République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université du 20 Août 1955 Skikda

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

N° d'ordre :

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'Environnement

THÈME

Élimination des composés organiques récalcitrants par les procédés d'oxydation avancés (POAs) en milieu aqueux

Présentée par :

CHAMEKH HAYET

Soutenue le : …./…./**….**

Devant le Jury composé de :

Président	**Pr. Fayçal DJAZI**	**Université 20 Août 1955 Skikda**
Rapporteur	**Pr. Mahdi CHIHA**	**Université 20 Août 1955 Skikda**
Examinateur	**Pr. Hocine AKKARI**	**Université Batna 2**
Examinateur	**Dr. Ferial KRID**	**Université 20 Août 1955 Skikda**
Examinateur	**Dr. Hassan AYADI**	**Université 20 Août 1955 Skikda**

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur Mahdi CHIHA, Professeur à l'Université de Skikda et Directeur du Laboratoire Anticorrosion, Matériaux, Environnement et Structure (LAMES), qui m'a non seulement encadrée tout au long de cette thèse, mais qui m'a aussi initiée à la recherche scientifique notamment en Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) lorsque j'étais étudiante en master, ce qui m'a permis de bien débuter ma formation doctorale, dont cette thèse est l'aboutissement. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, ses encouragements et sa disponibilité, en m'assurant les conditions favorables quant à la réalisation de ce travail.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Fayçal DJAZI, Professeur à l'Université de Skikda, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Hocine AKKARI Professeur à l'Université Batna 2, Madame Ferial KRID Maître de Conférence classe A à l'Université de Skikda, ainsi qu'à Monsieur Hassan AYADI Maître de Conférence classe A à l'Université de Skikda, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être examinateurs de cette thèse.

Merci aux ingénieurs des laboratoires du Hall de Technologie de l'Université de Skikda, pour leur aide, leurs encouragements, et surtout pour leur gentillesse.

Je ne saurais oublier de remercier les étudiantes en master 2 avec qui j'ai partagé de bons moments lors de leur stage pratique ; je pense particulièrement à Souad, Meriem, Fatima, Yasmine et Fairouz.

Bien évidemment, je remercie mes « co-équipières » du laboratoire LAMES, les doctorantes Nour el houda, Nesrine, Amina, Khadidja et Nour, pour leur esprit d'équipe, leur aide et leurs encouragements durant toutes ces années. À toutes, je leur dit merci et bon courage.

Dédicace

À la mémoire de mon défunt père

À ma mère

À ma sœur

À mon frère

À tous mes neveux, nièces et petits neveux

À tous ceux qui me sont chers…

Abstract

The objective of this study was to evaluate the efficiency of Advanced Oxidation Processes (POAs) using ultraviolet irradiation for the removal of organic compounds in aqueous media.

The first aim of this thesis was devoted to the study of the elimination of a model molecule representative of azo dyes (i.e.Acid Yellow 99 (AY99)), by ultraviolet irradiations at 254 nm. Degradation of AY99 by UV alone was found to be primarily due to its reaction with $HO^{\bullet}$ radicals. The presence of bicarbonate and/or bromide ions reduced the rate of degradation, while carbonate ions did not have a significant effect on the photolytic process. Experiments in different water matrices of variable and/or complex composition confirmed the impact of the different substances present in the water on the photolytic process. The addition of precursors such as H_2O_2, $K_2S_2O_8$, H_5IO_6, $FeCl_3$, and/or CCl_4 to the photolytic system promotes degradation of AY99, through the generation of radical entities ($HO^{\bullet}$, $IO_4^{\bullet}$, $IO_3^{\bullet}$, $Cl^{\bullet}$, $SO_4^{\bullet-}$ …). Degradation efficiency depends on the initial concentration of the added precursor and follows the following order: UV/IO_4^- (99,90%) > $UV/S_2O_8^{2-}$ (99,42%) > UV/H_2O_2 (98,66%) > UV/CCl_4 (94,55%) > UV/Fe^{3+} (63,68%) > UV (36,63%).

The use of homogeneous ($UV/S_2O_8^-$, UV/IO_4^-) and/or heterogeneous (UV/TiO_2, $UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$ and/or $UV/TiO_2/IO_4^-$) photocatalytic processes for the removal of a second model molecule representative of azo dyes (i.e. Orange G (OG)), was the second purpose of this thesis. The contribution of TiO_2 to the photochemical process accelerated the degradation kinetics of the OG. The degradation rate increases with the increase of TiO_2 mass at a certain limit and then stabilizes. The rate of degradation is inversely proportional to the concentration of the substrate. The $UV/S_2O_8^{2-}$ and UV/IO_4^-processes are very effective for the degradation of the OG; the rate of degradation increases with the increase of the concentration of the oxidant used until total degradation for higher concentrations in oxidant. The addition of $S_2O_8^{2-}$ and/or IO_4 ions to the UV/TiO_2 system ($UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$, $UV/TiO_2/IO_4^-$) increased the photocatalytic degradation efficiency of the OG. A system with a catalyst immobilized on an inert support (baffle) as thin films has been developed. TiO_2 layers were deposited by spin-coating method on glass plates. The degradation tests of the OG by this system showed a relatively lower elimination rate compared to the TiO_2 suspension. A decrease in the photocatalytic efficiency was obtained with the use of the same support after 3 cycles. Photocatalytic degradation of OG using immobilized TiO_2 was improved by adding persulfate at different concentrations.

The third goal was to study the factors that could influence the degradation of OG by the $UV/TiO_2/IO_4^-$ process. The rate of degradation increases as the initial concentration of the substrate increases to a certain value and then decreases for higher concentrations. The $UV/TiO_2/IO_4^-$ process is effective at natural pH (6,5). The type of catalyst influences the process, better efficiency is achieved with TiO_2 Degussa P25. The use of a higher light intensity gave a negative effect. Irradiation at 254 nm is more efficient than that at 365 nm. The use of inhibitory species such as alcohols has shown that other radical entities in addition to the hydroxyl radical are involved in the degradation process. The addition of different salts

(NaCl, KBr, Na_2SO_4, $NaHCO_3$ and Na_2CO_3) influenced the degradation process. Degradation of the OG has been shown to be sensitive to the nature of the water matrix used. The mineralization of the OG gave a satisfactory result (56,15%). The calculation of energy consumption (E_{EO}) has shown that the degradation process consumes less energy than the mineralization process. This study showed that the UV/TiO_2/IO_4^- system was an efficient process for treating colored wastewater containing the azo dye Orange G.

Keywords: Advanced oxidation processes, Acid Yellow 99, Orange G, UV irradiation, UV/TiO_2/IO_4, energy consumption.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم مدى فعالية تقنيات الأكسدة المتقدمة باستخدام الأشعة فوق البنفسجية لإزالة المركبات العضوية في الأوساط المائية.

تم تخصيص الهدف الأول من هذه الأطروحة لدراسة إزالة جزيء نموذجي يمثل أصباغ الأزو (الحمض الأصفر 99 (AY99))، باستخدام الأشعة فوق البنفسجية عند 254 نانومتر . وجد أن تفكك AY99 بواسطة الأشعة فوق البنفسجية وحدها يرجع في المقام الأول إلى تفاعله مع جذور الهيدروكسيل $HO^{\bullet}$. أدى وجود شوارد البيكربونات و/أو البروميد إلى خفض نسبة التفكك ، بينما لم يسجل لشوارد الكربونات تأثير كبير على عملية التحلل الضوئي. أكدت التجارب المستعملة على مياه مختلفة ذات التركيب المتغير و/أو المعقد، تأثير المواد المختلفة الموجودة في الماء على عملية التحلل الضوئي. إن إضافة محفزات مثل H_2O_2، $K_2S_2O_8$، H_5IO_6، $FeCl_3$، و/أو CCl_4 إلى نظام التحلل الضوئي يعزز من إزالة AY99، و ذلك من خلال تكوين جذور فعالة مثل ($HO^{\bullet}$، $IO_4^{\bullet}$، $IO_3^{\bullet}$، $Cl^{\bullet}$، $SO_4^{\bullet-}$ ...). وتتوقف فعالية الأنظمة المستخدمة UV/H_2O_2(98,66%)، UV(36,63%)، UV/Fe^{3+}(63,68%)، $UV/S_2O_8^{-}$(99,42%)، UV/CCl_4(94,55%) ، UV/IO_4^{-}(99,90%) على نسبة التركيز الأولي للمحفز المضاف خاصةً.

استخدام عمليات التحفيز الضوئي المتجانسة (UV/IO_4^{-},$UV/S_2O_8^{2-}$) و/أو غير المتجانسة (UV/TiO_2,$UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$, $UV/TiO_2/IO_4^{-}$) لإزالة جزيء نموذجي ثاني من عائلة أصباغ الأزو (برتقالي G (OG)) هو الهدف الثاني لهذه الأطروحة. أدت مساهمة TiO_2 في النظام الضوئي إلى تسريع حركية تفكك OG. يزداد معدل التحلل مع زيادة كتلة TiO_2 إلى غاية حد معين ثم يستقر بعده. يتناسب معدل التفكك عكسيا مع تركيز الصبغة. الأنظمة (UV/IO_4^{-}, $UV/S_2O_8^{2-}$) فعّالة جدًا في إزالة الصبغة ؛ ويزداد معدل التحلل مع زيادة تركيز المؤكسد المستخدم حتى بلوغ التحلل الكلي. أدت إضافة شوارد $S_2O_8^{2-}$ و\او IO_4^{-} إلى النظام UV/TiO_2 إلى زيادة فعالية تفكك الصبغ. تم تطوير نظام به محفز مثبت على دعم خامل ، حيث تم ترسيب حبيبات TiO_2 بطريقة الطلاء الدوراني المتجانس على شرائح زجاجية على شكل طبقات رقيقة. أظهرت اختبارات إزالة الصبغ OG بواسطة هذا النظام أن نسبة التفكك أقل نسبيا من تلك التي تستخدم جسيمات TiO_2 العالقة. تم الحصول على انخفاض في فعالية التحفيز الضوئي باستخدام نفس الدعم بعد 3 مراحل دورية من الاستعمال. تم تحسين التحلل التحفيزي الضوئي لـ OG باستخدام TiO_2 المثبت ، عن طريق إضافة $K_2S_2O_8$ بتراكيز مختلفة.

الهدف الثالث من هذه الأطروحة هو دراسة العوامل التي يمكن أن تؤثر على تحلل OG من خلال النظام $UV/TiO_2/IO_4^{-}$. لوحظ أن معدل التحلل يزداد مع زيادة التركيز الأولي للصبغ إلى غاية قيمة معينة لينخفض بعدها عند تراكيز أعلى. النظام $UV/TiO_2/IO_4^{-}$ فعّال عند درجة حموضة طبيعية (6,5). نوع المحفز يؤثر على العملية حيث تم تحقيق فعالية أفضل عند استعمال TiO_2 Degussa P25. أعطى استخدام شدة ضوئية أعلى، نتائج سلبية لعملية إزالة الصبغ. الإشعاع عند 254 نانومتر أكثر فعالية من الإشعاع عند 365 نانومتر. أظهر استخدام الأنواع المثبطة مثل الكحول أن جذور فعالة أخرى بالإضافة إلى جذور الهيدروكسيل انها تشارك في عملية التحلل. أثرت إضافة مختلف الأملاح مثل (NaCl و KBr و Na_2SO_4 و $NaHCO_3$ و Na_2CO_3) على عملية التفكك بشكل مختلف و ذلك حسب التراكيز المضافة. ثبت أن إزالة OG بنظام $UV/TiO_2/IO_4^{-}$ يتأثر بطبيعة الماء المستخدمة. تتبع تمعدن OG أعطى نتيجة مرضية (56,15٪) ؛ كما أظهر حساب استهلاك الطاقة (E_{EO}) أن عملية التحلل تستهلك طاقة أقل من عملية التمعدن.

أظهرت هذه الدراسة أن النظام $UV/TiO_2/IO_4^{-}$ يشكل عملية فعّالة لمعالجة مياه الصرف الصحي التي تحتوي على ملونات البرتقاليG.

الكلمات المفتاحية : عمليات أكسدة متقدمة، حمض أصفر 99، برتقالي G، أشعة فوق البنفسجية، $UV/TiO_2/IO_4^{-}$، استهلاك الطاقة.

Résumé

Cette étude a eu pour objectif d'évaluer l'efficacité des Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) utilisant les irradiations ultraviolettes, pour l'élimination des composés organiques en milieux aqueux.

Le premier objectif de cette thèse a été consacré à l'étude de l'élimination d'une molécule modèle représentative des colorants azoïques l'Acid Yellow 99 (AY99), par les irradiations ultraviolettes à 254 nm. Il a été constaté que la dégradation de l'AY99 par le procédé de photolyse (UV seul) est due principalement à sa réaction avec les radicaux $HO^{\bullet}$. La présence des ions bicarbonates et/ou bromures, a réduit la vitesse de dégradation, alors que les ions carbonates n'ont pas eu un effet significatif sur le processus photolytique. Les expériences menées dans différentes matrices d'eau de composition variable et/ou complexe, ont confirmé l'impact des différentes substances présentes dans l'eau sur le processus photolytique. L'addition des précurseurs tels que H_2O_2, $K_2S_2O_8$, H_5IO_6, $FeCl_3$, et/ou CCl_4 au système photolytique est favorable à la dégradation de l'AY99, et ce grâce à la génération des entités radicalaires ($HO^{\bullet}$, $IO_4^{\bullet}$, $IO_3^{\bullet}$, $Cl^{\bullet}$, $SO_4^{\bullet-}$…). L'efficacité de dégradation est fonction de la concentration initiale du précurseur ajouté et suit l'ordre suivant : UV/IO_4^- (99,90%) > $UV/S_2O_8^{2-}$ (99,42%) > UV/H_2O_2 (98,66%) > UV/CCl_4 (94,55%) > UV/Fe^{3+} (63,68%)> UV (36,63%).

L'utilisation des procédés photocatalytiques en phase homogène ($UV/S_2O_8^{2-}$, UV/IO_4^-) et/ou hétérogène (UV/TiO_2, $UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$ et/ou $UV/TiO_2/IO_4^-$) pour l'élimination d'une deuxième molécule modèle représentative des colorants azoïques l'Orange G(OG) a été le second objectif de cette thèse. L'apport du TiO_2 au processus photochimique a accéléré la cinétique de dégradation de l'OG. La vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du TiO_2 jusqu'à une certaine limite puis se stabilise. Le taux de dégradation est inversement proportionnel à la concentration du substrat. Les procédés $UV/S_2O_8^{2-}$ et UV/IO_4^- sont très performants pour la dégradation de l'OG; le taux de dégradation croît avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant utilisé jusqu'à une dégradation totale pour les concentrations élevées en oxydant. L'addition des ions $S_2O_8^{2-}$ et/ou ions IO_4^- au système UV/TiO_2 ($UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$, $UV/TiO_2/IO_4^-$) a augmenté l'efficacité de dégradation photocatalytique de l'OG. Un système à catalyseur immobilisé sur support inerte (chicane) sous forme de couches minces a été élaboré. Les films de TiO_2 ont été déposés par spin-coating sur des lames en verre. Les essais de dégradation de l'OG par ce système ont montré un taux d'élimination relativement moindre par rapport à celui utilisant des suspensions de TiO_2. Une baisse du rendement a été obtenue avec l'utilisation du même support après 3 cycles. La dégradation photocatalytique de l'OG utilisant le TiO_2 immobilisé a été améliorée par ajout du persulfate à différentes concentrations.

Le troisième objectif a été d'étudier les facteurs pouvant influer sur la dégradation de l'OG par le procédé $UV/TiO_2/IO_4^-$. La vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du substrat jusqu'à une certaine valeur puis diminue pour des concentrations plus élevées. Le processus $UV/TiO_2/IO_4^-$ est efficace à pH libre (6,5). Le type de catalyseur influe sur le procédé ; une meilleure efficacité est obtenue avec TiO_2 Degussa

P25. L'utilisation d'une intensité lumineuse plus grande a donné un effet négatif. L'irradiation à 254 nm est plus efficace que celle à 365 nm. L'utilisation des espèces inhibitrices comme les alcools a pu mettre en évidence l'implication d'autres entités radicalaires outre que le radical hydroxyle dans le processus de dégradation. L'ajout de différents sels (NaCl, KBr, Na_2SO_4, $NaHCO_3$ et Na_2CO_3) a influé sur le processus de dégradation. La dégradation de l'OG s'est révélée être sensible à la nature de la matrice eau utilisée. La minéralisation de l'OG a donné un résultat satisfaisant (56,15%). Le calcul de la consommation énergétique (E_{EO}) a montré que le processus de dégradation est moins énergivore que le processus de minéralisation. Cette étude a montré que le système UV/TiO_2/IO_4^- était un procédé efficace pour traiter les eaux usées chargées en colorant azoïque Orange G.

Mots-clés : Procédés d'Oxydation Avancés, Acid Yellow 99, Orange G, irradiation UV, UV/TiO_2/IO_4^-, consommation énergétique.

Sommaire

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE **1**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **4**

Chapitre I: Synthèse bibliographique

I. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉS (POA_S) **5**

I.1 Principes fondamentaux des POA_S 5

I.2 Le radical hydroxyle 6

I.2.1 Mécanisme de réaction *7*

I.3 Classification des POA_s 7

I.3.1 Procédés basés sur la photolyse *7*

I.3.1.1 Photolyse seule (UV) 7

I.3.1.2 UV/H_2O_2 8

I.3.1.3 UV/Periodate 10

I.3.2 Procédés basés sur l'ozonation *11*

I.3.2.1 Procédé O_3/ultraviolet 12

I.3.2.2 Procédé O_3/catalyseur 12

I.3.2.3 La peroxonation (O_3/H_2O_2) 13

I.3.3 Procédés basés sur le réactif Fenton *13*

I.3.3.1 Procédé Fe^{2+}/H_2O_2 (Fenton) 13

I.3.3.2 Procédé Fe^{2+}/H_2O_2 /UV (Photo−Fenton) 14

I.3.4 Procédés basés sur le radical sulfate *14*

I.3.4.1 Les radicaux sulfates 15

I.3.4.1.1 Modes d'activation 15

a) Activation par la chaleur 16

b) Activation par les UV 16

c) Activation par les ultrasons 17

d) Activation par les électrons 17

e) Activation par les métaux de transition 17

I.3.4.1.2 Mode d'action des radicaux sulfates 18

I.3.5 Procédés basés sur l'utilisation de semi−conducteurs " La photocatalyse " *18*

I.3.5.1 Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène 18

I.3.5.2 Influence de la position de la bande interdite 20

I.3.5.3 Aspect cinétique 20

I.3.5.4 Le dioxyde de titane (TiO_2) 21

I.3.5.4.1 Formes allotropiques 21

I.3.5.4.2 Modes d'action du TiO_2 21

I.3.5.5 Paramètres influençant l'activité photocatalytique 22

I.3.5.5.1 Effet des agents oxydants 22

I.3.5.5.2 Effet du pH 23
I.3.5.5.3 Effet de la concentration initiale du polluant 24
I.3.5.5.4 Effet de la composition aqueuse 25
I.3.5.5.5 Effet de la dose du catalyseur et sa mise en forme 25
I.3.5.6 Immobilisation du TiO_2 26
I.3.5.6.1 Fixation du catalyseur par la méthode PMTP 26
I.3.5.6.2 Fixation par génération in situ du catalyseur (sol-gel) 26
I.3.5.6.3 Choix du support 27
I.3.5.6.4 Types de support 28
a) Les supports en verre 28
b) Les supports en aluminium et en acier inoxydable 29
c) Les supports en polymère 30
d) Fibres optiques et tubes en quartz 30
e) Sable et gel de silice 30

II. LES COLORANTS AZOÏQUES : CAS DE L'ACID YELLOW 99 ET DE L'ORANGE G 31

II.1 Généralités sur les colorants azoïques 31
II.2 Synthèse des colorants azoïques 32
II.3 Domaines d'application 33
II.4 Impact des colorants azoïques sur la santé et l'environnement 34
II.5 Dégradation des colorants azoïques par les procédés d'oxydation avancés 35
II.5.1 Dégradation de l'Acid Yellow 99 (AY99) 39
II.5.2 Dégradation de l'Orange G (OG) 42
II.5.2.1 Mécanisme de dégradation de l'Orange G 47

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 53

Chapitre II: Matériel et Méthodes

I. PRODUITS CHIMIQUES 69

I.1 Polluants modèles étudiés 69
I.2 Autres réactifs utilisés 69
I.3 Semi-conducteurs (nanoparticules) 70

II. EAUX UTILISÉES 71

III. DISPOSITIF D'IRRADIATION 72

III.1 Réacteur 72
III.2 Source d'irradiation 73

IV. MÉTHODES ANALYTIQUES 74

IV.1 Mesure du pH 74
IV.2 Spectroscopie UV-Visible 74
IV.3 Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) 77

V. PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES 77

V.1 Préparation des solutions aqueuses des colorants 77
V.2 Immobilisation du TiO_2 77
V.3 Processus photolytique et photocatalytique 79

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 81

Chapitre III: Dégradation de l'AY99 par les irradiations ultraviolettes: Effet des additifs

INTRODUCTION 82

I. DÉGRADATION DE L'ACID YELLOW 99 PAR LE PROCÉDÉ UV SEUL 83

I.1 Contribution des radicaux hydroxyles dans la photodégradation de l'AY99 85
I.1.1 Influence de l'ajout du tert-butanol 85
I.1.2 Influence de l'ajout du méthanol 86
I.2 Effet de l'ajout des ions bromures 87
I.3 Effet de l'ajout des ions bicarbonates et/ou carbonates 88
I.4 Effet de la matrice d'eau 90

II. DÉGRADATION DE L'ACID YELLOW 99 PAR LE PROCÉDÉ UV/H_2O_2 91

II.1 Effet de la concentration de H_2O_2 92

III. DÉGRADATION DE L'ACID YELLOW 99 PAR LE PROCÉDÉ UV/$S_2O_8^{2-}$ 95

III.1 Effet de la concentration du persulfate 95
III.2 Effet du tert-butanol 98

IV. DÉGRADATION DE L'ACID YELLOW 99 PAR LE PROCÉDÉ UV/IO_4^- 99

IV.1 Effet de la concentration de l'acide periodique 100
IV.2 Effet du tert-butanol 103

V. DÉGRADATION DE L'ACID YELLOW 99 PAR LE PROCÉDÉ UV/CCl_4 104

V.1 Effet de la concentration de CCl_4 104

VI. DÉGRADATION DE L'ACID YELLOW 99 PAR LE PROCÉDÉ UV/Fe^{3+} 106

VI.1 Effet de la concentration Fe^{3+} 107

VII. COMPARAISON ENTRE LES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS 109

CONCLUSION 109

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 111

Chapitre IV: Dégradation de l'OG par les procédés UV/TiO_2, UV/Oxydant et/ou UV/TiO_2/Oxydant

INTRODUCTION 117

I. DÉGRADATION PAR LE PROCÉDÉ UV/TiO_2 118

I.1 Adsorption de l'Orange G (OG) sur le TiO_2 à l'obscurité 118
I.2 L'apport de la photocatalyse au processus de dégradation 119
I.3 Effet de la masse du photocatalyseur 120
I.4 Effet de la concentration initiale de l'OG 121
I.5 Aspect cinétique 122

II. DÉGRADATION PAR LES PROCÉDÉS UV/OXYDANT 124

II.1 Dégradation par le procédé UV/Persulfate (UV/$S_2O_8^{2-}$) 124
II.2 Dégradation par le procédé UV/ Periodate (UV/IO_4^-) 127
II.3 Comparaison entre les procédés UV/$S_2O_8^{2-}$ et UV/IO_4^- 129

III. DÉGRADATION PAR COMBINAISON ENTRE TiO_2 ET UN OXYDANT (UV/TiO_2/OXYDANT) 130

III.1 Dégradation par le procédé UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ 131
III.2 Dégradation par le procédé UV/TiO_2/IO_4^- 134
III.3 Comparaison entre les procédés UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ et UV/TiO_2/IO_4^- 137

IV. UTILISATION DU TiO_2 SUPPORTÉ POUR LA DÉGRADATION DE L'OG 137

IV.1 Activité photocatalytique du TiO_2 supporté 138
IV.2 Dégradation par UV/$TiO_{2\ supporté}$ en présence de persulfate 139

CONCLUSION 141

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 143

Chapitre V: Dégradation de l'OG par le procédé UV/TiO2/Periodate: Effet des paramètres opératoires et estimation de la consommation énergétique

INTRODUCTION 147

I. EFFETS DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES 147

I.1 Effet de la concentration initiale de l'OG 147
I.2 Effet du pH 149
I.3 Effet du type du catalyseur 150
I.4 Effet de l'intensité et/ou de la longueur d'onde de la lumière 152

II. EFFET DES INHIBITEURS 154

II.1 Effet des alcools 154
II.2 Effet du chrome 156

III. EFFET DES SELS 157

III.1 Effet de NaCl 158
III.2 Effet du KBr 159
III.3 Effet de Na_2SO_4 160
III.4 Effet de $NaHCO_3$ et/ou Na_2CO_3 161

IV. EFFET DE LA MATRICE EAU 164

V. MINÉRALISATION DE L'OG 165

VI. DÉTERMINATION DE LA CONSOMMATION DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE 166

CONCLUSION 168

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 170

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE 174

Annexes

ANNEXE 1 : SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES ADDITIFS 178

ANNEXE 2 : ÉTUDE SPECTRALE DES COLORANTS UTILISÉS 183

ANNEXE 3 : PHOTOGRAPHIE DES LAMES DE VERRE AVEC LE DÉPÔT PHOTOCATALYTIQUE 185

ANNEXE 4 : DIAGRAMME DE SPÉCIATION DU PERIODATE 186

ANNEXE 5: LISTE DES TRAVAUX 187

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I. 1. Domaines d'application des POA_S 5
Tableau I. 2. Constantes de vitesse de réaction du radical $HO^{\bullet}$ avec les composés organiques en milieu aqueux. 6
Tableau I. 3. Relation entre la lumière absorbée et la couleur 32
Tableau I. 4. Exemples d'amines aromatiques produites par l'azoréduction 34
Tableau I. 5. Effets toxiques de quelques colorants azoïques 35
Tableau I. 6. Performance des POAs pour la dégradation de quelques colorants azoïques. 36
Tableau I. 7. Dégradation de l'AY99 par les POAs. 40
Tableau I. 8. Dégradation de l'OG par les POAs. 43

CHAPITRE II

Tableau II. 1.Caractéristiques physico-chimiques de l'AY99 et de l'OG. 69
Tableau II. 2. Caractéristiques des matrices d'eau utilisées dans cette étude. 71

CHAPITRE IV

Tableau IV. 1 Caractéristiques de la cinétique de dégradation de l'OG par UV/TiO_2 124
Tableau IV. 2 Caractéristiques de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé $UV/S_2O_8^{2-}$ 127
Tableau IV. 3 Caractéristiques de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé UV/IO_4^-. 129
Tableau IV. 4 Caractéristiques de la cinétique de dégradation de l'OG par $UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$. 132
Tableau IV. 5 Valeurs de l'indice de synergie. 133
Tableau IV. 6 Caractéristiques de la cinétique de dégradation de l'OG par $UV/TiO_2/IO_4^-$ 135
Tableau IV. 7 Valeurs de l'indice de synergie. 136

CHAPITRE V

Tableau V. 1 Constantes cinétiques de réaction entre les radicaux $HO^{\bullet}$ et quelques alcools. 154
Tableau V. 2 Constantes de vitesse apparentes du procédé $UV/TiO_2/IO_4^-$ en présence des différents sels. 164

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I. 1.Évolution du nombre de publications par année sur l'application des procédés d'oxydation avancés pour le traitement des eaux. 5
Figure I. 2. Évolution du nombre de publications sur les POA_S basés sur le radical sulfate par année 15
Figure I. 3. Configuration électronique d'un semi-conducteur. 19
Figure I. 4. Schéma du processus photocatalytique 19
Figure I. 5. Bande interdite de quelques semi−conducteurs 20
Figure I. 6. Structures cristallines de (a) l'anatase, (b) rutile, et (c) brookite 21
Figure I. 7. Dépôt de couche mince par dip-coating 27
Figure I. 8. Substances à la surface de la silice 29
Figure I. 9. Structure moléculaire de quelques colorants azoïques. 31
Figure I. 10. Structure moléculaire de l'Acid Yellow 99 (AY99). 39
Figure I. 11. Structure moléculaire de l'Orange G (OG). 42

CHAPITRE II

Figure II. 1. Le potentiel Zeta du TiO_2 Degussa P25. 70
Figure II. 2. Photograhie MEB des nanoparticules de TiO_2 P25. 71
Figure II. 3. Dispositif expérimental. 72
Figure II. 4. Distribution spectrale de la lumière émise par une lampe à vapeur de mercure basse pression **[2]**. 73
Figure II. 5. Lampe 1 dans son manchon quartz Suprasil. 73
Figure II. 6. pH-mètre utilisé. 74
Figure II. 7. Spectrophotomètre utilisé. 75
Figure II. 8. Spectre d'absorption de l'AY99 (pH naturel). 76
Figure II. 9. Spectre d'absorption de l'OG (pH naturel). 76
Figure II. 10. Étalement de la suspension par la méthode spin-coating modifiée. 78
Figure II. 11. Étapes de fixation du TiO_2 Degussa P25 sur une lame en verre. 79

CHAPITRE III

Figure III. 1. Dégradation de l'AY99 par UV seul ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; $\lambda_{Lampe\ 1}$ = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 84
Figure III. 2. Effet de l'ajout du tert-butanol sur la dégradation de l'AY99 par le procédé UV seul ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; $\lambda_{Lampe\ 1}$= 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 85
Figure III. 3. Effet de l'ajout du méthanol sur la dégradation de l'AY99 par le procédé UV seul ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; $\lambda_{Lampe\ 1}$= 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 86
Figure III. 4. Effet de l'ajout des ions bromures sur la dégradation de l'AY99 par le procédé UV seul ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 87

Figure III. 5. Effet des ions bicarbonates sur la dégradation de l'AY99 par le procédé UV seul ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1}= 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 88
Figure III. 6. Effet des ions carbonates sur la dégradation de l'AY99 par le procédé UV seul ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 89
Figure III. 7. Effet de la matrice eau sur la dégradation de l'AY99 par le procédé UV seul ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 90
Figure III. 8. Dégradation de l'AY99 par le procédé UV/H_2O_2 ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 92
Figure III. 9. Représentation de la dégradation de l'AY99 par le procédé UV/H_2O_2 selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. 93
Figure III. 10. Effet de la concentration de H_2O_2 sur la constante apparente de vitesse. 94
Figure III. 11. Dégradation de l'AY99 par le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$ ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1}= 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 96
Figure III. 12. Représentation de la dégradation de l'AY99 par le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$ selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. 97
Figure III. 13. Effet de la concentration de $S_2O_8^{2-}$ sur la constante apparente de vitesse. 98
Figure III. 14. Effet du tert-butanol sur la dégradation de l'AY99 dans le système UV/$S_2O_8^{2-}$ ($[AY99]_0$ = 100 mg/L; $[K_2S_2O_8]$ = 1000 mg/L; [tert-butanol] = 0,33% (V/V)). 99
Figure III. 15. Dégradation de l'AY99 par le procédé UV/IO_4^- ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 101
Figure III. 16. Représentation de la dégradation de l'AY99 par le procédé UV/IO_4^-selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. 102
Figure III. 17. Effet de la concentration de H_5IO_6 sur la constante apparente de vitesse. 102
Figure III. 18. Effet du tert-butanol sur la dégradation de l'AY99 dans le système UV/IO_4^- ($[AY99]_0$ = 100 mg/L; $[H_5IO_6]$ = 500 mg/L; [tert-butanol] = 0,33% (V/V)). 104
Figure III. 19. Dégradation de l'AY99 par le procédé UV/CCl_4 ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 105
Figure III. 20. Effet de la concentration de CCl_4 sur la constante apparente de vitesse. 105
Figure III. 21. Dégradation de l'AY99 par le procédé UV/Fe^{3+} ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1}= 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 107
Figure III. 22. Effet de la concentration de $FeCl_3$ sur la constante apparente de vitesse. 108
Figure III. 23. Dégradation de l'AY99 par les différents procédés ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 109

CHAPITRE IV

Figure IV. 1 Cinétique d'adsorption de l'OG sur le TiO_2 à l'obscurité ($[OG]_0$= 50 mg/L ; $[TiO_2]$= 0,4 g/L ; V = 400 ml ; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 119
Figure IV. 2 Cinétique de dégradation de l'OG en présence et en absence de TiO_2 ($[OG]_0$= 50 mg/L ; $[TiO_2]$= 0,4 g/L ; V = 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 120
Figure IV. 3 Effet de la masse du TiO_2 sur le processus photocatalytique ($[OG]_0$= 50 mg/L ; V = 400 ml ; $\lambda_{Lampe1=}$ 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 121

Figure IV. 4 Effet de la concentration initiale de l'OG sur le processus photocatalytique ([TiO_2]= 0,4 g/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C)..... 122

Figure IV. 5 Représentation de la dégradation de l'OG par le procédé UV/TiO_2 selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre..... 123

Figure IV. 6 Effet de la concentration du persulfate sur la dégradation de l'OG ($[OG]_0$= 50 mg/L ; V = 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C)..... 125

Figure IV. 7 Représentation de la dégradation de l'OG par le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. 126

Figure IV. 8 Effet de la concentration du periodate sur la dégradation de l'OG ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; V = 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C)..... 128

Figure IV. 9 Représentation de la dégradation de l'OG par le procédé UV/IO_4^-selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. 129

Figure IV. 10 Comparaison entre les procédés UV/$S_2O_8^{2-}$et UV/IO_4^-..... 130

Figure IV. 11 Effet de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ sur le processus photocatalytique ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; [TiO_2] = 0,4 g/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 131

Figure IV. 12 Comparaison entre UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ et UV/$S_2O_8^{2-}$ ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; [TiO_2] = 0,4 g/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C)..... 133

Figure IV. 13 Effet de la concentration initiale de IO_4^- sur le processus photocatalytique ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; [TiO_2] = 0,4 g/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 134

Figure IV. 14 Comparaison entre UV/TiO_2/IO_4^- et UV/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; [TiO_2] = 0,4 g/L ; V = 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C)..... 136

Figure IV. 15 Comparaison entre les procédés UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ et UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$= 50 mg/L ; [TiO_2] = 0,4 g/L ; V = 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T= 20±2°C)..... 137

Figure IV. 16 Comparaison entre le TiO_2 en suspension et le TiO_2 immobilisé pour la dégradation de l'OG ($[OG]_0$= 50 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C ; (a) : Variation de la concentration en fonction du temps ; (b) : Variation de k_{app} en fonction de la forme du TiO_2 utilisé)..... 138

Figure IV. 17 Réutilisation du TiO_2 immobilisé pour la dégradation de l'OG ($[OG]_0$= 50 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C). 139

Figure IV. 18 Effet de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ sur le processus photocatalytique utilisant le TiO_2 immobilisé ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; V = 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T= 20 ± 2°C). 140

Figure IV. 19 Comparaison entre le mode en suspension et le mode immobilisé dans le procédé UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$..... 141

CHAPITRE V

Figure V. 1 Effet de la concentration initiale de l'OG sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ([TiO_2] = 0,4 g/L ; [IO_4^-] = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V= 400 ml ; T = 20 ± 2°C ; (a) : $[OG]_0$ < 50 mg/L ; (b) : $[OG]_0$ >50 mg/L ;). 147

Figure V. 2 Effet de la concentration initiale de l'OG sur la constante de vitesse apparente..... 148

Figure V. 3 Effet du pH sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; [TiO_2] = 0,4 g/L ; [IO_4^-] = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; V = 400 ml ; T =20 ± 2°C ; (a) :variation de la concentration en fonction du temps ;(b) : variation de k_{app} en fonction du pH)..... 150

Figure V. 4 Effet du type de catalyseur sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; [catalyseur] = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T =20 ± 2°C). 151

Figure V. 5 Effet de l'intensité lumineuse sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C ; (a) : variation de la concentration en fonction du temps ; (b) : variation de k_{app} en fonction de l'intensité lumineuse). 153

Figure V. 6 Effet de la longueur d'onde d'irradiation sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C ; (a) : variation de la concentration en fonction du temps ; (b) : variation de k_{app} en fonction de la longueur d'onde). 153

Figure V. 7 Dégradation de l'OG par UV/TiO_2/IO_4^- en présence de (a) méthanol ; (b) éthanol ; (c) tert-butanol ; et (d) isopropanol ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C). 155

Figure V. 8 Effet des alcools sur la vitesse de dégradation de l'OG par le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} =254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C).156

Figure V. 9 Effet de CrO_3 sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C). 157

Figure V. 10 Effet du NaCl sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C). 158

Figure V. 11 Effet du KBr sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C). 160

Figure V. 12 Effet de Na_2SO_4 sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ([OG]0 = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C). 161

Figure V. 13 Effet de $NaHCO_3$ sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C). 162

Figure V. 14 Effet de Na_2CO_3 sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C). 163

Figure V. 15 Effet de la matrice d'eau sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C). 165

Figure V. 16 Abattement de la DCO durant le traitement par UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C)..... 166

Figure V. 17 Consommation énergétique du procédé UV/TiO_2/IO_4^-..... 168

Liste des schémas

CHAPITRE I

Schéma I. 1. Formation d'un ion diazonium 32
Schéma I. 2. Formation d'un colorant azoïque de couleur jaune/orange. 33
Schéma I. 3. Formation d'un colorant azoïque de couleur rouge. 33
Schéma I. 4. Formation d'un colorant azoïque de couleur jaune. 33
Schéma I. 5. Mécanisme de dégradation de l'OG par le procédé photo-Fenton homogène 48
Schéma I. 6. Mécanisme de dégradation de l'OG par le procédé UV/TiO_2/Cr_2O_3 50
Schéma I. 7. Mécanisme de dégradation de l'OG par le procédé photo-Fenton hétérogène 51

Liste des symboles et abréviations

AY 99	Acid Yellow 99
BC	Bande de conduction
BG	Bande gap (bande interdite)
BV	Bande de valence
CAS	Numéro de CAS (Numéro d'enregistrement du colorant)
C	Concentration du substrat
C_0	Concentration du substrat à l'instant t=0
C_e	Concentration du substrat à l'équilibre
DCO	Demande Chimique en Oxygène
E_{EO}	Consommation de l'énergie électrique
ENH	Électrode normale à hydrogène
E°	Potentiel standard d'oxydo-réduction
e^-	électron
h^+	Trou positif
I	Intensité de la lumière
K	Constante d'adsorption du modèle Langmuir-Hinshelwood
k_{app}	Constante de vitesse apparente
OG	Orange G
P	Puissance électrique
pH	Potentiel en hydrogène
pKa	Constante d'acidité
POAs	Procédés d'Oxydation Avancés
PZC	Point Zéro Charge (point de charge zéro)
R^2	Coefficient de corrélation
SC	Semi-conducteur
T	Température
t	Temps de réaction
$t_{1/2}$	Temps de demi-vie
UV	Ultraviolet
V	Volume de la solution

λ	Longueur d'onde
$h\nu$	Énergie des photons incidents
ε	Coefficient d'extinction molaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La contamination croissante de l'eau par le rejet d'effluents non traités est l'un des principaux problèmes environnementaux auxquels l'humanité est confrontée. Ces effluents produits par certaines de nos industries sont chargés de substances indésirables, nocives pour la santé humaine et pour l'écosystème d'une manière générale **[1]** . Bien que la plupart de ces composés soient présents à de faibles concentrations, beaucoup d'entre eux soulèvent des problèmes toxicologiques, notamment chroniques en cas de persistance ou d'accumulation dans les tissus vivants.

Avec la prise de conscience sur la protection de l'environnement et la mise en place de nouvelles normes environnementales de plus en plus sévères, le contrôle de la pollution a reçu une attention considérable et grandissante qui se reflète par le développement de techniques de dépollution plus adaptées et qui ont pour objectif l'amélioration de la qualité de ces rejets. À cet effet, des méthodes de traitement dites « conventionnelles » sont employées pour l'élimination de ces polluants. Les techniques physico-chimiques (adsorption, séparation membranaire, coagulation-floculation…) sont généralement efficaces. Néanmoins, elles sont non-destructives et ne font que transférer les composés organiques de la phase aqueuse à une autre phase, provoquant ainsi une pollution secondaire. Les techniques basées sur le traitement biologique sont les plus utilisées. Cependant, il existe des familles de polluants organiques, qui de par leur nature chimique sont difficilement éliminés (biorécalcitrants), ou présentent une toxicité vis-à-vis des micro-organismes **[1, 2]**.

En plein essor ces dernières décennies, les Procédés d'Oxydation Avancés (POA_s), se présentent comme des techniques intéressantes pour la dégradation des molécules organiques notamment celles qui sont réfractaires aux traitements conventionnels. L'efficacité de ces procédés est attribuée principalement à la génération d'espèces radicalaires très puissantes, majoritairement les radicaux hydroxyles ($HO^{\bullet}$), qui sont capables d'oxyder une large gamme de polluants organiques avec une cinétique rapide **[3]**. Ces entités radicalaires sont générées par diverses méthodes d'activation utilisant les irradiations ultraviolettes, les ultrasons, les catalyseurs, …

Les procédés photochimiques font partie des procédés d'oxydation avancés utilisant les irradiations ultraviolettes seules ou en association avec d'autres précurseurs (oxydants, semi-conducteur, …), ce sont des technologies simples de mise en œuvre, propres, peu

coûteuses dans la plupart des applications et offrent souvent un double avantage : dégradation du contaminant et désinfection [4].

L'objectif de nos travaux de recherche présentés dans ce mémoire est d'évaluer le potentiel d'application des procédés d'oxydation avancés utilisant les irradiations ultraviolettes pour l'élimination de deux molécules modèles : l'Acid Yellow 99 et l'Orange G. Ce sont deux colorants qui font partie de la famille des azoïques, ces derniers sont considérés comme les plus nuisibles des colorants en raison de leur persistance dans le milieu aquatique, leur non biodégradabilité et leurs effets cancérigènes et mutagènes [5]. La présentation de cette thèse est structurée en cinq chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique approfondie sur les procédés d'oxydation avancés y compris ceux utilisés dans cette étude. Il traite également des colorants azoïques, leur impact sur l'environnement, ainsi qu'à leur dégradation par les procédés d'oxydation avancés. Une attention particulière est donnée à l'Acid Yellow 99 et à l'Orange G en exposant les travaux faisant référence à leur dégradation par différentes méthodes y compris les procédés d'oxydation avancés.

Le deuxième chapitre présente le matériel et les produits utilisés, les modes opératoires ayant permis la réalisation pratique de cette thèse, ainsi que les méthodes d'analyse.

Le troisième chapitre est consacré à l'exploitation et à la discussion des résultats obtenus au cours de l'étude de la dégradation de l'Acid Yellow 99 par les irradiations ultraviolettes à 254 nm (UV-C). La présence des ions inorganiques et/ou autres additifs a été étudiée pour une large gamme de concentrations afin d'évaluer leurs effets sur la cinétique de dégradation de l'AY99. Aussi, le procédé photolytique a été examiné dans différentes matrices aqueuses.

Le quatrième chapitre est dédiée à la dégradation de l'Orange G par différents procédés utilisant les irradiations ultraviolettes à 254 nm en association avec des nanoparticules semi-conductrices et/ou des espèces inorganiques oxydantes (UV/TiO_2, $UV/S_2O_8^{2-}$, UV/IO_4^-, $UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$, $UV/TiO_2/IO_4^-$). Sur la base des résultats cinétiques obtenus, une comparaison de l'efficacité des procédés utilisés a été établie. L'utilisation du semi-conducteur en mode immobilisé sur des lames en verre a été également testée.

Dans le dernier chapitre, l'influence des paramètres opératoires (concentration initiale du substrat, pH initial de la solution, type de catalyseur, présence des sels…) sur la dégradation de l'OG par le procédé $UV/TiO_2/IO_4^-$a été étudiée. Le choix du procédé en

question est basé sur les résultats obtenus au cours de l'étude présentée dans le quatrième chapitre. En plus de l'effet des différents paramètres opératoires, la faisabilité du processus a été évaluée en termes de consommation énergétique. La demande chimique en oxygène a également été calculée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] C. Telegang Chekem, Activated carbon-TiO_2 based bifunctional composite materials prepared from tropical biomasses for applications in solar water treatment

Matériaux carbonés multifonctionnels à porosité contrôlée à partir des ressources végétales tropicales : application au traitement de l'eau par photocatalyse, Thèse de Doctorat, Université de Perpignan, 2017.

[2] G. Crini, E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, Environmental Chemistry Letters, 17 (2018) 145-155.

[3] A. Al-Kdasi, A. Idris, K. Saed, C.T. Guan, Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes– A review, Global Nest Journal, 6 (2004) 222-230.

[4] M.I. Stefan, UV photolysis: Background, in: S. Parsons (Ed.) Advanced Oxidation Processes For Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, 2004, pp. 7-48.

[5] A. Bafana, S.d. Sivanesan, T. Chakrabarti, Azo dyes: Past, present and the future, Environmental Reviews, 19 (2011) 350-370.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

I. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉS (POA_S)

I.1 Principes fondamentaux des POA_S

Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA_S) ont été tout d'abord proposés dans les années 80 pour le traitement de l'eau potable [1]. Par la suite, les efforts de recherches ont considérablement augmenté (**Figure I.1**), notamment pour les raisons suivantes : diversité des technologies impliquées, consommation énergétique considérée comme acceptable, efficacité très importante voire concurrente, et domaines d'application dont quelques uns sont résumés dans le **Tableau I.1**.

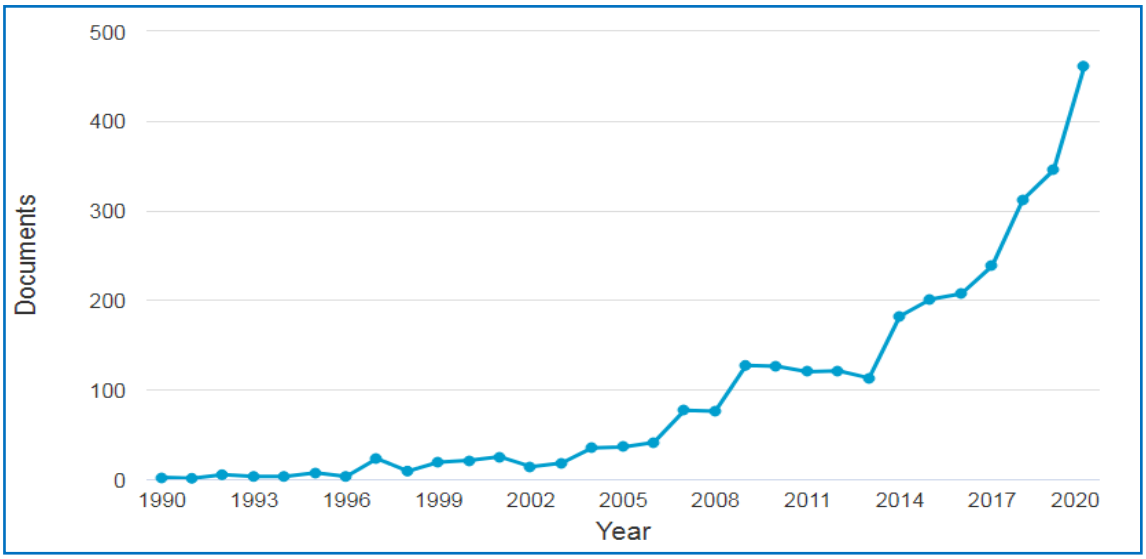


Figure I. 1*.Évolution du nombre de publications par année sur l'application des procédés d'oxydation avancés pour le traitement des eaux. Source : Scopus Research, https://www-scopus (consulté le 18/03/2021).*

Tableau I. 1*. Domaines d'application des POA_S* [2] .

Eaux de surface	*Eaux usées industrielles*
Eaux souterraines	*Boues industrielles*
Piscines	*Lixiviats*
Recyclage de l'eau	*Odeur et composés organiques volatils*
Désinfection	*Eau ultrapure*

Basés sur la génération *in situ* d'espèces oxydantes très réactives principalement les radicaux hydroxyles ($HO^{\bullet}$), les POA_S sont efficaces pour l'abattement de toute sorte de pollution aqueuse : composés organiques réfractaires, agents pathogènes et produits de désinfection [3]. Ces méthodes peuvent être utilisées soit seules, soit combinées avec d'autres POA_S, ou avec un traitement conventionnel [4]. Le choix d'un procédé d'oxydation avancé ou

d'une combinaison de POA_S pour le traitement des eaux usées industrielles ou urbaines doit être fait de manière appropriée, en tenant compte de plusieurs facteurs tels que le type et la charge de la matrice d'eau à traiter, le degré de la technicité, les normes exigées par la réglementation, les aspects économiques et les impacts environnementaux à moyen et long terme [5].

D'une manière générale, les POA_S impliquent les étapes suivantes [6]:

- La première étape implique la formation d'espèces hautement réactives avec une sélectivité variable ;
- Dans la seconde étape, ces entités réactives réagissent avec le contaminant organique en le transformant en composés biodégradables ;
- La dernière étape est l'oxydation de ces composés intermédiaires suivie d'une minéralisation complète de la matrice d'eau.

I.2 Le radical hydroxyle

Avec un potentiel redox estimé à 2,80 V/ENH, les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et non sélectives [7, 8]. Ces entités sont caractérisées par un temps de demi-vie de l'ordre de $2x10^{-8}$ s [9], et diffusent dans l'eau avec un coefficient de diffusion estimé à $2,8x10^{-9}$ m^2 s^{-1} [10]. Les radicaux hydroxyles attaquent la plupart des molécules organiques avec des constantes de vitesse généralement de l'ordre de 10^6–10^{10} $M^{-1}s^{-1}$ [11]. Le tableau suivant répertorie les constantes de vitesse de réaction entre le radical hydroxyle $HO^{\bullet}$ et quelques composés organiques en milieu aqueux.

Tableau I. 2*. Constantes de vitesse de réaction du radical $HO^{\bullet}$ avec les composés organiques en milieu aqueux* [11].

Composés organiques	k ($HO^{\bullet}$) ($M^{-1}s^{-1}$)
Tétraméthylammonium	$7,0x10^6$
Acide acétique	$1,6x10^7$
Acétone	$1,1x10^8$
Méthane	$1,1x10^8$
Acide benzoïque	$4,3x10^9$
Benzène	$7,8x10^9$
Phénol	$6,6x10^9$
Butanol	$4,2x10^9$
Chlorobenzène	$5,5x10^9$
Éthanol	$1,9x10^9$
Bleu de Méthylène	$2,1x10^{10}$
Rhodamine B	$2,5x10^{10}$

I.2.1 Mécanisme de réaction

Les réactions des radicaux hydroxyles générés en présence d'un substrat organique peuvent être différenciées par leurs mécanismes en trois modes différents [12] :

- *Abstraction d'hydrogène :*

Le radical hydroxyle réagit avec les composés aliphatiques saturés par abstraction d'hydrogène menant à la formation d'un radical organique:

$$HO^{\bullet} + R\text{-}H \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad \text{(I. 1)}$$

Avec R: radical

- *Addition électrophile :*

Le caractère électrophile du radical hydroxyle lui permet de réagir avec les composés organiques insaturés ou aromatiques en s'additionnant sur les doubles liaisons :

$$HO^{\bullet} + Ar\text{-}X \longrightarrow HOArX^{\bullet} \qquad \text{(I. 2)}$$

Avec Ar: composé aromatique; X: halogène

- *Transfert d'électron :*

Des réactions peuvent également avoir lieu par transfert d'électron du composé vers le radical hydroxyle :

$$HO^{\bullet} + R\text{-}X \longrightarrow [RX]^{\bullet +} + HO^{-} \qquad \text{(I. 3)}$$

I.3 Classification des POA_s

Les procédés d'oxydation avancés peuvent être répartis en plusieurs catégories [13]:

- POA_S basés sur la photolyse seule ou combinée (UV, UV/H_2O_2) ;
- POA_S basés sur l'ozonation (O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2, $O_3/H_2O_2/UV$) ;
- POA_S basés sur la réaction Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2, $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$, $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$) ;
- POA_S basés sur le radical sulfate ($UV/S_2O_8^{2-}$) ;
- POA_S basés sur l'utilisation de semi−conducteurs (photocatalyse, ex : UV/TiO_2).

D'autres procédés peuvent également être classés parmi les POA_S, comme par exemple les ultrasons (US), le plasma non thermique ou encore les micro-ondes.

I.3.1 Procédés basés sur la photolyse

I.3.1.1 Photolyse seule (UV)

L'irradiation par la lumière ultraviolette est considérée comme une méthode efficace pour la désinfection de l'eau potable et la purification des eaux usées [14]. La gamme

spectrale utilisée se situe souvent entre 200 et 280 nm (UV-C), où les polluants et les constituants de l'eau absorbent le rayonnement ultraviolet **[15]**. L'apport d'énergie par absorption moléculaire d'un photon, conduit à la promotion d'une molécule de l'état fondamental à l'état excité. Un tel état est très énergétique, et peut soit se désactiver à l'état fondamental par des processus physiques comme la fluorescence ou la phosphorescence, soit subir des réactions chimiques dont les plus courantes sont résumées dans les réactions suivantes **[15, 16]** :

$$R\text{-}R \xrightarrow{h\nu} R\text{-}R^* \qquad \text{(I. 4)}$$

$$R\text{-}R^* \longrightarrow R^{\bullet} + R^{\bullet} \qquad \text{(I. 5)}$$

$$R\text{-}R^* + O_2 \longrightarrow R\text{-}R^{+\bullet} + O_2^{\bullet -} \qquad \text{(I. 6)}$$

La région spectrale Vacuum ultraviolet (VUV) entre 100 et 200 nm est aussi d'un intérêt particulier pour les POA_S, puisque ces radiations sont absorbées par la molécule d'eau, et la dégradation dans ce cas se fait via le radical hydroxyle $HO^{\bullet}$ généré par photolyse de l'eau (**Réactions I.7** et **I.8**)**[15]** .

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} HO^{\bullet} + {}^{\bullet}H \qquad \text{(I. 7)}$$

$$HO^{\bullet} + Contaminant \longrightarrow Produits \qquad \text{(I. 8)}$$

I.3.1.2 UV/H_2O_2

Dans le système UV/H_2O_2, la photolyse du peroxyde d'hydrogène entre 200 et 300 nm conduit au clivage de la molécule en radicaux hydroxyles avec un rendement quantique de deux radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ par quantum de rayonnement absorbé **[17]**. Ces radicaux déclenchent une série de réactions caractérisées par une étape d'initiation (**Réaction I.9**), suivie d'une étape de propagation (**Réactions I.10-I.12**), et finalement des réactions de terminaison impliquant une recombinaison radical-radical (**Réactions I.13-I.15**) **[18, 19]** :

- Initiation :

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\ HO^{\bullet} \qquad \text{(I. 9)}$$

- Propagation :

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \qquad \mathbf{k = 2{,}7x10^7\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(I. 10)}$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow HO^{\bullet} + H_2O + O_2 \qquad \text{(I. 11)}$$

$HO^{\bullet} + HO_2^{-} \rightarrow HO_2^{\bullet} + OH^{-}$ **$k = 7{,}5x10^{9}\ M^{-1}s^{-1}$** (I. 12)

- Terminaison :

$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (I. 13)

$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$ (I. 14)

$2HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$ **$k = 5{,}5x10^{9}\ M^{-1}s^{-1}$** (I. 15)

Le coefficient d'extinction molaire de H_2O_2 à 254 nm est seulement 18,6 M^{-1} cm^{-1}, seule une fraction relativement faible de la lumière incidente est donc exploitée dans le cas où des substrats organiques absorbent fortement dans la région UV **[20]**.

Le procédé UV/H_2O_2 dépend de plusieurs paramètres, selon certains auteurs **[20-22]**, la vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente en milieu alcalin. Dans ces conditions, H_2O_2 se déprotone pour donner l'anion peroxyde HO_2^{-} qui possède un fort coefficient d'extinction molaire à 254 nm égal à 240 M^{-1} cm^{-1}, lui permettant d'entrer efficacement en compétition pour les photons et se dissocier avec formation de radicaux hydroxyles. En revanche, d'autres auteurs **[23, 24]** ont trouvé que le procédé UV/H_2O_2 est plus efficace en conditions acides. D'après **Santos *et al.*** **[25]**, l'acidification du milieu à un pH compris entre 2 et 3 après optimisation de la concentration de H_2O_2, a permis de réduire le temps de réaction pour l'élimination de la Norfloxacine (un médicament de la famille des antibiotiques).

Des études **[26-28]** ont montré que la dégradation des polluants cibles est plus efficace avec l'augmentation de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène jusqu'à atteindre une concentration optimale au-delà de laquelle on assiste à une diminution de la vitesse de dégradation. Les auteurs ont attribué cette inhibition à la consommation des radicaux hydroxyles par l'excès du peroxyde d'hydrogène. Afin d'avoir un taux maximum de dégradation dans les conditions expérimentales sélectionnées, **Ince** **[26]** a présenté une approche de modélisation pour maintenir la concentration de H_2O_2 au niveau le plus efficace. Selon **Aristizàbal *et al.*** **[29]** l'addition de H_2O_2 à une concentration comprise entre 0,05 et 0,09% V/V améliore significativement l'efficacité de la décoloration du Bleu de Méthylène, et qu'une augmentation supplémentaire de cette concentration ne conduit pas à une augmentation élevée du taux de conversion du substrat modèle. **Su *et al.*** **[30]** ont trouvé que comparativement à la photolyse seule, la cinétique de dégradation de l'Ibuprofène a été

significativement améliorée dans le système UV/H_2O_2, où la vitesse de dégradation augmentait avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2.

En ajoutant H_2O_2 au système UV, **Wols *et al.*** [31] ont trouvé que la plupart des quarante composés pharmaceutiques testés ont été éliminés, et que le taux de dégradation dépend de la matrice aqueuse utilisée, à cause des composés coexistants qui entrent en compétition avec les composés cibles vis-à-vis des radicaux hydroxyles produits.

D'après une étude menée par **Somathilake *et al.*** [32], le taux de dégradation du Carbamazepine a montré une dépendance directe avec l'intensité de l'irradiation UV incidente, où le taux de dégradation augmentait linéairement entre $1{,}67\times10^{17}$ et $8{,}95\times10^{17}$ photons.s^{-1}.

I.3.1.3 UV/Periodate

L'ion periodate (IO_4^-) est un oxydant bien connu en chimie organique, qui peut se trouver sous de nombreuses formes solides telles que : $NaIO_4$ (métaperiodate de sodium), $Na_3H_2IO_6$ (paraperiodate de sodium), $Ba(IO_4)_2$ (periodate de baryum), KIO_4 (métaperiodate de potassium) et H_5IO_6 (acide periodique) [33]. Le potentiel de réduction du couple periodate/iodate (IO_4^-/IO_3^-) est estimé à +1,6 V/ENH [34]. Cependant, l'utilisation de l'ion periodate en tant qu'oxydant chimique pour le traitement de l'eau est limité car les réactions d'oxydation initiées par l'ion IO_4^- sont sélectives et considérablement lentes [35]. Par conséquent, des processus d'activation y compris la lumière UV peuvent efficacement améliorer la réactivité et réduire la sélectivité de la réaction d'oxydation du periodate [36]. En effet, lorsqu'il absorbe la lumière UV à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm, l'ion periodate produit une série d'intermédiaires réactifs par photodécomposition dans une large gamme de pH [34, 37]. Parmi les mécanismes réactionnels proposés sur la photolyse de l'ion IO_4^-, celui de Wagner et Strehlow reste le plus cité [38, 39] :

$$IO_4^- \xrightarrow{h\nu} IO_3^{\bullet} + O^{\bullet -} \qquad \text{(I. 16)}$$

$$O^{\bullet -} + H^+ \rightleftarrows HO^{\bullet} \qquad \text{(I. 17)}$$

$$HO^{\bullet} + IO_4^- \rightarrow IO_4^{\bullet} + OH^- \qquad \mathbf{k = 4{,}5x10^8\ M^{-1}s^{-1}}\ [40] \qquad \text{(I. 18)}$$

$$2HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \qquad \text{(I. 19)}$$

$$2IO_4^{\bullet} \rightleftarrows I_2O_8 \qquad \text{(I. 20)}$$

$$I_2O_6 + H_2O \rightarrow IO_4^- + IO_3^- + 2H^+ \qquad \mathbf{k = 4{,}5x10^8\ M^{-1}s^{-1}}\ [40] \qquad \text{(I. 21)}$$

$$I_2O_8 + H_2O \rightarrow IO_4^- + IO_3^- + 2H^+ + O_2 \qquad \mathbf{k = 1{,}5x10^8\ M^{-1}s^{-1}}\ [40] \qquad \text{(I. 22)}$$

$2IO_3^{\bullet} \rightleftarrows I_2O_6$ **k = 4,0x10^8 M^{-1}s^{-1} [41]** (I. 23)

$IO_4^- \xrightarrow{h\nu} IO_3^- + O\ (^3P)$ (I. 24)

$O_2 + O\ (^3P) \rightarrow O_3$ (I. 25)

$O_3 + IO_3^{\bullet} \rightarrow IO_4^{\bullet} + O_2$ (I. 26)

Ce mécanisme révèle que la photolyse du periodate produit un certain nombre d'intermédiaires radicalaires et non-radicalaires comme $IO_4^{\bullet}$, $IO_3^{\bullet}$, $HO^{\bullet}$, IO_3^- et O_3, dont l'implication dans les processus de dégradation a été explorée dans plusieurs études. D'après **Weavers *et al.*** **[42]**, l'oxydation des substrats par le procédé UV/periodate se fait probablement par la voie radicalaire avec une génération de l'ion IO_4^- à travers des réactions radicalaires en chaîne. Selon **Saien *et al.*** **[43]**, la part de participation des radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ dans la dégradation du Furfural est plus importante que celle des autres radicaux à savoir : $IO_4^{\bullet}$, $IO_3^{\bullet}$ et $O^{\bullet-}$. Sur la base de l'inhibition des voies de réaction potentielles, O (^{3}P) et $IO_3^{\bullet}$ se sont avérées être les espèces les plus réactives impliquées dans la dégradation du 4-chlorophénol par le procédé UV/IO_4^- selon une étude menée par **Chia *et al.*** **[39]**.

Le procédé UV/periodate dépend des paramètres opératoires ; **Cao *et al.*** **[44]** ont trouvé que l'ajout de $NaIO_4$ au système UV émettant à 254 nm a montré une réactivité rapide avec l'acide perfluorooctanoïque, où près de 70% ont été éliminé après 120 min de temps de traitement contre 9% en l'absence d'oxydant. Par contre, dans le système VUV (185 nm), seulement 60% du substrat ont été éliminé par addition de $NaIO_4$ alors que le taux de dégradation valait 87% en l'absence de l'oxydant. Des solutions aqueuses de Quinoléine ont été traitées avec du periodate de potassium photo-activé (UV/KIO_4) **[45]** ; dans les conditions optimisées établies pour le traitement de 40 mg/L du substrat ([KIO_4] = 695,5 mg/L, pH= 4,3 et T=35,6 °C), 96,5% de dégradation et 71,5% de minéralisation ont été obtenus après 70 min de traitement. L'étude de la décoloration de l'Acid Blue 25 (AB25) par UV/IO_4^- **[46]** montrait que le taux de décoloration augmentait avec l'augmentation de la concentration du periodate à 1 mM, mais diminuait légèrement pour des concentrations plus élevées (> 1 mM).

I.3.2 Procédés basés sur l'ozonation

Longtemps utilisé comme désinfectant lors du traitement de l'eau, l'ozone (O_3) est un oxydant fort (E° = 2,07 V/ENH) **[47]**. Comme ses réactions en milieu aqueux impliquent la formation des radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ (**Réaction I.27**), l'ozonation elle-même est souvent considérée comme un procédé d'oxydation avancé **[13, 48]**.

$$3O_3 + H_2O \rightarrow 2HO^{\bullet} + 4O_2 \quad \text{(I. 27)}$$

Lors de l'ozonation, les polluants peuvent être dégradés par deux voies : réactions directes avec l'ozone et réactions indirectes avec les radicaux hydroxyles **[49]**. En présence d'oxydants ou d'irradiation, la production des radicaux hydroxyles peut être améliorée.

I.3.2.1 Procédé O_3/ultraviolet

Dans le processus O_3/UV, l'irradiation à $\lambda < 300$ nm entraîne le clivage de l'ozone dissous (**Réaction I.28**), suivie d'une réaction rapide de l'oxygène atomique avec l'eau pour former H_2O_2 (**Réaction I.29**). Par la suite H_2O_2 se décompose sous irradiation en deux radicaux hydroxyles (**Réaction I.30**) **[50, 51]**.

$$O_3 \xrightarrow{h\nu} O^1(D) + O_2 \quad \text{(I. 28)}$$

$$O^1(D) + H_2O \rightarrow H_2O_2 \quad \text{(I. 29)}$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,HO^{\bullet} \quad \text{(I. 30)}$$

La combinaison de l'ozone avec les irradiations ultraviolettes est performante pour la dégradation des contaminants ; par exemple le taux d'élimination du tert-butanol par le procédé O_3/UV a atteint 99% après 30 min de traitement, alors qu'il était seulement 56% avec l'application de l'ozone seul **[52]** ; et comme rapporté par **Shang *et al.*** **[53]**, le procédé O_3/UV a donné un taux de minéralisation plus élevé que celui trouvé dans le système O_3. **Hassaan *et al.*** **[48]** ont quant à eux trouvé que comparativement au procédé O_3/UV, le procédé O_3 seul est plus efficace pour la décoloration du Direct Blue 86, l'explication donnée par les auteurs est que l'augmentation de la température de la solution dans le procédé O_3/UV a eu une influence négative sur le temps de demi-vie de l'ozone.

I.3.2.2 Procédé O_3/catalyseur

L'ozonation catalytique a montré son efficacité pour le traitement de l'eau à l'échelle du laboratoire, principalement en raison de la diminution de la consommation d'ozone et du temps de réaction par rapport à l'ozonation seule **[54]**. Plusieurs types de catalyseurs peuvent être utilisés tels que les métaux de transition (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}...), et les oxydes métalliques (TiO_2, Al_2O_3, MnO_2) **[55]**.

I.3.2.3 La peroxonation (O_3/H_2O_2)

L'addition du peroxyde d'hydrogène au processus d'ozonation (O_3/H_2O_2) améliore la production des radicaux hydroxyles en accélérant la décomposition de l'ozone via le mécanisme suivant **[56]** :

$$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+ \qquad \text{(I. 31)}$$

$$HO_2^- + O_3 \rightarrow HO^\bullet + O_2^- + O_2 \qquad \text{(I. 32)}$$

Le processus de peroxonation a été étudié pour l'élimination de différents composés organiques comme les produits pharmaceutiques, colorants et pesticides présents dans les eaux de surface, les eaux résiduaires industrielles ou les nappes phréatiques **[57-59]**.

La production des radicaux hydroxyles peut aussi être améliorée par la combinaison des UV avec O_3/H_2O_2 (O_3/H_2O_2/UV) via la réaction suivante **[60]** :

$$O_3 + H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} HO^\bullet + O_2 + HO_2^\bullet \qquad \text{(I. 33)}$$

I.3.3 Procédés basés sur le réactif Fenton

I.3.3.1 Procédé Fe^{2+}/H_2O_2 (Fenton)

Le procédé Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène par des ions ferreux (Fe^{2+}) (**Réaction I.34**) en vue de générer des espèces radicalaires très réactives vis−à−vis des polluants organiques **[61]**.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet \qquad \mathbf{k = 40–80\ M^{-1}\ s^{-1}} \qquad \text{(I. 34)}$$

La décomposition de H_2O_2 peut également se faire par les ions ferriques (Fe^{3+}), cette réaction connue sous le nom de Fenton−like est plus lente que la réaction Fenton et permet la régénération de Fe^{2+} **[61]** (**Réaction I.35**).

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO^\bullet_2 + H^+ \qquad \mathbf{k = 9{,}1x10^{-7}\ M^{-1}\ s^{-1}} \qquad \text{(I. 35)}$$

L'un des paramètres clés du processus Fenton est qu'il nécessite un pH acide généralement compris entre 2 et 4 **[62]**. En plus de cela, ce procédé présente d'autres inconvénients à savoir la consommation rapide des ions ferreux par rapport à leur taux de régénération, et la production de boues ferrugineuses nécessitant un post traitement **[49, 63]**. Pour remédier à cela, des catalyseurs solides contenant du fer principalement du fer à valence zéro (Fe^0), des oxydes de fer (Fe_2O_3, Fe_3O_4), ou bien des matériaux naturels contenant du fer (Goethite, magnétite) ont été utilisés dans le procédé Fenton, appelé Fenton hétérogène, **[64]**.

I.3.3.2 Procédé Fe^{2+}/H_2O_2 /UV (Photo−Fenton)

Le procédé photo−Fenton est une amélioration du procédé Fenton qui utilise la région UV-visible de la lumière jusqu'à une longueur d'onde de 600 nm pour améliorer la production des radicaux hydroxyles via la décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène, et réduire rapidement les ions ferriques en ions ferreux (**Réaction I.36**), ces derniers vont à travers la présence de H_2O_2 relancer le processus de Fenton [62].

$$Fe^{3+}(OH^-) \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} \qquad \text{(I. 36)}$$

Les performances des procédés Fenton et photo-Fenton (UV et solaire) ont été comparées en utilisant le phénol comme polluant organique modèle [65]. Des taux de minéralisation de 41%, 96% et 97% ont été obtenus avec le procédé Fenton, photo-Fenton (solaire) et photo-Fenton (UV) respectivement. De plus, l'utilisation d'une source lumineuse (solaire ou UV) a permis de réduire la concentration de Fe^{2+} de 50% soit 0,4 mM nécessaire au processus, alors qu'elle était de 0,8 mM avec le procédé Fenton. Il a été rapporté par **Mirzaei *et al.*** [63] que le procédé photo-Fenton est efficace comme prétraitement pour améliorer la biodégradabilité d'un effluent hospitalier, où le taux d'élimination de la DBO_5, du COT et de la DCO a été rapporté à 61%, 52% et 77% respectivement.

I.3.4 Procédés basés sur le radical sulfate

Alors que les POA_S classiques sont tous basés sur l'oxydation des composés organiques par les radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$, l'utilisation d'une nouvelle génération de procédés d'oxydation à base du radical sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) a suscité un intérêt particulier de la part des scientifiques [66]. Cet intérêt se reflète par le nombre croissant de publications dans les revues scientifiques de renommée (**Figure I. 2**).

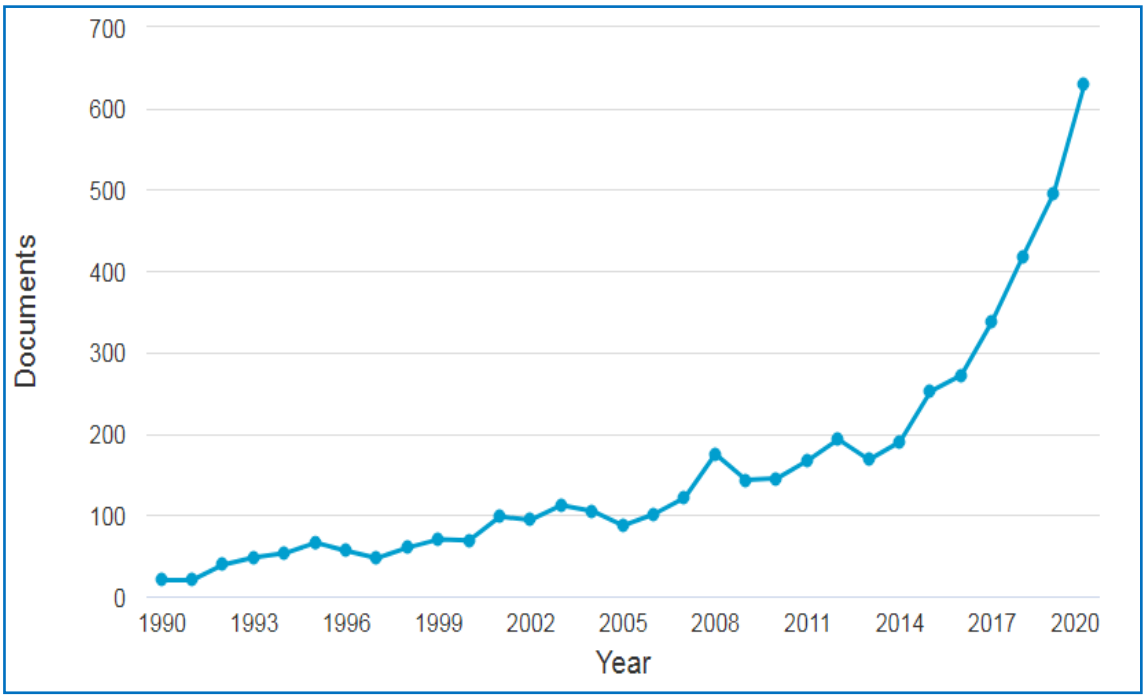


***Figure I. 2**. Évolution du nombre de publications sur les POA$_S$ basés sur le radical sulfate par année. Source : Scopus Research,* https://www-scopus *(consulté le 18/03/2021).*

I.3.4.1 Les radicaux sulfates

Le radical sulfate $SO_4^{\bullet-}$ est un puissant oxydant avec un potentiel redox estimé selon **Neta *et al.*** **[67]** entre 2,5 et 3,1 V/ENH. Grâce à leur durée de vie ($t_{1/2}$ = 30−40 µs) plus longue par rapport à celle des radicaux $HO^{\bullet}$ ($t_{1/2} \leq 1$ µs), les radicaux sulfates diffusent facilement permettant ainsi un excellent transfert de masse et un meilleur contact avec la molécule cible **[68]**.

Une des propriétés intéressante du radical sulfate est son indépendance vis−à−vis du pH, ceci est considéré comme un avantage puisque l'ajustement du pH lors du traitement des eaux usées peut ainsi être évité **[66]**.

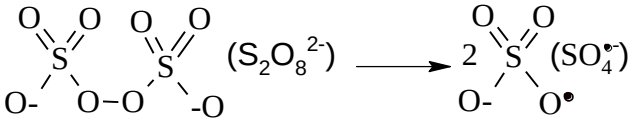
Les radicaux sulfates réagissent selon trois modes d'action **[69]**: **(i)** par extraction d'hydrogène à partir de carbone saturé, **(ii)** par addition sur une double liaison et **(iii)** par transfert d'électron.

I.3.4.1.1 Modes d'activation

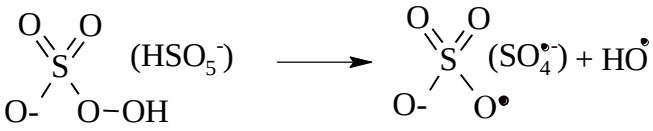
Le radical sulfate peut être généré par activation du peroxymonosulfate (PMS, HSO_5^-) ou du persulfate (PS, $S_2O_8^{2-}$) en utilisant diverses méthodes : chaleur **[70]**, ultraviolets (UV) **[71]**, ultrasons (US) **[72]**, métaux de transition **[73]**.

a) Activation par la chaleur

La chaleur est un moyen efficace pour l'activation du PS et PMS. En effet, les radicaux sulfates sont générés à partir de la rupture homolytique de la liaison peroxyde O−O (**Réactions I.37** et **I.38**) [74]. Plusieurs études ont montré que l'activation thermique a lieu à des températures inférieures à 70°C [75-77].



(I. 37)



(I. 38)

L'activation thermique du PS et PMS a été utilisée pour la dégradation de plusieurs composés organiques tels que les composés aromatiques [70], composés organiques volatils [78, 79], et médicaments [80, 81].

Bien que l'activation du persulfate par la chaleur puisse être énergivore, la consommation énergétique peut être considérablement améliorée si la chaleur résiduelle de l'industrie est exploitée, comme par exemple l'industrie du textile qui rejette des eaux contaminées à une température comprise entre 30 et 96°C [82].

b) Activation par les UV

L'activation du PS et du PMS par les UV se fait selon un mécanisme impliquant la fission de la liaison O−O par l'apport d'énergie lumineuse (**Réactions I.39** et **I.40**) [74] :

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{h\nu} 2SO_4^{\bullet -} \quad \text{(I. 39)}$$

$$HSO_5^{-} \xrightarrow{h\nu} SO_4^{\bullet -} + HO^{\bullet} \quad \text{(I. 40)}$$

La longueur d'onde utilisée a un rôle important aussi bien pour l'activation du précurseur (PS, PMS) que pour la dégradation des molécules organiques [83], celle à 254 nm reste la plus utilisée [74, 75, 83, 84] probablement en raison de la réduction du temps de réaction requis par rapport aux autres longueurs d'onde, résultant de la disponibilité et de l'efficacité énergétique à cette longueur d'onde [82, 85]. Le coefficient d'extinction molaire du PS à 254 nm a été rapporté à 21,1$M^{-1}cm^{-1}$ [82]. D'après **Ismail *el al.*** [86], le persulfate peut efficacement être activé par les irradiations solaires, où une totale élimination du

Sulfaclozine a été obtenue après 30 min d'irradiation. **Shu *et al.*** [87] ont étudié la faisabilité du procédé UV/persulfate pour la décoloration et la minéralisation d'une solution aqueuse contenant le colorant Acid Blue 113 (AB113) à différents pH, et ont trouvé que ce dernier n'avait aucune influence significative sur le processus. D'autres auteurs ont rapporté que le procédé UV/persulfate est performant à pH acide à neutre, où les radicaux sulfates et hydroxyles sont prédominants [88-91]. **Gao *et al.*** [92] ont trouvé que la dégradation du polluant cible augmentait avec l'augmentation de la concentration du précurseur appliqué. Dans la dégradation du diéthyle phtalate par le procédé UV/persulfate [93], l'utilisation du tert-butanol et/ou du méthanol a inhibé le processus de dégradation, mettant en évidence l'implication simultanée des deux espèces radicalaires (sulfates et hydroxyles) dans le système réactionnel étudié.

c) Activation par les ultrasons

Lors de l'activation par les ultrasons, les radicaux hydroxyles et sulfates sont formés selon le mécanisme suivant [72, 94] :

$$H_2O \overset{)))}{\rightarrow} HO^{\bullet} + {}^{\bullet}H \qquad \mathbf{k = 1{,}3x10^{-8}Ms^{-1}} \qquad \text{(I. 41)}$$

$$S_2O_8^{2-} \overset{)))}{\rightarrow} 2SO_4^{\bullet -} \qquad \mathbf{k = 1{,}5x10^{-11}s^{-1}} \qquad \text{(I. 42)}$$

$$S_2O_8^{2-} + HO^{\bullet} \rightarrow HSO_4^{-} + SO_4^{\bullet -} + 1/2\ O_2 \qquad \mathbf{k < 1x10^{6}M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(I. 43)}$$

$$S_2O_8^{2-} + H^{\bullet} \rightarrow HSO_4^{-} + SO_4^{\bullet -} \qquad \mathbf{k = 2{,}5x10^{7}\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(I. 44)}$$

d) Activation par les électrons

Le persulfate peut également être activé par les électrons issus de la radiolyse de l'eau selon les réactions suivantes [95]:

$$H_2O \rightsquigarrow e_{aq}^{-} + HO^{\bullet} + H^{+} + H_2 + H_2O_2 \qquad \text{(I. 45)}$$

$$S_2O_8^{2-} + e_{aq}^{-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet -} \qquad \mathbf{k = 1{,}1x10^{10}\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(I. 46)}$$

e) Activation par les métaux de transition

L'activation du persulfate peut se faire via un transfert d'électron en utilisant les métaux tels que le cuivre, le zinc, le cobalt ou le fer pour former le radical sulfate (**Réaction I.47**) [75, 96] :

$$S_2O_8^{2-} + M^{n+} \rightarrow M^{n+1} + SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet -} \qquad \text{(I. 47)}$$

(Où M représente un métal)

L'activation par les ions Fe^{2+} reste la plus répandue, en raison de l'abondance du fer, sa biocompatibilité et sa capacité à activer rapidement le PS. Néanmoins, la concentration du fer utilisée doit être bien optimisée car un excès de Fe^{2+} peut provoquer le piégeage du persulfate (**Réaction I.48**), et par conséquent une perte de performance de l'oxydation [82].

$$Fe^{2+} + SO_4^{\bullet -} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} \qquad \mathbf{k = 1x10^9\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(I. 48)}$$

I.3.4.1.2 Mode d'action des radicaux sulfates

Quand le radical sulfate entre en contact avec des composés organiques en solution aqueuse, il se produit une série de réactions radicalaires en chaine menant à une oxydation ou dans le meilleur des cas à une minéralisation comme présenté ci-dessous [97] :

- *Initiation* :

$$S_2O_8^{2-} + activation \rightarrow 2SO_4^{\bullet -} \qquad \text{(I. 49)}$$

$$S_2O_8^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{\bullet -} + SO_4^{2-} \qquad \text{(I. 50)}$$

- *Propagation* :

$$SO_4^{\bullet -} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H^+ + SO_4^{2-} \qquad \text{(I. 51)}$$

- *Terminaison* :

$$SO_4^{\bullet -} + R\text{-}H \rightarrow R^{\bullet} + HSO_4^- \qquad \text{(I. 52)}$$

$$HO^{\bullet} + R\text{-}H \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad \text{(I. 53)}$$

I.3.5 Procédés basés sur l'utilisation de semi−conducteurs « La photocatalyse »

I.3.5.1 Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est une réaction initiée par l'absorption de photons (source solaire naturelle ou artificielle) par un semi−conducteur sous forme de nanoparticules, le plus souvent du dioxyde de titane (TiO_2) [98].

Un semi−conducteur (SC) possède une zone énergétique vide où la présence des électrons est interdite. Cette zone, comprise entre le niveau occupé de plus haute énergie appelé bande de valence (BV) et le niveau inoccupé de plus basse énergie appelé bande de conduction (BC), est nommée bande interdite (ou bande gap) (BG) [99] (**Figure I. 3**).

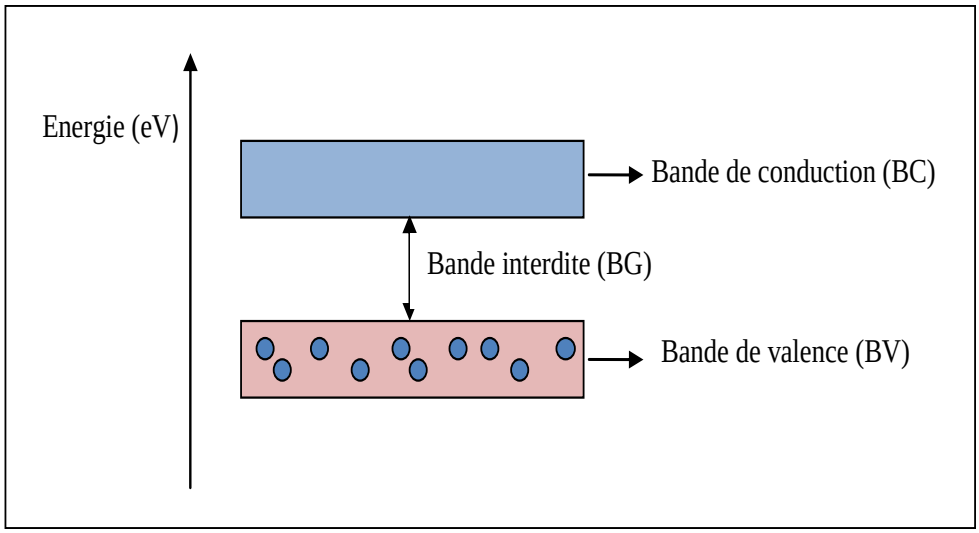


***Figure I. 3**. Configuration électronique d'un semi-conducteur.*

L'excitation par un photon d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite, conduit à la formation d'une paire électron/trou (e^-–h^+) (**Figure I. 4**). Ces paires (e^-–h^+) peuvent se recombiner et libérer de la chaleur, ou interagir avec des espèces adsorbées. Les électrons (e^-) sont capables de réduire un accepteur d'électron (A), alors que les trous (h^+) peuvent oxyder un donneur d'électron (D) selon les réactions suivantes **[100, 101]** :

$$(SC) \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+ \quad \text{(I. 54)}$$

$$A_{ads} + e^- \rightarrow A^{\bullet -} \quad \text{(I. 55)}$$

$$D_{ads} + h^+ \rightarrow D^{\bullet +} \quad \text{(I. 56)}$$

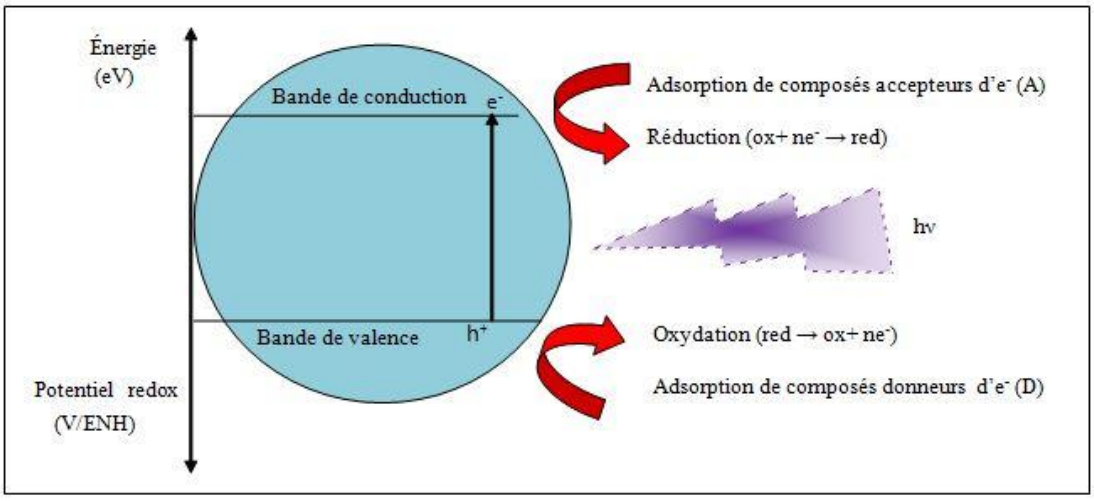


***Figure I. 4**. Schéma du processus photocatalytique* **[102]**.

I.3.5.2 Influence de la position de la bande interdite

Le transfert d'électrons entre le semi-conducteur et les espèces adsorbées est gouverné par la position de la bande interdite et du potentiel redox des particules adsorbées. En effet, le potentiel redox d'un accepteur d'électron doit être inférieur au potentiel redox de la bande de conduction pour pouvoir acquérir un électron. De même, le potentiel redox d'un donneur d'électron doit être supérieur à celui de la bande de valence afin de céder un électron **[103]**.

La longueur d'onde minimale nécessaire à l'excitation du semi−conducteur dépend de la largeur de la bande interdite. Comme le montre la **Figure I. 5**, la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence des différents semi−conducteurs varie entre 2,2 et 3,2 eV. Pour le dioxyde de titane TiO_2 de type anatase par exemple, la différence étant 3,2 eV, alors l'initiation du processus catalytique impose un rayonnement de longueur d'onde de 388 nm correspondant à la région de l'ultraviolet **[103]**.

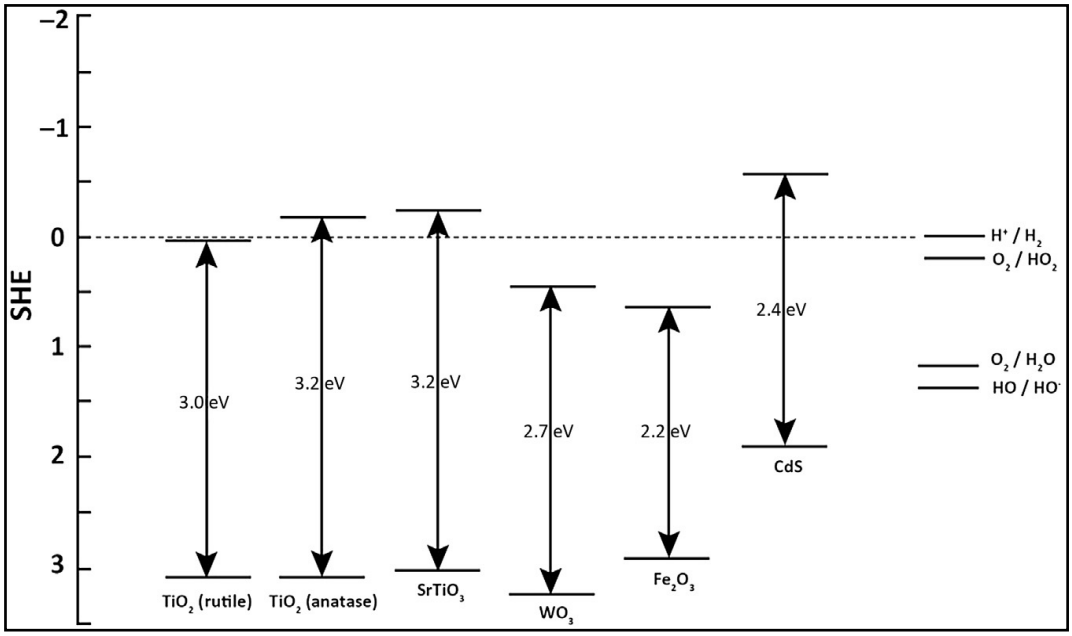


***Figure I. 5**. Bande interdite de quelques semi−conducteurs* **[103]**.

I.3.5.3 Aspect cinétique

Comme pour une catalyse hétérogène classique, le processus photocatalytique peut être divisé en cinq étapes **[101]** :

1. Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur ;
2. Adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur ;
3. Réaction à la surface de la phase adsorbée ;
4. Désorption des produits de la réaction ;

5. Transfert des produits de l'interface catalyseur/fluide.

La réaction photocatalytique se produit dans la phase adsorbée (étape 3) **[101]**.

I.3.5.4 Le dioxyde de titane (TiO_2)

I.3.5.4.1 Formes allotropiques

Malgré l'intérêt porté sur le développement de nouveaux photocatalyseurs, le TiO_2 reste le plus utilisé en raison de son faible coût, sa stabilité chimique, sa non−toxicité, et son fort pouvoir oxydant **[98]**. Le TiO_2 existe sous quatre formes cristallines : anatase (tétragonale), rutile (tétragonale), brookite (orthorhombique), et TiO_2(B) (monocyclique). Bien que les deux formes anatase et rutile soient couramment utilisées comme photocatalyseurs, la phase anatase présente une meilleure activité photocatalytique. Toutefois, des études **[104]** prétendent qu'un mélange d'anatase (70−75%) et de rutile (30−25%) est plus actif que l'anatase pure.

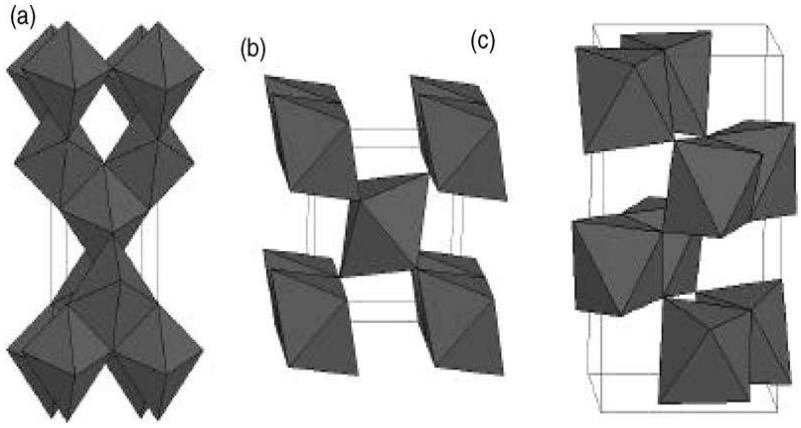


***Figure I. 6**. Structures cristallines de (a) l'anatase, (b) rutile, et (c) brookite* **[104]**.

I.3.5.4.2 Modes d'action du TiO_2

Comme déjà cité, le processus photocatatlytique du TiO_2 est initié par l'absorption de photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite, généralement 3,2 eV (anatase) ou 3,0 eV (rutile), une telle énergie correspond à une longueur d'onde $\lambda < 400$nm. Après formation de la paire (e^-−h^+) (**Réaction I.57**) s'en suit une série de réactions d'oxydoréduction (**Réactions I.58-I.64**) **[3, 105]** :

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} h^+ + e^- \qquad \text{(I. 57)}$$

Les trous diffusent vers la surface du TiO_2 et réagissent avec les molécules d'eau adsorbées, formant les radicaux hydroxyles $HO^\bullet$:

$$h^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+ \quad \text{(I. 58)}$$

Les radicaux ainsi formés et les trous vont oxyder les molécules organiques proches de la surface du TiO_2 :

$$h^+ + R{-}H \rightarrow R^\bullet + H^+ \quad \text{(I. 59)}$$

$$HO^\bullet + R{-}H \rightarrow \textit{produits organiques intermédiaires (sous-produits)} \quad \text{(I. 60)}$$

Parallèlement, les électrons vont contribuer au processus de réduction en réagissant avec l'oxygène moléculaire pour produire les radicaux superoxydes :

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad \text{(I. 61)}$$

Ces radicaux vont par l'intermédiaire d'autres réactions, participer à la formation du peroxyde d'hydrogène :

$$O_2^{\bullet -} + HO^\bullet \rightarrow HOO^\bullet \quad \text{(I. 62)}$$

$$HOO^\bullet + e^- \rightarrow HO_2^- \quad \text{(I. 63)}$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad \text{(I. 64)}$$

En photocatalyse hétérogène, les composés organiques sont dégradés en leurs intermédiaires correspondants, et minéralisés en dioxyde de carbone et eau, si le temps d'irradiation est suffisant (**Réaction I.65**) :

$$\textit{Contaminants organiques} \xrightarrow{TiO_2/h\nu} \textit{intermédiaires} \rightarrow CO_2 + H_2O \quad \text{(I. 65)}$$

I.3.5.5 Paramètres influençant l'activité photocatalytique

I.3.5.5.1 Effet des agents oxydants

Plusieurs oxydants inorganiques ont été utilisés pour augmenter l'efficacité du processus UV/TiO_2, comme par exemple O_3 **[106]**, H_2O_2 **[107]**, $S_2O_8^{2-}$ **[86, 107]**, et IO_4^- **[108]**. Ces oxydants agissent d'une part comme accepteurs d'électrons évitant ainsi le phénomène de recombinaison des paires électron−trou, et d'autre part ils génèrent des radicaux, qui à leur tour favorisent la dégradation des composés organiques selon les réactions citées ci-dessous **[35, 104, 109, 110]**:

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow HO^\bullet + HO^- \quad \text{(I. 66)}$$

$$S_2O_8^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet -} \quad \text{(I. 67)}$$

$$SO_4^{\bullet -} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HO^\bullet + H^+ \quad \text{(I. 68)}$$

$$O_3 + e^- \rightarrow O_3^- \quad \text{(I. 69)}$$

$$IO_4^- + e^- + 2H^+ \rightarrow IO_3^{\bullet} + H_2O \quad \text{(I. 70)}$$

Des études **[111, 112]** ont montré qu'il y avait une dose optimale de H_2O_2 pour la dégradation de l'Orange G (OG) par le TiO_2 dopé, au−delà de laquelle on assistait à une diminution de la vitesse de dégradation. Ceci est dû au fait que les radicaux hydroxyles et les trous sont consommés par le peroxyde d'hydrogène lui-même selon les **Réactions I.71-I.73**. En même temps, une éventuelle recombinaison des radicaux hydroxyles peut avoir lieu comme décrite dans la **Réaction I.74 [113]** :

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad \text{(I. 71)}$$

$$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O \quad \text{(I. 72)}$$

$$TiO_2(h^+) + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2 + 2H^+ \quad \text{(I. 73)}$$

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad \text{(I. 74)}$$

I.3.5.5.2 Effet du pH

Le pH est un paramètre important en photocatalyse hétérogène, puisqu'il affecte à la fois la charge du catalyseur, l'état ionique des molécules, et par conséquent le processus d'adsorption **[109]**. Le pH pour lequel la charge de la surface est nulle s'appelle le point de charge zéro (PZC), il se situe entre 5 et 7 pour le TiO_2, et c'est par rapport au PZC que se définit la charge de la surface **[114]**.

$$\text{Pour } pH > PZC : TiOH + OH^- \rightarrow TiO^- + H_2O \quad \text{(surface négative)} \quad \text{(I. 75)}$$

$$\text{Pour } pH < PZC : TiOH + H^+ \rightarrow TiOH_2^+ \quad \text{(surface positive)} \quad \text{(I. 76)}$$

Donc à pH élevé, les molécules chargées positivement vont interagir avec la surface du catalyseur, tandis qu'à faible pH ce sont les espèces chargées négativement qui vont s'y adsorber selon un phénomène d'interaction électrostatique. Étant lié à leur constante de dissociation pKa, l'état des espèces chimiques présentes dans l'eau est également affecté par le pH. En effet, lorsque le pH de la solution est inférieur au pKa, l'espèce chimique est présente principalement sous forme moléculaire. En revanche, elle est sous forme ionique si le pH est supérieur à son pKa **[104]**.

Guillard *et al*. [115] ont étudié l'influence du pH 3, 6 et 9 sur la dégradation de quatre colorants anioniques (Alizarin S, Méthyle Rouge, Rouge Congo et Orange G) et un colorant cationique (Bleu de Méthylène). Ils ont trouvé que pour tous les colorants à l'exception de

l'OG, l'augmentation du pH favorisait leur dégradation, attribuant cela au phénomène d'adsorption. Comme le Bleu de Méthylène est un colorant cationique, il est concevable que son adsorption soit favorisée par une surface chargée négativement. Par contre, l'adsorption de l'Orange G a été inhibée par les valeurs élevées du pH à cause de la présence des groupements sulfonates chargés négativement. Pour les autres colorants ayant plusieurs groupements fonctionnels, ils ont eu un comportement similaire à celui du Bleu de Méthylène.

I.3.5.5.3 Effet de la concentration initiale du polluant

Des études **[116, 117]** ont montré que la vitesse de dégradation diminuait avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. En effet, lorsque la concentration initiale du polluant augmente, une quantité significative des UV est interceptée par les molécules avant d'atteindre la surface du TiO_2 diminuant de ce fait la génération des espèces radicalaires. En plus, à forte concentration, des intermédiaires formés entrent en compétition avec le polluant cible pour les radicaux hydroxyles **[118]**.

L'influence de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photocatalytique du polluant suit le modèle cinétique de Langmuir−Hinshelwood (L−H) qui décrit l'isotherme d'adsorption :

$$r = k\theta\left(\frac{KC}{1+KC}\right) \qquad \text{(I. 77)}$$

Avec :

r : vitesse de la réaction ;

k : constante de vitesse de la réaction ;

θ : fraction de surface recouverte par le polluant ;

K : constante d'adsorption du réactif ;

C : concentration à l'instant t.

Pour les solutions diluées ($C < 10^{-3}$ M), KC devient << 1, la réaction est du premier ordre apparent ($r = k_{app} \times C$) et la vitesse de dégradation est donc proportionnelle à la concentration des polluants, alors que pour des concentrations supérieures à 5×10^{-3} M, KC devient >> 1, la réaction est d'ordre zéro (r = k), et la vitesse de dégradation devient indépendante de la concentration initiale du polluant **[101]**.

I.3.5.5.4 Effet de la composition aqueuse

Il a été rapporté que l'efficacité du traitement photocatalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme SO_4^{2-}, HCO_3^-, Ca^{2+}, Na^+ et Mg^{2+} liés aux particules de TiO_2 ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants par phénomène de compétition et par conséquent l'efficacité de dégradation **[119]**.

L'inhibition du processus photocatalytique en présence d'ions peut être expliquée par le piégeage des radicaux $HO^\bullet$ par ces ions. Par exemple, les bicarbonates (HCO_3^-) et les carbonates (CO_3^{2-}) réagissent avec $HO^\bullet$ pour donner le radical carbonate ($CO_3^{\bullet-}$) selon le mécanisme suivant **[11, 119]** :

$$HCO_3^- + HO^\bullet \rightarrow H_2O + CO_3^{\bullet-} \qquad \mathbf{k = 8{,}5x10^6\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(I. 78)}$$

$$CO_3^{2-} + HO^\bullet \rightarrow OH^- + CO_3^{\bullet-} \qquad \mathbf{k = 3{,}9x10^8\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(I. 79)}$$

Une autre explication possible est la formation d'une couche inorganique à la surface du TiO_2 inhibant de ce fait l'adsorption du composé cible, et par conséquent l'efficacité du processus photocatalytique **[115, 120]**. Cependant, l'étude menée par **Lai *et al.*** **[121]** a montré que la dégradation photocatalytique de la Méthotrexate (médicament anticancéreux) est significativement améliorée en présence d'ions HCO_3^-. Les auteurs ont expliqué ce résultat au fait que, même si $CO_3^{\bullet-}$ est moins réactif que $HO^\bullet$, il est plus sélectif et attaque préférentiellement les sites riches en électrons.

I.3.5.5.5 Effet de la dose du catalyseur et sa mise en forme

Les vitesses initiales de dégradation sont directement proportionnelles à la dose du catalyseur jusqu'à une certaine limite. En effet, la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la dose du catalyseur jusqu'à atteindre une valeur optimale au-delà de laquelle on assiste à une diminution de la vitesse **[116, 117, 122]**. L'augmentation de la dose du catalyseur entraîne une augmentation du nombre de sites actifs à la surface du catalyseur, et par conséquent une quantité importante de radicaux hydroxyles est ainsi générée **[123]**. D'autre part, quand la concentration est trop élevée, la solution devient opaque diminuant de ce fait la pénétration du flux photonique dans le réacteur, et la vitesse de dégradation diminue. Aussi, l'agglomération des particules du catalyseur due à une forte dose entraîne une diminution de la vitesse de dégradation à cause de la réduction de la surface du catalyseur **[109, 122]**.

Le choix de la mise en forme du catalyseur soit en suspension, soit supporté a aussi son importance dans le processus photocatalytique. Grâce à leur surface spécifique importante et à une distribution homogène dans le réacteur, les catalyseurs en suspension présentent une plus grande réactivité. Néanmoins, le développement de catalyseurs supportés permet de s'affranchir du problème de séparation des particules lors du post−traitement **[124]**.

I.3.5.6 Immobilisation du TiO_2

L'immobilisation du TiO_2 sur un support approprié peut se faire selon deux voies : la première consiste à fixer le catalyseur en partant d'un matériau existant déjà à l'état solide par la méthode PMTP (Previously Made Titania Powder) ; la deuxième est basée sur la génération *in situ* de catalyseur à partir d'un précurseur, au moyen du processus de sol-gel, ou de la méthode de déposition chimique en vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) ou encore par greffage **[125]**.

I.3.5.6.1 Fixation du catalyseur par la méthode PMTP

C'est la méthode la plus simple, elle consiste à mettre en contact le support avec une suspension de TiO_2 (poudre/solvant). Après filtration, évaporation, ou toute autre opération de séparation solide-liquide, le support est séché puis calciné à température appropriée. Des modifications peuvent être apportées à cette méthode comme par exemple l'utilisation du 2−isoporopanol comme solvant à la place de l'eau. Ce choix est justifié par la grande volatilité de l'alcool comparée à celle de l'eau lors de l'étape de séchage **[125]**.

Dans le but d'immobiliser du TiO_2 sur du sable, **Matthews** **[126]** a utilisé la méthode PMTP. Du sable a été mélangé à une suspension de TiO_2. Après séchage à 100°C, le sable a été calciné à 550°C. **Jonstrup *et al.*** **[127]** ont immobilisé du TiO_2 sur des plaques en verre borosilicaté en étalant la suspension. Alors que **Bouarioua *et al.*** **[128]** ont adopté la technique du dip−coating (trempage−tirage) pour recouvrir des plaques en verre avec une suspension de TiO_2.

I.3.5.6.2 Fixation par génération in situ du catalyseur (sol-gel)

Le procédé sol−gel est une technique utilisée dans la fabrication d'oxydes métalliques en utilisant comme produits de départ des solutions contenant des ions métalliques correspondants. Généralement, les alcoxydes métalliques et les chlorures métalliques sont les précurseurs utilisés dans ce procédé. Ces composés subissent diverses réactions d'hydrolyse

et de condensation permettant la formation d'un réseau covalent de liaisons (M−O−M) tridimensionnel selon les étapes suivantes **[125, 129]** :

1. Hydrolyse : M−OR + H_2O → M−OH + R−OH (où M est le métal central et R est la fraction hydrocarbonée) ;
2. Condensation/polycondensation : M−OH + HO−M →M−O−M + H_2O ;
3. Formation du gel (réseau tridimensionnel) ;
4. Revêtement d'un support approprié.

En général, le dip−coating (trempage/tirage) et le spread−coating (étalement) sont les deux techniques les plus utilisées à des fins d'immobilisation. Le spread-coating est adapté pour la réalisation d'un film épais, tandis que le dip−coating est applicable pour la production d'un film mince sur les deux cotés. Dans ce dernier cas, un appareil équipé d'un moteur ajustable pour contrôler la vitesse de trempage, est utilisé pour immerger le support dans la solution (gel) puis le retirer à une certaine vitesse **[130]**.

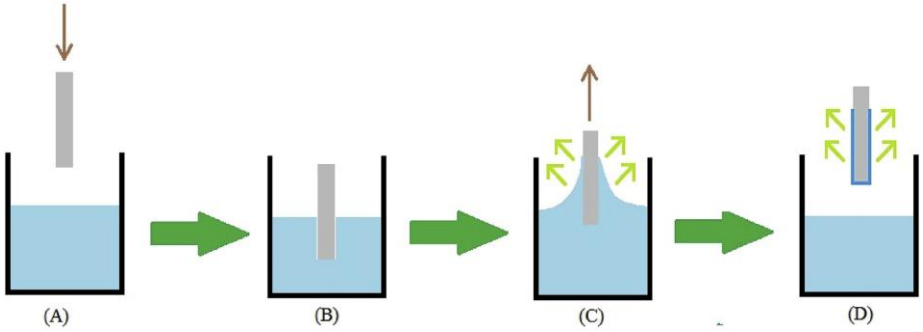


Figure I. 7*. Dépôt de couche mince par dip-coating* **[129]**.

I.3.5.6.3 Choix du support

La finesse des particules de TiO_2 permet d'envisager la présence de forces électrostatiques entre le dépôt et le support. Il est également possible d'avoir des liaisons chimiques en particulier si le support est un oxyde. La formation de ponts oxygène via les groupements hydroxyles de surface symbolisés S−OH serait très intéressante pour assurer une bonne adhésion avec TiO_2 (**Réaction I.80**) **[131]**.

$$S{-}OH + HO{-}Ti \xrightarrow{traitement\ \ thermique} S{-}O{-}Ti + H_2O \qquad \text{(I. 80)}$$

En général un bon support doit répondre aux critères suivants **[125]** :

- Être transparent aux rayons UV ;
- Avoir une grande surface spécifique (géométrie, forme);

- Favoriser des liaisons physico−chimiques fortes avec le catalyseur sans avoir un effet négatif sur sa réactivité ;
- Être chimiquement inerte ;
- Posséder une bonne capacité d'adsorption des composés organiques à dégrader.

Concernant le revêtement, deux conditions sont primordiales **[125]** :

- Une bonne adhérence catalyseur/support : la jonction catalyseur/support doit résister à l'abrasion engendrée par la circulation de l'eau dans le réacteur sous peine d'avoir un détachement des particules du support ;
- Ne pas affecter l'activité du catalyseur lors du processus de revêtement : en effet, plusieurs facteurs peuvent altérer l'activité du catalyseur tels : (**i**) l'altération de la structure cristalline, due au traitement thermique nécessaire à sa fixation, (**ii**) une diminution de la surface spécifique engendrée par la formation d'agglomérats, et (**iii**) le piégeage des particules du catalyseur à l'intérieur des micropores du support où le rayonnement UV ne pourrait pénétrer.

I.3.5.6.4 Types de support

a) Les supports en verre

L'inertie du verre, associée à sa capacité à résister à des températures de calcination élevées, en plus des propriétés optiques et du faible coût, font de lui le support de revêtement le plus étudié en photocatalyse **[129, 130]**. Composé majoritairement de silice (SiO_2), le verre est un support intéressant du fait aussi de ses propriétés de surface. Il est recouvert de substances chimisorbées ou physisorbées (**Figure I. 8**) qui peuvent faciliter une attraction électrostatique ou chimique avec un dépôt de TiO_2. Ces substances peuvent être des groupements silanes, des ponts siloxanes ou des molécules d'eau physisorbées en surface **[131]**.

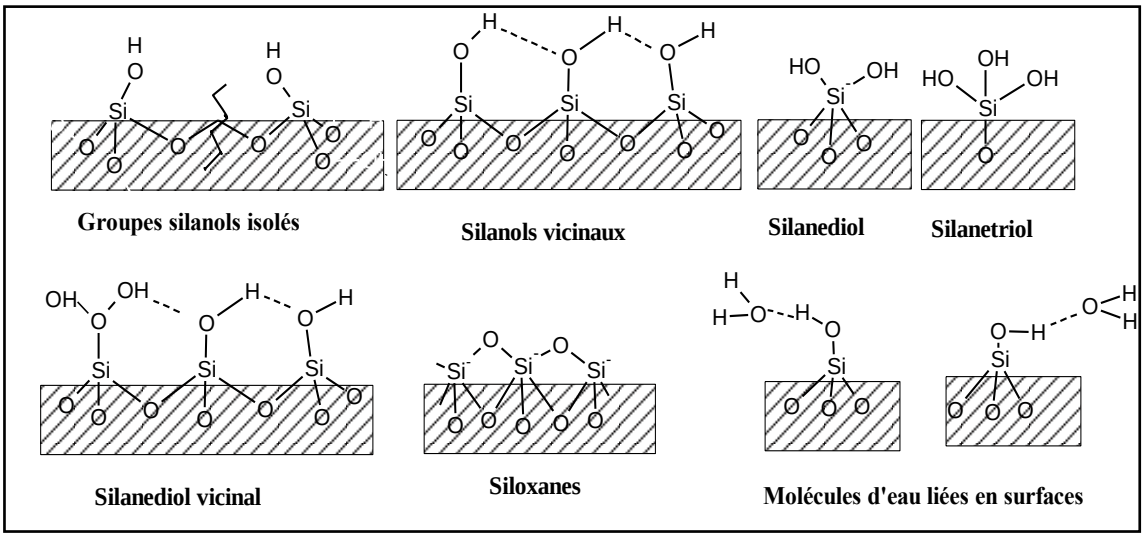


Figure I. 8*. Substances à la surface de la silice* **[131]**.

Le verre peut être utilisé sous différentes formes. **Khataee *et al.*** **[132]** ont utilisé du TiO_2 commercial (Millenium PC 500) immobilisé sur des plaques en verre pour la photodégradation sous rayonnement UV de trois colorants azoïques (Acide Orange 8, Acide Orange 10 et Acide Orange 12). Une diminution du carbone organique total (COT) de 94% a été obtenue après 6 h d'irradiation.

Shargh *et al.* **[133]** ont suivi l'élimination du phenazopyridine utilisé comme molécule organique modèle dans un photoréacteur batch à recirculation, en utilisant du TiO_2 Degussa P25 immobilisé sur des billes en verre. Ils ont obtenu une baisse de 90% du COT après 150 minutes d'irradiation. La réutilisation du TiO_2 supporté a été testée 24 fois (nombre de cycles) et les résultats obtenus ont montré une stabilité de l'activité photocatalytique.

Plusieurs auteurs **[134-136]** ont utilisé les parois internes du réacteur comme support pour immobiliser le TiO_2.

b) Les supports en aluminium et en acier inoxydable

Dans une étude comparative, **Lim *et al.*** **[137]** ont constaté que l'immobilisation du TiO_2 sur des plaques en aluminium était plus efficace que celle appliquée sur des plaques en verre.

Murgolo *et al.* **[138]** ont étudié l'activité photocatalytique du TiO_2 immobilisé sur des plaques en acier inoxydable par la méthode de déposition chimique en vapeur (CVD) pour l'élimination de plusieurs antibiotiques. Les résultats obtenus ont montré une meilleure efficacité comparativement au TiO_2 Degussa P 25.

c) Les supports en polymère

Plusieurs variétés de polymère ont été utilisées comme support, comme par exemple, des billes en polystyrène, des tubes en polychlorure de vinyle ou encore des plaques en polycarbonate **[130]**. **Fostier *et al.*** **[139]** ont procédé à l'élimination de l'Arsenic (As) en utilisant du TiO_2 immobilisé dans des bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET) en présence de lumière naturelle et de sels de fer. Plus de 99% de l'As(III) a effectivement été oxydé en As(V) après 120 minutes d'exposition solaire.

d) Fibres optiques et tubes en quartz

Hofstadler *et al.* **[140]** ont été les premiers à élaborer un réacteur utilisant du TiO_2 fixé sur des fibres optiques pour la dégradation photocatalytique du 4−chlorophenol. Ils ont trouvé que la dégradation et la destruction du carbone organique total de la molécule cible était respectivement 1,6 et 2,8 fois plus rapide par rapport au procédé utilisant le TiO_2 Degussa P 25 en suspension.

Dans le but d'étudier la photodégradation de l'Acid Red 18, **Mozia *et al.*** **[141]** ont utilisé un réacteur serpentin en quartz sur lequel ils ont fixé du TiO_2. Ils ont obtenu un abattement du COT de 98% et 99% pour des concentrations initiales en colorant de 10 et 30 mg/L respectivement.

e) Sable et gel de silice

En suivant l'élimination de contaminants pharmaceutiques par photocatalyse utilisant l'irradiation solaire et du TiO_2 immobilisé sur du sable, **He *et al.*** **[142]** ont réussi à obtenir des rendement d'élimination élevés. Quant à **Echavia *et al.*** **[143]**, après avoir fixé le TiO_2 sur du gel de silice ils ont étudié l'élimination de trois pesticides par photocatalyse et sont parvenus à obtenir un taux d'abattement de 100% pour le dimethoate et le glyphosate après 60 minutes d'irradiation, alors que l'acéphate a été totalement éliminé après 105 minutes d'irradiation.

Quelque soit le support utilisé, les statistiques montrent que les études portant sur la photocatalyse utilisant un catalyseur immobilisé a considérablement augmenté ces dernières années par rapport à celle utilisant le mode en suspension **[144]**.

II. LES COLORANTS AZOÏQUES : CAS DE L'ACID YELLOW 99 ET DE L'ORANGE G

II.1 Généralités sur les colorants azoïques

Les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants aromatiques synthétiques [145]. Ils sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupes azoïques (−N=N−) généralement en nombre d'un ou quatre liés aux radicaux aryles, ces derniers sont le plus souvent associés à d'autres groupements fonctionnels incluant amine ($-NH_2$), chlorure (−Cl), hydroxyle (−OH), méthyle ($-CH_3$), nitro ($-NO_2$), sulfonate de sodium ($-SO_3Na$) [146]. En fonction du nombre du groupe −N=N− dans la molécule, les colorants azoïques peuvent être classés en monoazo, diazo, ou triazo [147]. La **Figure I. 9** présente la structure moléculaire de quelques colorants azoïques.

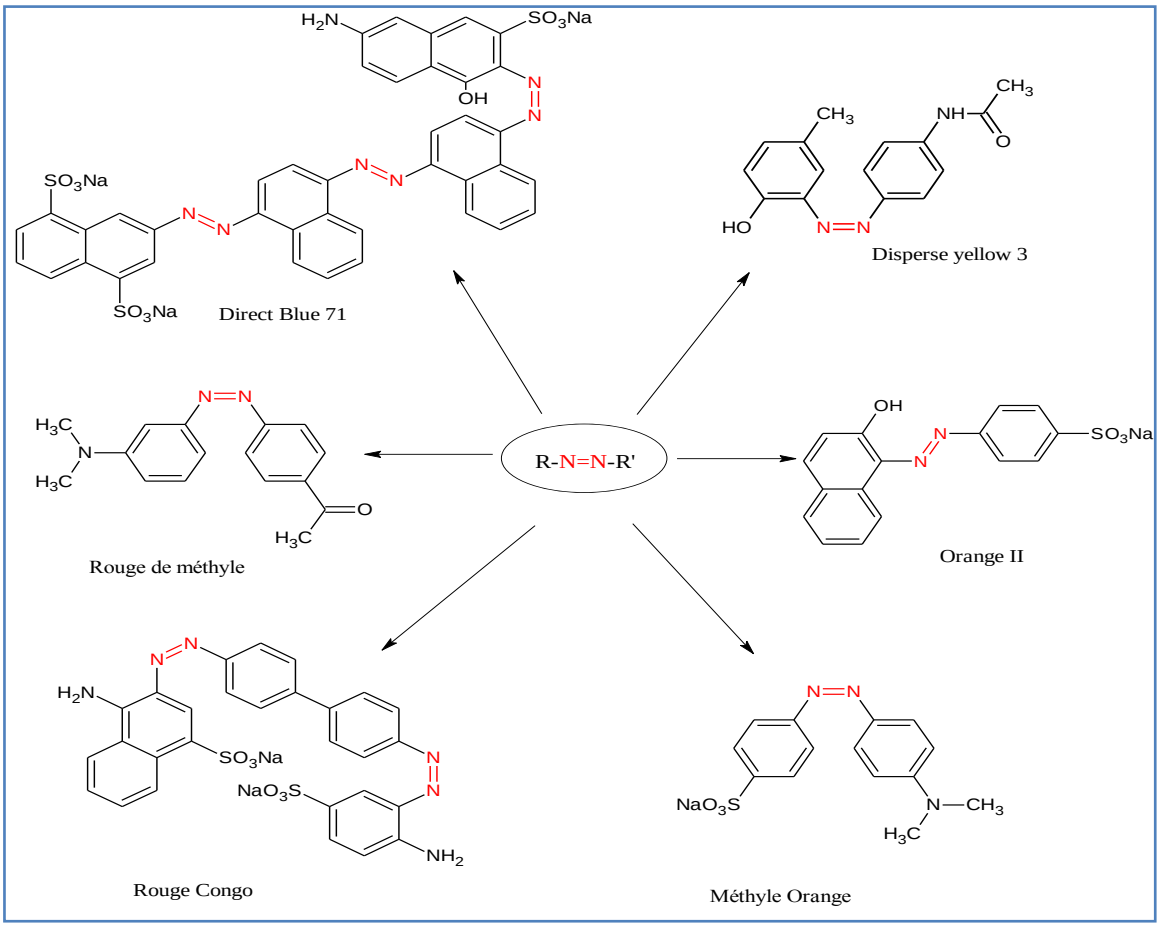


***Figure I. 9**. Structure moléculaire de quelques colorants azoïques.*

En raison de la délocalisation électronique à travers le groupe −N=N− (chromophore) et les groupements associés, les colorants azoïques présentent des couleurs vives, comme le

rouge, l'orange ou le jaune [147]. Plus la délocalisation est importante, plus l'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'ondes et la lumière absorbée devient plus rouge [148]. Dans de tels systèmes, les niveaux électroniques moléculaires sont proches les uns des autres, et lorsque les électrons sont promus d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie, la lumière de la région visible est absorbée et le composé azoïque donne une couleur correspondant à la lumière visible non absorbée [149]. Le **Tableau I. 3** donne la relation entre la lumière absorbée par la molécule (c'est−à−dire son spectre d'absorption) et la couleur qu'elle reflète.

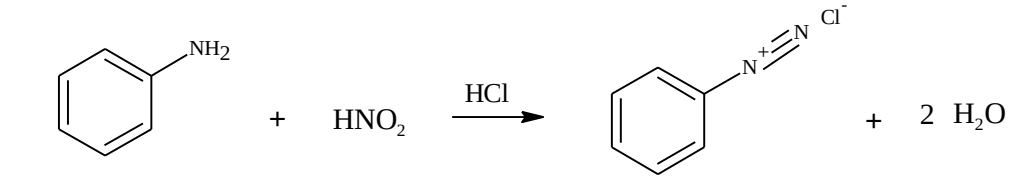
Tableau I. 3. *Relation entre la lumière absorbée et la couleur* [145].

Couleur absorbée	Couleur observée	Radiation absorbée (nm)
Violet	Jaune−Vert	350−435
Bleu	Jaune	435−480
Vert−Bleu	Orange	480−490
Bleu−Vert	Rouge	490−500
Vert	Pourpre	500−560
Jaune−Vert	Violet	560−580
Jaune	Bleu	580−595
Orange	Vert-Bleu	595−605
Rouge	Bleu−Vert	605−750

II.2 Synthèse des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont préparés en deux étapes [149] :

La première consiste à synthétiser un ion diazonium à partir d'une amine primaire aromatique, selon la réaction suivante :



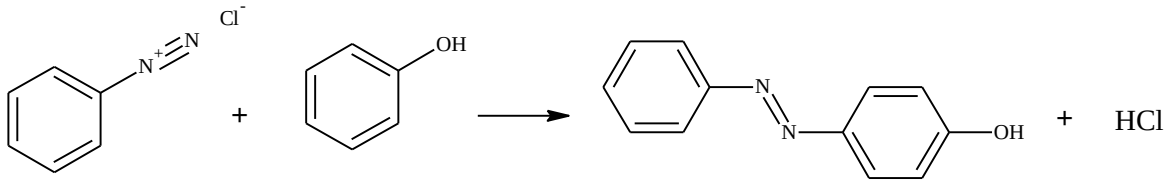
Amine primaire — Diazonium

Schéma I. 1. *Formation d'un ion diazonium*

La seconde étape est la copulation du sel diazonium obtenu avec un composé aromatique. Cette dernière étape influe sur la couleur du colorant formé :

- *Copulation avec les phénols* :

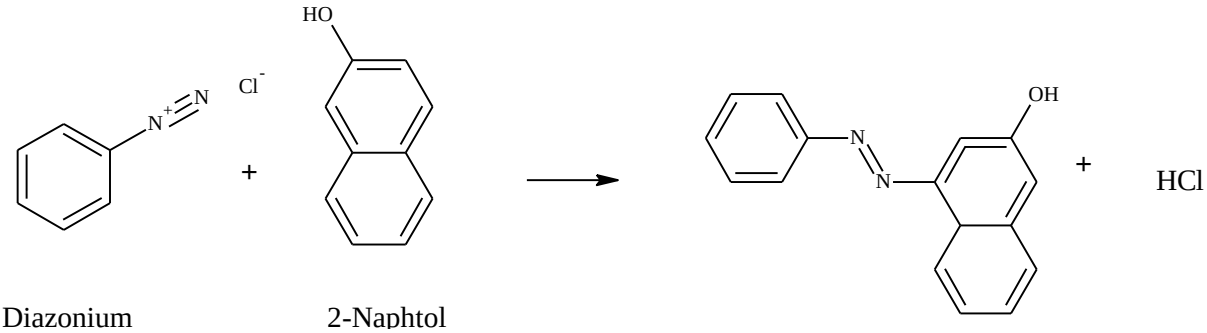
Quand le diazonium réagit avec un phénol, un colorant azoïque de couleur jaune/orange est formé :



Diazonium Phénol

***Schéma I. 2**. Formation d'un colorant azoïque de couleur jaune/orange.*

Avec une solution alcaline de 2- naphtol, c'est un colorant de couleur rouge qui est obtenu :

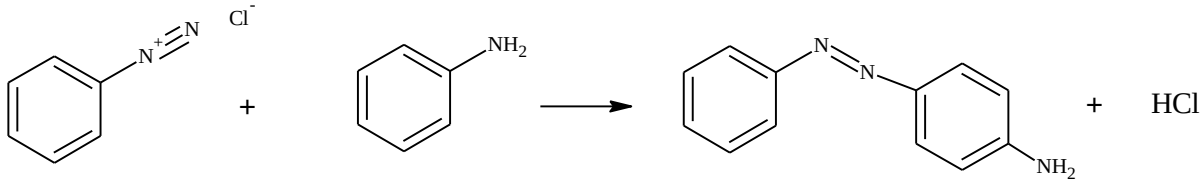


Diazonium 2-Naphtol

***Schéma I. 3**. Formation d'un colorant azoïque de couleur rouge.*

- *Copulation avec les amines* :

Un colorant jaune est synthétisé à partir d'un sel diazonium réagissant avec une amine aromatique :



Diazonium Amine

***Schéma I. 4**. Formation d'un colorant azoïque de couleur jaune.*

II.3 Domaines d'application

On retrouve les colorants azoïques dans plusieurs secteurs tels que l'industrie textile, le tannage du cuir, la papeterie, l'industrie alimentaire, le cosmétique, l'industrie du plastique, la photographie et l'impression au laser. Également, dans le domaine pharmaceutique et

médical ainsi que dans la recherche biologique **[150]**. Parmi les colorants fréquemment utilisés on peut citer entre autres **[151]** :

- Méthyle Orange : papier, textile, industrie alimentaire et pharmaceutique.
- Rouge Congo : impression, plastique, cuir, papier, textile, également comme colorant histologique et indicateur du pH dans le diagnostic de certaines pathologies.
- Orange II : caoutchouc, textile et cuir.
- Noir Eriochrome T : teinture du nylon, soie et laine.

L'industrie textile est le plus grand secteur utilisant les colorants azoïques (70%) **[152]**, contribuant ainsi à plus de la moitié d'effluents (54%) existants dans l'environnement à travers le monde **[153]**, et cette quantité ne cesse d'augmenter d'année en année causant de sérieux problèmes à l'environnement **[151]**.

II.4 Impact des colorants azoïques sur la santé et l'environnement

La couleur est généralement le premier contaminant a être reconnu dans les eaux usées, car même à faible concentration (< 1 ppm) les colorants sont très visibles, ce qui a pour effet de réduire la pénétration de la lumière et la dissolution des gaz dans les lacs, les rivières et autres plans d'eau **[154]**. La nature toxique des colorants azoïques peut nuire aux différents microorganismes nécessaires à l'équilibre de l'écosystème, notamment ceux du sol qui en retour aura des effets négatifs sur la productivité agricole **[152, 155]**. Plusieurs études ont montré que les colorants azoïques ainsi que leurs produits de dégradation présentaient des caractères toxiques, mutagènes et cancérigènes **[146, 156]** principalement à cause du clivage de la liaison azo (azo-réduction) en amine aromatique par la microflore intestinale humaine, la microflore cutanée et les microorganismes environnementaux **[157, 158]**. Le **Tableau I. 4** montre quelques exemples d'amines aromatiques produites par réduction azoïque.

Tableau I. 4. *Exemples d'amines aromatiques produites par l'azoréduction* **[158]**.

Colorant azoïque	Amine aromatique
Orange G, Jaune de Méthyle	Aniline
Rouge Congo, Direct Blue 6, Direct Black 38, Direct Brown 95	Benzidine
Ponceau 3R	2,4,5-Triméthylaniline
Ponceau BS, Methyle Orange, Tartrazine, Orange II	Acide aminobenzenesulfonique
Rouge acide 88, Orange II, Rouge Para, Ponceau BS	1-amino-2-2Naphthol

Cependant, il existe des colorants qui peuvent être cancérigènes sans toutefois être réduits comme par exemple le Jaune de méthyle, Soudan I, Soudan II, Soudan III, Soudan IV, Rouge Para, et Ponceau 3R **[158]**.

Les effets toxiques des colorants azoïques les plus courants sont énumérés dans le **Tableau I. 5**.

Tableau I. 5*. Effets toxiques de quelques colorants azoïques* **[159]**.

Colorants azoïques	Effets toxiques
Acid Orange 7	Provoque une irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires ; toxicité à long terme pour la vie aquatique.
Rouge Congo	Susceptible de provoquer des réactions allergiques sévères, choc anaphylactiques ; cancérigène.
Methyle Orange	Mutagène et nocif pour la vie aquatique.
Reactive Black 5	Peut provoquer des allergies, des difficultés respiratoires ou de l'asthme.
Reactive Brillant Red X−3B	Provoque une irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires ; un effet néfaste sur la vie aquatique.
Remazol Golden Yellow	Peut provoquer des allergies, des difficultés respiratoires ou des symptômes similaires à l'asthme; toxicité aquatique.
Reactive Yellow 3	Toxique pour la vie humaine et aquatique.
Tartrazine	Peut provoquer des allergies, des difficultés respiratoires ou de l'asthme.

II.5 Dégradation des colorants azoïques par les procédés d'oxydation avancés

Dans la littérature, plusieurs études ont rapporté la dégradation des colorants azoïques par les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) (**Tableau I.6**). Que ce soit à l'échelle de laboratoire ou à l'échelle pilote, les résultats obtenus montrent l'efficacité des POAs vis-à-vis des colorants azoïques contrairement aux traitements conventionnels qui sont pour la plupart des méthodes non-destructives (traitement par adsorption, électrocoagulation, etc.) **[132]**.

Concernant le traitement biologique, la nature toxique et récalcitrante des colorants le rend dans la plupart des cas inapproprié **[160]**. Aussi, il a été vérifié que parmi 18 colorants azoïques testés, 11 sont passés à travers le processus de traitement pratiquement non traités, 4

ont été adsorbés sur les boues activées et seulement 3 ont été dégradés [161]. À cet effet, les POAs représentent une alternative pour surmonter les limites liées aux techniques conventionnelles [162].

Tableau I. 6*. Performance des POAs pour la dégradation de quelques colorants azoïques.*

Colorant	POAs	Conditions opératoires	Résultats	Références
Reactive Black 5 (RB5)	Sonophotocatalyse hétérogène (US/UV/TiO_2)	Lampe 9 W UV-A (350-400 nm) ; US (80 kHz, 135 W); Semi-conducteurs : Hombicat UV 100 (UV 100), Degussa P 25 (P 25), Tronox A-K-1(Tr), Millennium PC 500 (PC 500), Aldrich TiO_2 (Al): (0,05-1 g/L); [RB5]=(20-120 mg/L); pH = 2,6-9; eau déionisée.	Décoloration totale (100%) après 60 min d'irradiation avec UV 100, [RB5]= 60 mg/L, [TiO_2]=0,25 mg/L et pH 5,8. Efficacité renforcée en utilisant les ultrasons.	**Kritikos *et al.*** [163]
	Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) et PhotoFenton (H_2O_2/Fe^{2+}/UV)	Lampe à vapeur de mercure basse pression (15W; 253,7 nm); [RB5] = $5x10^{-5}$ -$1,5x10^{-4}$ M ; [H_2O_2] = $2,4x10^{-4}$-$9,8x10^{-4}$ M ; [Fe^{2+}] = $5x10^{-5}$-$2x10^{-4}$ M ; pH = 1-8 ; T= 30°C ; eau déionisée.	Fenton : décoloration 97,5% ; COT 21,6% ; PhotoFenton : décoloration : 98,1% ; COT : 46,6% ; $[H_2O_2]_0$ /$[RB5]_0$= 9,6 :1 ; $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$= 4,9 :1; pH 3.	**Lucas et Peres** [164]

Direct Blue 71 (DB71)	sonophotocatalyse (US/UV/TiO_2)	2 lampes 44W/m² (254 nm); US: 20 KHz, 95 W; [DB71] = 50-200 mg/L; [TiO_2] = 0-1g/L; pH = 2,5-3-5,5; T = 20°C; [H_2O_2] = 75 mg/L ; eau déionisée.	Pour les doses optimales : [DB71] = 100 mg/L, [TiO_2] =1 g/L et pH = 2,5 74% de décoloration après 20 min de traitement dans US/TiO_2. Amélioration par ajout de H_2O_2. Le taux atteint 84% en combinant les UV au système US/TiO_2.	**Ertugay *et al.*** **[165]**
Orange II	UV/Persulfate/ Sulfite	Lampe à vapeur de mercure basse pression (5W, 254 nm) ; [Orange II] = 20 mg/L ; [Persulfate] = 1mM ; [Sulfite] = 0,5 mM ; T = 25°C ; pH = 6,0 ; eau ulta-pure.	89,7% de dégradation après 40 min de traitement, 33,4% de plus que dans le système UV/Persulfate.	**Chen *et al.*** **[166]**
Acid Orange 7 (AO7)	Oxydants/chaleur	[AO7] = 20 mg/L; Oxydants: persulfate (PS), peroxomonosulfate (PMS), et peroxyde d'hydrogène (H_2O_2); [Peroxydes]/ [AO7] = 10/1; T = 25−80°C ; eau bi-distillée.	99% de dégradation à 80°C avec le PS après 40 min de traitement. PS >> PMS > H_2O_2.	**Yang *et al.*** **[167]**

Reactive Red 147 (RR-147)	UV/H_2O_2/TiO_2	Lampe UV (144W, 254 nm) ; [RR147] = 50-100 et 150 mg/L ; [H_2O_2] = 0,3-0,6 et 0,9 ml ; [TiO_2]= 0,2-0,4 et 0,6 g ; pH= 3-5-7 et 9.	Dégradation maximale de 92% pour une concentration en RR147 de 50 mg/L, [H_2O_2]= 0,9 ml, [TiO_2]= 0,6 g, pH 3,4 et un temps d'irradiation de 60 min ; réduction de la DCO de 844,46 mg/L à 361,21 mg/L ; réduction de 60% de la DBO.	**Arshad *et al.*** **[168]**
Acid Black 24	UV/Oxydant	Lampe à vapeur de mercure basse pression (254 nm, 13,4 W) ; [colorant] = 100 mg/L ; pH = 6,3 ; T = 23°C ; Oxydants : [H_2O_2] = $2x10^{-3}$- $4x10^{-3}$-$8x10^{-3}$– $1,6.10^{-2}$ mol/dl; [$Na_2S_2O_8$] = $2,5x10^{-4}$- $5x10^{-4}$- $1x10^{-3}$- $2x10^{-3}$ mol/dl; [$NaIO_4$] = $1,25x10^{-4}$-$2,5x10^{-4}$– $3,75x10^{-4}$- $7,5x10^{-4}$ mol/dl.	k_{app} (H_2O_2) = $1,66x10^{-4}$- $2,7x10^{-4}$ s^{-1}, COT restant = 68,8%; k_{app} ($Na_2S_2O_8$) = $2,43x10^{-4}$ - $2,67x10^{-3}$ s^{-1}, COT restant = 49,8%; k_{app} ($NaIO_4$) = $3,42x10^{-4}$- $1,82x10^{-3}$ s^{-1}, COT restant = 40,6%.	**Sadik *et al.*** **[169]**

Reactive Red 198 (RR 198)	UV/Oxydant UV/TiO_2/Oxydant	Lampe à vapeur de mercure basse pression (8W, 254 nm); [RR198] = 20 mg/L; [TiO_2] = 1 g/L; [Oxydant] = 6 mM (H_2O_2, $Na_2S_2O_8$, $NaBrO_3$, $NaIO_4$); pH = 7.	k_{app} (H_2O_2) =10,24 h^{-1}, k_{app} ($Na_2S_2O_8$) = 17,93 h^{-1}, k_{app} ($NaBrO_3$) = 13,37 h^{-1}, k_{app} ($NaIO_4$) = 11,90 h^{-1} ; amélioration de l'efficacité par ajout de $NaIO_4$ (0,5 mM) au système UV/TiO_2 (k_{app} = 16,75 h^{-1}).	**Wu *et al.*** **[170]**
	Ozonation catalytique (O_3/MgO)	Réacteur, générateur d'ozone ; Dose de l'ozone : 0,2 g/h ; [RR198] = 100-500 mg/L ; [MgO] = 1-6 g/L ; pH = 2-12 ; T = 23°C.	Dégradation complète après 9 min pour les doses optimales : [RR198] = 200 mg/L, [MgO] = 5 g/L et pH = 8 ; réduction de la DCO.	**Moussavi *et al.*** **[171]**

II.5.1 Dégradation de l'Acid Yellow 99 (AY99)

L'Acid Yellow 99 (AY99) (**Figure I. 10**) est un colorant largement utilisé dans les industries pour teindre différentes fibres en protéines, soie, nylon, etc. **[172, 173]**. Toute fois, ce colorant est nocif , puisqu'il peut provoquer des irritations cutanées, oculaires, respiratoires et gastro-intestinales **[174]**.

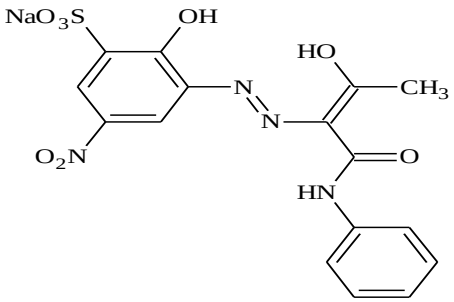


***Figure I. 10**. Structure moléculaire de l'Acid Yellow 99 (AY99).*

La dégradation de l'AY99 a fait l'objet de quelques études parmi lesquelles, l'adsorption utilisant des biosorbants **[173]**. Il a été trouvé qu'à pH 2 et température 30°C, 1 g de fibre de coco pouvait adsorber 442,13 mg d'AY99 avec un temps d'équilibre de 210 min. **Naskar *et al.*** **[172]** sont parvenus à avoir une capacité d'adsorption de 544,30 mg/g en

utilisant l'aspergille noir (Aspergillus Niger) à pH 3 et température 30°C pour un temps d'équilibre de 254 min.

L'extraction de l'AY99 par membrane liquide émulsionnée a été suivie en utilisant un plan factoriel (Plackett-Burman) qui a donné un pourcentage d'élimination entre 99,09% et 99,12% **[175]**.

La dégradation par des enzymes sécrétées par des souches fongiques (T. versicolor KCTC 16781) a également été étudiée, où 100% de décoloration a été obtenue après 72 h, soit au moment où l'activité enzymatique a atteint son maximum **[176]**.

Différents POAs ont été aussi utilisés pour l'élimination de l'AY99 tels que présentés dans le **Tableau I.7**.

Tableau I. 7*. Dégradation de l'AY99 par les POAs.*

AOPs	Conditions opératoires	Résultats	Références
Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})	[AY99] = 0,03-0,15 mmol/L ; [H_2O_2] = 0,9-2,1mmol/L ; [Fe^{2+}] = 0,03-0,15 mmol/L ; pH = 2-2,5-3-3,5 et 4; T = 30-40-50-60 et 70°C ; eau distillée.	95% de décoloration (k_{app} = 0,07 min^{-1}) après 40 min de traitement pour les doses optimales suivantes : [AY99] = 0,06 mmol/L, [H_2O_2] = 1,8 mmol/L, [Fe^{2+}] = 0,09 mmol/L, pH = 3 et T = 30°C. La présence de cations et d'anions inhibent le processus.	**Bouasla *et al.*** **[177]**
($P_2W_{12}Mo_6Fe^{3+}$)/H_2O_2	[AY 99] = 30 mg/L; [H_2O_2] = 0,006-0,1 mM; [$P_2W_{12}Mo_6Fe^{3+}$] = 0-0,45 mM; pH = 3-8.	Décoloration totale après 60 min de traitement pour les doses optimales : [AY 99] = 30 mg/L, [H_2O_2] = 0,03 mM, [$P_2W_{12}Mo_6Fe^{3+}$] = 0,23 mM et pH= 3. Possible réutilisation du catalyseur.	**Tabaï *et al.*** **[178]**

UV/ZnO et UV/(Ag/ZnO)	Lampe UV moyenne pression; [AY 99] = 30 mg/L ; $[ZnO]_{commercial}$ = 0,6 g/L ; [% Ag/ZnO] = 0,6 g/L avec [Ag] = 1-3-5-7 et 9% (rapport molaire) ; eau déionisée.	Réduction de la bande gap du photocatalyseur par ajout de 7% en Ag ; à pH 7 et après 80 min de traitement, 84,37% de dégradation pour le système UV/ZnO et 92,66% pour UV/ (7% Ag/ZnO) ; k_{app} (UV/ZnO) = $2,25x10^{-2}$ min^{-1}, k_{app} (UV/ (Ag/ZnO) = $3,35x10^{-2}$ min^{-1} ; réduction de la DCO après 60 min ; 86,66% de dégradation après 3cycles d'utilisation de (Ag/ZnO).	**El-Bindary *et al.* [179]**
TiO_2/visible (TiO_2−β−cyclodextrine)/visible	Lumière visible ; pH = 5,4 ; [AY99] = $1,612x10^{-5}$ M ; [catalyseur] = 2 g/L : TiO_2, TiO_2−β−cyclodextrine(TiO_2−β−CD) eau bi-distillée.	Effets significatifs du β−cyclodextrine (β−CD) sur les performances photocatalytiques du TiO_2 : 92,8% de décoloration après 180 min de traitement avec le système (TiO_2−β−CD)/visible ; réduction de la DCO.	**Pitchaimuthu *et al.* [180]**
ZnO/lumière solaire	Lumière solaire ; pH = 5,4 ; [catalyseur] = 2 g/L (ZnO, ZnO−β−CD) ; eau bi-distillée.	Effets significatifs du β−cyclodextrine (β−CD) sur les performances photocatalytiques du ZnO : 98% de décoloration après 180 min avec le système ZnO−(β−CD)/lumière solaire.	**Pitchaimuthu *et al.* [181]**

II.5.2 Dégradation de l'Orange G (OG)

Du fait de sa grande utilisation dans plusieurs domaines, l'Orange G (OG) (**Figure I.11**) constitue comme la majorité des colorants azoïques un danger pour l'homme et pour l'écosystème **[182]**. Des dommages chromosomiques et une activité clastogène sont parmi les effets toxiques que peut provoquer l'OG **[159]**. De ce fait, plusieurs techniques ont été utilisées afin d'éliminer ce colorant des milieux aqueux.

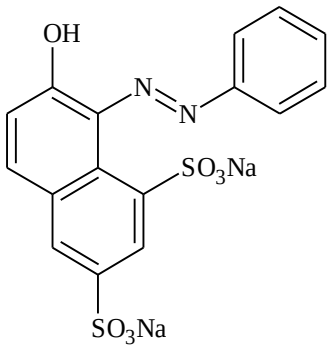


Figure I. 11. *Structure moléculaire de l'Orange G (OG).*

Laksaci *et al.* **[183]** ont étudié les propriétés d'adsorption d'un adsorbant élaboré à partir du marc de café, pour l'élimination de l'OG (25 mg/L). Les résultats obtenus ont montré que le charbon actif utilisé présentait une grande capacité d'adsorption vis-à-vis de l'OG par rapport à d'autres adsorbants surtout avec l'augmentation de la température.

La biodégradation de l'OG (250 mg/L) a été suivie par **Kumar *et al.*** **[184]** utilisant une souche bactérienne isolée d'un sol contenant des copeaux de fer rouillés, et identifiées comme étant Bacillus SP. Une décoloration de 100% a été obtenue après 24 h d'incubation à 37°C et pH 7. L'analyse par HPLC, GC/MS a révélé la formation d'aniline, phényle hydrazine ainsi que d'autres produits.

La dégradation par électrolyse en eau subcritique dans un réacteur à flux continu, étudiée par **Yuksel *et al.*** **[185]** a donné 99% de dégradation et 98% de réduction en COT, en n'utilisant aucun solvant organique ou catalyseur et ce à une pression de 7 MPa et une température entre 180 et 250°C.

Bokare *et al.* **[186]** ont procédé à la dégradation de l'OG par réduction catalytique utilisant des nanoparticules bimétalliques (Fe−Ni), et ont conclut que même si le colorant a été complètement dégradé, les produits générés (aniline et amine naphtol) étaient toxiques et non biodégradables, et de ce fait, il serait plus judicieux de combiner ce procédé avec un procédé d'oxydation avancé.

Les travaux élaborés pour l'élimination de l'OG par différents POAs (Fenton, photocatalyse, persulfate activé…) sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau I. 8. *Dégradation de l'OG par les POAs.*

AOPs	Conditions opératoires	Résultats	Références
Persulfate/Fe^{2+}	[OG] = 0,1 mM ; [persulfate] = 1-2-4-8 et 10 mM ; [Fe^{2+}] = 0,5-1-2-4 et 8 mM ; pH = 3,5-7-9 T = 293-303-313 K ; eau déionisée.	Pour les doses optimales : [persulfate] = 4mM, [Fe^{2+}] = 4mM et pH =3,5, le taux de dégradation a atteint 99% après 30 min de traitement et k_{app} = 0,12 min^{-1} ; la présence des ions (Cl^-, NO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$) a inhibé le processus, alors que la température a montré un effet positif.	**Xu *et al.* [187]**
x%Bi_2S_3/TiO_2/lumière visible	Réacteur Batch ; lampe : Tungsten−Halogène (200 W) ; [x%Bi_2S_3/TiO_2] x% = 1, 5, 10 et 15.	Bande gap du Bi_2S_3 = 1,54 eV ; pour [OG] = 10 mg/L, meilleur taux de dégradation obtenu avec x = 10% (k_{app} = 0,32 h^{-1}) ; sous irradiation solaire (naturelle), l'efficacité est renforcée (k_{app} = 3,42 h^{-1}) et la DCO est passée de 32 à 3 mg/L après 35 min.	**Boumaza *et al.* [188]**
Sonophotocatalyse: US ; UV/TiO_2 ; US/UV/TiO_2	US: 213 KHz; UV: lampe à arc au xénon (450 W); TiO_2 P 25 (20 nm, 55 m^2/g) ; [OG] = 0,09 mM; [TiO_2] = 1 g/L ; pH naturel (5,8) ; eau milli−Q.	En présence des US, 43% de dégradation en 75 min, v = 6,2x10^{-7} $Mmin^{-1}$; UV/TiO_2 : 59% de dégradation, v = 12,6x10^{-7} $Mmin^{-1}$; US/UV/TiO_2 : 85% de dégradation, v = 22,3x10^{-7} $Mmin^{-1}$; réduction de 82% en COT dans le système US/UV/TiO_2 après 4 h de traitement.	**Madhavan *et al.* [189]**

Photocatalyse (TiO_2 dopé à l'azote/visible ; TiO_2 dopé à l'azote/solaire)	TiO_2 dopé à l'azote, TiO_2 P 25, TiO_2 non dopé (1 g/L) ; [OG] = 25 mg/L ; pH = 2 ; Lumière visible : lampe à arc au xénon (500 W, $\lambda > 400$ nm) ; $[H_2O_2]$ = 5 mM ; Lumière solaire naturelle ; $[H_2O_2]$ = 15 mM.	Lumière visible : Taux de dégradation aprés150 min : TiO_2 dopé : 96,29% TiO_2 P 25 : 42,55% TiO_2 non dopé : 13%. Lumière solaire : après 60 min : TiO_2 P 25 : 100%, TiO_2 dopé : 99,8%, TiO_2 non dopé : 36,24%.	**Sun *et al.*** **[112]**
Persulfate/$FeMoO_4$	[OG] = 0,2 mM ; [Persulfate] = 4 mM ; $[FeMoO_4]$ = 0,3 g/L ; pH = 2,8; eau ultra pure.	95% de dégradation après 40 min; 43% de réduction du COT après 12h; possible réutilisation du catalyseur : 85% de dégradation de l'OG après 10 cycles d'utilisation.	**Lin *et al.*** **[190]**
Photocatalyse UV/(Sn(IV)/TiO_2/AC)	Lampe à vapeur de mercure haute pression (300 W, 365 nm) TiO_2 dopé à l'étain (Sn(IV)) et immobilisé sur du charbon actif (AC).	Efficacité photocatalytique renforcée avec le dopage du TiO_2 par Sn (IV). 99,1% de dégradation après 60 min avec les conditions optimales suivantes : pH= 2 ; $[H_2O_2]$= 1,5ml/L ; [OG]= 50mg/L ; [catalyseur]= 12,5 g/L.	**Sun *et al.*** **[111]**

Cavitation hydrodynamique/Fenton hétérogène	Réservoir (1,25 L) ; écoulement du fluide : 0,16−0,55 L/s ; [OG] = 5−100 mg/L ; [H_2O_2] = 0,005−0,02 g/L ; [Fe^0] = 0,125−0,7g/L; pH = 2−7 ; T = 25°C.	Dans les conditions opératoires suivantes : écoulement du fluide : 0,55 L/s ; [OG] = 20 mg/L ; [H_2O_2] = 0,5g/L ; [Fe^0] = 0,5 g/L et pH= 3, 99,8% de dégradation obtenue après 120 min avec le procédé associant cavitation hydrodynamique et procédé Fenton hétérogène contre 25,6% pour la cavitation hydrodynamique seule et 99,5 % pour la cavitation hydrodynamique couplée avec H_2O_2.	**Cai *et al.*** **[191]**
Photocatalyse (UV/Sepiolite-TiO_2)	Photoréacteur ; Lampe au xénon (300 W, 365 nm) ; [Ti]/[Sep] = 0−10−20−30 et 40 mmole/g ; pH = 3-11 ; [OG] = 5-10-20−30 et 40 mg/L ; [Sep−TiO_2] = 0,2−0,4−0,6−0,8 et 1 g/L ; eau déionisée.	Meilleur taux de dégradation (98,8%, k_{app} = $30{,}74x10^{-3}$ min^{-1}) après 150 min avec les conditions opératoires suivantes : [Ti]/[Sep]= 40 mmole/g ; [OG] = 10 mg/L, [Sep−TiO_2] = 0,8 g/L et pH = 3 ; performance photocatalytique gardée après 4 cycles d'utilisation.	**Zhou *et al.*** **[192]**
Photo-Fenton hétérogène (UV/H_2O_2/Oxyde de fer)	Réacteur fluidisé ; lampe (15 W, 365 nm) ; catalyseur : oxyde de fer (BT4). [OG] = 50 mg/L; [H_2O_2] = 25 mg/L ; [oxide de fer] = 6 g/L ; pH = 3.	99,1% de dégradation et 78,9% de réduction en COT après 60 et 180 min respectivement ; performance catalytique gardée après 4 cycles d'utilisation.	**Wang *et al.*** **[182]**

Sonophoto-Fenton	US : 213 kHz, 20 W ; UV : lampe à arc au xénon : 320 nm ; pH = 2,7 ; [OG] = 0,09 mM ; [Fe^{3+}] = 0,05 mM ; T = 20 ± 3°C ; eau milli−Q.	Taux de dégradation après 30 min : UV/Fe^{3+} : 9% US/Fe^{3+} : 18% UV/US/Fe^{3+} : 52%; influence de la dose de [Fe^{3+}] sur les trois procédés.	**Madhavan *et al.* [193]**
Sono−électro-Fenton	US : 22,5 kHz, 15 W ; cathode : feutre de carbone ; anode : grille en platine (Pt) ; intensité du courant : 100 mA ; [Na_2SO_4] = 0,05 M ; pH = 3.	Pour les doses optimales suivantes : [OG] = 0,04 mM [Fe^{2+}] = 0,05 mM US = 15 W ; 100% de dégradation après 8 min et v = 13,5 µM/min ; 19% d'abattement de la DCO après 80 min de traitement.	**Lounis *et al.* [194]**
Peroxomonosulfate/Cu (PMS/CuNPs)	Nanoparticules de cuivre synthétisées (CuNPs) ; [OG] = $1x10^{-5}$−$7x10^{-5}$ mol/L ; [PMS] = $1x10^{-4}$−$7x10^{-4}$ mol/L ; pH = 5−11; T = 25−35°C; [CuNPs] = $0,2x10^{-6}$−$2,0x10^{-6}$ mol/L ; taille des particules : 48,01−50,57−68,45 et 73,59 nm.	Augmentation de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la concentration de l'OG jusqu'à une valeur limite ; augmentation de la vitesse de dégradation de $2,5x10^{-4}$ à $10,5x10^{-4}$avec l'augmentation de la concentration du PMS ; augmentation de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules de cuivre ; l'influence de la taille des nanoparticules sur la vitesse de dégradation suit l'ordre suivant : 48,01>50,57>68,45 >73,59 nm. pH optimal 9,2 ; température optimale 30°C.	**Nagar *et al.* [195]**

Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})	Réacteur en verre à double enveloppe ; pH : 2,5−6 ; $[H_2O_2]$ = $1x10^{-3}$−$4x10^{-2}$ M ; $[Fe^{2+}]$ = $5x10^{-6}$−$3,5x10^{-5}$ M ; [OG] = $2,21x10^{-5}$−$1,66x10^{-4}$ M ; T = 20−30− 40−50 ; $[Cl^-]$ = $2,82x10^{-2}$−$2,82x10^{-1}$ M ; eau déionisée.	94,7% de dégradation pour les doses optimales suivantes : [OG] = $6,63x10^{-5}$ M, $[H_2O_2]$ = $1x10^{-2}$ M, $[Fe^{2+}]$ = $3,5x10^{-5}$ M, pH = 4 et T = 20°C après 60 min, le procédé suit une cinétique de second ordre avec k_{app} = $5,26x10^3$ $M^{-1}min^{-1}$; diminution de l'efficacité de 94,7% à 84,5% en présence des ions chlorures à différentes concentration.	**Sun *et al.*** [196]
Photo-Fenton ($UV/H_2O_2/Fe^{3+}$)	Lampe à vapeur de mercure basse pression (253,7 nm) ; eau ultrapure ; pH = 3; [OG] = 0,1mM ; $[H_2O_2]$ = 1−2−4−6 et 8 mM ; $[Fe^{3+}]$ = 0,1−0,2−0,3−0,4 et 0,6 mM.	Pour les doses optimales : $[H_2O_2]$ = 6 mM, $[Fe^{3+}]$ = 0,4 mM, 100% de dégradation après 4 min, k_{app}= 1,05 min^{-1}, et 93,4% d'abattement en COT après 180 min.	**Tarkwa *et al.*** [197]
Plasma non-thermique/catalyseur	Réacteur à plasma (10 kV, 160 mA, 2 électrodes en acier inoxydable) ; catalyseur (3 g/L) : latérite naturelle (xAl_2O_3, yFe_2O_3, z_1SiO_2, z_2TiO_2) ; [OG] = 0,1 mM ; pH = 3.	Dégradation totale (100%) et 83% de minéralisation après 60 minutes de traitement.	**Tarkwa *et al.*** [198]

II.5.2.1 Mécanisme de dégradation de l'Orange G

D'un point de vue pratique, l'identification des intermédiaires de dégradation et l'établissement d'un mécanisme de dégradation est un aspect important dans les POAs [199, 200].

Dans leur étude sur l'élimination de l'OG par le procédé Photo-Fenton, **Tarkwa *et al.*** [197] ont pu proposer un mécanisme de dégradation (**Schéma I. 5**) et ce, grâce à la détection des intermédiaires et produits finaux. La chromatographie à exclusion ionique a montré que les acides oxaliques et glyoxyliques atteignaient leurs concentrations maximales après 20

minutes de traitement avant d'être progressivement minéralisés en CO_2. Les acides formiques et fumariques ont été détectés à l'état de trace, tandis que la concentration de l'acide oxamique augmentait continuellement. En fin de traitement, le COT résiduel (1,26 mg/L) était composé principalement d'acide oxalique et oxamique.

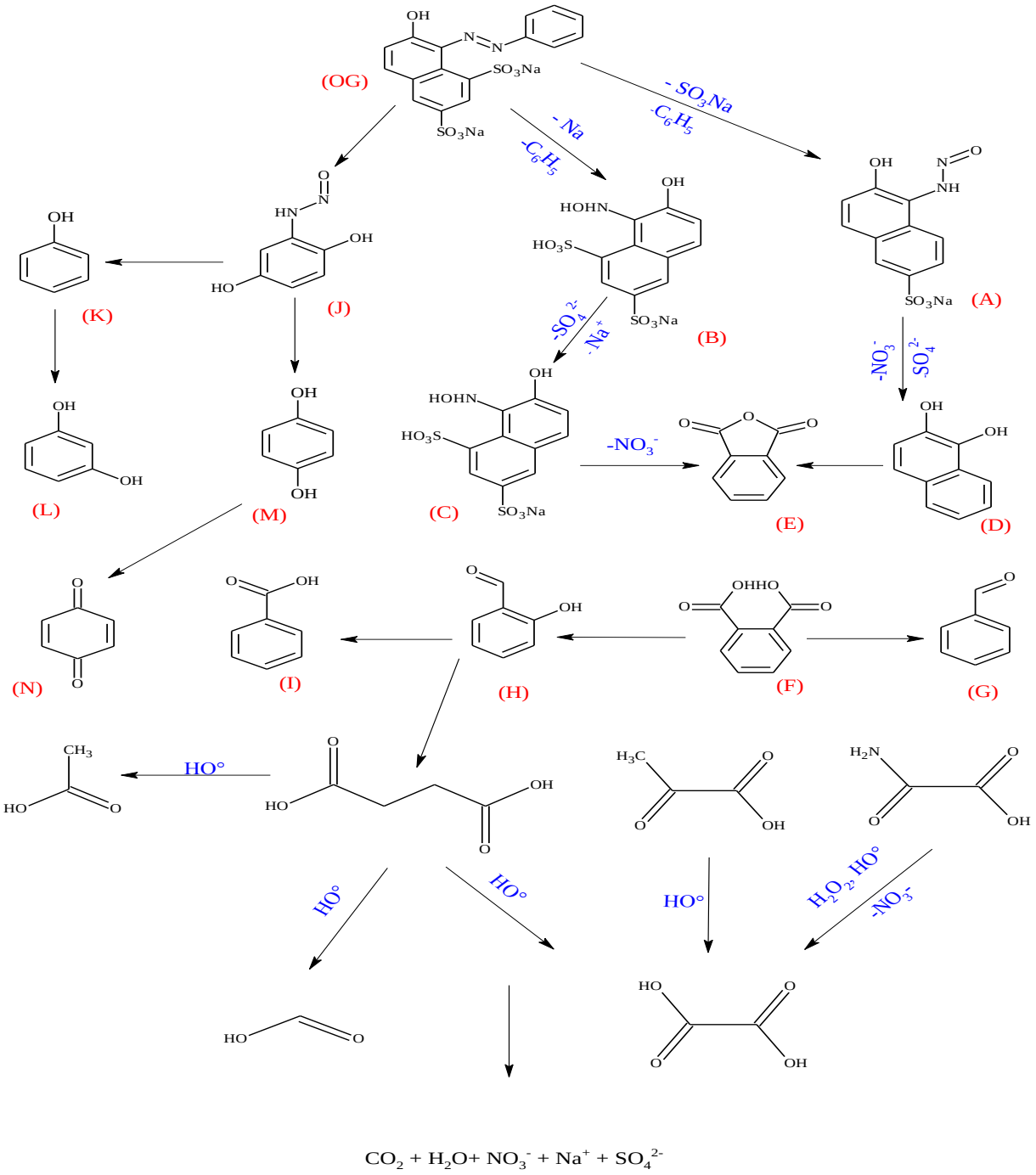


***Schéma I. 5**. Mécanisme de dégradation de l'OG par le procédé photo-Fenton homogène* **[197]**.

L'analyse des ions inorganiques a montré qu'après 180 minutes de traitement, l'atome de soufre (S) était libéré sous forme d'ion sulfates, alors que la concentration de l'azote (N) libéré était d'environ 50% de l'azote initial de l'OG.

Les auteurs **[197]** ont suggéré que les différents intermédiaires détectés résultaient d'une attaque du radical hydroxyle ($HO^{\bullet}$) sur plusieurs sites. Cependant, les intermédiaires de départ identifiés tels que les hydroxylamines (B et C), les nitroso (A et J) et les composés phénoliques substitués (D, K, L, M) suggéraient un clivage de la liaison azoïque comme principal site d'attaque. Ensuite, les groupements sulfonates étaient libérés sous forme d'ions sulfates. Les intermédiaires primaires formés étaient oxydés par l'oxygène, et les hydroxylations successives permettaient l'ouverture du cycle aromatique, jusqu'à formation d'acides carboxyliques à courte chaines qui étaient par la suite complexés par le fer. La minéralisation concomitante des acides carboxyliques libres par $HO^{\bullet}$ et les carboxylates de fer complétait le processus de minéralisation de l'OG.

Meetani *et al*. [199] ont étudié la dégradation de l'OG sous UV à 254 nm en présence de TiO_2 mélangé avec 20% d'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Après 300 minutes d'irradiation, 70% de dégradation ont été obtenus avec une concentration initiale en OG de 10^{-4} M, 45 mg/250 ml en catalyseur (TiO_2/Cr_2O_3) et pH 6,5. La cinétique a été décrite de pseudo-premier ordre ($k_{app} = 4x10^{-3}$ min^{-1}). Durant le processus de dégradation, le suivi par UV−Vis a montré que le pic à 330 nm relatif à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du noyau aromatique relié au groupe −N=N−, et celui à 475 nm relatif à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de −N=N− ont presque disparu, confirmant la destruction du chromophore et du système conjugué. Le suivi et l'identification des intermédiaires de dégradation ont été réalisés grâce à la technique LC−MS/MS (chromatographie liquide couplé avec la spectroscopie de masse). En fin de traitement, l'analyse effectuée par chromatographie liquide sur les échantillons prélevés, a confirmé la destruction de la molécule de départ (OG), et la formation d'autres produits identifiés par MS/MS comme étant des phénols substitués, des hydroxylamines aromatiques, des composés nitroso, ainsi que des acides di−carboxyliques aromatiques. D'après les auteurs **[199]** qui proposent le mécanisme présenté par le **Schéma I. 6**, le principal site d'attaque radicalaire est la liaison azoïque, suivie des groupes sulfonates, et dans une moindre mesure des cycles aromatiques. Selon eux, le clivage de la liaison azoïque en hydroxylamines a été justifié par la formation des espèces S2, S4, S7, S8, et S9. Les intermédiaires S1, S3, et S5 montrent que l'attaque du radical $HO^{\bullet}$ sur les deux atomes d'azote du groupe azoïque a été possible avec

comme résultat l'élimination du groupe phényle. L'atome centrale du groupe sulfonate a aussi subi l'attaque du radical hydroxyle permettant la perte de H_2SO_4 (S7→S9), SO_3Na (S9→S2, OG→S1), et $^{\bullet}ONa$ (OG→S11). Dans deux cas, le groupe naphtyle de l'OG a été partiellement oxydé en dérivé di−hydroxybenzene (OG→S3) et acide di-carboxylique (S9→S2). Selon les mêmes auteurs, les molécules à faibles masses telles que les ions formiates, acétates, SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-, CO_2 et H_2O peuvent aussi être identifiées.

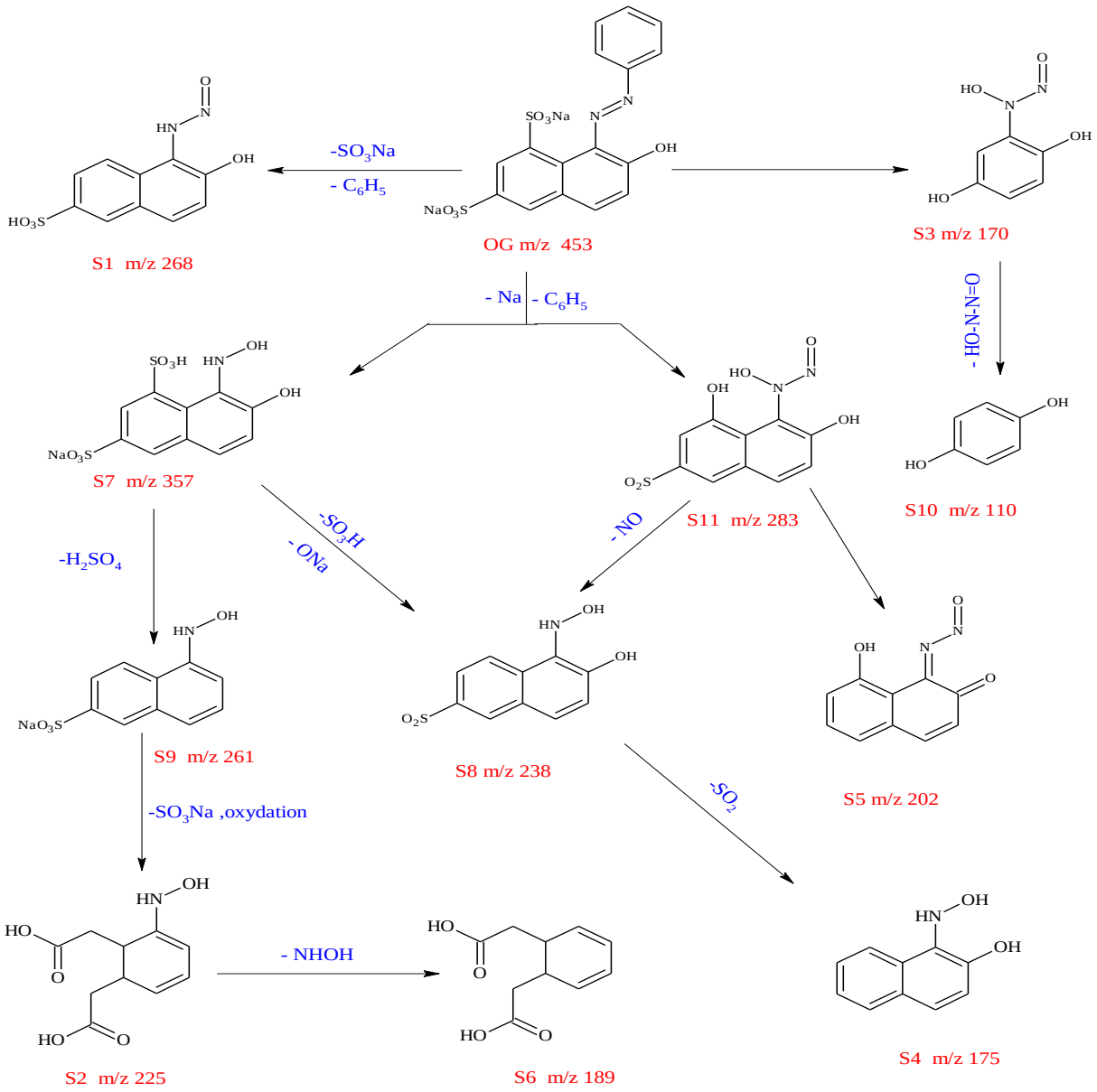


***Schéma I. 6**. Mécanisme de dégradation de l'OG par le procédé UV/TiO_2/Cr_2O_3* **[199]**.

Une analyse par GC/MS a été utilisée pour identifier les produits issus de la dégradation de l'OG par le procédé photo-Fenton hétérogène **[182]**. Les résultats obtenus ainsi que le mécanisme proposé (**Schéma I. 7**), montrent que la première étape d'oxydation

est le clivage de la liaison −N=N− entraînant la formation de l'aniline (A) et de l'acide 7−hydroxy−8−(hydroxyamino) naphtalène−1,3 disulfonique. Ces intermédiaires ont subi des réactions complexes aboutissant à la formation du 2−aminophénol (B), 4−nitrophénol (C), et le phénol (D). Ces derniers ont été ensuite dégradés en benzoquinone (E), et les acides carboxyliques tels que l'acide 3−nitropropanoïque (F), l'acide adipique (G), l'acide citrique (H) et l'acide oxalique (J) ont été formés après destruction du noyau aromatique. Finalement, une minéralisation a été obtenue grâce à la transformation des acides carboxyliques en composés moléculaires plus simples.

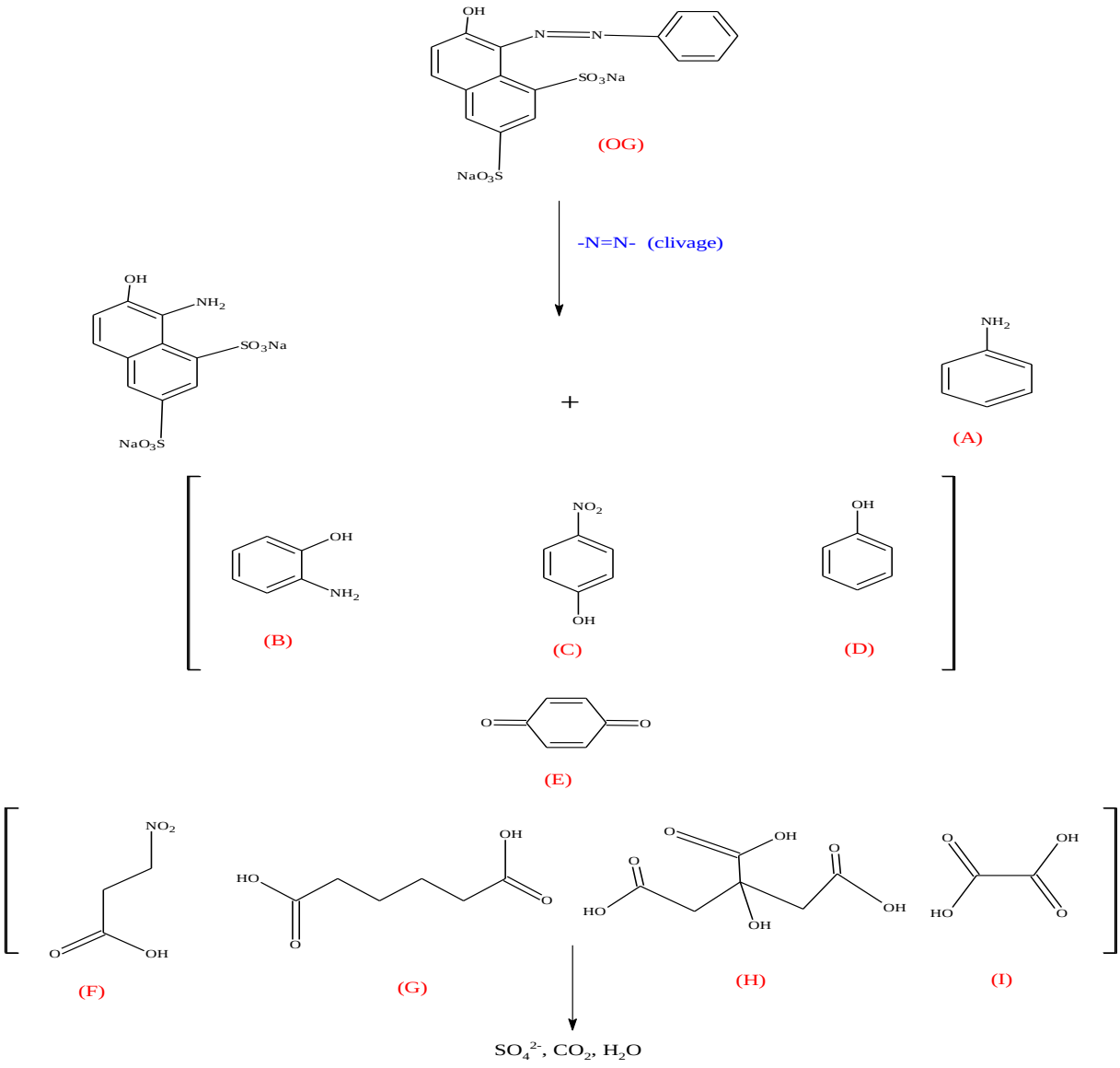


Schéma I. 7*. Mécanisme de dégradation de l'OG par le procédé photo-Fenton hétérogène* **[182]**.

D'après les trois mécanismes proposés **[182, 197, 199]**, les principaux sites d'attaque de l'OG dans les POAs sont par priorité :

- La liaison azoïque −N=N− ;
- Les groupements sulfonates (SO_3Na) ;
- Les cycles aromatiques.

Les principaux produits de dégradation sont obtenus par :

- Rupture de la liaison azoïque avec formation d'aniline, composés nitroso, hydroxylamines, et composés phénoliques substitués ;
- Rupture du groupe sulfonate avec libération des ions sulfates ;
- Hydroxylations successives sur les intermédiaires primaires avec ouverture des cycles aromatiques et formation des acides carboxyliques à courtes chaines (acide oxalique, acide adipique…) ;
- Minéralisation avec formation de CO_2, NH_4^+, NO_3^- et H_2O.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, Current Pollution Reports, 1 (2015) 167-176.

[2] S.A. Parsons, M. Williams, Introduction, in: S. Parsons (Ed.) Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, 2004, pp. 1-6.

[3] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, Water research, 44 (2010) 2997-3027.

[4] J.O. Tijani, O.O. Fatoba, G. Madzivire, L.F. Petrik, A Review of Combined Advanced Oxidation Technologies for the Removal of Organic Pollutants from Water, Water, Air, & Soil Pollution, 225 (2014) 2102.

[5] J.A. Garrido-Cardenas, B. Esteban-Garcia, A. Aguera, J.A. Sanchez-Perez, F. Manzano-Agugliaro, Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends, International journal of environmental research and public health, 17 (2019).

[6] S.C. Ameta, Chapter 1 - Introduction, 1st ed., Academic Press, 2018.

[7] J. Hoigné, Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters, Water Science and Technology, 35 (1997) 1-8.

[8] P. Khare, R.K. Patel, S. Sharan, R. Shankar, 8 - Recent trends in advanced oxidation process for treatment of recalcitrant industrial effluents, in: M.P. Shah (Ed.) Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants, Elsevier, 2021, pp. 137-160.

[9] F. Ghanbari, M. Moradi, F. Gohari, Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals, Journal of Water Process Engineering, 9 (2016) 22-28.

[10] S. Uehara, H. Nikjoo, Monte Carlo Simulation of Water Radiolysis for Low-energy Charged Particles, Journal of radiation research, 47 (2006) 69-81.

[11] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O−) in Aqueous Solution, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17 (1988) 513-886.

[12] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, Chemical Reviews, 93 (1993) 671-698.

[13] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hubner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review, Water research, 139 (2018) 118-131.

[14] S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten, Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water, Water research, 42 (2008) 121-128.

[15] M.I. Stefan, UV photolysis: Background, in: S. Parsons (Ed.) Advanced Oxidation Processes For Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, 2004, pp. 7-48.

[16] C. Coelho, Fluorescence and photochemical properties of natural organic matter, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009.

[17] J.P. Zotesso, E.S. Cossich, V. Janeiro, C.R.G. Tavares, Treatment of hospital laundry wastewater by UV/H_2O_2 process, Environmental science and pollution research international, 24 (2017) 6278-6287.

[18] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, Revue des sciences de l'eau, 22 (2009) 535.

[19] M.A. Oturan, J.-J. Aaron, Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44 (2014) 2577-2641.

[20] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, Catalysis Today, 53 (1999) 51-59.

[21] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H_2O_2: influence of operational parameters, Chemosphere, 55 (2004) 129-134.

[22] J.C. Mierzwa, R. Rodrigues, A.C.S.C. Teixeira, Chapter 2 - UV-Hydrogen Peroxide Processes, in: S.C. Ameta, R. Ameta (Eds.) Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Academic Press, 2018, pp. 13-48.

[23] M.L. Mariani, M.D. Labas, R.J. Brandi, A.E. Cassano, C.S. Zalazar, Degradation of a mixture of pollutants in water using the UV/H_2O_2 process, Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research, 61 (2010) 3026-3032.

[24] B. Xu, N.Y. Gao, X.F. Sun, S.J. Xia, M. Rui, M.O. Simonnot, C. Causserand, J.F. Zhao, Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H_2O_2, Journal of hazardous materials, 139 (2007) 132-139.

[25] L.V. Santos, A.M. Meireles, L.C. Lange, Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H_2O_2, Journal of environmental management, 154 (2015) 8-12.

[26] N.H. Ince, "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation, Water research, 33 (1999) 1080-1084.

[27] R. López Cisneros, A. Gutarra Espinoza, M.I. Litter, Photodegradation of an azo dye of the textile industry, Chemosphere, 48 (2002) 393-399.

[28] M.-W. Chang, C.-C. Chung, J.-M. Chern, T.-S. Chen, Dye decomposition kinetics by UV/H_2O_2: Initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology, Chemical Engineering Science, 65 (2010) 135-140.

[29] A. Aristizabal, G. Perilla, J.A. Lara-Borrero, R. Diez, KrCl and XeCl excilamps and LP-Hg lamp for UV and UV/H_2O_2 decolourization of dyes in water, Environmental technology, 41 (2020) 238-250.

[30] R. Su, L. Chai, C. Tang, B. Li, Z. Yang, Comparison of the degradation of molecular and ionic ibuprofen in a UV/H_2O_2 system, Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research, 77 (2018) 2174-2183.

[31] B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris, D.J.H. Harmsen, E.F. Beerendonk, Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H_2O_2, Water research, 47 (2013) 5876-5888.

[32] P. Somathilake, J.A. Dominic, G. Achari, C.H. Langford, J.H. Tay, Influence of UV dose on the UV/H_2O_2 process for the degradation of carbamazepine in wastewater, Environmental technology, (2018) 1-9.

[33] L. Valkai, G. Peintler, A.K. Horváth, Clarifying the Equilibrium Speciation of Periodate Ions in Aqueous Medium, Inorganic Chemistry, 56 (2017) 11417-11425.

[34] X. Tang, L.K. Weavers, Decomposition of hydrolysates of chemical warfare agents using photoactivated periodate, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 187 (2007) 311-318.

[35] Y. Choi, H.-I. Yoon, C. Lee, L.u. Vetráková, D. Heger, K. Kim, J. Kim, Activation of Periodate by Freezing for the Degradation of Aqueous Organic Pollutants, Environmental science & technology, 52 (2018) 5378-5385.

[36] J. Du, G. Xiao, Y. Xi, X. Zhu, F. Su, S.H. Kim, Periodate activation with manganese oxides for sulfanilamide degradation, Water research, 169 (2020) 115278.

[37] C. Lee, J. Yoon, Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 165 (2004) 35-41.

[38] I. Wagner, H. Strehlow, Flash photolysis in aqueous periodate-solution, Physical Chemistry, 86 (1982) 297–301.

[39] L.H. Chia, X. Tang, L.K. Weavers, Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution, Environmental science & technology, 38 (2004) 6875-6880.

[40] U.K. Kläning, K. Sehested, Photolysis of periodate and periodic acid in aqueous solution, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 74 (1978) 2818-2838.

[41] U.K. Kläning, K. Sehested, T. Wolff, Laser flash photolysis and pulse radiolysis of iodate and periodate in aqueous solution. Properties of iodine(VI), Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 77 (1981) 1707-1718.

[42] L.K. Weavers, I. Hua, M.R. Hoffmann, Degradation of Triethanolamine and Chemical Oxygen Demand Reduction in Wastewater by Photoactivated Periodate, Water Environment Research, 69 (1997) 1112-1119.

[43] J. Saien, M. Moradi, A.R. Soleymani, Homogenous Persulfate and Periodate Photochemical Treatment of Furfural in Aqueous Solutions, Clean - Soil, Air, Water, 45 (2017).

[44] M.H. Cao, B.B. Wang, H.S. Yu, L.L. Wang, S.H. Yuan, J. Chen, Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation, Journal of hazardous materials, 179 (2010) 1143-1146.

[45] J. Saien, H. Shafiei, A. Amisama, Photo-activated periodate in homogeneous degradation and mineralization of quinoline: Optimization, kinetic, and energy consumption, Environmental Progress & Sustainable Energy, 36 (2017) 1621-1627.

[46] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of anthraquinonic dye in water by photoactivated periodate, Desalination and Water Treatment, 57 (2014) 4100-4109.

[47] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, Chemical Engineering Journal, 320 (2017) 608-633.

[48] M.A. Hassaan, A. El Nemr, F.F. Madkour, Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater, Egyptian Journal of Aquatic Research, 43 (2017) 11-19.

[49] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F. Pereira, A.M. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, Environment international, 75 (2015) 33-51.

[50] C. von Sonntag, Advanced oxidation processes: mechanistic aspects, Water Science and Technology, 58 (2008) 1015-1021.

[51] R. Sauleda, E. Brillas, Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light, Applied Catalysis B: Environmental, 29 (2001) 135-145.

[52] T. Garoma, M.D. Gurol, Degradation of tert-butyl alcohol in dilute aqueous solution by an O_3/UV process, Environmental science & technology, 38 (2004) 5246-5252.

[53] N.C. Shang, Y.H. Chen, H.W. Ma, C.W. Lee, C.H. Chang, Y.H. Yu, C.H. Lee, Oxidation of methyl methacrylate from semiconductor wastewater by O_3 and O_3/UV processes, Journal of hazardous materials, 147 (2007) 307-312.

[54] C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, C.-L. Chang, Homogeneous catalytic ozonation of C.I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor, Journal of hazardous materials, 154 (2008) 748-755.

[55] J. Nawrocki, Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper, Applied Catalysis B: Environmental, 142-143 (2013) 465-471.

[56] N.A. Medellin-Castillo, R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, J.D. Méndez-Díaz, Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H_2O_2, O_3/H_2O_2 and O_3/activated carbon), Science of The Total Environment, 442 (2013) 26-35.

[57] H. Wang, J. Zhan, W. Yao, B. Wang, S. Deng, J. Huang, G. Yu, Y. Wang, Comparison of pharmaceutical abatement in various water matrices by conventional ozonation, peroxone (O_3/H_2O_2), and an electro-peroxone process, Water research, 130 (2018) 127-138.

[58] I.A. Balcioğlu, İ. Arslan, Partial oxidation of reactive dyestuffs and synthetic textile dye-bath by the O_3 and O_3/H_2O_2 processes, Water Science and Technology, 43 (2001) 221-228.

[59] Z. Qiang, C. Liu, B. Dong, Y. Zhang, Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and O_3/H_2O_2 advanced oxidation process, Chemosphere, 78 (2010) 517-526.

[60] N. Hassanshahi, A. Karimi-Jashni, Comparison of photo-Fenton, O_3/H_2O_2/UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water, Ecotoxicology and environmental safety, 161 (2018) 683-690.

[61] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2 (2014) 557-572.

[62] K. O'Dowd, S.C. Pillai, Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8 (2020) 104063.

[63] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghighat, L. Yerushalmi, Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton-type processes – A review, Chemosphere, 174 (2017) 665-688.

[64] J.L. Wang, L.J. Xu, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42 (2012) 251-325.

[65] V. Kavitha, K. Palanivelu, The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, Chemosphere, 55 (2004) 1235-1243.

[66] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, M.A. Rodrigo, New perspectives for Advanced Oxidation Processes, Journal of environmental management, 195 (2017) 93-99.

[67] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17 (1988) 1027-1284.

[68] W.-D. Oh, Z. Dong, T.-T. Lim, Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects, Applied Catalysis B: Environmental, 194 (2016) 169-201.

[69] U. Ushani, X. Lu, J. Wang, Z. Zhang, J. Dai, Y. Tan, S. Wang, W. Li, C. Niu, T. Cai, N. Wang, G. Zhen, Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: A state-of-the–art review, Chemical Engineering Journal, 402 (2020) 126232.

[70] T. Olmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, B. Genc, Bisphenol A treatment by the hot persulfate process: Oxidation products and acute toxicity, Journal of hazardous materials, 263 (2013) 283-290.

[71] P. Xie, J. Ma, W. Liu, J. Zou, S. Yue, X. Li, M.R. Wiesner, J. Fang, Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: Contributions of hydroxyl and sulfate radicals, Water research, 69 (2015) 223-233.

[72] Z. Wei, F.A. Villamena, L.K. Weavers, Kinetics and Mechanism of Ultrasonic Activation of Persulfate: An in Situ EPR Spin Trapping Study, Environmental science & technology, 51 (2017) 3410-3417.

[73] J. Zou, J. Ma, L. Chen, X. Li, Y. Guan, P. Xie, C. Pan, Rapid Acceleration of Ferrous Iron/Peroxymonosulfate Oxidation of Organic Pollutants by Promoting Fe(III)/Fe(II) Cycle with Hydroxylamine, Environmental science & technology, 47 (2013) 11685-11691.

[74] J. Wang, S. Wang, Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, Chemical Engineering Journal, 334 (2018) 1502-1517.

[75] B.-T. Zhang, Y. Zhang, Y. Teng, M. Fan, Sulfate Radical and Its Application in Decontamination Technologies, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 45 (2014) 1756-1800.

[76] A. Ghauch, A.M. Tuqan, Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H_2O systems: Kinetics and products, Chemical Engineering Journal, 183 (2012) 162-171.

[77] A. Ghauch, A.M. Tuqan, N. Kibbi, Naproxen abatement by thermally activated persulfate in aqueous systems, Chemical Engineering Journal, 279 (2015) 861-873.

[78] K.-C. Huang, Z. Zhao, G.E. Hoag, A. Dahmani, P.A. Block, Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation, Chemosphere, 61 (2005) 551-560.

[79] R.H. Waldemer, P.G. Tratnyek, R.L. Johnson, J.T. Nurmi, Oxidation of Chlorinated Ethenes by Heat-Activated Persulfate: Kinetics and Products, Environmental science & technology, 41 (2007) 1010-1015.

[80] J.M. Monteagudo, A. Durán, R. González, A.J. Expósito, In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe^{2+} ions, and H_2O_2, Applied Catalysis B: Environmental, 176-177 (2015) 120-129.

[81] Y. Fan, Y. Ji, D. Kong, J. Lu, Q. Zhou, Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process, Journal of hazardous materials, 300 (2015) 39-47.

[82] I.A. Ike, K.G. Linden, J.D. Orbell, M. Duke, Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes, Chemical Engineering Journal, 338 (2018) 651-669.

[83] L.W. Matzek, K.E. Carter, Activated persulfate for organic chemical degradation: A review, Chemosphere, 151 (2016) 178-188.

[84] A. Ghauch, A. Baalbaki, M. Amasha, R. El Asmar, O. Tantawi, Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water, Chemical Engineering Journal, 317 (2017) 1012-1025.

[85] C.-C. Lin, M.-S. Wu, UV/$S_2O_8^{2-}$ process for degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 85 (2014) 209-215.

[86] L. Ismail, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Elimination of sulfaclozine from water with SO_4^{-} radicals: Evaluation of different persulfate activation methods, Applied Catalysis B: Environmental, 201 (2017) 573-581.

[87] H.-Y. Shu, M.-C. Chang, S.-W. Huang, UV irradiation catalyzed persulfate advanced oxidation process for decolorization of Acid Blue 113 wastewater, Desalination and Water Treatment, 54 (2015) 1013-1021.

[88] D. Salari, A. Niaei, S. Aber, M.H. Rasoulifard, The photooxidative destruction of C.I. Basic Yellow 2 using UV/$S_2O_8^{2-}$ process in a rectangular continuous photoreactor, Journal of hazardous materials, 166 (2009) 61-66.

[89] Y.-q. Gao, N.-y. Gao, Y. Deng, Y.-q. Yang, Y. Ma, Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water, Chemical Engineering Journal, 195-196 (2012) 248-253.

[90] J.L. Acero, F.J. Benítez, F.J. Real, E. Rodríguez, Degradation of selected emerging contaminants by UV-activated persulfate: Kinetics and influence of matrix constituents, Separation and Purification Technology, 201 (2018) 41-50.

[91] Y. Xiao, L. Zhang, W. Zhang, K.Y. Lim, R.D. Webster, T.T. Lim, Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/H_2O_2 processes, Water research, 102 (2016) 629-639.

[92] Y.Q. Gao, N.Y. Gao, D.Q. Yin, F.X. Tian, Q.F. Zheng, Oxidation of the beta-blocker propranolol by UV/persulfate: Effect, mechanism and toxicity investigation, Chemosphere, 201 (2018) 50-58.

[93] Z. Wang, Y. Shao, N. Gao, X. Lu, N. An, Degradation of diethyl phthalate (DEP) by UV/persulfate: An experiment and simulation study of contributions by hydroxyl and sulfate radicals, Chemosphere, 193 (2018) 602-610.

[94] B. Li, L. Li, K. Lin, W. Zhang, S. Lu, Q. Luo, Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process, Ultrasonics sonochemistry, 20 (2013) 855-863.

[95] J. Criquet, N. Karpel Vel Leitner, Electron beam irradiation of aqueous solution of persulfate ions, Chemical Engineering Journal, 169 (2011) 258-262.

[96] P. Devi, U. Das, A.K. Dalai, In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems, Science of The Total Environment, 571 (2016) 643-657.

[97] L. Ismail, Étude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux $^{\bullet}OH$ et $SO_4^{\bullet-}$ et évaluation de l'influence des principaux constituants des eaux sur ces dégradations, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2016.

[98] C. Byrne, G. Subramanian, S.C. Pillai, Recent advances in photocatalysis for environmental applications, Journal of Environmental Chemical Engineering, 6 (2018) 3531-3555.

[99] A.M. Jimenez Romero, Titanium based oxides nanoparticles for photocatalysis, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2013.

[100] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, Chemical Reviews, 93 (1993) 341-357.

[101] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis Today, 53 (1999) 115-129.

[102] S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, Journal of Environmental Sciences, 65 (2018) 201-222.

[103] M.E. Simonsen, Chapter 4 - Heterogeneous Photocatalysis, in: E.G. Søgaard (Ed.) Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 135-170.

[104] O. Carp, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry, 32 (2004) 33-177.

[105] K. Nakata, A. Fujishima, TiO2 photocatalysis: Design and applications, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13 (2012) 169-189.

[106] S. Wang, F. Shiraishi, K. Nakano, A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 87 (2002) 261-271.

[107] M. Saquib, M. Abu Tariq, M. Faisal, M. Muneer, Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide, Desalination, 219 (2008) 301-311.

[108] B. Gozmen, M. Turabik, A. Hesenov, Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO_2/periodate system, Journal of hazardous materials, 164 (2009) 1487-1495.

[109] K.M. Reza, A.S.W. Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2: a review, Applied Water Science, 7 (2015) 1569-1578.

[110] W.A. Sadik, Effect of inorganic oxidants in photodecolourization of an azo dye, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 191 (2007) 132-137.

[111] J. Sun, X. Wang, J. Sun, R. Sun, S. Sun, L. Qiao, Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO_2/AC photocatalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 260 (2006) 241-246.

[112] J. Sun, L. Qiao, S. Sun, G. Wang, Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO_2 catalysts under visible light and sunlight irradiation, Journal of hazardous materials, 155 (2008) 312-319.

[113] U.G. Akpan, B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2-based photocatalysts: A review, Journal of hazardous materials, 170 (2009) 520-529.

[114] C.P. Tso, C.M. Zhung, Y.H. Shih, Y.M. Tseng, S.C. Wu, R.A. Doong, Stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions, Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research, 61 (2010) 127-133.

[115] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 158 (2003) 27-36.

[116] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 157 (2003) 111-116.

[117] M. Saquib, M. Muneer, TiO_2-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, Dyes and Pigments, 56 (2003) 37-49.

[118] S. Ahmed, M. Rasul, W. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review, Water, Air, & Soil Pollution, 215 (2011) 3-29.

[119] S. Helali, Photocatalysis for decontamination and disinfection of water using different types of suspended catalysts irradiated by artificial (UV-A/UV-B) or natural sunlight, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.

[120] C. Guillard, E. Puzenat, H. Lachheb, A. Houas, J.-M. Herrmann, Why inorganic salts decrease the TiO_2 photocatalytic efficiency, International Journal of Photoenergy, 7 (2005) 1-9.

[121] W.W. Lai, M.H. Hsu, A.Y. Lin, The role of bicarbonate anions in methotrexate degradation via UV/TiO_2: Mechanisms, reactivity and increased toxicity, Water research, 112 (2017) 157-166.

[122] I. Georgaki, E. Vasilaki, N. Katsarakis, A Study on the Degradation of Carbamazepine and Ibuprofen by TiO_2&ZnO Photocatalysis upon UV/Visible-Light Irradiation, Am J Anal Chem, 5 (2014) 518-534.

[123] M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO_2 doped with selective transition metals, Desalination, 276 (2011) 13-27.

[124] A. Rosset, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, Thèse de Doctorat, Université de Perpignan, 2017.

[125] R.L. Pozzo, M.A. Baltanás, A.E. Cassano, Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art, Catalysis Today, 39 (1997) 219-231.

[126] R.W. Matthews, Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO_2 on sand, Water research, 25 (1991) 1169-1176.

[127] M. Jonstrup, M. Warjerstam, M. Murto, B. Mattiasson, Immobilisation of TiO_2 for combined photocatalytic-biological azo dye degradation, Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research, 62 (2010) 525-531.

[128] A. Bouarioua, M. Zerdaoui, Photocatalytic activities of TiO_2 layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (2017) 1565-1574.

[129] B. Srikanth, R. Goutham, R. Badri Narayan, A. Ramprasath, K.P. Gopinath, A.R. Sankaranarayanan, Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment, Journal of environmental management, 200 (2017) 60-78.

[130] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, Applied Catalysis A: General, 389 (2010) 1-8.

[131] M. Ismail, Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2011.

[132] A.R. Khataee, M.N. Pons, O. Zahraa, Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO_2 nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: influence of dye molecular structure, Journal of hazardous materials, 168 (2009) 451-457.

[133] M. Shargh, M.A. Behnajady, A high-efficient batch-recirculated photoreactor packed with immobilized TiO_2-P25 nanoparticles onto glass beads for photocatalytic degradation of phenazopyridine as a pharmaceutical contaminant: artificial neural network modeling, Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research, 73 (2016) 2804-2814.

[134] D.M.A. Alrousan, M.I. Polo-López, P.S.M. Dunlop, P. Fernández-Ibáñez, J.A. Byrne, Solar photocatalytic disinfection of water with immobilised titanium dioxide in re-circulating flow CPC reactors, Applied Catalysis B: Environmental, 128 (2012) 126-134.

[135] J. Marugán, R. van Grieken, C. Pablos, M.L. Satuf, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Kinetic modelling of Escherichia coli inactivation in a photocatalytic wall reactor, Catalysis Today, 240 (2015) 9-15.

[136] C. Shen, Y.J. Wang, J.H. Xu, G.S. Luo, Glass capillaries with TiO_2 supported on inner wall as microchannel reactors, Chemical Engineering Journal, 277 (2015) 48-55.

[137] L.L.P. Lim, R.J. Lynch, S.I. In, Comparison of simple and economical photocatalyst immobilisation procedures, Applied Catalysis A: General, 365 (2009) 214-221.

[138] S. Murgolo, V. Yargeau, R. Gerbasi, F. Visentin, N. El Habra, G. Ricco, I. Lacchetti, M. Carere, M.L. Curri, G. Mascolo, A new supported TiO_2 film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern, Chemical Engineering Journal, 318 (2017) 103-111.

[139] A.H. Fostier, S. Pereira Mdo, S. Rath, J.R. Guimaraes, Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO_2 immobilized in PET bottles, Chemosphere, 72 (2008) 319-324.

[140] K. Hofstadler, R. Bauer, S. Novalic, G. Heisler, New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO_2 Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol, Environmental science & technology, 28 (1994) 670-674.

[141] S. Mozia, M. Tomaszewska, A.W. Morawski, Photodegradation of azo dye Acid Red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO_2 bed, Dyes and Pigments, 75 (2007) 60-66.

[142] Y. He, N.B. Sutton, H.H.H. Rijnaarts, A.A.M. Langenhoff, Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO_2 photocatalysis under simulated solar irradiation, Applied Catalysis B: Environmental, 182 (2016) 132-141.

[143] G.R. Echavia, F. Matzusawa, N. Negishi, Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO_2 immobilized on silica gel, Chemosphere, 76 (2009) 595-600.

[144] R. Ahmad, Z. Ahmad, A.U. Khan, N.R. Mastoi, M. Aslam, J. Kim, Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4 (2016) 4143-4164.

[145] M. Sudha, S. Arul, S. Gopal, S. Natesan, Microbial degradation of Azo Dyes: A review, International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, (2014) 670-690.

[146] B. Ventura-Camargo, M. Marin-Morales, Azo Dyes: Characterization and Toxicity– A Review, Textiles and Light Industrial Science and Technology, 2 (2013).

[147] L. Wojnárovits, E. Takács, Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview, Radiation Physics and Chemistry, 77 (2008) 225-244.

[148] L. Al-Rubaie, R. Mhaseen, Synthesis and Characterization of Azo Dye Para Red and New Derivatives, E-Journal of Chemistry, 9 (2012) 465-470.

[149] N.M. Aljamali, Review in Azo Compounds and its Biological Activity, Biochemistry and Analytical Biochemistry, 04 (2015).

[150] S. Benkhaya, S. M'Rabet, A. El Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, Heliyon, 6 (2020) e03271.

[151] U. Shanker, M. Rani, V. Jassal, Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials, Environmental Chemistry Letters, 15 (2017) 623-642.

[152] M. Hassaan, A. El Nemr, Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review, American Journal of Environmental Science and Engineering, 1 (2017) 64-67.

[153] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, Journal of Environmental Chemical Engineering, 6 (2018) 4676-4697.

[154] L. Pereira, M. Alves, Dyes—Environmental Impact and Remediation, in: A. Malik, E. Grohmann (Eds.) Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012, pp. 111-162.

[155] A. Bafana, S.d. Sivanesan, T. Chakrabarti, Azo dyes: Past, present and the future, Environmental Reviews, 19 (2011) 350-370.

[156] R. Lima, A. Bazo, D. Salvadori, C. Rech, D. Oliveira, G. Umbuzeiro, Mutagenic and Carcinogenic Potential of a Textile Azo Dye Processing Plant Effluent That Impacts a Drinking Water Source, Mutation research, 626 (2007) 53-60.

[157] K.-T. Chung, The significance of azo-reduction in the mutagenesis and carcinogenesis of azo dyes, Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology, 114 (1983) 269-281.

[158] K.T. Chung, Azo dyes and human health: A review, Journal of environmental science and health. Part C, Environmental carcinogenesis & ecotoxicology reviews, 34 (2016) 233-261.

[159] P. Verma, S.K. Samanta, Microwave-enhanced advanced oxidation processes for the degradation of dyes in water, Environmental Chemistry Letters, 16 (2018) 969-1007.

[160] E. Guivarch, S. Trevin, C. Lahitte, M.A. Oturan, Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process, Environmental Chemistry Letters, 1 (2003) 38-44.

[161] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environment international, 30 (2004) 953-971.

[162] M.I. Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, in: P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson (Eds.) Environmental Photochemistry Part II, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 325-366.

[163] D.E. Kritikos, N.P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis, D. Mantzavinos, Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation, Water research, 41 (2007) 2236-2246.

[164] M.S. Lucas, J.A. Peres, Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, Dyes and Pigments, 71 (2006) 236-244.

[165] N. Ertugay, F.N. Acar, Decolorization of Direct Blue 71 using UV irradiation and ultrasound in the presence of TiO_2catalyst, Desalination and Water Treatment, 57 (2015) 9318-9324.

[166] Y. Chen, Y. Tong, Z. Liu, L.-Z. Huang, J. Yuan, Y. Xue, Z. Fang, Enhanced degradation of Orange II using a novel UV/persulfate/sulfite system, Environmental Chemistry Letters, 17 (2019) 1435-1439.

[167] S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao, R. Niu, Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide, Journal of hazardous materials, 179 (2010) 552-558.

[168] R. Arshad, T.H. Bokhari, T. Javed, I.A. Bhatti, S. Rasheed, M. Iqbal, A. Nazir, S. Naz, M.I. Khan, M.K.K. Khosa, M. Iqbal, M. Zia-ur-Rehman, Degradation product distribution of Reactive Red-147 dye treated by $UV/H_2O_2/TiO_2$ advanced oxidation process, Journal of Materials Research and Technology, 9 (2020) 3168-3178.

[169] W. Sadik, G. Shama, UV-Induced Decolourization of an Azo Dye by Homogeneous Advanced Oxidation Processes, Process Safety and Environmental Protection, 80 (2002) 310-314.

[170] M.-C. Wu, C.-H. Wu, Decolorization of C.I. reactive red 198 in UV/oxidant and UV/TiO_2/oxidant systems, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 104 (2011) 281-290.

[171] G. Moussavi, M. Mahmoudi, Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals, Chemical Engineering Journal, 152 (2009) 1-7.

[172] A. Naskar, R. Majumder, Understanding the adsorption behaviour of Acid Yellow 99 on Aspergillus niger biomass, Journal of Molecular Liquids, 242 (2017) 892-899.

[173] M.M. Khan, M. Ray, A.K. Guha, Mechanistic studies on the binding of Acid Yellow 99 on coir pith, Bioresource technology, 102 (2011) 2394-2399.

[174] T.M. Mudrinić, M.J. Ajduković, N.P. Jović-Jovičić, S.R. Marinović, Z.D. Mojović, A.D. Milutinović-Nikolić, P.T. Banković, Al,Fe,Ni-pillared bentonite in the catalytic wet

peroxide oxidation of the textile dye Acid Yellow 99, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 124 (2018) 75-88.

[175] L. Bahloul, F. Ismail, M.E.-H. Samar, H. Meradi, Removal of AY99 from an Aqueous Solution Using an Emulsified Liquid Membrane. Application of Plackett-burman Design, Energy Procedia, 50 (2014) 1008-1016.

[176] C. Park, Y. Lee, T.H. Kim, B. Lee, J. Lee, S. Kim, Decolorization of three acid dyes by enzymes from fungal strains, Journal of Microbiology and Biotechnology, 14 (2004) 1190-1195.

[177] C. Bouasla, F. Ismail, M.E.-H. Samar, Effects of operator parameters, anions and cations on the degradation of AY99 in an aqueous solution using Fenton's reagent. Optimization and kinetics study, International Journal of Industrial Chemistry, 3 (2012) 15.

[178] A. Tabaï, O. Bechiri, M. Abbessi, Study of the degradation of a toxic dye by the catalytic system ($H_{1.5}Fe_{1.5}P_2W_{12}Mo_6O_{61}$, $22H_2O$)/H_2O_2, Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration, 2 (2017).

[179] A.A. El-Bindary, S.M. El-Marsafy, A.A. El-Maddah, Enhancement of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles by silver doping for the degradation of AY99 contaminants, Journal of Molecular Structure, 1191 (2019) 76-84.

[180] S. Pitchaimuthu, S. Rajalakshmi, N. Kannan, P. Velusamy, Enhanced photocatalytic activity of titanium dioxide byβ-cyclodextrin in decoloration of Acid Yellow 99 dye, Desalination and Water Treatment, 52 (2013) 3392-3402.

[181] S. Pitchaimuthu, S. Rajalakshmi, N. Kannan, P. Velusamy, Enhancement of zinc oxide-mediated solar light decoloration of Acid Yellow 99 dye by addition of β-CD, Applied Water Science, 5 (2014) 201-208.

[182] Y. Wang, R. Priambodo, H. Zhang, Y.-H. Huang, Degradation of the azo dye Orange G in a fluidized bed reactor using iron oxide as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, RSC Advances, 5 (2015) 45276-45283.

[183] H. Laksaci, A. Khelifi, B. Belhamdi, M. Trari, The use of prepared activated carbon as adsorbent for the removal of orange G from aqueous solution, Microchemical Journal, 145 (2019) 908-913.

[184] U. Kumar, V. Mishra, Degradation of orange G by immobilized Bacillus SP. S2, Journal of Industrial Pollution Control, 31 (2015) 271-278.

[185] A. Yuksel, M. Sasaki, M. Goto, Complete degradation of Orange G by electrolysis in sub-critical water, Journal of hazardous materials, 190 (2011) 1058-1062.

[186] A.D. Bokare, R.C. Chikate, C.V. Rode, K.M. Paknikar, Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution, Applied Catalysis B: Environmental, 79 (2008) 270-278.

[187] X.-R. Xu, X.-Z. Li, Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion, Separation and Purification Technology, 72 (2010) 105-111.

[188] S. Boumaza, B. Bellal, A. Boudjemaa, M. Trari, Photodegradation of orange G by the hetero-junction x%Bi_2S_3/TiO_2 under solar light, Solar Energy, 139 (2016) 444-451.

[189] J. Madhavan, F. Grieser, M. Ashokkumar, Degradation of orange-G by advanced oxidation processes, Ultrasonics sonochemistry, 17 (2010) 338-343.

[190] X. Lin, Y. Ma, J. Wan, Y. Wang, Y. Li, Efficient degradation of Orange G with persulfate activated by recyclable $FeMoO_4$, Chemosphere, 214 (2019) 642-650.

[191] M. Cai, J. Su, Y. Zhu, X. Wei, M. Jin, H. Zhang, C. Dong, Z. Wei, Decolorization of azo dyes Orange G using hydrodynamic cavitation coupled with heterogeneous Fenton process, Ultrasonics sonochemistry, 28 (2016) 302-310.

[192] F. Zhou, C. Yan, T. Liang, Q. Sun, H. Wang, Photocatalytic degradation of Orange G using sepiolite-TiO_2 nanocomposites: Optimization of physicochemical parameters and kinetics studies, Chemical Engineering Science, 183 (2018) 231-239.

[193] J. Madhavan, F. Grieser, M. Ashokkumar, Kinetics of the sonophotocatalytic degradation of orange G in presence of Fe^{3+}, Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research, 60 (2009) 2195-2202.

[194] M. Lounis, M.E. Samar, O. Hamdaoui, Sono-electrochemical degradation of Orange G in pure water, natural water, and seawater: effect of operating parameters, Desalination and Water Treatment, 57 (2015) 22533-22542.

[195] N. Nagar, V. Devra, Oxidative degradation of Orange G by peroxomonosulfate in presence of biosynthesized copper nanoparticles—A kinetic study, Environmental Technology & Innovation, 10 (2018) 281-289.

[196] S.P. Sun, C.J. Li, J.H. Sun, S.H. Shi, M.H. Fan, Q. Zhou, Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study, Journal of hazardous materials, 161 (2009) 1052-1057.

[197] J.-B. Tarkwa, N. Oturan, E. Acayanka, S. Laminsi, M.A. Oturan, Photo-Fenton oxidation of Orange G azo dye: process optimization and mineralization mechanism, Environmental Chemistry Letters, 17 (2019) 473-479.

[198] J.-B. Tarkwa, E. Acayanka, B. Jiang, N. Oturan, G.Y. Kamgang, S. Laminsi, M.A. Oturan, Highly efficient degradation of azo dye Orange G using laterite soil as catalyst under irradiation of non-thermal plasma, Applied Catalysis B: Environmental, 246 (2019) 211-220.

[199] M.A. Meetani, M.A. Rauf, S. Hisaindee, A. Khaleel, A. AlZamly, A. Ahmad, Mechanistic studies of photoinduced degradation of Orange G using LC/MS, RSC Advances, 1 (2011) 490-497.

[200] M. Cai, M. Jin, L.K. Weavers, Analysis of sonolytic degradation products of azo dye Orange G using liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry, Ultrasonics sonochemistry, 18 (2011) 1068-1076.

CHAPITRE II

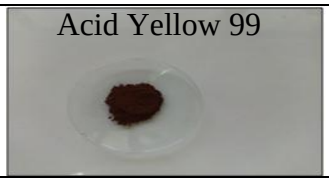
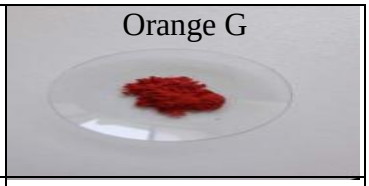
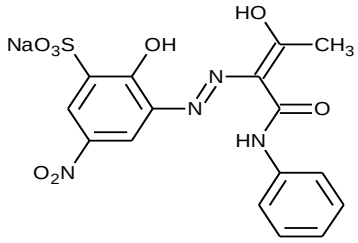
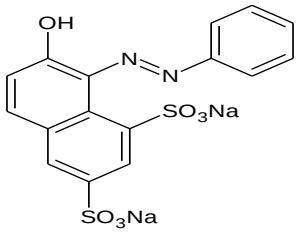
Matériel et Méthodes

I. PRODUITS CHIMIQUES

I.1 Polluants modèles étudiés

Les colorants azoïques, Acid Yellow 99 (AY99) et Orange G (OG) ont été procurés auprès de Sigma Aldrich et Ral diagnostics respectivement. Les deux colorants ont été utilisés sans purification préalable. Leurs caractéristiques sont présentées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II. 1*.Caractéristiques physico-chimiques de l'AY99 et de l'OG.*

Colorant	Acid Yellow 99 	Orange G 
Structure		
Formule chimique	$C_{16}H_{13}N_4NaO_8S$	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$
Masse moléculaire (g/mole)	444,33	452,37
Numéro CAS	10343-58-5	1936-15-8
Solubilité dans l'eau à 25°C	50 g/L	80 g/L
λ_{max}	446	478

I.2 Autres réactifs utilisés

Les produits suivants ont été utilisés sans purification préalable, soit pour ajuster le pH, soit comme additifs :

- Acide periodique — H_5IO_6, pureté 99% — Panreac
- Acide sulfurique — H_2SO_4, pureté 96% — Cheminova
- Bicarbonate de sodium — $NaHCO_3$, pureté 99% — Prolabo
- Bromure de potassium — KBr, pureté 99,5% — Sigma-Aldrich
- Carbonate de sodium — Na_2CO_3, pureté 99−100% — Sigma-Aldrich
- Chlorure de fer — $FeCl_3$, $6H_2O$, pureté ≥ 98% — Sigma-Aldrich
- Chlorure de sodium — NaCl, pureté 99,5% — Panreac
- Éthanol — C_2H_5OH, pureté 96% — Riedel-de Haen
- Hydroxyde de sodium — NaOH, pureté ≥ 97% — Biochem Chemopharma

Isopropanol	C_3H_7OH, pureté 100%	Prolabo
Méthanol	CH_3OH, pureté 98%	Acros
Oxyde de chrome	CrO_3, pureté 99,99%	Sigma-Aldrich
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2, 30% V/V	Biochem Chermopharma
Persulfate de potassium	$K_2S_2O_8$, pureté 99%	Pamracic
Sulfate de sodium	Na_2SO_4, pureté 99%	Biochem Chermopharma
Tétrachlorure de carbone	CCl_4, pureté 99%	Sigma-Aldrich
Tert−butanol	C_4H_9OH, pureté ≥ 99%	Sigma-Aldrich

Les solvants ainsi que les réactifs solides sont stockés à température ambiante et à l'abri de la lumière.

I.3 Semi-conducteurs (nanoparticules)

Les semi−conducteurs utilisés dans cette étude sont les suivants :

- TiO_2 P25 fourni par la société Degussa, se présente sous forme de poudre blanche, il est constitué de deux formes cristallines : l'anatase (80%), et le rutile (20%). Le PZC (point de charge zéro) de TiO_2 P25 est de 5,6 vérifié par un *ZETASIZER* 1000 (Malvern Instruments, Malvern, UK) (**Figure II.1**) [1]. La taille moyenne des grains est de 25−35 nm. Sa surface spécifique (BET) est de 55 m^2/g [1]. La **Figure II.2** montre un cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un échantillon de poudre de TiO_2 Degussa P25. Dans ce travail TiO_2 P25 a été utilisé en suspension ou immobilisé sur un support inerte.

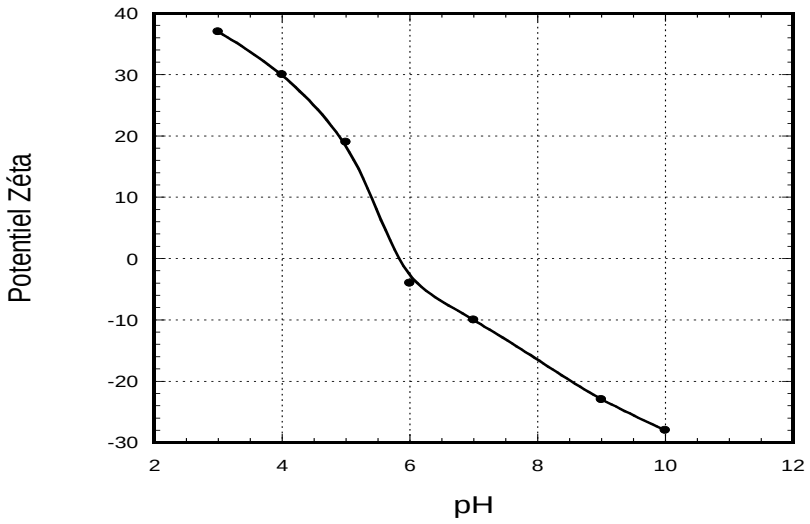


***Figure II. 1**. Le potentiel Zeta du TiO_2 Degussa P25.*

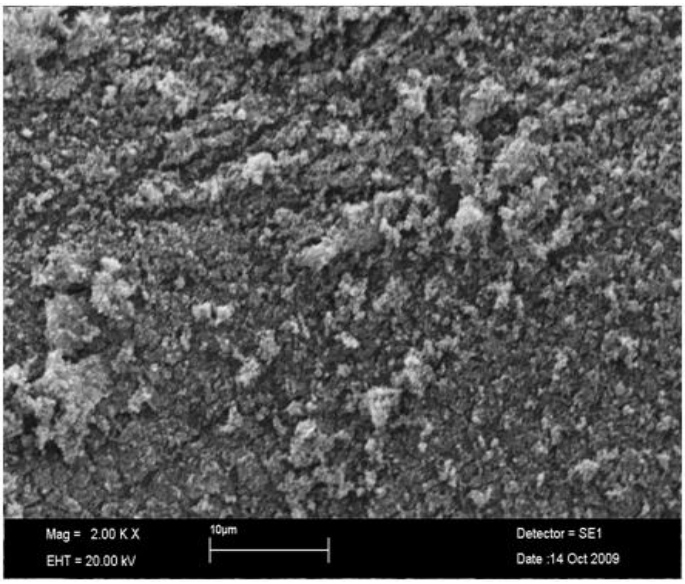


***Figure II. 2**. Photograhie MEB des nanoparticules de TiO_2 P25.*

- TiO_2 Aldrich, Sable, SiO_2, TiO_2 Hombikat UV 100, TiO_2 PC500, ZnO.

II. EAUX UTILISÉES

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée de conductivité 1,5-2,5µS/cm. Certaines eaux environnementales ont été utilisées comme matrice aqueuse dans d'autres séries expérimentales (**Tableau II.2**).

***Tableau II. 2**. Caractéristiques des matrices d'eau utilisées dans cette étude.*

Matrice eau		**pH**	**HCO_3^- (mg/L)**	**CO_3^{2-} (mg/L)**	**Br^- (mg/L)**	**Cl^- (mg/L)**	**SO_4^{2-} (mg/L)**
Eau déminéralisée		6,7	/	/	/	/	/
Eau de robinet		6,2	341,6	/	0,86	/	/
Eau minérale	Ifri	7,2	265	/	0	37	35
	Lalla khedidja	7,2	172	/	0	11	7
Eau de source brute		6,5	/	/	/	/	/
Eau de source commerciale (Djurdjura)		7,6	357	/	/	97	56
Eau Zemzem		7,1	285	/	/	147,50	610,53
Eau de la mer Méditerranée (Algérie)		6,8	140	/	65	20000	2650
Eau de la mer Morte (Jordanie)		5,3	240	/	/	208000	540

III. DISPOSITIF D'IRRADIATION

III.1 Réacteur

Les expériences photochimiques ont été menées dans un réacteur cylindrique à double enveloppe de diamètre intérieur de 65 mm, de diamètre extérieur de 100 mm, et d'une capacité volumique de 500 ml, au centre duquel est immergée en position axiale (2/3 de la hauteur de la solution), une lampe UV. Ce réacteur photochimique est considéré comme parfaitement agité. L'homogénéité du milieu réactionnel est assurée par une agitation magnétique à raison de 350 tr/min. Les échantillons sont prélevés du récipient via un capillaire prévu à cet effet. La température à l'intérieur du réacteur est régulée à 20 ± 2°C en faisant circuler un liquide de refroidissement dans la double enveloppe. Ce réacteur est utilisé pour les expériences photochimiques en phase homogène et/ou hétérogène utilisant le TiO_2 en suspension ou immobilisé sur un support lequel est suspendu dans le réacteur à l'aide d'un fil inerte. Le dispositif expérimental utilisé est illustré par la **Figure II.3**.

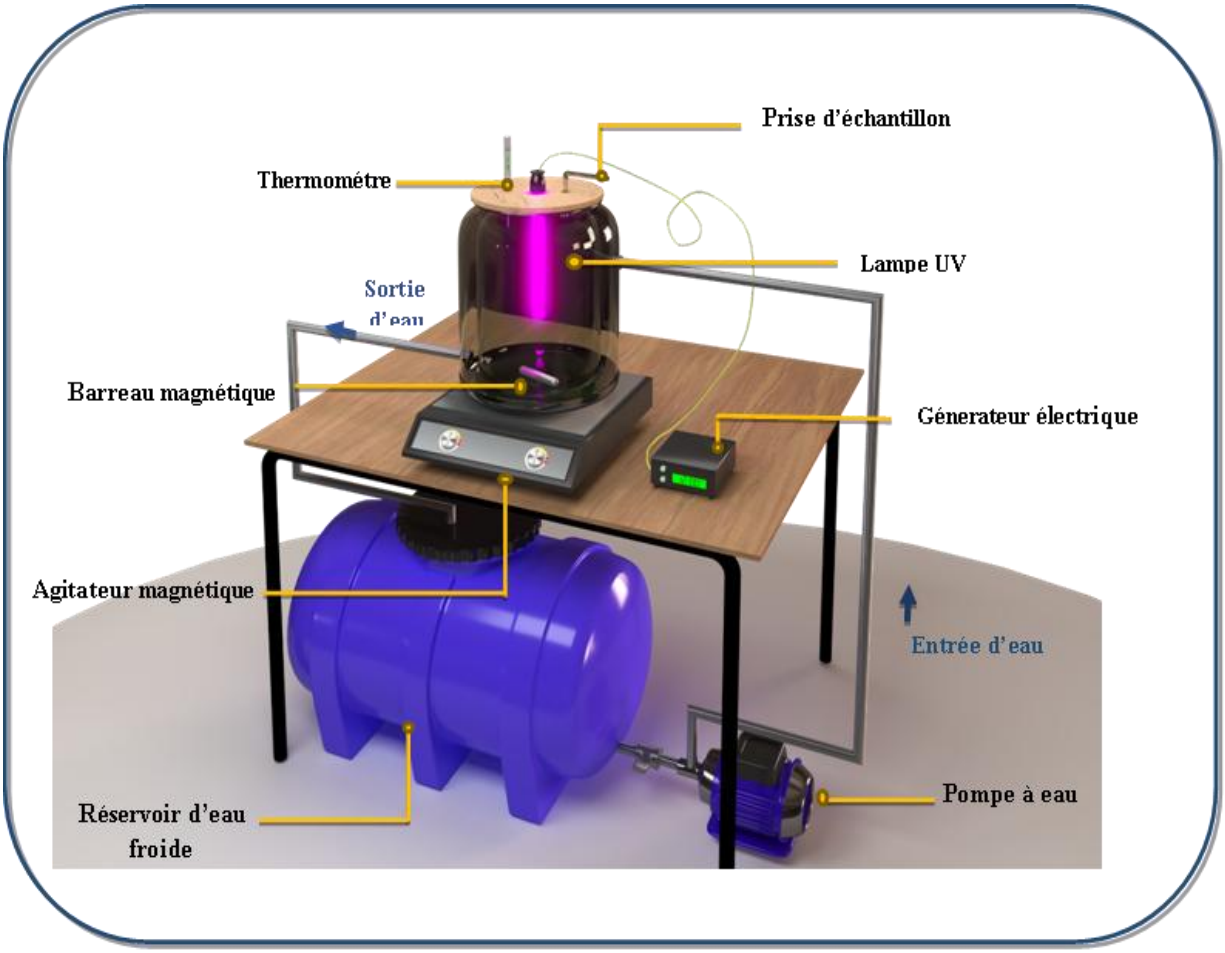


***Figure II. 3**. Dispositif expérimental.*

III.2 Source d'irradiation

L'émission du rayonnement ultraviolet est assurée par une lampe UV crayon à vapeur de mercure basse pression provenant de chez UVP nommée Lampe 1 émettant à 254 nm, longueur = 117 mm, diamètre = 6,5 mm, intensité = 4750 µW/cm². La lampe présente également une longueur d'onde à 184,9 nm (**Figure II.4**).

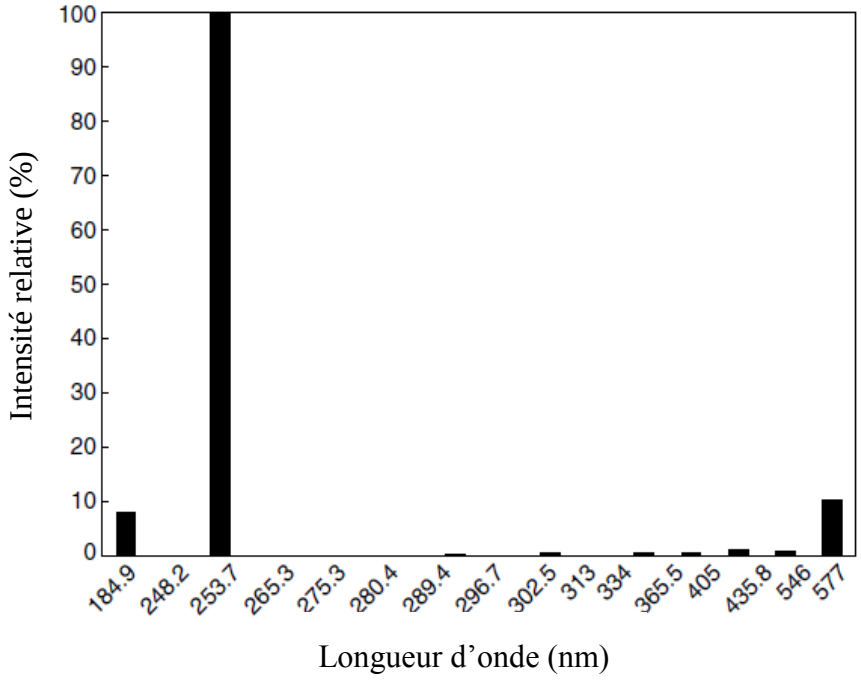


Figure II. 4*. Distribution spectrale de la lumière émise par une lampe à vapeur de mercure basse pression* [2].

La lampe est contenue dans un tube en quartz Suprasil (**Figure II.5**). Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

Figure II. 5*. Lampe 1 dans son manchon quartz Suprasil.*

Afin d'étudier l'effet de l'intensité lumineuse et/ou la longueur d'onde sur le processus de dégradation, deux autres lampes UV crayon à vapeur de mercure provenant de chez UVP

ont été utilisées dans cette étude: une lampe nommée Lampe 2 émettant à 254 nm, de longueur égale à 295 mm, de diamètre égal à 9,5 mm et possédant une intensité lumineuse égale à 5400 µW/cm² ; une lampe nommée Lampe 3, longueur = 120 mm, diamètre = 9,5 mm, intensité = 1280 µW/cm² et émettant à 365 nm.

IV. MÉTHODES ANALYTIQUES

IV.1 Mesure du pH

Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH−mètre de type WTW pH-197 (**Figure II.6**). Pour un milieu acide ou basique, le pH a été ajusté à différentes valeurs, en utilisant l'acide sulfurique ou l'hydroxyde de sodium. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions étalons commerciales de pH : 4,01 ; 7,00 et 10,01.

Figure II. 6*. pH-mètre utilisé.*

IV.2 Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV−visible des réactifs, ainsi que le suivi de la cinétique des réactions ont été déterminés par spectrophotométrie UV-visible, une méthode analytique quantitative basée sur la mesure de l'absorbance d'un milieu à une longueur d'onde bien déterminée. Les variations de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde donnent un spectre d'absorption de balayage. Le principe de la spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'interaction entre le rayonnement et la matière ; la lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A est

fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'extinction molaire ε et de la longueur du trajet optique l :

$$A = Log\frac{I_0}{I} = \varepsilon lC \qquad \text{(II. 1)}$$

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde donnée (adimensionnelle).

I_0 : Intensité lumineuse incidente

I : Intensité lumineuse transmise

ε : Coefficient d'extinction molaire ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)

l : Longueur du trajet optique, correspond à la largeur de la cuve utilisée (cm).

C : Concentration de la substance absorbante ($molL^{-1}$).

Dans cette étude, les mesures spectrophotométriques ont été réalisés avec un appareil " Agilent Cary 60" piloté par un ordinateur avec logiciel « Cary WinUV », qui permet de réaliser un balayage allant de 200 nm (UV) à 800 nm (visible). Les cuves recevant l'échantillon à analyser ou le blanc (référence) sont en quartz et possèdent un trajet optique de 1 cm.

Figure II. 7*. Spectrophotomètre utilisé.*

Le spectre expérimental UV−visible de la solution de l'Acid Yellow 99 à pH libre (6,3), montre une bande intense située à 449 nm (λ_{max}), et une bande à 310 nm (**Figure II.8**).

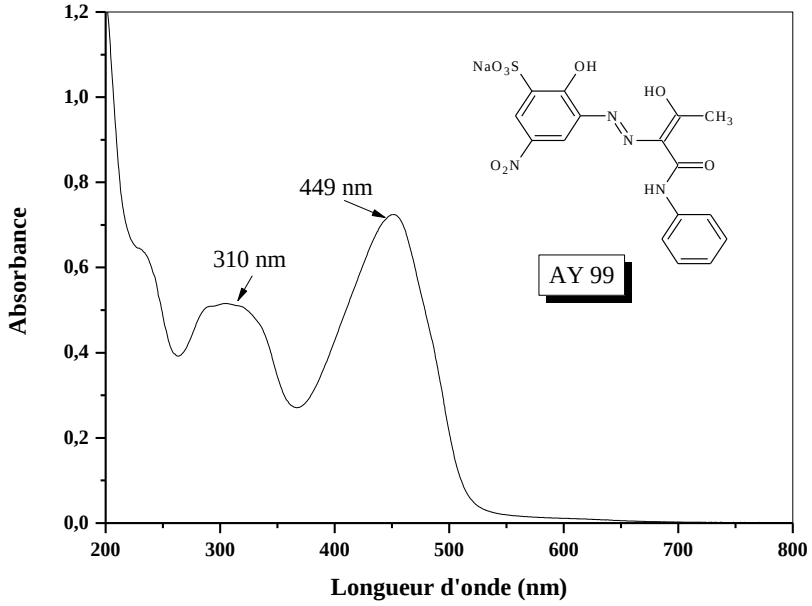


Figure II. 8*. Spectre d'absorption de l'AY99 (pH libre).*

Pour la solution de l'Orange G (pH libre 6,5), le spectre expérimental UV/Visible présente une bande majeure dans la région du visible avec une absorption maximale à 478 nm (λ_{max}), et une bande localisée à 330 nm (**Figure II.9**).

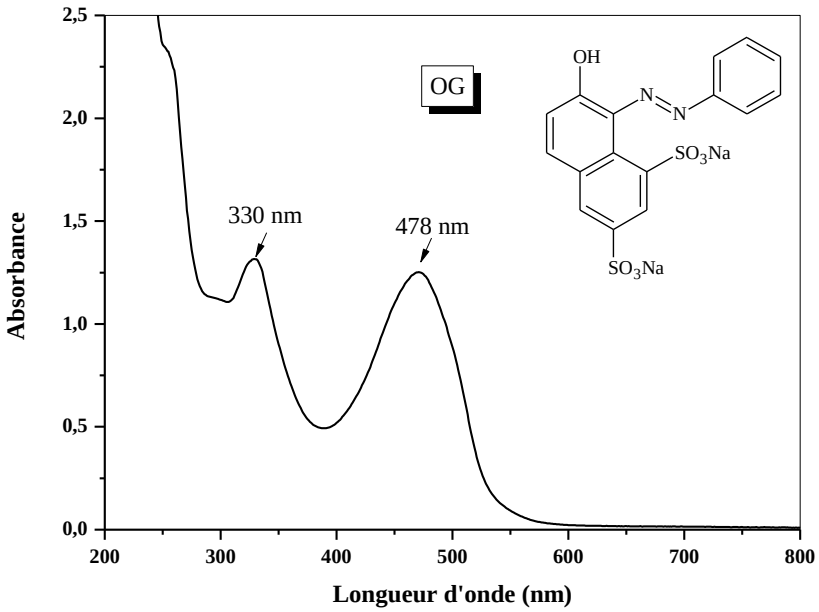


Figure II. 9*. Spectre d'absorption de l'OG (pH libre).*

Un balayage entre 200 et 800 nm a également été effectué pour quelques réactifs tels que : $NaHCO_3$, Na_2CO_3, KBr, H_2O_2, $K_2S_2O_8$ et H_5IO_6, dont les spectres d'absorption sont

présentés en **Annexe 1**. Les courbes d'étalonnages des deux colorants sont représentées en **Annexe 2**.

IV.3 Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La Demande Chimique en Oxygène ou DCO est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'évaluation de la pollution globale d'une eau résiduaire ou naturelle. Dans cette étude la DCO a été mesurée selon la méthode décrite par Thomas et Mazas **[3]**, utilisant une solution de dichromate de potassium comme oxydant en milieu fortement acide, en présence de sulfate d'argent comme catalyseur et de sulfate de mercure comme complexant des ions chlorures.
On introduit dans un tube, 3 ml de la solution acide (6,6 g de sulfate d'argent dans 1 L d'acide sulfurique concentré), 0,1 g de sulfate de mercure, 2 ml d'échantillon (ou d'eau distillée pour le blanc) et 1 ml de dichromate de potassium. Après fermeture hermétique et homogénéisation, le tube est placé dans un thermoréacteur modèle WTW CR 2010 pendant 2h à 148°C. Le dichromate oxyde la matière organique avec formation d'ions chromate selon l'équation décrite ci-dessous :

$$Matière\ organique\ (MO) + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow (MO^{6+}, 3O^{2-}) + 4H_2O + 2Cr^{3+} \qquad \text{(II. 2)}$$

La valeur de la DCO est déduite de la quantité de dichromate consommée par la matière organique. Le dosage final de l'oxydant résiduel se fait par mesure de l'absorbance du mélange réactionnel après refroidissement à 440 nm.

V. PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

V.1 Préparation des solutions aqueuses des colorants

Les solutions mères des deux colorants ont été préparées par dissolution d'une quantité de poudre en milieu aqueux (eau distillée). Les solutions filles ont été préparées par dilution successives des solutions mères jusqu'aux concentrations désirées.

Pour étudier l'influence de la nature de l'eau utilisée sur le processus de dégradation des molécules organiques modèles par photolyse et/ou par photocatalyse, les solutions ont été préparées par dissolution directe de la poudre du colorant dans les différentes matrices d'eau utilisées à cet effet.

V.2 Immobilisation du TiO_2

Pour la partie des expérimentations utilisant du TiO_2 immobilisé, le choix de la méthode de fixation du catalyseur sur un support inerte, s'est porté sur la méthode PMTP

(Previously Made Titania Powder) qui consiste à mettre en contact un support avec une suspension de TiO_2 (poudre+solvant) [4]. Pour ce faire, plusieurs étapes ont été suivies :

Tout d'abord des lames en verre de haute qualité, de dimensions (25,4 mm x76,2 mm) et d'épaisseur (1-1,2 mm) choisies comme support inerte, sont prénettoyées dans un bain à ultrasons d'une fréquence de 50 kHz, pendant 30 minutes avec une solution d'éthanol dilué, puis séchées à 100°C dans une étuve.

Une suspension de TiO_2 est préparée à la concentration de 4 g/L dans un mélange éthanol/eau (70/30% V/V), puis plongée dans une cuve à ultrasons pendant 30 minutes afin d'améliorer la dispersion du TiO_2 dans le solvant et éviter ainsi la formation d'agrégats.

Pour étaler la suspension sur les lames en verre, un système inspiré de la technique du spin-coating [5] a été élaboré par notre équipe de recherche (TSA-POA E1061503). Ce système permet grâce à une rotation constante, une répartition homogène de la suspension sur toute la surface du verre (**Figure II.10**). Les lames sont ensuite séchées à 100°C pendant 1 heure, puis calcinées à 500°C pendant 3 heures. Cette dernière étape est suivie par un rinçage à l'eau distillée pour éliminer les particules de TiO_2 qui n'ont pas adhéré à la surface du verre. Le support ainsi obtenu, subit d'autres cycles successifs de dépôt (**Figure II.11**).

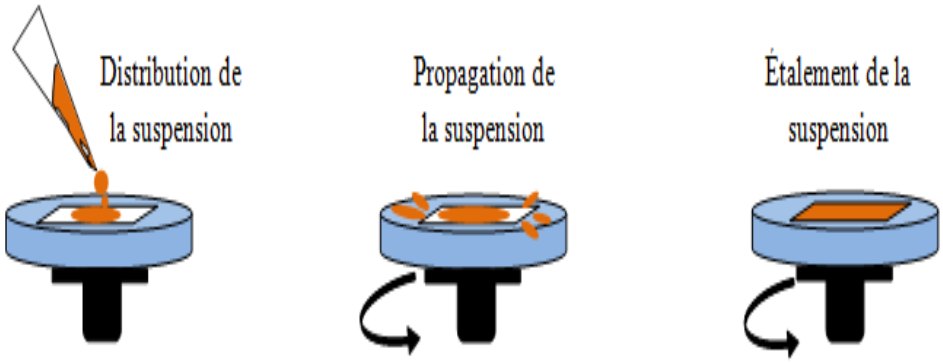


Figure II. 10*. Étalement de la suspension par la méthode spin-coating modifiée.*

Le film photocatalytique formé à partir de 2 couches a présenté un aspect visuel régulier, ceci suppose que le dépôt couvre assez uniformément toute la surface du support (**Annexe 3**).

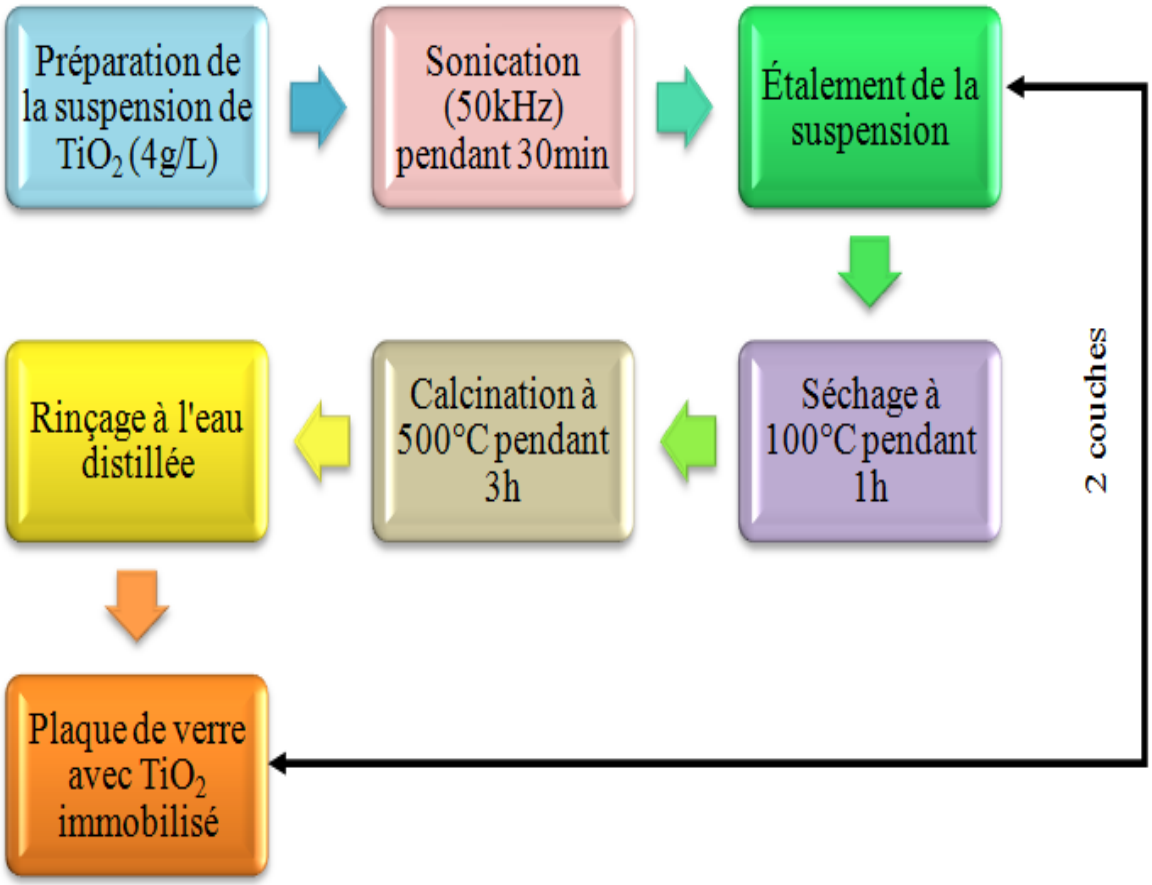


***Figure II. 11**. Étapes de fixation du TiO_2 Degussa P25 sur une lame en verre.*

V.3 Processus photolytique et photocatalytique

Toutes les expériences photolytiques (phase homogène) et photocatalytiques (phase hétérogène) ont été effectuées dans le réacteur sus-cité, avec un volume initial de la solution de 400 ml, à température ambiante, à pH libre et sans aucune alimentation en air ou oxygène. Dans ces conditions, l'oxygène dissous est transféré à partir de l'air de la surface du réacteur. Les concentrations appropriées des additifs utilisés dans cette étude (oxydants, sels, inhibiteurs spécifiques) ont été ajoutés dans la solution au début de chaque expérience. Afin d'étudier l'effet du pH, la valeur de ce dernier a été ajustée par addition d'une solution de NaOH ou de H_2SO_4.

Dans le système photocatalytique, le catalyseur a été introduit dans le réacteur directement sous forme de poudre (suspension) ou fixé sur un support (chicane). Le premier échantillon est prélevé à la fin de la période d'adsorption à l'obscurité (équilibre de transfert),

afin de déterminer la concentration réelle du substrat en solution. Cette valeur est considérée comme la concentration à l'instant t = 0 où débute la cinétique d'oxydation de la matière organique.

Une fois la lampe allumée, le chronomètre est déclenché. La variation de la concentration du colorant en solution est alors suivie en effectuant des prélèvements à l'aide d'un système de prélèvement spécial, à intervalle de temps régulier. La durée totale de la dégradation dépend du colorant utilisé et des réactifs ajoutés. Les échantillons prélevés sont ensuite soumis à une lecture spectrophotométrique à la longueur d'onde correspondant à la molécule organique modèle initiale étudiée. Dans le cas d'expérience avec un catalyseur en suspension, les échantillons sont d'abord soumis à une séparation par centrifugation à 3000 tr/min, puis filtrés avant d'être soumis à une lecture spectrophotométrique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] F. Ahmedchekkat, M.S. Medjram, M. Chiha, A. Mahmoud Ali Al-bsoul, Sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B using a novel reactor geometry: Effect of operating conditions, Chemical Engineering Journal, 178 (2011) 244-251.

[2] M.I. Stefan, UV photolysis: Background, in: S. Parsons (Ed.) Advanced Oxidation Processes For Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, 2004, pp. 7-48.

[3] O. Thomas, N. Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués, Analusis, 14 (1986) 300-302.

[4] R.L. Pozzo, M.A. Baltanás, A.E. Cassano, Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art, Catalysis Today, 39 (1997) 219-231.

[5] M. Ismail, Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2011.

CHAPITRE III

Dégradation de l'Acid Yellow 99 par les irradiations ultraviolettes : Effet des additifs

INTRODUCTION

Les procédés d'oxydation avancés (POAs) et plus particulièrement les procédés d'oxydation photochimiques utilisant les irradiations ultraviolettes seules ou combinées (i.e. UV seul, UV/H_2O_2, UV/O_3, UV/$S_2O_8^{2-}$, UV/TiO_2), sont fréquemment utilisés comme méthodes efficaces pour l'élimination des polluants organiques dans les eaux usées. Ces techniques sont basées sur la génération *in situ* d'espèces radicalaires oxydantes, principalement les radicaux hydroxyles ($HO^{\bullet}$), qui sont connus pour être très réactifs et surtout non sélectifs. Cependant, un inconvénient résultant d'une telle particularité est que le radical hydroxyle peut également réagir avec des composés non cibles en solution que l'on appelle des "piégeurs de radicaux". L'efficacité des POAs dépend donc de la production et de l'utilisation des espèces radicalaires, et avec quelle efficacité ces dernières attaquent le polluant cible.

L'objectif de cette partie de travail est d'étudier les performances de dégradation de l'Acid Yellow 99 (AY99) par photolyse utilisant les irradiations ultraviolettes à 254 nm (UV-C) en tant que procédé d'oxydation avancé modèle, dans un photoréacteur Batch à l'échelle du laboratoire.

Un certain nombre d'essais a été réalisé en présence de sels inorganiques. Certains sels testés sont des auxiliaires de teinture ou sont naturellement présents dans l'eau (exemple : les ions carbonates, bicarbonates et/ou bromures). Comme ces ions inorganiques sont connus pour réagir avec les radicaux hydroxyles, leur coexistence avec le polluant cible devrait affecter l'efficacité du traitement. Aussi, d'un point de vue pratique, il est important d'examiner le traitement photochimique dans différentes matrices aqueuses.

Pour renforcer l'efficacité de la photolyse, d'autres composés appelés "précurseurs" ont été ajoutés au processus photolytique tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$), l'acide periodique (H_5IO_6), le tétrachlorure de carbone (CCl_4) et/ou le chlorure de fer ($FeCl_3$). Ces composés sont capables grâce à une activation orientée de générer des espèces radicalaires outre que les radicaux hydroxyles.

Enfin, le choix de l'AY99 comme polluant modèle est qu'il est représentatif des colorants azoïques, et à notre connaissance n'a pas fait l'objet de plusieurs travaux, hormis ceux mentionnés dans le **Chapitre I**.

I. DÉGRADATION DE L'ACID YELLOW 99 PAR LE PROCÉDÉ UV SEUL

Dans le processus d'oxydation avancé, où l'irradiation ultraviolette est impliquée, la dégradation du composé organique peut avoir lieu par photolyse directe ou indirecte (induite par les radicaux hydroxyles), ou les deux à la fois [1]. Théoriquement, il a été démontré que l'irradiation à 254 nm provoque la dégradation du contaminant qui absorbe les photons (en fonction de leur coefficient d'extinction molaire) et se dégrade comme indiqué dans les réactions suivantes [2, 3]:

$$Contaminant \xrightarrow{h\nu} Contaminant^* \quad \text{(III. 1)}$$

$$Contaminant^* + O_2 \longrightarrow Contaminant^{+\bullet} + O_2^{\bullet-} \quad \text{(III. 2)}$$

$$Contaminant^{+\bullet} \longrightarrow Produits \quad \text{(III. 3)}$$

De plus, lorsque la source lumineuse émet à une longueur d'onde inférieure à 190 nm, la dégradation se produit via les radicaux hydroxyles ($HO^{\bullet}$) issus de la photolyse de l'eau, selon les réactions suivantes [3]:

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} HO^{\bullet} + {}^{\bullet}H \quad \text{(III. 4)}$$

$$HO^{\bullet} + Contaminant \longrightarrow Produits \quad \text{(III. 5)}$$

Parmi les études faisant références à la dégradation des colorants par photolyse UV, on peut citer celle de **Sun *et al.*** [4] qui ont utilisé les irradiations UV à 253,7 nm comme source de photons pour dégrader l'Acid Orange 7 avant d'effectuer un traitement biologique. La photodégradation des eaux usées simulées au Bleu de Méthylène (MB) a été étudiée par **Collin *et al.*** [5], en utilisant trois types de lampes UV émettant des UV-A, UV-B, UV-C et une lampe émettant un rayonnement solaire ; près de 80% du MB ont été dégradés après 1 h de traitement en utilisant l'irradiation UV-C, tandis que l'efficacité de dégradation après 5 h n'était que de 12,07%, 38,24% et 29,56%, en utilisant les irradiations UV-A, UV-B et l'irradiation solaire respectivement. Quant à **Tafer** et **Boulkamh** [6], ils sont arrivés à éliminer 72% du Erichrome Black T après 360 min de traitement, en utilisant 3 lampes UV émettant à 254 nm. D'après **Kusic *et al.*** [7], les irradiations ultraviolettes peuvent initier le clivage de la partie chromophore de la molécule du colorant entraînant ainsi une décoloration de la solution.

Dans ce travail, la dégradation de l'Acid Yellow 99 (AY99) par les UV à 254 nm a été menée pour une concentration initiale de 100 mg/L et à pH libre.

D'après la **Figure III.1**, la photodégradation de l'AY99 semble lente. En effet, le résultat montre un pourcentage de dégradation relativement faible où 36,63% d'AY99 ont été éliminés après 75 min de temps de traitement. Ce résultat montre que les irradiations ultraviolettes utilisées seules sont insuffisantes pour une élimination totale de l'AY99 d'une solution aqueuse. D'après **Ince *et al*. [8]**, la liaison chimique des composés azoïques (–N=N–) peut être directement photolysée par irradiation UV, mais c'est un processus considéré comme lent qui nécessite la présence d'autres oxydants qui sont capables par des réactions d'initiation, de propagation et de terminaison, d'améliorer le processus de dégradation.

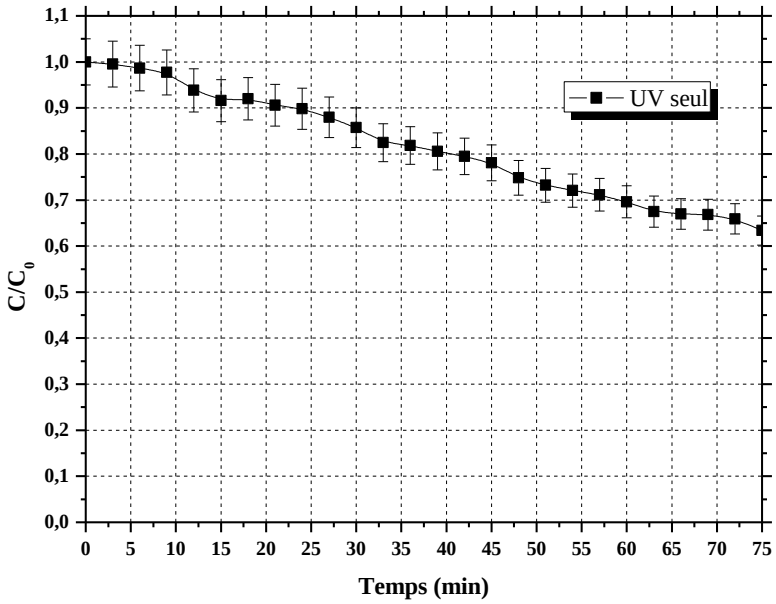


***Figure III. 1**. Dégradation de l'AY99 par UV seul ([AY99]$_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; $\lambda_{Lampe\ 1}$ = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

Les mécanismes pouvant contribuer à la dégradation de l'AY99 par UV-C sont : **(i)** l'absorption des rayonnements UV par la molécule du colorant (**Réaction III.6**) et **(ii)** la réaction indirecte de la molécule avec les radicaux hydroxyles (**Réaction III.7**).

$$AY99 \xrightarrow{h\nu} Produits \qquad \text{(III. 6)}$$

$$AY99 + HO^{\bullet} \rightarrow Produits \qquad \mathbf{k = 10^6 – 10^9\ M^{-1}s^{-1}}\ [9] \qquad \text{(III. 7)}$$

Pour la photodégradation de l'AY99, **Zimina *et al.*[10]** ont utilisé une lampe excimer émettant à 172 nm, ils ont conclut que la décoloration de la solution dépendait de l'interaction entre les molécules du colorant et les radicaux hydroxyles issus de la photolyse de l'eau.

I.1 Contribution des radicaux hydroxyles dans la photodégradation de l'AY99

Si les radicaux hydroxyles étaient impliqués dans le processus de photodégradation, il serait facile d'identifier cette voie par des réactions de "piégeage" qui supprimeraient le rôle des radicaux hydroxyles dans le processus de dégradation. Le principe est basé sur la différence de réactivité entre l'espèce réactive potentielle et le piégeur utilisé **[11]**. Dans ce travail, le choix s'est porté sur deux molécules alcool connues pour leur rôle à piéger par affinité les radicaux hydroxyles à savoir le tert-butanol et le méthanol. Ces alcools possèdent une solubilité élevée dans l'eau qui permettrait de les utiliser à des concentrations suffisamment élevées pour réduire au maximum la réactivité des espèces radicalaires produites **[11]**.

I.1.1 Influence de l'ajout du tert-butanol

La dégradation de l'AY99 à 100 mg/L a été suivie en fonction du temps d'irradiation UV pour différentes concentrations en tert-butanol ajoutées et à pH libre (**Figure III.2**).

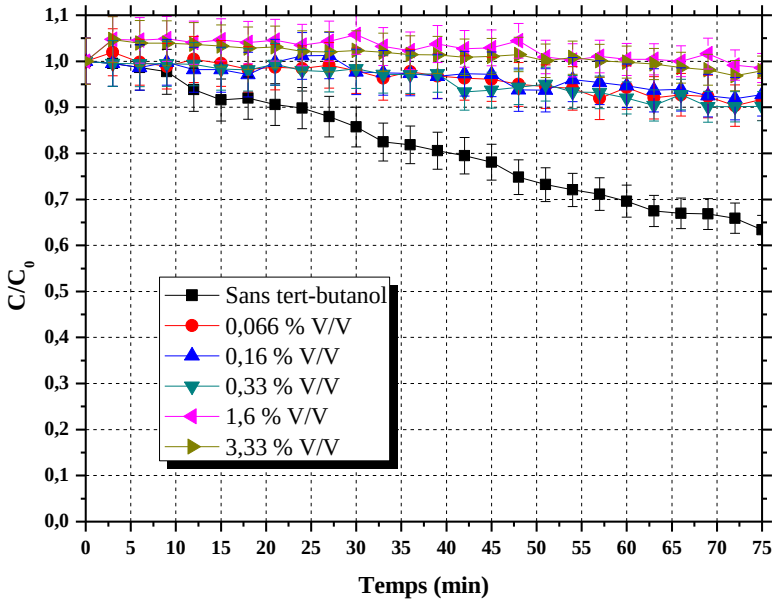


***Figure III. 2**. Effet de l'ajout du tert-butanol sur la dégradation de l'AY99 par le procédé UV seul ([AY99]$_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; $\lambda_{Lampe\ 1}$= 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

Un effet d'inhibition du processus de dégradation du substrat modèle a été enregistré. Cette inhibition est presque complète et peut s'expliquer par la réaction de piégeage des radicaux hydroxyles par les molécules du tert-butanol (**Réaction III.8**). Ce résultat fournit avec précision la part d'implication des entités radicalaires produites à savoir les radicaux hydroxyles dans le processus de photodégradation de l'AY99 par les irradiations UV_{254nm}.

$(CH_3)_3C{-}OH + HO^{\bullet} \rightarrow HO(CH_3)_2CH_2^{\bullet} + H_2O$ **k= 6 x10^8 M^{-1}s^{-1} [9]** (III. 8)

I.1.2 Influence de l'ajout du méthanol

Une autre série d'expériences a été menée cette fois-ci avec différentes concentrations en méthanol (**Figure III.3**). Le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration du méthanol. Ce résultat attendu est dû au piégeage des radicaux hydroxyles par le méthanol (**Réaction III.9**), et confirme encore une fois la contribution majeure des radicaux hydroxyles dans le processus de dégradation de l'AY99 par les irradiations ultraviolettes.

$CH_3{-}OH + HO^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CH_2OH + H_2O$ **k = 9,7x10^8 M^{-1}s^{-1} [9, 12]** (III. 9)

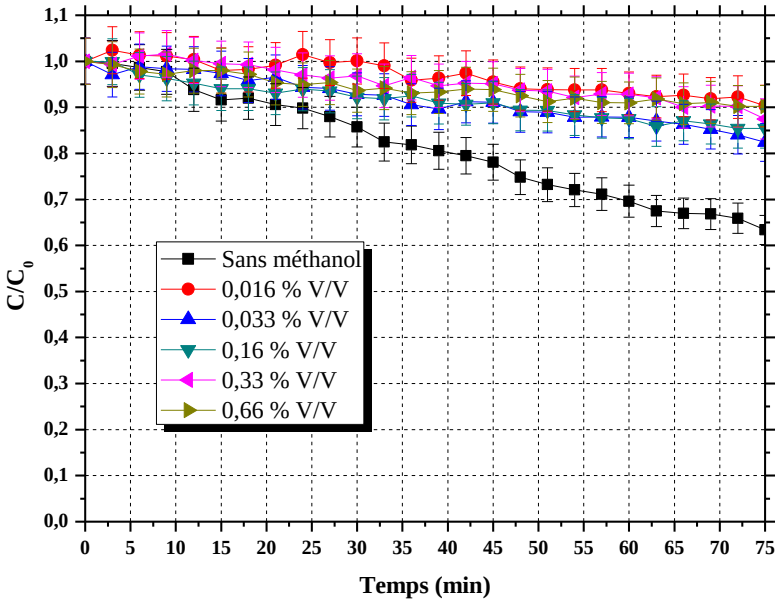


***Figure III. 3**. Effet de l'ajout du méthanol sur la dégradation de l'AY99 par le procédé UV seul ([AY99]$_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; $\lambda_{Lampe\ 1}$= 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

Ces résultats confirmant l'implication des radicaux $HO^{\bullet}$ dans le processus de dégradation utilisant les irradiations ultraviolettes seules, permettront dans la suite du travail d'étudier l'influence de la présence d'espèces inorganiques pouvant réagir avec les radicaux $HO^{\bullet}$ et donner lieu à de nouveaux types de radicaux plus sélectifs.

I.2 Effet de l'ajout des ions bromures

Les ions bromures sont présents dans les eaux naturelles à des concentrations comprises entre 3 et 67 mg/L [13]. Avec la croissance rapide des activités industrielles, des quantités importantes de bromure sont susceptibles de se retrouver dans l'environnement [14]. L'effet des ions bromures sur la photodégradation de l'AY99 a été étudié pour des concentrations en KBr allant de 3 à 1000 mg/L.

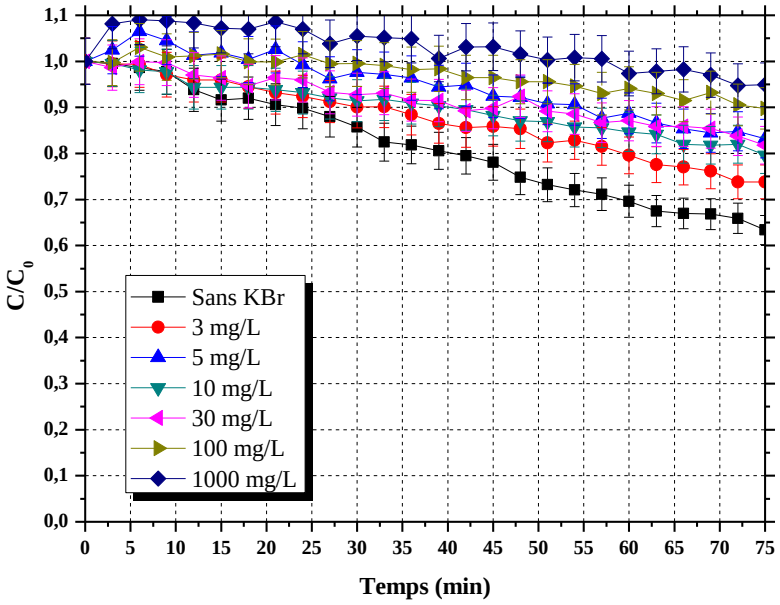


***Figure III. 4**. Effet de l'ajout des ions bromures sur la dégradation de l'AY99 par le procédé UV seul ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

D'après la **Figure III.4** On observe une diminution de l'efficacité de dégradation par ajout des ions bromures. Le taux d'élimination de l'AY99 a diminué jusqu'à 5% en présence de 1000 mg/L de KBr. Cette diminution est une conséquence directe du piégeage des radicaux hydroxyles par les ions bromures selon les réactions suivantes [9, 15]:

$$Br^- + HO^{\bullet} \rightarrow Br^{\bullet} + OH^- \qquad \mathbf{k = 1{,}1x10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}} \qquad \text{(III. 10)}$$

$$Br^- + Br^{\bullet} \rightarrow Br_2^{\bullet -} \qquad \mathbf{k = 9x10^{9}\ M^{-1}\ s^{-1}} \qquad \text{(III. 11)}$$

Le radical $Br_2^{\bullet -}$ formé à l'issu de ces réactions est un bon oxydant qui a un potentiel redox E° ($Br_2^{\bullet -}$/2 Br^-) = 1,63V par rapport à ENH, mais inférieur à celui du radical $HO^\bullet$ **[15]**. De plus, le radical $Br_2^{\bullet -}$ est connu comme étant moins réactif que $HO^\bullet$ envers les composés organiques **[16, 17]**.

I.3 Effet de l'ajout des ions bicarbonates et/ou carbonates

En raison de leur présence habituelle dans les eaux naturelles et/ou industrielles **[18, 19]**, l'impact des ions carbonates et/ou bicarbonates sur la photolyse de l'AY99 a été étudié pour un intervalle de concentration allant de 30 à 1000 mg/L (**Figures III.5** et **III.6**).

La présence des ions bicarbonates (HCO_3^-) pour la gamme de concentration testée a fortement inhibé le processus de dégradation de l'AY99. Pour la concentration la plus élevée de l'ordre de 1000 mg/L ajoutée à la solution initiale, l'effet du piégeage a été plus apparent (**Figure III .5**). Les bicarbonates sont connus pour réagir avec les radicaux hydroxyles selon la réaction suivante **[9]** :

$$HCO_3^- + HO^\bullet \rightarrow CO_3^{\bullet -} + H_2O \qquad \mathbf{k = 8{,}5x10^6\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(III. 12)}$$

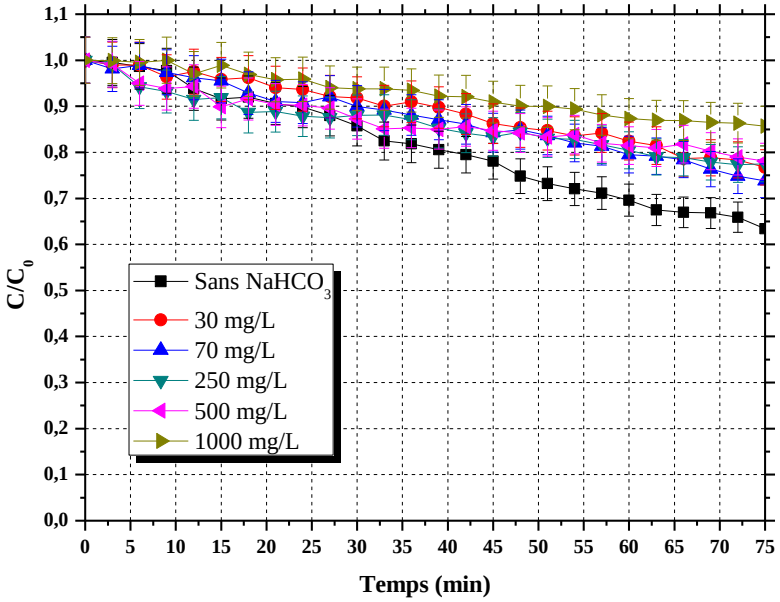


***Figure III. 5**. Effet des ions bicarbonates sur la dégradation de l'AY99 par le procédé UV seul ([AY99]$_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1}= 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

Cet effet de piégeage explique la diminution du taux de dégradation en présence des différentes concentrations en HCO_3^-.

Les ions carbonates réagissent aussi avec les radicaux hydroxyles pour former les radicaux carbonates ($CO_3^{\bullet-}$) **[9]** :

$$CO_3^{2-} + HO^{\bullet} \rightarrow CO_3^{\bullet-} + OH^- \qquad \mathbf{k = 3{,}8x10^8\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(III. 13)}$$

Toutefois, l'addition des ions carbonates n'a pas eu d'effet significatif sur le processus de dégradation de l'AY99 (**Figure III.6**) comme se fut le cas avec les ions bicarbonates, et ce malgré la formation de la même espèce radicalaire à savoir le radical carbonate $CO_3^{\bullet-}$.

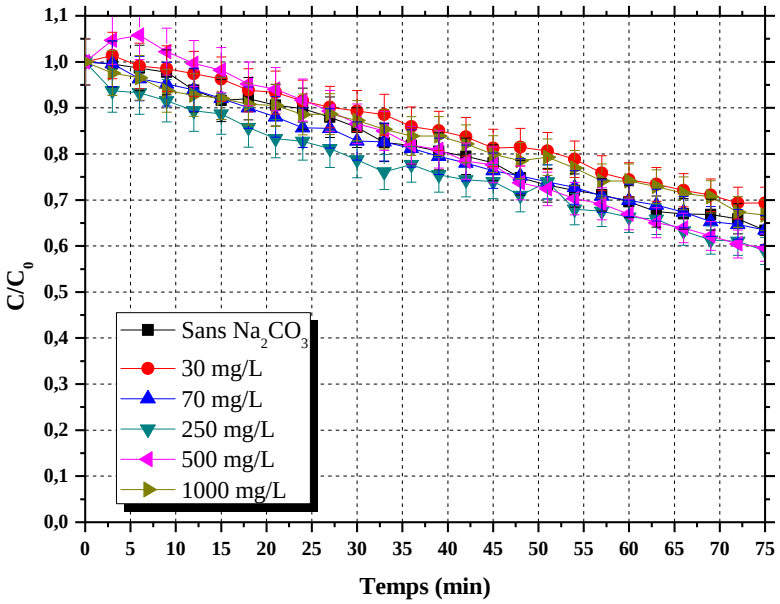


***Figure III. 6**. Effet des ions carbonates sur la dégradation de l'AY99 par le procédé UV seul ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

La différence de réactivité des deux espèces (CO_3^{2-} et HCO_3^-), réside dans la vitesse de réaction avec les radicaux hydroxyles, où elle est 45 fois plus rapide dans le cas des carbonates que dans celui des bicarbonates **[20]**. Comme les radicaux $HO^{\bullet}$ sont consommés plus rapidement en présence des ions carbonates, la quantité totale des radicaux $CO_3^{\bullet-}$ formés est plus importante. Étant plus mobiles et possédant une durée de vie plus longue en solution aqueuse par rapport aux radicaux hydroxyles **[21]**, les radicaux carbonates seront plus disponibles pour réagir avec l'AY99, et c'est ce qui a vraisemblablement contrebalancé (compensé) l'effet inhibiteur causé par la consommation des radicaux hydroxyles. Il a été rapporté par **Chiha *et al.*[17]** que la substitution des radicaux $HO^{\bullet}$ par les radicaux $CO_3^{\bullet-}$ pourrait améliorer la dégradation du substrat, si ces derniers subissaient une plus faible

recombinaison radical-radical que les radicaux hydroxyles. La recombinaison des radicaux $HO^{\bullet}$ est connue comme étant 275 fois plus élevée que celle de la réaction de recombinaison des radicaux carbonates $CO_3^{\bullet -}$ (**Réactions III.14-III.16**) :

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \qquad \mathbf{k= 5{,}5x10^{9}\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(III. 14)}$$

$$CO_3^{\bullet -} + CO_3^{\bullet -} \leftrightarrow C_2O_6^{2-} \rightarrow CO_4^{2-} + CO_2 \qquad \mathbf{k= 2x10^{7}\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(III. 15)}$$

$$CO_3^{\bullet -} + CO_3^{\bullet -} \xrightarrow{H_2O} 2CO_2 + HO_2^{-} + OH^{-} \qquad \mathbf{k= 2x10^{7}\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(III. 16)}$$

I.4 Effet de la matrice d'eau

Pour se rapprocher au mieux des conditions réelles, des expériences de dégradation de l'AY99 ont été réalisées en utilisant différentes matrices aqueuses à savoir : l'eau déminéralisée, l'eau de robinet, l'eau minérale commerciale, l'eau de source brute, l'eau Zemzem, l'eau de la mer Méditerranée et l'eau de la mer Morte. Afin d'obtenir une concentration initiale en substrat équivalente à 100 mg/L, des solutions synthétiques ont été préparées par dissolution directe de la poudre du colorant AY99 en milieu aqueux. Les principales caractéristiques des eaux utilisées sont rapportées dans le **Chapitre II**.

Les résultats illustrés sur la **Figure III.7** montrent que la nature de la matrice eau utilisée a affecté le processus de dégradation photolytique.

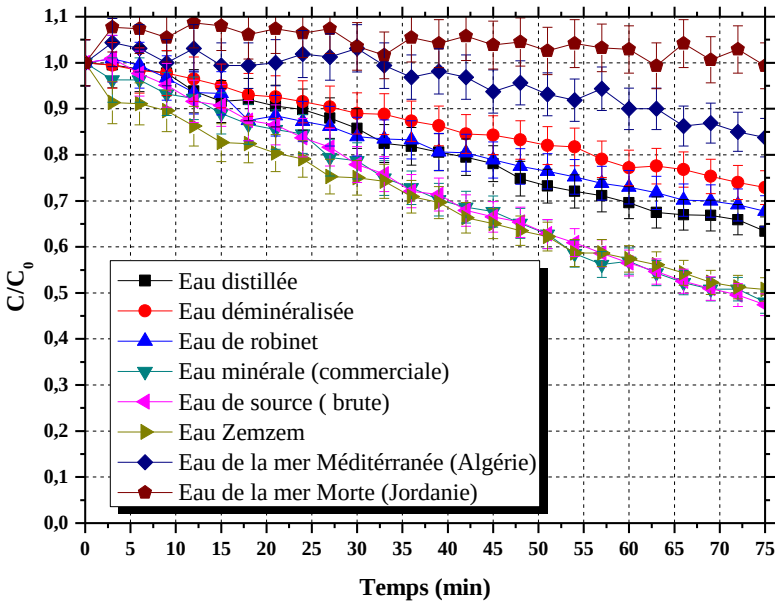


Figure III. 7*. Effet de la matrice eau sur la dégradation de l'AY99 par le procédé UV seul ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

Il est observable que le taux d'élimination de l'AY99 diffère d'une matrice d'eau à une autre. Comme ces eaux possèdent chacune une composition variable voire complexe, il est difficile de donner une interprétation fiable quant aux constituants qui ont inhibé et/ou amorcé le processus de dégradation. Néanmoins, ceci suggère qu'en application à grande échelle, la photodégradation peut être affectée positivement ou négativement par la présence des substances coexistantes dans les milieux aquatiques naturels tels que les ions carbonates, bicarbonates et bromures, mais aussi par les acides humique, les cations et les anions métalliques inorganiques tel que rapporté dans la littérature **[22]**.

II. DÉGRADATION DE L'ACID YELLOW 99 PAR LE PROCÉDÉ UV/H_2O_2

Le procédé UV/Peroxyde d'hydrogène (UV/H_2O_2) est l'un des procédés les plus anciens de la famille des POAs ayant été utilisé pour l'élimination des contaminants **[23]**.

Sous irradiation UV entre 200 et 300 nm , H_2O_2 se décompose en radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ selon les réactions suivantes **[24]** :

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,HO^{\bullet} \qquad \text{(III. 17)}$$

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \qquad \mathbf{k = 2{,}7x10^{7}\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(III. 18)}$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow HO^{\bullet} + H_2O + O_2 \qquad \text{(III. 19)}$$

$$HO^{\bullet} + HO_2^{-} \longrightarrow HO_2^{\bullet} + OH^{-} \qquad \text{(III. 20)}$$

$$2\,HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad \text{(III. 21)}$$

$$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O + O_2 \qquad \text{(III. 22)}$$

$$2\,HO^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 \qquad \mathbf{k = 5{,}5x10^{9}\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(III. 23)}$$

L'efficacité du processus UV/H_2O_2 pour la dégradation de contaminants à l'état de trace dans les eaux de surface a été évaluée par **Rubio-Clemente *et al.*[25]**, où 99,8% des hydrocarbures aromatiques polycycliques testés ont été éliminés. **Sorlini *et al.*[26]** ont quant à eux réussi à obtenir un taux de dégradation de 84% et 94% pour l'élimination de l'Arsenic et du Terbuthylazine respectivement, en utilisant 5 mg/L de H_2O_2 irradié par les UV à 253,7 nm. Une étude menée par **Ribeiro *et al.* [27]** montrait une diminution élevée de la couleur et un abattement important de la DCO lors de l'élimination du Reactive Red 198 par UV/H_2O_2.

II.1 Effet de la concentration de H_2O_2

Pour étudier l'effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène sur la photodégradation de l'AY99 à 100 mg/L ($2x10^{-4}$ M) à des pH libres, plusieurs séries expérimentales ont été réalisées en variant la concentration de l'oxydant H_2O_2 de $3,2x10^{-3}$ M à $6,4x10^{-1}$ M.

Les résultats obtenus (**Figure III.8**) montrent que le taux de dégradation a atteint 98,66% par ajout de $3,2x10^{-2}$ M de H_2O_2 à la solution, alors que dans le système $UV_{254\ nm}$ seul, ce taux a été de 36,63% seulement pour une durée d'irradiation de 75 min. De plus, cette amélioration du processus est fonction de la concentration initiale de H_2O_2. En effet, l'efficacité de décoloration augmente avec l'augmentation de la dose de H_2O_2 puis diminue lorsque celle-ci dépasse le seuil de $3,2x10^{-2}$ M.

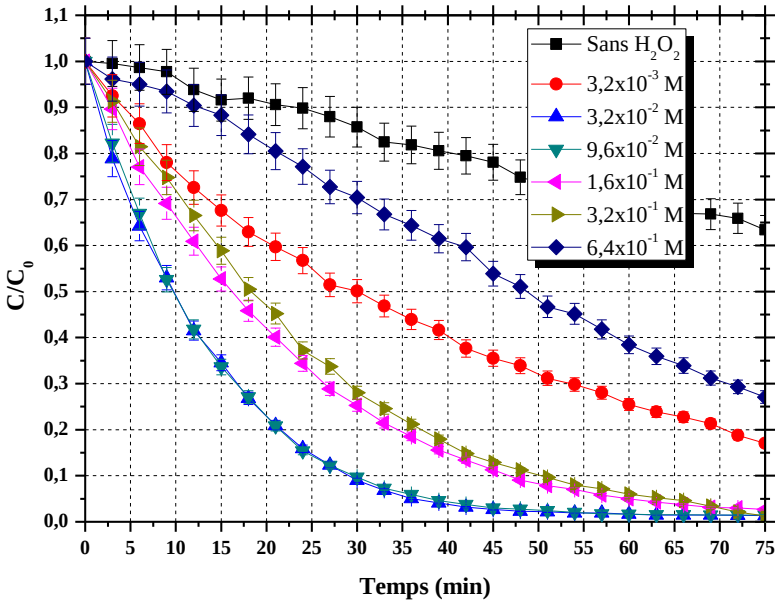


***Figure III. 8**. Dégradation de l'AY99 par le procédé UV/H_2O_2 ([AY99]$_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

Dans la plupart des cas **[28-31]**, la cinétique de dégradation des polluants aqueux par le procédé UV/H_2O_2 est décrite comme étant celle de pseudo−premier ordre avec pour équation **[28]**:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C[HO^{\bullet}] + k_2 C[HO_2^{\bullet}] \qquad \text{(III. 24)}$$

Où C représente la concentration résiduelle de l'AY99, t exprime le temps de traitement, [$HO^{\bullet}$] désigne la concentration en radicaux hydroxyles, et [$HO_2^{\bullet}$] désigne la

concentration en radicaux hydroperoxyles, $k_1$et k_2 sont les constantes de vitesse de réaction de l'AY99 avec les radicaux $HO^{\bullet}$ et $HO_2^{\bullet}$ respectivement. En supposant que la concentration en radicaux hydroxyles et en radicaux hydroperoxyles atteint instantanément l'équilibre avec un excès de peroxyde d'hydrogène, $HO^{\bullet}$ et $HO_2^{\bullet}$ peuvent être considérés comme constants et la relation devient :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}\, C \qquad \text{(III. 25)}$$

L'intégration de l'équation ci-dessus abouti à l'équation suivante :

$$ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}\ t \qquad \text{(III. 26)}$$

Les constantes de vitesse apparentes (k_{app}) du processus UV/H_2O_2 sont déduites en traçant ln (C_0/C) en fonction du temps (**Figure III.9**), qui donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{app}.

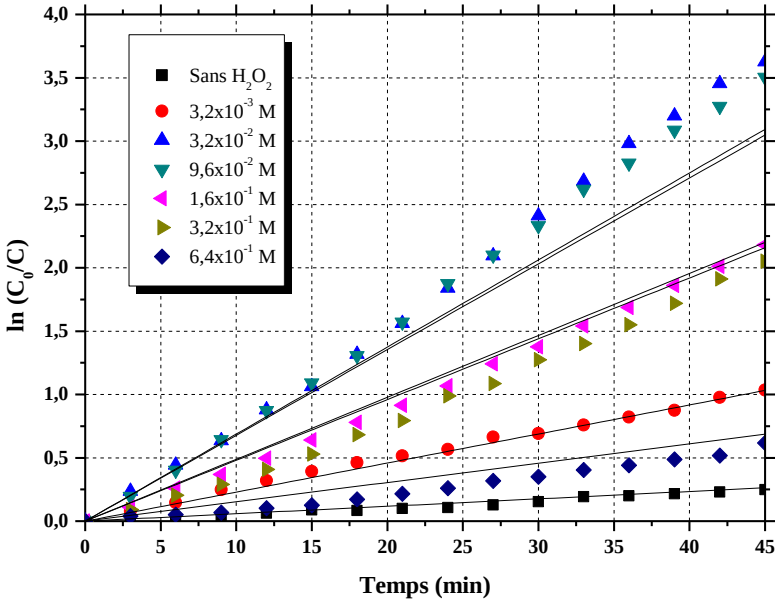


***Figure III. 9**. Représentation de la dégradation de l'AY99 par le procédé UV/H_2O_2 selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.*

La représentation des constantes de vitesse apparentes en fonction de la concentration de H_2O_2 (**Figure III.10**) montre que k_{app} augmente de 0,005 min^{-1} à 0,068 min^{-1} avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 de 0 à 3,2x10^{-2} M, puis commence à diminuer pour des concentrations plus élevées. Par conséquent, une valeur optimale en H_2O_2

équivalente à $3{,}2x10^{-2}$ M a été enregistrée dans cette étude. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le double rôle joué par H_2O_2 dans les réactions, c'est-à-dire à la fois promoteur et piégeur des radicaux hydroxyles [32]. À mesure que la concentration en H_2O_2 augmente, plus de radicaux hydroxyles sont disponibles pour réagir avec la molécule cible (**Réaction III.17**). Arrivé à une certaine quantité, H_2O_2 agit en qualité de piégeur à radicaux hydroxyles pour produire le radical hydroperoxyle $HO_2^{\bullet}$ (**Réaction III.18)**. Ce dernier étant moins réactif que le radical $HO^{\bullet}$, sa contribution pour la destruction du colorant est négligeable [33]. De plus, une concentration élevée en radicaux $HO^{\bullet}$ favoriserait leur recombinaison pour former H_2O_2 (**Réaction III.23**), ce qui n'est pas souhaitable.

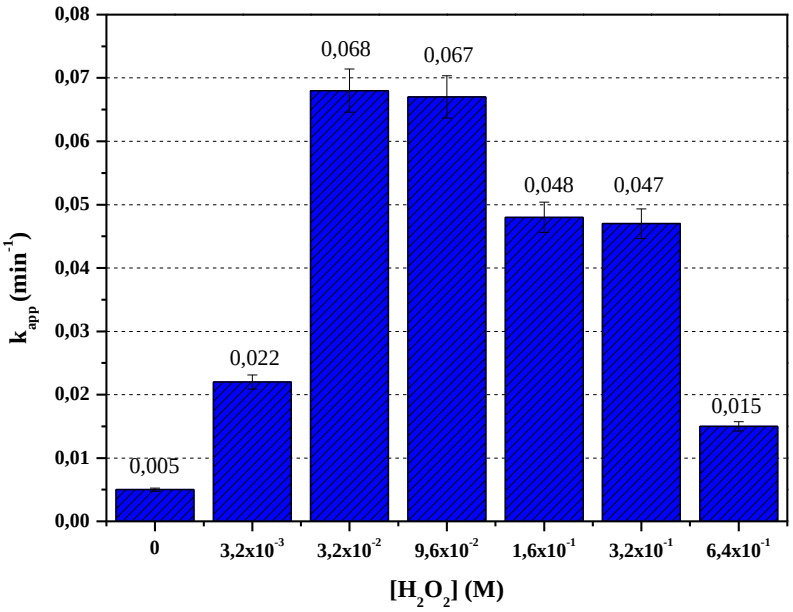


Figure III. 10*. Effet de la concentration de H_2O_2 sur la constante apparente de vitesse.*

Certains résultats ont été rapportés dans la littérature faisant référence à l'existence d'une concentration optimale en H_2O_2 en utilisant le procédé UV/H_2O_2. **Gultekin** et **Ice** [20] ont étudié la photodégradation d'un colorant azoïque (Reactive Red 141), et ont conclut que le procédé dépendait d'une valeur optimale en H_2O_2 égale à $4{,}1x10^{-3}$ M. Pour la dégradation du Remazol Black-B, **Ince *et al.*** [8] ont trouvé une concentration optimale équivalente à $1{,}5x10^{-2}$ M. Les résultats obtenus par **Behnajady *et al.*** [33], indiquaient que l'augmentation de la concentration de H_2O_2 au-delà d'une certaine valeur ne pouvait pas améliorer l'efficacité de dégradation de l'Acid Orange 7.

III. DÉGRADATION DE L'ACID YELLOW 99 PAR LE PROCÉDÉ UV/$S_2O_8^{2-}$

Bien que le persulfate ($S_2O_8^{2-}$) soit connu comme étant un oxydant puissant (E°= 2,04 V/ENH), l'oxydation induite par ce dernier est généralement lente [34]. Cependant, il peut être activé par la lumière UV formant le radical sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) (**Réaction III.27**). Ce radical, avec des potentiels d'oxydo−réduction de +2,5 à +3,1 V/ENH [35], peut réagir directement avec le polluant cible (**Réactions III.28−III.31)**, ou réagir avec l'eau pour produire un radical hydroxyle ($HO^{\bullet}$) (**Réaction III.32**) [36, 37].

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{h\nu} 2\,SO_4^{\bullet-} \quad \text{(III. 27)}$$

$$SO_4^{\bullet-} + RH_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + RH^{\bullet} \quad \text{(III. 28)}$$

$$RH^{\bullet} + S_2O_8^{2-} \rightarrow R + SO_4^{2-} + H^+ + SO_4^{\bullet-} \quad \text{(III. 29)}$$

$$SO_4^{\bullet-} + RH \rightarrow R^{\bullet} + SO_4^{2-} + H^+ \quad \text{(III. 30)}$$

$$2R^{\bullet} \rightarrow RR \quad \text{(III. 31)}$$

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + SO_4^{2-} + H^+ \quad \text{(III. 32)}$$

Des études antérieures ont indiqué que la dégradation utilisant UV/$S_2O_8^{2-}$ est une option viable. Des contaminants sapides et odorants comme le 2-méthylibornéol (2-MIB) et la géosmine ont été efficacement dégradés en utilisant le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$ [38]. Le taux d'élimination des substances pharmaceutiques actives par le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$ a triplé comparativement au procédé UV seul [39].**Yang *et al.*** [35] ont rapporté que la décoloration de l'Acid Orange 7 par le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$ était plus efficace que celle avec UV/H_2O_2.

III.1 Effet de la concentration du persulfate

L'effet de la concentration du persulfate sur le taux de dégradation de l'AY99 a été illustré sur la **Figure III.11**. Les expériences réalisées ont montré que le processus photolytique peut être grandement amélioré par l'ajout du persulfate dans le système UV. En effet, le taux de dégradation a été de 45,87%, 58,07%, 69%, 98,78% et 99,42% par ajout de 50, 100, 200, 500 et 1000 mg/L de persulfate respectivement.

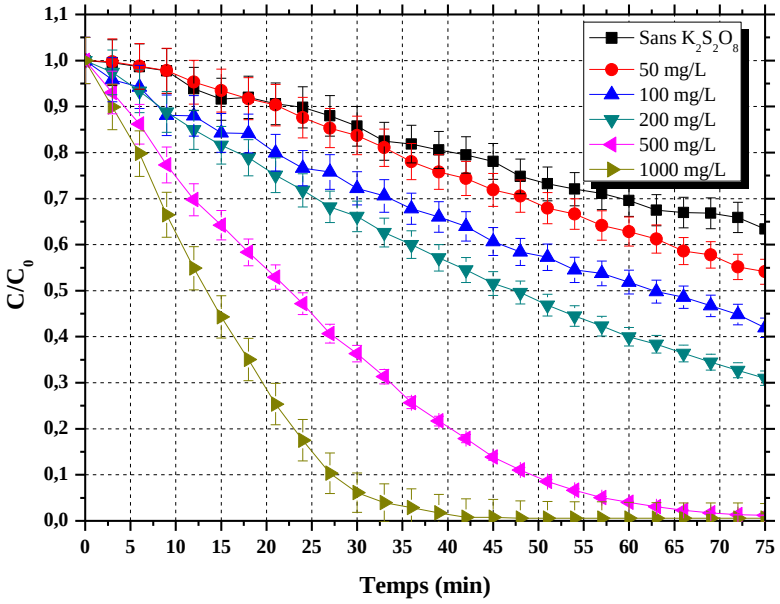


***Figure III. 11**. Dégradation de l'AY99 par le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$ ([AY99]$_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1}= 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

La **Figure III.12** permet d'établir que la dégradation de l'AY99 par le procédé UV/Persulfate suit un modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Ce fait a aussi été démontré par d'autres auteurs **[40-42]**. En raison du rapport (persulfate/colorant) appliqué, et par conséquent parce que selon l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, la concentration des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et $HO^{\bullet}$ est supposée rester quasi constante tout au long du traitement (quantité suffisante) **[43]**. Ainsi, les constantes de vitesses du pseudo-premier ordre ont été déterminées selon l'intégration de l'équation suivante **[38]** :

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C[HO^{\bullet}] + k_2 C[SO_4^{\bullet-}] = k_{app}\, C \qquad \text{(III. 33)}$$

qui donne :

$$ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}\, t \qquad \text{(III. 34)}$$

C_0 et C sont les concentrations initiale de l'AY99 et les concentrations à l'instant (t) respectivement, $k_1$et k_2 sont les constantes de vitesse de réaction de AY99 avec les radicaux $HO^{\bullet}$ et $SO_4^{\bullet-}$ respectivement.

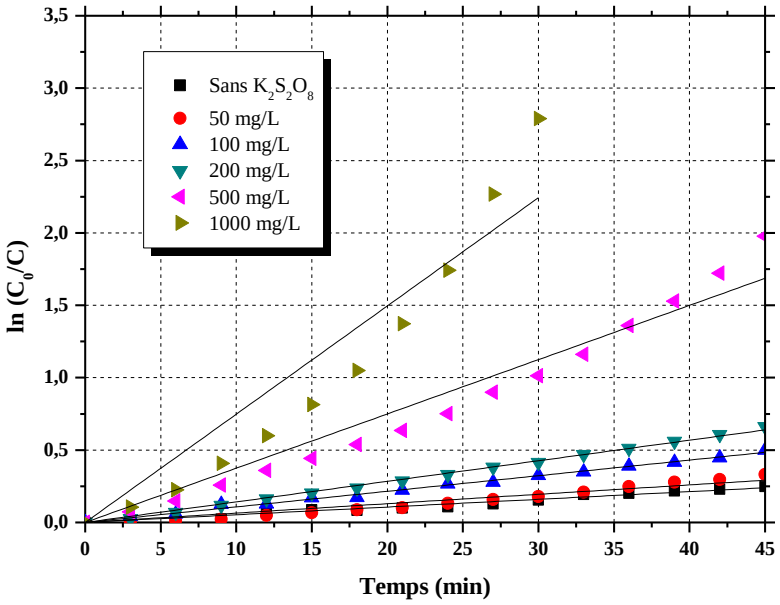


***Figure III. 12**. Représentation de la dégradation de l'AY99 par le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$ selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.*

Les valeurs des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre (k_{app}) ont augmenté de 0,006 min^{-1} à 0,074 min^{-1} avec l'augmentation de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ de 50 à 1000 mg/L, comme illustré sur la **Figure III.13**, indiquant une influence positive de l'ajout du persulfate au système $UV_{254\ nm}$ pour la dégradation de l'AY99. **Sadik** et **Shama** **[36]** ont noté que l'augmentation de la concentration du persulfate augmentait la vitesse de décoloration du colorant azoïque Acid Black 24. L'élimination du Sulfaclozine par le procédé UV/Persulfate **[42]** a été améliorée par l'augmentation de la concentration du persulfate ajouté en solution, ainsi des valeurs des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre (k_{app}) de $2x10^{-3}$, $9x10^{-3}$, $21x10^{-3}$ et $53x10^{-3}$ min^{-1}ont été trouvées pour les rapports $[K_2S_2O_8]$/[Sulfaclozine] de 20, 100, 200 et 500 respectivement.

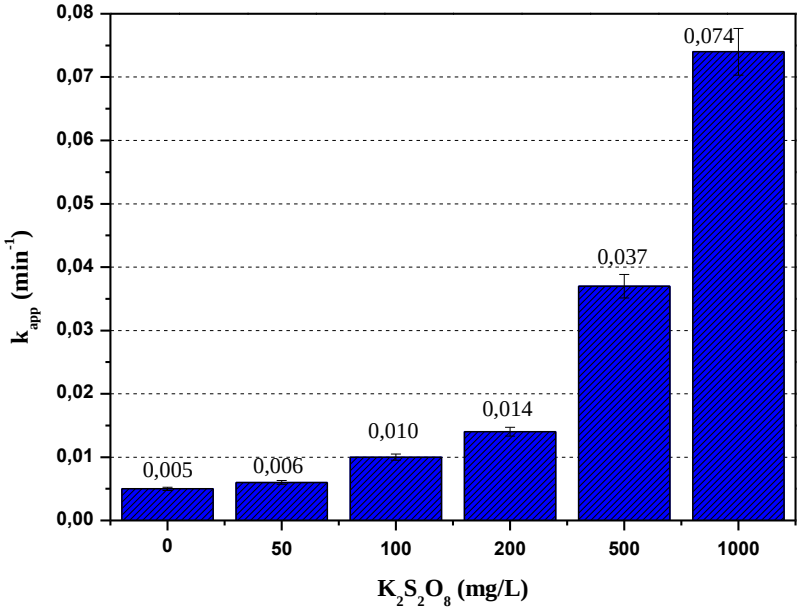


***Figure III. 13**. Effet de la concentration de $S_2O_8^{2-}$ sur la constante apparente de vitesse.*

L'amélioration de la dégradation de l'AY99 par le procédé UV/Persulfate peut être expliquée par le fait que l'augmentation du rapport $[S_2O_8^{2-}]/[AY99]$ provoque une quantité plus élevée de radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et $HO^{\bullet}$ formés qui réagissent avec le polluant cible, améliorant ainsi l'efficacité de dégradation. **Acero *et al.*** [43] ont rapporté qu'une augmentation de la concentration de $S_2O_8^{2-}$ au-delà d'une certaine valeur pouvait limiter l'efficacité de dégradation du polluant cible, car les ions $S_2O_8^{2-}$ devenaient eux-mêmes des piégeurs des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ suivant la **Réaction III.35**, ou par recombinaison des radicaux sulfates (**Réaction III.36**).

$$S_2O_8^{2-} + SO_4^{\bullet-} \rightarrow SO_2^{2-} + S_2O_8^{\bullet-} \qquad \mathbf{k= 6,1x10^5\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(III. 35)}$$

$$SO_4^{\bullet-} + SO_4^{\bullet-} \rightarrow S_2O_8^{2-} \qquad \mathbf{k= 8,8x10^8\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(III. 36)}$$

Cependant, dans notre étude, l'effet d'inhibition n'a pas été observé, indiquant que la concentration en persulfate n'est pas un facteur limitant (pour la gamme de concentration examinée), probablement parce que la concentration la plus élevée n'a pas atteint le niveau critique qui commencerait à ralentir la dégradation du polluant cible [34].

III.2 Effet du tert-butanol

L'utilisation du tert−butanol est une approche efficace pour distinguer les différents radicaux impliqués dans le processus UV/Persulfate. En effet, le tert−butanol est connu pour

son fort pouvoir à piéger les radicaux $HO^{\bullet}$ ($k_{HO^{\bullet}/tert-butanol}$ = 3,8x10^8 −7,6x10^8 $M^{-1}s^{-1}$) par rapport au radicaux $SO_4^{\bullet-}$ ($K_{SO_4^{\bullet-}/tert-butanol}$ = 4x10^5–9,1x10^5 $M^{-1}s^{-1}$) **[44, 45]**. Ainsi, une variation de l'efficacité provoquée par l'ajout de cet alcool permet de différencier les réactions induites par les radicaux $HO^{\bullet}$ de celles impliquant les radicaux $SO_4^{\bullet-}$ **[46]**. Comme présenté sur la **Figure III.14**, l'ajout du tert−butanol a considérablement réduit l'efficacité de dégradation lors de la photolyse de l'AY99 par $UV_{254\ nm}$ seul. Cependant, en présence de persulfate ($UV/S_2O_8^{2-}$), une légère inhibition a été observée. Ce résultat montre que la dégradation de l'AY99 est initiée non seulement par les radicaux hydroxyles mais également par les radicaux sulfates. Un résultat similaire a été obtenu lors de la dégradation du Propranolol (médicament bêta-bloquant) par le procédé UV/Persulfate **[47]**. Par contre, dans leur étude, **Xie *et al.*** **[38]** ont trouvé que la contribution des radicaux $HO^{\bullet}$ était supérieure à celle des radicaux $SO_4^{\bullet-}$.

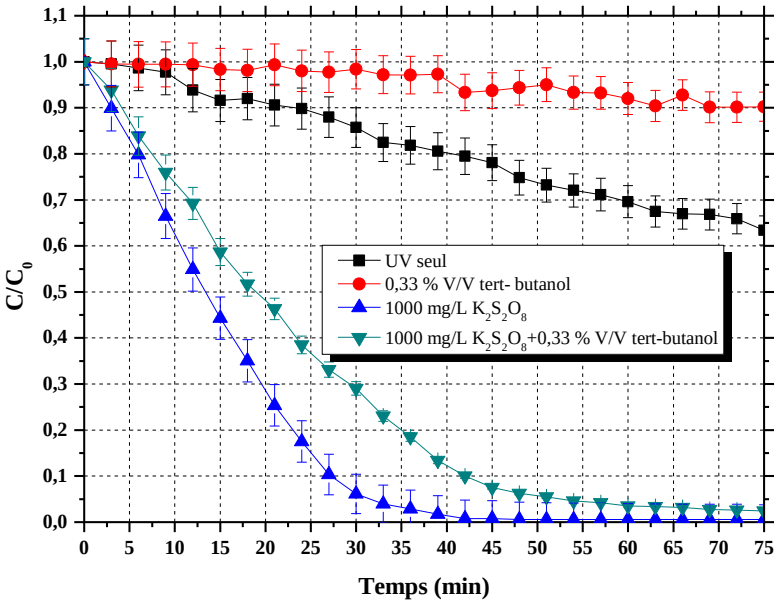


***Figure III. 14**. Effet du tert-butanol sur la dégradation de l'AY99 dans le système $UV/S_2O_8^{2-}$ ($[AY99]_0$ = 100 mg/L; $[K_2S_2O_8]$ = 1000 mg/L; [tert-butanol] = 0,33% (V/V)).*

IV. DÉGRADATION DE L'ACID YELLOW 99 PAR LE PROCÉDÉ UV/IO_4^-

Il est bien connu que les réactions initiées par l'acide periodique (H_5IO_6) ou ions periodates (IO_4^-) sont sélectives et considérablement lentes **[48, 49]**. Cependant, le rayonnement UV peut améliorer la réactivité et réduire la sélectivité, et ce grâce à la production des $HO^{\bullet}$ et d'autres espèces réactives radicalaires et non-radicalaires via la

photodécomposition des ions periodates quand ils absorbent à des longueur d'ondes inférieures à 300 nm [48].

En milieu aqueux, l'acide periodique (H_5IO_6) se décompose en ions periodates (IO_4^-) selon la réaction suivante [50]:

$$H_5IO_6 \leftrightarrow IO_4^- + H^+ + 2H_2O \quad \text{(III. 37)}$$

Sous irradiation UV, les ions periodates (IO_4^-) produisent une série d'intermédiaires selon le mécanisme suivant [51-53] :

$$IO_4^- \xrightarrow{h\nu} IO_3^\bullet + O^{\bullet -} \quad \text{(III. 38)}$$

$$O^{\bullet -} + H^+ \rightleftarrows HO^\bullet \quad \text{(III. 39)}$$

$$HO^\bullet + IO_4^- \rightarrow IO_4^\bullet + OH^- \qquad \mathbf{k = 4{,}8x10^8\ M^{-1}s^{-1}} \quad \text{(III. 40)}$$

$$2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2 \qquad \mathbf{k = 5{,}5x10^9\ M^{-1}s^{-1}} \quad \text{(III. 41)}$$

$$2IO_4^\bullet \rightleftarrows I_2O_8 \quad \text{(III. 42)}$$

$$I_2O_6 + H_2O \rightarrow IO_4^- + IO_3^- + 2H^+ \qquad \mathbf{k = 4{,}5x10^8\ M^{-1}s^{-1}} \quad \text{(III. 43)}$$

$$I_2O_8 + H_2O \rightarrow IO_4^- + IO_3^- + 2H^+ + O_2 \qquad \mathbf{k = 1{,}5x10^8\ M^{-1}s^{-1}} \quad \text{(III. 44)}$$

$$2IO_3^\bullet \rightleftarrows I_2O_6 \qquad \mathbf{k = 7{,}5x10^8\ M^{-1}s^{-1}} \quad \text{(III. 45)}$$

$$IO_4^- \xrightarrow{h\nu} IO_3^- + O\ (3P) \quad \text{(III. 46)}$$

$$O_2 + O\ (3P) \rightarrow O_3 \qquad \mathbf{k = 4{,}0x10^9 M^{-1}s^{-1}} \quad \text{(III. 47)}$$

$$O_3 + IO_3^\bullet \rightarrow IO_4^\bullet + O_2 \quad \text{(III. 48)}$$

Il a été démontré par **Weavers *et al.*** [49] que l'utilisation du système UV/IO_4^- avec des solutions aqueuses de triethalomine (TEA) ou des eaux usées réelles est efficace pour réduire la DCO à des niveaux acceptables. Une dégradation complète du TEA a été obtenue après 10 min de traitement. L'application du periodate photoactivé pour la dégradation du 4-chlorophénol a été explorée par **Chia *et al.*** [52] dans le but d'identifier les espèces impliquées dans le processus UV/IO_4^-.

IV.1 Effet de la concentration de l'acide periodique

La dégradation de l'AY99 (100 mg/L) par les ions periodates photoactivés a été suivie à pH libre et en variant la concentration de H_5IO_6 de 5 à 500 mg/L (**Figure III.15**).

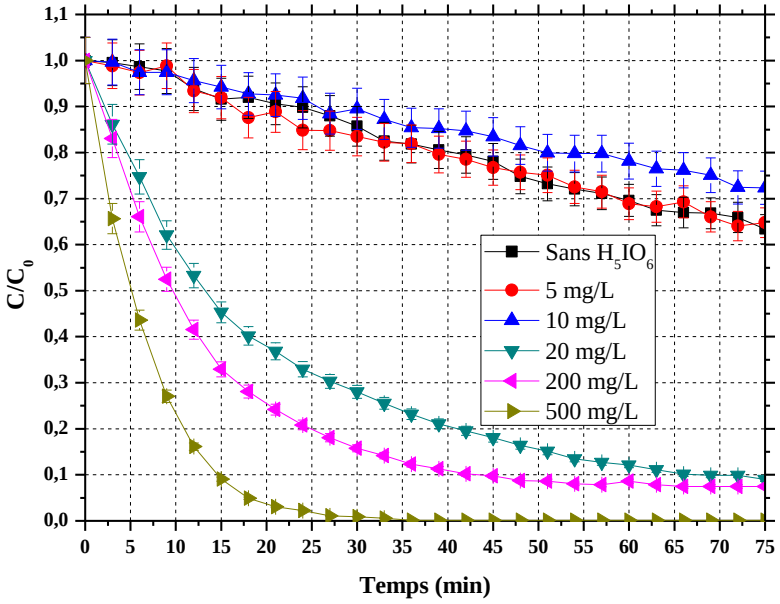


***Figure III. 15**. Dégradation de l'AY99 par le procédé UV/IO_4^- ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

Plusieurs études **[54-57]** ont décrit la cinétique de dégradation par le procédé UV/IO_4^- comme étant celle de pseudo-premier ordre avec pour équation :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}\, C \qquad \text{(III. 49)}$$

L'intégration de l'équation ci-dessus donne :

$$ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}\, t \qquad \text{(III. 50)}$$

Où C_0 et C représentent les concentrations initiale et à l'instant (t) respectivement, k_{app} exprime la constante de vitesse apparente.

Les constantes de vitesse apparentes k_{app} du processus UV/IO_4^- sont déduites en traçant les courbes ln (C_0/C) en fonction du temps (**Figure III.16**).

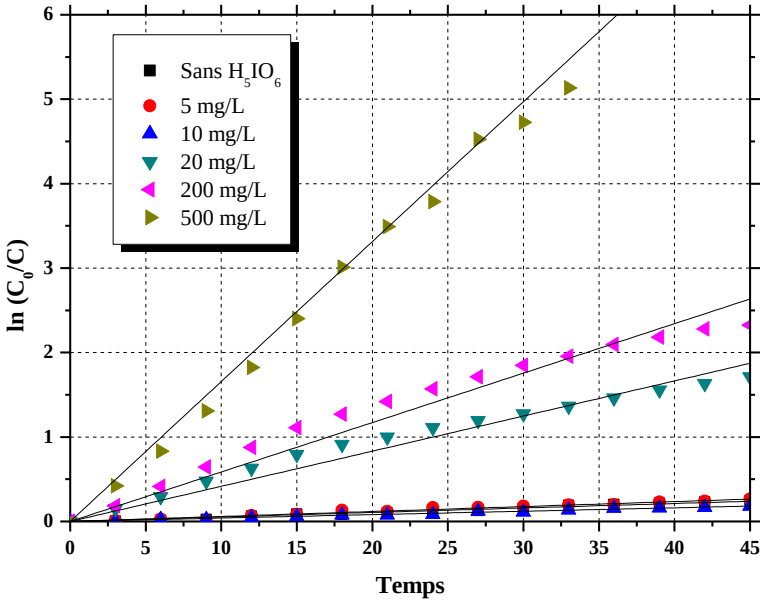


***Figure III. 16**. Représentation de la dégradation de l'AY99 par le procédé UV/IO_4^- selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.*

Comme le montre la **Figure III.17**, Pour la gamme des concentrations testées : 5 ; 10 ; 20 ; 200 et 500 mg/L, les valeurs de k_{app} ont été de 0,005 ; 0,004 ; 0,041 ; 0,058 et 0,159 min^{-1} respectivement.

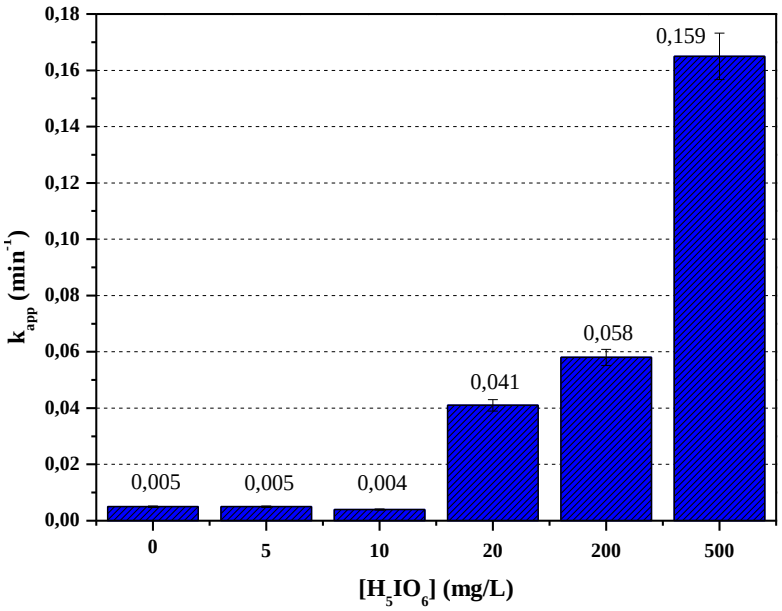


***Figure III. 17**. Effet de la concentration de H_5IO_6 sur la constante apparente de vitesse.*

Compte tenu des résultats obtenus, on remarque la présence de deux phénomènes, le premier, est qu'à faibles concentrations 5 mg/L et 10 mg/L, les ions periodates n'ont eu aucun effet sur le processus de dégradation, voire même une légère inhibition a été observée avec l'utilisation de 10 mg/L. Ce résultat n'ayant jamais été rencontré dans la littérature exigerait une investigation plus approfondie. Néanmoins, une première explication avancée est que le rapport periodate /colorant étant faible, seule une faible portion de la lumière est absorbée par les ions periodates minimisant ainsi la formation des radicaux par photolyse de IO_4^-. Aussi, quand une quantité de radicaux est générée, celle-ci reste insuffisante pour la dégradation des produits intermédiaires formés. En effet, ces derniers vont entrer en compétition avec l'AY99 comme molécule organique initiale pour les espèces réactives diminuant de ce fait la vitesse de dégradation.

Le deuxième phénomène montre une amélioration considérable de la dégradation par augmentation de la concentration en acide periodique à partir de 20 mg/L, jusqu'à atteindre 90,90% par ajout de 500 mg/L après 35 min de traitement. Cette amélioration peut être attribuée à la génération de différentes espèces réactives telles que $HO^{\bullet}$, $IO_4^{\bullet}$, $IO_3^{\bullet}$ d'après les réactions citées ci-dessus (**Réactions III.38-III.48**). Des données mentionnées dans la littérature concordent avec le fait que l'augmentation de la concentration en ion periodate pourrait augmenter le nombre de radicaux formés par photolyse des ions IO_4^- **[58]**.

IV.2 Effet du tert-butanol

En tant que piégeur des radicaux hydroxyles, le tert−butanol a été utilisé dans plusieurs études afin de mettre en évidence le rôle joué par les diverses espèces réactives impliquées dans le processus UV/IO_4^- **[54, 59]**. L'ajout de 0,33% (V/V) de tert−butanol à une solution d'AY99 (100 mg/L) contenant 500 mg/L d'acide periodique (1/5 C/C) ne semble pas affecter le processus de dégradation après 75 min de traitement, puisqu'un taux d'élimination de 97,5% a été obtenu en présence de piégeur à radicaux hydroxyles contre 99,90% en l'absence de ce dernier (**Figure III.18**). Ce résultat nous laisse suggérer que les radicaux hydroxyles ne sont pas les seules espèces responsables de la dégradation de l'AY99. Selon **Saien *et al.*** **[54]**, l'addition de 0,9% (V/V) de tert-butanol a considérablement fait baisser le taux de dégradation de la quinoléine. Les auteurs ont conclut que la contribution des radicaux hydroxyles était de 73,1% et celle des autres espèces réactives à savoir $IO_4^{\bullet}$, $IO_3^{\bullet}$ et $O^{\bullet-}$ était de 26,9%. Pour **Lee** et **Yoon** **[48]**, les principaux oxydants responsables de la décoloration du

Reactive Black 5 étaient les radicaux $HO^{\bullet}$ et $IO_3^{\bullet}$. Les résultats obtenus par **Chia *et al.*** [52], suggèrent que l'oxygène atomique O (^3P) et le radical $IO_3^{\bullet}$ sont les importants oxydants dans le système UV/IO_4^-.

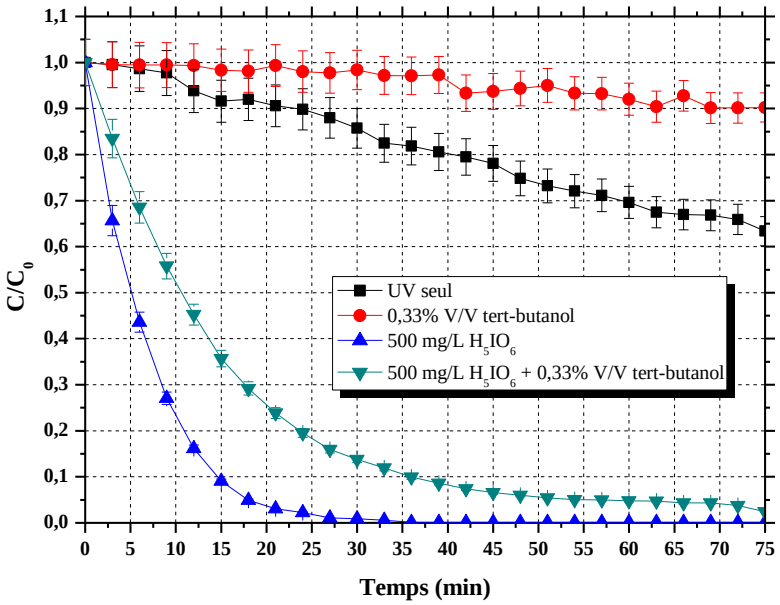


***Figure III. 18**. Effet du tert-butanol sur la dégradation de l'AY99 dans le système UV/IO_4^- ([AY99]$_0$ = 100 mg/L; [H_5IO_6] = 500 mg/L; [tert-butanol] = 0,33% (V/V)).*

V. DÉGRADATION DE L'ACID YELLOW 99 PAR LE PROCÉDÉ UV/CCl_4

L'association des rayonnements ultraviolets avec le chlore (UV/Cl) est décrite dans la littérature comme un procédé d'oxydation avancé [60], permettant la génération d'espèces radicalaires comme les radicaux chlorures ($Cl^{\bullet}$) qui ont prouvé leur efficacité dans la destruction des polluants organiques en milieux aqueux [61].

Le tétrachlorure de carbone (CCl_4) a été choisi dans cette étude pour la génération d'entités réactives sous UV puisqu'il absorbe dans un domaine de longueur d'onde inférieure à 250 nm [62], son coefficient d'extinction molaire est estimé à 1108 L mole^{-1}cm^{-1} à 184,9 nm [63] et à 2,1 L mmole^{-1}cm^{-1} à 254 nm [64].

V.1 Effet de la concentration de CCl_4

La photolyse de l'AY99 à 254 nm en présence du tétrachlorure de carbone a été suivie en variant la concentration de ce dernier de 1,7x10^{-3} M à 3,4x10^{-2} M. Les résultats illustrés sur la **Figure III.19** montrent une nette amélioration du processus par ajout des différentes

doses de CCl_4. Des taux de dégradation de 61,13%, 76,46%, 90,30% et 94,55% ont été obtenus avec respectivement $1,7x10^{-3}$, $3,4x10^{-3}$, $1,7x10^{-2}$ et $3,4x10^{-2}$ M de CCl_4.

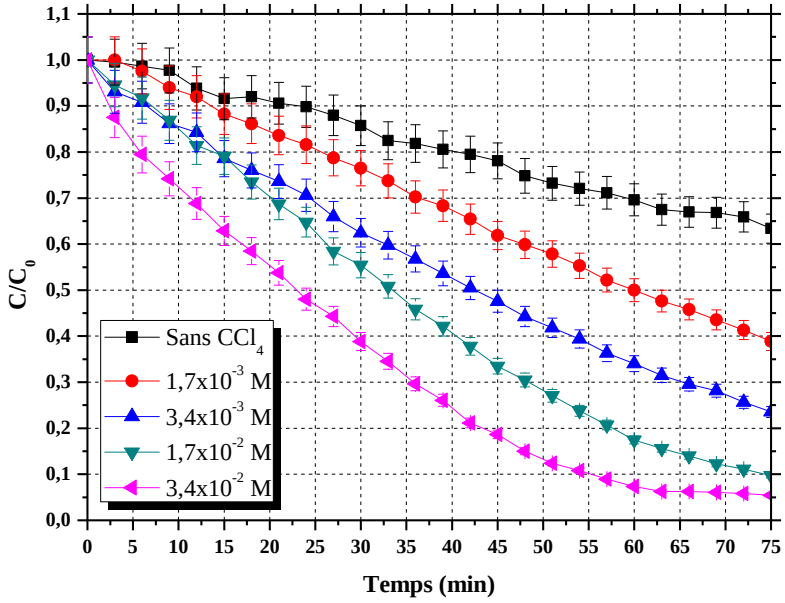


***Figure III. 19**. Dégradation de l'AY99 par le procédé UV/CCl_4 ([AY99]$_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

Il ressort de la **Figure III.20**, que l'augmentation des constantes de vitesse apparente est fonction de la concentration du CCl_4 ajouté au système photolytique.

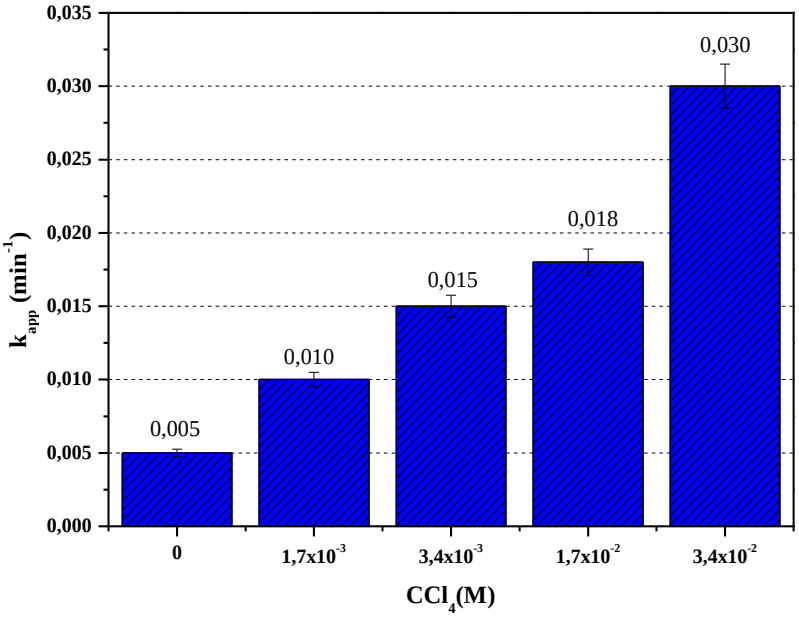


***Figure III. 20**. Effet de la concentration de CCl_4 sur la constante apparente de vitesse.*

L'amélioration du processus de dégradation peut être attribuée à la génération de diverses espèces radicalaires par photolyse de CCl_4 selon le mécanisme suivant **[65]**:

$$CCl_4 \xrightarrow{h\nu} Cl^{\bullet} + CCl^{\bullet}_3 \quad \text{(III. 51)}$$

$$\rightarrow Cl_2 + CCl^{\bullet}_2 \quad \text{(III. 52)}$$

$$\rightarrow 2\,Cl^{\bullet} + CCl^{\bullet}_2 \quad \text{(III. 53)}$$

$$CCl_4 + HO^{\bullet} \rightarrow produits \qquad \mathbf{k = 3x10^5\ M^{-1}s^{-1}} \quad \text{(III. 54)}$$

$$CCl_4 + H^{\bullet} \rightarrow CCl^{\bullet}_3 + HCl \quad \text{(III. 55)}$$

Gültekin *et al.*[66] ont trouvé que la dégradation sonochimique du colorant Acid Orange 8 pouvait être accélérée par addition du CCl_4 via l'accumulation d'espèces réactives diverses. Sur la même lancée, **Ahmedchekkat *et al.*[67]** ont constaté une amélioration de la décoloration de la Rhodamine B par le procédé sonophotocatalytique par l'ajout du CCl_4. Les auteurs ont expliqué ce résultat par la décomposition sonochimique du CCl_4 pour former divers espèces réactives qui peuvent réagir avec les molécules du colorant. À notre connaissance, aucun travail n'a été fait sur l'impact du tétrachlorure de carbone sur un procédé photochimique.

VI. DÉGRADATION DE L'ACID YELLOW 99 PAR LE PROCÉDÉ UV/Fe^{3+}

La dégradation des polluants organiques par photolyse directe est relativement lente et inéfficace, alors que l'addition de Fe^{3+} peut amorcer le processus **[68]**.

En milieu aqueux, l'hydrolyse de Fe^{3+} donnent des complexes de faibles poids moléculaires tels que : $Fe(OH)^{2+}$; $Fe(OH)_2{}^{+}$; $Fe_2(OH)_2{}^{4+}$ **[69]**. La photolyse des ions ferriques/complexes qui absorbent dans un domaine de longeur d'onde inférieure à 450 nm (**Figure 9 Annexe1**) peut efficacement produire des radicaux hydroxyles **[61, 70]**. À pH compris entre 2,5 et 5, l'espèce photoactive la plus dominante est $Fe(OH)^{2+}$ **[68]**, qui sous irradiation UV produit le radical hydroxyle selon la réaction suivante **[71]**:

$$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} \quad \text{(III. 56)}$$

VI.1 Effet de la concentration Fe^{3+}

Dans cette étude, le chlorure de fer ($FeCl_3$) a été choisi comme source des ions ferriques pour la dégradation de l'AY99 par le procédé UV/Fe^{3+}, pour des concentrations allant de 20 mg/L à 500 mg/L et à pH 3.

Avant d'ajuster le pH de la solution à 3, un essai a été réalisé à pH libre pour une concentration de 20 mg/L en $FeCl_3$. Comme le montre la **Figure III.21** une forte diminution du taux de dégradation a été observée (14,69%) alors qu'il était de 36,63% en l'absence de $FeCl_3$. L'inhibition est probablement due à la réaction des ions ferriques avec les ions hydroxydes avec formation d'un précipité selon la **Réaction III.57**.

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \qquad \text{(III. 57)}$$

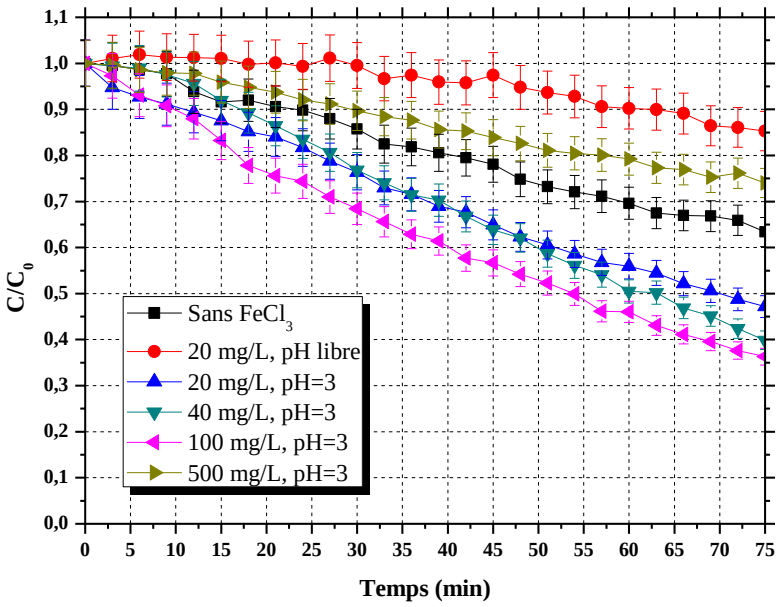


***Figure III. 21**. Dégradation de l'AY99 par le procédé UV/Fe^{3+} ($[AY99]_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1}= 254 nm; T = 20 ± 2°C).*

À pH 3, l'étude de l'ajout du chlorure de fer au processus photolytique de l'AY99 a été menée pour différentes concentrations en $FeCl_3$. Pour les concentrations 20, 40 et 100 mg/L, des taux d'élimination de 52,81%, 60,13% et 63,68% ont été respectivement obtenus confirmant la contribution des radicaux $HO^{\bullet}$ générés par photolyse de Fe^{3+} à la dégradation. En revanche, pour une concentration plus élevée (500 mg/L), un effet d'inhibition a été observé où le taux de dégradation a diminué jusqu'à 25,98%, encore plus faible qu'en

l'absence de $FeCl_3$. Ceci peut être dû au fait qu'à concentration élevée en Fe^{3+}, l'excès de Fe^{2+} et $HO^{\bullet}$ formés va être en faveur de la formation de $Fe(OH)^{2+}$ selon la **Réaction III.58** avant que $HO^{\bullet}$ ne puisse être utilisé pour la dégradation de l'AY99. D'après **De Laat *et al*. [72]**, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les ion Fe^{2+} issus de la photolyse de Fe^{3+}, et cette réaction va entrer en compétition avec l'oxydation du polluant cible par les radicaux hydroxyles.

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe(OH)^{2+} \qquad \mathbf{k= 4,3x10^{8}\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(III. 58)}$$

Aussi, l'excès de Fe^{3+} peut engendrer un effet écran empêchant les irradiations ultraviolettes d'atteindre la solution.

L'évolution des constantes apparentes de vitesse en fonction de la concentration de $FeCl_3$ (**Figure III.22**) montre clairement la présence d'une concentration optimale de 100 mg/L au-delà de laquelle on assiste à une diminution de la vitesse de dégradation. Une observation sur ce point a été faite par **Rodriguez *et al*. [73]** qui ont rapporté que des concentrations élevées en Fe^{3+} pourraient réduire l'efficacité du processus de dégradation du phénol et du nitrobenzène par le procédé UV/Fe^{3+}.

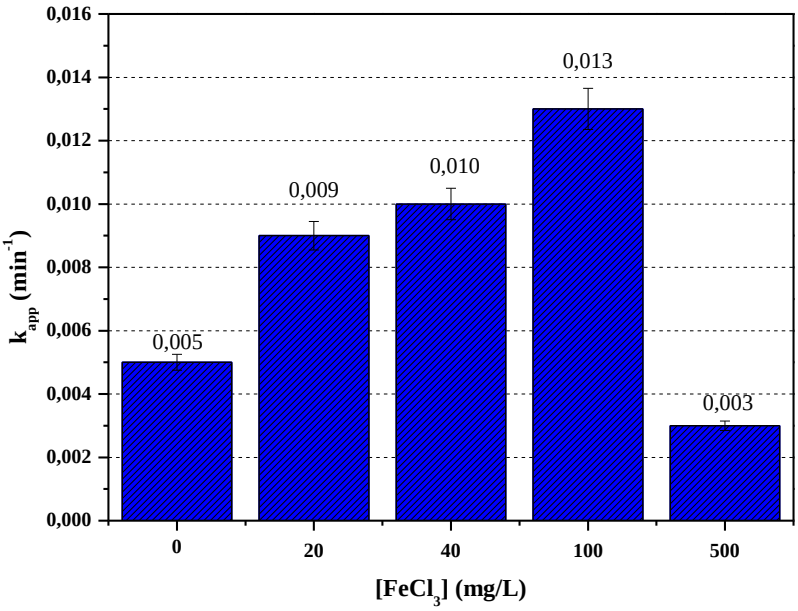


***Figure III. 22**. Effet de la concentration de $FeCl_3$ sur la constante apparente de vitesse.*

VII. COMPARAISON ENTRE LES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS

Pour la comparaison des différents procédés utilisés pour la dégradation de 100 mg/L ($2{,}015\times10^{-4}$ M) de l'AY99, les résultats expérimentaux ont été sélectionnés en prenant en compte pour chaque procédé utilisé, la concentration optimale de chaque précurseur, c'est-à-dire celle qui correspond au meilleur taux de dégradation après 75 min de traitement : $[H_2O_2]$ = $3{,}2\times10^{-2}$ M ; $[K_2S_2O_8]$ = 1000 mg/L ; $[H_5IO_6]$ = 500 mg/L ; $[CCl_4]$ = $3{,}4\times10^{-2}$ M et $[FeCl_3]$ = 100 mg/L. D'après les résultats obtenus (**Figure III.23)**, l'efficacité de dégradation pour les cinq procédés utilisés suit l'ordre suivant : UV/IO_4^- > $UV/S_2O_8^{2-}$ > UV/H_2O_2 > UV/CCl_4 > UV/Fe^{3+} > UV seul. Selon **Gogate** et **Pandit** [74] et cité par **Litter** et **Quici** [23], l'efficacité d'un procédé dépend fortement de la vitesse de génération des radicaux, ainsi que du bon contact de ces derniers et/ou des oxydants chimiques avec les molécules du substrat.

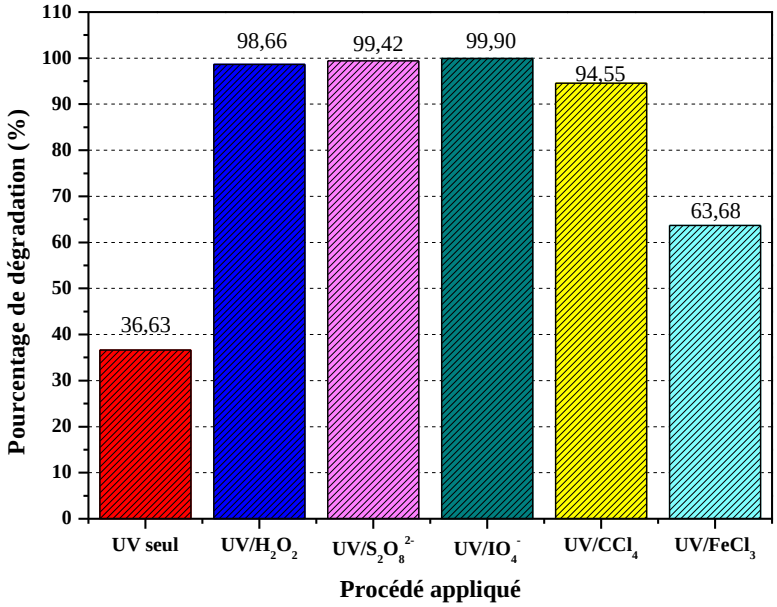


***Figure III. 23**. Dégradation de l'AY99 par les différents procédés ([AY99]$_0$ = 100 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

CONCLUSION

À l'issue de cette étude, nous pouvons conclure sur les principaux points suivants :

La dégradation de l'AY99 par UV_{254nm} seul est due principalement à sa réaction avec les radicaux hydroxyles ($HO^{\bullet}$).

Il a été constaté que la présence des ions bicarbonates et/ou bromures, réduit la vitesse de dégradation, alors que les ions carbonates n'ont pas eu un effet significatif sur le processus photolytique.

Les expériences menées dans différentes matrices d'eau de composition variable et/ou complexe, ont confirmé l'impact des différentes substances présentes dans l'eau sur le processus photolytique.

L'addition des précurseurs au système UV_{254nm} est favorable à la dégradation de l'AY99, et ce grâce à la génération des entités radicalaires ($HO^{\bullet}$, $IO_4^{\bullet}$, $IO_3^{\bullet}$, $Cl^{\bullet}$, $SO_4^{\bullet -}$…) qui participent via différents mécanismes à la dégradation du polluant cible.

L'efficacité des procédés UV/H_2O_2, $UV/S_2O_8^{2-}$, UV/IO_4^-, UV/CCl_4 et UV/Fe^{3+} est fonction de la concentration initiale du précurseur ajouté. Le taux de dégradation pour les différents procédés utilisés est le suivant : $UV/IO_4^- > UV/S_2O_8^{2-} > UV/H_2O_2 > UV/CCl_4 > UV/Fe^{3+} >$ UV seul.

Cette étude a démontré que les procédés d'oxydation avancés utilisés, constituaient un moyen acceptable, facile et efficace pour le traitement des eaux fortement chargées en matière organique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] M.I. Stefan, UV photolysis: Background, in: S. Parsons (Ed.) Advanced Oxidation Processes For Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, 2004, pp. 7-48.

[2] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, Chemical Reviews, 93 (1993) 671-698.

[3] M.I. Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, in: P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson (Eds.) Environmental Photochemistry Part II, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 325-366.

[4] W. Sun, C. Zhang, J. Chen, B. Zhang, H. Zhang, Y. Zhang, L. Chen, Accelerating biodegradation of a monoazo dye Acid Orange 7 by using its endogenous electron donors, Journal of hazardous materials, 324 (2017) 739-743.

[5] C.G. Joseph, Y.H. Taufiq-Yap, G. Li Puma, K. Sanmugam, K.S. Quek, Photocatalytic degradation of cationic dye simulated wastewater using four radiation sources, UVA, UVB, UVC and solar lamp of identical power output, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 7976-7987.

[6] R. Tafer, A. Boulkamh, Direc Photolysis of an Azo-Dye, Eriochrome Black T, Research Journal of Applied Sciences, 3 (2008) 339-344.

[7] H. Kusic, N. Koprivanac, A.L. Bozic, Environmental aspects on the photodegradation of reactive triazine dyes in aqueous media, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 252 (2013) 131-144.

[8] H.I. Nilsun, I.S. Mihaela, R.B. James, UV/H_2O_2 Degradation and Toxicity Reduction of Textile Azo Dyes: Remazol Black-B, a Case Study, Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2 (1997) 442-448.

[9] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O−) in Aqueous Solution, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17 (1988) 513-886.

[10] G.M. Zimina, N.K. Zaitsev, D.V. Krasnyi, A.L. Karasev, A.V. Vannikov, Photochemical Degradation of Aqueous Solutions of Organic Dyes under Exposure to Vacuum Ultraviolet Radiation, High Energy Chemistry, 34 (2000) 376-379.

[11] J. Wang, S. Wang, Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism, Chemical Engineering Journal, 401 (2020) 126158.

[12] J. Marugán, D. Hufschmidt, M.-J. López-Muñoz, V. Selzer, D. Bahnemann, Photonic efficiency for methanol photooxidation and hydroxyl radical generation on silica-supported TiO_2 photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 62 (2006) 201-207.

[13] M. Tammaro, V. Fiandra, A. Salluzzo, A. Patti, A. Lancia, UV treatment for the removal of bromate formed during ozonation of groundwater. Influence of the oxidation process on the removal efficiency, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4 (2016) 3293-3302.

[14] S. Chanda, H.M. Mehendale, Bromine, in: P. Wexler (Ed.) Encyclopedia of Toxicology (Second Edition), Elsevier, New York, 2005, pp. 342-344.

[15] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17 (1988) 1027-1284.

[16] R. Das, B.K. Dutta, V. Maurino, D. Vione, C. Minero, Suppression of inhibition of substrate photodegradation by scavengers of hydroxyl radicals: the solvent-cage effect of bromide on nitrate photolysis, Environmental Chemistry Letters, 7 (2008) 337-342.

[17] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, Ultrasonics sonochemistry, 18 (2011) 943-950.

[18] C. Petrier, R. Torres-Palma, E. Combet, G. Sarantakos, S. Baup, C. Pulgarin, Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions, Ultrasonics sonochemistry, 17 (2010) 111-115.

[19] W.W. Lai, M.H. Hsu, A.Y. Lin, The role of bicarbonate anions in methotrexate degradation via UV/TiO_2: Mechanisms, reactivity and increased toxicity, Water research, 112 (2017) 157-166.

[20] I. Gultekin, N.H. Ince, Degradation of reactive azo dyes by UV/H_2O_2: impact of radical scavengers, Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering, 39 (2004) 1069-1081.

[21] E. Rommozzi, S. Giannakis, R. Giovannetti, D. Vione, C. Pulgarin, Detrimental vs. beneficial influence of ions during solar (SODIS) and photo-Fenton disinfection of E. coli in water: (Bi)carbonate, chloride, nitrate and nitrite effects, Applied Catalysis B: Environmental, 270 (2020) 118877.

[22] C. Wang, L. Zhu, M. Wei, P. Chen, G. Shan, Photolytic reaction mechanism and impacts of coexisting substances on photodegradation of bisphenol A by Bi_2WO_6 in water, Water research, 46 (2012) 845-853.

[23] M. I. Litter, N. Quici, Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Recent Patents on Engineering, 4 (2010) 217-241.

[24] M.A. Oturan, J.-J. Aaron, Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44 (2014) 2577-2641.

[25] A. Rubio-Clemente, E. Chica, G. Penuela, Evaluation of the UV/H_2O_2 system for treating natural water with a mixture of anthracene and benzo[a]pyrene at ultra-trace levels, Environmental science and pollution research international, (2018).

[26] S. Sorlini, F. Gialdini, M. Stefan, UV/H_2O_2 oxidation of arsenic and terbuthylazine in drinking water, Environmental monitoring and assessment, 186 (2014) 1311-1316.

[27] J. Ribeiro, J. Oliveira, A. Oliveira, F. Sousa, E. Neto, C. Vidal, D. De Keukeleire, A. Dos Santos, R. do Nascimento, Treatment of Sulfonated Azo Dye Reactive Red 198 by UV/H_2O_2, Journal of Chemistry, 2014 (2014).

[28] H.Y. Shu, M.C. Chang, H.J. Fan, Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H_2O_2 process and optimization of operating parameters, Journal of hazardous materials, 113 (2004) 201-208.

[29] P. Somathilake, J.A. Dominic, G. Achari, C.H. Langford, J.H. Tay, Influence of UV dose on the UV/H_2O_2 process for the degradation of carbamazepine in wastewater, Environmental technology, (2018) 1-9.

[30] C. Song, L. Wang, J. Ren, B. Lv, Z. Sun, J. Yan, X. Li, J. Liu, Comparative study of diethyl phthalate degradation by UV/H_2O_2 and UV/TiO_2: kinetics, mechanism, and effects of operational parameters, Environmental science and pollution research international, 23 (2016) 2640-2650.

[31] R. Su, L. Chai, C. Tang, B. Li, Z. Yang, Comparison of the degradation of molecular and ionic ibuprofen in a UV/H_2O_2 system, Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research, 77 (2018) 2174-2183.

[32] Y. Zhang, Y. Zhang, L. Zhou, C. Tan, Factors affecting UV/H_2O_2 inactivation of Bacillus atrophaeus spores in drinking water, Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology, 134 (2014) 9-15.

[33] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H_2O_2: influence of operational parameters, Chemosphere, 55 (2004) 129-134.

[34] Y.-q. Gao, N.-y. Gao, Y. Deng, Y.-q. Yang, Y. Ma, Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water, Chemical Engineering Journal, 195-196 (2012) 248-253.

[35] S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao, R. Niu, Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide, Journal of hazardous materials, 179 (2010) 552-558.

[36] W. Sadik, G. Shama, UV-Induced Decolourization of an Azo Dye by Homogeneous Advanced Oxidation Processes, Process Safety and Environmental Protection, 80 (2002) 310-314.

[37] L.W. Matzek, K.E. Carter, Activated persulfate for organic chemical degradation: A review, Chemosphere, 151 (2016) 178-188.

[38] P. Xie, J. Ma, W. Liu, J. Zou, S. Yue, X. Li, M.R. Wiesner, J. Fang, Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: Contributions of hydroxyl and sulfate radicals, Water research, 69 (2015) 223-233.

[39] L. Sbardella, I. Velo Gala, J. Comas, S. Carbonell, I. Rodríguez-Roda, W. Gernjak, Integrated assessment of sulfate-based AOPs for pharmaceutical active compound removal from wastewater, Journal of Cleaner Production, (2020) 121014.

[40] G. Samira Molareza, M. Ahmadi, A.A. Zinati Zadeh, Photochemical oxidation of methyldiethanolamine (MDEA) in aqueous solution by UV/$K_2S_2O_8$ process, International Journal of Industrial Chemistry, 7 (2016) 1-8.

[41] A.R. Khataee, O. Mirzajani, UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: Modeling of key factors by artificial neural network, Desalination, 251 (2010) 64-69.

[42] L. Ismail, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Elimination of sulfaclozine from water with SO_4^{-} radicals: Evaluation of different persulfate activation methods, Applied Catalysis B: Environmental, 201 (2017) 573-581.

[43] J.L. Acero, F.J. Benítez, F.J. Real, E. Rodríguez, Degradation of selected emerging contaminants by UV-activated persulfate: Kinetics and influence of matrix constituents, Separation and Purification Technology, 201 (2018) 41-50.

[44] Y. Chen, Y. Tong, Z. Liu, L.-Z. Huang, J. Yuan, Y. Xue, Z. Fang, Enhanced degradation of Orange II using a novel UV/persulfate/sulfite system, Environmental Chemistry Letters, 17 (2019) 1435-1439.

[45] C.-C. Lin, M.-S. Wu, UV/$S_2O_8^{2-}$ process for degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 85 (2014) 209-215.

[46] S.H. Yoon, S. Jeong, S. Lee, Oxidation of bisphenol A by UV/$S_2O_8^{2-}$: comparison with UV/H_2O_2, Environmental technology, 33 (2012) 123-128.

[47] Y.Q. Gao, N.Y. Gao, D.Q. Yin, F.X. Tian, Q.F. Zheng, Oxidation of the beta-blocker propranolol by UV/persulfate: Effect, mechanism and toxicity investigation, Chemosphere, 201 (2018) 50-58.

[48] C. Lee, J. Yoon, Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 165 (2004) 35-41.

[49] L.K. Weavers, I. Hua, M.R. Hoffmann, Degradation of Triethanolamine and Chemical Oxygen Demand Reduction in Wastewater by Photoactivated Periodate, Water Environment Research, 69 (1997) 1112-1119.

[50] L. Valkai, G. Peintler, A.K. Horváth, Clarifying the Equilibrium Speciation of Periodate Ions in Aqueous Medium, Inorganic Chemistry, 56 (2017) 11417-11425.

[51] I. Wagner, H. Strehlow, Flash photolysis in aqueous periodate-solution, Physical Chemistry, 86 (1982) 297–301.

[52] L.H. Chia, X. Tang, L.K. Weavers, Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution, Environmental science & technology, 38 (2004) 6875-6880.

[53] X. Tang, L.K. Weavers, Decomposition of hydrolysates of chemical warfare agents using photoactivated periodate, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 187 (2007) 311-318.

[54] J. Saien, H. Shafiei, A. Amisama, Photo-activated periodate in homogeneous degradation and mineralization of quinoline: Optimization, kinetic, and energy consumption, Environmental Progress & Sustainable Energy, 36 (2017) 1621-1627.

[55] M.H. Cao, B.B. Wang, H.S. Yu, L.L. Wang, S.H. Yuan, J. Chen, Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation, Journal of hazardous materials, 179 (2010) 1143-1146.

[56] J. Saien, M. Fallah Vahed Bazkiaei, Homogenous UV/periodate process in treatment of p-nitrophenol aqueous solutions under mild operating conditions, Environmental technology, 39 (2018) 1823-1832.

[57] W.A.-A. Sadik, A.W. Nashed, UV-induced decolourization of acid alizarine violet N by homogeneous advanced oxidation processes, Chemical Engineering Journal, 137 (2008) 525-528.

[58] X. Zhang, X. Yu, X. Yu, M. Kamali, L. Appels, B. Van der Bruggen, D. Cabooter, R. Dewil, Efficiency and mechanism of 2,4-dichlorophenol degradation by the UV/IO_4^- process, Science of The Total Environment, 782 (2021) 146781.

[59] J. Saien, M. Moradi, A.R. Soleymani, Homogenous Persulfate and Periodate Photochemical Treatment of Furfural in Aqueous Solutions, Clean - Soil, Air, Water, 45 (2017).

[60] C.H.M. Hofman-Caris, D.J.H. Harmsen, N. Hartog, T. Nicolaes, L.J.J.M. Janssen, E. Winters-Breur, T.J.S. Keijzer, The potential of using UV photolysis in an aquifer thermal energy storage system to remediate groundwater contaminated with chloro ethenes, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (2017) 2921-2929.

[61] J.L. Wang, L.J. Xu, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42 (2012) 251-325.

[62] H. Shirayama, Y. Tohezo, S. Taguchi, Photodegradation of chlorinated hydrocarbons in the presence and absence of dissolved oxygen in water, Water research, 35 (2001) 1941-1950.

[63] T. Alapi, A. Dombi, Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in an oxygen stream using an ozone producing low-pressure mercury vapour lamp, Chemosphere, 67 (2007) 693-701.

[64] E. Kan, C.-I. Koh, K. Lee, J. Kang, Decomposition of aqueous chlorinated contaminants by UV irradiation with H_2O_2, Frontiers of Environmental Science & Engineering, 9 (2015) 429-435.

[65] F. Chen, Q. Yang, S.O. Pehkonen, M.B. Ray, Modeling of gas-phase photodegradation of chloroform and carbon tetrachloride, Journal of the Air & Waste Management Association, 54 (2004) 1281-1292.

[66] I. Gultekin, G. Tezcanli-Guyer, N.H. Ince, Sonochemical decay of C.I. Acid Orange 8: effects of CCl_4 and t-butyl alcohol, Ultrasonics sonochemistry, 16 (2009) 577-581.

[67] F. Ahmedchekkat, M.S. Medjram, M. Chiha, A. Mahmoud Ali Al-bsoul, Sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B using a novel reactor geometry: Effect of operating conditions, Chemical Engineering Journal, 178 (2011) 244-251.

[68] M. Zhou, L. Lei, An improved UV/Fe^{3+} process by combination with electrocatalysis for p-nitrophenol degradation, Chemosphere, 63 (2006) 1032-1040.

[69] W. Feng, D. Nansheng, Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview, Chemosphere, 41 (2000) 1137-1147.

[70] O. Abida, Impact of iron complexes and sunlight on the fate of pollutants in aquatic environment

Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environement aquatique, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005.

[71] B.C. Faust, J. Hoigné, Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 24 (1990) 79-89.

[72] J.D. Laat, H. Gallard, S. Ancelin, B. Legube, Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H_2O_2/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H_2O_2/UV and Fe(II) or Fe(III)/H_2O_2 Chemosphere, 39 (1999) 2693-2706.

[73] M. Rodríguez, N.B. Abderrazik, S. Contreras, E. Chamarro, J. Gimenez, S. Esplugas, Iron(III) photoxidation of organic compounds in aqueous solutions, Applied Catalysis B: Environmental, 37 (2002) 131-137.

[74] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, Advances in Environmental Research, 8 (2004) 501-551.

CHAPITRE IV

Dégradation de l'Orange G par les procédés UV/TiO_2, UV/Oxydant et/ou UV/TiO_2/Oxydant

INTRODUCTION

Au cours des dernières années, les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) ont reçu une attention particulière et grandissante grâce à leur capacité à décomposer les molécules organiques les plus persistantes, en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux. Tous ces procédés reposent sur la formation *in situ* d'entités très réactives et non sélectives à savoir les radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$.

La photocatalyse hétérogène utilisant un semi-conducteur tel que le dioxyde de titane (TiO_2) en suspension ou immobilisé sur un substrat inerte, est une méthode fréquemment utilisée dans le traitement des composés organiques réfractaires.

La combinaison des irradiations ultraviolettes avec des agents oxydants tels que le persulfate ($S_2O_8^{2-}$) et/ou le periodate (IO_4^-) dans les systèmes photochimiques est connue pour avoir un effet significatif sur la vitesse de dégradation. Ces oxydants, en plus de générer des radicaux très réactifs peuvent aussi améliorer le processus photocatalytique en piégeant les électrons photogénérés, réduisant ainsi la probabilité de recombinaison des paires électron/trou (e^-−h+).

L'application simultanée de deux ou plusieurs procédés d'oxydation avancés, permet l'augmentation de la capacité oxydante du procédé en raison : (**i**) de la production accrue d'espèces réactives (c'est-à-dire effet cumulatif), et/ou (**ii**) effets d'interactions positives entre les processus individuels (c'est-à-dire effet synergique).

Cette deuxième section est consacrée à l'étude de la dégradation d'un autre colorant azoïque, en l'occurrence l'Orange G (OG), par les procédés : UV/TiO_2, UV/$S_2O_8^{2-}$, UV/IO_4^-, UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ et UV/TiO_2/IO_4^-. L'OG même s'il a été largement étudié, à notre connaissance il n'a pas fait l'objet d'une étude regroupant plusieurs procédés POAs. Le but de cette étude est (**i**) d'étudier l'influence de la masse du catalyseur ainsi que la concentration du polluant cible sur le procédé UV/TiO_2 ; (**ii**) d'évaluer l'influence de la concentration des oxydants utilisés sur le procédé photochimique ; et (**iii**) calculer l'effet synergétique de l'addition des oxydants au système UV/TiO_2. L'influence du mode d'utilisation du semi-conducteur (suspension ou immobilisé) a été aussi abordée d'une façon succincte, en l'absence et en présence d'espèces inorganiques oxydantes.

I. DÉGRADATION PAR LE PROCÉDÉ UV/TiO_2

La photocatalyse hétérogène utilisant des catalyseurs semi-conducteurs tels que le TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, CdS, GaP et ZnS a démontré son efficacité à dégrader une large gamme de composés organiques réfractaires [1]. Les réactions responsables de la dégradation photocatalytique d'un composé organique tel qu'un colorant peuvent être résumées comme suit [2]:

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} h^+ + e^- \quad \text{(IV. 1)}$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+ \quad \text{(IV. 2)}$$

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad \text{(IV. 3)}$$

$$O_2^{\bullet -} + HO^\bullet \rightarrow HOO^\bullet \quad \text{(IV. 4)}$$

$$HOO^\bullet + e^- \rightarrow HO_2^- \quad \text{(IV. 5)}$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad \text{(IV. 6)}$$

$$h^+ + \textit{contaminant organique} \rightarrow \textit{produits organiques intermédiaires} \quad \text{(IV. 7)}$$

$$O_2^{\bullet -} + \textit{contaminant organique} \rightarrow \textit{produits organiques intermédiaires} \quad \text{(IV. 8)}$$

$$HO^\bullet + \textit{contaminant organique} \rightarrow \textit{produits organiques intermédiaires} \quad \text{(IV. 9)}$$

Il a été prouvé que l'oxydation photocatalytique par le procédé UV/TiO_2 dégradait et minéralisait avec succès les effluents textiles synthétiques chargés en colorant à savoir le Reactive Black 5 avec une concentration de colorant allant jusqu'à 400 ppm [3]. La dégradation de cinq contaminants persistants a été évaluée par **Alvarez-Corena *et al.*** [4] en utilisant du Degussa P25 comme photocatalyseur excité par la lumière UV. Après 5 min de traitement, une dégradation significative des contaminants a été observée : 77% pour le 1,4 dioxane, 92% pour la N-nitrosodiméthylamine, 45% pour le phosphate de tris (2-chloroéthyle), 95% pour le gemfibrozil et 93% pour le 17 β estradiol.

I.1 Adsorption de l'Orange G (OG) sur le TiO_2 à l'obscurité

L'évaluation de la concentration du substrat adsorbée sur le semi-conducteur à l'obscurité est une étape fondamentale pouvant être cruciale avant toute étude du processus photocatalytique, car elle permet de s'affranchir de la concentration du substrat non liée à la dégradation photocatalytique.

Le suivi de la concentration de l'OG adsorbée en fonction du temps de contact a été déterminé à partir d'une suspension contenant 50 mg/L d'OG et 0,4 g/L de TiO_2. L'équilibre d'adsorption a été atteint au bout de 30 minutes (**Figure IV.1)**, toutes les solutions en présence de TiO_2 (suspension ou immobilisé) seront agitées pendant 30 minutes dans l'obscurité avant d'être irradiées. Le taux d'adsorption a été calculé selon l'équation suivante **[5]**:

$$Taux\ d'adsorption\ (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0}\ x100 \qquad \text{(IV. 10)}$$

Où C_0 est la concentration initiale de l'OG, et C_t la concentration à l'instant t. Le taux d'adsorption estimé à 3,85% révèle que l'OG ne s'adsorbe pratiquement pas sur le TiO_2.

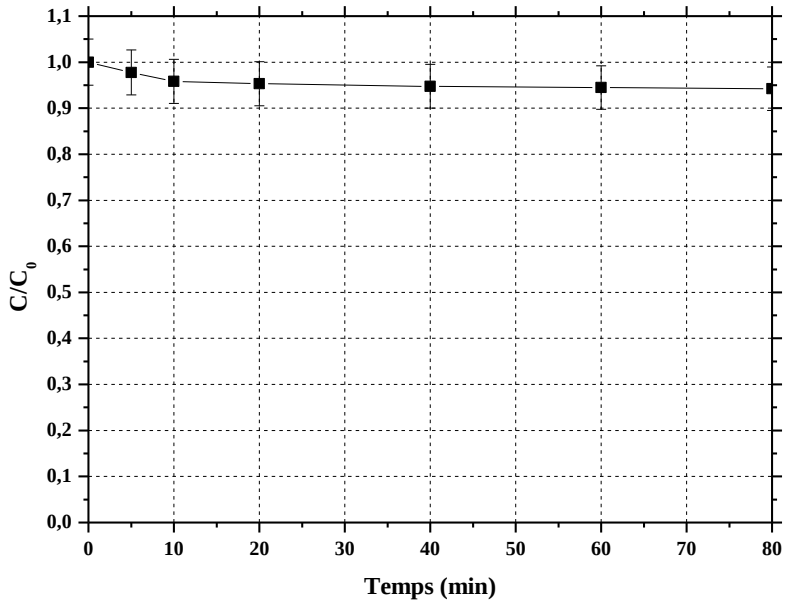


Figure IV. 1 *Cinétique d'adsorption de l'OG sur le TiO_2 à l'obscurité ($[OG]_0$= 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; V = 400 ml ; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

I.2 L'apport de la photocatalyse au processus de dégradation

La dégradation par photocatalyse a été suivie en irradiant une solution d'OG (50 mg/L) à 254 nm en présence de 0,4 g/L de TiO_2. Le résultat illustré sur la **Figure IV.2** montre que l'apport du TiO_2 au processus photochimique a amélioré le processus de dégradation particulièrement durant les 50 premières minutes où l'écart entre les taux de dégradation par les deux procédés (UV seul, UV/TiO_2) a été assez marqué. Néanmoins, en fin de traitement soit après 100 min d'irradiation, le taux de dégradation par photocatalyse est resté relativement faible (64,65%) presque identique à celui par photolyse seule (62,64%).

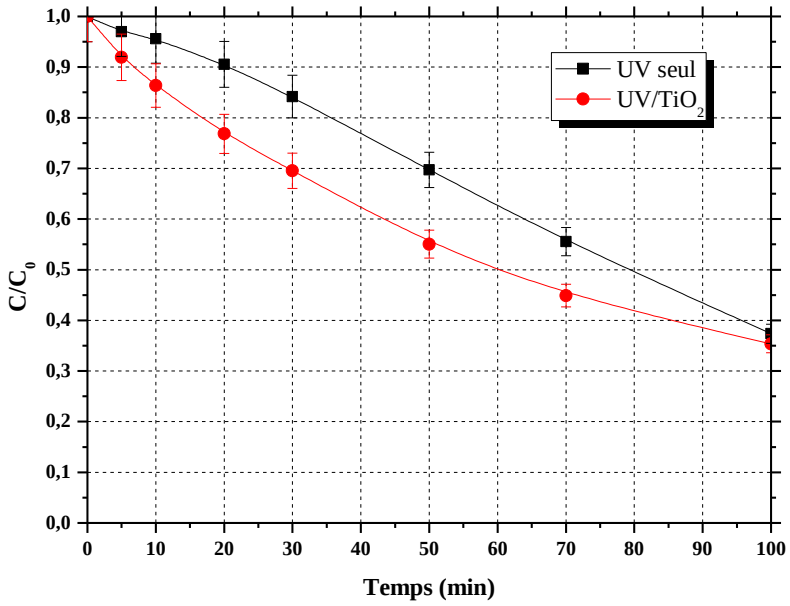


Figure IV. 2 *Cinétique de dégradation de l'OG en présence et en absence de TiO_2 ($[OG]_0$= 50 mg/L ; $[TiO_2]$= 0,4 g/L ; V = 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

L'amélioration du processus de dégradation peut être attribuée à la génération d'espèces réactives comme, les trous (h^+), les radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet -}$) et les radicaux hydroxyles ($HO^\bullet$) via l'excitation du TiO_2 par absorption du rayonnement UV (**Réactions IV.1-IV.3)**. Ces entités réactives vont contribuer à la dégradation du colorant tel que représenté par les **Réactions IV.7-IV.9**.

Le déclin de la dégradation observé après 50 min de traitement est probablement dû à la formation de sous-produits de dégradation qui entrent en compétition avec l'OG pour les espèces réactives, mais probablement aussi par recombinaison des paires (électrons-trous) générés à la surface du photocatalyseur **[6]**.

I.3 Effet de la masse du photocatalyseur

L'effet de la masse du catalyseur sur la dégradation photocatalytique des colorants est un paramètre très discuté dans la littérature **[7]**. Des concentrations allant de 0,2 g/L à 1 g/L ont été utilisées dans cette étude pour évaluer l'effet de la masse du TiO_2 sur la cinétique de dégradation de l'OG (**Figure IV.3**). Les résultats montrent que la constante de vitesse apparente de dégradation de l'OG augmente quand la masse du TiO_2 augmente de 0,2 g/L à 0,4 g/L, diminue à 0,6 g/L puis reste stable pour les concentrations les plus élevées (0,8 et 1 g/L). Dès lors, la valeur de 0,4 g/L est considérée comme une concentration limite (optimale)

en photocatalyseur dépendant des conditions opératoires et de la géométrie du photoréacteur utilisés.

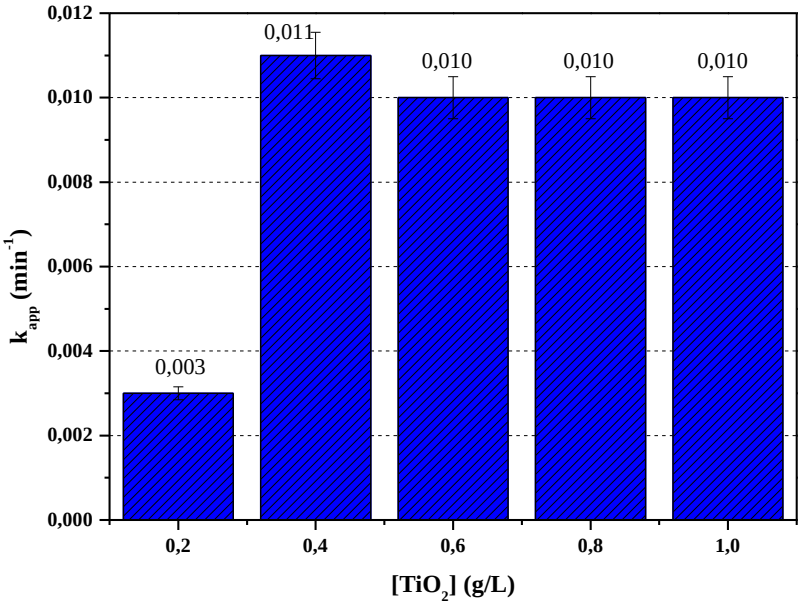


Figure IV. 3 *Effet de la masse du TiO_2 sur le processus photocatalytique ($[OG]_0$= 50 mg/L ; V = 400 ml ; $\lambda_{Lampe1=}$ 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

L'efficacité accrue jusqu'à 0,4 g/L peut être interprétée par l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles ainsi que la surface spécifique du semi conducteur **[4]**, produisant ainsi une quantité importante de radicaux $HO^{\bullet}$ qui participent à la dégradation de l'OG.

Au-delà de la masse limite, les particules de TiO_2 en excès peuvent créer un effet d'écran qui empêchera les photons de poursuivre leur chemin dans le réacteur (diminution du trajet photonique), ce qui aura pour effet de réduire la surface du TiO_2 exposée à la lumière et par suite l'activité photocatalytique **[8, 9]**.

En outre, l'augmentation de la masse du catalyseur au-delà de l'optimum peut entraîner l'agglomération des particules du catalyseur ; par conséquent, la partie de la surface du catalyseur devient indisponible pour l'absorption des photons et la vitesse de dégradation diminue dés lors.

I.4 Effet de la concentration initiale de l'OG

La concentration initiale du colorant dans une réaction photocatalytique est un facteur important à prendre en compte. L'influence de la concentration initiale de l'OG sur la cinétique de décoloration a été étudiée à pH libre et en fixant la dose du TiO_2 à 0,4 g/L.

Comme le montre la **Figure IV.4**, le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

L'explication du phénomène donnée par **Reza *et al.*** **[10]** est qu'une concentration élevée diminue la transparence de la solution (création d'un effet écran) et par conséquent la longueur du trajet photonique diminue également. Aussi, à mesure que la concentration initiale augmente, l'exigence d'une surface de catalyseur nécessaire à la dégradation augmente également. Comme le temps d'irradiation et la quantité de catalyseur sont constants, le radical hydroxyle formé est également constant, par conséquent, le nombre relatif de radicaux libres attaquant le colorant diminue avec l'augmentation de la quantité de colorant. Une autre explication possible pourrait être la formation des produits intermédiaires qui vont s'adsorber sur le catalyseur saturant ainsi les sites actifs **[11]**.

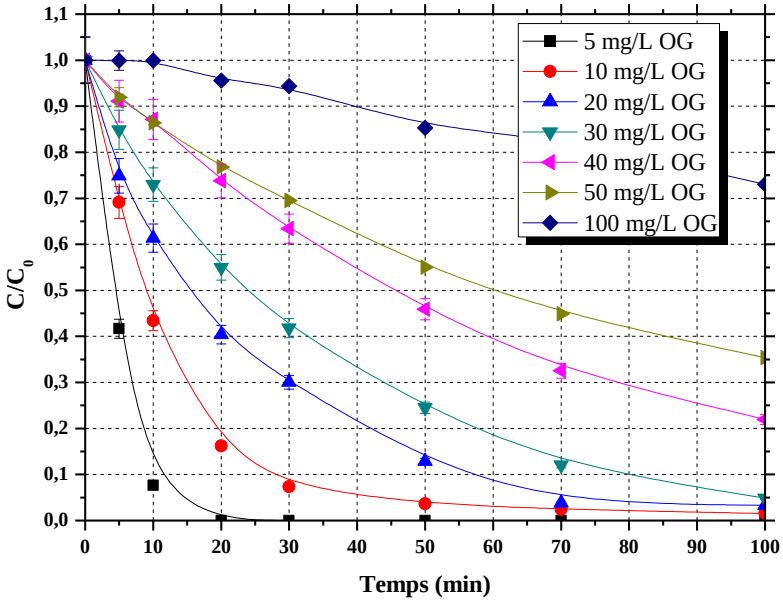


Figure IV. 4 *Effet de la concentration initiale de l'OG sur le processus photocatalytique ([TiO_2]= 0,4 g/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

I.5 Aspect cinétique

En photocatalyse hétérogène, le modèle cinétique de Langmuir-Hishelhood (L-H) est souvent appliqué pour décrire la réaction entre les radicaux et les molécules du substrat, que ce soit à l'état adsorbé ou dissous **[12]**. L'expression de (L-H) dans sa forme simplifiée est donnée par la relation suivante **[13]**:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKC} \qquad \text{(IV. 11)}$$

Où **:**

r : la vitesse de réaction pour l'oxydation du réactant.

k : la constante de vitesse de réaction pour l'oxydation du réactant.

K : la constante d'équilibre du réactant.

C : la concentration du substrat.

Quand la concentration C est de l'ordre du milli molaire, l'équation peut être simplifiée en une équation de pseudo−premier ordre **[13]**:

$$ln\frac{C_0}{C} = k.K.t = k_{app}.t \qquad \text{(IV. 12)}$$

La représentation cinétique du processus de dégradation de l'OG par le procédé UV/TiO_2 (**Figure IV.5**) correspond à une loi cinétique de pseudo-premier ordre dont la pente est égale à k_{app}.

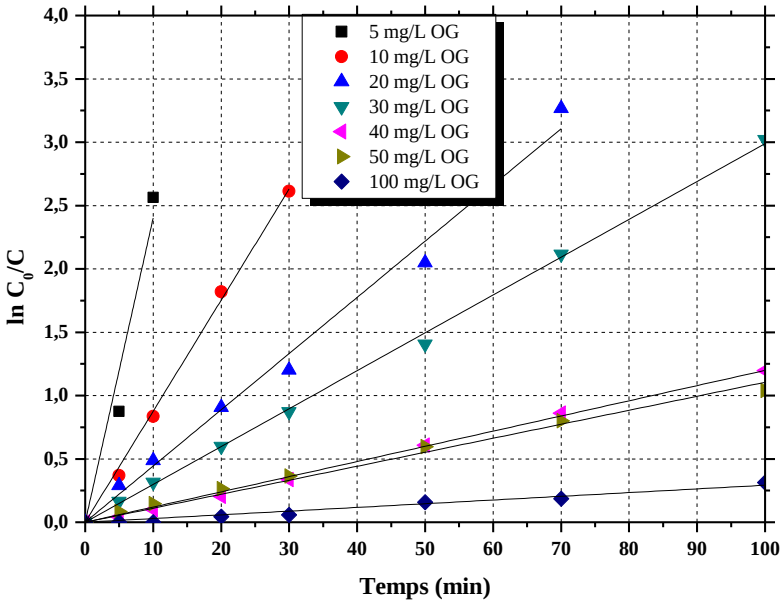


Figure IV. 5 *Représentation de la dégradation de l'OG par le procédé UV/TiO_2 selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.*

Les valeurs des constantes de vitesses apparentes (k_{app}) sont résumées dans le **Tableau IV.1**. Le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) est déduit de la relation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{ln\ 2}{k_{app}} \qquad \text{(IV. 13)}$$

Des exemples de dégradation de colorant répondant à un tel modèle ont été rapportés dans la littérature **[14-16]**.

Tableau IV. 1 *Caractéristiques de la cinétique de dégradation de l'OG par UV/TiO_2.*

[OG] (mg/L)	Taux de dégradation (%)	Constante de vitesses apparente k_{app} (min^{-1})	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2
5	100	0,24	2,88	0,961
10	98,47	0,087	7,96	0,997
20	96,66	0,044	15,75	0,990
30	95,12	0,029	23,90	0,998
40	78,03	0,012	57,76	0,997
50	64,65	0,011	63,01	0,987
100	26,97	0,002	346,57	0,966

II. DÉGRADATION PAR LES PROCÉDÉS UV/OXYDANT

Selon la définition de **Glaze *et al.*** **[17]**, on parle de procédés d'oxydation avancés lorsque des radicaux hydroxyles en quantité suffisante sont utilisés en tant qu'agents oxydants pour purifier l'eau. Mais de nos jours, cette définition s'est élargie pour inclure d'autres espèces radicalaires pouvant être facilement engendrées par voie photochimique, en associant les irradiations ultraviolettes avec des oxydants inorganiques tels que le persulfate ($S_2O_8^{2-}$, E°= 2,05V/ENH **[18]**) et/ou l'acide periodique (IO_4^-, E° = 1,6V/ENH **[19]**).

II.1 Dégradation par le procédé UV/Persulfate (UV/$S_2O_8^{2-}$)

La dégradation de l'OG à une concentration initiale de 50 mg/L a été réalisée en utilisant comme oxydant des ions persulfates ($S_2O_8^{2-}$) irradiés à 254 nm et pH libre (**Figure IV.6**). Une expérience préliminaire réalisée à l'obscurité avec du persulfate à une concentration de 1000 mg/L, a montré une dégradation négligeable de l'OG, indiquant peu ou pas d'oxydation avec $K_2S_2O_8$. Sous irradiation UV, la dégradation de l'OG augmente par augmentation de la concentration du persulfate de 0 à 2000 mg/L. Après 100 minutes d'irradiation, seulement 62,64% de dégradation ont été obtenus en l'absence de persulfate, tandis que 90,36%, 96,53% et 100% ont été atteints par ajout de 50, 100 et 200 mg/L respectivement. À partir de 500 mg/L le temps nécessaire à une complète décoloration a été réduit à 40 min.

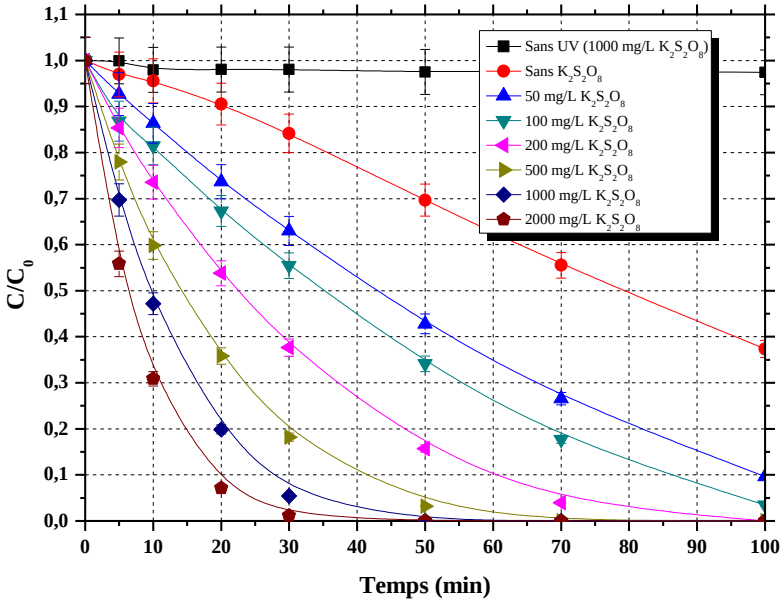


Figure IV. 6 *Effet de la concentration du persulfate sur la dégradation de l'OG ($[OG]_0$= 50 mg/L ; V = 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

En solution aqueuse le persulfate peut générer par voie photolytique des radicaux sulfates ($SO_4^{\bullet-}$) selon la réaction suivante **[20]**:

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{h\nu} 2SO_4^{\bullet-} \qquad \text{(IV. 14)}$$

Ces radicaux sont capables de produire des radicaux hydroxyles ($HO^{\bullet}$) par réaction avec l'eau d'après la réaction ci-dessous **[21]**:

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + SO_4^{2-} + H^+ \qquad \text{(IV. 15)}$$

Ainsi, l'augmentation du rapport $[S_2O_8^{2-}]/[OG]$ a entraîné une augmentation de la quantité des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et $HO^{\bullet}$ qui, en retour ont amélioré la dégradation de l'OG selon les réactions suivantes :

$$HO^{\bullet} + OG \rightarrow Produits\ intermédiaries \qquad \text{(IV. 16)}$$

$$SO_4^{\bullet-} + OG \rightarrow Produits\ intermédiaires \qquad \text{(IV. 17)}$$

Dans les conditions expérimentales appliquées, les résultats montrent que l'élimination de l'OG par le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$ suit un modèle de dégradation de pseudo-premier ordre (**Figure IV.7**) exprimé par la loi suivante :

$$ln\frac{[OG]_0}{[OG]} = k_{app}.t \qquad \text{(IV. 18)}$$

Où :

K_{app} représente la constante de vitesse apparente qui inclut la concentration des espèces oxydantes présentes en solution ($HO^{\bullet}$ et $SO_4^{\bullet-}$), et qui sont supposées rester constantes durant le traitement. [OG] et $[OG]_0$ sont les concentrations de l'OG aux temps t et 0 respectivement.

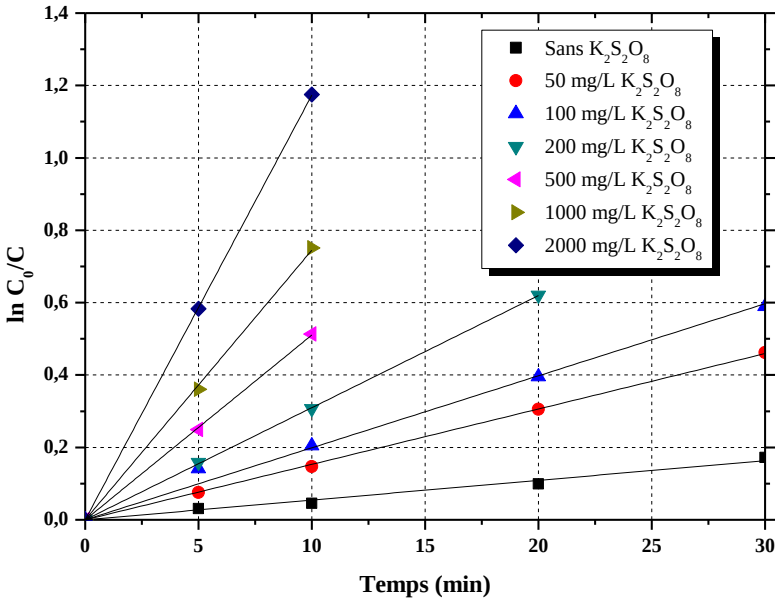


Figure IV. 7 *Représentation de la dégradation de l'OG par le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$ selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.*

Le **Tableau IV.2** résume les caractéristiques de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$. Comme on peut le noter, l'augmentation de la concentration initiale du persulfate a entrainé une augmentation significative de k_{app} accompagnée par une diminution importante du temps de demi-vie. Des résultats similaires ont été rapportés dans littérature **[22, 23]**, faisant état de l'influence positive de la concentration du persulfate sur la constante de vitesse apparente.

Tableau IV. 2 Caractéristiques de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$

[OG] (mg/L)	[$S_2O_8^{2-}$] (mg/L)	Taux de dégradation (%)	Constante de vitesses apparente k_{app} (min^{-1})	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2
50	0	62,64	0,004	173,28	0,992
	50	90,36	0,014	49,51	0,999
	100	96,53	0,021	33,00	0,995
	200	100	0,030	23,10	0,999
	500	100	0,051	13,59	0,999
	1000	100	0,074	9,36	0,999
	2000	100	0,117	5,92	0,999

II.2 Dégradation par le procédé UV/ Periodate (UV/IO_4^-)

La dégradation de l'OG à 50 mg/L et à pH libre, a été suivie en faisant varier la concentration de l'acide periodique (H_5IO_6) de 50 à 2000 mg/L. Une expérience témoin avec l'acide periodique à forte concentration (1000 mg/L) à l'obscurité a été effectuée pour tester la réactivité de H_5IO_6 sur l'OG. La **Figure IV.8** montre qu'une dégradation totale a été obtenue avec toute la plage de concentration testée (de 50 à 2000 mg/L). Cependant, le temps nécessaire pour éliminer 100% de la couleur a diminué avec l'augmentation de la concentration. En effet, la dégradation de l'OG en présence de 50 mg/L de periodate a requis un temps d'irradiation de 100 min, alors que 20 min seulement ont été nécessaires à une totale dégradation en présence de 2000 mg/L de periodate. À noter qu'une dégradation négligeable de l'OG a été obtenue avec l'acide periodique dans l'obscurité, ce qui indique que l'acide periodique présente une faible réactivité vis-à-vis de l'OG en l'absence de rayonnement UV.

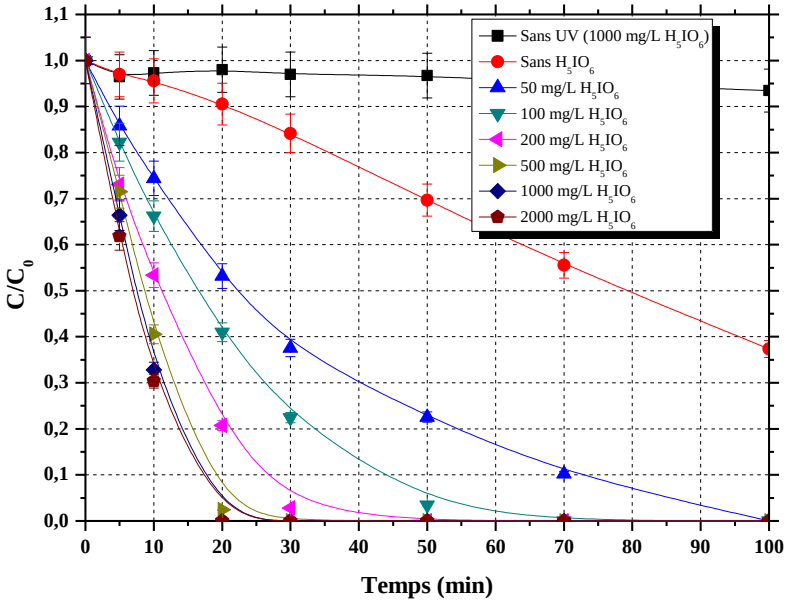


Figure IV. 8 *Effet de la concentration du periodate sur la dégradation de l'OG ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; V = 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

L'amélioration du processus de dégradation de l'OG peut être attribuée à la génération des espèces radicalaires ($IO_4^{\bullet}$, $IO_3^{\bullet}$, $O^{\bullet-}$et $HO^{\bullet}$) (**Réactions IV.19-IV.21**) qui augmentent avec l'augmentation du rapport $[IO_4^-]/[OG]$. Ceci est en parfait accord avec des études précédentes **[24-26]** qui ont démontré l'efficacité de l'ajout des ions periodates au système UV.

$$IO_4^- \xrightarrow{h\nu} IO_3^{\bullet} + O^{\bullet-} \qquad \text{(IV. 19)}$$

$$O^{\bullet-} + H^+ \leftrightarrow HO^{\bullet} \qquad \text{(IV. 20)}$$

$$HO^{\bullet} + IO_4^- \rightarrow OH^- + IO_4^{\bullet} \qquad \text{(IV. 21)}$$

Le procédé UV/IO_4^- suit une cinétique de pseudo-premier ordre (**Figure IV.9**) exprimée par la loi suivante :

$$ln\frac{[OG]_0}{[OG]} = k_{app}.t \qquad \text{(IV. 22)}$$

Où :

K_{app} représente la constante de vitesse apparente qui inclut la concentration des espèces oxydantes présentes en solution ($HO^{\bullet}$, $IO_4^{\bullet}$, $IO_3^{\bullet}$ et $O^{\bullet-}$), et qui sont supposées rester constantes durant le traitement. [OG] et $[OG]_0$ sont les concentrations de l'OG aux temps t et 0 respectivement.

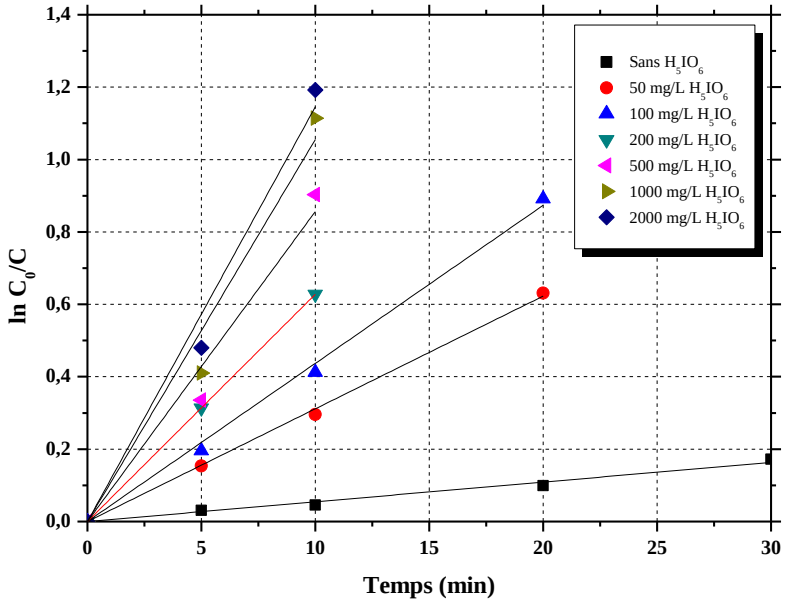


Figure IV. 9 *Représentation de la dégradation de l'OG par le procédé UV/IO_4^- selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.*

Les valeurs des caractéristiques de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé UV/IO_4^- présentées dans le **Tableau IV.3**, traduisent l'efficacité des espèces réactives impliquées dans le système UV/IO_4^- par augmentation de la concentration initiale en periodate.

Tableau IV. 3 *Caractéristiques de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé UV/IO_4^-.*

[OG] (mg/L)	[IO_4^-] (mg/L)	Taux de dégradation (%)	Constante de vitesses apparente k_{app} (min^{-1})	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2
50	0	62,64	0,004	173,28	0,992
	50	100	0,029	23,90	0,999
	100	100	0,040	17,32	0,998
	200	100	0,062	11,18	1
	500	100	0,085	8,15	0,982
	1000	100	0,105	6,60	0,981
	2000	100	0,114	6,08	0,990

II.3 Comparaison entre les procédés UV/$S_2O_8^{2-}$ et UV/IO_4^-

La comparaison de l'efficacité des deux procédés UV/$S_2O_8^{2-}$ et UV/IO_4^- a été évaluée en comparant les valeurs de k_{app} en fonction de la concentration de l'oxydant ajouté dans le système photochimique. Le résultat illustré sur la **Figure IV.10** donne la classification

suivante : UV/IO_4^- > UV/$S_2O_8^{2-}$, sauf pour la concentration 2000 mg/L où l'ordre a été inversé.

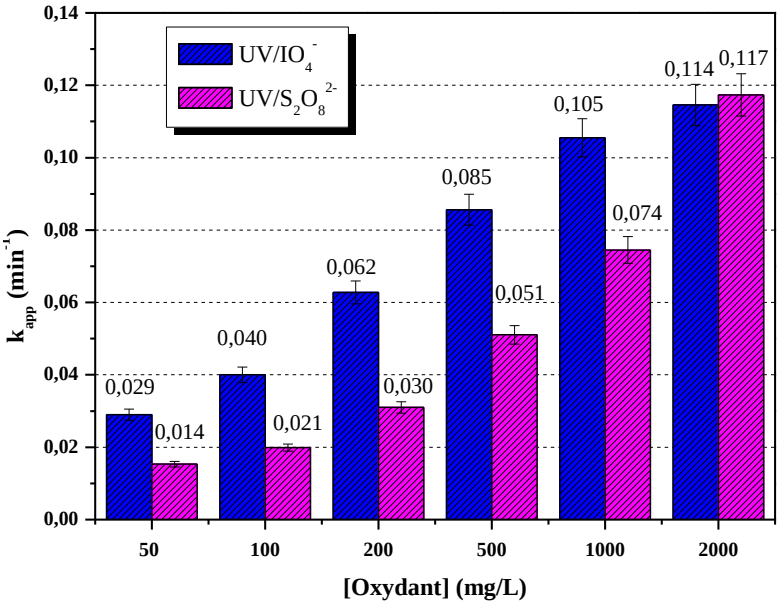


Figure IV. 10 *Comparaison entre les procédés UV/$S_2O_8^{2-}$ et UV/IO_4^-.*

Des études antérieures ont rapporté que le processus UV/IO_4^- est plus efficace que UV/$S_2O_8^{2-}$ **[24, 27-29]**. Les oxydants qui absorbent plus d'irradiation dans le domaine de l'UV sont plus efficaces pour la dégradation(**Figures A1.7 et A1.8 Annexe 1**), car une forte absorption des UV favorise la formation d'espèces radicalaires réactives **[29]**. En conséquence, les ions IO_4^- qui absorbent le plus fortement (ε = 1500 $M^{-1}cm^{-1}$ **[19]**), ont présenté des performances de dégradation plus élevées que les ions $S_2O_8^{2-}$ (ε = 21,1$M^{-1}cm^{-1}$ **[30]**).

Selon **Saien *et al.*** **[27]**, la longueur de liaison I−O plus longue dans le periodate (1,78 Å) par rapport à la longueur de liaison O−O du persulfate (1,49 Å), peut facilement conduire à plus de radicaux réactifs dans le processus UV/IO_4^-.

La vitesse de piégeage des $SO_4^{\bullet-}$ par $S_2O_8^{2-}$ (k = 6,1x10^5 $M^{-1}s^{-1}$) étant plus faible que celle des $HO^\bullet$ par IO_4^- (k = 4,8x10^8 $M^{-1}s^{-1}$), peut expliquer l'inversement de la classification pour la concentration la plus élevée en oxydant (2000 mg/L).

III. DÉGRADATION PAR COMBINAISON ENTRE TiO_2 ET UN OXYDANT (UV/TiO_2/OXYDANT)

La photocatalyse hétérogène est un procédé reconnu efficace pour la dégradation de contaminants récalcitrants. Néanmoins, la recombinaison des paires (e^-–h^+) considérée

comme étape limitante du processus, va conduire à une baisse d'efficacité. Afin de remédier à cet inconvénient, diverse stratégies ont été adoptées parmi lesquelles l'addition d'agents inorganiques tels que $S_2O_8^{2-}$ et/ou IO_4^- au processus photocatalytique [31]. Ces oxydants sont connus pour être meilleurs accepteurs d'électrons que l'oxygène ($E° O_2/O_2^{\bullet-}$= −0,28V/ENH) [32]. La performance du procédé UV/TiO_2 sera donc améliorée via : (**i**) réduction de la probabilité de recombinaison des paires (e^-−h^+), (**ii**) génération d'autres espèces radicalaires en plus des radicaux hydroxyles et (iii) augmentation de la vitesse de dégradation des composés intermédiaires [33].

III.1 Dégradation par le procédé UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$

En fixant la concentration de l'OG à 50 mg/L et celle de TiO_2 à 0,4 g/L, l'influence de la concentration du persulfate (de 50 à 2000 mg/L) sur le système photocatalytique (UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$) a été suivie à pH libre (**Figure IV.11**).

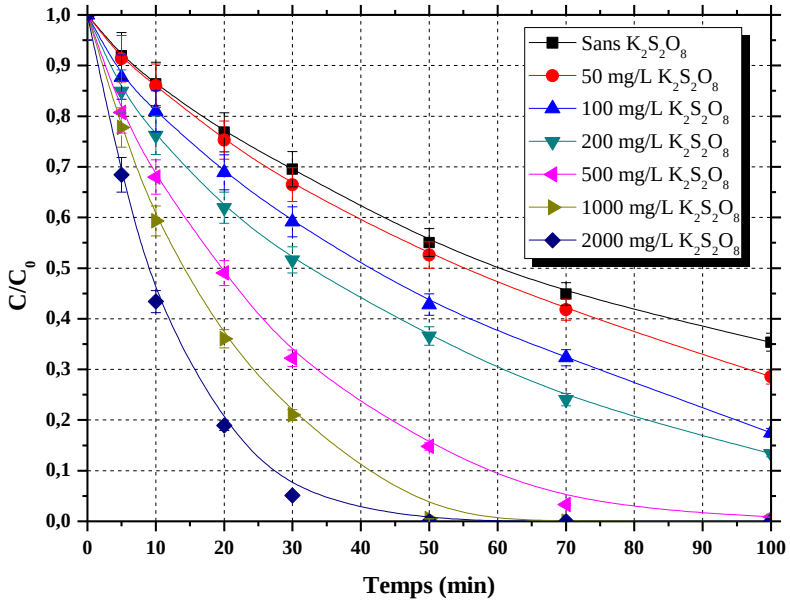


Figure IV. 11 *Effet de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ sur le processus photocatalytique ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

Les caractéristiques de la cinétique de dégradation par le système UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ obéissant à une loi cinétique de pseudo-premier ordre sont récapitulées dans le **Tableau IV.4**.

Tableau IV. 4 *Caractéristiques de la cinétique de dégradation de l'OG par UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$.*

[OG] (mg/L)	[$S_2O_8^{2-}$] (mg/L)	Taux de dégradation (%)	Constante de vitesse apparente k_{app} (min^{-1})	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2
50	0	64,65	0,011	63,01	0,966
	50	71,46	0,012	57,76	0,983
	100	82,50	0,017	40,77	0,977
	200	86,22	0,021	33,00	0,983
	500	99,15	0,038	17,77	0,995
	1000	100	0,051	13,59	0,999
	2000	100	0,082	8,45	0,998

Il apparait clairement d'après les résultats obtenus, que l'augmentation de la concentration du persulfate a contribué à augmenter les performances du procédé UV/TiO_2 où le taux de dégradation n'était que de 64,65 % après 100 min de traitement, alors qu'il a atteint 100% après seulement 50 min par ajout de 1000 mg/L de persulfate. Les constantes de vitesse apparentes ont augmenté avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant, et le temps de demi-vie a considérablement été réduit à 8,45 min par ajout de 2000 mg/L de persulfate, alors qu'il était de 63,01 min en l'absence d'oxydant. Cette nette amélioration peut être attribuée à la capacité du persulfate à agir comme accepteur d'électrons empêchant la recombinaison des paires électron−trou (**Réaction IV.23**), mais aussi à la production des radicaux hydroxyles et sulfates selon les **Réactions IV.14** et **IV.15** [34].

$$S_2O_8^{2-} + e^-_{(BC)} \rightarrow SO_4^{\bullet -} + SO_4^{2-} \qquad \text{(IV. 23)}$$

Des études ont rapporté l'impact positif des ions persulfates sur le processus photocatalytique. D'après **Jung *et al.*** [35] l'ajout d'oxydants tel que le persulfate de potassium au système UV/TiO_2 a montré une augmentation de l'efficacité de dégradation de l'acide humique et des métaux lourds. La dégradation du Réactive Black 5 par UV/TiO_2 en présence de $Na_2S_2O_8$ a fait augmenter la constante de vitesse apparente de 0,033 min^{-1} à 0,044 min^{-1} [29].

Pour mieux comprendre l'influence des ions persulfates sur le procédé UV/TiO_2, il convient de comparer aussi le procédé UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ avec le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$ (**Figure IV.12**).

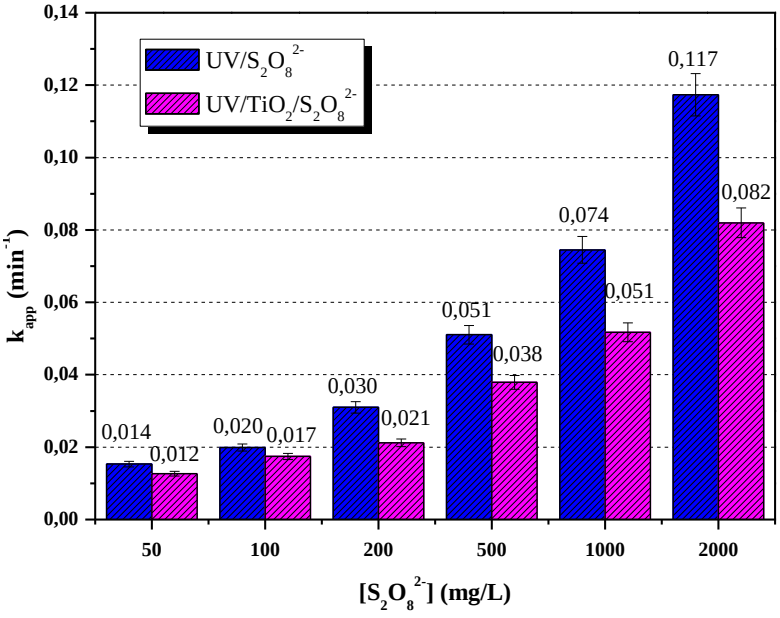


Figure IV. 12 *Comparaison entre UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ et UV/$S_2O_8^{2-}$ ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

Les valeurs des constantes de vitesses apparentes montrent que comparativement au procédé UV/$S_2O_8^{2-}$, le procédé UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ est moins efficace. Le calcul de synergie donnée par la relation ci-dessous **[36]**, a donné des valeurs négatives (S < 0) (**Tableau IV.5**) indiquant l'absence d'effet synergétique entre les procédés UV/TiO_2 et UV/$S_2O_8^{2-}$.

$$S = \frac{k_{UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}} - \left(k_{UV/TiO_2} + k_{UV/S_2O_8^{2-}}\right)}{k_{UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}}} \qquad \text{(IV. 24)}$$

Tableau IV. 5 *Valeurs de l'indice de synergie.*

Procédé	$[S_2O_8^{2-}]$ (mg/L)	K_{app} (min^{-1})	Indice de synergie (S)
UV/TiO_2	0	0,011	-
UV/$S_2O_8^{2-}$	50	0,014	-
	100	0,021	-
	200	0,030	-
	500	0,051	-
	1000	0,074	-
	2000	0,117	-
UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$	50	0,012	-1,083
	100	0,017	-0,882
	200	0,021	-0,952
	500	0,038	-0,631
	1000	0,051	-0,666
	2000	0,082	-0,560

Un résultat similaire a été trouvé par **Wang** et **Hong** [37], les auteurs ont expliqué le phénomène par la présence de deux chemins réactionnels parallèles où le processus homogène (UV/oxydant) l'emporte sur le processus hétérogène quand TiO_2 et l'oxydant sont présents ensemble (i.e. UV/TiO_2/oxydant).

III.2 Dégradation par le procédé UV/TiO_2/IO_4^-

Comme pour le persulfate, l'effet du periodate à différentes concentrations sur le processus photocatalytique a été suivi à pH libre. D'après les résultats illustrés sur la **Figure IV.13**, l'ajout du periodate au système UV/TiO_2 a considérablement amélioré le processus de dégradation où une élimination totale a été obtenue pour toute la gamme de concentrations testées. De plus, le temps nécessaire à la dégradation a été réduit avec l'augmentation de la concentration de IO_4^-.

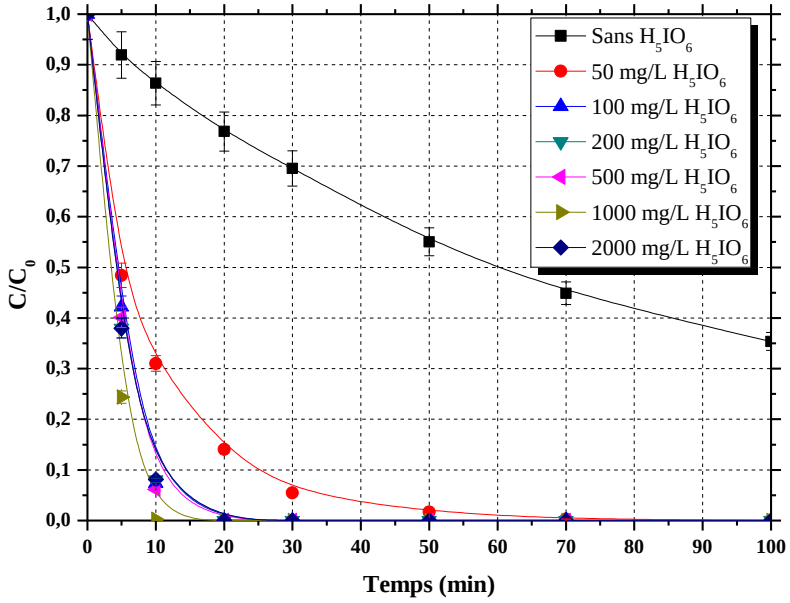


Figure IV. 13 *Effet de la concentration initiale de IO_4^- sur le processus photocatalytique ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

Les principales caractéristiques de la cinétique de dégradation par le système UV/TiO_2/IO_4^- obéissant à une loi cinétique de pseudo-premier ordre sont présentées dans le **Tableau IV.6**.

Tableau IV. 6 *Caractéristiques de la cinétique de dégradation de l'OG par UV/TiO_2/IO_4^-.*

[OG] (mg/L)	[IO_4^-] (mg/L)	Taux de dégradation (%)	Constante de vitesses apparente k_{app} (min^{-1})	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2
50	0	64,65	0,011	63,01	0,966
	50	100	0,122	2,79	0,977
	100	100	0,243	2,10	0,959
	200	100	0,250	2,07	0,978
	500	100	0,259	2,04	0,954
	1000	100	0,282	1,95	1
	2000	100	0,239	2,12	0,979

La constante de vitesse apparente a augmenté en fonction de l'augmentation de la concentration du periodate, passant de 0,011 à 0,282 min^{-1} par ajout de 0 à 1000 mg/L de periodate respectivement. Le temps de demi-vie a été réduit à 1,95 min. Néanmoins, quand la concentration dépasse le seuil de 1000 mg/L, une légère baisse de la constante de vitesse a été observée (0,239 min^{-1}) et une augmentation du temps de demi-vie (2,12 min), d'où la présence d'une concentration optimale en acide periodique.

L'amélioration du processus par ajout des ions periodates au processus UV/TiO_2 peut être attribuée au piégeage des électrons selon la réaction suivante **[38, 39]** :

$$IO_4^- + e^-_{(BC)} + 2H^+ \rightarrow IO_3^\bullet + H_2O \qquad \text{(IV. 25)}$$

Mais aussi par la génération d'autres entités réactives par photolyse des ions periodates comme les radicaux $HO^\bullet$, $IO^\bullet_3$ et $IO^\bullet_4$ (**Réactions IV.19-IV.21**) **[34]**.

La diminution de l'efficacité quand la concentration du periodate augmente est probablement due au piégeage cette fois-ci des radicaux hydroxyles par les ions periodates en excès **[40]** selon la réaction suivante :

$$IO_4^- + HO^\bullet \rightarrow IO_4^\bullet + OH^- \qquad \mathbf{k= 4{,}8x10^8\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(IV. 26)}$$

D'après la littérature **[34, 41, 42]**, l'apport des ions periodates au système UV/TiO_2 améliore la vitesse de dégradation. Les auteurs attribuent les performances du système UV/TiO_2/IO_4^- à la capacité des ions periodates à piéger les électrons et aussi à la génération d'espèces réactives sous UV.

Pour mieux comprendre l'influence de l'un des procédés sur l'autre, une comparaison entre le procédé UV/IO_4^- et le procédé UV/TiO_2/IO_4^-a été faite, et les résultats obtenus montrent que le procédé UV/TiO_2/IO_4^- est de loin le plus efficace (**Figure IV.14**). Le calcul

de synergie par la relation ci-dessous a donné des valeurs positives (S > 0) (**Tableau IV.7**) indiquant un effet synergétique entre UV/IO_4^- et UV/TiO_2.

$$S = \frac{k_{UV/TiO_2/IO_4^-} - \left(k_{UV/TiO_2} + k_{UV/IO_4^-}\right)}{k_{UV/TiO_2/IO_4^-}} \qquad \text{(IV. 27)}$$

Tableau IV. 7 Valeurs de l'indice de synergie.

Procédé	$[IO_4^-]$ (mg/L)	K_{app} (min^{-1})	Indice de synergie (S)
UV/TiO_2	0	0,011	-
UV/IO_4^-	50	0,029	-
	100	0,040	-
	200	0,062	-
	500	0,085	-
	1000	0,105	-
	2000	0,114	-
UV/TiO_2/IO_4^-	50	0,122	+0,672
	100	0,243	+0,790
	200	0,250	+0,708
	500	0,259	+0,629
	1000	0,282	+0,588
	2000	0,239	+0,476

Ce résultat suggère la présence d'interactions positives entre les processus individuels c'est-à-dire entre UV/IO_4^- et UV/TiO_2.

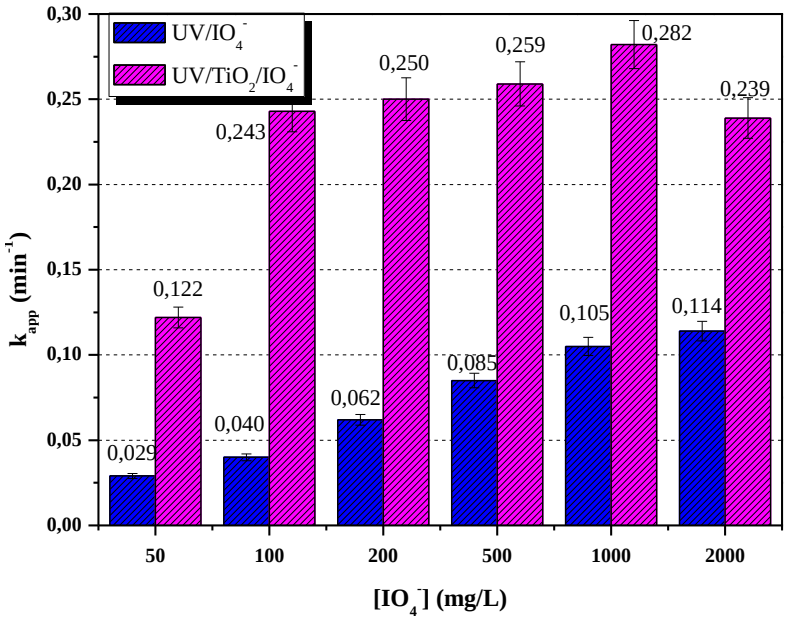


Figure IV. 14 *Comparaison entre UV/TiO_2/IO_4^- et UV/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; V = 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

III.3 Comparaison entre les procédés UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ et UV/TiO_2/IO_4^-

D'après les résultats résumés dans les **Tableaux IV.4** et **IV.6**, une grande différence d'efficacité entre les procédés UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ et UV/TiO_2/IO_4^- peut être observée. En comparant par exemple les constantes de vitesse apparentes il apparait nettement que le procédé UV/TiO_2/IO_4^- est de loin plus performant que le procédé UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ (**Figure IV.15**). Pareil résultat a été rapporté par **Yu *et al.*** [29]. Aussi, **Zhiyang *et al.*** [41] ont trouvé que la photodécoloration du Methyle Orange en présence de TiO_2 et oxydants suivait le classement suivant : UV/TiO_2/IO_4^- > UV/TiO_2/H_2O_2. D'après **Irmak *et al.*** [42] l'ion periodate s'est avéré être un oxydant beaucoup plus performant que les autres oxydants pour la dégradation du 4-chloro-2-méthylphenol. Quant à **Syoufian** et **Nakashima** [34], en étudiant la dégradation du Bleu de Méthylène, ont trouvé que l'effet des oxydants utilisés dans le système TiO_2 était dans l'ordre suivant: $S_2O_8^{2-}$ > IO_4^- > BrO_3^- > H_2O_2 > ClO_3^-.

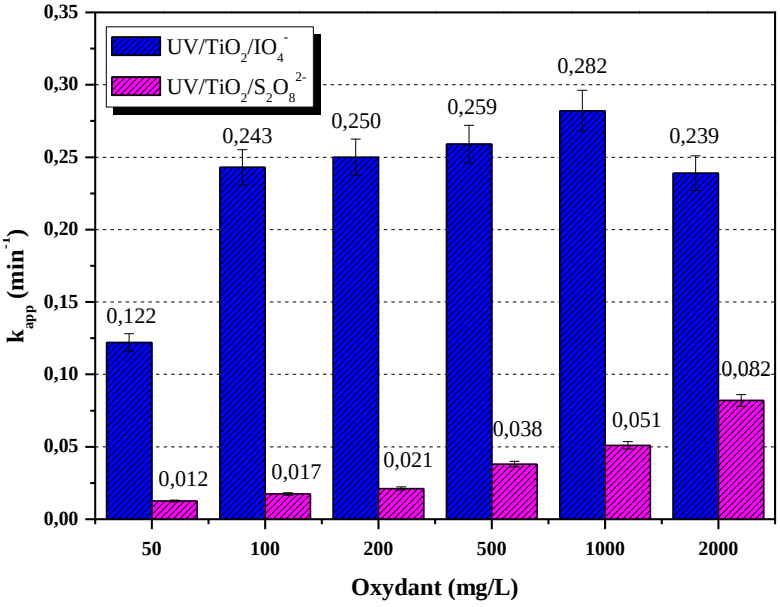


Figure IV. 15 *Comparaison entre les procédés UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ et UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$= 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; V = 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T= 20±2°C).*

IV. UTILISATION DU TiO_2 SUPPORTÉ POUR LA DÉGRADATION DE L'OG

Pour une éventuelle application à l'échelle industrielle, la récupération et la réutilisation des nanoparticules s'avèrent très difficiles [43]. Dans ce contexte, l'immobilisation du TiO_2 sur différents supports inertes est une approche de plus en plus adoptée par les chercheurs [44].

IV.1 Activité photocatalytique du TiO_2 supporté

L'activité photocatalytique du TiO_2 immobilisé sur une plaque en verre a été suivie à pH libre en utilisant toujours la même concentration en OG à savoir 50 mg/L. La technique de fixation du TiO_2 sur le support a été abordée au **Chapitre II**. La **Figure IV.16** illustre le résultat de la dégradation utilisant le TiO_2 supporté et le TiO_2 en suspension.

La comparaison faite entre les deux systèmes indique que l'efficacité de dégradation a été légèrement réduite dans le cas du TiO_2 immobilisé. Le taux de dégradation obtenu avec du TiO_2 en suspension est de 64,65% alors que celui obtenu avec du TiO_2 immobilisé est de 62,38% **(Figure IV.16a)**. La constante de vitesse apparente (k_{app}) est passée de 0,011min^{-1} en mode suspension à 0,009 min^{-1} en mode immobilisé **(Figure IV.16b)**.

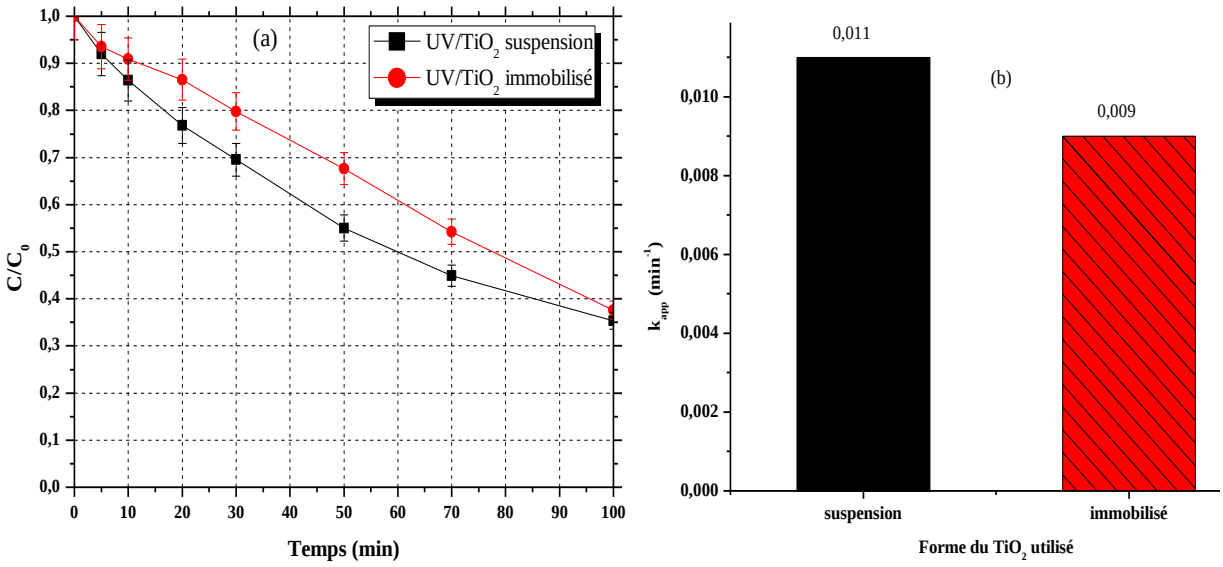


Figure IV. 16 *Comparaison entre le TiO_2 en suspension et le TiO_2 immobilisé pour la dégradation de l'OG ($[OG]_0$= 50 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C ; (a) : Variation de la concentration en fonction du temps ; (b) : Variation de k_{app} en fonction de la forme du TiO_2 utilisé).*

La baisse d'efficacité dans le cas du TiO_2 immobilisé par rapport au TiO_2 en suspension est le résultat d'une diminution de la surface active du catalyseur et une limitation du transfert de masse **[44, 45]**.

Afin d'évaluer la reproductibilité du TiO_2 immobilisé, l'évolution de la dégradation de l'OG a été suivie en réutilisant 3 fois la même plaque, sans aucun traitement préalable si ce n'est un lavage à l'eau distillée avant son introduction dans le réacteur. Les résultats illustrés

sur la **Figure IV.17** montrent une baisse d'activité dés le deuxième cycle où un taux de dégradation de 48,90% a été obtenu. La réutilisation de la plaque une troisième fois a donné un rendement d'élimination faible (44,44%) comparativement au premier cycle où il était de 62,38%. Cette baisse d'activité observée après 3cycles peut être attribuée au détachement de certaines particules du TiO_2 de la plaque pendant l'utilisation ou pendant le rinçage, mais probablement aussi par la formation de sous-produits de dégradation qui vont s'accumuler sur les sites actifs du catalyseur **[44, 46]**.

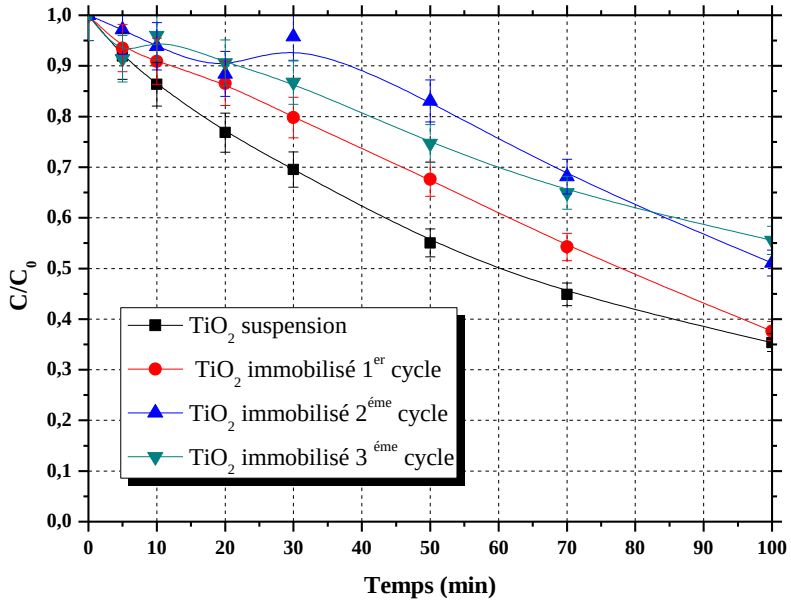


Figure IV. 17 *Réutilisation du TiO_2 immobilisé pour la dégradation de l'OG ($[OG]_0$= 50 mg/L ; V= 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T = 20 ± 2°C).*

IV.2 Dégradation par UV/TiO_2 $_{supporté}$ en présence de persulfate

Comme pour le mode en suspension, l'effet de l'ajout du persulfate au système utilisant le TiO_2 immobilisé a été étudié. La **Figure IV.18** montre que l'addition du persulfate à différentes concentrations (100, 1000 et 2000 mg/L) a amélioré le processus photocatalytique. Cette augmentation d'efficacité dépend de la concentration initiale du persulfate puisque le taux de dégradation passe de 80,82% à 100% lorsque la concentration en oxydant passe de 100 à 2000 mg/L. Les constantes de vitesses apparentes calculées ont donné les valeurs suivantes : 0,01 min^{-1} ; 0,079 min^{-1} et 0,091 min^{-1} pour respectivement 100, 1000 et 2000 mg/L en persulfate. Ce résultat est prévisible du moment que le persulfate va agir en tant qu'accepteur d'électrons limitant ainsi la recombinaison des paires (e^-–h^+) (**Réaction IV.23**) et aussi par l'action des espèces radicalaires $HO^{\bullet}$ et $SO_4^{\bullet-}$ générés par photolyse des

ions persulfates par les irradiations UV (**Réactions IV.14** et **IV.15**). **Cho *et al.*** [47] ont trouvé que les oxydants tels que H_2O_2 et $S_2O_8^{2-}$ augmentaient la vitesse de dégradation du trichloroéthylène par suppression du phénomène de recombinaison des paires (e^-–h^+).

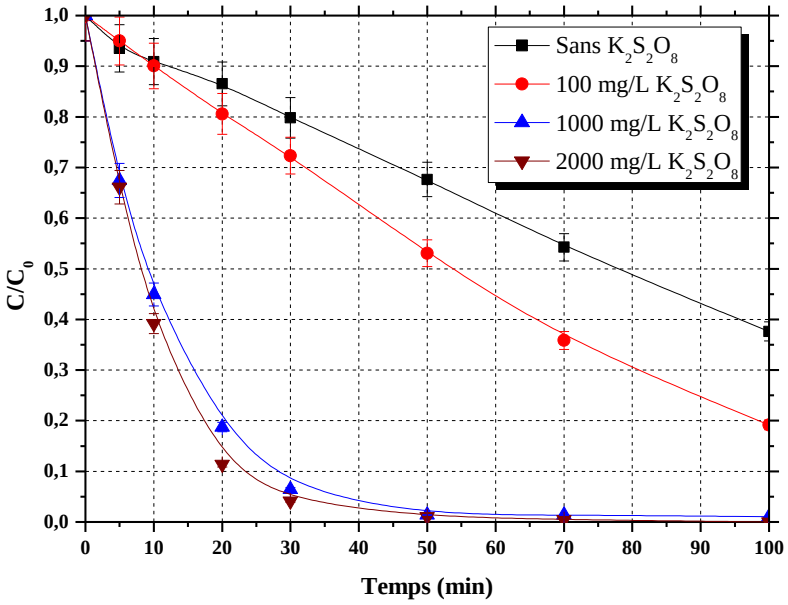


Figure IV. 18 *Effet de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ sur le processus photocatalytique utilisant le TiO_2 immobilisé ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; V = 400 ml ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; T= 20 ± 2°C).*

En comparant les deux modes utilisés pour les concentrations en persulfate testées (100, 1000 et 2000 mg/L), il a été constaté que pour la faible concentration (100 mg/L), le mode en suspension est plus efficace que le mode immobilisé. Cependant, pour les doses 1000 et 2000 mg/L, le taux de dégradation par le procédé UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ en mode immobilisé a montré une efficacité plus importante que celle observée en mode suspension. Même si le taux de dégradation était identique après 100 min de traitement (100%), la constante de vitesse apparente a quant à elle augmenté (**Figure IV.19**), indiquant une influence positive du persulfate sur le procédé utilisant le TiO_2 immobilisé. Un résultat similaire a été trouvé par **Murgolo *et al.*** [48], où la vitesse d'élimination de quelques polluants organiques utilisant un catalyseur composé d'un film de TiO_2 nanostructuré déposé sur une maille en acier inoxydable était environ 1,2–1,4 fois plus rapide que celle observée en utilisant TiO_2 Degussa P25.

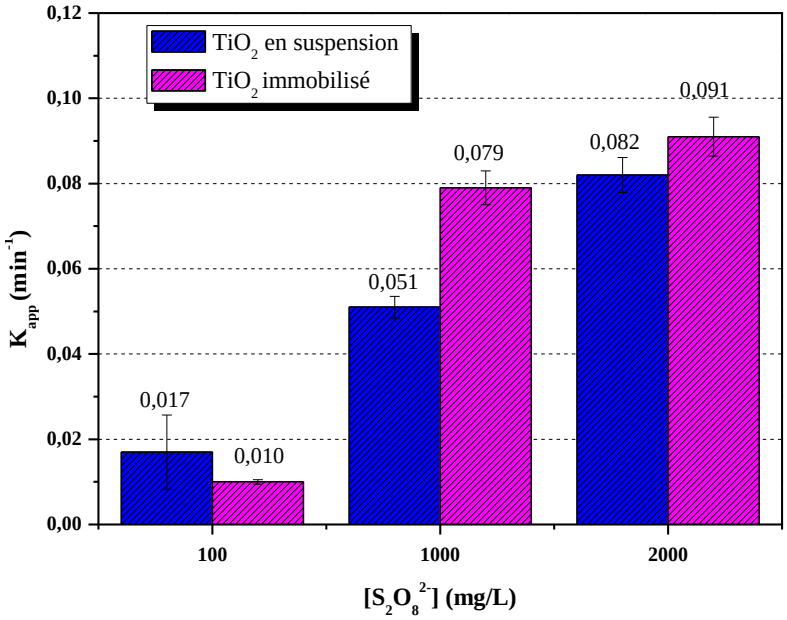


Figure IV. 19 *Comparaison entre le mode en suspension et le mode immobilisé dans le procédé UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$.*

CONCLUSION

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que :

La dégradation de l'OG (50 mg/L) à 254 nm en présence de TiO_2 a été peu efficace (64,65%), probablement due à la recombinaison des paires électrons-trous, et/ou la formation des produits intermédiaires. Le procédé UV/TiO_2 dépend aussi bien de la masse du photocatalyseur que la concentration du substrat. En effet, la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du TiO_2 jusqu'à une certaine limite puis se stabilise. Avec l'augmentation de la concentration du substrat, la vitesse de dégradation diminue.

Les procédés UV/$S_2O_8^{2-}$ et UV/IO_4^- sont très performants pour la dégradation de l'OG grâce à la génération des espèces réactives issues de la photolyse de $S_2O_8^{2-}$ et IO_4^- respectivement; le taux de dégradation croît avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant utilisé jusqu'à une dégradation totale pour les concentrations élevées en oxydant. Le procédé UV/IO_4^- est nettement supérieur au procédé UV/$S_2O_8^{2-}$.

L'addition des ions $S_2O_8^{2-}$ et IO_4^- au système UV/TiO_2 a augmenté l'efficacité de dégradation photocatalytique de l'OG ; pour le procédé UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$ un effet antagoniste a été trouvé, indiquant la présence de deux chemins réactionnels différents avec prédominance du système homogène c'est-à-dire UV/$S_2O_8^{2-}$, alors que dans le procédé UV/TiO_2/IO_4^-, l'association des deux procédés UV/TiO_2 et UV/IO_4^- a donné des interactions positives. La

classification des procédés suit l'ordre suivant : UV/TiO_2/IO_4^->UV/IO_4^->UV/$S_2O_8^{2-}$> UV/TiO_2/$S_2O_8^{2-}$> UV/TiO_2>UV.

Des expériences portant sur l'élimination de l'OG par le procédé UV/TiO_2 utilisant du TiO_2 immobilisé sur un support inerte ont été testées. Les résultats préliminaires ont montré un taux de dégradation relativement moindre (62,38%) par rapport à l'utilisation du TiO_2 en suspension (64,65%), résultant d'une diminution de la surface active du photocatalyseur. Une baisse de rendement a été obtenue avec l'utilisation du même support 3 fois de suite. La dégradation photocatalytique de l'OG utilisant le TiO_2 immobilisé a été nettement améliorée par ajout du persulfate à différentes concentrations. Avec l'ajout de 1000 mg/L et 2000 mg/L en persulfate, le mode immobilisé s'est montré plus performant que le mode en suspension pour l'élimination de l'OG.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, Water research, 44 (2010) 2997-3027.

[2] M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO_2 doped with selective transition metals, Desalination, 276 (2011) 13-27.

[3] C. Tang, V. Chen, The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO_2/UV in an annular photoreactor, Water research, 38 (2004) 2775-2781.

[4] J.R. Alvarez-Corena, J.A. Bergendahl, F.L. Hart, Advanced oxidation of five contaminants in water by UV/TiO_2: Reaction kinetics and byproducts identification, Journal of environmental management, 181 (2016) 544-551.

[5] H. Liao, D. Stenman, M. Jonsson, Study of Indigo carmine as radical probe in photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 202 (2009) 86-91.

[6] V. Loddo, M. Bellardita, G. Camera-Roda, F. Parrino, L. Palmisano, Chapter 1 - Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation Process, in: A. Basile, S. Mozia, R. Molinari (Eds.) Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes, Elsevier, 2018, pp. 1-43.

[7] U.G. Akpan, B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2-based photocatalysts: A review, Journal of hazardous materials, 170 (2009) 520-529.

[8] C.N. Chang, Y.S. Ma, G.C. Fang, A.C. Chao, M.C. Tsai, H.F. Sung, Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO_2 process, Chemosphere, 56 (2004) 1011-1017.

[9] M. Saquib, M. Abu Tariq, M. Faisal, M. Muneer, Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide, Desalination, 219 (2008) 301-311.

[10] K.M. Reza, A.S.W. Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2: a review, Applied Water Science, 7 (2015) 1569-1578.

[11] O. Carp, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry, 32 (2004) 33-177.

[12] Y. He, N.B. Sutton, H.H.H. Rijnaarts, A.A.M. Langenhoff, Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO_2 photocatalysis under simulated solar irradiation, Applied Catalysis B: Environmental, 182 (2016) 132-141.

[13] S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, Journal of Environmental Sciences, 65 (2018) 201-222.

[14] C.G. da Silva, J.L.s. Faria, Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 155 (2003) 133-143.

[15] H. Yang, H.Q. Wei, L.T. Hu, Q. Hu, L.P. Yang, H.J. Liu, X. Yi, B. Yi, Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Monoazo Dye Acid Yellow 17 by UV/TiO_2 in Aqueous Solution, Huan jing ke xue= Huanjing kexue, 37 (2016) 3086-3093.

[16] C.H. Wu, Photodegradation of C.I. Reactive Red 2 in UV/TiO_2-based systems: effects of ultrasound irradiation, Journal of hazardous materials, 167 (2009) 434-439.

[17] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, Ozone: Science & Engineering, 9 (1987) 335-352.

[18] G. Samira Molareza, M. Ahmadi, A.A. Zinati Zadeh, Photochemical oxidation of methyldiethanolamine (MDEA) in aqueous solution by UV/$K_2S_2O_8$ process, International Journal of Industrial Chemistry, 7 (2016) 1-8.

[19] C. Lee, J. Yoon, Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 165 (2004) 35-41.

[20] J. Wang, S. Wang, Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, Chemical Engineering Journal, 334 (2018) 1502-1517.

[21] J.L. Acero, F.J. Benítez, F.J. Real, E. Rodríguez, Degradation of selected emerging contaminants by UV-activated persulfate: Kinetics and influence of matrix constituents, Separation and Purification Technology, 201 (2018) 41-50.

[22] C.-C. Lin, M.-S. Wu, UV/$S_2O_8^{2-}$ process for degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 85 (2014) 209-215.

[23] A. Ghauch, A. Baalbaki, M. Amasha, R. El Asmar, O. Tantawi, Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water, Chemical Engineering Journal, 317 (2017) 1012-1025.

[24] W. Sadik, G. Shama, UV-Induced Decolourization of an Azo Dye by Homogeneous Advanced Oxidation Processes, Process Safety and Environmental Protection, 80 (2002) 310-314.

[25] L.K. Weavers, I. Hua, M.R. Hoffmann, Degradation of Triethanolamine and Chemical Oxygen Demand Reduction in Wastewater by Photoactivated Periodate, Water Environment Research, 69 (1997) 1112-1119.

[26] W.A.-A. Sadik, A.W. Nashed, UV-induced decolourization of acid alizarine violet N by homogeneous advanced oxidation processes, Chemical Engineering Journal, 137 (2008) 525-528.

[27] J. Saien, M. Moradi, A.R. Soleymani, Homogenous Persulfate and Periodate Photochemical Treatment of Furfural in Aqueous Solutions, Clean - Soil, Air, Water, 45 (2017).

[28] M.-C. Wu, C.-H. Wu, Decolorization of C.I. reactive red 198 in UV/oxidant and UV/TiO_2/oxidant systems, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 104 (2011) 281-290.

[29] C.-H. Yu, C.-H. Wu, T.-H. Ho, P.K. Andy Hong, Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO_2, UV/oxidant and UV/TiO_2/oxidant systems: A comparative study, Chemical Engineering Journal, 158 (2010) 578-583.

[30] I.A. Ike, K.G. Linden, J.D. Orbell, M. Duke, Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes, Chemical Engineering Journal, 338 (2018) 651-669.

[31] M. Antonopoulou, I. Konstantinou, Effect of oxidants in the photocatalytic degradation of deet under simulated solar irradiation in aqueous TiO_2 suspensions, Global Nest Journal, 16 (2014) 507-515.

[32] R. Hazime, Active species in the photocatalytic degradation : application to pesticides, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.

[33] W.A. Sadik, A.-G.M. El-Demerdash, A.W. Nashed, A.A. Mostafa, H.A. Hamad, Highly efficient photocatalytic performance of Cu_2O@TiO_2 nanocomposite: influence of various inorganic oxidants and inorganic anions, Journal of Materials Research and Technology, 8 (2019) 5405-5414.

[34] A. Syoufian, K. Nakashima, Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of hollow titania photocatalyst: study of reaction enhancement by various electron scavengers, Journal of colloid and interface science, 317 (2008) 507-512.

[35] J.T. Jung, J.Y. Choi, J. Chung, Y.W. Lee, J.O. Kim, UV/TiO_2 and UV/TiO_2/chemical oxidant processes for the removal of humic acid, Cr and Cu in aqueous TiO_2 suspensions, Environmental technology, 30 (2009) 225-232.

[36] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, M.A. Rodrigo, New perspectives for Advanced Oxidation Processes, Journal of environmental management, 195 (2017) 93-99.

[37] Y. Wang, C.-s. Hong, Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO_2 suspensions, Water research, 33 (1999) 2031-2036.

[38] Y. Choi, H.-I. Yoon, C. Lee, L.u. Vetráková, D. Heger, K. Kim, J. Kim, Activation of Periodate by Freezing for the Degradation of Aqueous Organic Pollutants, Environmental science & technology, 52 (2018) 5378-5385.

[39] E.-T. Yun, H.-Y. Yoo, W. Kim, H.-E. Kim, G. Kang, H. Lee, S. Lee, T. Park, C. Lee, J.-H. Kim, J. Lee, Visible-light-induced activation of periodate that mimics dye-sensitization of TiO_2: Simultaneous decolorization of dyes and production of oxidizing radicals, Applied Catalysis B: Environmental, 203 (2017) 475-484.

[40] B. Gozmen, M. Turabik, A. Hesenov, Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO_2/periodate system, Journal of hazardous materials, 164 (2009) 1487-1495.

[41] Y. Zhiyong, Q. Ruiying, Y. Runbo, W. Zhiyin, L. Huanrong, Photodegradation comparison for methyl orange by TiO_2, H_2O_2 and KIO_4, Environmental Technology & Innovation, 41 (2020) 547-555.

[42] S. Irmak, E. Kusvuran, O. Erbatur, Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide, Applied Catalysis B: Environmental, 54 (2004) 85-91.

[43] B. Srikanth, R. Goutham, R. Badri Narayan, A. Ramprasath, K.P. Gopinath, A.R. Sankaranarayanan, Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment, Journal of environmental management, 200 (2017) 60-78.

[44] M. Jonstrup, M. Warjerstam, M. Murto, B. Mattiasson, Immobilisation of TiO_2 for combined photocatalytic-biological azo dye degradation, Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research, 62 (2010) 525-531.

[45] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, Applied Catalysis A: General, 389 (2010) 1-8.

[46] A. Bouarioua, M. Zerdaoui, Photocatalytic activities of TiO_2 layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (2017) 1565-1574.

[47] I.H. Cho, J.H. Park, Y.G. Kim, Oxidative degradation and toxicity reduction of trichloroethylene (TCE) in water using TiO_2/solar light: comparative study of TiO_2 slurry and immobilized systems, Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering, 40 (2005) 1033-1044.

[48] S. Murgolo, V. Yargeau, R. Gerbasi, F. Visentin, N. El Habra, G. Ricco, I. Lacchetti, M. Carere, M.L. Curri, G. Mascolo, A new supported TiO_2 film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern, Chemical Engineering Journal, 318 (2017) 103-111.

CHAPITRE V

Dégradation de l'Orange G par le procédé UV/TiO_2/ Periodate :

Effet des paramètres opératoires et estimation de la consommation énergétique

INTRODUCTION

Dans ce **Chapitre V**, seront discutés les résultats concernant l'influence des paramètres opératoires sur la dégradation de l'OG par le procédé UV/TiO_2/periodate. Le choix du procédé en question est basé sur les résultats de l'étude précédente (Chapitre IV) où une dégradation totale associée à une cinétique rapide a été obtenue. La concentration initiale du substrat, le pH initial de la solution, le type de catalyseur, la présence des sels et des espèces inhibitrices ainsi que la nature de la matrice d'eau ont été ainsi évalués.

I. EFFETS DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES

I.1 Effet de la concentration initiale de l'OG

L'effet de la concentration initiale de l'OG sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- a été étudié pour des concentrations allant de 5 à 200 mg/L, à pH libre et en fixant la concentration du periodate à 1000 mg/L et celle du TiO_2 à 0,4 g/L.

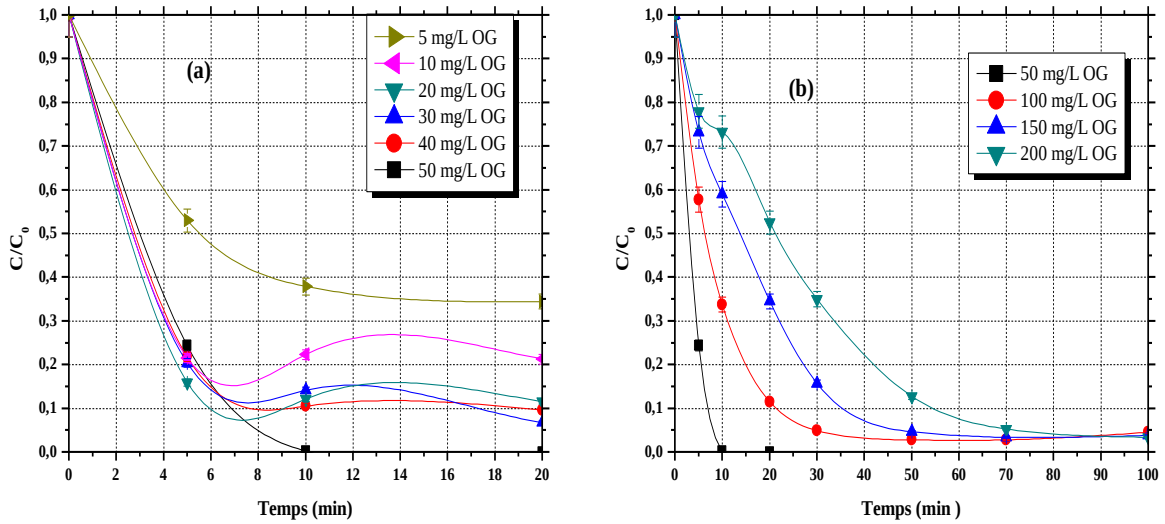


Figure V. 1 *Effet de la concentration initiale de l'OG sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ([TiO_2] = 0,4 g/L ; [IO_4^-] = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V= 400 ml ; T = 20 ± 2°C ; (a) : $[OG]_0$ < 50 mg/L ; (b) : $[OG]_0$ >50 mg/L ;).*

Pour une meilleure interprétation, l'intervalle des concentrations a été divisé en deux : des concentrations supérieures à 50 mg/L et des concentrations inférieures à 50 mg/L.

Il est observable d'après la **Figure V.1 a**, que pour les concentrations inférieures à 50 mg/L, le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de l'OG. Il est à noter aussi que la cinétique de dégradation présente une allure assez rapide durant les 5

premières minutes puis se stabilise pour le reste du temps. L'explication qui peut être donnée est que dans un premier temps, la grande disponibilité des différents radicaux présents en solution a accentué la dégradation de l'OG. Le ralentissement de la cinétique de dégradation après les 5 premières minutes, peut être la conséquence d'une éventuelle recombinaison des espèces oxydantes en l'absence de soluté.

Pour les concentrations supérieures à 50 mg/L (**Figure V.2b**), le taux de dégradation est inversement proportionnel à la concentration initiale de l'OG. Ceci est la conséquence du phénomène d'écran qui empêche les irradiations d'atteindre aussi bien la surface du TiO_2 que les ions periodates. Aussi, la quantité d'espèces réactives reste constante alors que celle de l'OG et ses intermédiaires augmente, de ce fait le rapport [OG]/[espèces réactives] devient insuffisant et l'efficacité du processus diminue **[1]**.

La **Figure V.2** qui représente l'influence de la concentration initiale de l'OG sur la constante de vitesse apparente montre que k_{app} augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'OG jusqu'à une certaine valeur (20 mg/L) puis diminue pour les autres concentrations. L'augmentation de la constante de vitesse apparente peut être justifiée par l'augmentation de probabilité de contact entre les molécules du colorant et les différents radicaux générés ($HO^{\bullet}$, $IO^{\bullet}_3$ et $IO^{\bullet}_4$), évitant ainsi une éventuelle recombinaison des radicaux en l'absence de soluté. L'augmentation de la turbidité inhibera la production des radicaux ce qui signifie des valeurs de k_{app} inférieurs.

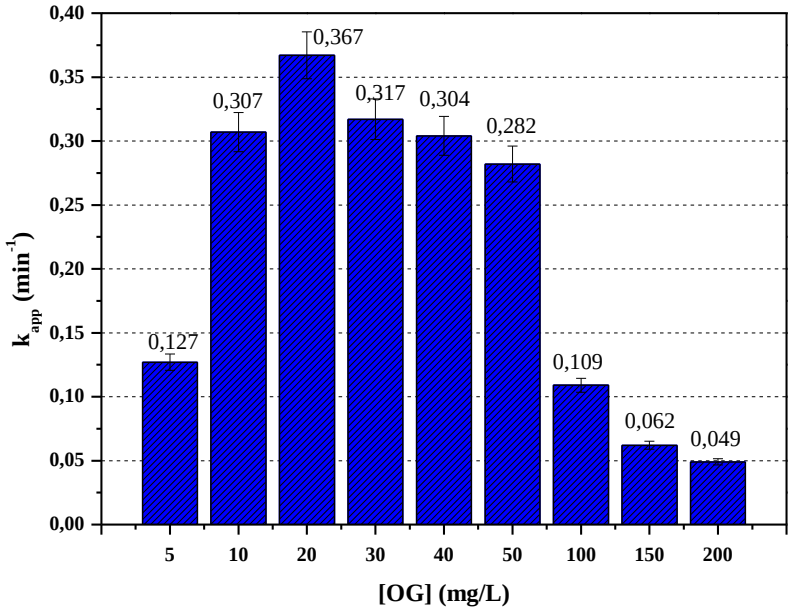


Figure V. 2 *Effet de la concentration initiale de l'OG sur la constante de vitesse apparente.*

I.2 Effet du pH

Le pH influe à la fois sur l'état de surface du TiO_2, la formation des radicaux hydroxyles, l'ionisation des molécules organiques, et l'agglomération des particules [2].
L'effet du pH a été étudié pour les valeurs suivantes : 2,6–3,1–4–6,5 (pH libre) –8,7 et 12, tout en maintenant la concentration de l'OG à 50 mg/L, la concentration de l'acide periodique à 1000 mg/L et celle du TiO_2 à 0,4 g/L. Les résultats obtenus (**Figure V.3**) montrent que le processus d'élimination de l'OG a été affecté par la variation du pH. Après 30 min de traitement, le taux de dégradation a été obtenu comme suit : 94,56% ; 91,42% ; 91,25% ; 100% ; 93,85% et 83,40% (**Figure V.3a**), et les constantes de vitesse apparentes ont donné les valeurs suivantes : 0,239 ; 0,208 ; 0,220 ; 0,282 ; 0,218 et 0,08 min^{-1} (**Figure V.3b**) pour des valeurs de pH de 2,6 ; 3,1 ; 4 ; pH libre ; 8,7 et 12 respectivement.

Le point de charge zéro (PZC) du TiO_2 utilisé dans cette étude est 5,4, la surface est donc chargée positivement à pH< PZC, alors qu'elle est négativement chargée à pH> PZC selon les réactions suivantes [3]:

$$pH < pzc : Ti\text{–}OH + H^+ \Leftrightarrow TiOH_2^+ \qquad \textit{(surface positive)} \qquad \text{(V. 1)}$$

$$pH > pzc : Ti\text{–}OH + OH^- \Leftrightarrow TiO^- + H_2O \qquad \textit{(surface négative)} \qquad \text{(V. 2)}$$

L'OG est un colorant anionique possédant un groupement sulfonique, il est donc négativement chargé en solution aqueuse [4]. Selon une étude faite par **Sleiman *et al.*** [5] et rapporté par **Akpan *et al.*** [6], l'adsorption du Metanil Yellow qui est un colorant anionique est favorisée à faible pH. De ce fait, aux pH très acides (2,6 ; 3,1 et 4), une quantité importante de l'OG va être adsorbée à la surface du catalyseur en raison de l'attraction électrostatique avec le TiO_2 chargé positivement (PZC = 5,6). Cette forte adsorption du colorant va entrainer une saturation des sites actifs, empêchant les photons d'atteindre la surface du catalyseur et diminuant de ce fait la quantité de radicaux hydroxyles nécessaires au processus de dégradation, c'est ce explique le faible taux d'élimination du substrat pour les valeurs de pH : 2,6 ; 3,1 et 4 par rapport à celui obtenu à pH libre.

En présence de periodate, la solution peut aussi être affectée par l'état d'ionisation des ions IO_4^- à différents pHs. En effet, d'après le diagramme de spéciation, les ions IO_4^- sont prédominants à pH< 8 (**Annexe 4**) [7], ce qui signifie que la production des espèces radicalaires via la photolyse de l'acide periodique serait plus favorable à des valeurs de pH inférieures à 8, d'où l'augmentation de l'efficacité de dégradation à pH 6,5 (pH libre). De même, la diminution du taux de dégradation observé à pH 8,7 et plus particulièrement à pH

12 peut être expliquée par la faible quantité d'espèces réactives générées via la photolyse des ions IO_4^-.

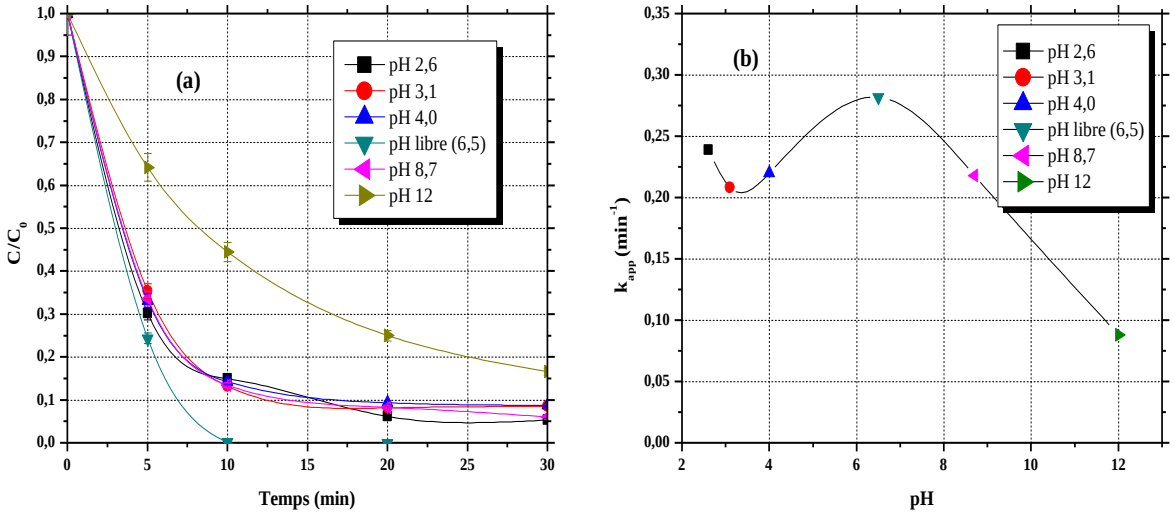


Figure V. 3 *Effet du pH sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ([OG]$_0$ = 50 mg/L ; [TiO_2] = 0,4 g/L ; [IO_4^-] = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; V = 400 ml ; T =20 ± 2°C ; (a) :variation de la concentration en fonction du temps ;(b) : variation de k_{app} en fonction du pH).*

Gözmen *et al.* [8] ont rapporté que la dégradation du colorant Basic Yellow 28 (BY28) par le procédé UV/TiO_2/IO_4^- n'a pas été affectée par la variation de la gamme du pH de 3,2 à 8, alors que celle du colorant Basic Red 46 (BR46) a diminué au-dessus de pH 5, un pH optimum égal à 3,2 a été trouvé pour les deux colorants d'après les valeurs de k_{app} obtenues.

I.3 Effet du type du catalyseur

La nature du semi−conducteur joue également un rôle dans le processus photocatalytique. Les différences dans l'activité photocatalytique du semi−conducteur dépendent des différences de la surface, des impuretés, des disparités du réseau ou de la densité des groupes hydroxyles formés à la surface du catalyseur [9].

Dans cette étude plusieurs types de catalyseurs ont été testés à savoir : TiO_2 Degussa P25 (TiO_2 P25), TiO_2 Aldrich, sable, SiO_2, TiO_2 Hombikat UV100, TiO_2 PC500, et ZnO. D'après la **Figure V.4**, la cinétique de dégradation de l'OG a été affectée par la nature du semi−conducteur introduit.

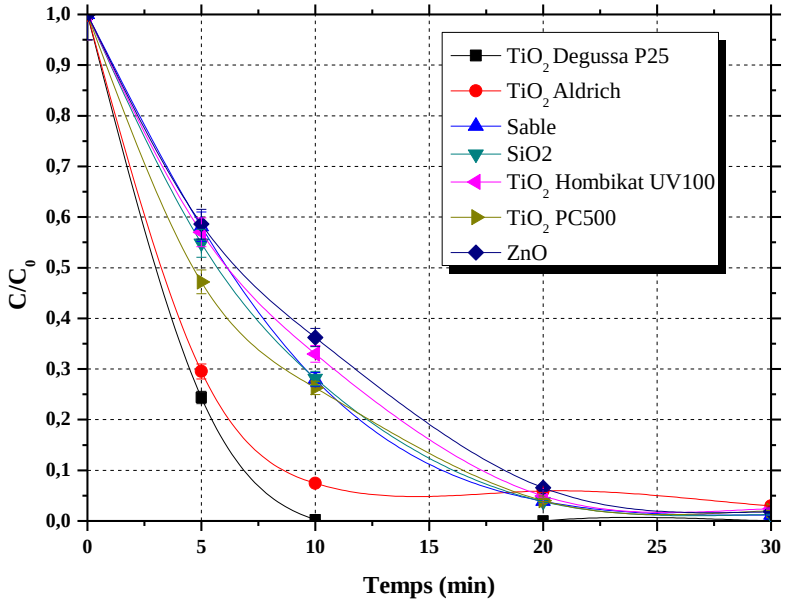


Figure V. 4 *Effet du type de catalyseur sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; [catalyseur] = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T =20 ± 2°C).*

Après 30 min de traitement, on remarque que mis à part le TiO_2 P25, le taux de dégradation est presque identique pour les autres catalyseurs : TiO_2 Aldrich (97,04%), sable (98,82%), SiO_2 (98,75%), TiO_2 Hombikat UV100 (97,58%), TiO_2 PC500 (98%), et ZnO (98,2). En comparant les constantes de vitesse apparentes, la réactivité des différents catalyseurs suit l'ordre suivant : TiO_2 P25 (0,282 min^{-1})>TiO_2 Aldrich (0,243 min^{-1})>TiO_2 PC500 (0,150 min^{-1})>SiO_2 (0,120 min^{-1})>TiO_2 Hombkat UV100 (0,112 min^{-1}) >Sable (0,108 min^{-1})> ZnO (0,106 min^{-1}).

Les raisons pour lesquelles le TiO_2 Degussa P25 montre une activité si importante par rapport aux autres semi-conducteurs pourraient être liées à sa composition mixte (80% anatase et 20% rutile). Il a été proposé qu'il existerait une synergie entre les phases anatase et rutile, avec un transfert électronique de la bande de conduction de l'anatase vers celle du rutile qui permettrait une meilleure séparation des charges **[10]**. Aussi, le TiO_2 P25 est constitué de petites nano−cristallites de rutile, dispersées dans la matrice anatase. La petite bande interdite de la phase rutile "capture" les photons, générant des paires (e^-−h^+) ; le transfert d'électron de la bande de conduction de la phase rutile aux pièges d'électrons dans la phase anatase limite la recombinaison des charges **[11]**.

Tel que cité par **Kritikos *et al*. [12]**, les différentes méthodes de préparation des catalyseurs pourraient affecter des propriétés telles que la densité du site actif, la taille des particules des agrégats, et d'autres paramètres nonostructuraux et par conséquent modifier la réactivité.

I.4 Effet de l'intensité et/ou de la longueur d'onde de la lumière

L'effet de l'intensité lumineuse (I_0) sur la dégradation de l'OG a été examiné en utilisant une lampe UV émettant à 254 nm avec une intensité lumineuse de 5400 µW/cm² (Lampe 2).

Théoriquement, l'utilisation d'une intensité lumineuse plus grande suggère un apport plus important du nombre de photons incidents et donc une génération importante de paires (e^-–h^+) **[13]**, et en même temps cela suggère une accélération du clivage homolytique de l'acide periodique IO_4^- **[14]** générant ainsi une grande quantité d'espèces radicalaires dans le milieu réactionnel, ce qui éventuellement entrainerait des effets notables sur la dégradation de l'OG. Cependant, les résultats obtenus (**Figure V.5a**) montrent l'effet inverse, c'est-à-dire diminution du taux de dégradation (97,92%) après 30 min de traitement avec l'utilisation d'une intensité lumineuse plus grande. Ceci est probablement dû au fait que les espèces réactives générées en quantité importante au voisinage de la lampe, sont plus susceptibles de se recombiner plutôt que de réagir avec les molécules du substrat loin de la source lumineuse. Il a été rapporté qu'une concentration élevée de paires (e^-–h^+) favoriserait la recombinaison de ces derniers par rapport à la réaction requise (espèces oxydantes–substrat) **[15]**.

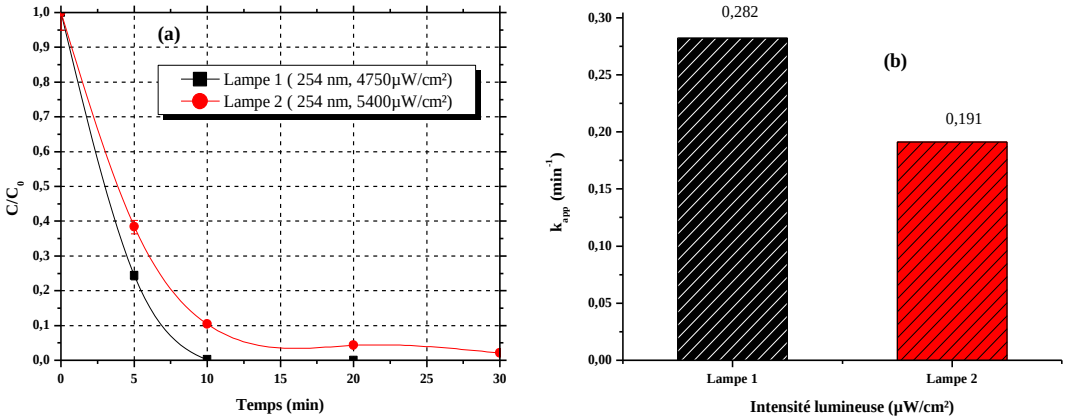


Figure V. 5 *Effet de l'intensité lumineuse sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C ; (a) : variation de la concentration en fonction du temps ; (b) : variation de k_{app} en fonction de l'intensité lumineuse).*

L'effet de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation de l'OG a été étudié par l'utilisation d'une lampe UV émettant à 365 nm (Lampe 3) (**Figure V.6**).

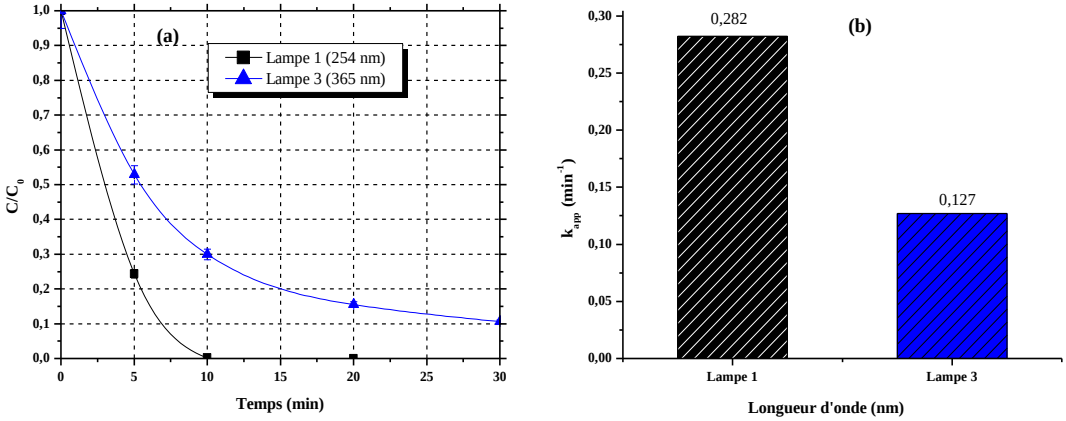


Figure V. 6 *Effet de la longueur d'onde d'irradiation sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C ; (a) : variation de la concentration en fonction du temps ; (b) : variation de k_{app} en fonction de la longueur d'onde).*

On note d'après le résultat obtenu **(Figure V.6a)**, que 89,39 % de dégradation ont été atteints après 30 min d'irradiation sous UV_{365nm}, alors que le taux de dégradation a atteint

100% et 97,92% avec l'utilisation de la lampe 1 et 2 respectivement, émettant les deux à 254 nm. Ceci est probablement dû au faible rendement de décomposition de l'acide periodique à 365 nm par rapport à 254 nm, et donc moins d'espèces réactives générées. **Wu** et **Wu** **[16]**ont indiqué que la vitesse de dégradation de Reactive Red 198 par le procédé UV/IO_4^- était plus élevée sous UV_{254nm} que sous UV_{365nm}.

II. EFFET DES INHIBITEURS

La contribution des différentes espèces réactives ($HO^\bullet$, $O_2^{\bullet-}$ et h^+) dans le processus de dégradation de l'OG par le procédé UV/TiO_2/IO_4^-, a été évaluée utilisant différents piégeurs (méthanol pour h^+ et $HO^\bullet$; éthanol, isopropanol et tert-butanol pour $HO^\bullet$ et oxyde de chrome pour $O_2^{\bullet-}$).

II.1 Effet des alcools

Les alcools (méthanol, éthanol, tert−butanol et isopropanol) possèdent des constantes de vitesse élevées avec les radicaux $HO^\bullet$, ce qui leur permet d'être utilisés comme inhibiteurs de ces derniers afin d'évaluer leur contribution dans le processus UV/TiO_2/IO_4^-. Il est admis que ces alcools ont un faible pouvoir d'adsorption sur la surface du TiO_2 **[17]**. Le méthanol a la particularité de piéger aussi bien les trous (h^+) photogénérés à la surface du catalyseur, que les radicaux hydroxyles $HO^\bullet$ libres ou adsorbés **[18]**. D'une manière générale, le processus de réaction des alcools avec les radicaux hydroxyles se déroule comme décrit dans la réaction suivante **[19]**:

$$R{-}CH_2{-}OH + HO^\bullet \rightarrow R{-}{}^\bullet CH{-}OH + H_2O \qquad \text{(V. 3)}$$

Le tableau suivant présente les constantes de vitesses entre les radicaux $HO^\bullet$ et certains alcools **[20]**.

Tableau V. 1 Constantes cinétiques de réaction entre les radicaux $HO^\bullet$ et quelques alcools.

Alcools	**k (M^{-1} s^{-1})**
Tert−butanol	$6x10^8$
Méthanol	$9,7x10^8$
Éthanol	$1,9x10^9$
Isopropanol	$1,9x10^9$

L'effet des différents alcools (méthanol, éthanol, tert-butanol et isopropanol) sur la dégradation de l'OG par le procédé UV/TiO_2/IO_4^-a été étudié pour des concentrations allant de 0,05% (V/V) à 5% (V/V) (**Figures V.7 a,b,c** et **d**).

Le résultat obtenu en présence de méthanol (**Figure V.7a**) montre qu'après 10 min de traitement, le pourcentage de dégradation a diminué pour toutes les concentrations testées. Ceci suggère que les trous h^+ et les radicaux hydroxyles $HO^\bullet$ sont impliqués dans la dégradation de l'OG. L'élimination de l'OG a également été inhibée par l'ajout du tert-butanol, éthanol et iso-propanol après 10 min de traitement (**Figures V.7b, V.7c** et **V.7d**), confirmant l'implication des radicaux hydroxyles dans le processus de dégradation.

Il est toute fois observable que malgré l'effet d'inhibition, une élimination totale de l'OG a été obtenue pratiquent après 30 min de traitement. Ceci s'explique par la contribution des autres espèces réactives produites dans le système UV/TiO_2/IO_4^- telles que $IO_4^\bullet$, $IO_3^\bullet$, $O^{\bullet-}$, $O_2^{\bullet-}$, O (^3P) et O_3, qui une fois les radicaux $HO^\bullet$ et les trous h^+ piégés, prennent le relai pour interagir avec la molécule cible.

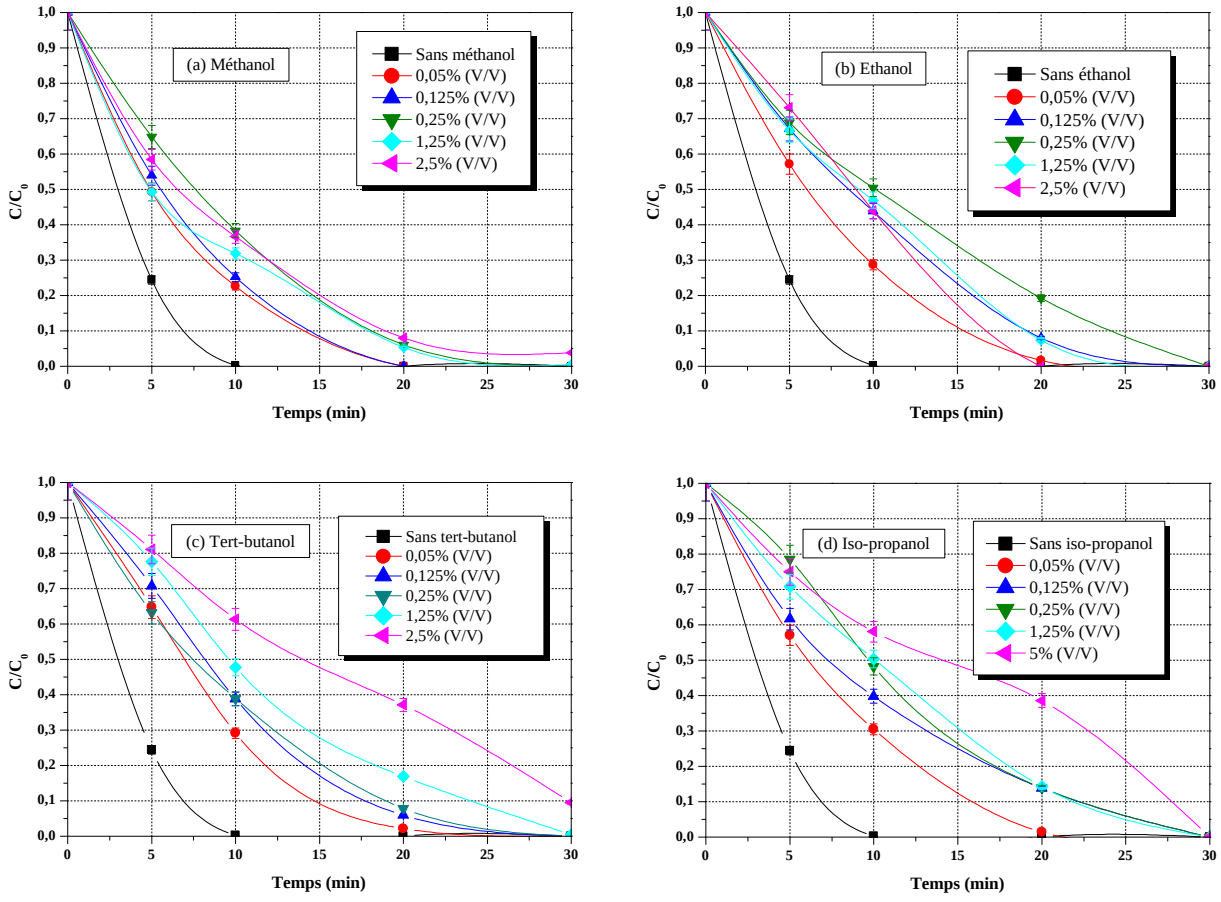


Figure V. 7 *Dégradation de l'OG par UV/TiO_2/IO_4^- en présence de (a) méthanol ; (b) éthanol ; (c) tert-butanol ; et (d) isopropanol ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C).*

D'après la **Figure V.8**, la réduction significative de la constante apparente de vitesse en présence des alcools soutient l'hypothèse selon laquelle $HO^{\bullet}$ est l'un des principaux oxydants responsables de la dégradation.

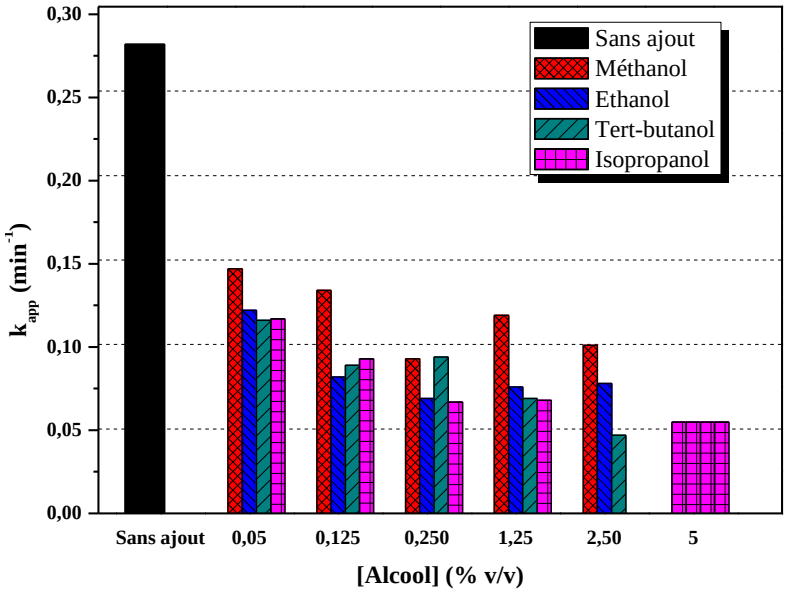


Figure V. 8 *Effet des alcools sur la vitesse de dégradation de l'OG par le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} =254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C).*

II.2 Effet du chrome

Avec l'utilisation du chrome hexavalent (Cr^{VI}) comme piégeur d'électrons, le rôle des espèces réactives générées à la bande de conduction ($O_2^{\bullet-}$, H_2O_2) (**Réactions V.4-V.7**) peut être négligé puisque le Cr^{VI} est facilement réduit en Cr^{III} par les électrons photogénérés **[17]** **(Réaction V.8)**.

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-} \quad \text{(V. 4)}$$

$$O_2^{\bullet-} + e^- \rightarrow H_2O_2 \quad \text{(V. 5)}$$

$$O_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + HO^- + O_2 \quad \text{(V. 6)}$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,HO^{\bullet} \quad \text{(V. 7)}$$

$$Cr^{VI} + 3\,e^- \rightarrow Cr^{III} \quad \text{(V. 8)}$$

La **Figure V.9** montre l'effet de l'ajout de l'oxyde de chrome CrO_3 à différentes concentrations sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^-.

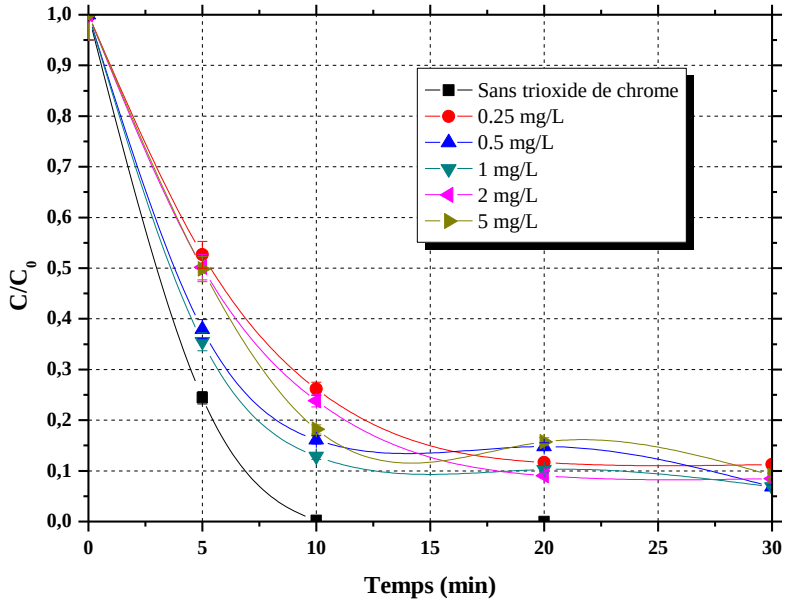


Figure V. 9 *Effet de CrO_3 sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C).*

La présence du Cr^{VI} a réduit l'efficacité du processus de dégradation ce qui démontre la participation des espèces $O_2^{\bullet-}$ dans l'élimination de l'OG. Mais compte tenu du fait que $O_2^{\bullet-}$ est moins réactif et pas aussi important en photocatalyse **[17]**, une autre explication peut être avancée est celle du phénomène de compétition entre le Cr^{VI} et les ions periodates (IO_4^-) pour les électrons photogénérées à la surface du TiO_2, qui a pour conséquence la réduction de la quantité de radicaux $IO_3^{\bullet}$ formés d'après **la Réaction V.9**. Ce résultat suppose que les radicaux $IO_3^{\bullet}$ pourraient jouer un rôle crucial dans le processus de dégradation de l'OG.

$$IO_4^- + e^-_{(BC)} + 2H^+ \rightarrow IO_3^{\bullet} + H_2O \qquad (V.\ 9)$$

III. EFFET DES SELS

Plusieurs études **[21-24]** rapportent que les sels (ions inorganiques) peuvent jouer un rôle d'inhibition dans le processus photocatalytique causé soit par compétition pour les radicaux hydroxyles (piégeage), soit par blocage des sites actifs par adsorption sur le TiO_2. D'autres auteurs **[25]** estiment qu'au contraire, la présence des ions inorganiques peut améliorer la dégradation de certaines molécules. Selon les mêmes auteurs, le radical hydroxyle réagit avec différents composés dans l'eau, et cela peut générer d'autres radicaux. Dans ce cas, le polluant cible peut non seulement être détruit par les radicaux $HO^{\bullet}$, mais également par ces nouvelles espèces réactives.

Dans la présente étude, l'impact des sels sur l'efficacité du procédé UV/TiO_2/IO_4^- a été évalué en présence de différents sels qui sont naturellement présents dans les eaux naturelles ou utilisés dans les bains de teinture comme les ions chlorures (NaCl), bromures (KBr), sulfates (Na_2SO_4), bicarbonates (HCO_3) et carbonates (Na_2CO_3).

III.1 Effet de NaCl

La dégradation de l'OG à 50 mg/L a été suivie en fonction du temps d'irradiation pour une vaste gamme de concentrations de NaCl (de l'eau douce à l'eau salée). Les résultats sont représentés sur la figure suivante :

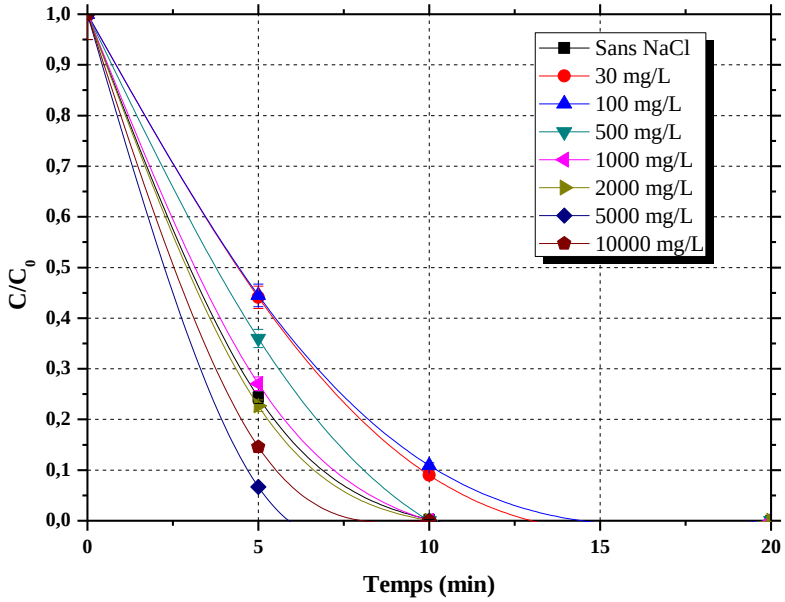


Figure V. 10 *Effet du NaCl sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C).*

L'ajout de NaCl au procédé UV/TiO_2/IO_4^- a produit deux effets opposés en fonction de la concentration du sel ajouté. Entre 30 et 1000 mg/L un effet d'inhibition a été observé, bien que ce dernier diminue quand la concentration de NaCl augmente. Pour des concentrations supérieures à 1000 mg/L, le processus a été amélioré avec tout de même un déclin de l'effet positif à partir de 10000 mg/L.

Les ions chlorures agissent comme piégeurs des radicaux hydroxyles $HO^\bullet$ et des trous h^+ d'après les réactions ci-dessous **[20, 26, 27]** :

$$HO^\bullet + Cl^- \leftrightarrow ClOH^{\bullet -} \qquad \mathbf{k = 4{,}3 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(V. 10)}$$

$$ClOH^{\bullet -} + H^+ \leftrightarrow Cl^\bullet + H_2O \qquad \mathbf{k = 2{,}1 \times 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(V. 11)}$$

$ClOH^{\bullet -} + Cl^- \leftrightarrow Cl_2^{\bullet -} + OH^-$ **k= 1,0x10^4 M^{-1}s^{-1}** (V. 12)

$Cl^\bullet + Cl^- \leftrightarrow Cl_2^{\bullet -}$ **k= 8,0x10^9 M^{-1}s^{-1}** (V. 13)

$Cl^- + h^+ \rightarrow Cl^\bullet$ (V. 14)

$Cl^\bullet + Cl^\bullet \rightarrow Cl_2$ (V. 15)

Ce piégeage explique l'effet d'inhibition observé quand NaCl est ajouté à des concentrations variant entre 30 et 1000 mg/L. D'autre part, quand la concentration de NaCl augmente jusqu'à 10000 mg/L, plus de radicaux sont formés comme $Cl^\bullet$, $Cl_2^{\bullet -}$ et $ClOH^{\bullet -}$ selon les **Réactions V.10-V.12**, et ces derniers peuvent être responsables de la dégradation du colorant **[28]**. Ceci peut aussi expliquer la diminution de l'effet d'inhibition observé avec l'augmentation de la concentration de 30 à 1000 mg/L. En effet, comme le radical formé $Cl^\bullet$ possède un potentiel d'oxydation élevé égal à +2,4 V/ENH, il est capable d'oxyder efficacement les composés organiques. Ainsi, toute accumulation des ions Cl^- pourrait significativement améliorer la dégradation du polluant cible par des réactions initiées par le radical $Cl^\bullet$. Cependant, les radicaux $Cl^\bullet$ formés produiraient plus de radicaux $Cl_2^{\bullet -}$ (**Réaction V.13**), une espèce moins réactive **[29]**, c'est ce qui expliquerait le déclin de l'effet positif observé avec l'excès en NaCl à partir de 10000 mg/L. Aussi, Les ions chlorures à forte concentration peuvent augmenter l'effet d'écran, réduisant de ce fait la réception des photons à l'intérieure de la solution. La formation d'une couche de sel inorganique à la surface du TiO_2 et éventuellement le blocage des sites actifs **[23, 26, 30]** est une hypothèse à prendre en considération.

Selon **Ribeiro *et al.*** **[31]**, NaCl peut produire des effets ambigus sur l'activité photocatalytique du TiO_2 en fonction de la concentration en sel. **Rioja *et al.*** **[30]** ont rapporté que sous certaines conditions, la dégradation photocatalytique peut être réalisée dans des matrices hautement salines.

III.2 Effet du KBr

L'effet du KBr a été étudié pour des concentrations allant de 3 mg/L à 1000 mg/L (**Figure V.11**). L'ajout des ions bromures entre 3 et 30 mg/L a inhibé le processus, alors que pour les concentrations supérieures à 30 mg/L, une amélioration a été observée.

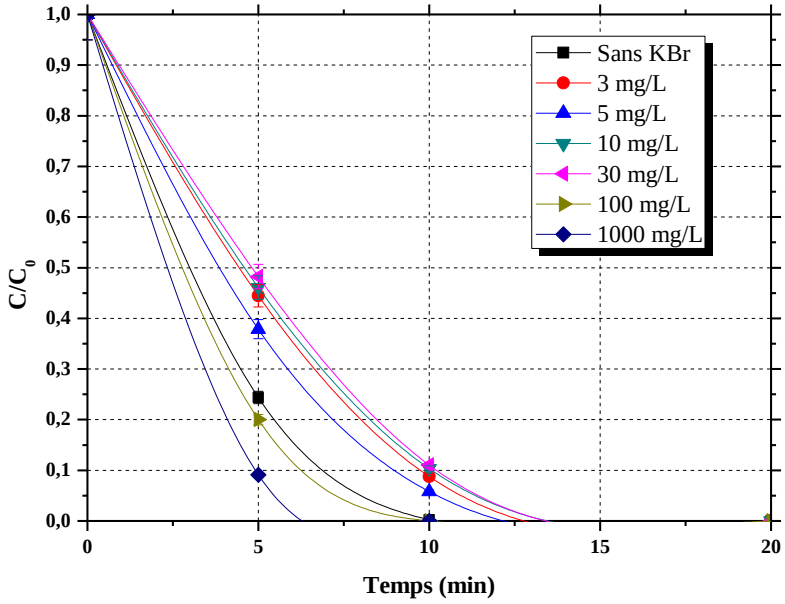


Figure V. 11 *Effet du KBr sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C).*

Il est bien connu que les ions bromures réagissent avec les radicaux hydroxyles avec des constantes de vitesse élevées pour produire le radical $Br_2^{\bullet -}$ (**Réactions V.16** et **V.17**) **[20, 32]**.

$$Br^- + HO^\bullet \rightarrow Br^\bullet + OH^- \qquad \mathbf{k = 1{,}1x10^{10}\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(V. 16)}$$

$$Br^- + Br^\bullet \rightarrow Br_2^{\bullet -} \qquad \mathbf{k = 9{,}0x10^{9}\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(V. 17)}$$

Le piégeage des radicaux hydroxyles par les ions bromures (**Réaction V.16**) peut expliquer l'effet d'inhibition observé lors de l'ajout du KBr pour les concentrations 3, 5, 10 et 30 mg/L. D'autre part, quand la concentration des ions bromures augmente jusqu'à 1000 mg/L, la quantité de radicaux $Br_2^{\bullet -}$ augmente (**Réaction V.17**), de cette manière ils seront plus disponible que les radicaux hydroxyles pour réagir avec la molécule cible et induire ainsi sa dégradation.

En conséquence, les ions bromures pourraient transformer $HO^\bullet$ en espèces moins réactives qui pourraient cependant être impliquées dans la décomposition du substrat **[33]**.

III.3 Effet de Na_2SO_4

L'influence de Na_2SO_4 sur le système UV/TiO_2/IO_4^- a été menée en variant la concentration du sel de 30 à 2000 mg/L (**Figure V.12**).

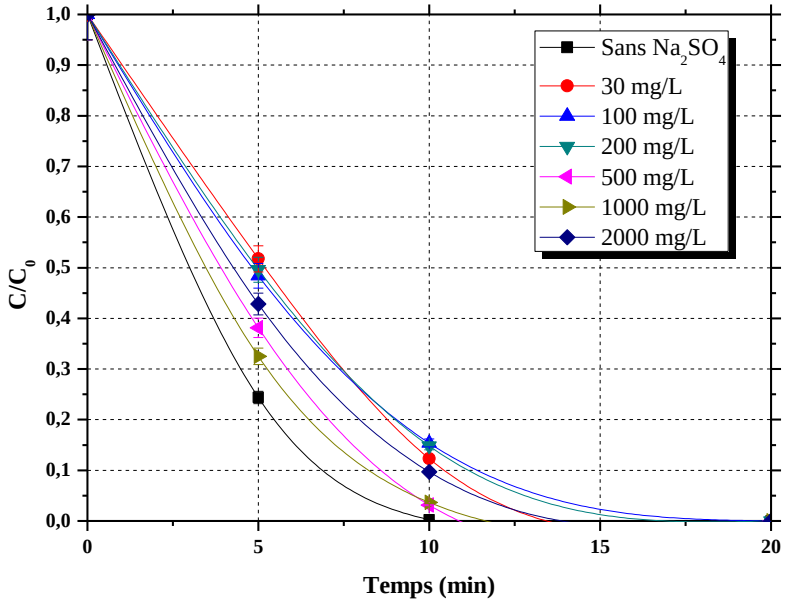


Figure V. 12 *Effet de Na_2SO_4 sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ([OG]0 = 50 mg/L ; [TiO_2] = 0,4 g/L ; [IO_4^-] = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C).*

Les résultats obtenus montrent un effet d'inhibition dû au piégeage des radicaux hydroxyles ou des trous de la bande de valence par les ions sulfates selon les réactions suivantes **[21, 27, 34]**:

$$SO_4^{2-} + HO^{\bullet} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + OH^- \qquad \mathbf{k = 1x10^{10}\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(V. 18)}$$

$$SO_4^{2-} + h^+ \rightarrow SO_4^{\bullet-} \qquad \text{(V. 19)}$$

Bien que le radical $SO_4^{\bullet-}$ formé à l'issu de ces réactions ait un potentiel d'oxydation élevé (E°= 2,5-3,1 V/ENH), il est sélectif **[35]**, de plus l'encombrement stérique généré par sa grande taille, pourrait le rendre moins efficace que le radical hydroxyle dans la dégradation des substrats organiques **[36]**.

III.4 Effet de $NaHCO_3$ et/ou Na_2CO_3

L'effet des bicarbonates $NaHCO_3$ sur le processus de dégradation de l'OG a été étudié pour des concentrations de 30 à 1000 mg/L. Le résultat obtenu (**Figure V.13**) montre un effet négatif pour toute la gamme de concentrations testée.

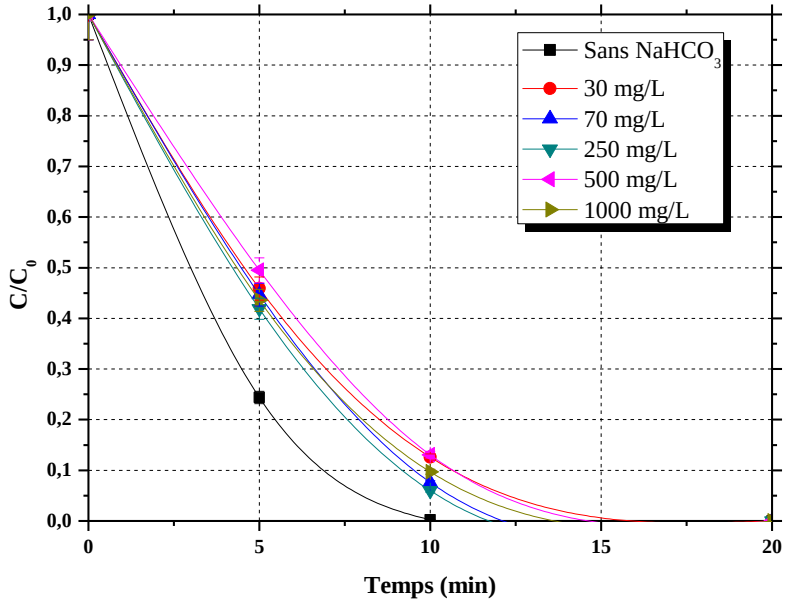


Figure V. 13 *Effet de $NaHCO_3$ sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C).*

Cette réduction de l'efficacité est attribuée à la réaction des ions bicarbonates HCO_3^- avec les radicaux hydroxyles pour donner les radicaux carbonates $CO_3^{\bullet -}$ selon la réaction suivante **[20]** :

$$HCO_3^- + HO^\bullet \rightarrow CO_3^{\bullet -} + H_2O \qquad \mathbf{k = 8{,}5x10^6\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(V. 20)}$$

Les radicaux $CO_3^{\bullet -}$ sont connus pour être moins réactifs que les radicaux $HO^\bullet$ **[37]**.

L'effet des carbonates Na_2CO_3 a aussi été étudié pour des concentrations allant de 30 à 1000 mg/L (**Figure V.14**). L'addition des ions carbonates à différentes concentrations a inhibé le processus de dégradation, et cet effet négatif a été plus accentué quand la concentration a atteint 1000 mg/L.

À l'instar des ions bicarbonates, les ions carbonates réagissent aussi avec les radicaux hydroxyles pour générer les radicaux carbonates (**Réaction V.21**) **[20]**, mais cette fois-ci avec une vitesse 45 fois plus élevée **[28]**. Cette différence de réactivité justifie la forte inhibition obtenue par rapport à celle obtenue avec l'ajout des ions bicarbonates.

$$CO_3^{2-} + HO^\bullet \rightarrow CO_3^{\bullet -} + OH^- \qquad \mathbf{k = 3{,}8x10^8\ M^{-1}s^{-1}} \qquad \text{(V. 21)}$$

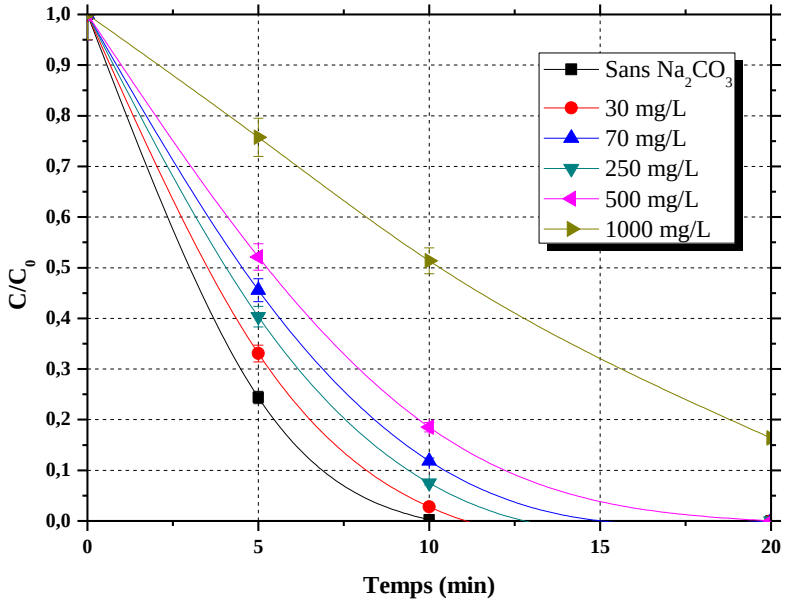


Figure V. 14 *Effet de Na_2CO_3 sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C).*

Bien que la présence des ions inorganiques Cl^-, SO_4^{2-}, Br^-, CO_3^{2-}et HCO_3^- à différentes concentrations, ait réduit la vitesse d'élimination de l'OG, une dégradation totale a été obtenue après 20 min de traitement, cela justifie encore une fois l'implication des autres espèces réactives outre que les radicaux hydroxyles dans le processus de dégradation de l'OG par le procédé UV/TiO_2/IO_4^-. En effet, si l'élimination de l'OG était majoritairement initiée par les radicaux hydroxyles, l'impact des différents ions ajoutés aurait été plus important en raison de leur caractère de piégeurs des radicaux $HO^{\bullet}$. De plus, les espèces radicalaires générées à l'issu du phénomène de piégeage pourraient être impliquées dans le processus de dégradation de l'OG selon la concentration des ions utilisés.

Le tableau suivant résume l'effet des différents sels sur la constante de vitesse apparente :

Tableau V. 2 *Constantes de vitesse apparentes du procédé UV/TiO_2/IO_4^- en présence des différents sels.*

Sels	Concentration (mg/L)	k_{app} (min^{-1})
NaCl	0 30 100 500 1000 2000 5000 10000	0,282 0,163 0,161 0,204 0,261 0,296 0,540 0,385
KBr	0 3 5 10 30 100 1000	0,282 0,162 0,194 0,154 0,145 0,321 0,478
Na_2SO_4	0 30 100 200 500 1000 2000	0,282 0,131 0,145 0,140 0,192 0,224 0,169
$NaHCO_3$	0 30 70 250 500 1000	0,282 0,155 0,161 0,174 0,140 0,166
Na_2CO_3	0 30 70 250 500 1000	0,282 0,221 0,157 0,181 0,130 0,055

IV. EFFET DE LA MATRICE EAU

La faisabilité du procédé UV/TiO_2/IO_4^- pour la dégradation de l'OG a été évaluée en utilisant six types de matrices aqueuses, à savoir l'eau de robinet, l'eau minérale commerciale, l'eau de source commerciale, l'eau Zemzem et deux eaux de mer (mer Méditerranée et mer Morte). Pour l'obtention d'une concentration initiale en substrat équivalente à 50 mg/L, des

solutions synthétiques ont été préparées par dissolution directe de la poudre du colorant OG en milieu aqueux. Les principales caractéristiques des eaux utilisées sont rapportées dans le **Chapitre II.**

Comme le montre la **Figure V.15**, le taux de dégradation a diminué avec toutes les eaux environnementales utilisées durant les 10 premières min du traitement. Comme ces eaux naturelles possèdent chacune une composition variable voire complexe, il est difficile de donner une interprétation fiable quant aux constituants qui ont inhibé le processus de dégradation **[38]**. La présences des différents ions inorganiques comme Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- et CO_3^{2-} à différentes concentrations associés à d'autres composés omniprésents dans les eaux naturelles pourrait expliquer l'effet inhibiteur observé.

Il est cependant à noter qu'à l'exception de l'eau de la mer Morte, une élimination presque totale a été obtenue après 30 min de traitement. Ce résultat laisse présager de l'efficacité du procédé UV/TiO_2/IO_4^- pour l'élimination de l'OG à grande échelle.

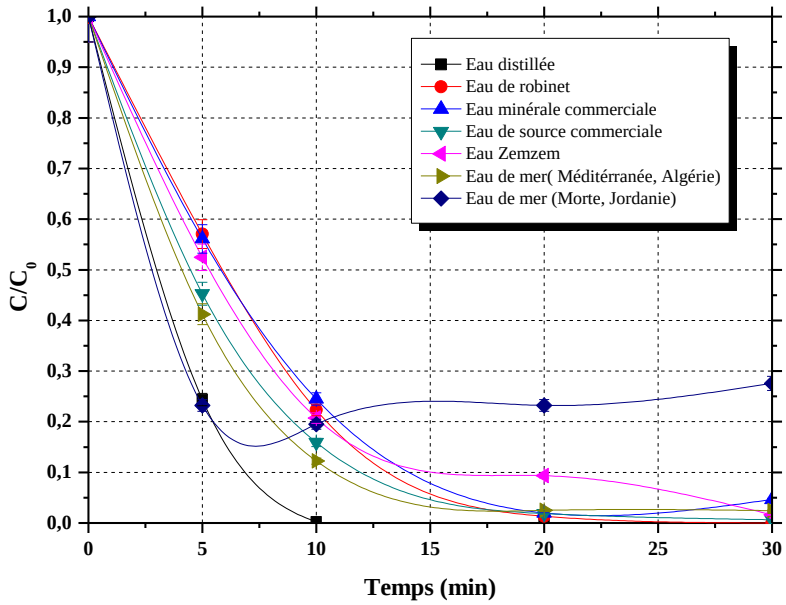


Figure V. 15 *Effet de la matrice d'eau sur le procédé UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C).*

V. MINÉRALISATION DE L'OG

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est couramment utilisée pour mesurer la quantité de composés organiques oxydables par voie chimique en milieu aqueux, elle permet

entre autre d'évaluer la minéralisation du composé. Ainsi, l'évolution de la concentration initiale du substrat et de la DCO d'une solution de l'OG à 50 mg/L a été suivie (**Figure V.16**).

Une diminution de la valeur de DCO a été constatée durant les 10 premières min du traitement, indiquant une évolution de la minéralisation, suivie d'une quasi-stabilisation pour le reste du temps de traitement. L'abattement de la charge organique est lent par rapport à la disparition de la molécule de départ (Dégradation). Le taux de minéralisation est de 54,27% après 20 min de traitement. Ce résultat signifie que l'OG se décompose en intermédiaires organiques qui sont toujours présents dans la solution et sont récalcitrants au procédé UV/TiO_2/IO_4^-. Le rendement de minéralisation obtenu dans cette étude pourrait être acceptable selon l'objectif du traitement requis.

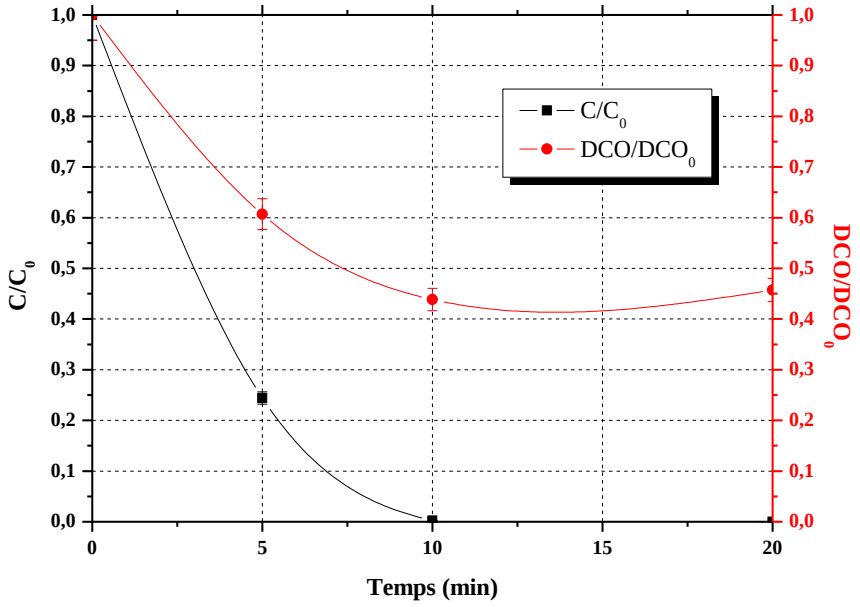


Figure V. 16 *Abattement de la DCO durant le traitement par UV/TiO_2/IO_4^- ($[OG]_0$ = 50 mg/L ; $[TiO_2]$ = 0,4 g/L ; $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L ; λ_{Lampe1} = 254 nm ; pH libre ; V = 400 ml ; T = 20 ± 2°C)*

VI. DÉTERMINATION DE LA CONSOMMATION DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

L'aspect économique est un facteur important dans le choix d'une technologie de traitement des eaux usées et concerne principalement la consommation de l'énergie électrique. Le procédé UV/TiO_2/IO_4^- étant un processus de photodégradation, de ce fait l'énergie électrique est considérée comme le principal coût d'exploitation.

Conventionnellement, la consommation de l'énergie électrique pour une dégradation d'un ordre de grandeur (E_{EO}) peut être calculée par l'équation proposée par l'Union

Internationale de Chimie Pure et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry : IUPAC) **[39]** :

$$E_{EO} = \frac{1000.P.t}{60.V.log\frac{C_0}{C_f}} \quad \text{(V. 22)}$$

Où P est la puissance électrique (KW) du système photochimique (énergie d'irradiation), V est le volume de la solution (L), t est le temps de réaction (min), et C_0 et C_f sont respectivement les concentrations initiale et finale du polluant. Pour une réaction de pseudo-premier ordre cette équation peut être simplifiée par :

$$E_{EO} = \frac{38{,}4.P}{V.k_{app}} \quad (KWhm^{-3}) \quad \text{(V. 23)}$$

Où k_{app} est la constante de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

En conséquence, pour l'élimination de l'OG dans les conditions optimales ([OG] = 50 mg/L, $[IO_4^-]$ = 1000 mg/L, $[TiO_2]$ = 0,4 g/L, V = 400 ml, P = 6,5 W) et considérant k_{app} égal à 0,282 min^{-1}, la consommation énergétique E_{EO} est égale à 2,21 $KWhm^{-3}$/ordre.

Pour l'abattement de la DCO, E_{EO} est égal à 6,30 $KWhm^{-3}$/ ordre en prenant k_{app} égal à 0,099 min^{-1}.

La dégradation de l'OG est moins énergivore que sa minéralisation (**Figure V.17**), dans ce cas un compromis doit être trouvé entre économie et efficacité du procédé en termes d'abattement de la charge organique. Il a été rapporté qu'une valeur de E_{EO} égale ou inférieure à 10 $KWhm^{-3}$/ordre est considérée comme économiquement acceptable pour une application à grande échelle **[40]**.

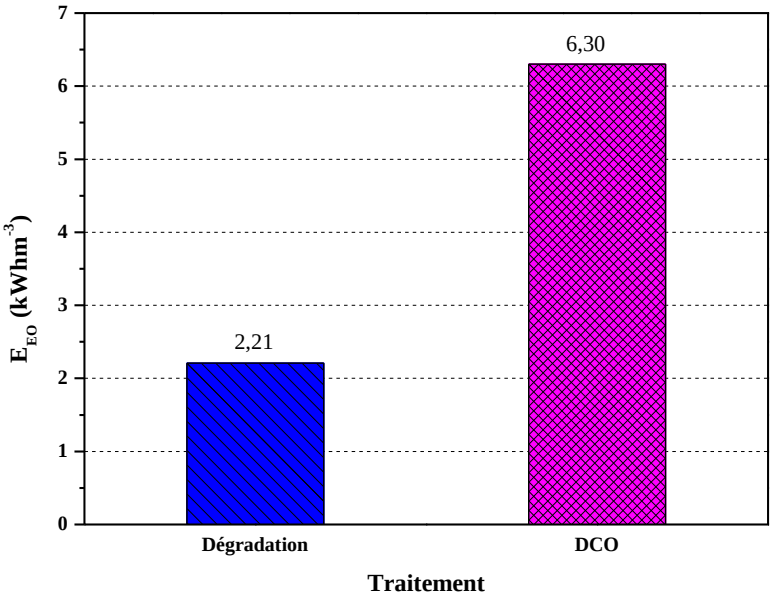


Figure V. 17 *Consommation énergétique du procédé UV/TiO_2/IO_4^-.*

CONCLUSION

Les résultats exposés dans cette étude montrent que:

La vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du substrat jusqu'à une certaine valeur puis diminue pour des concentrations plus élevées.

Le processus UV/TiO_2/IO_4^- est efficace à pH libre.

Le type de catalyseur influe sur le procédé ; une meilleure efficacité est obtenue avec TiO_2 Degussa P 25.

L'utilisation d'une intensité lumineuse plus grande a donné un effet négatif. L'irradiation à 254 nm est plus efficace que celle à 365 nm.

L'utilisation des espèces inhibitrices comme les alcools a pu mettre en évidence l'implication d'autres entités radicalaires outre que le radical hydroxyle dans le processus de dégradation.

L'ajout de différents sels (NaCl, KBr, Na_2SO_4, $NaHCO_3$ et Na_2CO_3) a influé sur le processus de dégradation par le piégeage des radicaux hydroxyles tout en produisant d'autres espèces radicalaires comme $Cl^{\bullet}$, $Br_2^{\bullet-}$, $CO_3^{\bullet-}$ et $SO_4^{\bullet-}$. L'impact de ces sels a donné des effets opposés en fonction de la concentration du sel ajouté.

La dégradation de l'OG s'est révélée être sensible à la nature de la matrice eau utilisée, confirmant le rôle des composés coexistant dans différentes matrices eau comme les ions inorganiques et autres substances.

La dégradation et la minéralisation de l'OG peuvent être réalisées de manière efficace par le procédé UV/TiO_2/IO_4^- (100% et 56,15% respectivement après 10 min de traitement).

Le calcul de la consommation énergétique (E_{EO}) a montré que le processus de dégradation est moins énergivore que le processus de minéralisation (2,21 kW^{-3}/Ordre et 6,30 kW^{-3}/Ordre pour la dégradation et la minéralisation respectivement).

Le procédé UV/TiO_2/IO_4^- peut être considéré comme technique prometteuse pour le traitement d'effluents contaminés par les colorants azoïques en termes d'efficacité et de coût.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] K.M. Reza, A.S.W. Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2: a review, Applied Water Science, 7 (2015) 1569-1578.

[2] N. Ertugay, F.N. Acar, Decolorization of Direct Blue 71 using UV irradiation and ultrasound in the presence of TiO_2catalyst, Desalination and Water Treatment, 57 (2015) 9318-9324.

[3] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 158 (2003) 27-36.

[4] F. Zhou, C. Yan, T. Liang, Q. Sun, H. Wang, Photocatalytic degradation of Orange G using sepiolite-TiO_2 nanocomposites: Optimization of physicochemical parameters and kinetics studies, Chemical Engineering Science, 183 (2018) 231-239.

[5] M. Sleiman, D. Vildozo, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, Applied Catalysis B: Environmental, 77 (2007) 1-11.

[6] U.G. Akpan, B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2-based photocatalysts: A review, Journal of hazardous materials, 170 (2009) 520-529.

[7] C. Lee, J. Yoon, Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 165 (2004) 35-41.

[8] B. Gozmen, M. Turabik, A. Hesenov, Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO_2/periodate system, Journal of hazardous materials, 164 (2009) 1487-1495.

[9] M.V. Bagal, P.R. Gogate, Photocatalytic and Sonophotocatalytic degradation of alachlor using different photocatalyst, Advances in Environmental Research, 2 (2013) 261-277.

[10] G. Carre, Understanding the molecular mechanisms of photocatalysis applied to the degradation of microorganisms : application to air treatment and self-decontaminating textiles, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2013.

[11] N. Bouanimba, N. Laid, R. Zouaghi, T. Sehili, A Comparative Study of the Activity of TiO_2 Degussa P25 and Millennium PCs in the Photocatalytic Degradation of Bromothymol Blue, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 16 (2017).

[12] D.E. Kritikos, N.P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis, D. Mantzavinos, Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation, Water research, 41 (2007) 2236-2246.

[13] Y. Li, S. Sun, M. Ma, Y. Ouyang, W. Yan, Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO_2-coated activated carbon catalyst: Effects of initial RhB content, light intensity and TiO_2 content in the catalyst, Chemical Engineering Journal, 142 (2008) 147-155.

[14] W. Chu, Y. Wang, H.F. Leung, Synergy of sulfate and hydroxyl radicals in UV/$S_2O_8^{2-}$/H_2O_2 oxidation of iodinated X-ray contrast medium iopromide, Chemical Engineering Journal, 178 (2011).

[15] A. Lair, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, J.-M. Herrmann, Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 193 (2008) 193-203.

[16] M.-C. Wu, C.-H. Wu, Decolorization of C.I. reactive red 198 in UV/oxidant and UV/TiO_2/oxidant systems, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 104 (2011) 281-290.

[17] Y. Chen, S. Yang, K. Wang, L. Lou, Role of primary active species and TiO_2 surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 172 (2005) 47-54.

[18] T.M. El-Morsi, W.R. Budakowski, A.S. Abd-El-Aziz, K.J. Friesen, Photocatalytic Degradation of 1,10-Dichlorodecane in Aqueous Suspensions of TiO_2: A Reaction of Adsorbed Chlorinated Alkane with Surface Hydroxyl Radicals, Environmental science & technology, 34 (2000) 1018-1022.

[19] T. Tan, D. Beydoun, R. Amal, Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 159 (2003) 273-280.

[20] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O−) in Aqueous Solution, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17 (1988) 513-886.

[21] C. Guillard, E. Puzenat, H. Lachheb, A. Houas, J.-M. Herrmann, Why inorganic salts decrease the TiO_2 photocatalytic efficiency, International Journal of Photoenergy, 7 (2005) 1-9.

[22] A. Kumar, A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials, Material Science & Engineering International Journal, 1 (2017).

[23] L. Ismail, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, J.M. Chovelon, Effect of water constituents on the degradation of sulfaclozine in the three systems: UV/TiO_2, UV/$K_2S_2O_8$, and UV/TiO_2/$K_2S_2O_8$, Environmental science and pollution research international, 25 (2018) 2651-2663.

[24] R.A. Burns, J. Crittenden, D. Hand, V. Selzer, L. Sutter, S. Salman, Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis of TCE, Journal of Environmental Engineering, 125 (1999) 77-85.

[25] B.A. Wols, C.H. Hofman-Caris, Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, Water research, 46 (2012) 2815-2827.

[26] R. Yuan, S.N. Ramjaun, Z. Wang, J. Liu, Photocatalytic degradation and chlorination of azo dye in saline wastewater: Kinetics and AOX formation, Chemical Engineering Journal, 192 (2012) 171-178.

[27] H. Eskandarloo, A. Badiei, M.A. Behnajady, Study of the Effect of Additives on the Photocatalytic Degradation of a Triphenylmethane Dye in the Presence of Immobilized TiO_2/NiO Nanoparticles: Artificial Neural Network Modeling, Industrial & Engineering Chemistry Research, 53 (2014) 6881-6895.

[28] I. Gultekin, N.H. Ince, Degradation of reactive azo dyes by UV/H_2O_2: impact of radical scavengers, Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering, 39 (2004) 1069-1081.

[29] Y.Q. Gao, N.Y. Gao, D.Q. Yin, F.X. Tian, Q.F. Zheng, Oxidation of the beta-blocker propranolol by UV/persulfate: Effect, mechanism and toxicity investigation, Chemosphere, 201 (2018) 50-58.

[30] N. Rioja, S. Zorita, F.J. Peñas, Effect of water matrix on photocatalytic degradation and general kinetic modeling, Applied Catalysis B: Environmental, 180 (2016) 330-335.

[31] A.R. Lado Ribeiro, N.F.F. Moreira, G. Li Puma, A.M.T. Silva, Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies, Chemical Engineering Journal, 363 (2019) 155-173.

[32] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17 (1988) 1027-1284.

[33] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, Ultrasonics sonochemistry, 18 (2011) 943-950.

[34] D.E. Santiago, J. Araña, O. González-Díaz, M.E. Alemán-Dominguez, A.C. Acosta-Dacal, C. Fernandez-Rodríguez, J. Pérez-Peña, J.M. Doña-Rodríguez, Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil, Applied Catalysis B: Environmental, 156-157 (2014) 284-292.

[35] P. Devi, U. Das, A.K. Dalai, In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems, Science of The Total Environment, 571 (2016) 643-657.

[36] R.A. Burns, J.C. Crittenden, D.W. Hand, V. Selzer, L.L. Sutter, S.R. Salman, Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis of TCE, Journal of Environmental Engineering, 125 (1999) 77-85.

[37] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, C. Pétrier, Effect of Mineral and Organic Matrices on Sonochemical Degradation of 4-Isopropylphenol at Low Concentrations, Separation Science and Technology, 45 (2010) 1587-1594.

[38] J.A. Khan, X. He, N.S. Shah, M. Sayed, H.M. Khan, D.D. Dionysiou, Degradation kinetics and mechanism of desethyl-atrazine and desisopropyl-atrazine in water with $^{\cdot}OH$ and $SO_4^{\cdot-}$ based-AOPs, Chemical Engineering Journal, 325 (2017) 485-494.

[39] J.R. Bolton, K.G. Bircher, W. Tumas, C.A. Tolman, Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 73 (2001) 627-637.

[40] K.G. Linden, M. Mohseni, 2.8 - Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment, in: S. Ahuja (Ed.) Comprehensive Water Quality and Purification, Elsevier, Waltham, 2014, pp. 148-172.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux menés au cours de cette thèse ont porté sur l'élimination de deux molécules modèles (Acid Yellow 99 et Orange G) représentatives des colorants azoïques, par les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) considérés comme techniques alternatives et/ou complémentaires aux traitements conventionnels pour améliorer la qualité de l'eau avant rejet dans le milieu naturel.

De par leur simplicité de mise en œuvre, les procédés photochimiques utilisant les irradiations ultraviolettes ont été choisies dans cette étude afin d'étudier le potentiel d'applicabilité et d'efficacité des POAs vis-à-vis des molécules récalcitrantes aux traitements conventionnels. Les objectifs initialement définis en début de thèse ont été atteints : mise en place d'un procédé photochimique opérant dans un réacteur Batch pour la dégradation d'une molécule cible ; étude des différents facteurs intervenant sur l'efficacité d'un processus photochimique, notamment ceux liés au piégeage des radicaux hydroxyles ; estimation de la consommation énergétique.

La première partie de cette thèse a porté sur la dégradation photochimique de l'Acid Yellow 99 (AY99) en phase aqueuse. Les résultats obtenus montrent que la photolyse de l'AY99 utilisant les irradiations ultraviolettes seules (UV_{254nm} seul) est relativement faible, et est due principalement à l'action des radicaux hydroxyles issus de la photolyse de l'eau. Les effets de différents sels sur la dégradation de l'AY99 ont été examinés. Le taux de dégradation diminue significativement en présence du KBr, et cet effet d'inhibition est d'autant plus accentué quand la concentration des ions bromures augmente. La dégradation de l'AY99 est également affectée par la présence de $NaHCO_3$. En revanche, aucun effet significatif n'a été observé en présence de Na_2CO_3. Les expériences réalisées dans différentes matrices aqueuses de composition variable et/ou complexe, ont confirmé l'influence des différentes substances présentes dans l'eau sur le processus photolytique. L'ajout de précurseurs à la solution de l'AY99 a été évalué ; les précurseurs utilisés (H_2O_2, $K_2S_2O_8$, H_5IO_6, CCl_4 et $FeCl_3$) ont permis via les différentes entités radicalaires photogénérées d'amorcer le processus photolytique. Le traitement par le procédé UV/H_2O_2 a montré que la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 grâce à la génération des radicaux $HO^{\bullet}$ générés par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Au-delà d'une certaine valeur le processus est inhibé du fait de la recombinaison des radicaux hydroxyles et/ou de leur piégeage par le peroxyde d'hydrogène en excès. L'ajout du persulfate à différentes

concentrations au système photolytique (UV/$S_2O_8^{2-}$) a augmenté la vitesse de dégradation et ce grâce à la génération des radicaux sulfates et hydroxyles. La dégradation a été faiblement inhibée par ajout du tert-butanol, ce qui suggère qu'en absence de radicaux hydroxyles, le radical $SO_4^{\bullet-}$ est l'espèce qui prédomine dans la dégradation de l'AY99 par le procédé UV/$S_2O_8^{2-}$. La dégradation de l'AY99 est clairement améliorée en présence des ions periodates à partir d'une concentration de 20 mg/L en ions IO_4^-. Cette amélioration de la dégradation est attribuée à la formation des espèces radicalaires ($HO^{\bullet}$, $IO_4^{\bullet}$ et $IO_3^{\bullet}$) issus de la photolyse des ions periodates à 254 nm. Pour les faibles concentrations utilisées en IO_4^- (5 mg/L et 10 mg/L) le rapport IO_4^-/AY99 étant faible, les ions periodates ne sont irradiés que par une partie des UV pour former une faible quantité d'espèces oxydantes insuffisante alors pour dégrader l'AY99. De plus, l'AY99 et ses intermédiaires formés entrent en compétition pour les espèces réactives, ce qui réduit l'efficacité du processus de dégradation. La dégradation a été faiblement inhibée par ajout du tert-butanol mettant en évidence la contribution d'autres entités radicalaires outre que le radical hydroxyle dans l'élimination de l'AY99. La photolyse de l'AY99 à 254nm en présence du CCl_4 a donné des résultats satisfaisants. Le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du CCl_4 via l'accumulation d'espèces réactives telles que les radicaux chlorures $Cl^{\bullet}$. L'élimination de l'AY99 par le procédé UV/$FeCl_3$ à pH 3 a permis via la production des radicaux hydroxyles issus de la photolyse du complexe $Fe(OH)^{2+}$ d'améliorer le processus de dégradation. Le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de $FeCl_3$ jusqu'à une valeur optimale puis diminue, ceci est probablement dû à la formation d'un effet écran par excès en Fe^{3+}, empêchant ainsi les UV d'atteindre la solution. L'étude cinétique a montré que l'élimination de l'AY99 suit une cinétique de pseudo-premier ordre quelque soit le procédé utilisé. L'efficacité de dégradation de l'AY99 pour les cinq procédés utilisés suit l'ordre suivant : UV/IO_4^- > UV/$S_2O_8^{2-}$ > UV/H_2O_2 > UV/CCl_4 > UV/$FeCl_3$ > UV.

L'objectif de la seconde partie a été d'étudier la dégradation d'une autre molécule modèle en l'occurrence l'Orange G (OG) par les procédés UV/TiO_2, UV/Oxydant et/ou UV/TiO_2/Oxydant en milieu aqueux. Dans un premier temps, les données relatives à l'élimination de l'OG par photocatalyse hétérogène UV/TiO_2 ont montré une faible adsorption du polluant cible sur la surface du TiO_2 à l'obscurité soit 3,85%, et un taux de dégradation de 64,65% après 100 min d'irradiation, légèrement supérieur à celui obtenu par photolyse seule (62,64%). Le procédé UV/TiO_2 dépend aussi bien de la masse du

catalyseur que de la concentration initiale du substrat. En effet, la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du TiO_2 jusqu'à une certaine limite puis se stabilise. Avec l'augmentation de la concentration du substrat, la vitesse de dégradation diminue. Dans un second temps, la dégradation photochimique de l'OG en présence d'oxydants ($UV/S_2O_8^{2-}$ et/ou UV/IO_4^-) a été examinée. Ces deux procédés se sont révélés être très efficaces pour l'élimination de l'OG et cette efficacité augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant utilisé, et ce grâce à la génération des différentes espèces réactives issues de la photolyse des oxydants utilisés dans cette étude à savoir $S_2O_8^{2-}$ et/ou IO_4^- à 254 nm. Les résultats relatifs à l'apport du persulfate et/ou du periodate au système photocatalytique ($UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$ et/ou $UV/TiO_2/IO_4^-$) ont renforcé l'hypothèse quant à la capacité des oxydants à agir comme accepteurs d'électrons empêchant ainsi la recombinaison des paires électrons-trous dans le système photocatalytique. Il est toutefois à noter, qu'à partir du calcul de l'indice de synergie, un effet antagoniste a été trouvé dans le système $UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$ indiquant la présence de deux chemins réactionnels avec prédominance du système homogène c'est-à-dire $UV/S_2O_8^{2-}$; alors que dans le système $UV/TiO_2/IO_4^-$, l'association des deux procédés UV/IO_4^- et UV/TiO_2 a donné des interactions positives. Cette étude nous a permis de classifier ces procédés selon l'ordre suivant : $UV/TiO_2/IO_4^-$ > UV/IO_4^- > $UV/S_2O_8^{2-}$ > $UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$ > UV/TiO_2 > UV. Pour s'affranchir de l'étape de filtration, des expériences portant sur l'élimination de l'OG par photocatalyse utilisant du TiO_2 immobilisé sur des lames en verre ont été testées. Les résultats préliminaires ont montré un taux de dégradation relativement moindre (62,38%) par rapport à l'utilisation du TiO_2 en suspension (64,65%), résultant d'une diminution de la surface active du photocatalyseur. Une baisse de rendement a été obtenue avec l'utilisation du même support 3 fois de suite. La dégradation photocatalytique de l'OG utilisant le TiO_2 immobilisé a été nettement améliorée par ajout du persulfate à différentes concentrations. Avec l'ajout de 1000 mg/L et 2000 mg/L en persulfate, le mode immobilisé s'est montré plus performant que le mode en suspension pour l'élimination de l'OG.

Enfin, sur la base des résultats obtenus dans la seconde partie, l'influence des différents facteurs pouvant affecter le procédé $UV/TiO_2/IO_4^-$ a été étudiée dans la troisième partie. Il a été démontré que la vitesse de dégradation de l'OG augmente avec l'augmentation de la concentration du substrat, puis diminue pour des concentrations plus élevées. En variant le pH de 2,6 à 12, le processus $UV/TiO_2/IO_4^-$ s'est montré très efficace

à pH libre (6,5). Comparativement aux photocatalyseurs testés dans cette étude, le TiO_2 Degussa P25 a présenté la meilleure activité avec un taux d'élimination de 100% après 10 min de traitement. Le rendement d'élimination de l'OG a diminué avec l'augmentation de l'intensité lumineuse et/ou de la longueur d'onde. L'implication d'autres entités réactives dans la dégradation de l'OG outre que le radical hydroxyle, a pu être mise en évidence grâce à l'utilisation d'espèces compétitrices comme les alcools et/ou l'oxyde de chrome. L'influence des ions inorganiques tels que Cl^-, Br^-, $SO_4^{\bullet-}$ et/ou $CO_3^{\bullet-}$ sur le processus de dégradation a été examinée. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de NaCl et/ou KBr a donné des effets opposés (inhibition et/ou accélération) selon la concentration du sel ajouté. Par contre, une inhibition du processus a été observée par ajout de Na_2SO_4, $NaHCO_3$ et/ou Na_2CO_3. L'élimination de l'OG par le procédé UV/TiO_2/IO_4^- s'est révélée être sensible à la nature de la matrice eau utilisée, confirmant ainsi le rôle des composés coexistant dans les différentes matrices eau comme les ions inorganiques et autres substances dans le processus de dégradation. Le rendement de minéralisation de l'OG estimé à 54,27% après 20 min pourrait être jugé acceptable selon l'objectif du traitement envisagé. Le calcul de la consommation énergétique (E_{EO}) a montré que le processus de dégradation est moins énergivore que le processus de minéralisation (2,21 kW^{-3}/Ordre et 6,30 kW^{-3}/Ordre pour la dégradation et la minéralisation respectivement). Cette étude démontre l'efficacité du procédé UV/TiO_2/IO_4^- vis-à-vis des eaux contaminées par l'OG.

Dans ce travail, de nombreuses interprétations ont été avancées afin d'expliquer les résultats obtenus. Toutes fois, en vue d'une extrapolation à l'échelle pilote ou industrielle, des investigations supplémentaires sont à envisager :

- Identification des produits de dégradation par les procédés photochimiques afin d'expliquer le mécanisme de dégradation des molécules cibles;
- Étude de la biodégradabilité et la toxicité des produits de dégradation ;
- Utilisation de l'énergie solaire pour activer le photocatalyseur.

Il est également intéressant d'approfondir ces résultats par l'utilisation de la méthode des réseaux de neurones artificiels afin d'intégrer d'autres paramètres.

ANNEXES

Annexe 1 : Spectres d'absorption de quelques additifs

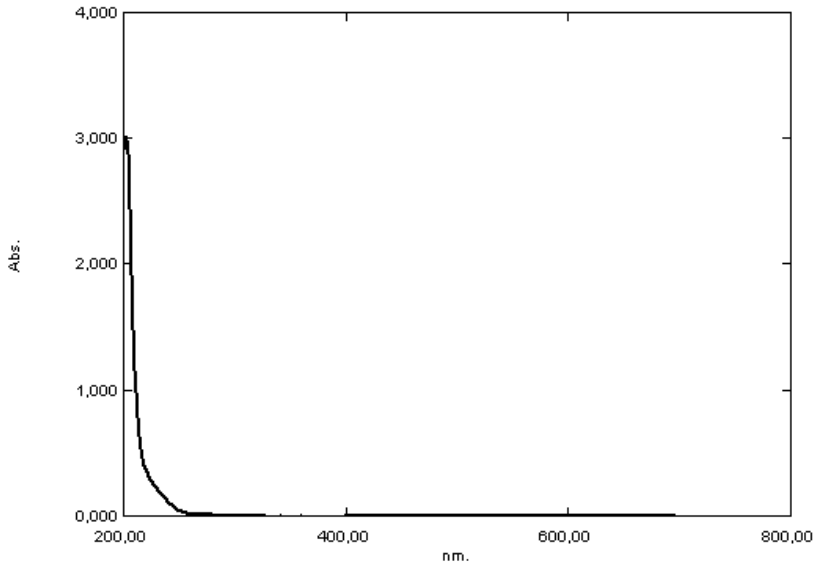


Figure A1. 1 : *Spectre d'absorption UV-Visible du tert-butanol.*

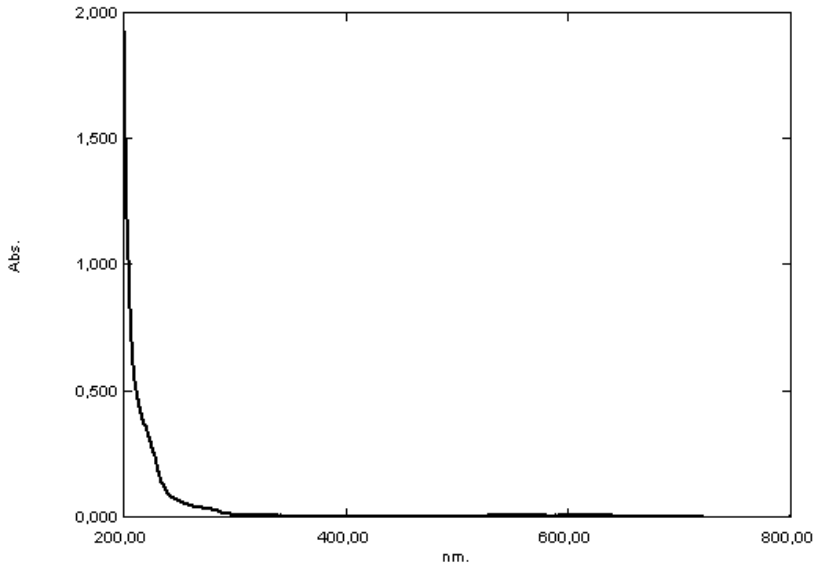


Figure A1. 2 *: Spectre d'absorption UV-Visible de l'éthanol.*

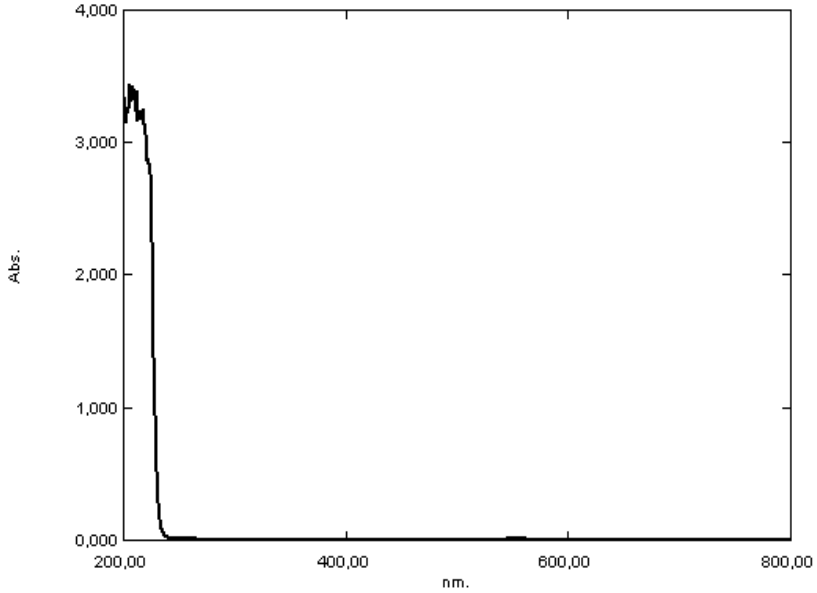


Figure A1. 3 *: Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du KBr.*

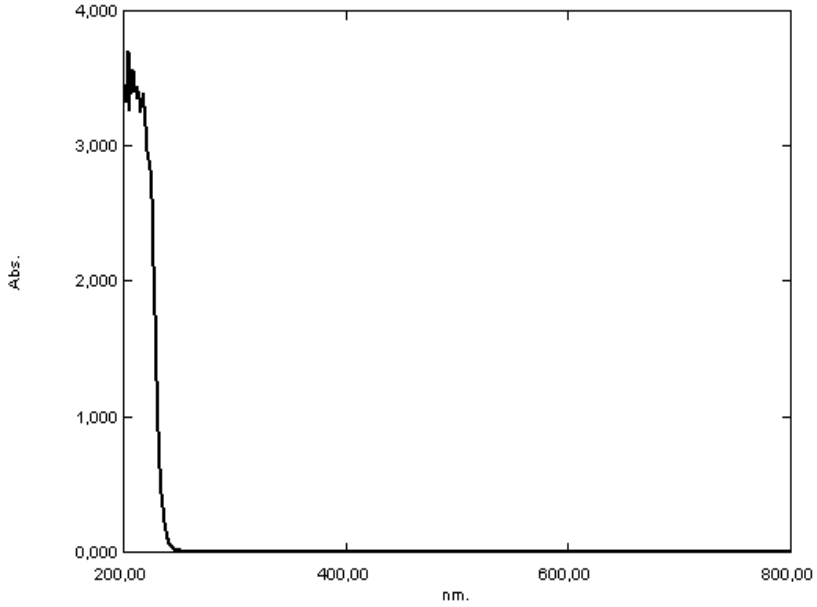


Figure A1. 4 *: Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de carbonate de sodium* Na_2CO_3

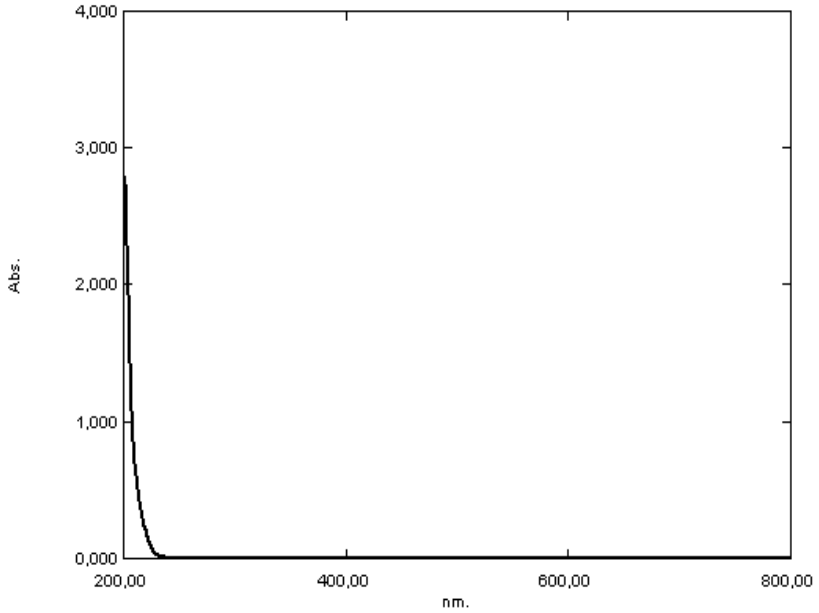


Figure A1. 5 *: Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium* $NaHCO_3$

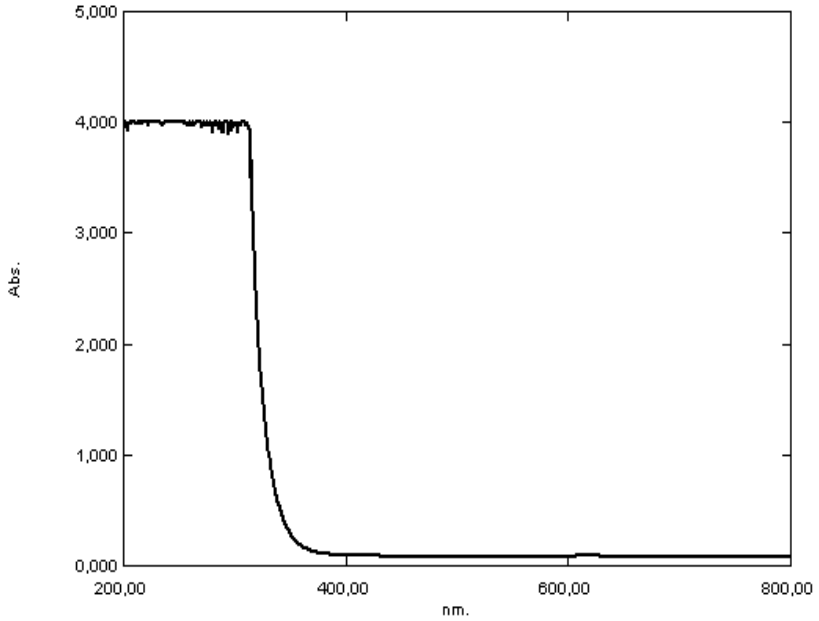


Figure A1. 6 *: Spectre d'absorption UV-Visible du peroxyde d'hydrogène* H_2O_2*.*

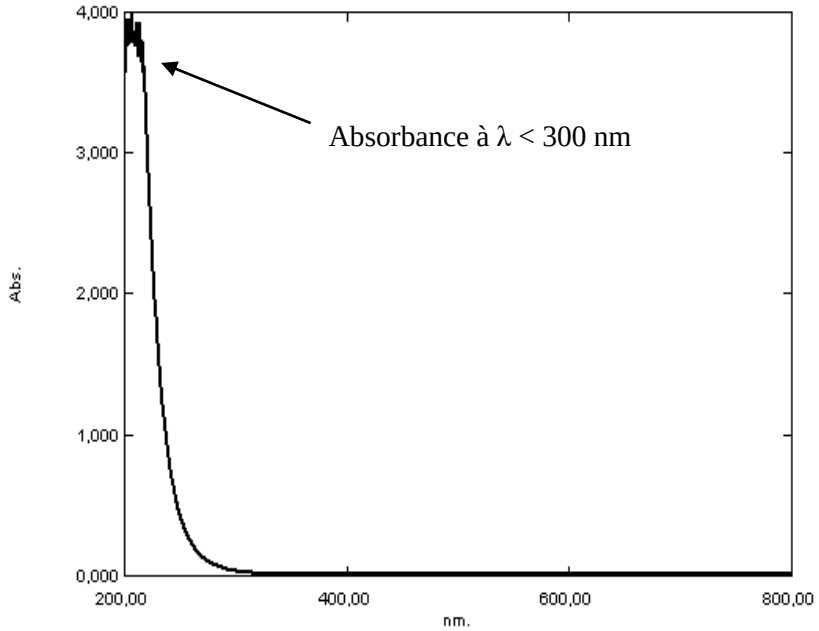


Figure A1. 7 *: Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de persulfate* $K_2S_2O_8$.

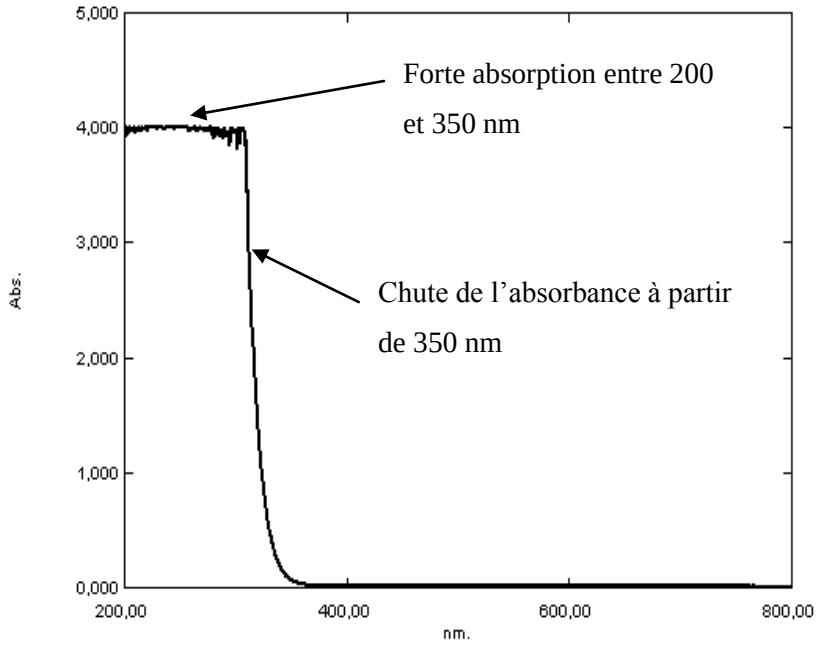


Figure A1. 8 *: Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse d'acide periodique* H_5IO_6.

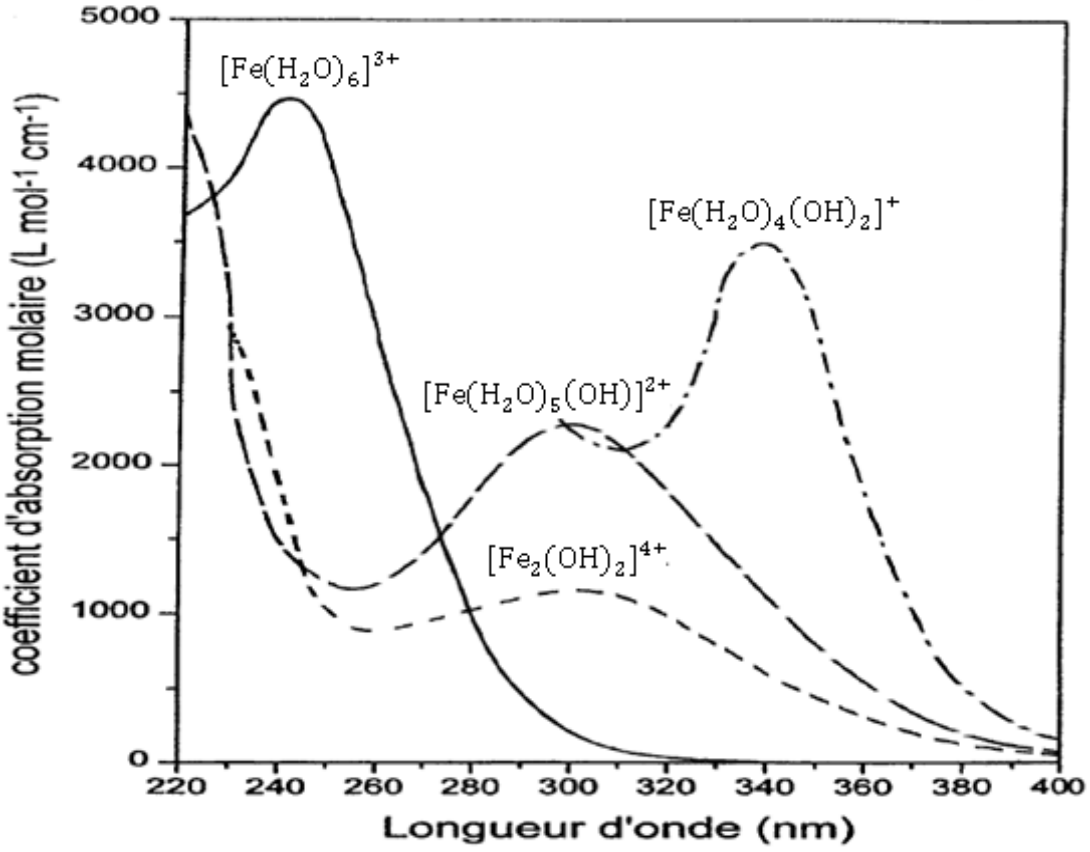


Figure A1. 9 *: Spectre d'absorption des complexes du fer.*

Annexe 2 : Étude spectrale des colorants utilisés

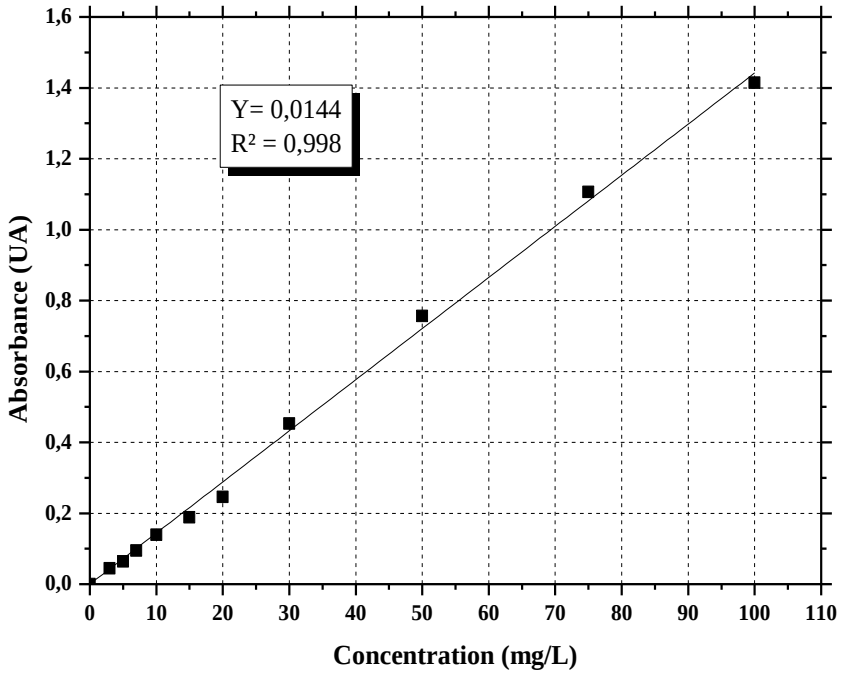


Figure A2. 1 *: courbe d'étalonnage de l'AY99*

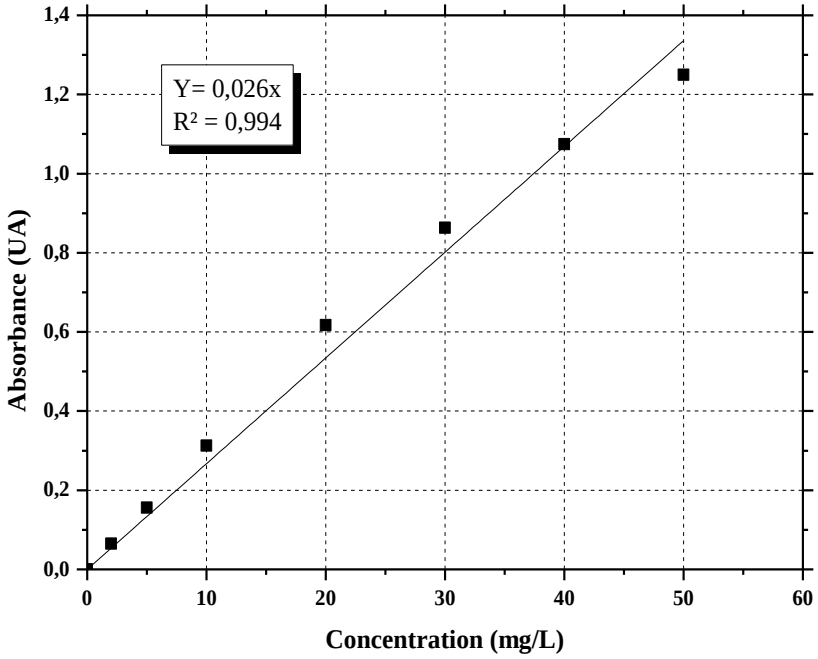


Figure A2. 2 *: Courbe d'étalonnage de l'OG*

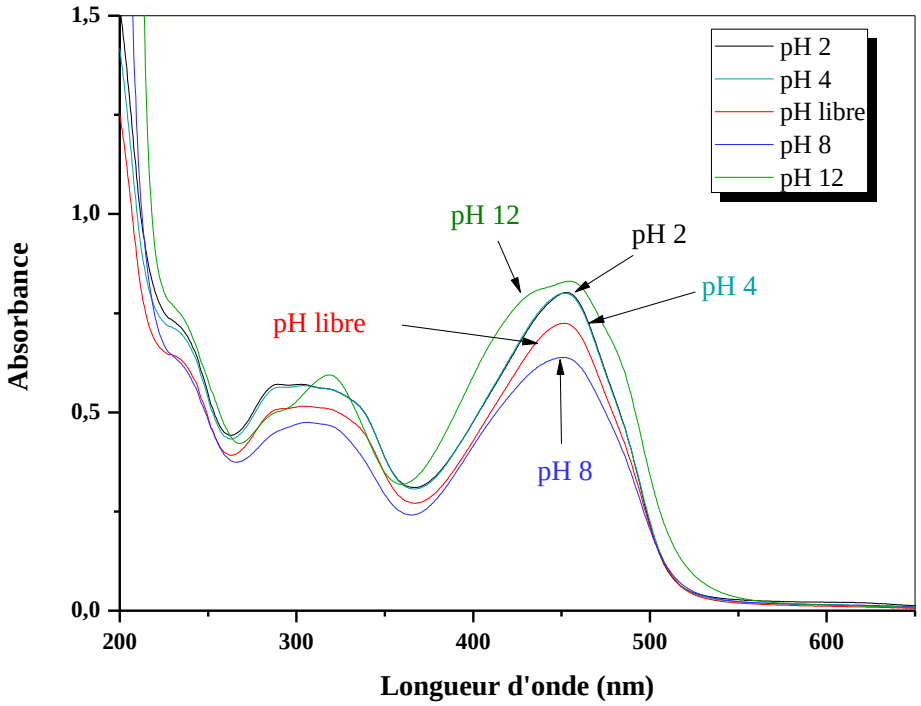


Figure A2. 3 *: Spectre UV-visible de l'AY 99 à différents pH*

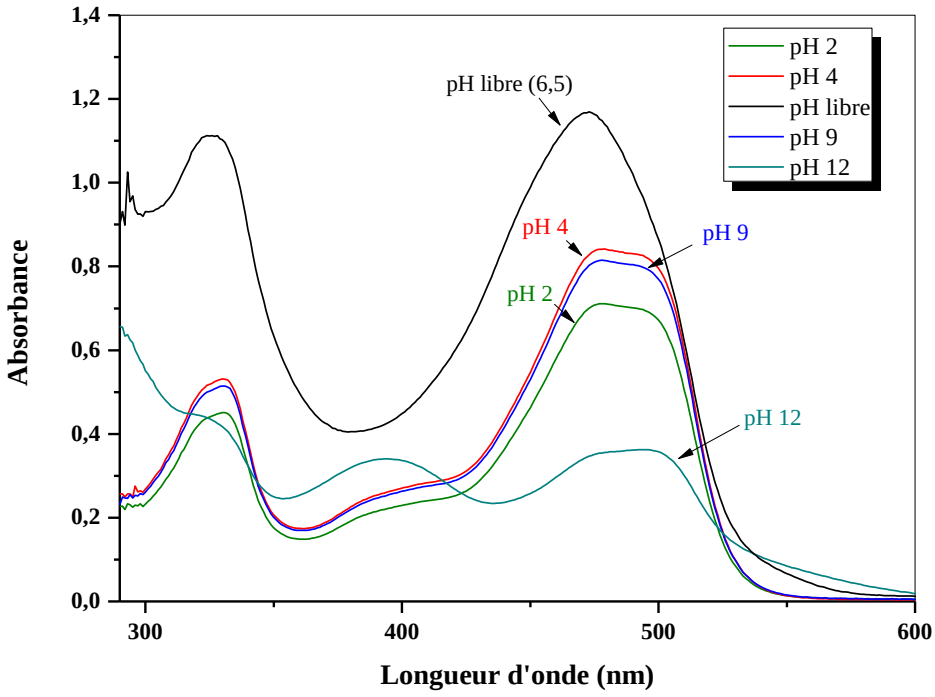


Figure A2. 4 *: Spectre UV-visible de l'OG à différents pH*

Annexe 3 : Photographie des lames de verre avec le dépôt photocatalytique

Figure A3. 1 *: Photographie des plaques de verre avec le dépôt photocatalytique.*

Annexe 4 : Diagramme de spéciation du periodate

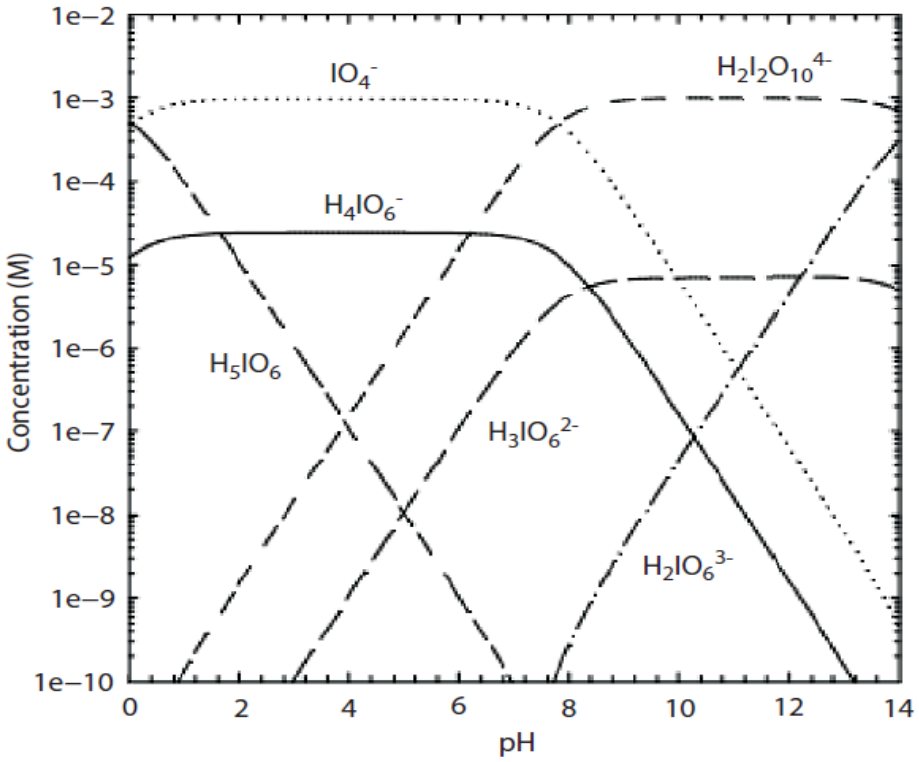


Figure A4. 1 *: Diagramme de spéciation du periodate*

Annexe 5: Liste des travaux

Publications

H.Chamekh, M.Chiha, F.Ahmedchekkat, N.Souames, *Degradation of Orange G by UV/TiO_2/IO_4^- process: Effect of operational parameters and estimation of electrical energy consumption*

Indian Journal of Chemical Technology (IJCT) 30 (2023) 293-307.

https://doi.org/10.56042/ijct.v30i3.62814

H.Chamekh, M.Chiha, F.Ahmedchekkat, *Effect of water matrices on the photochemical degradation of Orange G in aqueous solution*

Journal of New Technology and Materials (JNTM) 12 (2022) 27-34.
https://sites.google.com/site/jntmjournal/vol-12-issue2-dec-2022

H.Chamekh, M.Chiha, F.Ahmedchekkat, *Degradation of Orange G by Homogeneous Advanced Oxidation Processes*
Recent Advances in Environmental Science from the Euro Mediterranean and Surrounding Regions (2nd Edition), Springer International Publishing, 2021.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1_35

Communications orales

H.Chamekh, M.Chiha, F.Ahmedchekkat, *Dégradation d'un colorant azoïque (Acid Yellow 99), par les procédés d'oxydation avancés en phase homogène*, Conférence nationale sur les Risques Industriels et Environnement (**CRIE 2018**), Skikda, 17-18 Octobre 2018.

H.Chamekh, M.Chiha, F.Ahmedchekkat, *Effects of salts on the photodegradation of Acid Yellow 99 (AY99) in batch reactor*, 2nd International Conference on Advanced Engineering in Petrochemical Industry (**ICAEPI 2019**), Skikda, 26-28 Novembre 2019.

Communications par affiches

H.Chamekh, M.Chiha, F.Ahmedchekkat, *Photocatalytic degradation of Orange G in aqueous TiO_2 suspension*, Journée nationale de doctorants, domaine science et technologie, Skikda, 03 juillet 2019.

H.Chamekh, M.Chiha, F.Ahmedchekkat, *Effect of mineral matrices on photochemical degradation of Orange G in aqueous solution*, International conference on sustainable water

treatment technologies and environment (**SustWater 2019**), UDES, Bou Ismail, Tipaza, 14-16 Octobre 2019.

H.Chamekh, M.Chiha, F.Ahmedchekkat, *Degradation of azo dyes mixture solutions Orange G and Acid Yellow 99 by UV/Persulfate system*, 1st International Conference on Water & Climate (**ICWC'19**), Annaba, 13-14 Novembre 2019.

H.Chamekh, M.Chiha, F.Ahmedchekkat, *Degradation of malachite Green by the UV/Oxidant systems*, 5th International Conference on Maintenance and Industrial Safety (**CIMSI'19**), Skikda, 18-19 Novembre 2019