concentration de Fe^{2+} ou de H_2O_2 jusqu'à une limite qui dépend du rapport des concentrations initiales des trois composés impliqués dans la réaction ($[\text{NET}]_0$, $[\text{Fe}^{2+}]_0$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$). Pour une concentration initiale de 10^{-4}M du NET et des concentrations optimales de 10^{-3}M pour H_2O_2 et de 10^{-5}M pour Fe^{2+} , le taux de disparition est de 85% au bout de 2 heures.

Le procédé de photo-Fenton conduit à une amélioration significative des performances du procédé de Fenton. A concentrations égales de H_2O_2 et de Fe^{2+} , le temps de demi-vie qui était de 25 minutes se trouve réduit à 7 minutes grâce à l'action promotrice de la lumière. La vitesse de disparition augmente avec la concentration initiale de Fe^{2+} mais au bout de 120 minutes, ce taux de disparition devient pratiquement le même pour toutes les concentrations de fer étudiées, ce qui supporte l'hypothèse d'une consommation plus rapide de H_2O_2 aux concentrations élevées de Fe^{2+} . Après 2 heures d'irradiation, un taux de décoloration élevé (87%) est achevé par une concentration de H_2O_2 de 10^{-3}M .

La photocatalyse s'est avérée un procédé efficace d'élimination du NET à pH = 9. La concentration optimale se situe à 1 g de TiO_2 par litre de solution. La présence de H_2O_2 améliore le procédé alors que celle des bicarbonates l'inhibe considérablement. Un léger ralentissement est observé aussi avec les autres ions couramment présents dans les eaux. Le mécanisme d'oxydation passe majoritairement par les radicaux HO^\bullet et mineurairement par les trous positifs.

Les résultats de cette étude montrent que le procédé de photo-Fenton est le plus performant. Ce procédé nécessite peu de réactifs et d'énergie et peut donc être appliqué à la décontamination d'effluents pollués par les colorants.

PERSPECTIVES

Plusieurs aspects importants de l'élimination du Noir Eriochrome T n'ont pu être abordés en raison du manque de moyens ou du délai imparti à ce travail. Dans ce qui suit, nous citons quelques propositions de travail destinés à approfondir notre investigation et à se faire une représentation plus précise et plus complète sur les phénomènes impliqués dans la dégradation du NET :

- ***Etude de minéralisation***

Le suivi du carbone organique total (C.O.T) ou de la demande chimique en oxygène (D.C.O) est d'intérêt primordial car ces paramètres globaux nous renseignent sur la présence de toute la matière organique, et non pas seulement sur celle du NET. Les produits des transformations primaires du NET peuvent en effet résister à une dégradation ultérieure et présenter une toxicité plus grande que celle du produit parent.

- ***Etude de l'efficacité des procédés en lumière solaire***

L'irradiation avec une lumière artificielle nécessite un investissement (achat de lampes UV) et des coûts de fonctionnement (consommation énergétique et entretien du matériel) qui peuvent rendre ces procédés économiquement peu compétitifs, voire financièrement insupportables pour les pays à faibles revenus où la préoccupation environnementale n'est pas une première priorité. La lumière solaire, gratuite et très répandue dans notre pays, peut constituer une alternative très intéressante.

- ***Etude de l'influence de cations métalliques complexants***

Le NET a la faculté de se lier aux cations métalliques pour former des complexes. Cette particularité pourrait modifier sa réactivité et influencer sa dégradabilité. Il est donc intéressant d'étudier cette question d'autant plus qu'un certain nombre de nos régions se caractérisent par une forte dureté de leurs eaux (présence accrue de Mg^{++} et Ca^{++}).

- ***Tests de toxicité***

Des essais portant sur l'évolution de la toxicité globale des solutions en cours de traitement et utilisant des techniques simples et standardisées tel que la microtox[®] peuvent fournir des indices intéressants sur la toxicité des composés intermédiaires de la transformation du colorant ainsi que sur leur persistance.

- ***Mécanisme de réaction***

Dans le même ordre d'idées, l'identification des principaux produits successifs de la dégradation du colorant et le suivi cinétique de l'évolution de leurs concentrations (formation/disparition) peut nous renseigner avec plus de précision sur la composition de la solution traitée en fonction du temps de réaction. Cette information sera utile pour détecter la présence éventuelle de composés toxiques et de déterminer leurs concentrations temporelles. Si ces produits s'avèrent réfractaires à la dégradation par ces procédés, un traitement complémentaire sera alors envisageable (traitement biologique).

Sur un plan plus académique, cette étude pourra permettre de proposer un mécanisme réactionnel et la modélisation cinétique de la dégradation du colorant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelmalek F., Ghezzar M.R, Belhadj M., Addou A., Brisset J.L., *J. Eng. Chem. Res.*, **45**, 23-29, (2006)
- Ahmed M.N., Ram R.N., *J. Env. Pollut*, **77**, 79-86, (1992)
- Aleboye H., Moussa Y., Aleboye H., *J. Separation and Purification Technology*, **43**, 143-148, (2005)
- Alnuaimi M.M., Rauf M.A., Ashraf S.S., *J. Dyes and Pigment*, **72**, 3, 367-371, (2007)
- Anbar M., *J. Trans. Faraday. Soc* ; **57**, 971-982 (1961)
- Andreozzi I.R., Caprio V., Insolla A. and Marotta R., *J. Catalysis Today*, **53**, 51-59, (1999)
- Anselme C., Jacobs E.P., *Water Treatment Membrane Processes*. McGraw-Hill, New York, Chapitre 10, p1-10. **88** (1996)
- Arslan I., Balcioglu I., *J. Chemosphere.*, **39**, 2767-2783, (1999)
- Arslan I., *J. Hazard. Mater.*, **85**, 229-241, (2001)
- Augugliaro V., Baiocchi C., Bianco P.A., et al, *J. Aquatic and Surface, Photochemistry*, eds. Hetz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G., *Lewis Publ*, **21**, 216-316., (1994)
- Balanosky E., Fernandez J., Kiuvi J., Lopez A., *J. Wat. Sci. Technol.*, **40**, 417, (1999)
- Bali U., Çatalkaya E., Segül F., *J. Hazard. Mater: B*, **114**, 159-166, (2004)
- Banat F., Al-Asheh S., Al-Rawashdeh M. Nusair M., *J. Desalination*, **181**, 225-232, (2005)
- Bandara J., Morrison C., Kiwi J., et al. *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, **99**, 57-66, (1996)
- Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R., *Nature* **163**, 692-694, (1949)
- Barb, W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R., *J. Trans Faraday Soc*, **47**, 591-616, (1951)
- Base C.F., and Mesmer R.E., *A Wiley interscience publication*, 226-237, (1976)
- Bauer C., Jacques P., Kalt A., *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, **140**, 87-92 (2001)
- Baxendale J.H., Wilson J.A., *J. Transf. Faraday. Soc.*, **53**, 344-356, (1957)
- Behnajady M.A., Modirshahla N., Shokri M., *J. Chemosphere*, **55**, 129, (2004)
- Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., et al., *J. Wat. Res.*, **35**, 1338-1343, (2001)

- Berlin A.A., *J. Kinet. Catal.* **27**, 34–39, (1986).
- Block P.A., Brown R.A., Robinson D., Proceeding of the Forth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, California USA, Mai (2004)
- Braun A.M., Maurette M.T. and Oliveros E., *J. Technologie Photochimique Presses Polytechniques Romandes* (1986).
- Brina R., De Battisti A., *J. Chem. Educ.*, **64**, 175-176, (1987)
- Brown M.A., Devito S.C., *Critical review in Environ. Sc. And Techn*, **12**, 405- 414, (1993)
- Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., *J. phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-759, (1988)
- Chacón J.M., Leal Ma.T., Sánchez M., Bandala E.R., *J. Dyes and Pigment*, **69**, 144-150, (2006)
- Canizares P., Martynez F., Lobato J., Rodrigo M. A., *J. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3474-3480, (2006)
- Carey J.H., Lawrence J. and Tosine H.M. ; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16**, 697-701 (1976)
- Combes, R.D., Haveland-Smith, R.B. *J. Mutation Research, Amsterdam*, **98**, 101-248, (1982).
- Cooper P., *Colour in dyehouse effluent, the society of dyers and colourists*, London Aden Press, (1995)
- Christensen H.S., Sehested H. and Cartitzan H.; *J. Phys. Chem.*, **86**, 1588 (1982)
- De Heredia J.B., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A. *J. Chemosphere*, **45**, 85-90, (2001).
- De Laat J., Gallard H., *J. Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2726-2732, (1999)
- Demas J.N., Bowman W.D., Zalewski E.F. et Velapoldi R.A., *J. Phys. Chem.*, **85**, 2766-2771 (1981)
- Dogliotti, L., Hayon, E., *J. Phys. Chem.*, **71**, 2511–2516, (1967).
- Domínguez J. R., Beltrán J., Rodríguez O., *J. Catal. Today.*, **101**, 389-395, (2005)
- Eckenfelder W.W., *Chemical Oxidation*, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc., p. 1-10, (1992)
- EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, (1998)
- Faouzi M., Canizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodrigo M.A., Saez C., *J. Electrochemica. Acta*, Article sous presse, (2006)

- Fenton H.J.H. *J. Chem Soc*, **65**, 899-910, 1894.
- Ferrere M., *l'Eau, l'Industrie et les Nuisances.*, **100**, 45-47 (1986)
- Feurstein W., Gilbert E., Eberle S.H., *J. Vom Wasser*, **56**, 35-54, (1981)
- Formenti M., P. Juillet P., Meriaudeau S., S. J. Teichner, *Chemtech*, **1**, 680, (1971)
- Galindo C., Jacques P., Kalt A., *J. Photochem. Photobiol, A : Chem*, **141**, 47-56, (2001)
- Georgio D., Melidis P., Aivasidis A., Gimouhopoulos, *J. Dyes and pigments*, **52**, 55-65, (2002)
- Ghaly M.Y., Härtel G., Mayer R., Haseneder R., *J. Water. Manage.*, **21**, 41-47, (2001)
- Gogate P.R., Pandit B.A., *J. Adv. Environ. Res*, **8**, 501-551, (2004)
- Gomes Da Silva., Faria J.L., *J. Potochem, Photobiol A: Chem.*, **155**, 133-143, (2003)
- Guillon S., De laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., *J. Environ. Technol. Letters.*, **9**, 1115-1128 (1988)
- Haber F., Weiss J., *J. The. Proc. Roy. Soc. A.*, **147**, 332-351, (1934).
- Hao O.J., Kim H, Chiang P.C. *Crit. Rev. Envrin. Sci. Technol.*, **30**, 4, 449-505, (2000)
- Herrmann J-M., Mozzanega M-N., Pichat P., *J. Photochem*, **22** , 333-343, (1983)
- Hidaka H., Nohara K., Horikoshi S., Tanaka N., Wanatabe T., Zhao J., Serpone N.J., *Jpn Oil Chem. Soc.*, **45**, 21, (1996)
- Hochanadel C.J., *J. Radiation Research*, **17**, 286-301, (1962)
- Hong A., Zappi M.E., Kuo C.H., Hill D.O., *Asce J. Environ. Eng*, **122**, 58-62., (1996)
- Horan N J. Chichester, England, Jhon Wiley & Sons Ltd (1990)
- Hori H., Yamamoto A., Hayakawa E., Taniyasu S., Yamashita N., Kutsuna S., *J. Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2383-2388, (2005)
- Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Gillard C., Hermann J.M., *J. Appl. Catal. B: Environ*, **31**, 145, (2001)
- Hsueh C.C., Chen B.Y., *J. Hazardous Materials*, Article sous presse, (2006)
- Huang K.C., Couttenye R.A., Hoag G.E., *J. Chemosphere*, **49**, 413-420, (2002)
- IARC, *World Health Organization International Agency for research on cancer, Lyon, France*, **29** (1982)

- Iqbal M.J., Ashiq M.N., *J. Hazardous Materials*, Article sous presse, (2006)
- Ivanov K. L., Glebov E. M., Plyusnin V. F., Ivanov Y. V., Grivin V. P., Bazhin N. M., *J. photochem. photobiol. A: Chem.*, **133**, 99-104, (2000)
- Kang S.F., Liao C.H., Po S.T., *J. Chemosphere*, **41**, 1287, (2000)
- Kavitha V., Palanivelu K., *J. Chemosphere*, **55**, 1235-1243, (2004)
- Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V., *J. Env. Sci. Techn.*, **34**, 2162-2168., (2000)
- Klopffer W., Koffman G. et Frank R., *J. Z. Naturforsch.*, **40 (A)**, 686, (1985)
- Kochany J., Lipezynska-Kochany E., *J. Chemosphere*, **25**, 1769-1782, (1992)
- Liu R., Liu X., Tang H., Su Y., *J. Colloid And Interface Science*, **239**, 475-482, (2001)
- Lizma C., Yeber M.C., Freer J., Baeza J., Mansilla H.D. *J. Wat. Sci. Technol.*, **44**, 197, (2001)
- Lucas M.S., Peres J.A. *J. Dyes and Pigments*, **71**, 236-244, (2006)
- Malato S., Blanco J., Richter C., Maldonado M. I., *J. Appl. Catal. B: Environ.*, **25**, 31-38, (2000)
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C., *J. Applied Catalysis B: Environ.*, **37**, 1-15, (2002)
- Manuera G., Rives-Arnau V. et Saucedo A., *JCS Faraday Trans.*, **75**, 736 (1979)
- Meink F ; Stoof H ; Kohschuter H., *Les eaux résiduaires industrielles*. Masson 2^{ème} édition (1977).
- Meshko V., Markovska L., Mincheva M., Rodriguez A.E., *J. Wat. Res.*, **35**, 3357, (2001)
- Mills A., Le Hunte S., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **108**, 1-35, (1997)
- Minero C., Maurino V., Campanella L., Morgia C., Pelizzetti E., *J. Environ. Technol. Lett.*, **10**, 301, (1989)
- Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A.W. *J. Desalination*, **185**, 449-456, (2005)
- Muruganandham M., Swaminathan M. *J. Separation and Purification Technology*, **48**, 297-303, (2006)
- Neamtu M, Siminiceanu I., Yediler A., Macoveanu M., Kettrup A., *J. Dyes and Pigment*, **53**, 93-99, (2002)
- Neamtu M., Yediler A., Siminiceanu I., Macoveanu M., Kettrup A., *J. Dyes and Pigment*, **60**, 61-68, (2004)

- Neta P., Huie R. E., Ross A. B., National Bureau of Standards and the University of Notre Dame Radiation Laboratory, Document No. NDRL-3028 (1987)
- Nicole I., Delaat J., Doré M., Duguet J.P., Bonnel C. *J. Water Research.*, **24**, 157-168, (1990)
- Nigam P., Robinson T., Mc mullan G., Marchant R., *J. Bioresource Technology*, **77**, 247-255, (2001)
- Okamoto K., Yamamoto, Tanaka et Itaya A. ; *Bull.Chem.Soc.Japan.*, **58**, 2015, (1985)
- Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., ed Serpone N., Pelizzetti E., *John Wiley and Sons, Chapter*, **18**, 603-637 (1989)
- Oros G, Cserhati T, Forgacs E., *J. Fresenius Environ Bull*, **10**, 22, 319, (2001)
- Pagga U., Taeger K., *J. Wat. Res.*, **28**, 1051-1057, (1994)
- Palmisanol., Pazzi M., Pramauro E., *J. Chemosphere*, **49**, 1223-1230, (2002)
- Parker C.A., *J. Proc. Soc. A*, **220**, 104-116 (1953).
- Pichat P., *Handbook of Heterogenous Catalysis*, eds Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J., *Wiley-VCH*, **4**, 2111-2122, (1997)
- Platzek T., Lang C., Grohmann G., Gi US., Baltes W., *J. Human Exp Toxicol*, **18**, 552, (1999)
- Pulgarin C., Kiwi J., *J. Chimia*, **50**, 50, (1996)
- Puzenat E., Lachheb H., Karkmaz M., Houas A., Guillard C., And Herrmann J. M., *J. International Journal Of Photoenergy*, **5**, (2002)
- Rafols C., Barcelo D., *J. chromatogr. A*, **777**, 177, (1997)
- Rauf M.A., Ashraf S., Alhadrami S.N., *J. Dyes and pigments*, **66**, 197-200, (2005)
- Rabani J., *J. Radiation Chemistry*, 1, Séries **81**, 131-151 (1968)
- Reutergadh L. B., Iangphasuk M., *Chemosphere*, **35** (3), 585, (1997)
- Richard C., Martre A. M., Boule P., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **66**, 225, (1992)
- Rush J.D., Bielski, B.H.J. *J. Phys Chem*, **89**, 23, 5062-5066, (1985).
- Sabu Rao K.V., Rachel A., Subrahmanyam M., Boule P., *J. Appl Catal B : Environnemental*, **46**, 77-85, (2003)
- Salvadori P., Cuzzola A., Bernini M., *J. Applied Catalysis B: Environnemental*, **36**, (2002)
- Sehili T., Boule P., Lemaire J., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **50**, 103, (1989)

- Spadaro J.T., Isabelle L., Renganathan V., *J. Envir. Sci. Techn.*, **26**, 1389-1383, (1994)
- Stylidi M., Kondarides D.I., Verykios X.E., *J. Appl. Catal. B: Environ.*, **40**, 271-286, (2003)
- Sun Y., Pignatello J.J. *J. Agric. Food. Chem*, **41**, 1139-1142, (1993)
- Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H., *et al.*, *J. Mutation Research*, **465**, 11-26, (2000)
- Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C. Reuse, *Environ. Sci. Techn.*, **37**, 3733-3738, (2003)
- Vinodgopal K., Wynkoop De., Kamat P.V., *J. Environ Sci Technol*, **37**, (2003)
- Walker G.M., Weatherley L.R., *J. Chem. Eng.*, **84**, 125-131, (2001)
- Walling C., Weil T., *Int J. Chem Kinet.*, **6**, 507-516, (1974)
- Wang K., Zhang J., Lou L., Yang S., Chen Y., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **165**, 201-207, (2004)
- Walsh G.E., Bahner L. H. and Horninig W. B., *J. Env. Pollut. Ser., A*, **21**, 169-179 (1980).
- Weber J., Stickney V.C., *J. Wat. Res.*, **27**, 63, (1993)
- Weinstein J. Et H.J. Bielski H.J. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, **1**, 58-62 (1979)
- Willmott Nj, Guthrie Jt, Nelson G., *JSDC*, **114**, 38-41, (1998)
- Yang Y.Q., Wyatt D.T. Bahorsky M. *Text Chem Color*, **30**, 27-35, (1998)
- Yu F.Y., Li C.W., Kang S.F., *J. Environ. Technol.*, **26**, 537-544, (2005)
- Yu X., Bao Z.C., Barker J.R., *J. Phys. Chem. A: Chem*, **108**, 295-308, (2004)
- Zayani G., Bousselmi L., Ghrab A. Et Ghazzi K., Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management, p.838-845, (2002)
- Zhao W., Wu Z., Shi H., Wang D.; *Photochem, Photobiol, A: Chem*, **171**, 97-106, (2005)
- Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., *15th World Conference On Non Destructive Testing*, 15-21 October (2000)
- Zollinger H., *Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH, (1987)

L'élimination d'un colorant azoïque, le Noir Eriochrome T (NET), en solution aqueuse a été accomplie par différents procédés d'oxydation avancée.

La photolyse directe du NET par la lumière artificielle est lente, elle peut être accélérée par l'élévation du pH, par augmentation de l'intensité du flux photonique incident ou par variation de la longueur d'onde d'irradiation.

Le couplage H_2O_2 / UV augmente considérablement la vitesse de dégradation du NET, l'efficacité est renforcée par 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 inorganiques courants (chlorure, carbonates, sulfate, nitrates) la ralentissent.

Des résultats comparables ont été obtenus avec le procédé $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / UV, notamment une vitesse qui croît avec la dose de l'oxydant jusqu'à une valeur limite.

C'est en milieu acide que le réactif de fenton (H_2O_2 / Fe^{2+}) est le plus nettement performant dans la dégradation du NET, les concentrations de Fe^{2+} et H_2O_2 ont été optimisées pour équilibrer l'effet accélérateur d'une élévation de la concentration et l'effet ralentisseur des réactions d'auto-inhibition.

En catalyse homogène, le procédé de photo-fenton (H_2O_2 / Fe^{2+} / UV), à pH = 2, a montré la plus grande efficacité d'élimination du NET grâce à l'action de la lumière sur la photo-réactivité à la fois du NET, du H_2O_2 et du réactif de fenton.

La photocatalyse hétérogène sur TiO_2 s'est avérée efficace pour décolorer le NET. Le procédé est amélioré par addition de H_2O_2 mais inhibé par les anions inorganiques. L'oxydation est accomplie majoritairement par les radicaux HO^\bullet et minoritairement par les trous positifs h^+ . Le processus est adéquatement décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

L'efficacité des procédés étudiés diminue dans l'ordre suivant : Fe^{2+} / H_2O_2 / UV > H_2O_2 / UV > Fe^{2+} / H_2O_2 > TiO_2 / UV > $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / UV > UV.

Mots clé : Photodégradation, décoloration, noir eriochrome T, procédé d'oxydation avancée, fenton, photocatalyse.

DIRECT AND INDUCED PHOTODEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS (CASE OF AN AZODYE)

Eriochrome Black T (EBT) removal from aqueous solution has been achieved by different advanced oxidation processes (AOPs).

EBT direct photolysis in artificial light is rather slow but may be accelerated by raising the pH, increasing the incident photonic flow intensity, or by varying the irradiation wavelength.

Eriochrome Black T 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, sulfates carbonates, nitrates.....) inhibit it.

Very similar results are obtained with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / UV process with, in particular, a rate that increases up to a limiting value of the oxidant concentration.

Fenton process (H_2O_2 / Fe^{2+}) ability to degrade EBT is best in acidic solutions. Fe^{2+} and H_2O_2 concentrations have been optimized in order balance enhanced production of powerful oxidizing species and the growing importance of self-quenching reactions.

In homogeneous catalysis, photo-fenton process (H_2O_2 / Fe^{2+} / UV) at pH = 2 displayed the highest EBT removal efficiency thanks to simultaneous light promoted reactivity of Eriochrome Black T, H_2O_2 and Fenton reagent.

Heterogeneous photocatalysis on TiO_2 proved to be efficient to decolorize EBT. The process is further improved by H_2O_2 addition but inhibited by current inorganic anions. EBT oxidation takes place by HO^\bullet radicals in major way and by positive holes in minor way. The process is adequately described by the langmuir-Hinchelwood kinetic model.

The efficiency of the studied processes decreases in the following order:
 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{TiO}_2/\text{UV} > \text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV} > \text{UV}$.

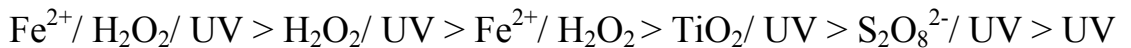
Key words: Photodegradation, decolourisation, eriochrome Black T, advanced oxidation processes, fenton, photocatalysis

الهدم الضوئي المباشر و المحفز لملوثات عضوية (حالة ملون ازويكي)

لقد تم تحويل الملون الازويكي اسود الايرو كروم تي بواسطة عدة طرق للأكسدة المتقدمة . التحليل الضوئي لهذا الملون بواسطة ضوء اصطناعي هي عملية بطيئة نوعا ما ولكن يمكن تسريعها برفع قيمة ال pH ، رفع شدة الشعاع الضوئي الساقط او بتغيير طول موجة الاشعاع . التزاوج H_2O_2/UV يزيد في سرعة تحويل اللون بشكل معتبر ، وتزيد فعالية هذه الطريقة بزيادة تركيز H_2O_2 الى غاية قيمة حدية تفرضها تفاعلات التثبيط الذاتي . قاعدية وسط التفاعل تسرع من اختفاء اللون ، في حين أن الايونات اللاعضوية الموجودة عادة في المياه الطبيعية (كلوريدات، كبريتات، كربونات، نترات...) تثبط هذه العملية . نتائج مماثلة تم الحصول عليها بواسطة طريقة $S_2O_8^{2-}/UV$ خاصة بزيادة السرعة بزيادة كمية المؤكسد .

تكون طريقة فانتون (H_2O_2/Fe^{2+}) الاكثر فعالية في وسط شديد الحمضية ، ولقد تم وضع حد أقصى لتراكيز H_2O_2 و Fe^{2+} من اجل خلق توازن بين الاثر المسرع لزيادة التركيز والاثر المبطئ لتفاعلات التثبيط الذاتي .

في اطار التحفيز المتجانس ، أثبتت طريقة فانتون الضوئي في وسط حمضي فعالية قصوى في ازالة اللون بفضل الاثر الايجابي للاشعاع الضوئي على فعالية كل من الملون و H_2O_2 و Fe^{2+} . التحفيز اللا متجانس (TiO_2/UV) بدى فعالا لازالة اللون ويمكن تحسين مردود هذه الطريقة باضافة H_2O_2 ، وتثبيطه في وجود الأنيونات اللاعضوية . تتم الاكسدة غالبا بواسطة الجذور الحرة ($HO\cdot$) ، وبصفة اقل بواسطة الفجوات الموجبة (h^+) ، تخضع هذه الطريقة لنموذج L-H . تتزايد فعالية الطرق المدروسة بهذا الترتيب:



الكلمات المفاتيح : التحليل الضوئي ، ازالة اللون ، اسود الايروكروم تي ، طرق الاكسدة المتقدمة ، فانتون ، التحفيز الضوئي .