

THESE EN COTUTELLE

entre

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

et

L'UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Présentée par

MEROUANI Djillali Redha

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES
SPECIALITE : CHIMIE
Option Chimie de l'Environnement**

**TRAITEMENT DE COLORANTS AZOIQUE ET
ANTHRAQUINONIQUE PAR PROCEDES D'OXYDATION
AVANCEE (POA)**

Soutenue le **03.11. 2011** devant la commission d'examen :

Pr Ahmed ADDOU	Président	Université de Mostaganem
Pr Nassira BENHARRATS	Rapporteur	Université USTO-MB
Pr Mustapha DRAOUI	Rapporteur	Université de Rabat
Pr Baghdad OUDDANE	Examineur	Université de Lille 1
Pr Christian PETRIER	Examineur	Université de Grenoble
Dr Ahmed SEMMOUD	Directeur de thèse	Université de Lille 1
Pr Fatiha ABDELMALEK	Co-directrice de thèse	Université de Mostaganem

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle entre le laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'université de Mostaganem et le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) de l'université Lille 1. Je tiens à remercier vivement leurs directeurs, les professeurs **Ahmed ADDOU** et **Guy BUNTINX** pour m'avoir donné les moyens de mener à bien mes travaux de recherche. Ce travail a été dirigé par le professeur **Fatiha ABDELMALEK** du laboratoire STEVA et co-dirigé par le Docteur **Ahmed SEMMOUD**.

Je remercie le Pr **Ahmed ADDOU** de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse mais aussi pour m'avoir enseigné et orienté dans le monde de la recherche. Je tiens à lui exprimer ma gratitude et mon grand respect.

Je remercie respectueusement Madame **Nassira BENHARRATS**, professeur à l'université USTO-MB qui me fait l'honneur de juger ce travail malgré ses nombreuses charges. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Merci également à Monsieur **Mustapha DRAOUI**, professeur à l'université de Rabat, qu'il reçoive ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner cette thèse et d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je suis reconnaissant à Monsieur **Baghdad OUDDANE**, professeur à l'université Lille 1, d'avoir accepté d'être examinateur de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude et de mon profond respect.

Je souhaite exprimer mes remerciements à ma directrice de thèse **Fatiha ABDELMALEK** professeur à l'université de Mostaganem, pour sa disponibilité, sa patience, son esprit scientifique et critique, ses précieux conseils. Soyez assurée de toute mon estime et de mon profond respect.

J'aimerais remercier Monsieur **Ahmed SEMMOUD** docteur à l'Université de Lille 1 à qui j'exprime ma gratitude pour l'attention, le soutien et la disponibilité dont il a fait preuve depuis le commencement de ce travail. Sa rigueur et sa précision ainsi que son expérience pratique m'ont été très profitables.

Je remercie très sincèrement monsieur **Marc MARTEL** pour m'avoir aidé à effectuer les analyses chromatographiques et pour sa disponibilité.

J'aimerais remercier, Messieurs **R.M GHEZZAR** et **A.DJELLOUL** maîtres de conférences à l'université de Mostaganem pour leur soutien moral et d'avoir contribué à ma formation.

Je voudrais aussi remercier ma famille, pour le soutien et l'aide inconditionnel qu'elle m'apporte chaque jour.

Merci à tous les membres du laboratoire STEVA, ceux du laboratoire LASIR et du laboratoire **CAM (UMR Géosystèmes) – LILLE_1** et pour leurs encouragements et leur aide. Je pense particulièrement à **Noureddine, Sid Ahmed, Fatiha, Soumia** et **Zohra** pour leur soutien moral et physique. Merci à toute l'équipe d'avoir été là quand j'en avais le plus besoin.

J'aurai enfin une dernière pensée pour le Professeur **M.S OUALI** qui nous a quittés trop tôt mais qui aura marqué tout les esprits de l'Université de Mostaganem et ailleurs par son savoir faire, sa gentillesse et son sourire permanent.

Sommaire

Chapitre I

I.1-Définition.....	01
I.2- Nomenclature et classification	03
I.2.a- Classification chimique.....	03
I.2.b- Classification tinctoriale.....	04
I.3- Les colorants azoïques.....	09
I.4- Colorants anthraquinoniques	10
I.5-Toxicité des colorants	13
I.6- Pourquoi le choix du traitement des Colorants ?	14
I.6.a- Les dangers évidents.....	14
I.6.b- Les dangers à long terme.....	15
I.6.c-Traitement d'effluent des colorants.....	15
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	19

Chapitre II

II.1- Introduction.....	21
II.2- Les procédés d'oxydation homogène.....	22
II.2.a- Ozonation (O ₃)	22
II.2.b- Peroxonation O ₃ / H ₂ O ₂	23
II.2.c- Procédé Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	23
II.3- Procède photochimique homogène UV.....	25
II.3.a- Photodissociation directe (UV)	25
II.3.b- Photolyse de l'ozone (UV/O ₃)	25
II.3.c- Photolyse de H ₂ O ₂ (UV/H ₂ O ₂)	26
II.3.d- Photo Fenton.....	26
II.4- Photocatalyse hétérogène (semi-conducteur)	27
II.5- Procédé électrochimique d'oxydation avancée.....	29
II.5.a- Electrochimie directe.....	29
II.5.b- Electrochimie indirecte : procédé Electro-Fenton	30
II.6- Irradiation avec les ultrasons.....	31
II.7- Les décharges électriques.....	31
II.7.a- Les décharges électriques « plasma »	31
II.7.b- La décharge glissante GLIDARC.....	32
II.8- Comparaison des différents procédés.....	33
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	36

Chapitre III

III.1- Le rouge d'alizarine « ARS »	40
III.2- L'ORANGE G « OG »	41
III.3- Dispositifs expérimental.....	41
III.3.a- Le dispositif GLIDARC.....	41
III.3.b-Principe du GLIDARC.....	41
III.3.d- Montage utilisé pour les traitements Fenton et Photochimique.....	42
III.4-TECHNIQUES ANALYTIQUES.....	43
III.4.a-Principe de la spectrophotométrie UV /Visible.....	43
III.4.b- Demande Chimique en Oxygène (DCO)	44
III.4.c- Dosage des sulfates	46
III.4.d- Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI	47
III.4.e- Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium.....	49
III.4.f- La chromatographie liquide à haute performance (CLHP)	51

III.4.g- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	54

Chapitre IV

IV-1. Introduction	55
IV-2 Plasma d'air humide.....	55
IV-2.1. Suivi du pH	56
IV-2.2. Suivi de la conductivité et du potentiel redox.....	56
IV.2.3 Evolution des nitrites et nitrates dans l'eau distillée	57
IV.2.3 .1. Etude par spectroscopie UV-VIS des solutions étalons de nitrites et des nitrates...58	
IV.2.3 .1.a Spectres UV-Visible des solutions étalons de nitrite.....	58
IV.2.3 .1.b Spectres UV-Visible des solutions étalons en nitrate.....	60
IV.2.3.2 Analyse spectrophotométrique UV/Visible des nitrites.....	61
IV.2.3.2 Analyse colorimétrique.....	62
IV.2.4 Evolution des nitrates dans l'eau distillée.....	62
IV.2.4.1 Analyse spectrophotométrique UV/Visible des nitrates.....	62
IV.2.4 .2 Analyse colorimétrique.....	64
IV.2.5 Traitement plasmagène des colorants organiques.....	64
IV.2.5.1 Traitement plasma Glidarc du Rouge d'alizarine S.....	64
IV.2.5.1.a Etude spectrophotométrique UV/Visible de la décoloration.....	64
IV.2.5.1.b Effet du pH.....	65
IV.2.5.1.c. Suivi de la décoloration de l'ARS.....	66
IV.2.5.1.d. Cinétique de la décoloration.....	67
IV.2.5.1.e. Suivi de la dégradation de l'ARS par la DCO	68
IV.2.5.1.f. Evolution des ions sulfates	69
IV.2.5.1.g. Cinétique de dégradation.....	70
IV.2.5.2 Traitement plasma Glidarc de l'orange G « OG »	72
IV.2.5.2 .a Etude spectrophotométrique UV/Visible de l'OG.....	72
IV.2.5.2.b Effet du pH.....	73
IV.2.5.2.c Suivi des taux de décoloration de l'orange G	73
IV.2.5.2.d Cinétique de la décoloration.....	74
IV.2.5.2.e Suivi de la dégradation de l'Orangé G.....	75
IV.2.5.2.f Évolution des ions sulfates	76
IV.2.5.3 Traitement plasmagène d'un mélange de colorants.....	77
IV.2.5.3.a Etude spectrophotométrique UV/Visible.....	79
IV.2.5.3 .c Cinétique de la décoloration.....	80
IV.2.5.3.e Suivi de la dégradation.....	80
IV.2.5.3.f cinétique de la dégradation.....	81
IV.2.5.3.g Evolution des sulfates dans le mélange.....	81
IV.2.5.4 Effet des chlorures et des sulfates sur la dégradation du mélange des colorants.....	82
IV-3 Plasma d'oxygène.....	86
IV-3.a. Introduction.....	86
IV-3.b Suivi du pH.....	87
IV-3.c Traitement des colorants par plasma _{oxygène}	87
IV-3.d Cinétiques de décoloration et de dégradation.....	89
IV-4. Etude du phénomène « post-décharge »	92
IV-4.1 Introduction.....	92
IV-4.2 Phénomène post-décharge et peroxy-nitrite	92
IV-4.3 Post décharge du traitement des colorants par plasma Glidarc.....	96
IV-4.4 Etude des témoins de la post décharge.....	98
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	104

Chapitre V

V-1. Procédé Fenton.....	108
V-1.1. Introduction	108
V-1.2. Oxydation des colorants par réaction Fenton.....	108
V-1.2.1. Influence de quelques paramètres sur la réaction Fenton.....	109
V-1.2.1.a Effets de température.....	109
V-1.2.1.b Influence du pH.....	109
V-1.2.2. Optimisation et choix du mode d'ajout des réactifs.....	110
V-1.2.3. Cinétique de dégradation.....	114
V-1.2.4. Analyse de la DCO.....	115
V-1.2.5. Influence des ions chlorures et sulfates.....	117
V-2. Traitement photochimique.....	118
V-2.1. Photolyse UV ₂₅₄ et UV ₃₆₅	119
V-2.2. Photolyse UV ₂₅₄ /H ₂ O ₂	119
V-2.3 Solaire Photo Fenton	120
V-2.3.1 Suivi des taux de la décoloration et la dégradation.....	121
V-2.3.2 Suivi des cinétiques de la décoloration et la dégradation.....	121
V-2.4. Procédé photoFenton.....	123
V-2.4.1 Traitement du rouge d'alizarine par photo Fenton	123
V-2.4.1.a Suivi de la décoloration et de la dégradation de l'ARS.....	123
V-2.4.1.b Mécanisme de dégradation de l'ARS.....	127
V-2.4.2 Traitement de l'Orange G 'OG' Par photo Fenton	129
V-2.4.2.a Suivi de la décoloration et la dégradation de l'OG	129
V-2.4.2.b Mécanisme de dégradation de l'OG.....	133
V-2.4.3. Traitement du mélange des deux colorants par photoFenton	136
V-2.4.3.a Suivi des taux de la décoloration et la dégradation.....	136
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	142

Chapitre VI

VI.1. Introduction.....	146
VI.2. Caractéristique du photocatalyseur TiO ₂ et ZnO.....	146
VI.3. Adsorption des colorants sur les photocatalyseurs.....	147
VI.3.1. Adsorption et interaction des colorants avec TiO ₂	147
VI.3.1.1.a Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	147
VI.3.1.1.b Interaction TiO ₂ – ARS.....	148
VI.3.1.2. Optimisation de la quantité du TiO ₂	149
VI.3.1.2. Traitement photocatalytique solaire du rouge d'alizarine.....	150
VI.3.1.1.d Traitement photocatalytique UV ₃₆₅ du rouge d'alizarine.....	152
VI.3.2. Traitement photocatalytique de l'Orange G	156
VI.3.2.1 Etude de l'adsorption de l'OG sur TiO ₂	156
VI.3.2.2. Interaction TiO ₂ – OG.....	156
VI.3.2.3 Optimisation de la quantité du TiO ₂	157
VI.3.2.4 Traitement photocatalytique solaire de l'Orange G.....	158
VI.3.2.5 Traitement photocatalytique UV ₃₆₅ de l'Orange G.....	160
VI.3.3 Traitement photocatalytique du mélange des colorants	162
VI.3.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	162
VI.3.2 Interaction TiO ₂ – Mélange.....	163
VI.3.3 Optimisation de la quantité du TiO ₂	164
VI.3.4 Traitement photocatalytique solaire du mélange.....	164
VI.3.5 Traitement photocatalytique UV/TiO ₂	166
VI.4 La photocatalyse ZnO.....	169

VI.4.1 Etude de l'adsorption des colorants sur ZnO	169
VI.4.2 Traitement photocatalytique ZnO des colorants.....	171
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	175

ABREVIATIONS

°C	Degré Celsius
μM	Micromole
A	Absorbance
AO7	Acide Orange 7
ARS	Rouge d'Alizarine S
BC	Bande de Conduction
BCR	Boulonnerie Coutellerie Robinetterie
BET	Brunauer Emet Teller
BV	Bande de Valence
C	Concentration molaire
CG	Chromatographie phase Gazeuse
CLHP	Chromatographie Liquide Haute Performance
Cm	Centimètre
COT	Carbone Organique Total
COV	Composés Organiques volatils
DBO5	Demande Biochimique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DL	Dose Léthale
e⁻	électron
ENH	Electrode Normal à Hydrogène
ENPC	Entreprise Nationale de Plastique et Caoutchouc
eV	électro Volts
g.L⁻¹	Gramme par Litre
H	Heure
I	Intensité de courant
IARC	Agence internationale de recherche sur le cancer (International Agency for research on cancer)
IRTF	Infra Rouge à Transformée de Fourier
K	Constante de vitesse d'oxydation
KHz	Kilo Hertz
L	Litre
Min	Minute
mL	miliLitre
MS	Masse spectroscopy
Nm	nanomètre
OG	Orange G
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
S	Seconde
UV	Ultra Violet
V	Volume
A	Coefficient stœchiométrique d'O ₂
v	Fréquence
λ	Longueur d'onde
E	Coefficient d'extinction molaire

Liste des figures

- Figure I.1: Bleu mordant 9 (C.I. blue mordant 9)
Figure I.2. Acide Rouge 27 (C.I acid red 27)
Figure I.3. Acide Noir 60 (C.I acid black 60)
Figure I.4. Bleu direct 1 (C.I. Blue direct 1)
Figure I.5 acide verts 4 (C.I Basic green 4)
Figure I.6 : Jaune sulfure 4 (C.I. sulfur yellow 4)
Figure I.7 Bleu pigment 15 (C.I. pigment blue 15)
Figure I.8 diphénylchloracétyle
Figure I.9 diphénylcétène
Figure I.10 diphénylènecétène
Figure I.11 Colorants anthraquinoniques
Figure I.12. schéma de procédé de traitement classique d'un rejet textile
Figure II.1 Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.
Figure II.2. (a) Photographie (b) schéma du réacteur fermé
Figure III.1 structure chimique de l'ARS
Figure III.2 structure chimique de l'OG
Figure III.3. Description du montage utilisé pour traitement Fenton et/ou Photochimique
Figure III.4. Courbe d'étalonnage des ions sulfates
Figure III.5. Courbe d'étalonnage des nitrites
Figure III.6. Courbe d'étalonnage des nitrates
Figure.III.7 : La chaîne chromatographique liquide
Figure IV.1. Évolution du pH de l'eau distillée en fonction du temps de traitement
Figure IV.2. Evolution de la conductivité (A) le potentiel redox (B) en fonction du temps de traitement
Figure IV.3. Spectres d'absorption des étalons de nitrites en fonction des concentrations à pH neutre
Figure IV.4. Spectres d'absorption des étalons de nitrites en fonction des concentrations à pH acide
Figure IV.5. Spectres d'absorption des étalons de nitrites à pH acide
Figure IV.6. Spectres d'absorption des étalons de nitrates en fonction des concentrations
Figure IV.7. Absorbance des nitrites à 360 nm en fonction du temps de traitement
Figure IV.8 Évolution des $[\text{NO}_2^-]$ en fonction du temps de traitement
Figure IV.9. Absorbance des nitrites à 305 nm en fonction du temps de traitement
Figure IV.10. Evolution de concentration des nitrates en fonction du temps de traitement
Figure.IV.11. Spectre UV/visible du traitement plasmagène du rouge d'alizarine
Figure IV.12. Effet du pH sur la décoloration du rouge d'alizarine
Figure IV.13. Évolution du taux de décoloration de l'ARS en fonction du temps de traitement
Figure IV.14. Cinétique de la décoloration du rouge d'alizarine en fonction du temps de traitement
Figure IV.15. Evolution de la DCO du rouge d'alizarine en fonction du temps de traitement
Figure IV.16. Evolution des ions sulfates lors de la dégradation plasmagène du rouge d'alizarine
Figure IV.17. Cinétique de dégradation du rouge d'alizarine en fonction du temps de traitement
Figure IV.18. Schéma de dégradation du rouge d'alizarine
Figure IV.19. Spectre UV/visible du traitement plasmagène de l'orange G
Figure IV.20. Taux de décoloration d'orange G en fonction du temps de traitement
Figure IV.21. Taux de décoloration d'orange G en fonction du temps de traitement

Figure IV.22. Cinétique de décoloration de l'orange G
Figure IV.23. Evolution de la DCO de l'orange G lors du traitement plasmagène.
Figure IV.24. Cinétique de dégradation de l'Orange G
Figure IV.25. Évolution des ions sulfates lors du traitement plasmagène de l'orange G.
Figure IV.26. Spectre UV/Visible de l'orange G et rouge alizarine séparément
Figure IV.27. Spectre UV/Visible du mélange des colorants
Figure IV.28. Spectre UV/Visible du mélange IV en fonction du temps de traitement
Figure IV.29. Taux de décoloration du mélange en fonction du temps de traitement
Figure IV.30. Cinétique de décoloration du mélange
Figure IV.31. Evolution de la DCO en fonction du temps
Figure IV.32. Cinétique de dégradation du mélange de colorants
Figure IV.33. Évolution des ions sulfates du mélange.
Figure.IV.34. variation de la décoloration du mélange de colorants traité durant 120 minutes en fonction de l'ajout du NaCl et Na₂SO₄
Figure.IV.35. variation de la DCO du mélange de colorants traité durant 120 minutes en fonction de l'ajout du NaCl et Na₂SO₄
Figure.IV.36. variation de la Dégradation du mélange de colorants traité durant 120 minutes en fonction de l'ajout du mélange de NaCl +Na₂SO₄
Figure .IV37. Evolution du pH des solutions lors de la dégradation par plasma oxygène
Figure IV.38. Evolution du % décoloration et % dégradation d'ARS traité par plasma oxygène et plasma air humide
Figure IV.39. Evolution du % décoloration et % dégradation d'OG traité par plasma oxygène et plasma air humide
Figure IV.40. Evolution du % décoloration et % dégradation du mélange traité par plasma oxygène et plasma air humide
Figure IV41. Cinétique de décoloration et dégradation d'ARS traité par plasma oxygène
Figure IV.42. Cinétique de décoloration et dégradation d'OG traité par plasma oxygène
Figure IV.43. Cinétique de décoloration et dégradation du mélange traité par plasma oxygène
Figure.IV.44 Evolution de la décoloration en post-décharge de l'ARS traité par plasma
Figure.IV.45 Evolution de la dégradation en post-décharge de l'ARS traité par plasma
Figure.IV.46 Evolution de la décoloration en post-décharge de l'OG traité par plasma
Figure.IV.47 Evolution de la dégradation en post-décharge de l'OG traité par plasma
Figure.IV.48 Evolution de la décoloration en post-décharge du mélange traité par plasma
Figure.IV.49 Evolution de la dégradation en post-décharge du mélange traité par plasma
Figure. IV.50 Evolution de la décoloration et la dégradation des colorants à l'air ambiant
Figure. IV.51 Evolution de la décoloration et la dégradation des colorants mélangés aux NO₃⁻
Figure.IV.52 Evolution de la décoloration et la dégradation des colorants mélangés aux NO₂⁻
Figure.IV.53 Chromatogrammes initial (A), de 2 jours (B), de 10 jours (C) de l'ARS mélangés aux NO₂⁻
Figure.IV.54 Chromatogrammes initial (A), de 2 jours (B), de 10 jours (C) du mélange des colorants mélangés aux NO₂⁻
Figure V.1 Influence de la concentration de Fe²⁺ sur la décoloration de l'ARS
Figure V.2 Influence de la concentration de Fe²⁺ sur la décoloration de l'OG
Figure V.3 Influence de la concentration de Fe²⁺ sur la décoloration duMélange
Figure V.4. Cinétique de décoloration des colorants traités par voie Fenton
Figure V.5 variation de la DCO des colorants avec le temps de traitement Fenton
Figure V.6 cinétique de dégradation des colorants traités par procédé Fenton
Figure V.7 variation du % de décoloration et dégradation des colorants traités par photolyse assistée H₂O₂
Figure V.8 Cinétique de décoloration des colorants par Solaire photo Fenton

Figure V.9 Cinétique de dégradation des colorants par Solaire photo Fenton
Figure V.10. Spectre UV-visible de l'ARS traité par Fenton / UV₃₆₅
Figure V.11. Comparaison des taux de décoloration de l'ARS traité par Fenton et photoFenton
Figure V.12. Comparaison des taux de dégradation de l'ARS traité par Fenton et photoFenton
Figure V.13. Chromatogramme CLHP des échantillons de dégradation de l'ARS par procédé Photo Fenton, a: 0 min, b: 2 min, c: 5 min, d: 30 min et e: 60 min.
Figure V.14 suivie de la concentration résiduelle de l'ARS traité par photoFenton à partir de l'analyse CLHP
Figure V.15 Cinétique de dégradation de l'ARS traité par photoFenton à partir de l'analyse CLHP
Figure V.16 Mécanisme de dégradation de l'ARS par photoFenton
Figure V.17. Spectre UV-visible de l'OG traité par Fenton / UV₃₆₅
Figure V.18. Comparaison des taux de décoloration de l'ARS traité par Fenton et photoFenton
Figure V.19. Comparaison des taux de dégradation de l'OG traité par Fenton et Solaire/UV₃₆₅
Fenton
Figure V.20. Chromatogramme CLHP des échantillons de dégradation de l'OG par procédé Photo Fenton, a: 0 min, b: 2 min, c: 5 min, d: 30 min et e: 60 min
Figure V.21 suivie de la concentration résiduelle de l'OG traité par photoFenton à partir de l'analyse CLHP
Figure V.22. Cinétique de dégradation de l'OG traité par photoFenton à partir de l'analyse CLHP
Figure V.23 Schéma du mécanisme d'oxydation photo induite du naphtalène par le fer(III) en présence de perchlorate – Formation du 1- et du 2-naphtol [65]
Figure V.24 Mécanisme de dégradation de l'OG par photoFenton
Figure V.25. Spectre UV-visible du mélange traité par Fenton / UV₃₆₅
Figure V.26. Comparaison des taux de décoloration du mélange traité par Fenton, solaire Fenton et photoFenton
Figure V.27. Comparaison des taux de dégradation du mélange traité par Fenton et photoFenton
Figure V.28. Chromatogramme CLHP des échantillons de dégradation du mélange par procédé Photo Fenton, a: 0 min, b: 2 min, c: 5 min, d: 30 min et e: 60 min
Figure V.29 suivie de la concentration résiduelle du mélange traité par photoFenton à partir de l'analyse CLHP
Figure V.30. Cinétique de dégradation du mélange traité par photoFenton à partir de l'analyse CLHP
Figure VI.1. Cinétiques d'adsorption de l'ARS sur le TiO₂
Figure VI.2 Spectre IRTF de l'ARS et ARS + TiO₂
Figure VI.3 variation des taux de décoloration de l'ARS en fonction de la concentration TiO₂
Figure VI.4 Décoloration de l'ARS traité par la photocatalyse solaire
Figure VI.5 cinétique de décoloration de l'ARS traité par la photocatalyse solaire
Figure VI.6 taux de dégradation de l'ARS traité par la photocatalyse solaire
Figure VI.7 cinétique de dégradation de l'ARS traité par la photocatalyse solaire
Figure IV.8 évolution des taux de décoloration de l'ARS traité par TiO₂/UV₃₆₅
Figure VI.9 cinétique de décoloration de l'ARS traité par TiO₂/UV₃₆₅
Figure VI.10 Evolution des taux de dégradation de l'ARS par photocatalyse TiO₂/ UV₃₆₅
Figure VI.11 Cinétique de dégradation de l'ARS par photocatalyse TiO₂/UV₃₆₅
Figure VI.12 Mécanisme de dégradation de l'ARS par photocatalyse TiO₂/UV₃₆₅
Figure VI.13. cinétique d'adsorption de l'Orange G sur TiO₂.

Figure IV.14 Spectre IRTF de l'OG et OG+TiO₂
Figure IV.15 effet de la concentration du TiO₂ sur la décoloration de l'OG traité par photocatalyse TiO₂ solaire
Figure VI.16 Evolution des taux de décoloration de l'OG traité par photocatalyse solaire TiO₂
Figure VI.17 cinétique de décoloration de l'OG traité par photocatalyse solaire TiO₂
Figure IV.18 Evolution des taux de dégradation de l'OG traité par solaire photocatalyse TiO₂
Figure IV.19 cinétique de dégradation de l'OG traité par photocatalyse solaire TiO₂
Figure VI.20 Evolutions des taux de décoloration de l'OG traité par photocatalyse UV₃₆₅ TiO₂
Figure VI.21 Cinétique de décoloration de l'OG traité par photocatalyse UV₃₆₅/TiO₂
Figure VI. 22 Evolution de dégradation de l'OG traité par photocatalyse UV₃₆₅ /TiO₂
Figure VI. 23 cinétique de dégradation de l'OG traité par photocatalyse UV₃₆₅ /TiO₂
Figure VI.24 Temps d'équilibre pour l'adsorption du mélange par TiO₂
Figure VI.25 spectre IRTF du mélange des colorants + TiO₂
Figure VI.26 Optimisation de TiO₂ dans le traitement du mélange des colorants
Figure VI.27 évolution des taux de décoloration du mélange traité par photocatalyse solaire TiO₂
Figure VI.28 cinétique de décoloration du mélange traité par photocatalyse solaire TiO₂
Figure VI.29 Evolution de la dégradation du mélange traité par photocatalyse solaire TiO₂
Figure VI.30 cinétique de dégradation du mélange traité par photocatalyse solaire TiO₂
Figure VI.31 évolution des taux de décoloration du mélange traité par photocatalyse UV₃₆₅/TiO₂
Figure VI.32 cinétique de décoloration du mélange traité par photocatalyse UV₃₆₅/TiO₂
Figure VI.33 évolution des taux de dégradation du mélange traité par photocatalyse UV₃₆₅/TiO₂
Figure VI.34 Cinétique de dégradation du mélange traité par photocatalyse UV₃₆₅/TiO₂
Figure VI.35. Spectre IRTF de ZnO
Figure VI.36. Spectre IRTF de ZnO + l'ARS
Figure VI.37. Spectre IRTF de ZnO + OG
Figure VI.38. Spectre IRTF de ZnO + Mélange
Figure VI.39. Effet de la dose de ZnO sur la décoloration des colorants traité par photocatalyse ZnO
Figure VI.40. Evolution des taux de décoloration des colorants traité par photocatalyse ZnO
Figure VI .41. Cinétique de décoloration des colorants traité par photocatalyse ZnO
Figure VI.42. Evolution des taux de dégradation des colorants traité par photocatalyse ZnO
Figure VI.43. Cinétique de dégradation des colorants traité par photocatalyse UV₃₆₅/ZnO
Figure IV.44. Schéma réactionnel de ZnO excité par UV

INTRODUCTION

Introduction générale

La protection de notre environnement implique une maîtrise de la réduction des polluants générés par l'activité anthropique et notamment industrielle. Aujourd'hui, face à une sensibilisation mondiale, et plus particulièrement dans le cadre de la politique communautaire, les rejets sont étroitement contrôlés, contingentés et soumis à des réglementations de plus en plus sévères. Les décideurs industriels sont ainsi amenés à sélectionner des techniques d'analyse et de dépollution adéquates.

La gestion des ressources en eau vise à assurer :

- la préservation des écosystèmes aquatiques et des zones humides.
- la protection et la restauration de la qualité des eaux superficielles et souterraines.
- le développement et la protection quantitative de la ressource en eau de manière à satisfaire ou à concilier les exigences liées à la santé publique, aux activités économiques de loisirs.
- un développement économique de l'eau : il faut avoir conscience qu'elle peut devenir rare et chère.

Les procédés d'oxydation avancée, par leur caractère non polluant, constituent une solution performante et propre s'inscrivant dans les objectifs de la chimie verte et du développement durable. Ces procédés sont adaptables à la plupart des activités industrielles qui doivent faire face à des rejets gazeux, liquides ou solides, pour des secteurs aussi variés que : la pharmacie, la parapharmacie, le cosmétique, les industries agroalimentaires, le pétrole, les polymères et les peintures, le textile (colorants), la papeterie, l'imprimerie, la sérigraphie, la mécanique, les traitements de surface. Les procédés d'oxydation avancée reposent sur la formation des radicaux hydroxyles très réactifs susceptibles de décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables, ou en composés minéraux grâce à leurs pouvoirs oxydants élevés.

L'objectif de ce travail de thèse est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée électriques, photochimiques et photocatalytique dans la dégradation des colorants textiles. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation d'un colorant anthraquinonique (Rouge d'alizarine S « ARS »), un colorant azoïque (l'Orange G « OG ») et leurs mélange avec une proportion de 60% OG, 40% ARS.

Ces colorants (azoïque et anthraquinonique) ont été choisis à cause de leur forte utilisation dans l'industrie textile et leur grande stabilité chimique.

La présente thèse est structurée en six chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants textile et leur impact environnemental, puis une synthèse bibliographique sur les différents procédés d'oxydation avancée «POA» (principe, avantages et désavantage, comparaison entre les différents POA) est présentée dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre, présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Le quatrième chapitre regroupe l'étude du traitement plasmagène d'air humide et de plasma oxygène des solutions de colorants à différents temps de traitement après avoir optimiser les conditions optimales du réacteur Glidarc. Cette étude se poursuit par un suivi du phénomène de post décharge des solutions de colorants traitées par plasma d'air humide.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation des colorants par les procédés photochimique catalytique homogène : Fenton, Fenton/solaire et Fenton/UV₃₆₅. En premier lieu, une optimisation des conditions opératoires de dégradation des colorants est menée au moyen de la méthodologie de recherche expérimentale. En second lieu, les résultats obtenus sont exploités pour le traitement des colorants et de leur mélange.

Le sixième et dernier chapitre porte sur une étude de traitement photocatalytique hétérogène TiO₂/ solaire et TiO₂/ UV₃₆₅ des solutions de colorants puis la photocatalyse ZnO/UV₃₆₅ comme une alternatif au premier traitement. L'étude des traitements photocatalytiques hétérogènes commence par une étude d'adsorption des colorants sur le catalyseur à l'obscurité, suivie par une étude de cinétique de décoloration et de dégradation des solutions de colorants traitées

CHAPITRE I

Chapitre I :

Les colorants chimiques

« *Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin
comme il a besoin de lumière* »

Goethe, *La théorie des lumières*, 1810

Cette citation illustre à quel point les hommes attachent une grande importance à la couleur qui représente un critère de qualité. L'aspect esthétique des produits colorés affecte, dans une certaine mesure, leur succès commercial. En effet, des enquêtes ont révélé que la couleur influe fortement sur le goût du consommateur.

I.1-Définition

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant donc la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [1,2].

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 (nov. 1973. **Matières colorantes ; classification**)

- *Colorant* : matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
- *Pigment* : matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

De ces définitions, il résulte que colorants et pigments sont donc deux termes à ne pas confondre lorsque l'on parle de matières colorantes, les colorants se distinguent des pigments du fait qu'ils sont solubles dans le milieu d'application, l'eau, alors que les pigments, insolubles, sont mis en suspension dans un liant organique comme de l'huile ou de la gomme, permettant ainsi de colorer le support.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (365 à 750 nm) [3], la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [2]; La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau I.1). Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués, comportant des liaisons non-liantes ou des complexes de métaux de transition. D'autres groupes d'atomes du chromogène intensifient ou changent la couleur due au chromophore dit « auxochromes » [4,5].

Tableau I. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

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

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, térylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome). De même lorsqu'un groupe autochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [6].

I.2- Nomenclature et classification

On dénombre environ 8 000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40 000 dénominations commerciales. Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre, selon leur usage (nuance, applications, solidités), leurs constitutions chimiques (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques, méthiniques, indigoïdes, etc.) ainsi que leurs marques commerciales [3].

I.2.a- Classification chimique

- *Les colorants azoïques* : Estimés à une production d'environ 350 000 tonnes par an, ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse. Ils sont caractérisés par la présence du groupe $-N=N-$ [7], et leur couleur est liée aux chromophores associés à cette liaison [8]. Suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques
- *Les colorants anthraquinoniques* : sont d'un point de vue commercial les plus importants après les colorants azoïques. Leurs formules générales dérivées de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.
- *Les colorants indigoïdes* : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.
- *Les colorants xanthène* : dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.
- *Les phthalocyanines* : ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).
- *Les colorants nitrés et nitrosés* : forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [5, 7 - 11].

I.2.b- Classification tinctoriale [12]

- *Colorants à mordant* : ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le chrome est en fait le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques.

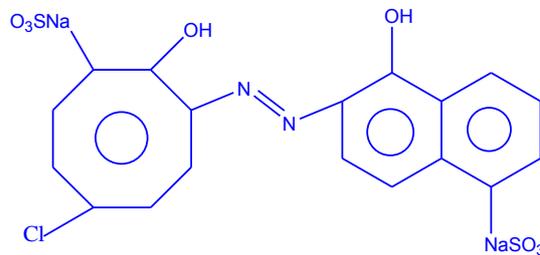


Figure I.1. Bleu mordant 9 (C.I. blue mordant 9)

- *Colorants acides* : Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes.

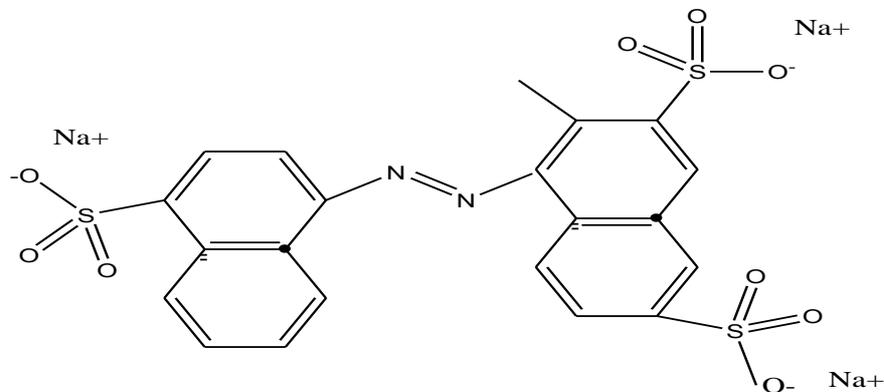


Figure I.2. Acide Rouge 27 (C.I. acid red 27)

- *Colorants métallifères* : par rapport aux colorants acides, les colorants métallifères présentent de meilleurs niveaux de solidité, du fait de la formation de complexes avec un ion métallique. Pour

faciliter le travail du teinturier en lui évitant l'opération de mordantage, l'idée est venue d'incorporer le métal au colorant lui-même en formant le complexe métallifère au préalable au lieu de le précipiter dans la fibre de façon subséquente. Ainsi, les colorants métallifères sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.

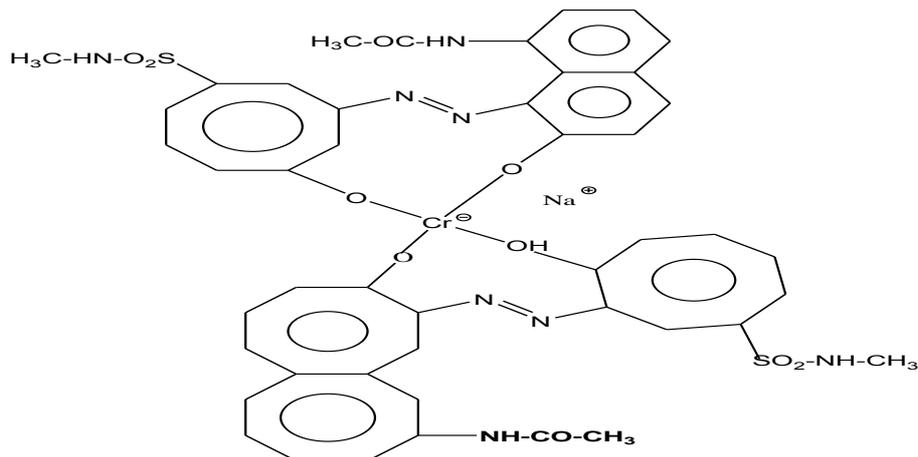


Figure I.3. Acide Noir 60 (C.I acid black 60)

- *Colorants directs* : le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre *directement* le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs (également appelés substantifs) sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. La famille des colorants directs est la deuxième en nombre des représentants. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé.

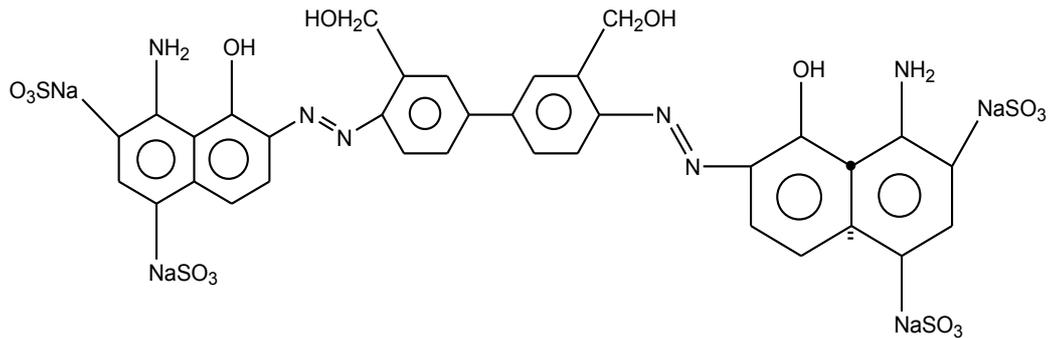


Figure I.4. : Bleu direct 1 (C.I. Blue direct 1)

- *Colorants cationique* : alors que les colorants acides, à mordant et directs, sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est remarquable mais, en contrepartie, ces produits résistent mal à l'action de la lumière; de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturelles. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides.

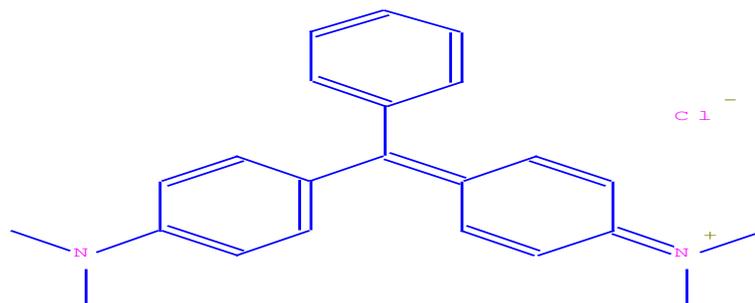


Figure I.5 acide verts 4 (C.I. Basic green 4)

- *Colorants au soufre* : ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures.

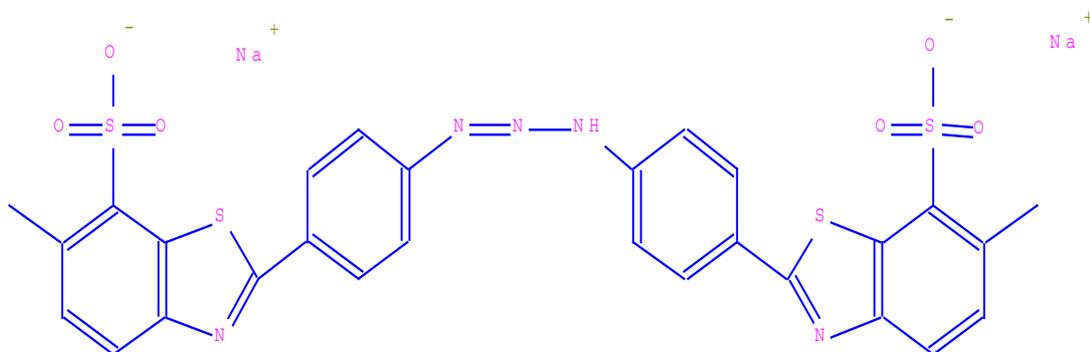
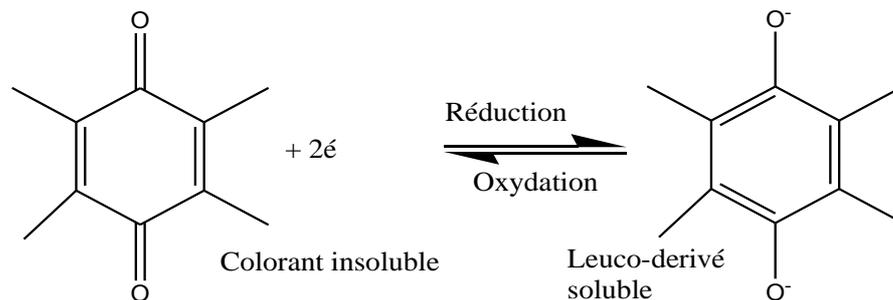


Figure I.6 : Jaune sulfure 4 (C.I. sulfur yellow 4)

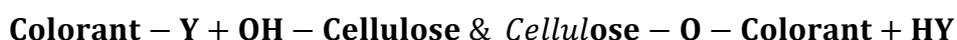
Les procédés de fabrications étant assez simples et les matières premières relativement peu coûteuses, ces colorants sont dans l'ensemble assez bon marché. Leur constitution complexe est mal définie. Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est réoxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Pour des questions de facilité d'emploi, les colorants au soufre peuvent être transformés en une forme soluble dans l'eau en traitant le leuco-dérivé avec du sulfite de sodium de façon à obtenir le dérivé thiosulfonique. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne.

- *Colorants de cuve et leurs leuco-ester* : Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une *cuve*, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression *cuve* a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant la caractéristique commune d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une réoxydation *in situ* du colorant sous sa forme insoluble initiale :



Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie.

- *Colorants réactifs* : Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par réaction soit avec les groupes hydroxy de la cellulose :



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



- *Colorants azoïques insolubles* : Il est possible de traiter les matériaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptibles de former in situ un colorant azoïque insoluble, emprisonné mécaniquement dans la fibre. Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-copulation. À l'origine, l'une des deux substances était un naphthol ou copulant dont on imprégnait la fibre dans une première étape. L'autre substance était une base aromatique aminée que l'on diazotait sous l'action de l'acide nitreux. La matière naphtholée était traitée avec la solution de sel de diazonium, ce qui entraînait la formation immédiate du colorant azoïque à préparation du sel de diazonium nécessitait une basse température, d'où l'appellation de couleurs à la glace. Ce procédé a été sensiblement amélioré par la recherche de meilleurs copulants et par la création de dérivés stabilisés des bases diazotées (sels solides). Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve.
- *Couleurs d'oxydation* : l'aniline ($C_6H_5NH_2$) se condense sur elle-même en présence de substances oxydantes jusqu'à produire une molécule de plus en plus complexe. Ainsi, en partant d'une fibre imprégnée de chlorhydrate d'aniline, on peut former dans la fibre un colorant azinique noir, insoluble et très solide, notamment à la lumière et au lavage. Pour des questions de toxicité, de tels procédés ne sont pratiquement plus utilisés de nos jours.
- *Colorants plastosolubles* : Tous les colorants cités précédemment concernent surtout la teinture des fibres naturelles. L'apparition de l'acétate de cellulose, puis des fibres synthétiques proprement dites, a posé de nombreux problèmes du point de vue tinctorial et a rendu nécessaire la fabrication d'un nouveau type de colorants. Ces nouveaux colorants sont insolubles et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de **colorants dispersés** qui leur fut donné initialement. Ces colorants sont généralement de nature azoïque ou anthraquinonique et se fixent dans les fibres synthétiques sous la forme d'une solution solide, d'où leur dénomination de plastosolubles
- *Les pigments*: sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Étant donné ces caractéristiques, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. On peut également les utiliser pour la coloration dans la masse des fibres artificielles et synthétiques avant filage. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits délavables). Ils sont d'origines très diverses : certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur

coloration. Quelques-uns appartiennent à des classes de colorants (cuve, azoïque), d'autres résultent de synthèses particulières, comme les dérivés de phtalocyanine. Exemple :

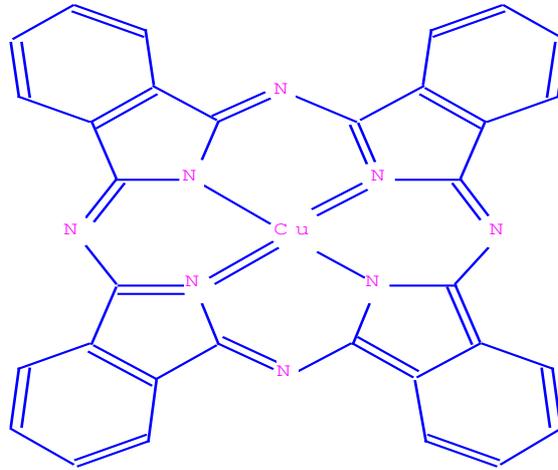


Figure I.7. Bleu pigment 15 (C.I. pigment blue 15)

Il y a lieu de noter que les niveaux de solidité des teintures ou impressions pigmentaires ne dépendent que peu du pigment lui-même, mais surtout du liant utilisé

I.3- Les colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques, intérêt qui ne c'est nullement ralenti depuis. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes que sur celui de la multiplicité des structures étudiées [13]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non- ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [1].

On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces

structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$). L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques, aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre.

La présence dans un tel édifice de substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général plus le système de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances, les substituants fixés sur les noyaux aromatiques ont une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-NCOCH_3$ et hydroxyle $-OH$ (effets inductifs $-I$ et mésomère $+M$) interagissent sur le noyau aromatique en délocalisant les électrons du noyau et des électrons non appariés des hétéroatomes. En conséquence, le noyau phényle est enrichi en électron ce qui favorise les attaques électrophiles [2].

I.4- Colorants anthraquinoniques

Ils constituent, en effet, la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau benzénique qui est le chromogène, cela veut dire que le chromogène est l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée [10].

La fonction cétonique a été découverte en 1905 par Staudinger en faisant agir du zinc sur le chlore de diphenylchloracétyle (Figure I.8) pour obtenir le diphenylcétène (Figure I.9) et le groupement caractéristique de cette fonction a, par structure, les caractères d'un chromophore.

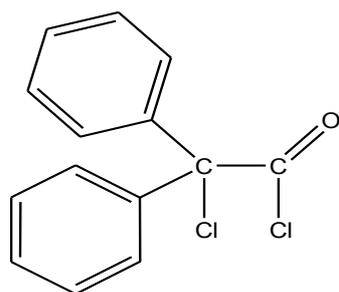


Figure I.8. diphenylchloracétyle

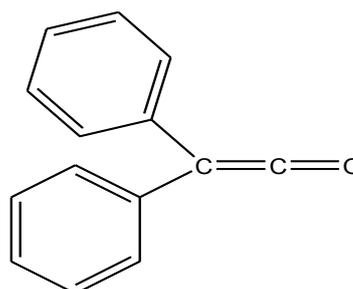


Figure I.9. diphenylcétène

Si le cétène et le méthylcétène sont incolores, les dialcoylcétènes sont colorés, l'approfondissement de la coloration quand on passe de méthylphénylcétène (jaune clair) au diethylcétène (jaune vert) au méthylphénylcétène (jaune orangé) au diphenylcétène (orange), est dominé par la loi de Nietski. La coloration rouge grenat du diphenylècétène (Figure I.10) s'explique par une cyclisation [11].

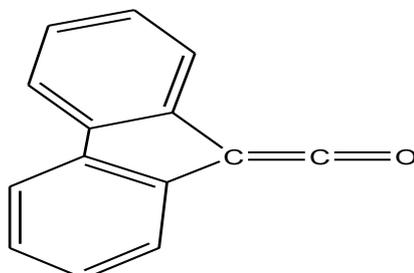
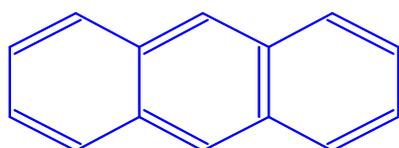
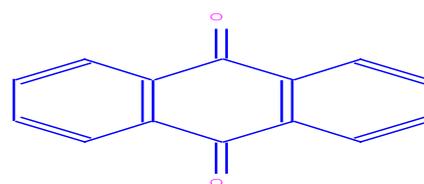
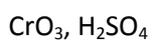


Figure I.10. diphenylècétène

Les colorants anthraquinoniques sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogènes par des groupements hydroxyles (-OH) et/ou aminos (-NH₂), par exemple :



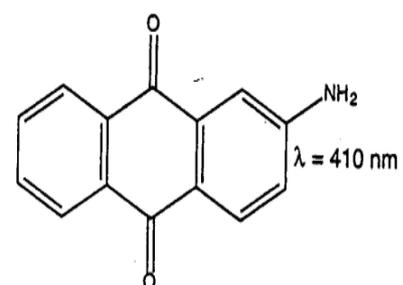
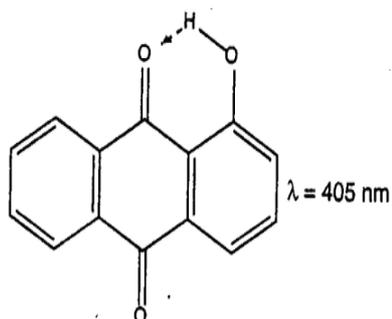
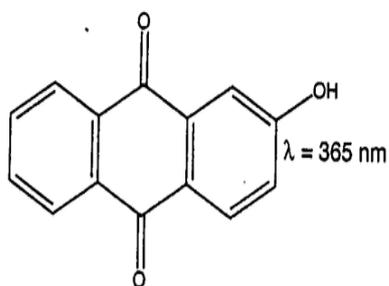
ANTHRACENE



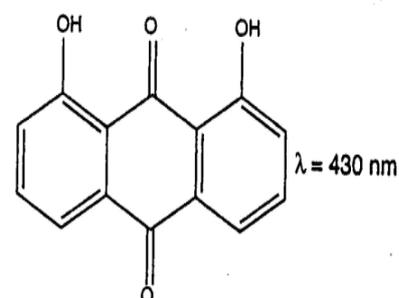
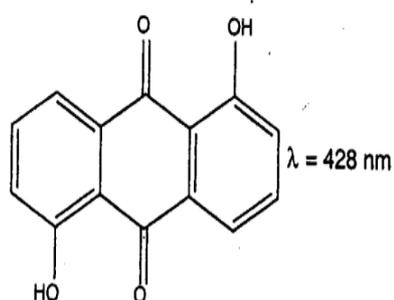
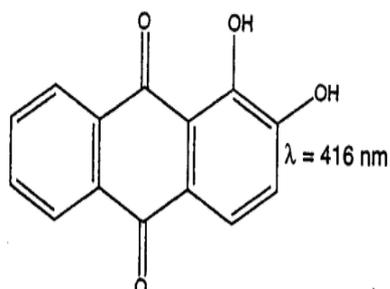
ANTHRAQUINONE

On obtient des composés de toutes les teintes dont certains sont représentés dans sur les figures I.9:

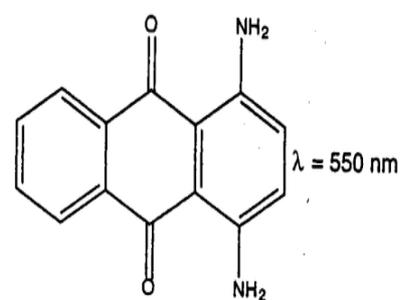
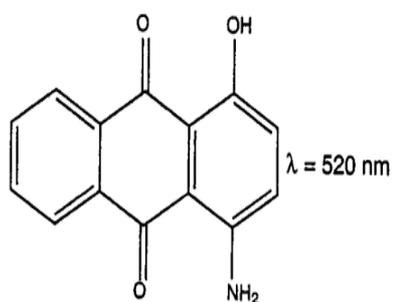
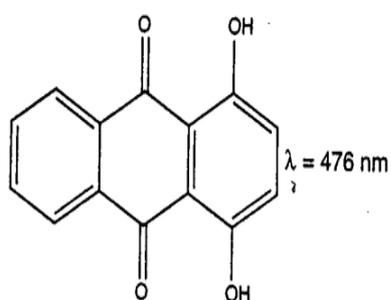
Incolores à jaunes



Jaunes à oranges



Rouges à violets



Bleus à verts

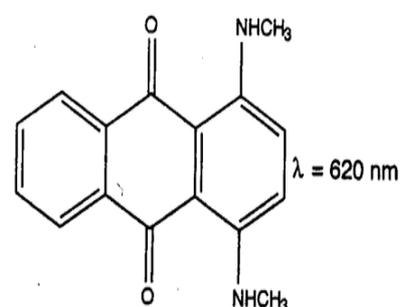
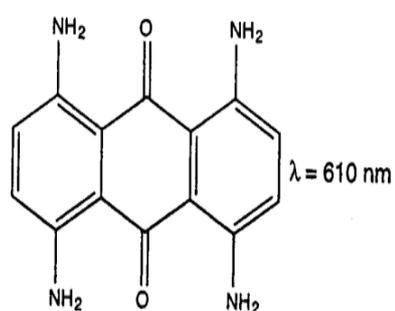
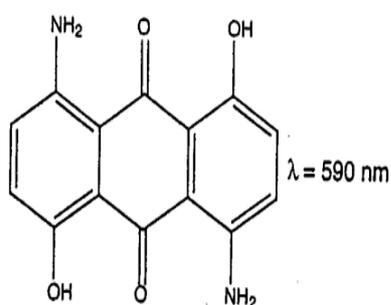


Figure I.11: Colorants anthraquinoniques

1.5-Toxicité des colorants

La prise de conscience quant à la dangerosité de certains colorants a commencé vers 1890 où l'on surveillait essentiellement les teneurs en cuivre, en arsenic et en plomb dans les colorants synthétiques ou minéraux. Cependant, bien que des toxicologues aient auparavant mis en évidence chez des animaux le risque de cancer lié à l'ingestion de certains colorants azoïques rouges, ce n'est qu'après la Seconde Guerre Mondiale que de sérieux tests biologiques ont abouti à la remise en cause de la plupart des colorants utilisés. Dès lors, une réglementation plus exigeante a été instaurée entre 1940 et 1960, induisant la décroissance du nombre de colorants portés sur les listes d'autorisation. En 1960, tout colorant mis sur le marché est systématiquement soumis à des tests toxicologiques.

Une étude effectuée sur le recoupement des DL_{50} avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [15]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [2, 16].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [17]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [16, 18, 19, 20, 21].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [22] et ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [18]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules [15] et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [18, 22].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et halogènes (particulièrement Cl) [22].

Les réactions d'intolérance faisant suite à l'absorption de colorants sont quant à elles de nature différente :

- Action sur le système nerveux central : interférences avec la neurotransmission de type GABA-ergique et synthèse excessive d'acétylcholine ou présence d'amines biogènes.
- Action sur le système nerveux périphérique : effet excitant (pour l'amarante notamment), anomalie des récepteurs neuroniques.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale [23, 24].

I.6- Pourquoi le choix du traitement des Colorants ?

I.6.a- Les dangers évidents

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

• *Sous-oxygénation* : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [25] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

• *Couleur, turbidité, odeur* : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al [26] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.6.b- Les dangers à long terme

• *La persistance* : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [1]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

• *Bio-accumulation* : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

• *Cancer* : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [27]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [21], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [28].

• *Sous produits de chloration*: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [28] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. ils sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [30].

I.6.c-Traitement d'effluent des colorants

Une technique de traitement d'effluent adaptée aux colorants doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérigènes. Les procédés classiques du traitement ne répondent pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructifs, la chaîne de traitement classique est présentée dans la figure I.12

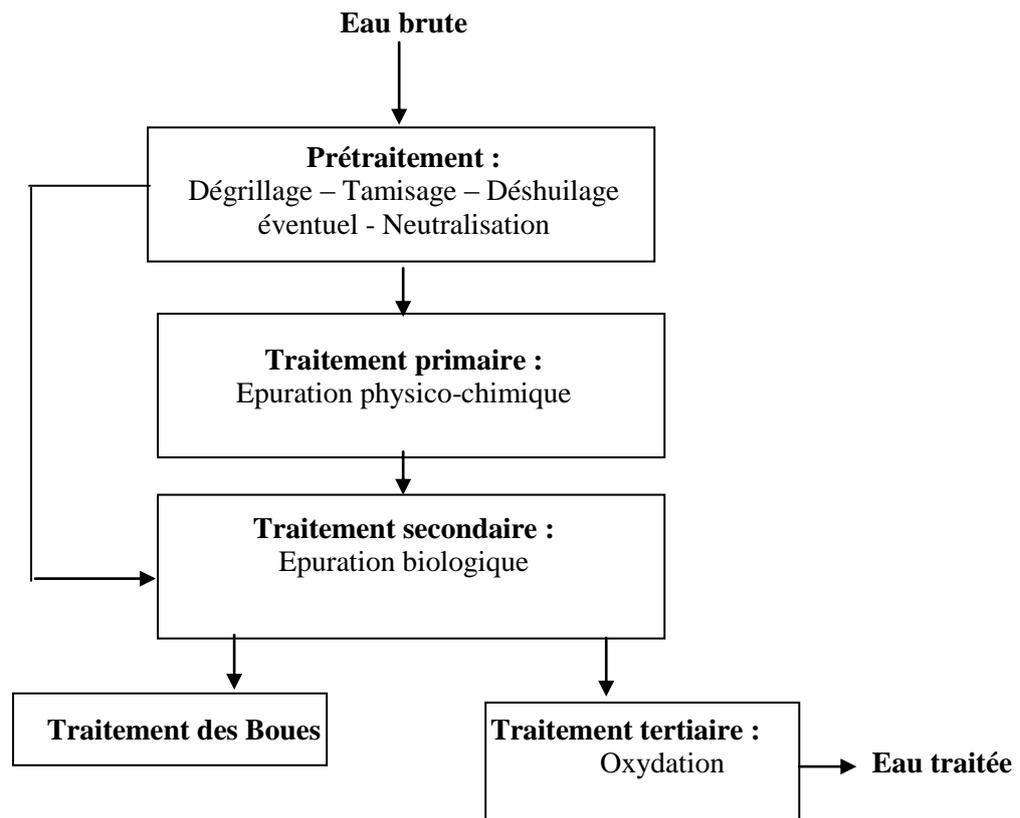


Figure I.12. schéma de procédé de traitement classique d'un rejet textile

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [31] et kurbus *et al.* [32] se divisent en trois types :

1. Physique :

- *Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)* : processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [31, 33]. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

- *Adsorption (sur charbon actif)* : l'adsorption est transfère de pollution de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs [34], pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH [35] et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans de remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

- *Osmose inverse, filtration* : la filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

2. Chimique

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [36].

Les méthodes chimiques les plus utilisées sont :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

3. Biologique

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène. ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants [37-40]. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants [41].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **U. PAGGA, D. BROWN** « The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests » *Chemosphere*, 15, 4, **1986**, 479-491
- [2] **E. ZAWLOTZKI GUIVARCH** « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée septembre **2004**.
- [3] **R. DEFOSSE**, «colorants et pigments» *Techniques d'ingénieur A 3233 P :2-3*
- [4] **M. MIOCQUE, C. COMBET FARNOUX, H. MOSKOWITZ** « Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique», Tome 2, 2^{ème} édition Masson, PARIS, **1982**, p : 211-222.
- [5] **K. WINNACKER, L. KUCHELER**, « Chimie organique », 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, **1968**, p: 5-17.
- [6] **L. ZHENWANG, C.ZHENLU, L. JIANYAN** « The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism » 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome
- [7] **M. HEDAYATULLAH** «les colorants synthétiques», Presses universitaires de France, PARIS, P:166.
- [8] **M. BELHADJ**, « Etude de la pollution de oued Cheliff et traitement par plasma Glidarc des rejet industriels de la BCR » Thèse doctorat, université de Mostaganem **2007**
- [9] **J. PARKT, K.H. LEE, C.W. JUNG** « Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenthon oxidation », *Water Sci. Tech.*, Vol. 39, 10, **1999**, p: 189-192.
- [10] **R. PERRIN, J.P. SCHARFF** « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, PARIS, **1999**, p: 661-678.
- [11] **J.MARTINET** «couleur et constitution chimique» Editeur Gaston Doin –Paris- p: 85-86
- [12] **M. CAPON, V. COURILLEAU, C. VALTE** « Chimie des couleurs et des odeurs », Edition FOF, BERLIN Spinger, ISBN 2-9502444-2-4, **1996**, p : 14-16.
- [13] **J. DONZÉ** « Colorants textiles », *Technique d'ingénieur K 360 P 2-5*, Mulhouse.
- [14] **C. BAUER, P.JACQUES, A. KALT** « Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂ ». *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, **2001**, 140, 87-92.
- [15] **H. ZOLLINGER**, *Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH*, **1987**.
- [16] **DEPA (Danish Environmental Protection Agency)**, Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, **2000**.
- [17] **L. REHN** Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. *Arch. Klin Chir.*, **1895**, 50, 588.
- [18] **IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human** « Some industrial chemicals and dyestuffs », Lyon, France, **1982**, Vol 29.
- [19] **R.D. COMBES, R.B HAVELAND-SMITH** « A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes». *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology* 198, **1998**, 2, 101-243.
- [20] **M.A.BROWN, S.C DEVITO** « Predicting azo dye toxicity ». *Critical review in Environ. Sc. And Techn.*, , 12, 3, **1993**, 405- 414.
- [21] **S.TSUDA, N. MATSUSAKA, H. MADARAME** «The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds» *Mutation Research*, 2000, 465, 11-26.
- [22] **M.G. EVANS, P.GEORGE, N. URI** «The [Fe(OH)]²⁺ and [Fe(O₂H)]²⁺ complexes». *Trans Faraday Soc.*45, **1949**, 230-236.

- [23] **J.L. MULTON** «Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires» 3ème édition, Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Edition TEC&DOC, **1998**, p.746
- [24] **G. BRIGARD** Dossiers Scientifiques de l'Institut Français pour la Nutrition, Dossier scientifique n°10 « Les Additifs », septembre **1998**, p.130
- [25] **S.E. MANAHAN** Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, **1994**.
- [26] **NJ. WILLMOTT, JT. GUTHRIE, G. NELSON** «The biotechnology approach to colour removal from textile effluent» JSDC, **1998**, 114, 38-41
- [27] **R. GANESH** «Fate of azo dye in sludges» Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university : 1992, p: 193 .
- [28] **S.J. CULP, F.A. BELAND, R.H. HEFLICH** «Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green» Mutation research, 506-507, **2002**, 55-63.
- [29] **SANTÉ CANADA**, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars **1999a**.
- [30] **SANTÉ CANADA**, Sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov **1999b**.
- [31] **S. BARCLAY, C. BUCKLEY** «Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production » The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, Janvier **2000**, Volume 1.
- [32] **T. KURBUS, Y.M. SLOKAR, A.M. LE MARECHAL** «The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye : part II. » Dyes Pigments, 54, **2002**, 67-78.
- [33] **P.C. VENDEVIVERE., R. BIANCHI, W. VERSTRAETE** «Treatment and creuse form the textile wet-processing industry: review of emerging technologies». *J. Chem. Techn. Biotechn.* 72, **1998**, 289-302.
- [34] **C. RAGHAVACHARYA** « Colour removal form industrial effluents – a comparative review of available technologies». *Chem. Eng. World*, **1997**, 32, 53-54.
- [35] **O.J. HAO, H. KIM, P.C. CHIANG** «Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Envrin. Sci. Technol.*, **2000**, 30, 4, 449-505.
- [36] **W.W. ECKENFELDER**, Chemical oxidation, Lancaster : Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company ,**1992**, Inc., p. 1-10
- [37] **M.R. GHEZZAR, F. ABDELMALEK , M. BELHADJ, N. BENDERDOUCHE, A. ADDOU** «Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂» Applied Catalysis B: Environmental, 72, **2007**, 304-313
- [38] **F. ABDELMALEK, MR. GHEZZAR, M. BELHADJ, A. ADDOU, JL BRISSET** «Bleaching and Degradation of Textile Dyes by Nonthermal Plasma Process at Atmospheric Pressure» *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, **2006**, 23-29
- [39] **K. SAHEL, N. PEROL, F. DAPPOZZE, M. BOUHENT, Z. DERRICHE, C. GUILLARD** «Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5) » Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 212, **2010**, 107–112.
- [40] **T. SANO, E. PUZENAT, C. GUILLARD, C. GEANTET, S. MATSUZAW**, «Degradation of C₂H₂ with modified-TiO₂ photocatalysts under visible light irradiation», *J. Mol. Catal. A-Chem.* 284, **2008**, 127–133.
- [41] **K. SANI R, U.C. BANERJEE** « Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by Kurthia »sp. *Enzyme and microbial Tech.*, 24,**1999**,433-437

CHAPITRE II

Chapitre II :

Les procédés d'oxydation avancée

II.1- Introduction

Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables, issues des activités industrielles qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité.

La finalité du traitement de ces effluents est essentiellement la protection du milieu naturel, c'est-à-dire l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet édictées par la législation, autant qu'une bonne gestion de l'eau en milieu industriel. C'est dans ce contexte qu'on a développé des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées à ce type de pollution que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour.

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$) à température ambiante. Ces derniers peuvent être produits par différents procédés : chimique, photochimique, électrochimique, électrique, sonochimique

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car ils répondent aux critères suivants [1]:

- ne pas induire de pollution secondaire,
- non toxique,
- non corrosif pour les équipements,
- être le plus rentable possible,
- être relativement simple à manipuler.

Les POA peuvent être regroupés en six grandes catégories :

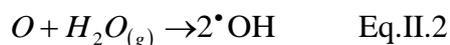
- *Les procédés d'oxydation homogène* : Les radicaux sont générés par une réaction chimique ; Fenton, ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

- *La photolyse homogène UV* : ces procédés emploient la photolyse UV de H₂O₂ et/ou O₃ en solution homogène pour générer les radicaux HO[•].
- *La photocatalyse hétérogène* : Une source lumineuse induit des réactions photo-électrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO₂, ZnO...
- *La radiolyse* : Des espèces [•]OH, H[•], e_{aq}⁻ sont produites par irradiation de forte énergie (rayon-γ) des solutions à traiter.
- *Les procédés électrochimiques d'oxydation* : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).
- *Procédés électriques et sonochimiques* : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentielle, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique

II.2- Les procédés d'oxydation homogène :

II.2.a- Ozonation (O₃)

L'ozone, oxydant puissant (E°=2.07V) relativement instable dans l'eau, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (Eq.II.1). Il doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (Eq.II.2). En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (Eq.II.3). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres [2].

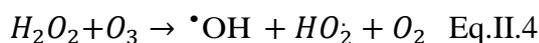


Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation est son coût opératoire élevé dus à l'énergie électrique consommée, dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques, de plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité d'O₃ dans l'eau. (Environ 0,1 mM à 293 K et son transfert de masse est un facteur limitant) [3].

Certains composés demeurent réfractaires à une oxydation directe par l'ozone, alors qu'ils sont susceptibles de réagir avec les radicaux $\cdot\text{OH}$. Par conséquent, en traitement des eaux, l'ozonation est de préférence mise en œuvre dans des conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires, c'est-à-dire la décomposition de l'ozone. Pour cela, l'ozone est le plus souvent combiné, soit à une irradiation UV, soit au peroxyde d'hydrogène, soit à une combinaison des deux.

II.2.b- Peroxonation $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$

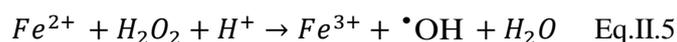
Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [4,5] :



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation, son efficacité reste limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les $\cdot\text{OH}$ et le type de polluant [6]. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent un avantage par rapport aux procédés utilisant des irradiations UV de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittivité des rayonnements dans l'effluent, alors ce procédé est appliqué dans le traitement des eaux de surface, des eaux souterraines.

II.2.c- Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)

Fenton décrit à la fin du 19^{ème} siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci dessous et communément appelée réaction de Fenton [1].



Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux. :



La réaction entre le fer (III) et H_2O_2 étant beaucoup plus lente que la réaction initiale, le fer(II) est grandement consommé dans ce système. En outre, la présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système dus a la possibilité de la réaction de H_2O_2 et

du fer(II) avec les radicaux hydroxyles formés. Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (5) réagissent très rapidement
- les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement,
- les produits finaux de dégradation (H₂O, CO₂, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas une pollution supplémentaire.

De nos jours, le Fenton est souvent utilisé pour traiter des effluents provenant d'industries diverses (colorants, pesticides, additifs du plastique, préservation du bois et du caoutchouc, etc.). En effet, ce procédé a montré des résultats prometteurs pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses [7-13]. Il permet de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques et d'augmenter la biodégradabilité. Par conséquent, il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un prétraitement avant une étape de biodégradation. En outre, il peut être appliqué non seulement au traitement des eaux usées, mais aussi à la réhabilitation de matrices solides contaminées, tels que des boues ou des sols [13]. Concernant la réhabilitation de sols contaminés, le réactif de Fenton est probablement plus efficace pour des traitements sur place (par exemple un réacteur ou des unités de traitement) que pour des traitements in situ car la réaction nécessite une agitation vigoureuse des contaminants et des réactifs [14].

II.3- Procède photochimique homogène UV

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

II.3.a- Photodissociation directe (UV)

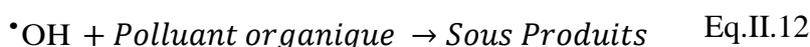
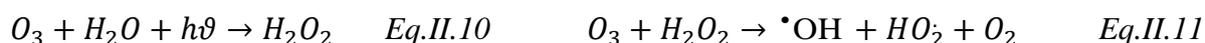
Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 250$ nm). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photoexcitation initiale (Eq.II.7) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (Eq.8 et 9). [15]



Le traitement des polluants organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable.

II.3.b- Photolyse de l'ozone (UV/O₃)

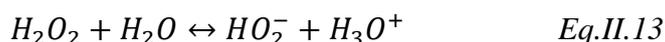
La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H₂O₂ (Eq.II.10) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (Eq.II.11). Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux [•]OH [5] (Eq.12).



L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [16]. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [6].

II.3.c- Photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂)

La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO₂⁻) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H₂O₂).



A la longueur d'onde de 254 nm, les coefficients d'extinction molaire de HO₂⁻ et de H₂O₂ sont respectivement égaux à 240 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et 18,6 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV [17,18].

La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV (Eq.II.14).



La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe, mais son efficacité est moindre due au faible coefficient d'extinction UV de H₂O₂. Dans un système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour des eaux de forte absorption UV, sera limité malgré une hausse de la concentration en peroxyde (Eq.II.16). De plus, ce réactif

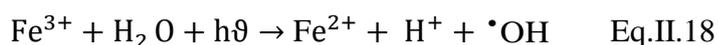
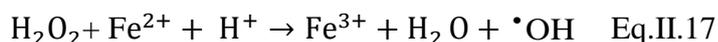
est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol).



Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux (H_2O_2 lui-même en forte concentration [19]).

II.3.d- Photo Fenton

Le procédé photo-Fenton est un couplage entre l'irradiation UV/ visible et la réaction Fenton (Eq.II.17). L'irradiation UV/ visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux $\bullet OH$ par réaction de Fenton d'une part, réduction du fer ferrique (Eq.II.18) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (Eq.II.19) d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiations.



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{2+} et H_2O_2 et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe^{2+} et / ou H_2O_2 augmente plus la quantité de $\bullet OH$ produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation du polluant est important [20].

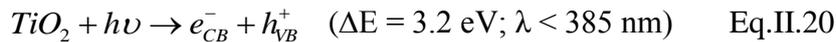
Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV (UV, O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, H_2O_2/UV), l'application reste limitée aux effluents de faibles turbidités. Ainsi les procédés de photolyse homogène nécessitent de longues périodes de traitement. La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de dégradation restent non identifiés.

II.4- Photocatalyse hétérogène (semi-conducteur)

L'oxydation des polluants par la photocatalyse hétérogène a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Une large revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse [21]. L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés : TiO_2 , ZnO et CdS . L'oxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques [22, 23]. Le TiO_2 est un semi-conducteur qui

absorbe de la lumière à $\lambda < 385$ nm. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, bonne performance et un prix très intéressant.

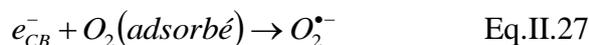
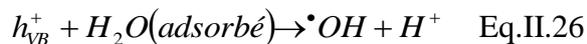
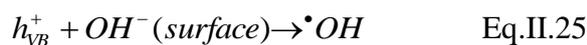
L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation (ΔE) du semi-conducteur, crée des trous déficitaires en électrons (h^+) dans les couches de valence et libère des électrons libres (e^-) dans la bande de conduction (Eq.II.20).



Les radicaux hydroxyles sont produits par oxydation de l'eau (Eq.II.21) ou des ions hydroxydes (Eq.II.22) obtenus à partir de l'eau adsorbée sur la surface du semi-conducteur irradié, alors que les radicaux hydroperoxydes sont obtenus à partir des radicaux anions superoxyde $O_2^{\bullet -}$ (Eq.II.23) formés à partir de O_2 (Eq.II.24).



Les entités formées peuvent ensuite se recombiner, être piégées, ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e. oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e. réducteur). Ainsi, des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées, des ions hydroxydes ou des groupements titanols de surface (TiOH). Les radicaux superoxydes et perhydroxydes sont également formés par les réactions entre les électrons et l'oxygène adsorbé. En fait, les principales réactions mises en jeu sont les suivantes [24] :



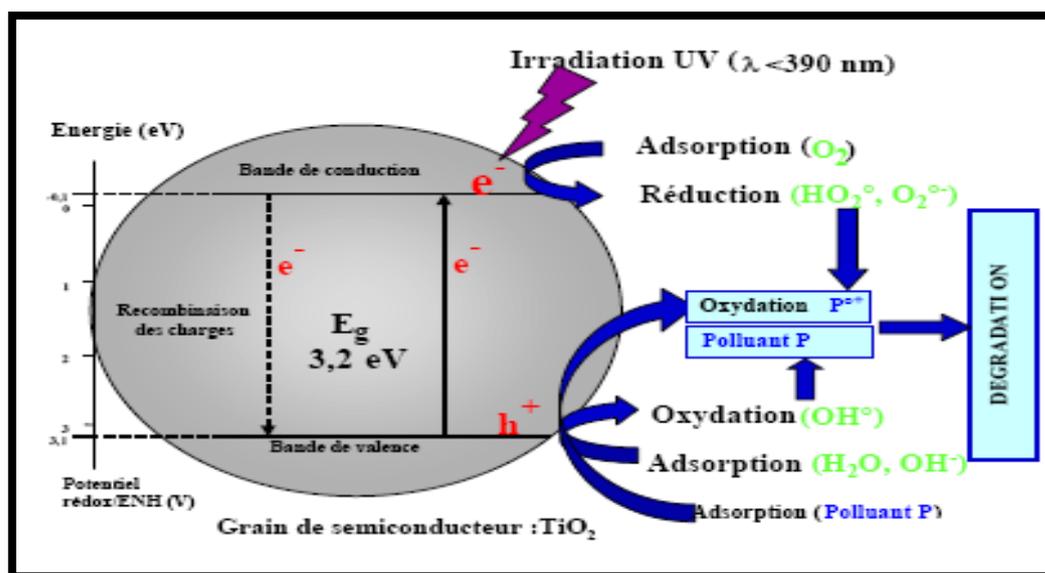


Figure II.1 Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques. En milieu aqueux, la réaction qui génère $\bullet\text{OH}$ à partir des groupes OH^- présents à la surface du dioxyde de titane est très importante, Pour y remédier plusieurs solutions sont envisagées :

- le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'absorption du rayonnement UV).
- l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (O_3 , H_2O_2 , Fe^{3+} ...).

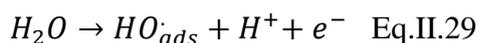
Ce procédé a reçu beaucoup d'attention ces dernières années en raison de son efficacité à dégrader nombre de polluants dans les eaux, et ce dans des conditions relativement douces (pas de chauffage [25,26]. Plusieurs études ont évalué l'efficacité du procédé TiO_2/UV pour le traitement de mélanges de contaminants dans des eaux usées, des sols ou de l'air. Toutefois, malgré les nombreux travaux menés ces quinze dernières années sur la dégradation de composés organiques par TiO_2/UV , malgré son efficacité, il ne permet pas toujours d'assurer une minéralisation dans des temps raisonnables.

II.5- Procédé électrochimique d'oxydation avancée

L'électrochimie constitue un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles. Généralement on rencontre deux catégories de procédés : électrochimie directe et électrochimie indirecte (Electro-Fenton).

II.5.a- Electrochimie directe

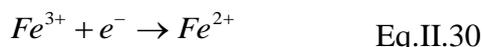
Un nombre important de travaux de recherches a été récemment publié concernant l'oxydation électrochimique des composés organiques toxiques et réfractaires dans l'eau. L'oxydation anodique [27,28] est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants (conversion en CO₂, eau et ions inorganiques). Elle est basée sur la génération du radical hydroxyle adsorbé ($\cdot\text{OH}$) sur la surface d'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène (Eq.II.29):



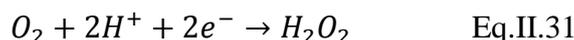
La plupart de solutions aromatiques sont lentement dépolluée utilisant des anodes comme le Pt [29], PbO₂ [30], PbO₂ dopé [31], SnO₂ dopé [32] et IrO₂ [33], à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables.

II.5.b- Electrochimie indirecte : procédé Electro-Fenton

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux pollués impliquant l'électrogénération de H₂O₂ ont été développées [35, 36]. Ces méthodes sont basées sur la production in situ de Fe²⁺ :

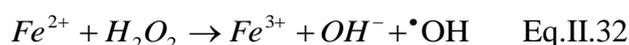


et/ou H₂O₂ dans le milieu par réduction à 2 électrons de l'oxygène moléculaire sur une cathode de graphite, carbone vitreux réticulé, nappe de mercure ou cathodes à diffusion d'oxygène :



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

Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton. Eq.II.17



Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone.

Le procédé électro-Fenton simple dans son principe fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamique (température) et cinétiques (concentrations en catalyseur $[\text{Fe}^{3+}]$).

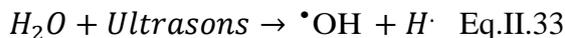
II.6- Irradiation avec les ultrasons

L'irradiation d'une solution aqueuse par des ultrasons avec des fréquences allant de 15 à 100 MHz provoque plusieurs transformations chimiques et physiques [36] :

- amélioration du transfert de matière.
- phénomènes chimiques, avec l'augmentation de température et de pression (Hot Spot) lors de la compression des bulles et la génération d'espèces oxydantes comme les radicaux oxygénés $\text{HO}_2\cdot$, $\cdot\text{OH}$

La dégradation des micropolluants organiques par les ultrasons en solution aqueuse se produit principalement par deux types de réaction :

- pyrolyse dans les bulles de cavitation
- oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ formés lors de la sonolyse de l'eau :



II.7- Les décharges électriques

Les premières tentatives de compréhension des plasmas et des décharges électriques ne sont pas récentes, même si l'apparition du concept de plasma ne date que des années 1930.

Des phénomènes naturels, souvent spectaculaires, comme la foudre et les aurores polaires mettent en jeu des arcs et des plasmas. Ils ont intrigué les hommes et motivé des recherches qui débouchent aujourd'hui sur l'utilisation industrielle des plasmas.

Un arc électrique est une décharge lumineuse à travers un gaz, caractérisé par une grande densité de courant et un faible gradient de potentiel. Le plasma est un ensemble plus ou moins dense, de particules ionisées [37].

II.7.a- Les décharges électriques « plasma »

Le plasma est le quatrième état de la matière représentant près de 99% de l'univers, ils existent soit à l'état naturel (couronne solaire, étoiles, ionosphère, naines blanches...), soit au laboratoire ou ils sont généralement produits par des décharges électriques [38]. Il est considéré comme un système ouvert en interaction avec la source d'énergie (générateur électrique), la source de gaz et les parois du réacteur chimique. Ce gaz ionisé renferme des

atomes et des ions dans l'état fondamental ou dans l'état excité, des électrons et des photons qui proviennent de la désexcitation des états excités. Les espèces légères sont les électrons qui sont fortement accélérés par les champs électriques ou magnétiques alors que les espèces lourdes sont constituées par des molécules, ions, atomes et radicaux. Toutes ces espèces sont dans des états électroniques excités, ou bien à l'état fondamental donnant lieu à des mélanges d'espèces artificiels, instables et complexes constituant le plasma [39].

II.7.b- La décharge glissante GLIDARC

Le plasma de la décharge glissante compte parmi les plasmas hors équilibre obtenu par effluage électrique à pression atmosphérique. Ses caractéristiques lui procurent un intérêt particulier d'un point de vue technique et industriel. De plus, il ne nécessite pas des conditions de travail drastiques. Cette catégorie de plasma permet de traiter aussi bien les gaz, les surfaces solides que les liquides. Sa température macroscopique ($\approx 50^\circ\text{C}$) le rend facilement adaptable à la dépollution des solutions aqueuses. Un tel plasma peut être obtenu par le glidarc, un dispositif qui permet de produire un flux important d'espèces réactives à température modérée [40].

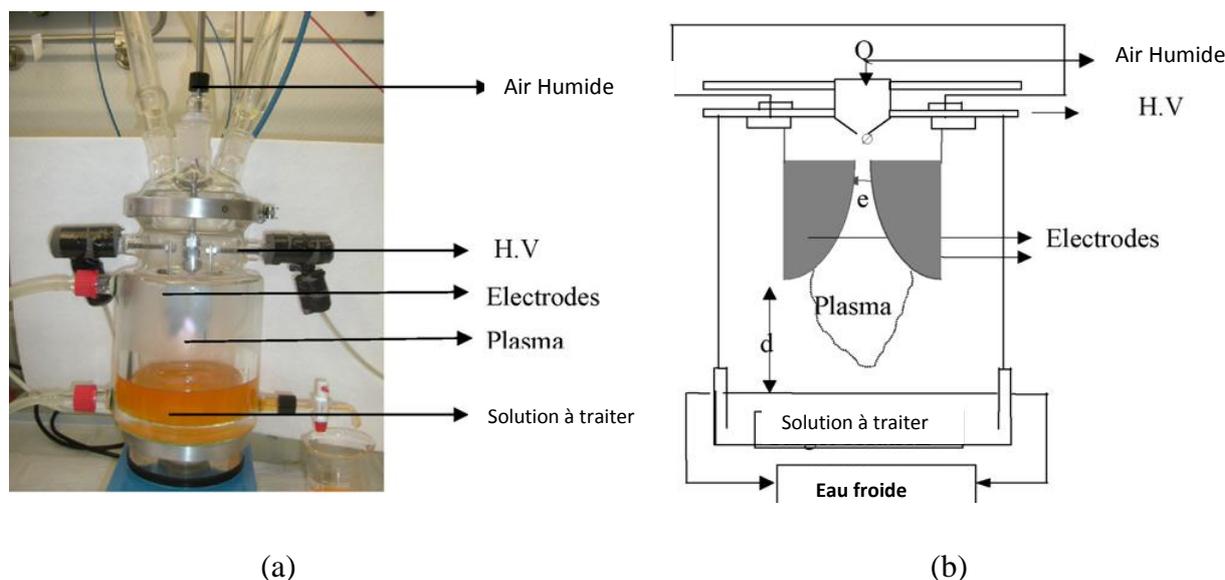


Figure II.2. (a) Photographie (b) schéma du réacteur fermé

Plusieurs travaux ont pu mettre en avant la propriété oxydante du plasma *glidarc* et ainsi le recommander comme une alternative à la dépollution des effluents gazeux ou liquides. D'ailleurs, CZERNICHOWSKI et HARRY ont été les premiers à proposer l'utilisation de ce type de dispositif pour la dépollution de l'air afin d'éviter l'empoisonnement des catalyseurs. Ensuite, d'autres travaux ont été réalisés comme l'élimination du sulfure d'hydrogène en phase gazeuse, les vapeurs du chlorobenzène ou bien les NO_x et les SO_x [41,42].

L'action oxydante du plasma sur de nombreux polluants organiques en phase aqueuse a été testée et a donné des résultats prometteurs. Des études élaborées dans notre laboratoire *STEVA* ont montré que le plasma généré au moyen du *glidarc* permet de dégrader l'atrazine, un pesticide toxique [24,25], divers colorants (orangé I, orange II [43], vert malachite, indigo carmine, noir ériochrome T, jaune supranol [44], Acide vert 25 [45], bleu de furnol, Rouge congo...), des tensioactifs [46], Bisphénol A [47] et aussi des rejets provenant de différentes industries de l'ouest Algérien (ENPC, BCR, SOITEX, SOACHLORE, Raffinerie) [48-50].

II.8- Comparaison des différents procédés

Un procédé idéal, adapté à la dégradation de tout type de matière organique n'existe pas, l'applicabilité dépend du composé cible, de l'étendue et la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du POA employé. Néanmoins certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter la matière organique toxique notamment les colorants. Pour les différents AOP présentés, les principales réactions d'initiation assurant la production dans le milieu de radicaux hydroxyles. Tous ces procédés donnent lieu à une oxydation par les radicaux. Le choix d'un procédé se fera en fonction de son efficacité à générer les radicaux hydroxyles, de sa simplicité de mise en œuvre, de son coût, et de sa sensibilité aux conditions expérimentales (notamment au pH du milieu ou à la présence de composés organiques et inorganiques).

La plupart des POA requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. De plus, les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement du polluant ou encore pour éliminer les boues formées.

Aujourd'hui les investisseurs demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs. C'est pour l'ensemble des critères évoqués dans ce paragraphe que nous avons choisi de faire une étude comparative entre des différents POA, puis essayé de faire un couplage entre eux pour un traitement des colorants [1, 51]. En résumé, Les grands avantages et inconvénients de chaque procédé sont représentés dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Comparaison des principaux procédés d'oxydation avancée [1,50].

Technique	Avantages	Inconvénients
<i>O₃/UV</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Production relativement simple - Formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement très onéreux - Réactions limitées par le transfert de masse de O₃ - Dégradation plus lente que par les radicaux $\cdot\text{O H}$ - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Faible pénétration des UV dans eaux troubles - Sous produits d'oxydation inconnus - Minéralisation incomplète
<i>Procédé Fenton</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Applicable aux polluants liquides et solides - simple mise en œuvre 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite apport constant en H₂O₂ - Régénération du catalyseur limitée - Sensible aux milieux anioniques
<i>H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe³⁺/UV</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Source directe de radicaux hydroxyles - Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III) - Rendement quantique de la photolyse ~ 1 	<ul style="list-style-type: none"> - Transport, stockage et manipulation de H₂O₂ - Nécessite ajout réactif chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Coefficient d'absorption H₂O₂ faible - Eaux usées troubles posent des problèmes - Production de sous-produits inconnus
<i>Photocatalyse hétérogène</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Installation simple - Dégradation efficace des composés organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible - Limitation par le transfert de masse - Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction - Colmatage des filtres - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Eaux usées troubles posent des problèmes
<i>Électro-coagulation</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Faible quantité de produits chimiques - Élimination efficace des composés organiques - Grande efficacité du courant 	<ul style="list-style-type: none"> - Production de H₂ à la cathode empêche la matière de précipiter - Agglomération d'hydroxydes insolubles - Formation de boues - Passivation de l'anode
<i>Electro-Fenton</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique Fe³⁺, Fe²⁺ - Simple d'utilisation. - Minéralisation efficace des 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité de courant diminue au cours du traitement - Évolution de la réaction parasite de production de H₂ pour des courants trop

composés aromatiques.

forts
- Précipitation de Fe(III) pour des pH trop élevés

*Sonochimique
et
électrique*

-Aucun produit chimique n'est ajouté.
-Techniques propres et vertes.
-indépendance du pH.
-Bilan énergétique raisonnable.
-facilité d'installation.

- les réactions secondaires et le sous produits sont incontrôlables
- Les risques d'électrocutions.
- le Passage à l'échelle industrielle est délicats et fait appel a tout un staff du génie chimique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **E. ZAWLOTZKI GUIVARCH** « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée septembre **2004**
- [2] **S. CHIRON, A. FERNANDEZ-ALBA, A. RODRIGUEZ., E. GARCIA-CALVO** « Pesticide chemical oxidation ». Water Research, 34,2, **2000**, 366-377.
- [3] **D.R. LIDE** Handbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water, 79e Ed., Cleveland (OH) : Chemical Rubber Co., **1999**, p. 8-86.
- [4] **V. FLOTRON** « La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires » Thèse doctorat. institut national agronomique paris-grignon mai **2004**.
- [5] **J.P. DUGUET, C. ANSELME, J. MALLEVIALLE** « New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water », Water Nagoya, ASPAC IWSA, **1989**.
- [6] **R. HERNANDEZ, M. ZAPPI, J. COLUCCI, R. JONES** « comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water' » J. Hazard. Mat, 92, **2002**, 33-50.
- [7] **M.BARBENI, C.MINERO, E.PELIZZETTI** « Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent ». Chemosphere 16,**1987**, 2225-2237.
- [8] **D.L.SEDLAK ET A.W. ANDREN** « Aqueous-phase oxidation of polychlorinatedbiphenyls by hydroxyl radicals ». Environ. Sci. Technol., 25, **1991a**,1419-1427.
- [9] **Z. BOURECHECH** « dégradation de lixiviat par procédés d'oxydation avancée » Mémoire magister université de Mostaganem Algérie novembre **2007**
- [10] **D.L. Sedlak, A.W. Andren** « Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent ». Environ. Sci. Technol., 25, **1991b**, 777-782.
- [11] **J.J. PIGNATELLO** « Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide ». Environ. Sci. Technol. 26, **1992**, 944-951.
- [12] **A.P. MURPHY, W.J. BOEGLI, M.K. PRICE, C.D. MOODY** « A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions ». Environ. Sci. Technol., 23, **1989**, 166-169.
- [13] **R.J. WATTS, M.D.UDELL, P.A. RAUCH, S.W. LEUNG** « Treatment of pentachlorophenol contaminated soils using Fenton's reagent ». Hazard. Waste Hazard. Matter., 7, **1990**, 335-345.
- [14] **R.J. Watts** « Hydrogen peroxide for physicochemically degrading petroleum-contaminated soils ». Remediation, 2, **1992**, 413.
- [15] **R.M. MILLER, G.M. SINGER, J.D. ROSEN, R. BARTHA** « Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene ». Appl.Environ. Microbiol., 54, **1988**, 1724-1730.
- [16] **R. SAULEDA, E. BRILLAS** «Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe²⁺ and UVA light». App. Cat. B: Env. 29, **2001**, 135-145.
- [17] **R. VENKATADRI, R.W PETERS.** « Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis ». Hazard. Waste Hazard. Mater, 10, **1993**, 107-131
- [18] **O. LEGRINI, E. OLIVEROS, A.M. BRAUN** « Photochemical processes for water treatment ». Chem. Rev., 93, **1993**, 671-698.

- [19] **A. HONG, M.E. ZAPPI, C.H. KUO, D.O. HILL** « Modelling the kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes ». ASCE J. Environ. Eng122, **1996**, , 58-62.
- [20] **S.F. KANG, C.H. LIAO, H.P. HUNG** « Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewaters in the presence of ultraviolet light and ferrous ions ». J. hazardous Mat. B., **65**, **1999**, 317-333.
- [21] **M.R HOFFMANN, S.T. MARTIN, X. CHOI, W.D. BAHNEMANN** «Environmental application of semiconductor photocatalysis » Chem Rev, **95**, **1995**, 69-75.
- [22] **J.M HERRMANN, C. GUILLARD, M. ARGUELLO, A. AGUERA, A. TEJEDOR, L. PIEDRA. A. FERNANDEZ- ALBA.** « Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods ». Catal today, **1999**, **54**, 353-367.
- [23] **K.I KONSTANTINOOU, A.T. ALBANIS** «Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways ». Appl Catal B : Environ, **2003**, **42**, 319-335.
- [24] **S. WEN, J. ZHAO, G.SHENG, J. FU, P. PENG** « Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces ». Chemosphere, **46**, **2002**, 871-877.
- [25] **D.F.OLLIS, E.PELIZZETTI, N.SERPONE** « Photocatalyzed destruction of water contaminants ». Envir. Sci. Technol. **25**, **1991**, 1522-1529.
- [26] **J.-M HERRMANN** « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants ». Catal. Today, **53**, **1999**, 115-129
- [27] **L. Gherardini, P.A Michaud, M. Panizza, C. Comninellis N. Vatistas.** 'Electrochemical oxidation of 4-Chlorophenol for water treatment ». J Electrochem Soc, **2001**, **148**, 78-82.
- [28] **K. RAJESHWAR, J. IBANEZ.** «Fundamentals and applications in pollution abatement », Environmental Electrochemistry Chap 5. San Diego CA : Academi Press, **1997**
- [29] **F. BONFATTI, S. FERRO, F. LAVEZZO, M. MALACARNE, G. LODI, A. DE BATTISTI** « Electrochemical incineration of glucose as a model of organic substrat. II : Role of active chlorine mediation ». J Electrochem Soc, **147**, **2000**, 592-596.
- [30] **J.D RODGERS, W. JEDRAL, N.J. BUNCE** «Electrochemical oxidation of chlorinated phenols » Environ Sci Technol, , **33**, **1999**, 1453-1457.
- [31] **J. FENG, L.L HOUK, D.C JOHNSON, S.N LOWERY, J.J. CAREY** «Electrochemical of anodic oxygen transfer reactions : The electrochemical incineration of benzoquinone ». J Electrochem Soc, **142**, **1995**, 3626-3631.
- [32] **A.M POLCARO, S, PALMAS, F. RENOLDI, M. MASCIA.** «On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment ». J Appl Electrochem, **29**, **1999**, 147 -151.
- [33] **C. COMNINELLIS, A.NERINI J** « absent and the chlorinated aliphatic acids formed are further oxidized to CHCl₃ which escapes with the evolved gases during electrolysis » Appl Electrochem, **1995**, **25**, 23
- [34] **E. BRILLAS, B. BOYE, MARIÈME M .DIENG** «Peroxi-coagulation and photoperoxi- coagulation treatments of the herbicides 4-Chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode ». J Electrochem Soc , **150**, **2003**,148-154.
- [35] **E. BRILLAS, M.A BANOS, J.A.GARRIDO** «Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2- methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton ». Electrochimica Acta,**48**, **2003**, 1697-1705.
- [36] **K. MACOUNOVA, J. KLIMA, C. BERNARD, C. DEGRAND** «Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron » J Electroanal Chem **457**, **1998**, 141-147.

- [37] **J.P SALANNE**, « Contrôle du point de fonctionnement des décharges électriques par l'intermédiaire de leur alimentation » thèse doctorat, École doctorale : GEET. L'institut national polytechnique TOULOUSE, **2005**.
- [38] **F. ABDELMALEK**, « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, université de MOSTAGANEM, **2003**.
- [39] **D. RUSANOV, A.A. FRIDMAN**, « Physics of chemically active plasmas », Edition Nauka, MOSCOW, **1986**, 416.
- [40] **M.R. GHEZZAR**, « traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels », thèse de doctorat, université de MOSTAGANEM, **2007**.
- [41] **M. CHEBCHOUB, J.-L. BRISSET, A. CZERNICHOWSKI**, « Gliding arc treatment of aqueous solutions near atmospheric pressure », ISPC, 12, Minneapolis, USA, **1995**, 801-806.
- [42] **D. MOUSSA, J.-L. BRISSET**, « Gliding arc treatment of aqueous solutions: acid and oxidizing effects of a humid air treatment », Proc. 5th INT. SYMP. ON LOW TEMP. HIGH PRESSURE PLASMA, "HAKONE 5", MILOVY, Rép. Tchèque, **1996**, 165-169.
- [43] **F. ABDELMALEK, B. BENSTAALI, J.L. BRISSET, A. ADDOU** « Plasma degradation of dyes orange II and malachite green in water by gliding arc ». Oriental journal of Chemistry 21, **2005**, 21-24.
- [44] **F. ABDELMALEK; S. GHARBI; B. BENSTAALI; A. ADDOU; J.L. BRISSET**, « Plasmachemical Degradation of Azo Dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste » Water. Research. 38, **2004**, 2338-2346.
- [45] **M. R. GHEZZAR; F. ABDELMALEK; M. BELHADJ; N BENDERDOUCHE; A. ADDOU** « Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic Acid green 25 in solution with TiO₂ » Applied catalysis B, Environmental 72, **2007**, 304-313
- [46] **K. MAROUF KHELIFA**, « étude de certaines propriétés fondamentales du glidarc Elimination de polluants par le système combiné plasma catalyse et par adsorption », thèse de doctorat, université de Mostaganem, **2007**.
- [47] **F. ABDELMALEK, R.A. TORRES, E. COMBET, C. PETRIER, C. PULGARIN, A. ADDOU** « Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions » Separation and Purification Technology 63, **2008**, 30-37
- [48] **M. BELHADJ, M.R GHEZZAR, F. ABDELMALEK, A. BENAHMED, B. OUDDANE, A. ADDOU**. « Assessment of the Sediment Contamination by Heavy Metals of the Cheliff River, ALGERIA » Fresenius Environmental Bulletin 15, **2000**, 186-192
- [49] **F. ABDELMALEK; M R GHEZZAR, M BELHADJ, A. ADDOU, JL BRISSET** « Bleaching and degradation of Textile Dyes by Nonthermal Plasma Process at Atmospheric Pressure » Industrial & Engineering Chemistry Research 45, 1, **2006**, 23-29
- [50] **M.R. GHEZZAR, M. BELHADJ, F. ABDELMALEK; A. RAIS, A. ADDOU**, « Degradation of wastewater by gliding arc discharge » International Journal of Environment and Waste Management 2, **2008**, 458 - 470
- [51] **M C. EDELAHI** Thèse doctorat « Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées » Université de Marne-La-Vallée septembre **2004**.

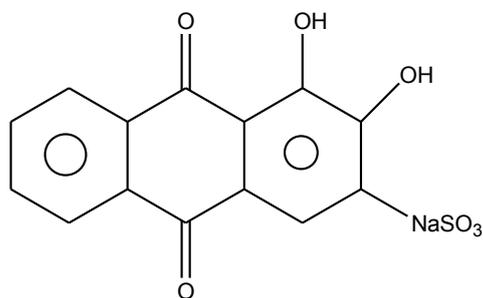
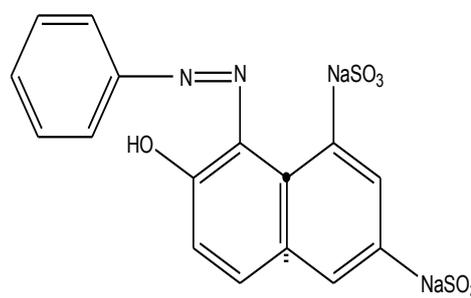
CHAPITRE III

Chapitre III :**Procédés expérimentaux et méthodes analytiques**

La conséquence de l'utilisation des substances organiques dans l'industrie, est la dégradation de la qualité des eaux qui se répercute sur la santé de l'être humain. Dans ce chapitre, nous exposons les polluants à étudier et les dispositifs utilisés dans notre travail. Nous présenterons également les conditions opératoires, ainsi que les méthodes d'analyse.

III.1- Le rouge d'alizarine « ARS »

Le rouge d'alizarine S est un pigment appelé aussi carmin d'alizarine, Alizarinesvrgb ff ulfonate de sodium, 9,10-Dihydro-3,4-dihydroxy-9,10-dioxo-2-anthracenesulfonic acide, sel de sodium, Mordant Red 3 ou rouge caustique 3, il appartient à la famille des anthraquinones, d'apparence poudre jaune à orange, soluble modérément dans l'eau. Il a un point d'ébullition: de 430°C (sublimable), point de fusion de 287–289°C. Stable dans des conditions normales d'utilisation et de stockage, La combustion peut produire du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, des oxydes de soufre, et des oxydes d'azote. Son ionisation est acide, avec une solubilité aqueuse de 7,7% et dans l'éthanol 0,15% [1, 2, 3,4]. Le rouge d'alizarine a pour formule chimique $C_{14}H_7O_7SNa$ et masse moléculaire $342,26 \text{ g.mol}^{-1}$, sa structure chimique développée est montrée dans la figure III.1.

**Figure III.1** structure chimique de l'ARS**Figure III.2** structure chimique de l'OG

III.2- L'Orange G « OG »

L'orangé G est un colorant appelé aussi l'orangé 10 ou sel disodique de l'acide 1.3 naphthalenedisulfonique 7-hydroxy 8-phenylazo, Acidal Fast Orange, Acid Fast Orange EGG, il appartient à la famille des azoïques, d'apparence, poudre orange foncé, soluble complètement dans l'eau avec une solubilité de 50 g/l. Il a un point de fusion estimé à 390°C. Stable dans des conditions normales d'utilisation et de stockage, sa combustion peut produire du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, des oxydes de soufre, et des oxydes d'azote. Son ionisation est acide, avec une solubilité dans l'acétone < 1,00. C'est un composé très toxique, mutagène, cancérigène et provoque la granulation de HEINZ dans l'hématite du rat [3, 5-7]. L'orangé G a pour formule chimique de $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ et masse moléculaire 452,37 g.mol⁻¹, sa structure chimique développée est montrée dans la figure.III.2.

III.3- Dispositifs expérimental

III.3.a- Le dispositif GLIDARC

Le GLIDARC (Figure.II.2) est un réacteur adapté aux traitements des solides, liquides et des gaz, crée par Pr A.CZERNICHOWSKI, modélisé par A.A.FRIDMAN [8] et développé par l'équipe du laboratoire LEICA de l'université de ROUEN sous la direction du Professeur J.L BRISSET. C'est un réacteur clos qui permet de centraliser les espèces diffusantes vers la cible à traiter, de condenser les vapeurs d'eau, d'avoir une capacité plus importante, de prolonger les temps de traitement et d'avoir en conséquence une grande réactivité.

Les principaux paramètres de fonctionnement du glidarc sont définis après optimisation. Le réacteur utilisé pour cette étude est une enceinte fermée à double paroi d'une capacité maximale de traitement de 250 ml, muni de deux électrodes semi elliptiques et une buse de diamètre Ø servant à souffler le gaz plasmagène, deux réfrigérants pour assurer la condensation des composés organiques volatiles et la vapeur d'eau, qui peuvent s'échapper lors du traitement. Le refroidissement de l'enceinte et les réfrigérants est assuré par un cryostat avec une température maintenu à $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. La solution cible est homogénéisée par une agitation magnétique.

III.3.b-Principe du GLIDARC

Le plasma est produit entre deux électrodes divergentes en aluminium entre lesquelles on applique une différence de potentiel (DDP) de l'ordre 10 KV. L'arc s'amorce entre les électrodes au point d'écartement minimum. Sous l'effet du flux gazeux dirigé selon l'axe du dispositif, l'arc se déplace le long des électrodes avant d'éclater en panache. Un nouvel arc se

reforme alors, et le processus se reproduit [9]. Les principaux paramètres du GLIDARC à optimiser sont :

- Q : débit du gaz.
- \varnothing : diamètre de la buse d'injection du gaz.
- e : distance inter-électrode.
- d : distance électrodes/cible.

III.3.d- Montage utilisé pour les traitements Fenton et Photochimiques

Le dispositif utilisé pour le procédé Fenton est une cellule cylindrique à double paroi en *PYREX* de 250 mL placée sur un agitateur magnétique afin d'assurer l'homogénéité des solutions à traiter. Le système est mis dans une chambre sombre.

Le dispositif utilisé dans les traitements Photochimiques (UV, UV/ H₂O₂, UV/Fenton UV/ ZnO, et UV/TiO₂) combine le dispositif utilisé pour le procédé Fenton à une lampe UV d'une puissance de 06 watts protégée par un tube en quartz, émettant à deux longueurs d'onde séparément de 254 et 365 nm.



Figure III.3. Photographie du montage utilisé pour le traitement Fenton et/ou Photochimique

III.4- Techniques analytiques

Les techniques analytiques utilisées durant notre travail sont la spectrophotométrie UV/Visible, la demande chimique en oxygène DCO, le dosage des ions de sulfates, nitrites et nitrates, la chromatographie liquide haute performance (CLHP), et la spectroscopie infrarouge.

III.4.a-Principe de la spectrophotométrie UV /Visible [10]

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.
- Un milieu homogène traversé par de la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Eq.III.1}$$

I_0 : intensité initiale de la lumière traversée.

I : intensité de la lumière transmise

A : absorbance

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'adsorption de l'espèce chimique.

- Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration molaire c (exprimée en mol.L⁻¹), absorbant dans un solvant transparent on a alors :

$$k = \epsilon \cdot c \quad \text{Eq.III.2}$$

- k est le coefficient d'absorption, le rapport I_0/I est la transmission,

➤ L'intensité des radiations transmises est donnée par **la loi de Beer - Lambert** :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda l \cdot C \quad \text{Eq.III.3}$$

A_λ : est l'absorbance de la solution a la longueur d'onde

C : (mol.l-1) est la concentration de l'espèce absorbante

l : (cm) est le trajet optique

ϵ_λ : (mol⁻¹.l.cm⁻¹) est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données. ϵ dépend de la longueur d'onde utilisée, de la température et aussi de la nature du solvant. (l étant exprimé en cm).

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV/Visible 'OPTIZEN 2021' équipé d'une lampe de deutérium pour la zone comprise entre 190 et 350 nm, et une lampe halogène pour la zone spectrale comprise entre 350 et 1100 nm, ainsi qu'un détecteur à photodiodes (un pour le faisceau d'échantillon et un pour le faisceau de référence) et des cuves en quartz d'épaisseur égale à 10 mm et 1mm.

L'acquisition des spectres UV/Visible est effectuée grâce au logiciel « OPTIZEN VIEW ». La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Cette méthode permet également de suivre l'évolution des ions sulfates, nitrites et nitrates grâce aux différents dosages.

III.4.b- Demande Chimique en Oxygène (DCO) [11]

Principe

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder dans un certain contexte réactionnel, les substances réductrices ou oxydables contenues dans l'échantillon. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon (certains hydrocarbures ne sont, par exemple, pas oxydés dans ces conditions). Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), en milieu acide (H_2SO_4), et à ébullition sous reflux ($T = 170^\circ C$), en présence de sulfate d'argent Ag_2SO_4 catalyseur pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques et de sulfate de mercure ($HgSO_4$) agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le bichromate. (Norme NF T 90-101, équivalente ISO 6060). Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés. Un dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sulfate de

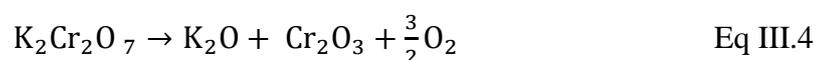
fer et d'ammonium ($\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sachant que la concentration de la solution de Fe^{2+} n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau distillée qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc'.

Mode opératoire

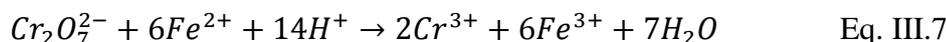
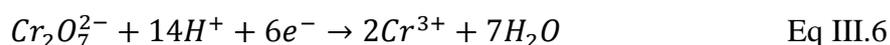
5 mL de la solution de bichromate de potassium (0,24 N) sont additionnés à l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 mL d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissant avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles (chauffage sous reflux). Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures sur une plaque chauffante. Après refroidissement. Le volume de l'échantillon est complété à 75 mL avec de l'eau distillée en suite titrée avec sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution ferroïne indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte au rouge violacé.

Equations mises en jeu

Réaction (Eq III.4) Oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium



Réactions (Eq. III.7) d'oxydoréduction pour le dosage des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui n'ont pas réagis lors de la réaction (Eq. III.1) par les ions Fe^{2+}



L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert ou rouge violacé [12].

Les valeurs de la DCO sont calculées à partir de la relation suivante :

$$\text{DCO} = \frac{8000 * C * (V_1 - V_2)}{V_0} \quad \text{Eq. III.8}$$

V_2 : est le volume en mL de sel de MOHR versé pour l'échantillon

V_1 : est le volume en mL de sels de MOHR pour l'essai à blanc

V_0 : le volume de la prise d'essai

C : le titre du sel de MOHR

III.4.c- Dosage des sulfates [13]

Principe

Les sulfates sont dosés par la méthode néphélométrique par principe de précipitation des ions sulfates, en présence de chlorure de baryum en milieu chlorhydrique, stabilisation du précipité à l'aide d'un agent stabilisant.

Réactifs

Solution de chlorure de baryum : dissoudre 10 g de chlorure de baryum ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans une fiole de 100 ml, ajouté 5 ml de solution de polyvinylpyrrolidone ou 20 ml de la solution de Tween 20 puis complété avec l'eau distillée.

- Solution mère étalon d'ions de sulfates $[\text{SO}_4^{2-}] = 150 \mu\text{g}$: dissoudre 0,2219 g de sulfate de sodium anhydride Na_2SO_4 dans l'eau distillée dans une fiole de 1 litre.
- Acide chlorhydrique 10% (v/v)

Courbe d'étalonnage

Dans une série de bécher de 100 mL, on introduit successivement :

Numéro de bûcher	Témoïn	1	2	3	4	5	6
Eau distillée (mL)	50	49	47	45	43	41	40
Solution de Na_2SO_4 (mL)	0	1	3	5	7	9	10
Solution de HCl 10% (mL)	1	1	1	1	1	1	1
Solution de BaCl_2 (mL)	5	5	5	5	5	5	5
Correspondance SO_4^{2-} (μg)	0	150	450	750	1050	1350	1500

On agite magnétiquement 1 ou 2 fois puis on laisse reposer pendant 15 minutes et on note la lecture des absorbance à la longueur d'onde $\lambda = 650 \text{ nm}$.

Mesure

50 ml de l'échantillon sur lequel on ajoute 1 mL de l'acide chlorhydrique à 10% et 5 ml de l'agent stabilisant, poursuivre de la même manière que pour la courbe d'étalonnage. La courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage de sulfates est représentée dans le tableau III.1.

Tableau.III.1. Absorbance à 650 nm en fonction de la concentration en sulfate

ABS_{650nm}	0,00	0,019	0,040	0,065	0,088	0,110	0,122
$[SO_4^{2-}] (\mu g)$	0,00	150	450	750	1050	1350	1500

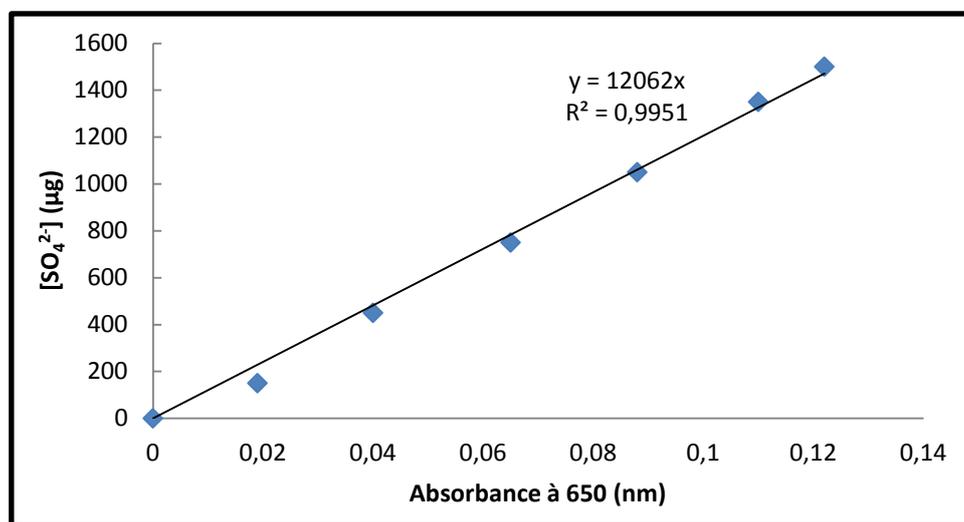


Figure III.4. Courbe d'étalonnage des ions sulfates

III.4.d- Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI [14]

L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol (réactif de ZAMBELLI), forme avec les ions nitrites un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites.

Mode opératoire

Le complexe coloré jaune absorbe à la longueur d'onde 435 nm, alors l'intensité qui est proportionnelle à la concentration des nitrites peut être évaluée par une méthode spectrophotométrique. On réalise alors une gamme étalon à partir d'une solution étalon de nitrite à $0,0023 \text{ g.L}^{-1}$

Réactifs

- Ammoniaque pur.
- Réactifs de ZAMBELLI :
 - Acide chlorhydrique (d=1,19) 260 ml
 - Acide sulfanilique 5 g
 - Phénol cristallisé 7,5 g
 - Chlorure d'ammonium 135 g
 - Eau distillée 625 mL

Introduire dans une fiole de 1 litre l'acide HCl plus l'eau distillée puis y dissoudre l'acide sulfanilique et le phénol en chauffant légèrement dans un bain marie. Après la dissolution complète, ajouter le chlorure d'ammonium et agiter jusqu'à la dissolution. Après refroidissement, compléter avec l'eau distillée.

- Solution mère étalon de NO_2^- à $0,23 \text{ g.L}^{-1}$
 - Nitrites de sodium $0,345 \text{ g.L}^{-1}$
 - Eau distillée 1000 L
- Solution fille $0,0023 \text{ g.L}^{-1}$

Courbe d'étalonnage

Dans 6 fioles introduire les différentes solutions filles étalon

N°	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	
Solution fille étalon (mL)	0	1	5	10	15	20
Eau distillée	50	49	45	40	35	30
Réactif Zambelli (mL)	2	2	2	2	2	2
Attendre 10 minutes						
Ammoniaque pure (mL)	2	2	2	2	2	2
$[\text{NO}_2^-]$ (g.L^{-1})	0	0,046	0,23	0,46	0,69	0,92

Mode opératoire

Prélever 50 mL d'échantillon à analyser, ajouter 2 mL de réactif de ZAMBELLI puis laisser reposer 10 minutes ensuite introduire 2 mL d'ammoniaque pur. La courbe d'étalonnage obtenue est présentée par la figure II.3

Tableau III.2. Absorbance à 435 nm en fonction de la concentration en nitrites

ABS435nm	0,000	0,036	0,060	0,118	0,284	0,418	0,541
$[\text{NO}_2^-]$ (mg)	0,000	0,046	0,092	0,230	0,460	0,690	0,920

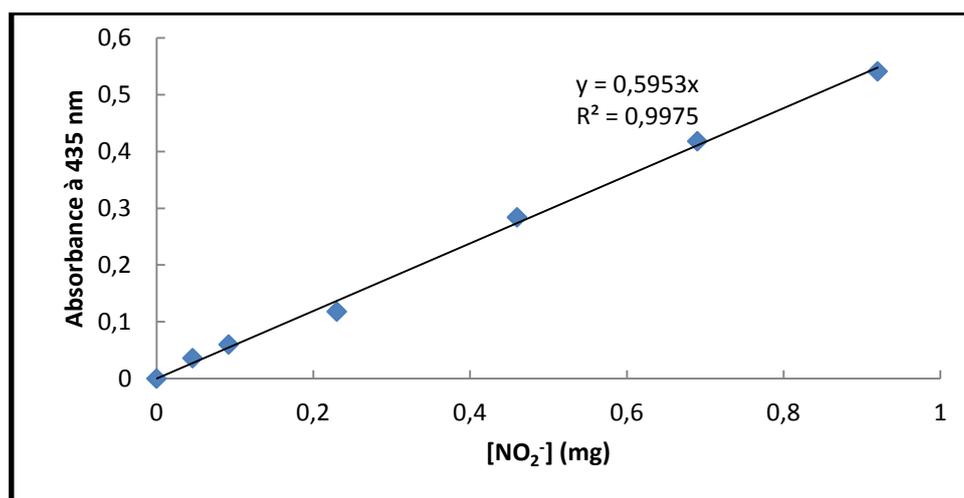


Figure III.5. Courbe d'étalonnage des nitrites

III.4.e- Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium [15]

En présence du salicylate de sodium, les nitrates réagissent et donnent du paranitrosalicylate de sodium susceptible d'un dosage colorimétrique.

Réactifs

- Solution de salicylate à 0,5% à renouveler chaque 24 heures.
- Acide sulfurique ($d=1,84$)
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium
 - Hydroxyde de sodium 400 g
 - Tartrate de sodium et potassium 60 g
 - Eau distillée 1000 mL
 Faire dissoudre les sels et laisser refroidir
- Solution mère étalon à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$
 - Nitrate de potassium 0,722 g
 - Eau distillée 1000 q.s.p
- Solution fille étalon à $0,005 \text{ g.L}^{-1}$

Courbe d'étalonnage

Dans 5 fioles, introduire les différentes solutions filles étalons,

N°	<i>T</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>
Solution fille étalon (mL)	0	1	2	5	10
Eau distillée	10	9	8	5	0
[NO ₃ ⁻] (mg.L ⁻¹)	0,0	0,5	1,0	2,5	5,0
Salicylate de sodium (mL)	1	1	1	1	1

Evaporer à sec dans un bain marie porté à 75-80 °C, humidifier la matière sèche avec 2 mL d'acide sulfurique, laisser reposer pendant 10 min, puis ajouter 15 mL de l'eau distillée et 15 mL de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium qui développe une coloration jaune. Effectuer la lecture à 415 nm.

Mode opératoire

Introduire 10 mL de l'échantillon à analyser, ajouter 1 mL de salicylate de sodium, puis poursuivre le même dosage que celui de la courbe d'étalonnage. Préparer un témoin avec 10 mL de l'eau distillée. Pour une prise de 10 ml, la courbe d'étalonnage donne directement la teneur en azote nitrique exprimé en (mg.L^{-1}), pour obtenir la concentration des nitrates, multiplié par 4,43.

La courbe d'étalonnage obtenue est montrée sur la figure II.6

Tableau III.3. Absorbance à 435 nm en fonction de la concentration en nitrate

ABS415nm	0,000	0,127	0,199	0,513	0,940
$[\text{NO}_3^-]$ (mg)	0,0	0,5	1,0	2,5	5,0

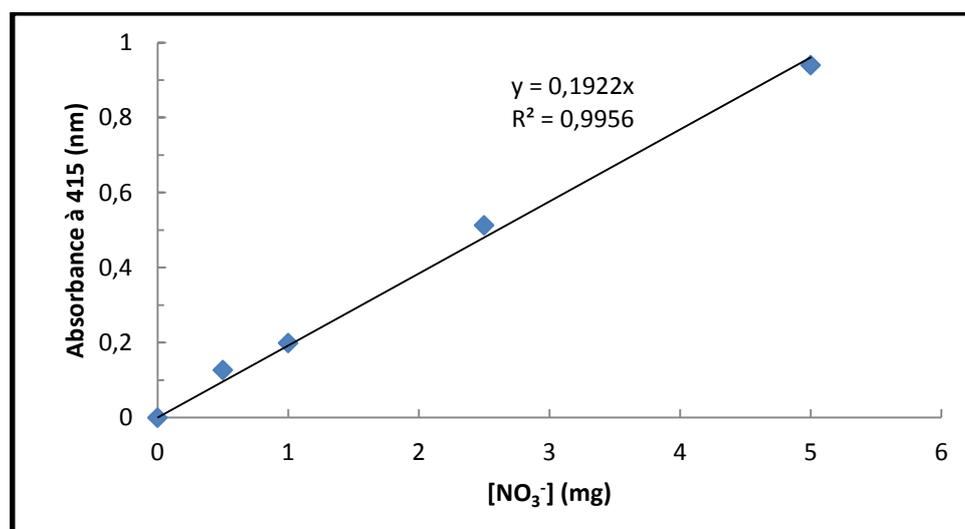


Figure III.6. Courbe d'étalonnage des nitrates

III.4.f- La chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique de séparation et d'analyse des constituants d'un mélange à la fois qualitative et quantitative. Les séparations sont fondées sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une fixe dite phase stationnaire, l'autre en mouvement dite phase mobile. De la sorte, l'opération de partage des espèces à séparer entre les deux phases se trouve répétée automatiquement un très grand nombre de fois pour chaque espèce de manière continue permettant ainsi l'exploitation de différences minimales du coefficient de distribution des espèces entre les deux phases. Alors que la phase mobile tend à entraîner les espèces à séparer dans son mouvement, la phase stationnaire tend à les retarder, d'autant plus fortement que les interactions mises en jeu sont plus intenses, nombreuses et plus énergétiques; il en résulte que les analystes ont, pour la plupart, des vitesses de déplacement différentes et inférieures à celle de la phase mobile, d'où la notion de rétention et la possibilité de séparations. Couplé à un système d'injection des échantillons à analyser et à un système de détection en continu au sein d'un chromatographe, (figure.III.7) un tel système de séparation permet des analyses fines d'une grande qualité dans la mesure où les différents constituants des mélanges sont séparés avant d'être déterminés quantitativement. De plus, des développements technologiques récents ont mené à des appareils entièrement automatiques pilotés par microprocesseur [16-19, E].

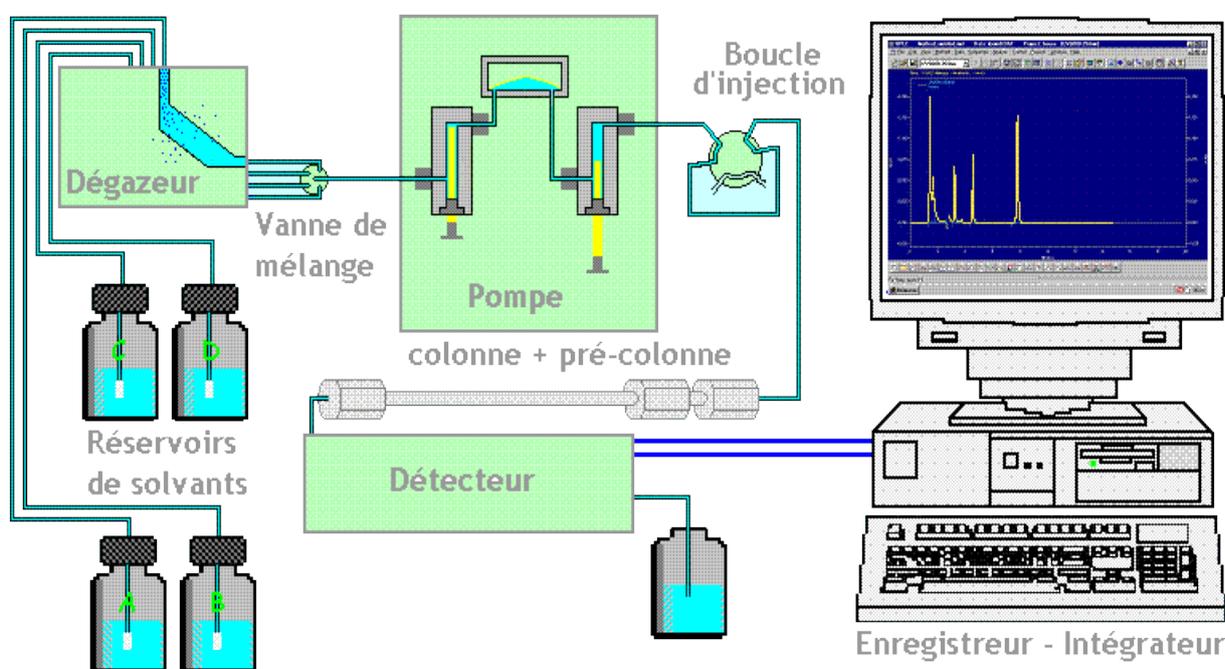


Figure.III.7 : La chaîne chromatographique liquide

Les analyses HPLC ont été effectuées à l'atelier de chimie (ATE) -université de LILLE 1 – La chaîne chromatographique *SPECTRASYSTEM SCM1000* composée de :

- Dégazeur
- Pompe d'injection équipée d'une boucle d'injection de 20 μL ,
- Pré colonne chromatographique pour préserver et protéger la colonne
- Colonne chromatographique THERMO Hypersil -Diméthyl octadécyl silane- (**C18**), apolaire, en acier 250 mm x 4.6 mm.
- Détecteur (barrette de diode) UV-visible réglé sur la longueur d'onde d'absorption maximale de 270 nm.

Ce système est relié à une unité d'acquisition et traitement des données à l'aide du logiciel d'analyse « *CHROMQUEST 5.0* ».

Les solvants utilisés pour les analyses CLHP sont l'Acide phosphorique 0,085% (solvant A) et un mélange de 95% d'acétonitile et 5% d'acide phosphorique à 0,085% (solvant B) avec un gradient d'élution 90 (B)-10% (A) et un débit de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

III.4.g- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'objectif des spectroscopies IRTF est d'obtenir des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement. En pratique, l'analyse peut être qualitative : l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa signature spectrale, celle-ci dépendant des niveaux d'énergie « sondés » par le rayonnement, ou quantitative : dans ce cas, outre l'identification, c'est une méthode de dosage d'une substance, grâce à sa signature spectrale, qui est recherchée.

Les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Ces absorptions sont quantifiées; la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force du lien (*LOI DE HOOKE*) :

$$v = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f(Mx+My)}{Mx*My}} \quad \text{Eq.III.9}$$

v : Fréquence de vibration (cm^{-1})

C : vitesse de la lumière (cm sec^{-1})

f : constante de force de la liaison (dyne cm^{-1})

Mx et My : masses (g) des atomes X et Y.

Seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule s'observent en infrarouge. Conséquemment, la vibration de liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liens non-polarisés seront peu ou pas visibles [20-22].

Dans notre travail, l'analyse IRTF est faite dans le but de vérifier l'adsorption des colorants étudiés sur les catalyseurs utilisés dans la partie traitement photocatalytique, au niveau du laboratoire *LASIR* université de *LILLE_1*. Les spectres IRTF sont obtenus à partir d'un spectromètre infrarouge *PERKIN ELMER*. Les spectres sont traités et analysés à l'aide d'un logiciel d'acquisition *OMNIC*.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Annuaire chimique de ChemExper «catalogue des produits chimiques et des fournisseurs»
- [2] **R.D. LILLIE** « Les taches biologiques des conn. Williams et Wilkins, Baltimore, MD., ETATS-UNIS
- [3] Catalogue chimique d'Aldrich, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, ETATS-UNIS. **1992**
- [4] **EDOUARD GURR**, Le synthétique teint dans la biologie, la médecine et la chimie Édition académique, LONDRES, ANGLETERRE **1971**
- [5] EMS CATALOG NO: 19070, « material safety data sheet»
- [6] Réactifs et produits chimiques Merk, GERMANY FRANKFUTER STABE 250D 64293. **2000**
- [7] **J.LEDERER** « encyclopédie moderne de l'hygiène alimentaire tome II» 3eme édition nauwelarts, PARIS **1986**.
- [8] **J. LELIEVRE, N.DUBREUIL, J.L.BRISSET**, J.phys. III FRANCE, 5, **1995**, 447-457.
- [9] **K. KHELIFA**, «étude de certaines propriétés fondamentales du glidarc, élimination des polluants par le système combine plasma/catalyse et par adsorption», thèse de doctorat, université de MOSTAGANEM, **2007**.
- [10] **G.W. Ewing**, Instrumental Methods of Chemical Analysis, NY: MacGraw-Hill. **1975**
- [11] **AFNOR**, « la qualité de l'eau, tome II », NFT 90-102, **1999**
- [12] **J. TAP**, IUT génie biologie CRETEIL, **2003**
- [13] **AFNOR**, « la qualité de l'eau, tome III », NFT 90-040, **1999**.
- [14] **J. RODIER**, « Analyse des eaux de l'eau. Eaux naturelles. Eaux résiduaires. Eaux de mer », 8 ème Ed., **2005**, p162, Dunod, PARIS. PAGE
- [15] **J. RODIER**, « Analyse des eaux de l'eau. Eaux naturelles. Eaux résiduaires. Eaux de mer », 8 ème Ed., **2005**, p 194, Dunod, PARIS.
- [16] **F. ROUESSAC, A. ROUESSAC**. Analyse chimique « Méthodes et techniques instrumentales modernes » Éditions DUNOD **2004**. Chap I: Chromatographie, aspects généraux. p7-p33.
- [17] **G.MAHUZIER, M.HAMON, D.FERRIER, P.PROGNON**. « Abrégé de chimie analytique ». Les éditions Masson. Tome 2 méthodes de séparation; **1999**. Chapitre VIII. Chromatographie: généralités. P125-170
- [18] **S. KROMIDAS**, «Practical Problem Solving in HPLC» Wiley-vch GmbH. 0-69469 Weinheim Allemagne **2004**
- [19] **J K. SWADESH** « HPLC Practical and Industrial Applications» CRC Press Boca Raton London New York Washington, D.C. **2000**
- [20] **G. H. JEFFERY, J. BASSETT, J. MENDHAM, R. C. DENNEY** « Vogel's textbook of quantitative chemical analysis» fifth edition P:741-757 Longman Scientific&technical Copublished in the United States with John Wiley & Sons, Inc., New York **1989**
- [21] **R S. DRAGO**, Physical Methods for Chemists, Saunders College Publishing. **1992**
- [22] **M C. TERKHI** « étude des interactions de la matière organique du sol, avec les métaux lourds par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier» Thèse doctorat université de Mostaganem **2008**.

REFERENCE ELECTRONIQUE

[E] Atechimie.univ-lille1.fr (Webmaster : MARK MARTEL)

CHAPITRE IV

Chapitre IV :

Les Traitements plasmagène

IV-1. Introduction

Les effluents industriels issus des activités de textile, des tanneries, ou des imprimeries présentent souvent une charge polluante riche en colorants et difficilement biodégradable, leur décontamination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficace [1]. Le principal objectif de ce chapitre est de traiter deux colorants qui appartiennent à deux grandes familles des colorants textiles, l'un est anthraquinone « rouge d'alizarine » (ARS) et l'autre est « azoïque » (OG) ainsi que leurs mélange (40% ARS + 60% OG) par un procédé électrique d'oxydation avancé dit « plasma Glidarc ». Deux types de gaz plasmagène sont utilisés l'air humide et l'oxygène.

Dans un premier temps, nous avons optimisé le réacteur plasma Glidarc dans le but de déterminer les conditions optimales du traitement. Le dispositif utilisé a déjà été décrit au chapitre III et a été optimisé comme suit :

- Le débit du gaz plasmagène est de 700 L.h⁻¹
- Le diamètre de la buse d'injection du gaz est de 1 mm.
- La distance inter-électrode est de 2 mm.
- La distance électrodes/cible est de 40 mm.
- Le volume de la solution à traiter est de 160 mL

IV-2 Plasma d'air humide

D'après la littérature, Les entités créées par la décharge Glidarc d'air humide peuvent induire en solution des propriétés chimiques variées [2, 3] :

- des effets acido-basiques (échanges protoniques) ;
- des effets oxydoréducteurs (échanges électroniques) ;
- des effets de complexation.

La propriété acide confère une meilleure atmosphère pour les réactions d'oxydoréduction.

IV-2.1. Suivi du pH

Pour vérifier le pouvoir acidifiant de plasma Glidarc, nous avons suivi le pH de 160 mL d'eau distillée traitée sous les conditions optimales du plasma Glidarc pour des temps allant 1 à 60 minutes. Le suivi a révélé les valeurs présentées dans le graphe III.1

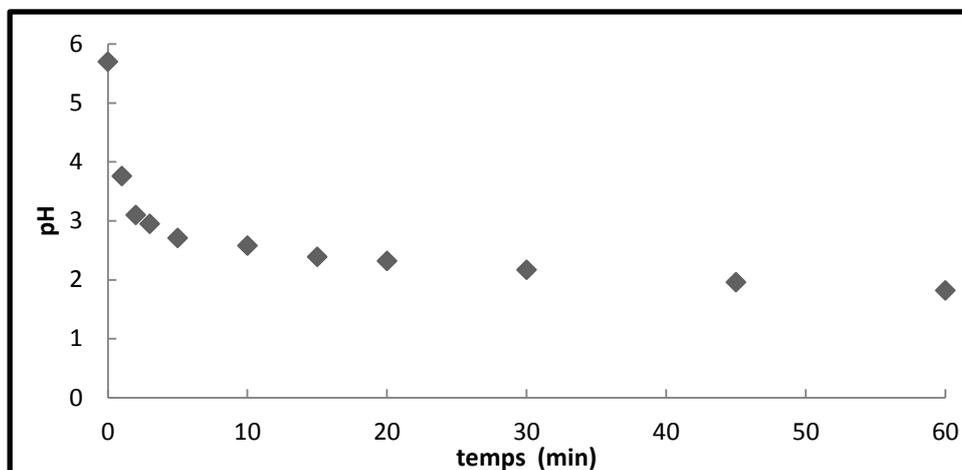


Figure IV.1. Évolution du pH de l'eau distillée en fonction du temps de traitement

Le pH de la solution diminue avec le temps du traitement, ce dernier chute dès les cinq premières minutes où il passe de 5,70 à 2,71 et atteint 1,82 après une heure de traitement, cela est dû à la présence des ions H^+ , et des acides nitreux et nitrique formés dans le milieu aqueux [4,5].

IV-2.2. Suivi de la conductivité et du potentiel redox

Le traitement d'une cible aqueuse, par le Glidarc conduit à la diffusion de différentes espèces ioniques du plasma vers la solution à traiter, ces espèces sont dotées d'un pouvoir oxydoréducteurs. Nous avons suivi la conductivité et le potentiel redox en parallèle avec le pH sur la même solution. Les valeurs trouvées sont exprimées dans le tracé de la figure IV.2 :

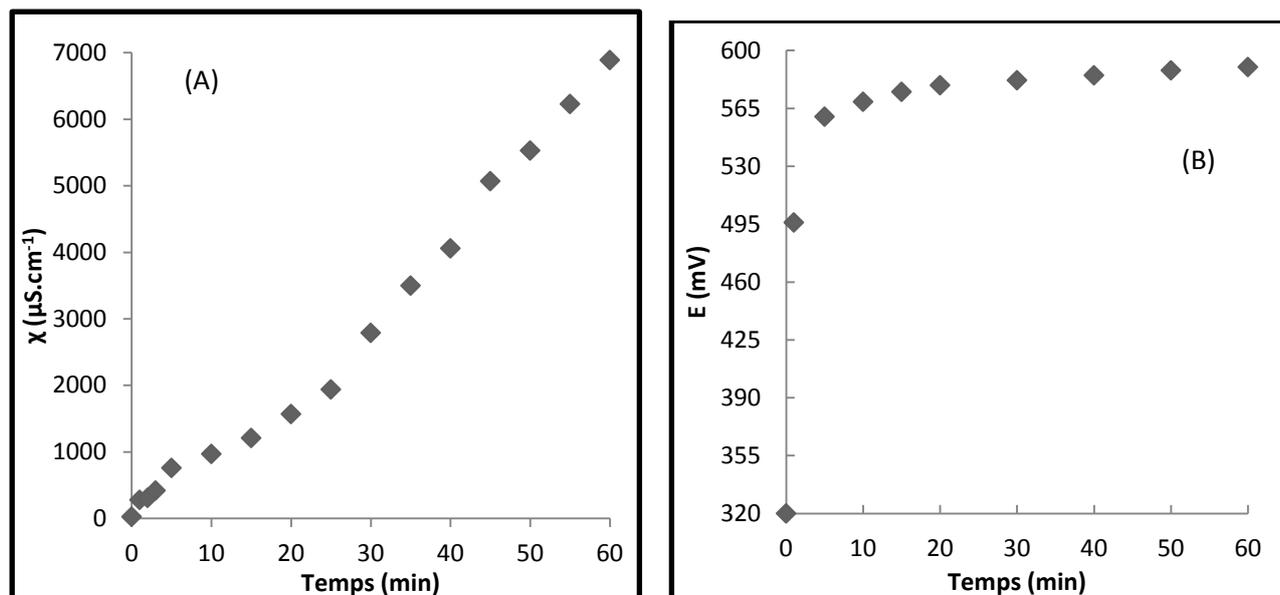


Figure IV.2. Evolution de la conductivité (A) le potentiel redox (B) en fonction du temps de traitement

Nous constatons une augmentation continue de la conductivité, en fonction du temps de traitement. Après 60 minutes de traitement, la conductivité passe de 26 à 6890 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Cette augmentation est la conséquence de la diffusion des espèces ioniques, du plasma vers la cible, sachant que la conductivité représente l'aptitude de la solution à conduire le courant électrique, elle est proportionnelle à la concentration et la mobilité de chaque ions en solution. L'évolution du potentiel peut être divisée en deux parties : la première met en évidence une augmentation exponentielle du potentiel, ce résultat correspond avec celui trouvés par Pr Bestaali [5]. D'après la loi de W. Nerst, la concentration en oxydants augmente plus le potentiel redox augmente, cette loi est donnée par l'équation suivante :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oxydants}]}{[\text{Reducteurs}]} \quad \text{Eq.IV.1} \quad \text{avec:}$$

E^0 : potentiel standard du couple redox

F : constante de Faraday

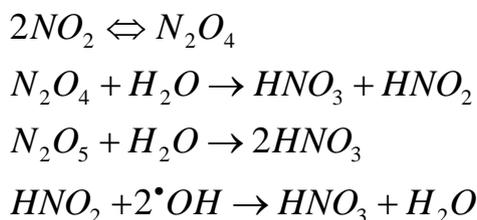
n : nombre d'électrons mis en jeu

Cette augmentation traduit la diffusion des espèces oxydantes avec un potentiel de 560 mV atteint en 15 minutes. Au-delà de ce temps, la courbe présente un palier jusqu'à la fin de traitement (60 minutes) correspondant à un potentiel de 590 mV.

IV.2.3 Evolution des nitrites et nitrates dans l'eau distillée

D'après les nombreux travaux effectués au laboratoire S.T.E.V.A [2, 4, 6-8], il s'est avéré que le plasma d'air humide a un pouvoir acidifiant due a la formation des ions nitrites et nitrates. Dans le but d'évaluer et vérifier cette propriété, nous avons suivi et quantifié les nitrites et

nitrites par spectrophotométrie UV visible et dosage colorimétrique de l'eau distillée traitée par plasma d'air humide. L'interaction entre la cible aqueuse et le plasma d'air humide conduit à la formation des acides nitreux et nitriques à partir des oxydes d'azote (NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5), ce qui a pour effet de diminuer le pH du milieu, selon les réactions suivantes [8-10] :



IV.2.3.1. Etude par spectroscopie UV/visible des solutions étalons de nitrites et des nitrates

Dans le but de s'assurer que les bandes d'absorption appartiennent réellement aux espèces azotées, nous avons jugé utile de préparer des solutions étalons en nitrite et nitrate à différentes concentrations. Nous avons établi des spectres UV-VIS pour chaque échantillon.

IV.2.3 .1.a Spectres UV/Visible des solutions étalons de nitrite

Nous avons préparé de solutions étalons de nitrite à partir de nitrite de sodium à des concentrations allant de 33 à 330 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en nitrite. Nous avons relevé les absorbances au maximum d'absorption qui est de 360 nm, comme nous pouvons le constater sur les spectres des figures IV.3 et 4. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau IV.1.

Tableau.1. Absorbance à 360 nm en fonction de la concentration en nitrites

$[\text{NaNO}_2] \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	0,00	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
$[\text{NO}_2^-] \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	0,00	0,033	0,067	0,1	0,13	0,2	0,26	0,33
$[\text{NO}_2^-] \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0,00	0,0007	0,0014	0,0022	0,0029	0,0043	0,0058	0,0072
Abs (360 nm)	0,00	0,022	0,046	0,072	0,099	0,143	0,19	0,245

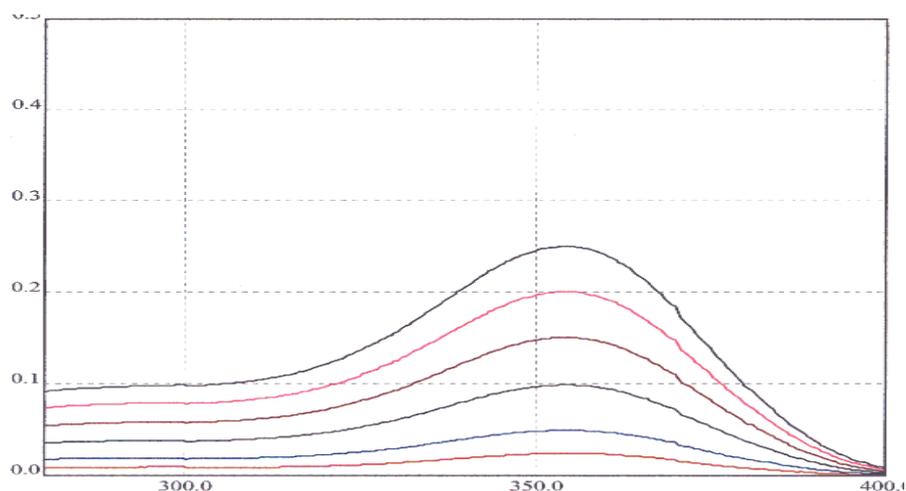


Figure IV.3. Spectres d'absorption des étalons de nitrites en fonction des concentrations à pH neutre

La figure IV.3 représente les différents spectres des solutions étalons de nitrite. Nous remarquons la présence d'une large bande d'absorption à 360 nm dont l'évolution est proportionnelle à la concentration en nitrites. Sachant que le plasma d'air humide est doté d'un pouvoir acidifiant, il était intéressant d'étudier l'absorption des nitrites en milieu acide. Nous avons dès lors acidifié les étalons à un pH de 2 par de l'acide chlorhydrique concentré. Les spectres des étalons acidifiés sont réunis sur la figure IV.4.

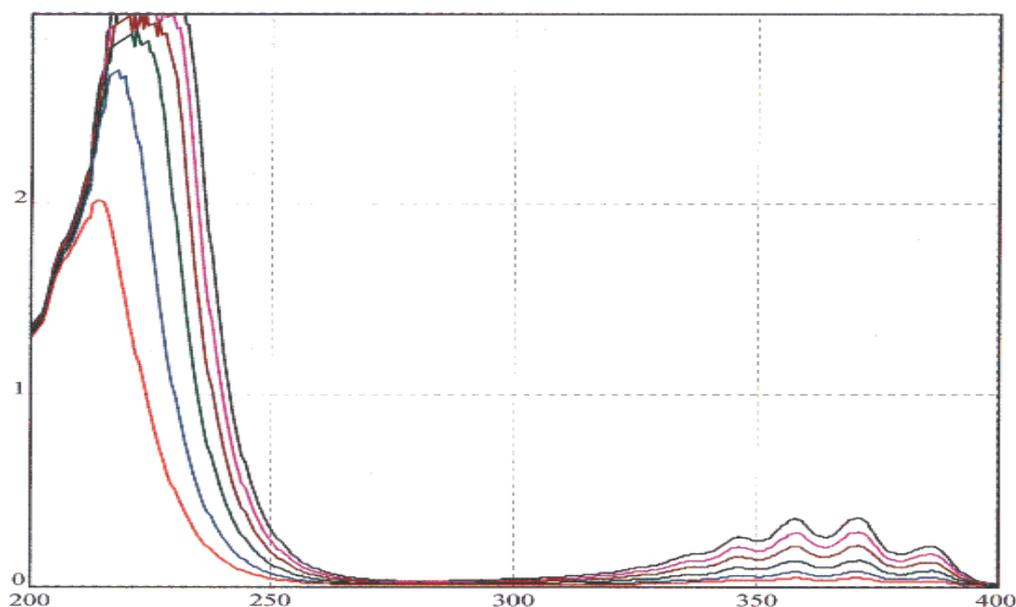


Figure IV.4. Spectres d'absorption des étalons de nitrites en fonction des concentrations à pH acide

L'étude des spectres de la figure IV.4 indique la présence de deux bandes d'absorption distinctes, la première très importante est située entre 200 et 220 nm et la seconde entre 340 et

400 nm. Cette dernière est composée de plusieurs pics (figure IV.5 zoomée permet de mieux les distinguer).

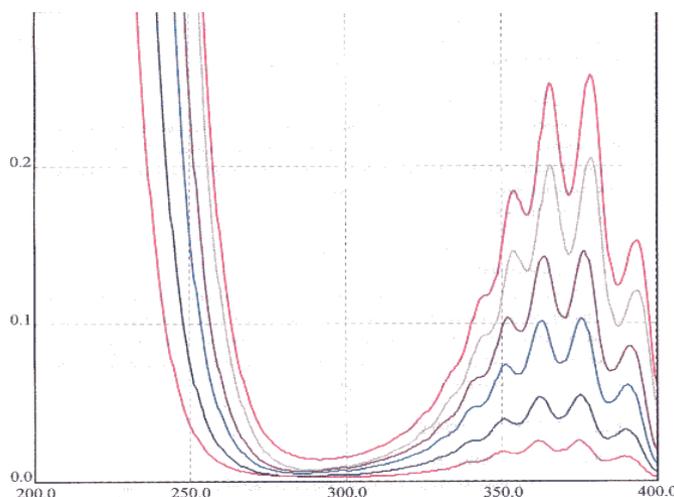


Figure IV.5. Spectres d'absorption des étalons de nitrites à pH acide

IV.2.3 .1.b Spectres UV/Visible des solutions étalons en nitrate

Nous avons préparé des solutions étalons de nitrate à des concentrations allant de 365 à 7294 mg.L⁻¹ à partir de nitrate de sodium couvrant la gamme des concentrations des nitrates générés par notre plasma. Nous avons relevé les absorbances au maximum d'absorption situés à 304 nm. Comme nous pouvons le constater sur les spectres de la figure 5. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Absorbance à 304 nm en fonction de la concentration en nitrates

[NaNO ₃] g.L ⁻¹	0	0,5	1	2	4	6	8	10
[NO ₃ ⁻] g.L ⁻¹	0,00	0,365	0,729	1,458	2,917	4,376	5,835	7,294
[NO ₃ ⁻] Mol.L ⁻¹	0,00	0,0059	0,0118	0,0235	0,0471	0,0706	0,0941	0,1176
Abs (304 nm)	0,00	0,042	0,095	0,171	0,339	0,511	0,666	0,848

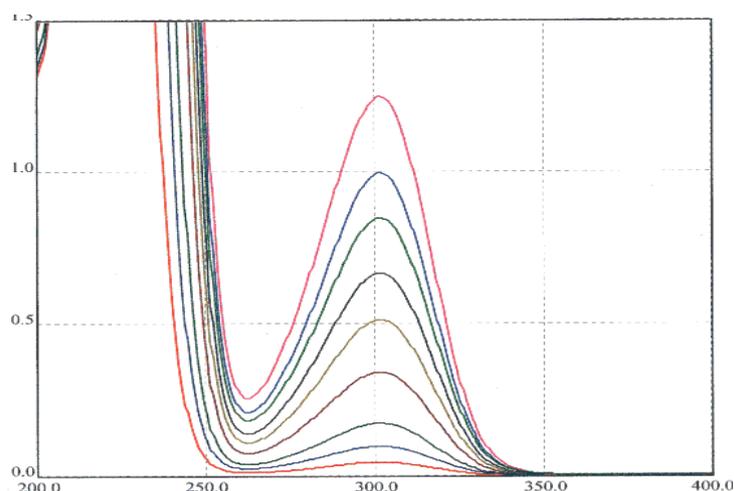


Figure IV.6. Spectres d'absorption des étalons de nitrates en fonction des concentrations

L'étude d'influence de pH a montré aucun effet de ce paramètre sur les absorbances à 304 nm. Le travail effectué sur les solutions étalons de nitrite et nitrate permet de reconnaître l'aspect des bandes d'absorption de ces ions en fonction du pH et de situer leurs longueurs d'ondes respectives. La diffusion des NO^\bullet dans l'eau distillée exposée au plasma d'air humide pourra être plus facilement étudiée par spectrophotométrie. Il est judicieux de se baser sur les bandes d'absorption situées à 360 nm pour les nitrites et à 304 nm pour les nitrates en vue d'une comparaison car les bandes intenses à faible longueur d'onde sont communes aux deux ions [2].

IV.2.3.2 Analyse spectrophotométrique UV/Visible des nitrites.

Nous avons suivi l'évolution des ions nitrites dans une solution d'eau distillée traitée par plasma d'air humide à différents temps. Les résultats du suivi spectrophotométrique sont regroupés dans la figure IV.7

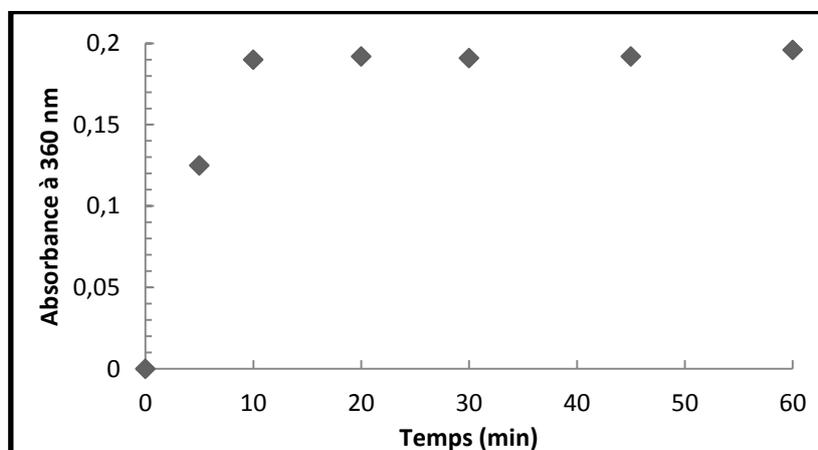


Figure IV.7. Absorbance des nitrites à 360 nm en fonction du temps de traitement

L'absorbance des nitrites augmente durant les premières minutes du traitement et atteint un maximum au voisinage de 0,2 après 10 minutes de traitement, au-delà de ce temps, un palier est atteint.

IV.2.3.2 Analyse colorimétrique

Le dosage des nitrites par colorimétrie suivant la méthode de Zambelli nous a permis d'évaluer la concentration des nitrites générés durant le traitement plasmagène, les résultats du dosage sont regroupés dans la figure IV.8.

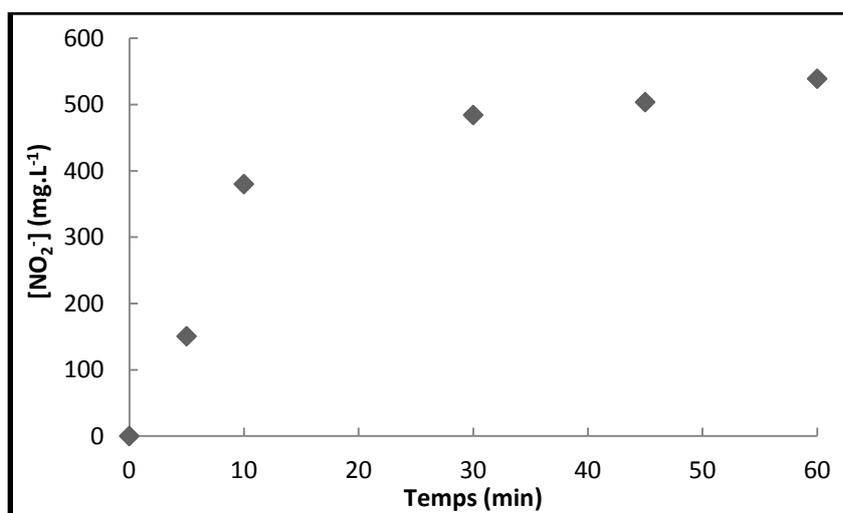


Figure IV.8 Évolution des $[\text{NO}_2^-]$ en fonction du temps de traitement

D'après le dosage colorimétrique, on note une augmentation exponentielle de la concentration des nitrites durant les premiers temps de traitement, cette augmentation ralentit jusqu'à atteindre 540 mg.L^{-1} à la fin du traitement. Cette évolution est similaire à celle trouvée par l'analyse spectrophotométrique UV/Visible.

IV.2.4 Evolution des nitrates dans l'eau distillée

IV.2.4.1 Analyse spectrophotométrique UV/Visible des nitrates

Nous avons relevé les valeurs de l'absorbance à 304 nm au cours du traitement plasmagène [11], ce qui nous a permis de suivre l'évolution des ions nitrates (figure IV.9).

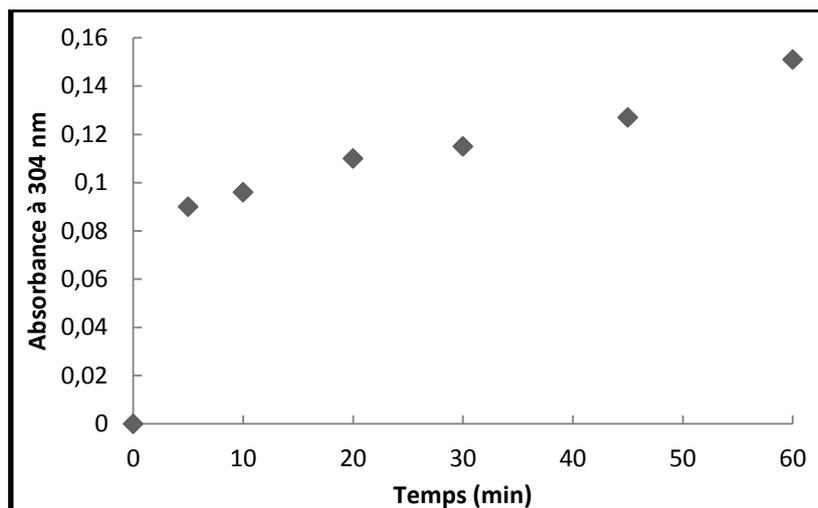


Figure IV.9. Absorbance des nitrites à 304 nm en fonction du temps de traitement

L'absorbance des nitrates augmente au fur et à mesure du temps de traitement suite à l'oxydation des ions nitrites générés par le Glidarc en nitrates

IV.2.4.2 Analyse colorimétrique

En parallèle, un dosage des nitrates par colorimétrie à 415 nm des échantillons précédents est établi afin de déterminer la concentration en nitrate, les résultats du dosage sont montrés dans la figure IV.10

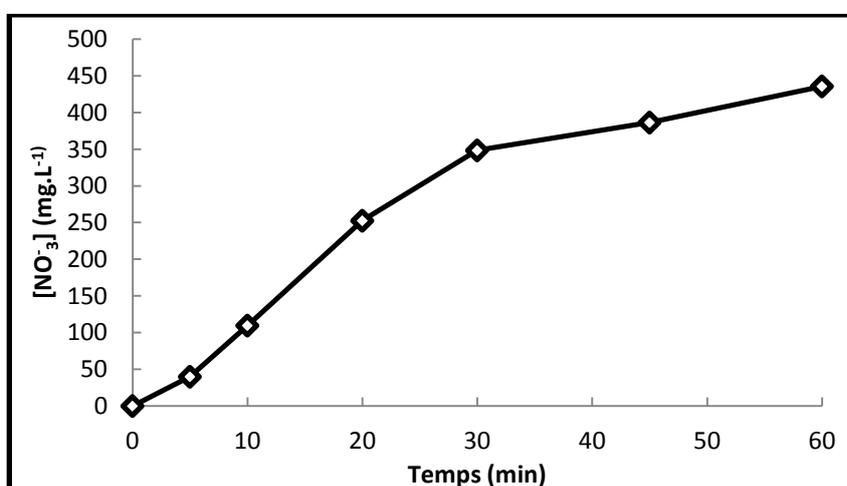


Figure IV.10. Evolution de concentration des nitrates en fonction du temps de traitement

Le dosage colorimétrique a confirmé les résultats obtenus par le suivi spectrophotométrique. Les concentrations élevées des nitrates sont dues à une forte cinétique d'oxydation des nitrites en nitrates favorisée par l'acidité du milieu.

IV.2.5 Traitement plasmagène des colorants organiques

L'utilisation des colorants dans l'industrie textile est à la base d'un rejet fortement coloré, toxique pour la plupart des organismes vivants et résistant aux méthodes classiques des traitements physique, chimique et biologique. En 2009, la production mondiale des colorants est estimée à plus de 13,4 milliards de dollars/an équivalent à de $1,4 \cdot 10^{+6}$ tonnes/ an, dont 15% sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [12].

Nous avons jugé utile de vérifier la propriété oxydante du Glidarc en l'appliquant dans le traitement de trois types de solutions de colorants : le rouge d'alizarine S (ARS), l'orange G (OG) et un mélange de 40% ARS et 60% d'OG.

IV.2.5.1 Traitement plasma Glidarc du Rouge d'alizarine S

L'objectif du traitement plasmagène de l'ARS est d'essayer de dégrader des rejets industriels qui contiennent la molécule du rouge d'alizarine ou autres molécules similaires. Pour cela, nous avons traité une solution de l'ARS à une concentration de $335 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

IV.2.5.1.a Etude spectrophotométrique UV/Visible de la décoloration :

Une solution du rouge d'alizarine à $333 \mu\text{M}$ est soumise au traitement plasmagène d'air humide, des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps allant jusqu'à 60 minutes. Chaque échantillon traité subit un balayage spectrophotométrique UV/Visible, dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 700 nm. Le groupement chromophore est caractérisé par une large bande d'absorption qui s'étale entre 350 et 500 nm avec un maximum à 430 nm à un pH acide de 2.

Les spectres UV/Visible obtenus en fonction du temps de traitement sont présentés dans la figure IV.11.

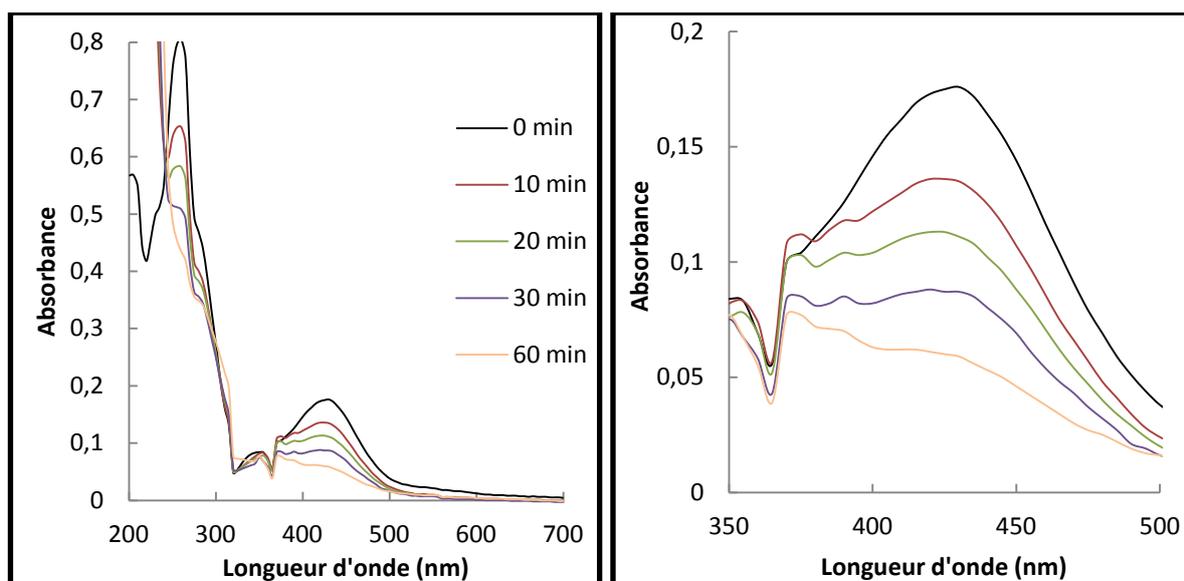


Figure.IV.11. Spectre UV/visible du traitement plasmagène du rouge d'alizarine

Le spectre du rouge d'alizarine S présente des bandes caractéristiques situées respectivement à 260, et 345 nm et une importante bande dans le visible située à 430 nm caractérisant la fonction anthraquinone du colorant. Lors du traitement, ces bandes tendent à diminuer en fonction du temps de traitement au profit d'autres bandes qui apparaissent entre 200 et 240 nm. Quand le groupe chromophore est détruit, l'absorbance du rouge d'alizarine à 430 nm diminue. Au cours du traitement, les composés aromatiques substitués apparaissent ainsi que des acides carboxyliques, augmentent en quantité et donnent de nouvelles bandes d'absorption significatives vers les faibles longueurs d'onde de l'UV [13].

IV.2.5.1.b Effet du pH

Nous avons confirmé que le traitement plasmagène génère des entités acidifiantes, et sachant que certains colorants se décolorent par une exclusion d'un ou plusieurs groupements de leur système conjugué sous l'effet de l'acidité, nous nous sommes intéressés à l'effet de l'acidité sur notre colorant. Nous avons ajusté le pH de la solution du rouge d'alizarine à des valeurs comprises entre 1 et 6, et mesuré l'absorbance à 430 nm. Cette expérience témoin qui s'effectue hors traitement plasmagène a pour but de montrer l'effet du pH sur la décoloration car certains colorants changent de coloration, se décolorent ou changent de longueur d'onde suivant le pH (exemple : les indicateurs colorés). Les résultats sont représentés dans la figure IV.12

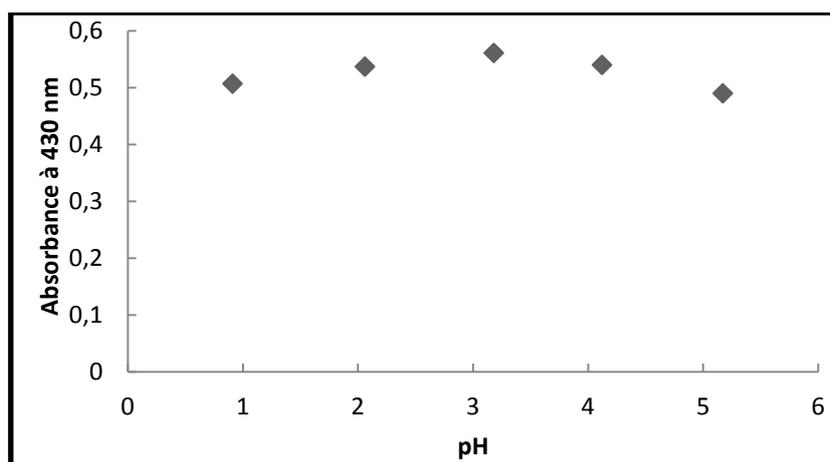


Figure IV.12. Effet du pH sur la décoloration du rouge d'alizarine S

La figure IV.12 montre clairement que le changement de pH n'affecte pas l'absorbance du rouge de l'alizarine S dans les conditions de notre traitement. Donc toute diminution de la bande d'absorbance à 430 nm lors du traitement plasmagène serait attribuée aux espèces oxydantes; générées par le plasma et non pas l'effet de l'acidité.

IV.2.5.1.c. Suivi de la décoloration de l'ARS

Le taux de décoloration est calculé en fonction des absorbances comme suit :

$$R(\%) = \frac{ABS_0 - ABS_t}{ABS_0} \quad \text{Eq.IV.6, avec } ABS_0 \text{ et } ABS_t \text{ sont les absorbances initiale et a un}$$

instant t du traitement respectivement

Les valeurs correspondantes sont recensées dans le graphe IV.13

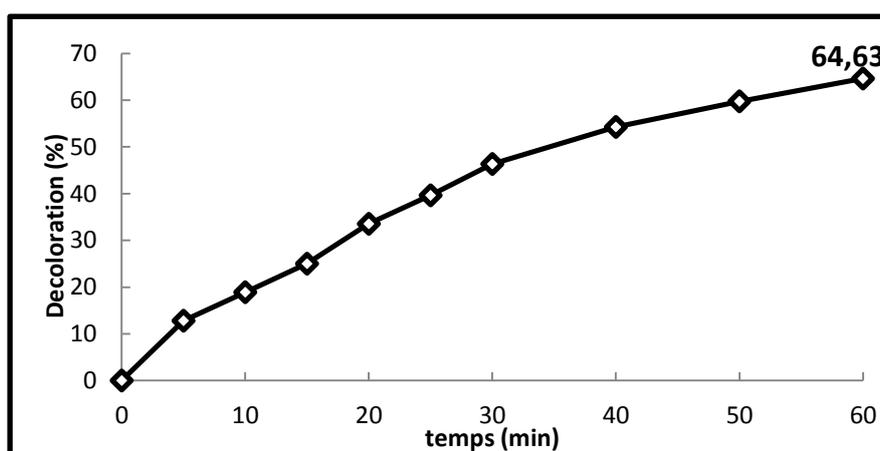


Figure IV.13. Évolution du taux de décoloration de l'ARS en fonction du temps de traitement

La figure IV.13 montre un important taux de décoloration de l'ARS, le traitement plasmagène provoque la diminution de l'absorbance à la longueur caractéristique 430 nm, donc une destruction du groupe chromophore de l'ARS, la décoloration atteint un taux de 64,6 % après 60 minutes de traitement.

IV.2.5.1.d. Cinétique de la décoloration

Nous avons déterminé la cinétique de décoloration à partir des valeurs des absorbances trouvées à 430 nm. La détermination de la constante de vitesse 'k' permet de donner un ordre de grandeur de la vitesse en se basant sur l'équation cinétique Eq.IV.9, obtenue de l'intégration de l'équation Eq.IV.8. On peut montrer expérimentalement que la vitesse d'une réaction bilan s'écrit comme suit :



$$-\frac{d[\text{colorant}]}{dt} = k[\text{colorant}]^n \quad \text{Eq.IV.8}$$

n : ordre global de la réaction

k : constante cinétique de la réaction ;

t : temps de traitement ;

[Colorant] : concentration du colorant à l'instant t.

Une réaction chimique est d'ordre 1 si l'on peut écrire sa vitesse sous la forme suivante :

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad \text{Eq.IV.9}$$

Après une intégration limitée de l'équation Eq.IV.9 avec les bornes (t = 0, C = C₀) et en conservant un volume constant, on obtient :

$$\ln \frac{C_0}{C} = k t \quad \text{Eq.IV.10}$$

D'après la loi de Beer Lambert $C = ABS * \varepsilon * l$ Eq.IV.11

Alors tracer $\ln \frac{C_0}{C}$ revient à tracer $\ln \frac{ABS_0}{ABS}$

En traçant la courbe $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps de traitement, on obtient une courbe dont la pente représente la constante de vitesse de la réaction.

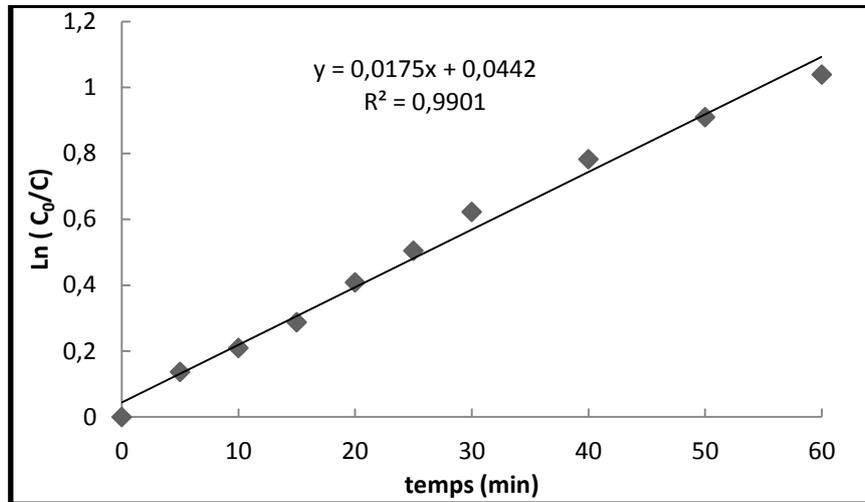


Figure IV.14. Cinétique de la décoloration du rouge d'alizarine en fonction du temps de traitement

La cinétique de décoloration de l'ARS représentée par la figure IV.13 révèle que la réaction de décoloration est d'ordre 1 avec une constante de vitesse égale à $0,0186 \text{ min}^{-1}$.

IV.2.5.1.e. Suivi de la dégradation de l'ARS par la DCO

La décoloration est un paramètre indiquant la dégradation du colorant mais en aucun cas sa minéralisation. Pour suivre la dégradation complète du colorant, nous avons mesuré la demande chimique en oxygène en fonction de la durée de traitement des échantillons précédents.

Le calcul de la DCO théorique est basé sur la réaction d'oxydation globale du rouge d'alizarine S qui s'écrit comme suit :



La DCO_{th} théorique peut se calculer suivant la formule suivante :

$$DCO_{th} = 32000 \cdot \alpha \cdot C_{ARS}$$

C_{ARS} : concentration initial du rouge d'alizarine

α : coefficient stœchiométrique de O_2

Pour notre cas, avec une concentration de $335 \mu\text{M}$, on a une DCO_{th} égale à $150 \text{ mg}_{O_2} \cdot \text{L}^{-1}$ qui se rapproche de celle obtenue expérimentalement ($148,8 \text{ mg}_{O_2} \cdot \text{L}^{-1}$)

Les résultats de la dégradation sont présentés dans la figure IV.15

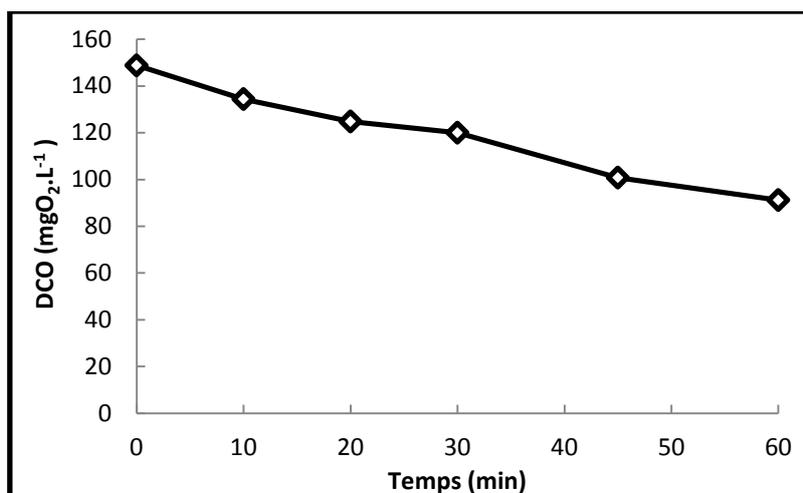
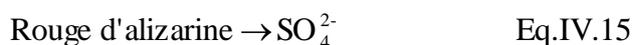
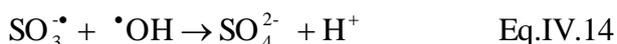
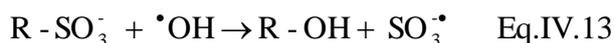


Figure IV.15. Evolution de la DCO du rouge d'alizarine en fonction du temps de traitement

On constate un taux d'abattement de la DCO de l'ordre de 38,7 % à la fin du traitement, la solution est non seulement décolorée mais également dégradée vu la formation des ions de sulfates pendant le traitement.

IV.2.5.1.f. Evolution des ions sulfates

Le soufre est présent initialement dans la structure du colorant sous forme de groupement sulfonâtes, les ions sulfates sont formés suite à l'attaque des radicaux $\bullet\text{OH}$ comme indique les réactions Eq.13 et 14 [14] :



Théoriquement une minéralisation complète des groupements sulfonâtes est équivalente à 32,65 mg.L⁻¹. Cette valeur est calculée grâce à la stœchiométrie de la réaction. Les concentrations en sulfates obtenues sont regroupées dans la figure IV.16

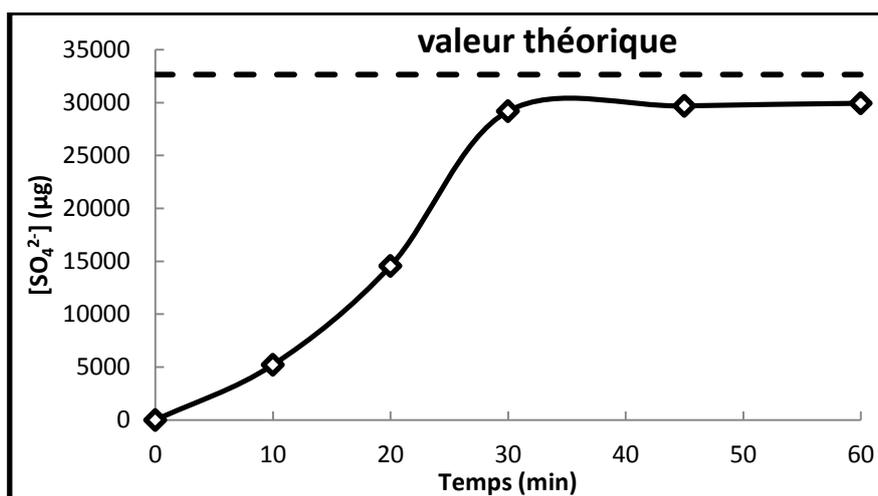


Figure IV.16. Evolution des ions sulfates lors de la dégradation plasmagène du rouge d'alizarine

L'apparition des ions sulfates se fait progressivement jusqu'au 30 minutes ou un palier est atteint avec un taux de libération avoisinant les 94% par rapport à la valeur théoriquement attendue, cela implique une rupture de la liaison entre le groupement sulfonâtes et le cycle benzénique du colorant suite à l'attaque des espèces oxydantes.

IV.2.5.1.g. Cinétique de dégradation

La cinétique de dégradation a été obtenue à partir des valeurs de la DCO en calculant $\ln(\text{DCO}_0/\text{DCO})$ en fonction de temps t . La figure IV.17, montre que la réaction est du pseudo premier ordre avec une constante de vitesse de $0,008 \text{ min}^{-1}$.

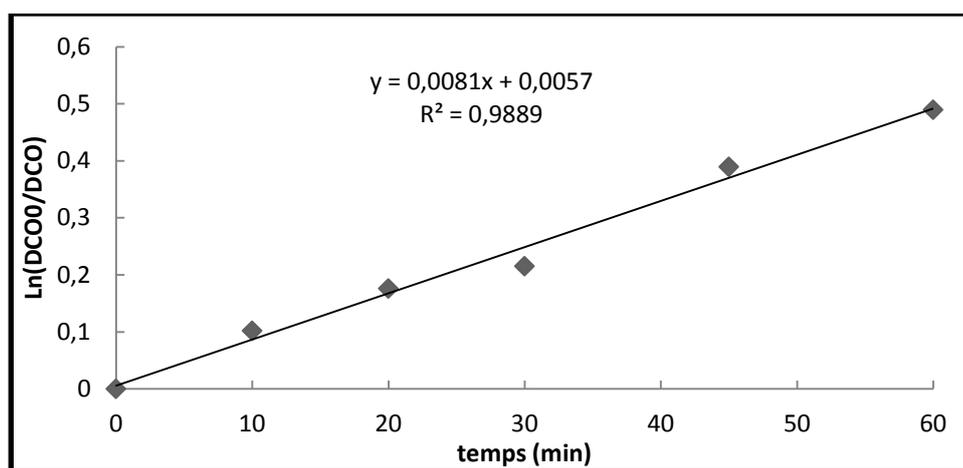


Figure IV.17. Cinétique de dégradation du rouge d'alizarine en fonction du temps de traitement

IV.2.5.2 Traitement plasma Glidarc de l'orange G « OG »

Introduction

L'objectif du traitement de l'OG est de vérifier l'efficacité et le comportement du traitement plasmagène vis à vis des colorants azoïques. Une solution d'orange G de $223 \mu\text{mol.L}^{-1}$ a été soumise au traitement selon le même protocole expérimental que celui de l'ARS.

IV.2.5.2 .a Etude spectrophotométrique UV/Visible de l'OG

Une solution d'orange G est soumise au plasma d'air humide, des échantillons sont analysés à des intervalles de temps allant jusqu'à 60 minutes. Une analyse par spectrophotométrie des échantillons est effectuée par un balayage entre 200 et 700 nm (figure IV.19),

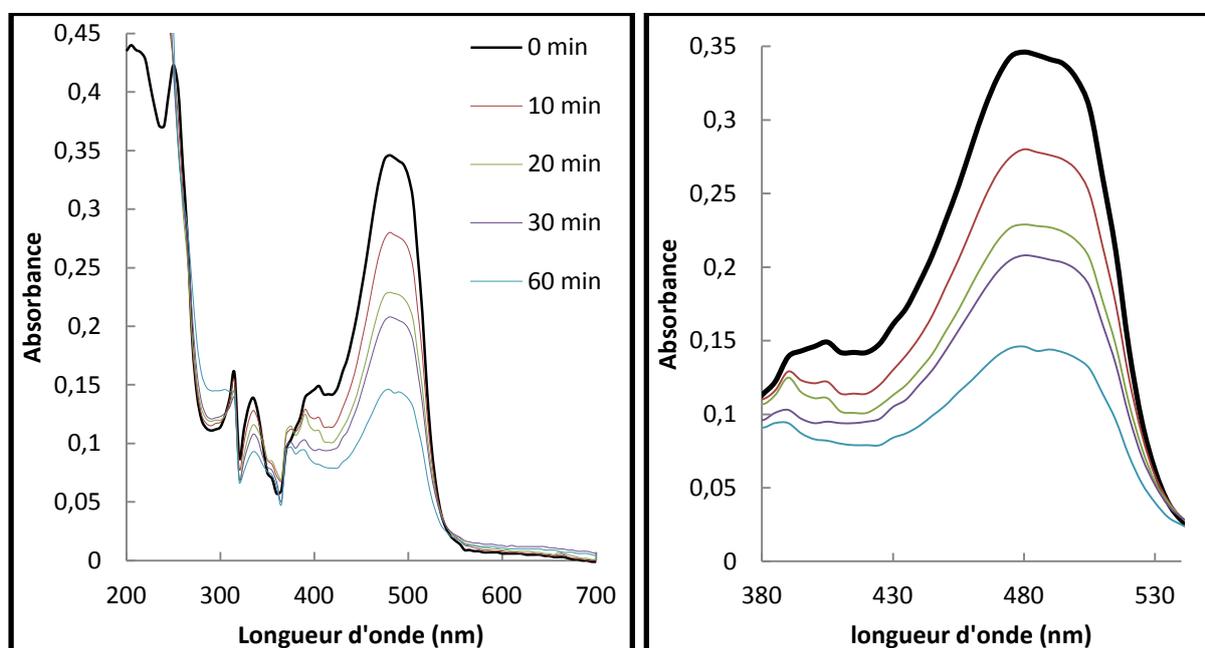


Figure IV.19. Spectre UV/visible du traitement plasmagène de l'orange G

L'orange G possède une bande d'absorption à 260 nm appartenant au cycle du benzène, une bande significative située à 330 nm caractérisant le cycle naphthalène et une très importante bande à 480 nm relative à la liaison azoïque. Après le traitement plasmagène, des bandes apparaissent à faibles longueurs d'onde entre 200 nm et 240 nm, due à la formation de benzène multi-substitués [13], tel que l'acide benzènedicarboxylique issu de la dégradation du cycle naphthalénique [16]. La disparition de la bande à 330 nm, indique non seulement la destruction du système conjugué dont fait partie $-\text{N}=\text{N}-$, mais également les cycles de benzène et de naphthalène [17]. La bande d'absorption située à 480 nm diminue progressivement en fonction

du temps de traitement est constituant une preuve de la destruction du groupement chromophore.

IV.2.5.2.b Effet du pH

Nous avons ajusté le pH de la solution de l'orange G à des valeurs comprises entre 1 et 7, et mesuré l'absorbance à sa longueur d'onde caractéristique à 480 nm. Cette expérience témoin est effectuée hors traitement plasma et a pour but de montrer l'effet du pH sur la décoloration dans la gamme du pH de traitement.

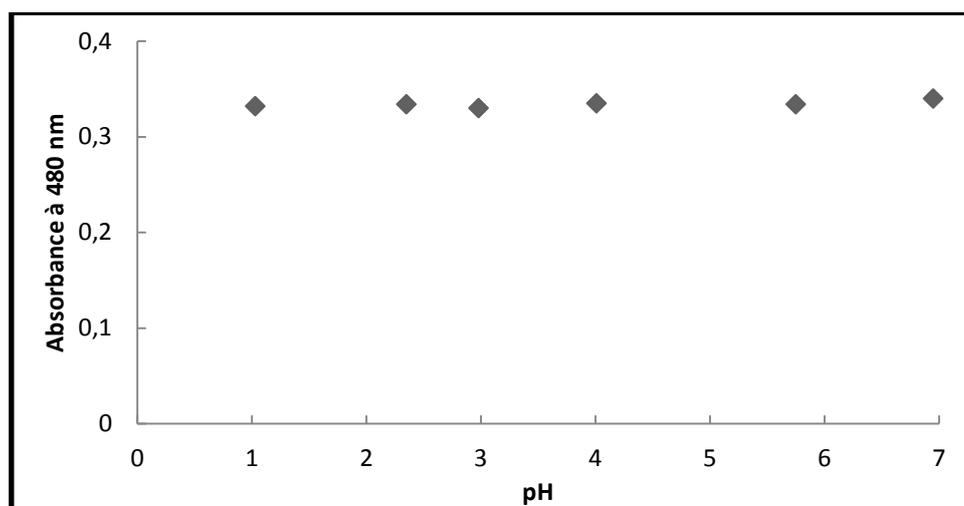


Figure.IV.20. Effet du pH sur la décoloration de l'orange G

La figure IV.20 montre clairement que le changement de pH de 1 à 7 n'affecte pas l'absorbance dans les conditions de notre traitement. Donc toute diminution de l'absorbance à 480 nm lors du traitement plasmagène est due à l'effet oxydant du plasma non pas à la variation du pH.

IV.5.2.2.c Suivi des taux de décoloration de l'orange G

Nous avons relevé également les absorbances à la longueur d'onde caractéristique maximale (480 nm), ce qui nous a permis de calculer le taux de décoloration suivant la relation Eq.IV.6

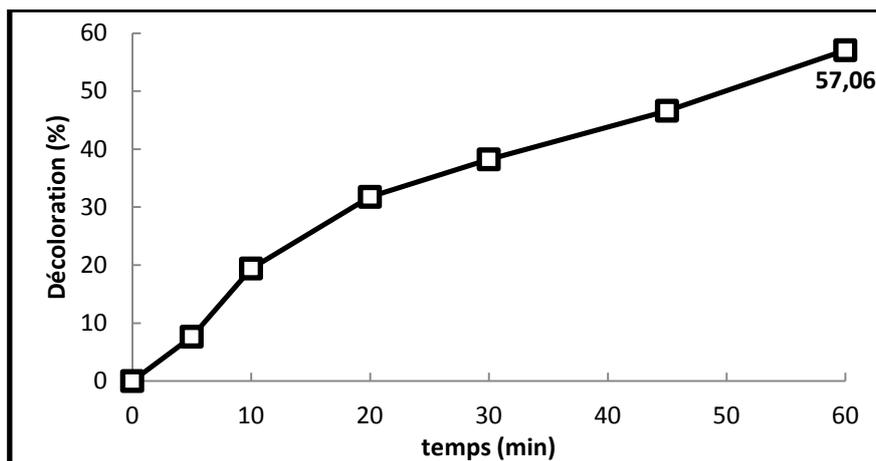


Figure IV.21. Taux de décoloration d'orange G en fonction du temps de traitement

Nous avons obtenu un taux de décoloration de 57,1% après 60 minutes du traitement plasmagène. Cette décoloration est due à la destruction du groupement chromophore suite au traitement plasmagène.

IV.5.2.2.d Cinétique de la décoloration

A partir de la concentration résiduelle déduit des rapports des absorbances, nous avons déterminé la cinétique de décoloration de l'OG traité par plasma.

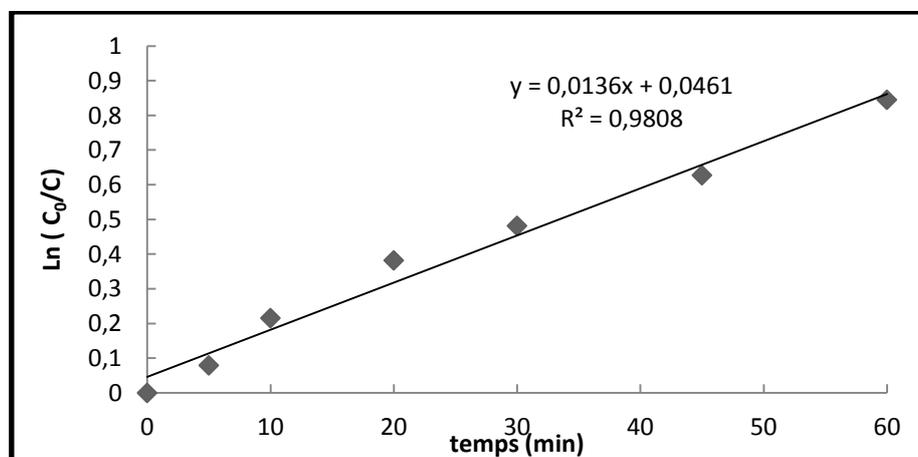
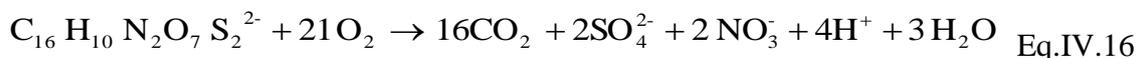


Figure IV.22. Cinétique de décoloration de l'orange G

D'après la figure IV.22, on note que la décoloration suit un ordre apparent de 1 donc une cinétique de pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse de $0,014 \text{ min}^{-1}$.

IV.5.2.2.e Suivi de la dégradation de l'Orangé G

La dégradation est appréciée par la mesure de la demande chimique en oxygène, Théoriquement l'équation globale de l'oxydation de l'OG s'écrit comme suit :



Une concentration initiale de 223 $\mu\text{mol/l}$ de l'orange G est équivalente à une DCO théorique de 150 $\text{mg}_{\text{O}_2}\cdot\text{L}^{-1}$. Suite au traitement plasmagène, nous avons obtenu les DCO suivantes à différents temps de traitement.

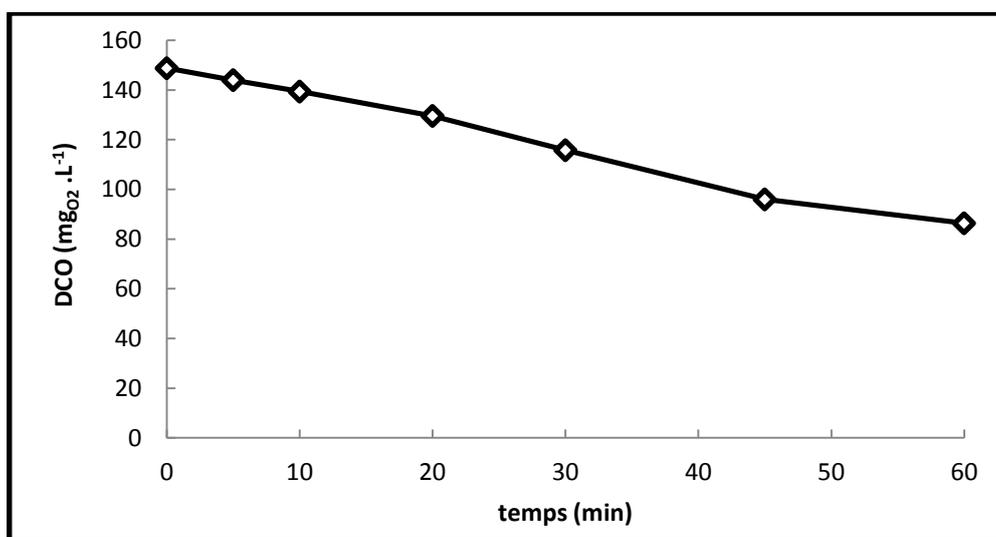


Figure IV.23. Evolution de la DCO de l'orange G lors du traitement plasmagène.

Le traitement par plasma d'air humide de l'OG a révélé un taux abattement de 42 % de la DCO au bout de 60 minutes du traitement.

IV.5.2.2.f. Suivi de la dégradation de l'Orangé G

La cinétique de dégradation a été obtenue à partir des résultats trouvés pour la DCO, elle est et représentée par la figure IV.24.

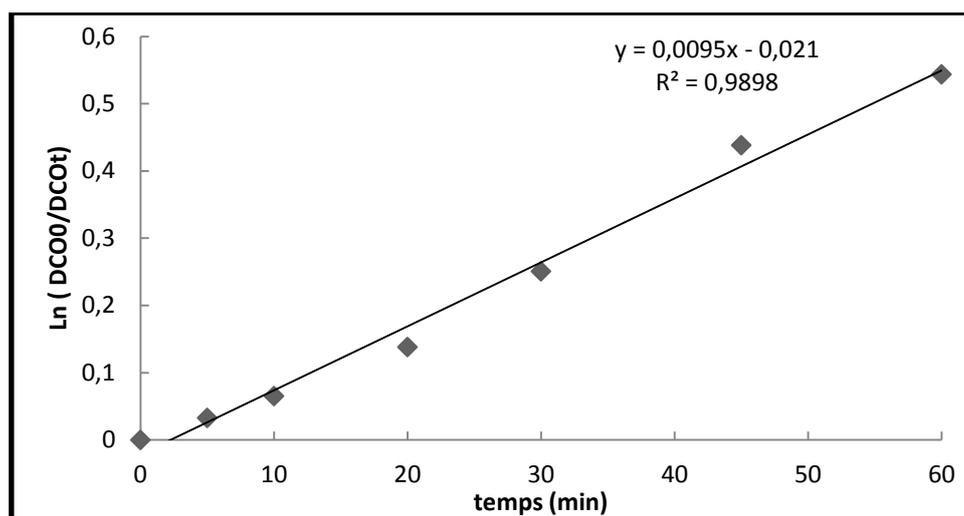


Figure IV.24. Cinétique de dégradation de l'Orange G

Du tracé de la figure IV.24, on peut conclure que l'ordre de la réaction dans le traitement de l'orange G est de pseudo premier avec une constante de vitesse de $0,0095 \text{ min}^{-1}$. Ces résultats sont conformes avec ceux donnés par la bibliographie [13], L'abattement de la DCO est expliqué par une transformation et une destruction des cycles aromatiques en plus de la décoloration. Un dégagement de l'azote peut avoir lieu suite à la rupture de la liaison azoïque, cela est confirmé dans les travaux de J.BENDARA1 et al [16-17].

IV.5.2.2.g Évolution des ions sulfates

Comme pour le rouge d'alizarine, la dégradation de l'OG implique généralement la formation des ions sulfates à partir de l'oxydation des groupements sulfonates :



Théoriquement une minéralisation complète des sulfonates est équivalente à $43,32 \text{ mg/l}$. L'évolution des sulfates en fonction de temps de traitement a donné les valeurs évoquées dans le graphe de la figure IV.25.

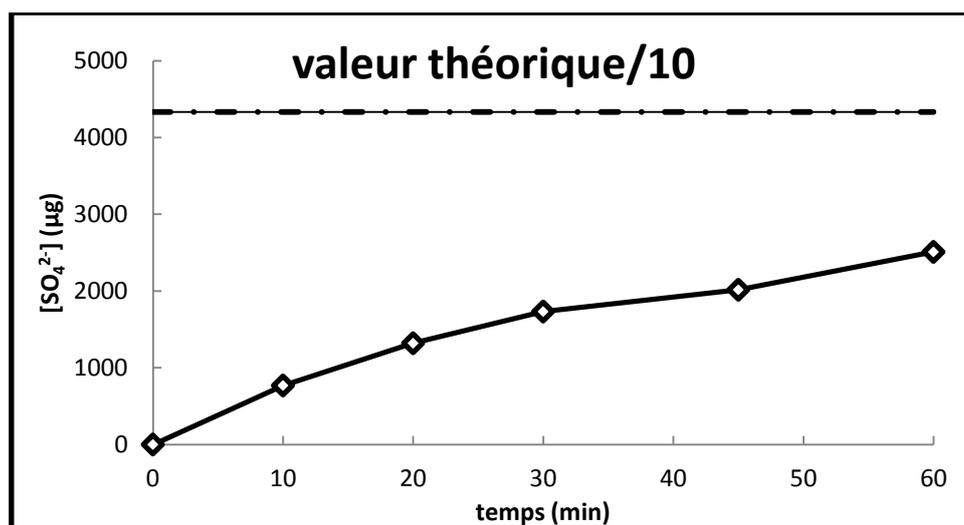


Figure IV.25. Évolution des ions sulfates lors du traitement plasmagène de l'orange G.

Il est noté une libération des sulfates de l'ordre de 6%, cette valeur est très faible comparée à celle trouvée pour le colorant du rouge d'alizarine et la valeur attendue vu les taux de dégradation, cela pourrait s'exprimer du fait que les deux groupements sulfoniques de l'OG sont greffés sur le cycle naphthol qui est moins réactif que le cycle benzénique [14].

IV.5.2.3 Traitement plasmagène d'un mélange de colorants

L'élimination de la couleur à partir des eaux usées provenant des différentes industries est un sujet d'actualité et de discussion dans le monde [18-20], La couleur est utilisée dans l'industrie du textile, plastique, céramique, plastique et cosmétique sans oublier l'agroalimentaire etc. environ 15% des colorants produits sont rejetés avec les eaux usées c'est-à-dire dans l'environnement [21]. Les études de la dégradation des mélanges de colorants sont très rares et limitées [22], pour cela on a jugé utile d'étudier un mélange de colorants avec 40% de proportion d'ARS et 60% d'OG, car les colorants azoïques sont généralement présents dans les rejets textiles avec des taux plus élevés que les autres familles des colorants (plus de 50%) [23]. La solution aqueuse du mélange est préparée à base du rouge d'alizarine (335 $\mu mol/l$) et l'orange G (223 $\mu mol/l$) avec des rapports volumiques de 2:3, puis exposée à la décharge électrique.

IV.5.2.3.a Etude spectrophotométrique UV/Visible

Les spectres UV/Visible obtenus par balayage de longueur d'onde entre 200 et 700 nm des deux colorants séparés sont donnés dans la figure IV.24 tandis que le spectre du mélange est représenté dans la figure IV.26

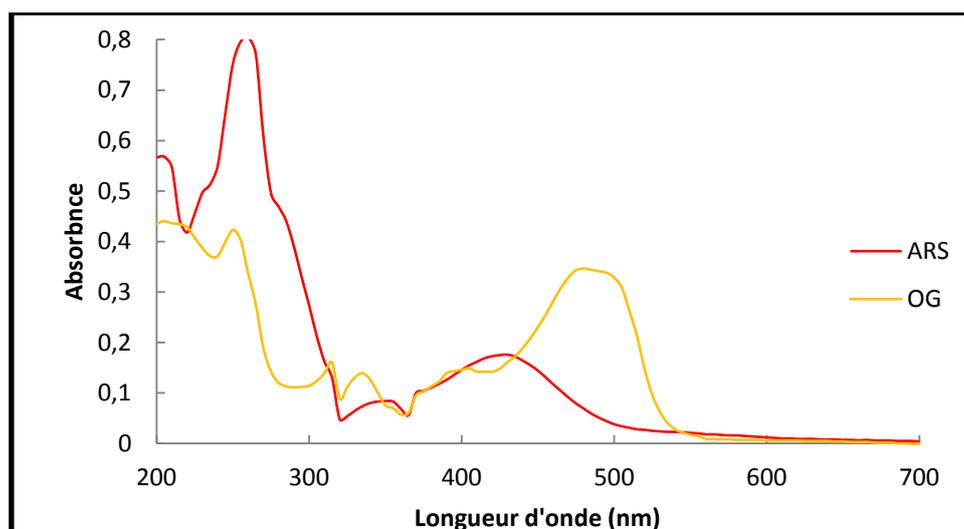


Figure IV.26. Spectre UV/Visible de l'orange G et rouge alizarine séparément

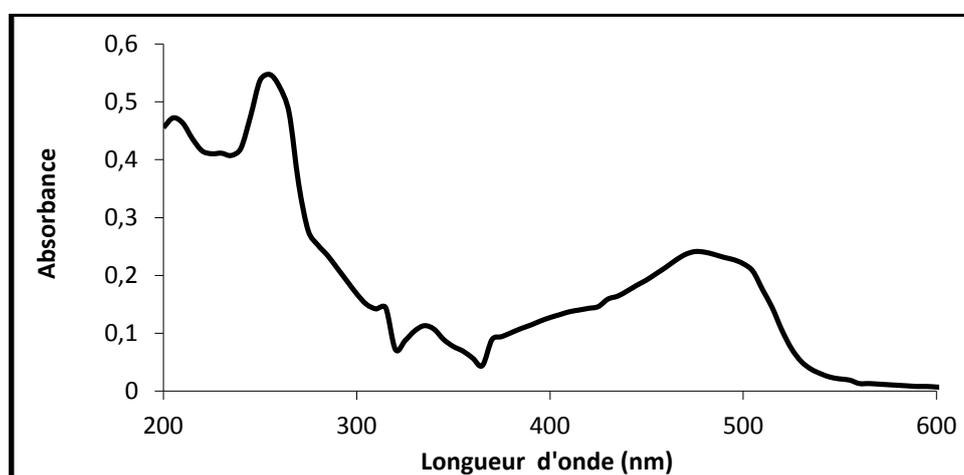


Figure IV.27. Spectre UV/Visible du mélange des colorants

D'après les figure IV.26 et IV.27, on note que le spectre du mélange des colorants prend les bandes caractéristiques de l'ARS et l'OG réunies dans la région UV avec des absorbances inférieures, quant à la partie visible on remarque une large bande issue de l'union des deux bandes caractéristiques des colorants avec un maximum d'absorbance à 480 nm. Les spectres UV-Visible obtenus à différent temps de traitement plasmagène du mélange des colorants sont présentés dans la figure IV. 28

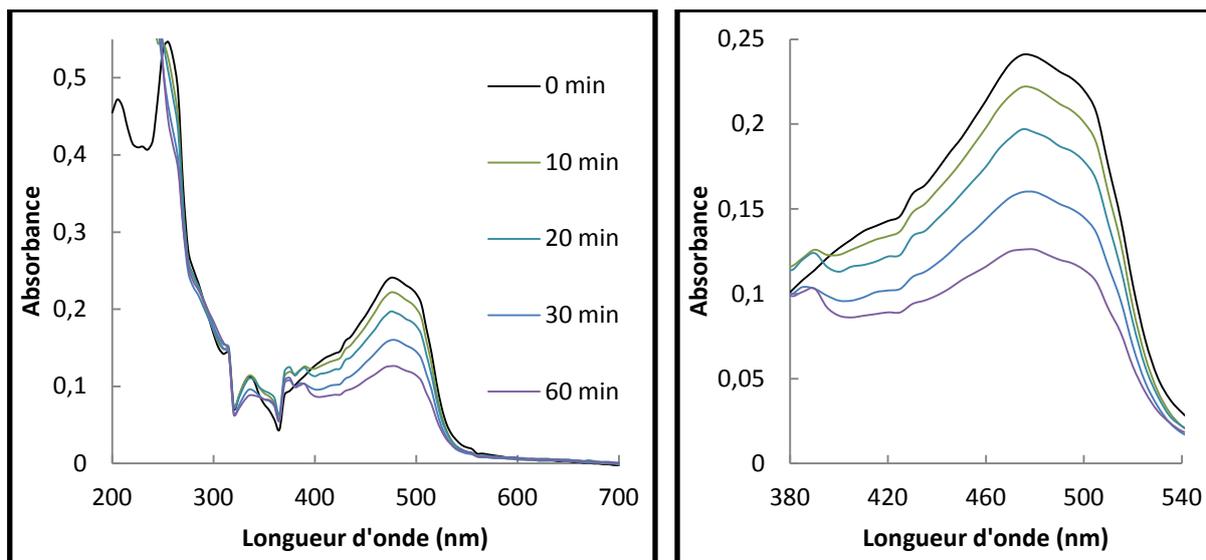


Figure IV.28. Spectre UV/Visible du mélange IV en fonction du temps de traitement

Le traitement plasmagène du mélange a provoqué une diminution graduelle de l'absorbance dans la partie visible du spectre, cela se traduit par une diminution de la couleur; tandis qu'aux faibles longueurs d'onde apparaissent des nouvelles bandes au profit de la disparition des bandes caractéristiques du mélange.

IV.5.2.3.a Etude spectrophotométrique UV/Visible

Le suivi de la diminution des pics à la longueur d'onde caractérisant la bande du visible à 480 nm a permis de calculer les taux de décoloration aux différents temps de traitement.

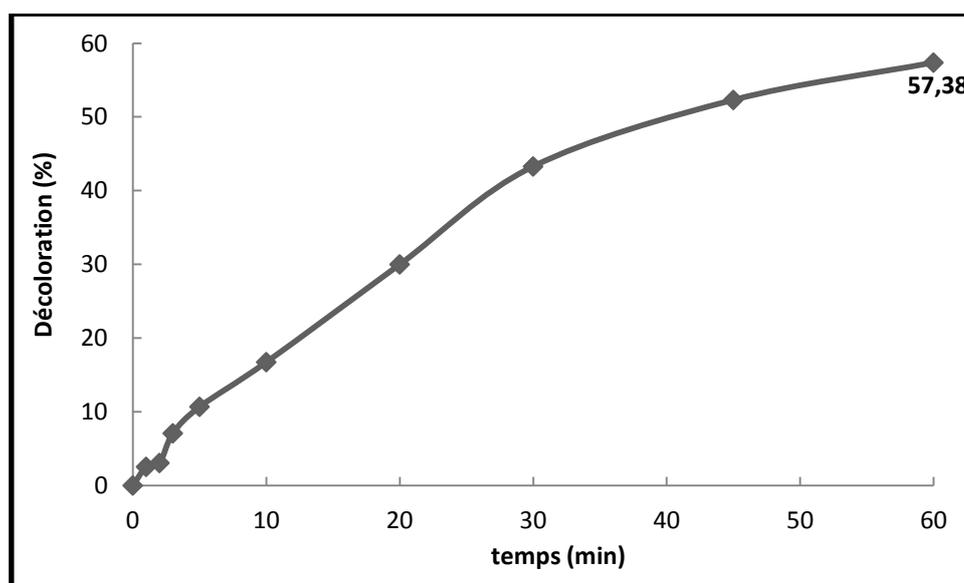


Figure IV.29. Taux de décoloration du mélange en fonction du temps de traitement

Nous avons obtenu suivant la figure IV.29 un taux de décoloration de 58% en 60 minutes de traitement plasmagène, nous avons remarqué que les taux obtenus sont du même ordre pour les deux colorants.

IV.5.2.3.c Cinétique de la décoloration

Afin d'apprécier l'efficacité du traitement et mettre en valeurs les résultats de la décoloration, nous avons déterminé la constante cinétique k . La figure IV.30 exprime la variation des $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps de traitement, la courbe obtenue donne la constante de vitesse de la réaction de décoloration.

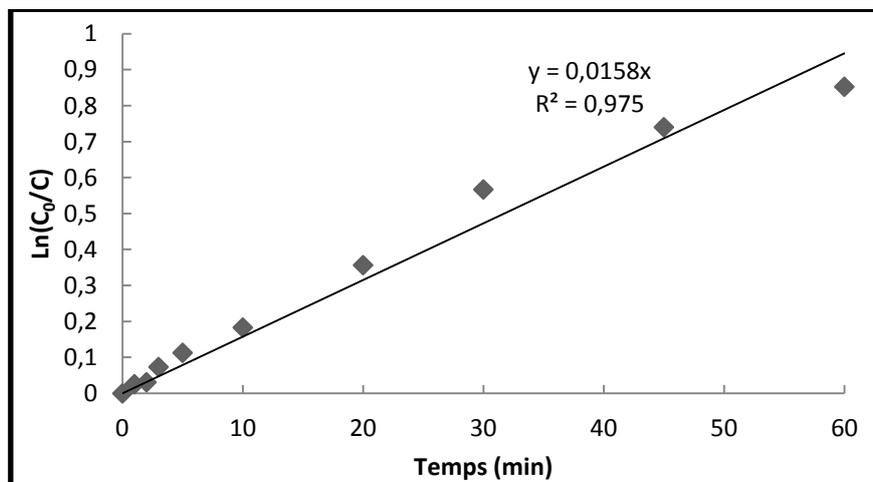


Figure IV.30. Cinétique de décoloration du mélange

La décoloration suit un ordre apparent de 1, la cinétique est de pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse de $0,016 \text{ min}^{-1}$

IV.5.2.3.e Suivi de la dégradation

La dégradation du mélange des colorants est étudiée par la mesure de la DCO, la figure IV.31 montre que le traitement plasmagène a abouti à un abattement progressive de la DCO. Un taux d'abattement de 36% est obtenu après 60 minutes de traitement.

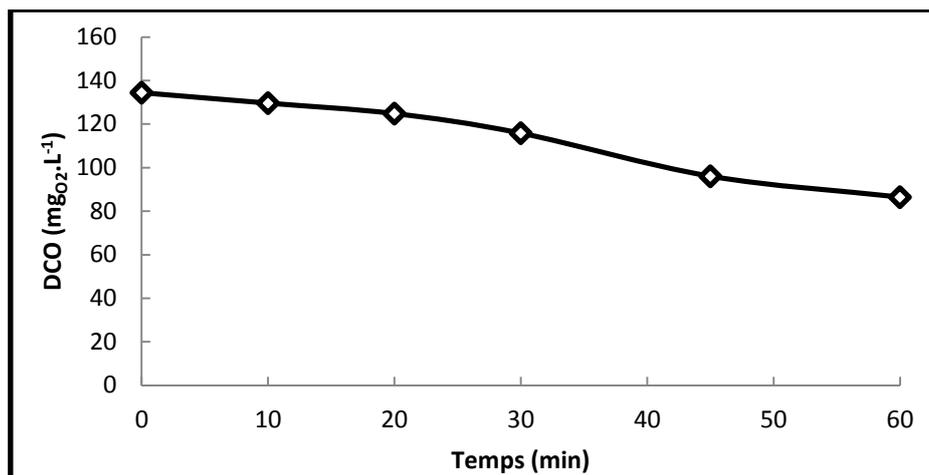


Figure IV.31. Evolution de la DCO en fonction du temps

IV.5.2.3.f cinétique de la dégradation

A partir des DCO mesurées et en se référant à la DCO_0 nous avons tracé le logarithme du rapport en DCO/DCO_0 en fonction de la variation du temps de traitement.

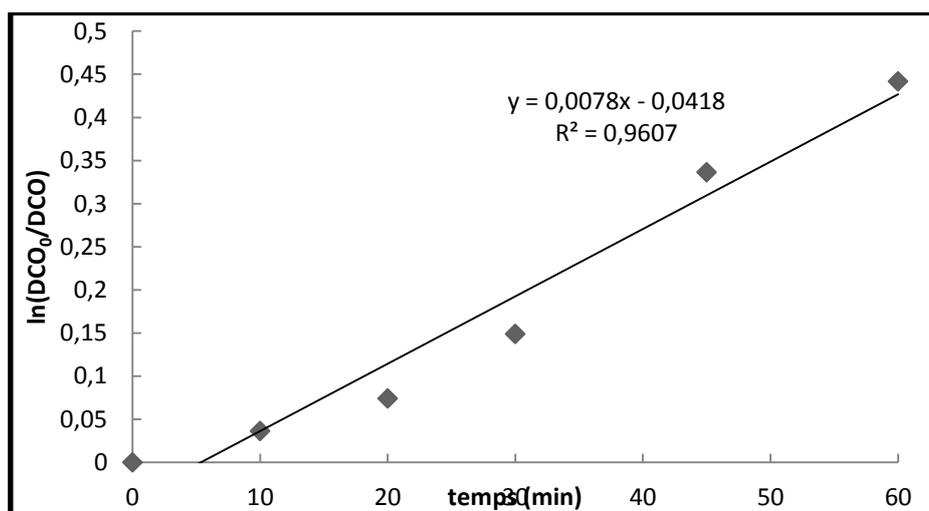


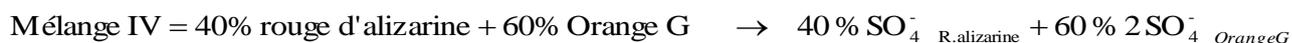
Figure IV.32. Cinétique de dégradation du mélange de colorants

La cinétique de dégradation présentée dans le tracé de $\ln(DCO_0/DCO)$ en fonction du temps de traitement indique que la réaction est de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse de $0,0078 \text{ min}^{-1}$.

IV.5.2.3.g Evolution des sulfates dans le mélange

Les deux colorants contiennent initialement dans leur structure des groupements sulfonates dont l'oxydation, conduit à la formation des ions sulfates, selon les proportions des deux

colorants dans le mélange, la concentration des sulfates attendue est calculée théoriquement comme suit :



Théoriquement, une minéralisation complète des sulfonâtes est équivalente à $39,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Le suivi de l'évolution des sulfates pendant le traitement plasmagène a révélé les résultats présentés dans la figure suivante :

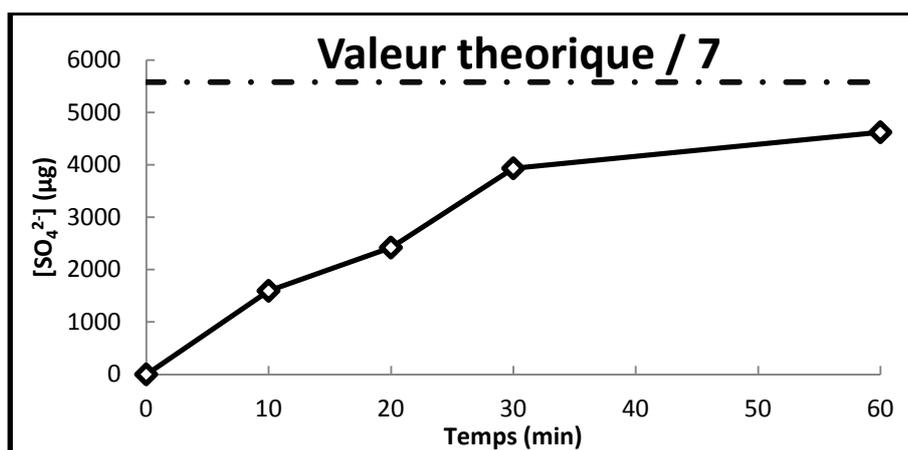


Figure IV.33. Évolution des ions sulfates du mélange.

On constate une libération des sulfates de l'ordre de 12% durant 60 minutes de traitement, cette valeur reste inférieure à celle attendue cela, est peut être du aux effets synergiques des deux colorants.

IV.5.2.4 Effet des chlorures et des sulfates sur la dégradation du mélange des colorants

Les sels ont un usage principal dans certains procédés de coloration ou teinture, dans l'industrie textile, pour une fixation directe des colorants sur les fibres cellulosiques. Les chlorures de sodium et les sulfates de sodium sont utilisés fréquemment comme agents d'épuisement ou de retard [24-26], avec une quantité pouvant atteindre les 60 g.L^{-1} , ce qui augmente la charge de pollution de l'effluent produit. D'autre part, les colorants azoïques commerciaux utilisés dans l'industrie textile sont des mélanges de colorants bruts et des additifs tels que les chlorures de sodium et les sulfates de sodium [27, 28].

La littérature indique qu'il y a très peu d'études sur l'effet des sels inorganiques sur la dégradation des colorants textiles traités par la technologie d'oxydation avancée [29], afin de vérifier l'impact des sels inorganiques sur le traitement plasmagène, on a procédé à une série d'expériences ou nous avons ajouté différentes concentrations de NaCl et de Na₂SO₄ séparément, allant de 1 g.L^{-1} jusqu'à 5 g.L^{-1} au mélange des colorant (40% ARS + 60% OG).

Les résultats trouvés pour la décoloration et la dégradation sont regroupés dans la figure IV.34. et IV.35 respectivement.

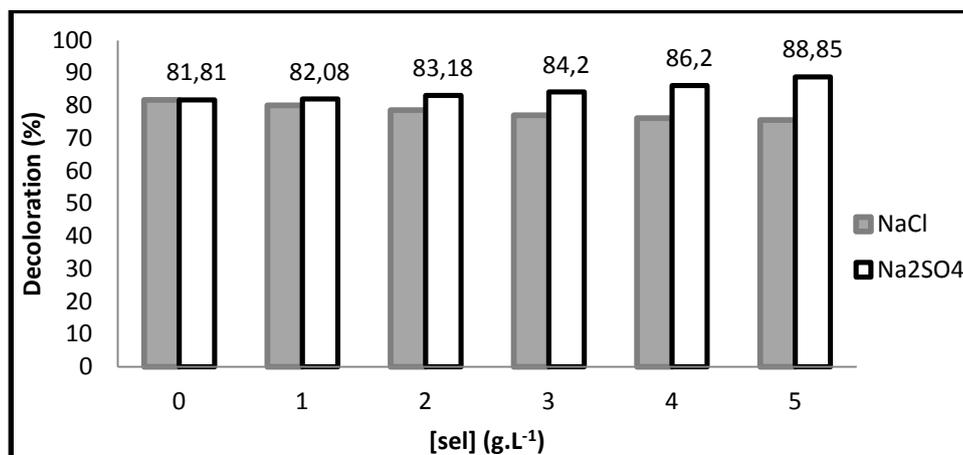


Figure.IV.34. variation de la décoloration du mélange de colorants traité durant 120 minutes en fonction de l'ajout du NaCl et Na₂SO₄

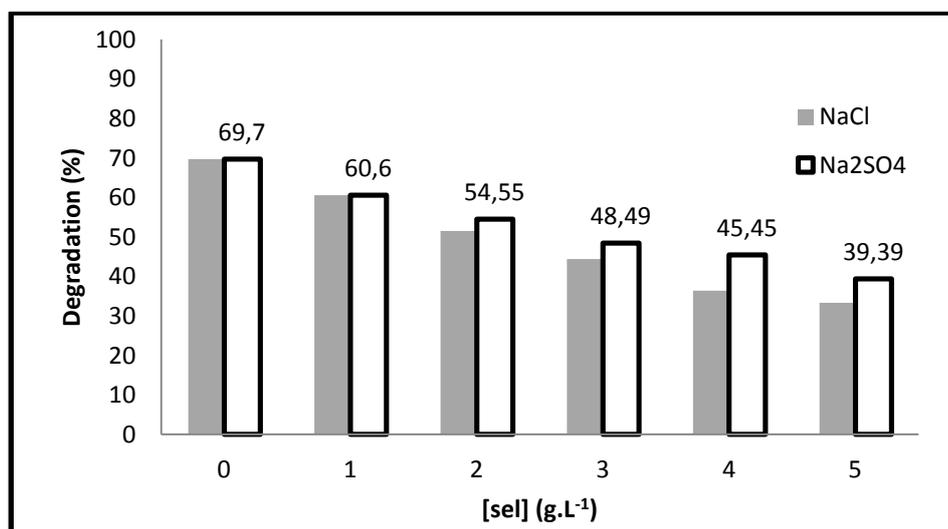


Figure.IV.35. variation de la DCO du mélange de colorants traité durant 120 minutes en fonction de l'ajout du NaCl et Na₂SO₄

Afin d'examiner l'influence des sels combinés sur la décoloration et la dégradation, le même mélange des colorants a été traité en présence d'un mélange de chlorure de sodium et de sulfate de sodium. La concentration globale des sels mélangés en solution a été maintenue constante à 5 g.L⁻¹ tandis que la concentration des chlorure de sodium et des sulfate de sodium en solution varie de 0 à 5 g.L⁻¹, les résultats du pourcentage de la décoloration et la dégradation sont regroupés dans les figures IV.36 et IV.37.

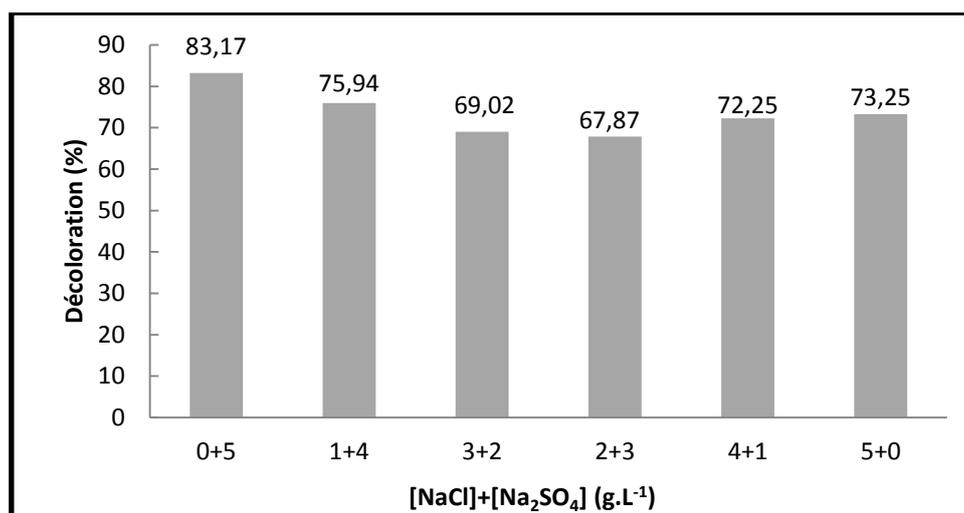


Figure.IV.36. variation de la décoloration du mélange de colorants traité durant 120 minutes en fonction de l'ajout du mélange de NaCl +Na₂SO₄

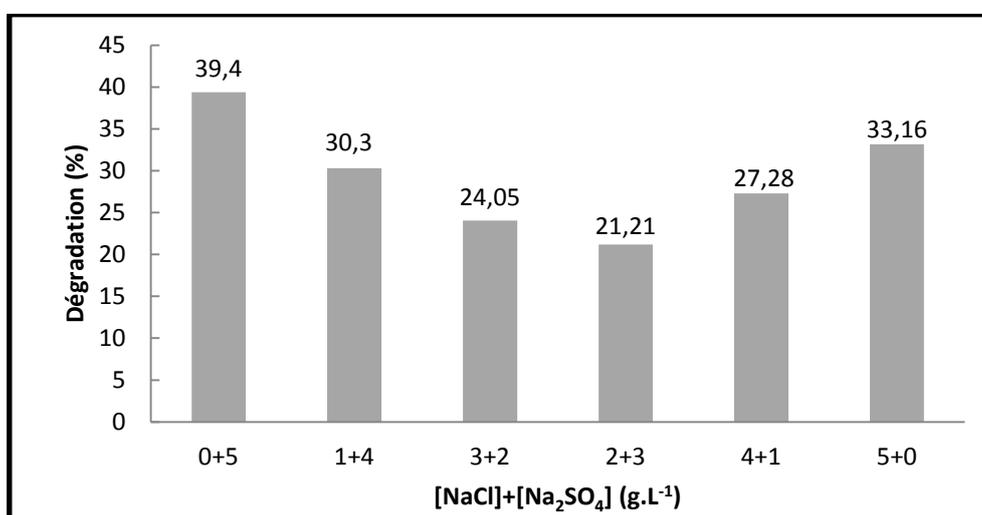
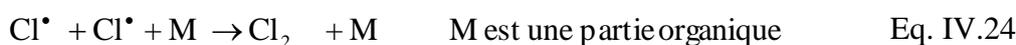
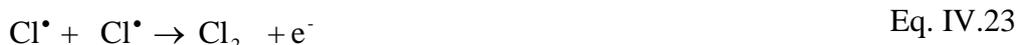
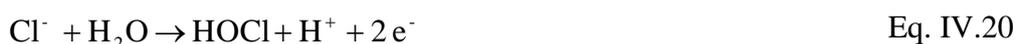


Figure.IV.36. variation de la dégradation du mélange de colorants traité durant 120 minutes en fonction de l'ajout du mélange de NaCl +Na₂SO₄

Durant le traitement plasmagène avec un ajout séparé des sel, nous avons noté une constance ou une légère variation non significative du pourcentage de la décoloration contrairement à des travaux similaires sur des colorants azoïques traités par ozonation [26] photolyse [29] UV-TiO₂ [30], et photocatalyse [31] ou les auteurs ont trouvé une diminution significative avec l'augmentation de la concentration des chlorure et sulfate de sodium à cause de l'effet d'agrégation des colorants ioniques dans l'eau suite à l'effet d'ion commun [27], l'agrégation de diverses classes de colorants est un phénomène très bien connu. Généralement, la dissolution des colorants dans l'eau dépend principalement de leur agrégation et de leur ionisation, l'agrégation augmentée par les sels inorganiques peut limiter de manière significative la solubilisation et l'ionisation des colorants, en particulier les colorants solubles

dans l'eau. Ainsi, les possibilités que les molécules du colorant réagissent avec des radicaux hydroxyles sont réduites [32, 33].

D'autre part, la réaction entre les ions sulfate et le radical hydroxyle peut se produire donnant lieu aux radicaux de sulfate et les ions de peroxydisulfate, qui ont un pouvoir d'oxydation élevé estimé à 2,01V [34]. D'ailleurs, le radical de sulfate a une nature unique d'attaquer les molécules de colorant à différentes positions ayant pour résultat la fragmentation rapide des molécules [27,31]. Dans notre étude, l'effet des chlorures est absent sur la décoloration, cela est du probablement à une concentration élevée des $\cdot\text{OH}$ Produits par le plasma par rapport aux autres procédés. Pour les sulfates, on note une légère amélioration de la décoloration due à la participation probable de peroxydisulfate formé lors du traitement dans les réactions d'oxydation. En comparant les DCO trouvées, nous remarquerons que les taux de dégradation sont affectés par la présence des sels puisqu'ils diminuent nettement les taux de DCO, lorsque leurs concentrations augmentent, rappelons que la demande chimique en oxygène (DCO) est représentative de la majeure partie des composés organiques mais également de sels minéraux oxydables (sulfures, chlorures,...) alors cette diminution peut être due a une interférence des sels sur la mesure de la DCO. On pourrait expliquer ces résultats de décoloration et dégradation par les réactions de compétition qui ont lieu pendant le traitement entre les $\cdot\text{OH}$ et les ions sulfates et chlorures



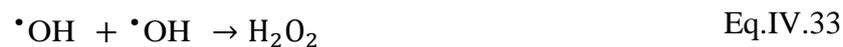
Les résultats trouvés montrent également que la combinaison des chlorures de sodium avec les sulfates de sodium a plus d'influence sur la décoloration et la dégradation du mélange des colorants, particulièrement, lorsque les sels sont proportionnellement mélangés, due a l'augmentation de l'effet d'ion commun [28,31].

IV-3 Plasma d'oxygène

IV-3.a. Introduction

Dans la seconde partie d'étude du traitement plasmagène, nous avons essayé d'améliorer les taux de dégradation et de décoloration des solutions de colorants en substituant le gaz plasmagène air humide par un autre gaz plus réactif « l'oxygène humide ».

Le plasma oxygène produit des espèces oxygénées qui confèrent un pouvoir oxydant au Glidarc. Les réactions majeures mise en jeux sont les suivantes :



Les concentrations en radicaux $H\cdot$ et $\cdot OH$ ont des maximums d'autant plus élevés que l'hygrométrie est importante. Le maximum de concentration des $H\cdot$ est atteint immédiatement puis ces derniers disparaissent très rapidement du fait de leurs réactions avec les espèces oxygénées. Le taux des radicaux hydroxyles subit une augmentation principalement à la réaction de l'eau avec l'oxygène atomique Eq.IV.27, 28, il atteint une valeur plus de 10 fois plus élevée que celle de l'hydrogène atomique [35], ce nombre élevé de réactions de régénération des $\cdot OH$ est également responsable du retard de sa disparition comparée à celle de l'hydrogène atomique. La disparition des $\cdot OH$ est due principalement aux réactions entre deux radicaux Eq.IV.29. Une augmentation de la température retarde davantage la disparition des $\cdot OH$ [35].

Les espèces H_2O_2 et HO_2 sont des produits tertiaires issus des réactions impliquant O , $\cdot OH$ et les molécules initiales d' O_2 et H_2O . La production des radicaux hydroperoxydes est due aux réactions Eq.IV.30 et 31 contribuent à la conversion des $\cdot OH$ en HO_2 , la disparition de ce dernier est beaucoup plus lente que celle des $\cdot OH$. La dimérisation des $\cdot OH$ est la principale voie de synthèse du H_2O_2 . Eq.IV.33 [35].

IV-3.b Suivi du pH

Nous avons suivi le pH d'une eau distillée traitée par plasma d'oxygène dans le réacteur Glidarc. L'évolution du pH en fonction du temps de traitement est présentée dans la figure IV.37.

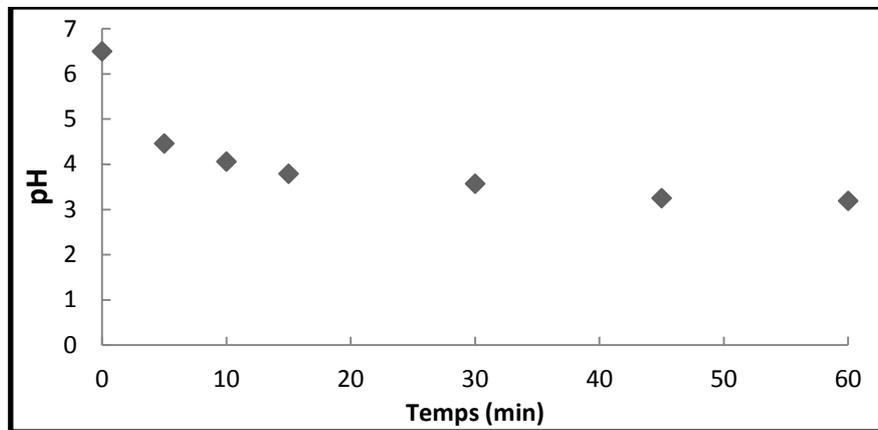
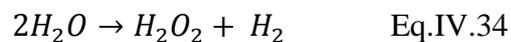


Figure IV .37. Evolution du pH des solutions lors de la dégradation par plasma_{oxygène}

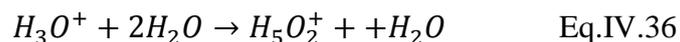
Nous avons noté une diminution du pH en fonction du temps du traitement jusqu'à atteindre un pH compris entre 3. La diminution du pH est due à la formation des ions H_3O^+ , l'eau sous l'effet du plasma et la diffusion des espèces oxydantes subit [36] :

- Une formation du peroxyde d'hydrogène peut avoir lieu



- Une dissociation $2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$ Eq.IV.35

- L'ion oxonium réagit avec la molécule d'eau et forme des ions agrégats (Hydronium)



IV-3.c Traitement des colorants par plasma_{oxygène}

L'application du traitement plasma oxygène aux solutions des colorants déjà traitées par le plasma d'air humide (ARS, OG et le mélange) dans les mêmes conditions opératoires du traitement, a révélé les taux de décoloration et de dégradation suivants :

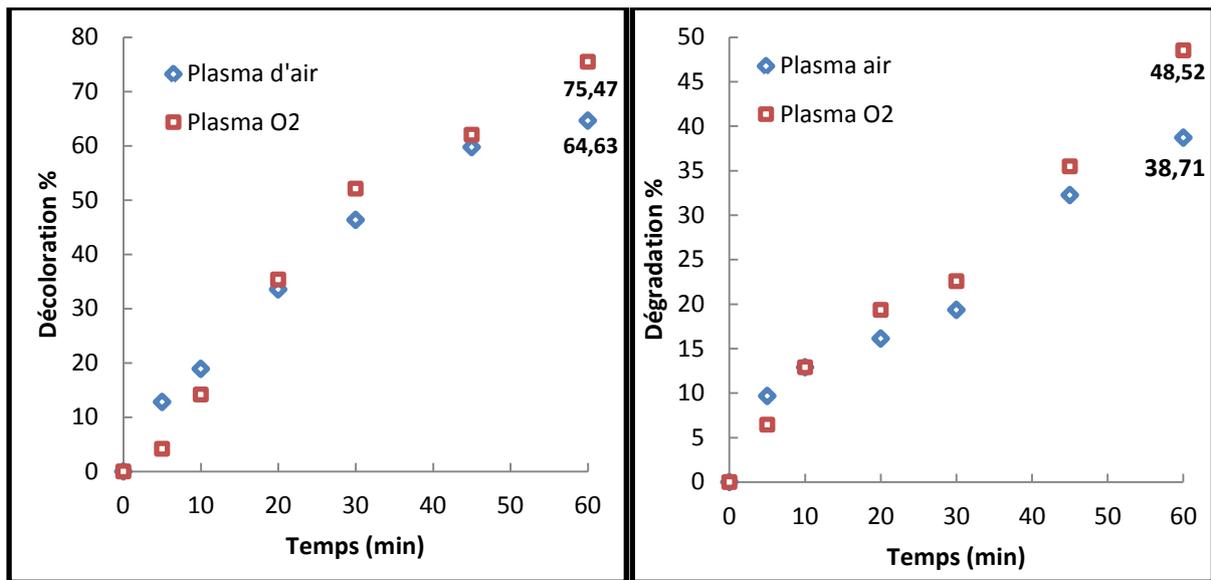


Figure IV.38. Evolution du % décoloration et % dégradation d'ARS traité par plasma_{oxygène} et plasma_{air humide}

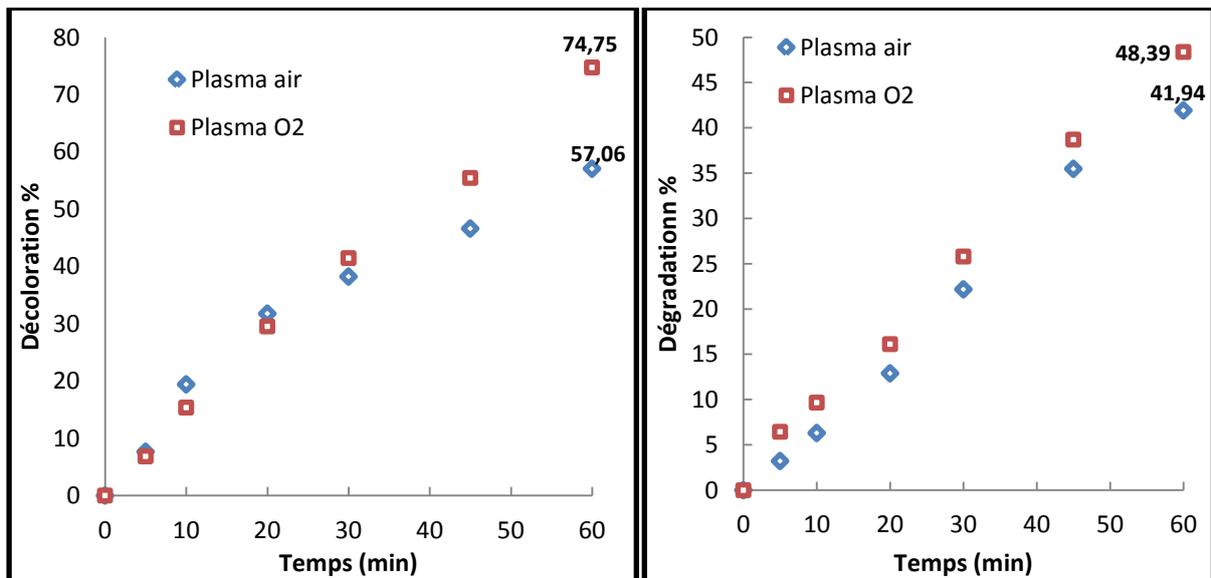


Figure IV.39. Evolution du % décoloration et % dégradation d'OG traité par plasma_{oxygène} et plasma_{air humide}

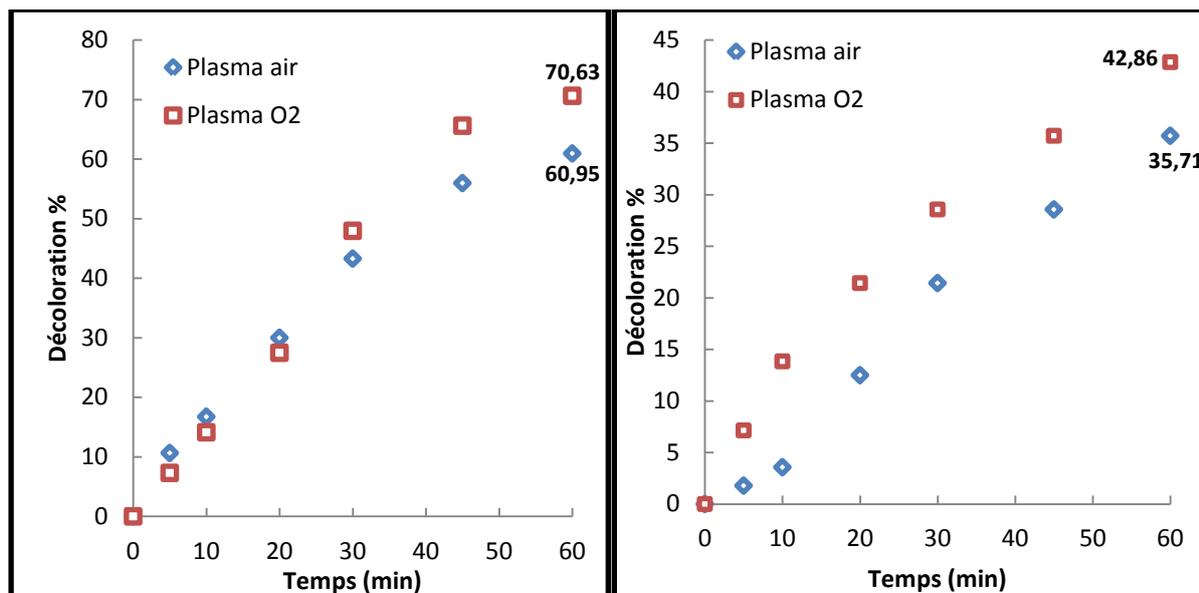


Figure IV.40. Evolution du % décoloration et % dégradation du mélange traité par plasma_{oxygène} et plasma_{air humide}

D'après les tracés des figures IV.38, 39, et 40, nous avons noté une nette amélioration dans les pourcentages de décoloration et de dégradation des solutions de l'ARS, OG et leur mélange traitées par plasma_{oxygène} par rapport à celles traitées par plasma_{air humide}. Cela est dû probablement au pouvoir des espèces oxydantes oxygénées produites par le plasma oxygène. Nous avons remarqué que les taux de décoloration du plasma_{air humide} sont supérieurs à ceux du plasma_{oxygène} au début du traitement, car la décharge d'air humide génère en plus des espèces oxygénées une forte concentration en espèces azotées notamment les NO \cdot (Potentiel d'oxydation supérieur à 1V/ENH) [35,37], qui participent aux attaques radicalaires des groupes chromophores, ces espèces ont tendance à s'oxyder et se transformer en nitrites et nitrates [6] ou s'échapper en N $_2$ comme le cas de certains colorants azoïques [16,38] au fil du temps de traitement plasmagène.

IV-3.d Cinétiques de décoloration et de dégradation

Nous avons calculé les cinétiques de décoloration et de dégradation des trois solutions de colorants traitées par plasma oxygène suivant les tracés de $\ln(C_0/C)$ et $\ln(DCO_0/DCO)$ respectivement en fonction du temps de traitement, les résultats sont représentés dans les figure IV.41, 42, 43.

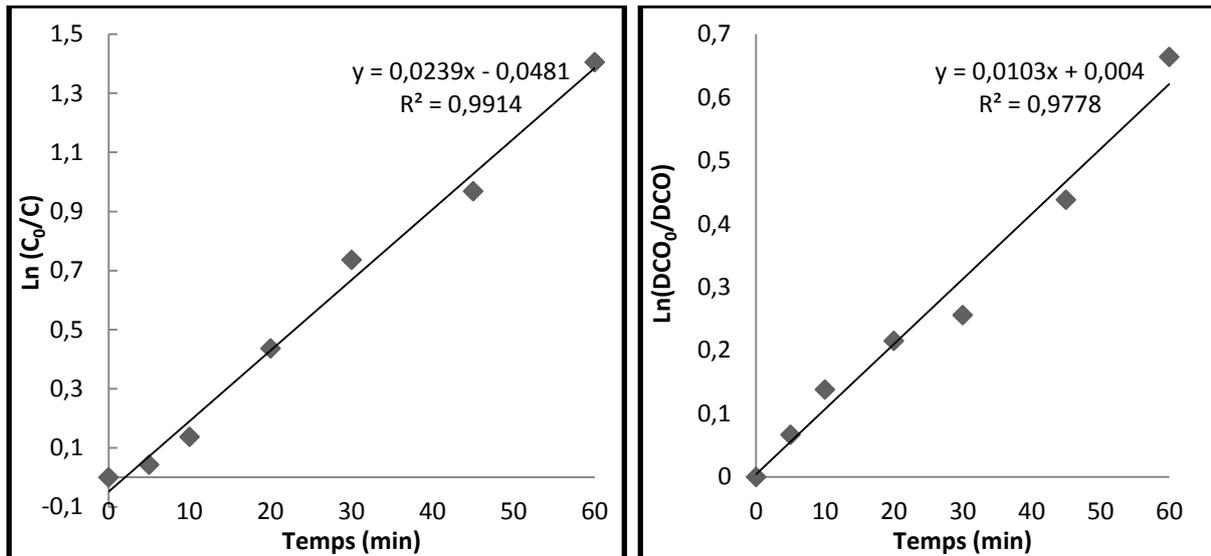


Figure IV.41. Cinétique de décoloration et dégradation d'ARS traité par plasma_{oxygène}

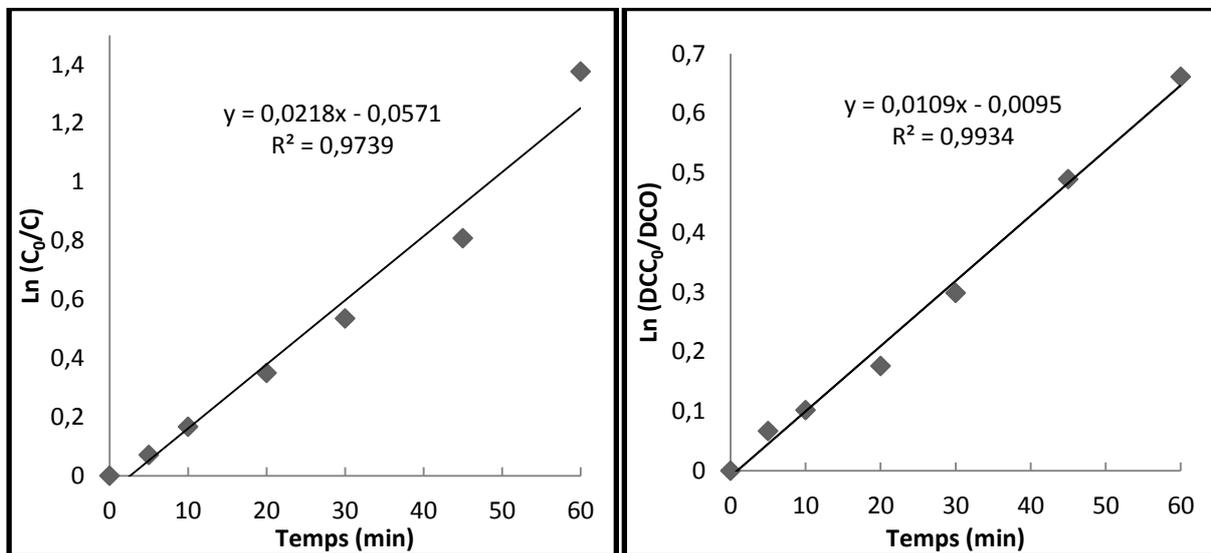


Figure IV.42. Cinétique de décoloration et dégradation d'OG traité par plasma_{oxygène}

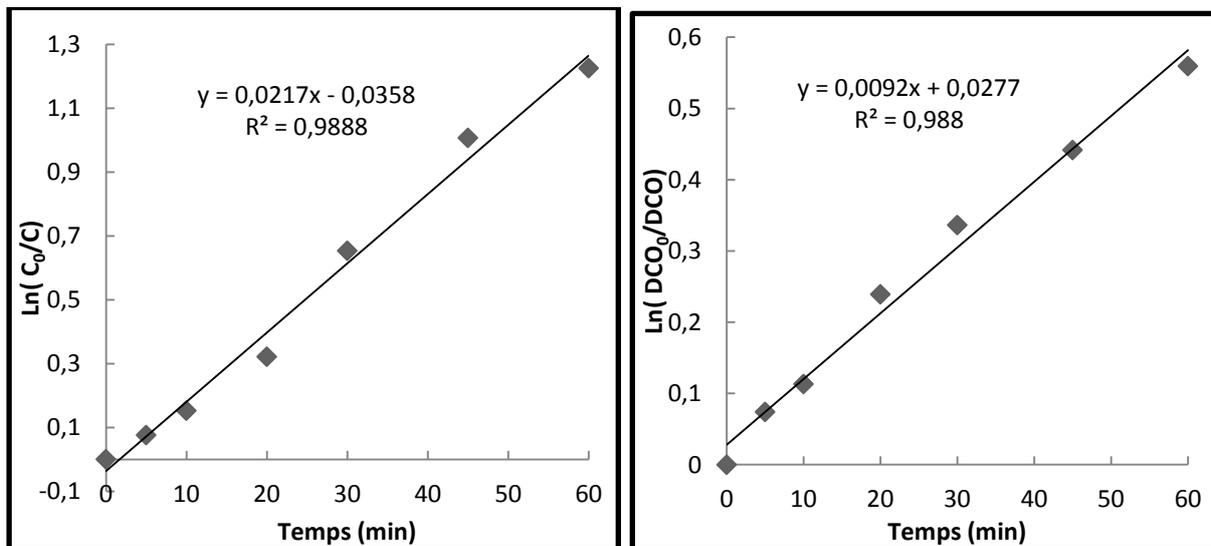


Figure IV.43. Cinétique de décoloration et dégradation du mélange traité par plasma_{oxygène}

Il en ressort de cette étude cinétique que :

- La réaction entre les radicaux hydroxyles et les colorants suit une cinétique de pseudo-premier ordre pour toutes les solutions traitées, pour la décoloration et la dégradation donnant lieu à différentes constantes cinétiques.
- On note une amélioration dans les constantes cinétiques de décoloration et de dégradation dans le traitement plasma_{oxygène} par rapport au traitement plasma d'air humide tel qu'il est montré dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 Comparaison des constantes cinétique de décoloration et dégradation des colorants traités par plasma_{oxygène} et plasma_{air humide}

	ARS		OG		Mélange	
	k _{décoloration} (min ⁻¹)	k _{dégradation} (min ⁻¹)	k _{décoloration} (min ⁻¹)	k _{dégradation} (min ⁻¹)	k _{décoloration} (min ⁻¹)	k _{dégradation} (min ⁻¹)
Plasma _{air humide}	0,0186	0,0082	0,014	0,0095	0,0158	0,0078
Plasma _{oxygène}	0,0239	0,0103	0,0218	0,0109	0,0217	0,0092

IV-4. Etude du phénomène « post-décharge »

IV-4.1 Introduction

Depuis le début des années 1990, le recours aux procédés économiques pour la protection de l'environnement a considérablement progressé dans les pays développés. Qu'il s'agisse de la réduction des rejets atmosphériques, du traitement des déchets, de la valorisation des emballages, de la pollution de l'eau ou du sol, la capacité à « produire propre » avec des outils et des méthodes appropriées, techniques et organisationnelles, est aujourd'hui une marque d'efficacité économique.

Le glidarc est considéré comme un procédé propre capable de dégrader efficacement une large gamme de polluants sans apport extérieur de produits chimiques.

Dans ce chapitre, nous allons tenter de mettre en évidence l'aspect économique de cette technique. En effet, nous avons remarqué un phénomène de post-réaction lors des traitements plasmagènes que nous appelons « phénomène de post-décharge ». Il serait dû aux espèces formées par le plasma d'air humide [39].

IV-4.1 Phénomène post-décharge et peroxy-nitrite

La post-réaction des espèces plasmagènes pourrait être attribuée à une espèce azotée qu'on appelle « peroxy-nitrite ». Cette espèce résulterait de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'acide nitreux en milieu acide [2]. La structure de l'ion peroxy-nitrite est en fait un intermédiaire entre nitrite et nitrate (Tableau. IV.4).

Tableau. IV.4. Quelques structures résonantes et propriétés des composés voisins du peroxy-nitrite

Acide nitreux (C ₅)	Nitrite (C _{2v})	Peroxy-nitrite	Nitrate (D _{3h})
<p>pKa = 3,22</p> <p>$\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$</p>	<p>$\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$</p>	<p>pKa = 6,8</p> <p>$\lambda_{\max} = 304 \text{ nm}$</p>	<p>$\lambda_{\max} = 304 \text{ nm}$</p>

Bien que le peroxy-nitrite, ONOO⁻ (isomère de NO₃⁻) ait été synthétisé en 1904, son importance dans les processus naturels ne fut reconnue que tardivement. Il est donc encore d'actualité de le rechercher dans des systèmes et il est indispensable de le distinguer des espèces apparentées chimiquement telles que les nitrates. Les travaux antérieurs sur la détermination de ONOO⁻ à partir des traitements de solutions de nitrates et nitrites ont été

longtemps contestés. Pour montrer les difficultés analytiques inhérentes, nous présentons un panorama succinct sur la synthèse et l'analyse du peroxy-nitrite.

Narayanswamy [40] a reporté en 1935 que les NO_2^- ont été formé par irradiation UV de nitrate inorganique. A la même période Gleu et Hubold [41] publient une revue sur la chimie des solutions du peroxy-nitrite, mais ce n'est que 30 ans plus tard que les photochimistes et les radiochimistes ont reconnu que le peroxy-nitrite ONOO^- était également produit par photolyse. Papée et Pétriconi ont synthétisé [42] en 1964 l'anion ONOO^- par irradiation de solutions de nitrates et Yurmazova et coll [43] précisent avoir obtenu le peroxy-nitrite en 1983 sur des cristaux de nitrates irradiés. Les problèmes analytiques n'ont pas été pour autant totalement résolus. Papée et Petricono [4] adaptent un dosage potentiométrique au permanganate pour déterminer ONOO^- . Cette technique fut utilisée par Gleu et Hubold [41]. Pour valider cette méthode il a fallu stabiliser le peroxy-nitrite par une très forte alcalinisation de la solution pour éviter l'isomérisation du ONOO^- en nitrate. La réaction de protonation est extrêmement rapide selon le mécanisme déterminé par Mahoney [44]. Hughes et Nicklin [45] ont préparé le peroxy-nitrite par addition d'une solution acidifiée de peroxyde d'hydrogène à une solution de nitrite de sodium stabilisée immédiatement par addition d'hydroxyde de sodium. Ces mêmes auteurs proposent une seconde méthode qui consiste en une autoxydation de l'hydroxylamine dans une solution alcaline [46]. Leis et coll [47] reportent que la réaction du peroxyde d'hydrogène avec les nitrites d'alkyles en milieu basique donne le peroxy-nitrite. De nombreuses méthodes concernant la synthèse du peroxy-nitrite en solution aqueuse ont été citées comme par exemple la réaction de l'oxyde d'azote sur l'ion superoxyde $^{\circ}\text{O}_2^-$, la photolyse éclair [48] et la radiolyse pulsée [49] sur des solutions de nitrates. Une méthode simple permettant de préparer une solution stable de peroxy-nitrite consiste à faire réagir l'ozone sur l'azoture de sodium à pH 12.

La méthode la plus largement utilisée pour préparer le peroxy-nitrite est la réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'acide nitreux à faible pH et le blocage du peroxy-nitrite par un alcali [50-52]. Par convention, le suivi analytique se fait exclusivement par spectrophotométrie UV-VIS en mesurant l'absorbance afin de déterminer la concentration en se basant sur le coefficient d'extinction molaire d'une valeur de $1670 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [50] à un pH de 12. Cette mise au point bibliographique sur la synthèse et l'identification par UV/visible de ONOO^- suggère que, parmi les produits formés par plasma d'air humide puisse aussi se trouver du peroxy-nitrite qui diffuserait ainsi en solution; sa durée de vie serait telle qu'elle puisse donner une post-réaction plusieurs heures après l'arrêt de l'effluve électrique.

Le plasma d'air humide génère différentes espèces dont nous retenons $\bullet\text{OH}$, $\text{H}\bullet$, e_{aq}^- , $\text{HO}_2\bullet$, H_2O_2 , HO_2^- , H^+ , HO^- et H_2O susceptibles d'interagir avec d'autres espèces présentes dans le même milieu liquide telles que : NO_3^- , $(\text{NO}_3\bullet)^{2-}$, $\text{NO}_3\text{H}\bullet$, $\text{NO}_2\bullet$, $(\text{NO}_2\bullet)^{2-}$, $\text{NO}_2\text{H}\bullet$, ONOOH , ONOO^- , O_2NOO^- , O_2NOOH , $\text{NO}\bullet$, NO^- , NOH , N_2O et N_2 . L'interaction entre le plasma d'air humide et le milieu aqueux met en jeu à l'interface de nombreuses réactions qui confèrent au plasma ses propriétés acides et oxydantes.

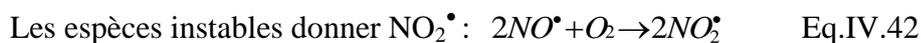
La littérature présente un mécanisme de la synthèse du peroxy-nitrite qui prend en compte l'hyperacidité d'une solution contenant de l'acide nitreux, ce qui nous rapproche des conditions de traitement plasmagène.



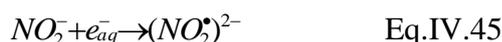
Le cycle suivant met en évidence la formation des nitrates à partir de l'acide peroxy-nitreux



Une alcalinisation permettrait de stabiliser l'acide peroxy-nitreux en ion peroxy-nitrite. Or, un système comme le plasma d'air humide est riche en espèces azotées et par conséquent, on doit tenir compte de la formation du peroxy-nitrite à partir des radicaux $\text{NO}\bullet$.



La présence de $\text{NO}_2\bullet$ en solution aqueuse est de courte durée. $\text{NO}_2\bullet$, N_2O_4 , O_2NOOH et ONOOH donnent des ions NO_2^- et NO_3^- mais une modification de pH pourrait orienter les réactions différemment [53]. Une étude portant sur l'irradiation de solutions aqueuses des nitrites et nitrates [54] basée sur la présence des radicaux $\text{H}\bullet$, $\bullet\text{OH}$ et e_{aq}^- propose différentes réactions pouvant se dérouler. Les nitrites pourraient réagir avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{H}\bullet$ et avec e_{aq}^- .



$\text{NO}_2\text{H}\bullet$ est un acide faible intermédiaire qui se déprotone en $(\text{NO}_2\bullet)^{2-}$, $\text{pK}_a=3,3$ [55]



Le NO_2^\bullet formé peut aussi bien réagir avec $\bullet OH$, H^\bullet , e_{aq}^- qu'avec $O_2^{\bullet -}$, cette dernière réaction possède un grand intérêt du point de vue biologique car elle aboutit au peroxy-nitrite



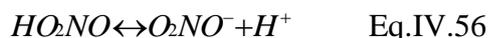
En solution aqueuse NO_2^\bullet et NO^\bullet sont en équilibre avec N_2O_3 qui évolue en nitrites



Les radicaux NO^\bullet réagissent avec O_2 par dismutation, il disparaît en donnant les nitrates et les nitrites en passant par N_2O_4 , mais en présence d'une forte concentration en radicaux $\bullet OH$, H^\bullet et e_{aq}^- il se forme les acides peroxy-nitreux et peroxy-nitrique [56]:



La protonation du peroxy-nitrite est obtenue par l'équilibre acide-base de $pK_a = 6,8$ suivant:



Une étude a révélé que l'acide peroxy-nitreux se décompose spontanément en NO_2^\bullet , $\bullet OH$ et s'isomérisé en nitrate [56]



En conséquence, nous pouvons éviter cette réaction d'isomérisation par une stabilisation des solutions d'acide peroxy-nitreux. Les réactions précédemment citées confirment que sous certaines conditions, des étapes intermédiaires s'ajoutent aux mécanismes réactionnels retardant ainsi les processus d'oxydation habituels.

La présence des NO^\bullet et leurs dérivés dans le plasma ne fait qu'augmenter son pouvoir oxydant du aux radicaux $\bullet OH$. Lors de l'arrêt de la décharge, nous avons montré la continuité de la réactivité assurée par le peroxyde d'hydrogène, les nitrates et éventuellement le peroxy-nitrite.

Alors c'est quoi la post décharge ? Et existe-elle vraiment ?

Le phénomène post-décharge est l'auto-évolution de la solution traitée préalablement par effluage électrique. La solution subit l'effet des espèces plasmagènes ayant diffusé au cours

du traitement, alors que la décharge est arrêtée. Il est important de signaler qu'aucune énergie ou irradiation ou même un réactif ne sont ajoutés au cours de la post-décharge.

IV-4.3 Post décharge du traitement des colorants par plasma Glidarc

Le processus expérimental que nous avons adopté est comme suit, nous avons traité les trois solutions de colorant par plasma Glidarc dans les mêmes conditions opératoires précédentes et à différents temps de traitement de 1, 2, 5, 10, 15, 30 et 60 minutes. Pour chaque temps de traitement séparément, l'évolution de la poste-décharge hors plasma est étudiée à différents temps allant d'une heure, 2H, 3H, 5H, 10H, 24H, 48H, 5 jours, une semaine et un mois en mesurant les taux de décoloration et d'abattement de la DCO. Les résultats obtenus pour les solutions des colorants sont regroupés dans les figures IV.44-49.

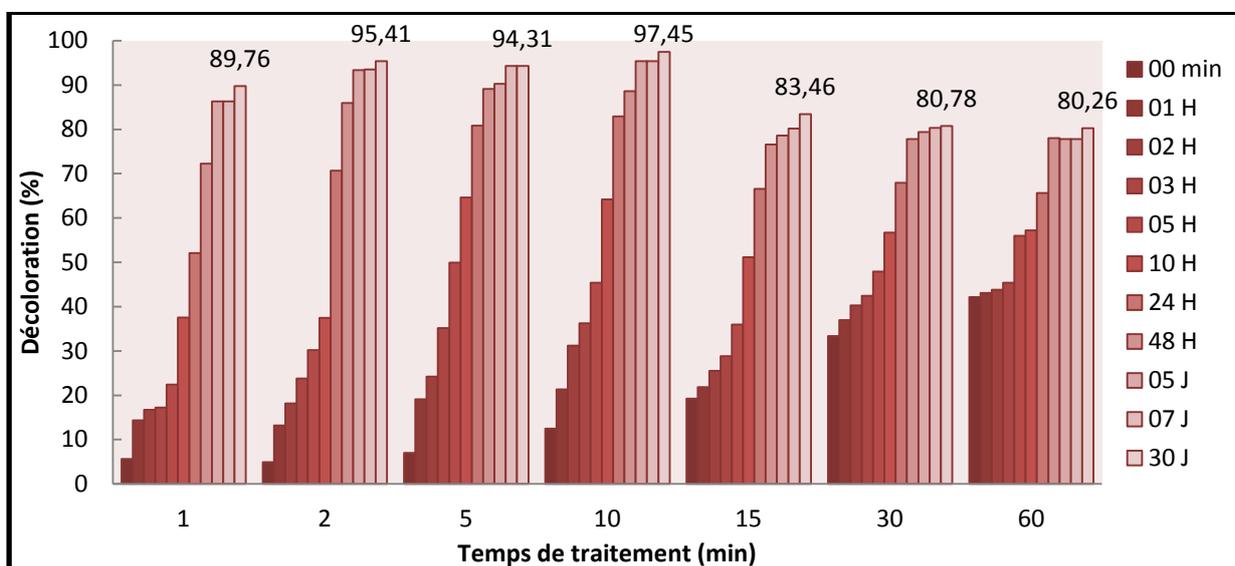


Figure.IV.44 Evolution de la décoloration en post-décharge de l'ARS traité par plasma

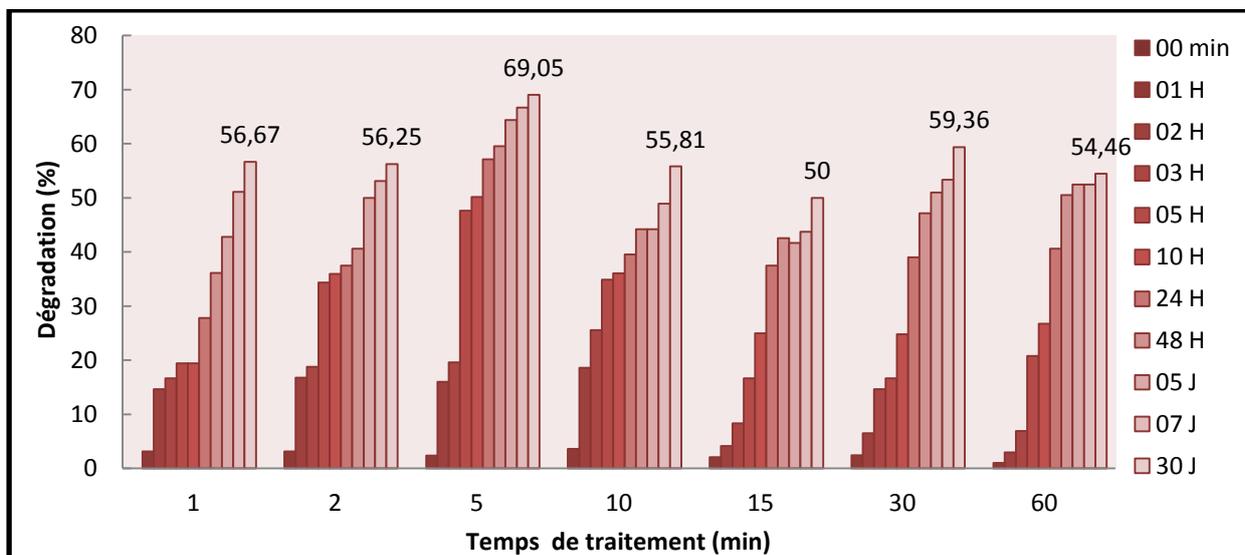


Figure.IV.45 Evolution de la dégradation en post-décharge de l'ARS traité par plasma

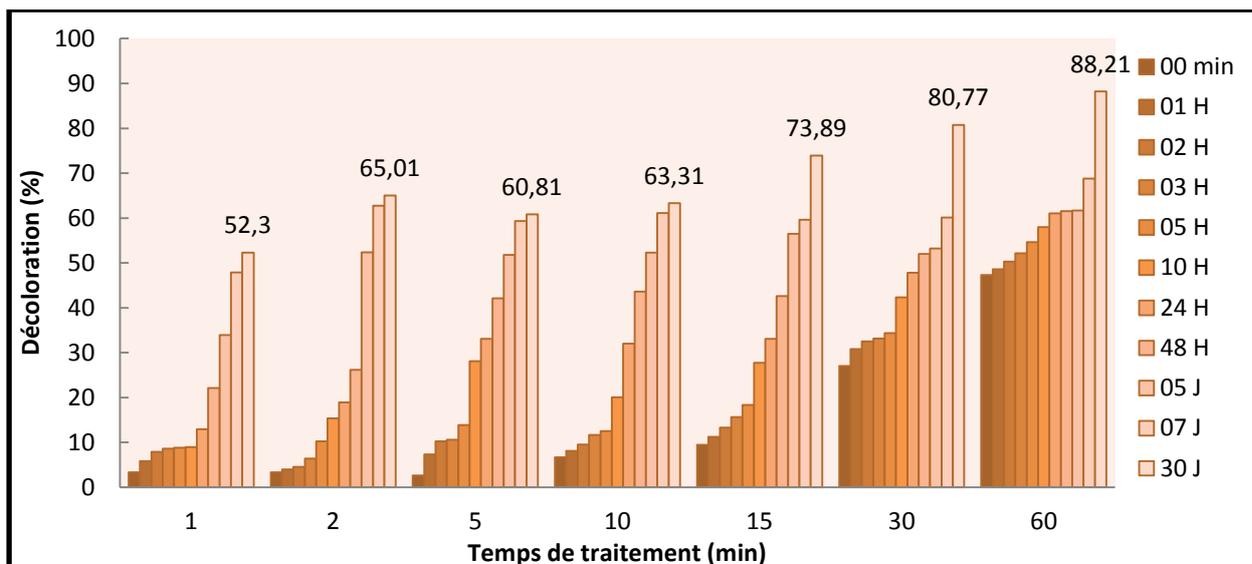


Figure.IV.46. Evolution de la décoloration en post-décharge de l'OG traité par plasma

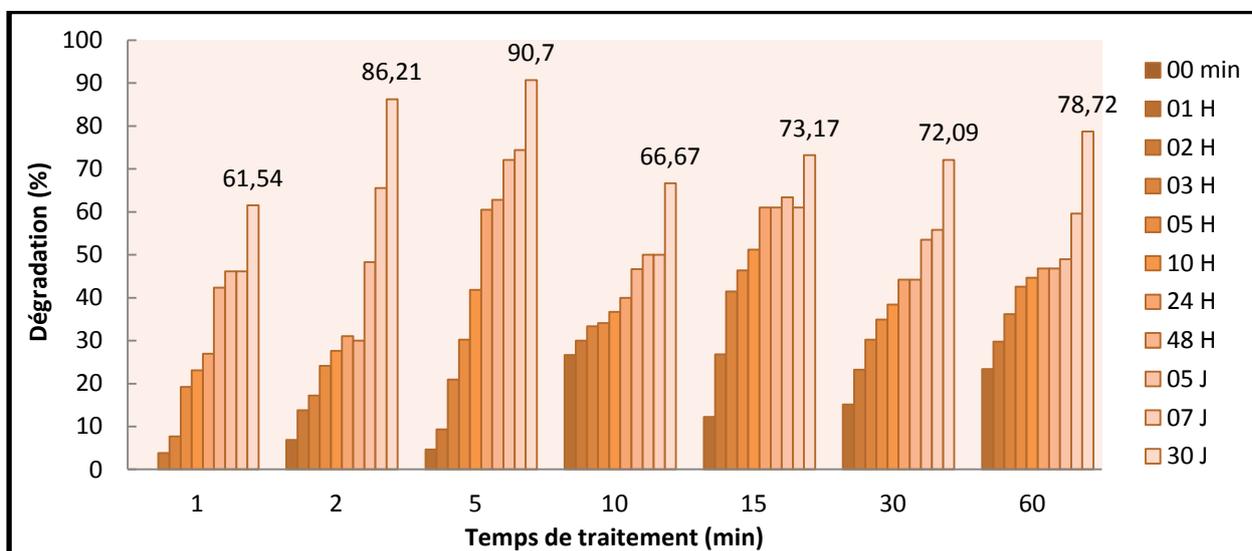


Figure.IV.47 Evolution de la dégradation en post-décharge de l'OG traité par plasma

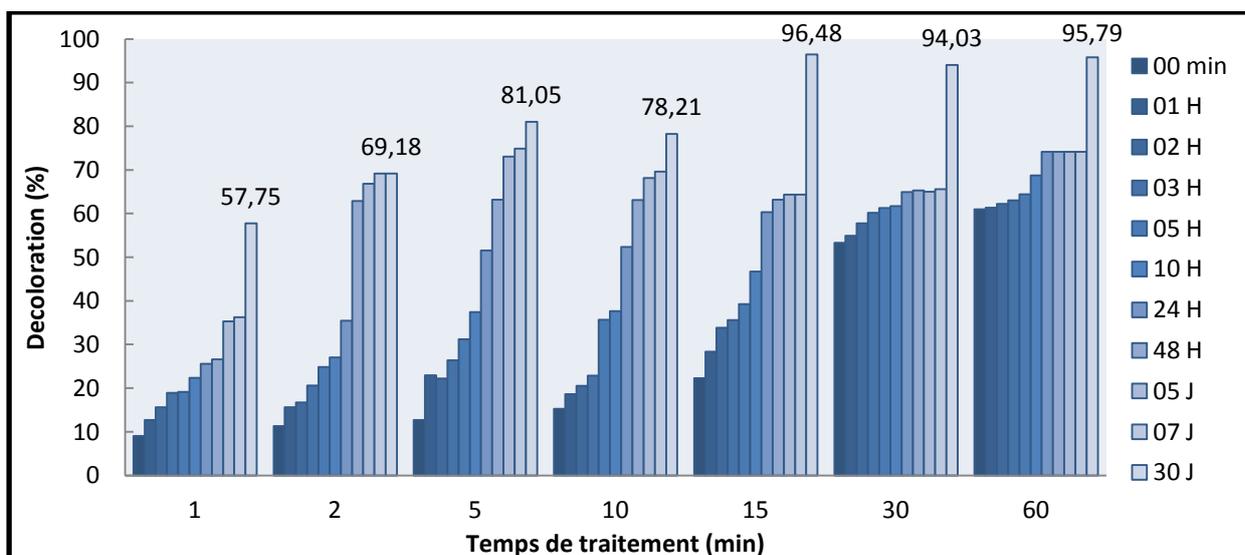


Figure.IV.48 Evolution de la décoloration en post-décharge du mélange traité par plasma

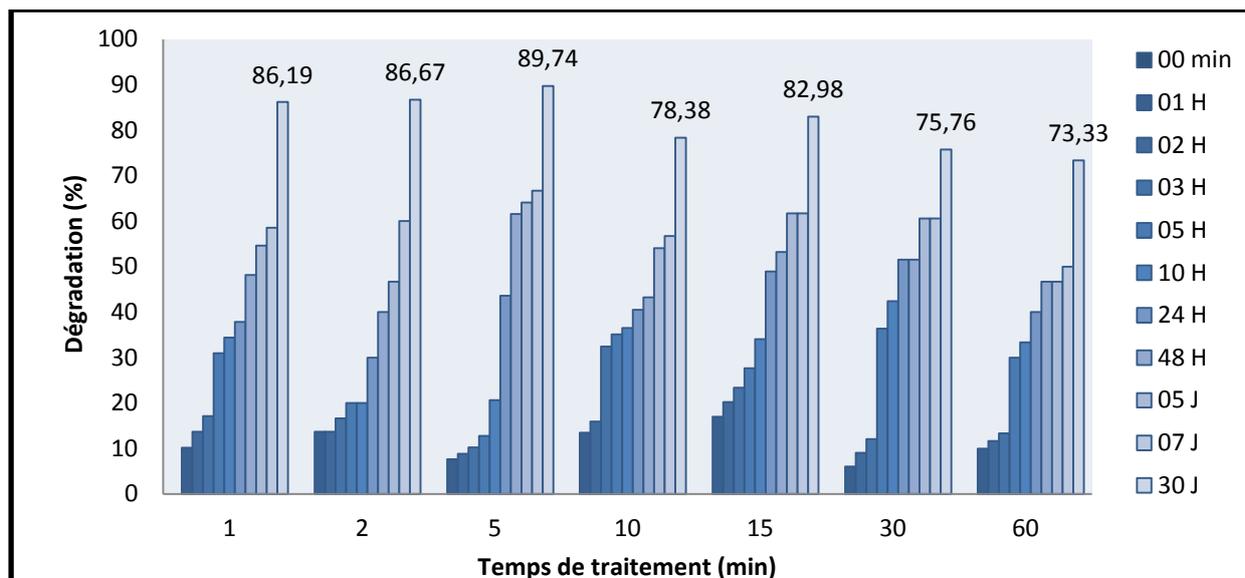


Figure.IV.49 Evolution de la dégradation en post-décharge du mélange traité par plasma

La post-réaction est confirmée par le suivi des taux de la décoloration et d'abatement de la DCO dans le temps, ce phénomène est encore plus impressionnant pour les faibles temps du traitement plasmagène. La post-décharge a déjà fait l'objet de certains travaux reportés par la littérature [58- 62]. Suite à l'arrêt de la décharge électrique et l'isolation hors plasma des solutions traitées, un nouveau phénomène dit « Post-décharge » est observé dans l'immédiat. Les principales espèces responsables de ce phénomène pourraient être le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , les NO_x et/ou leurs dérivés.

IV-4.4 Etude des témoins de la post décharge

Nous avons effectué une série d'expériences témoins où on a suivi les taux de décoloration et de dégradation des trois solutions ARS, OG et le Mélange dans les conditions de Glidarc ($V=160$ mL, $pH \sim 2$) et durant un mois de :

1. Solutions de colorants exposées à l'air ambiant.
2. Solutions de colorants mélangés à une quantité des nitrites équivalente à celle générée par le Glidarc.
3. Solutions de colorants mélangés à une quantité des nitrates équivalente à celle générée par le Glidarc.
4. Solutions de colorants mélangées à l'acide sulfamique
5. Solutions de colorants ajoutées à du H_2O_2

Les résultats trouvés pour le suivi de la décoloration et la dégradation des solutions de colorants durant un mois sont regroupés dans les figures IV.50-52

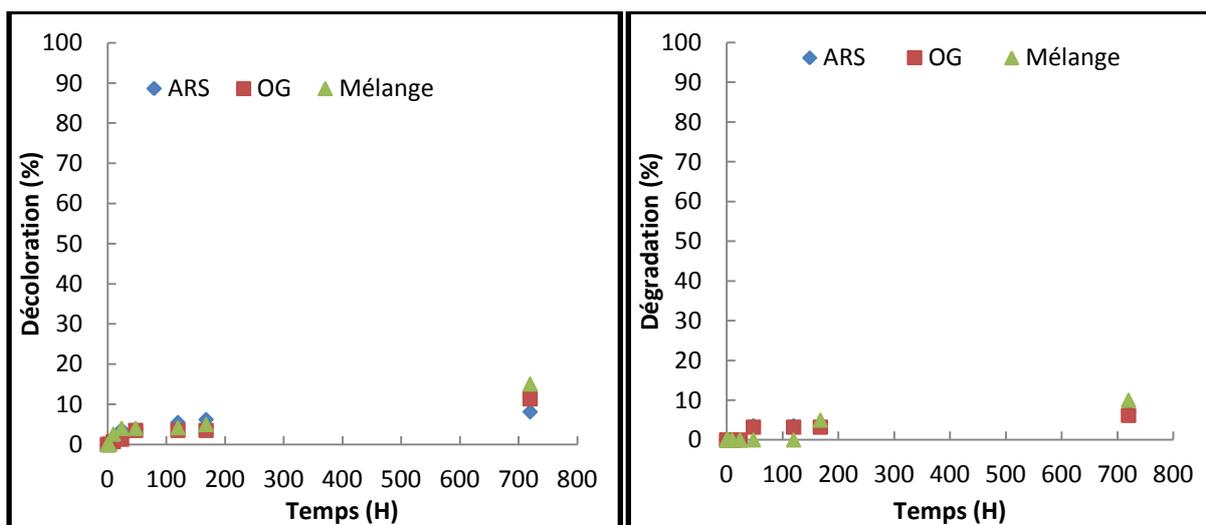


Figure. IV.50 Evolution de la décoloration et la dégradation des colorants à l'air ambiant

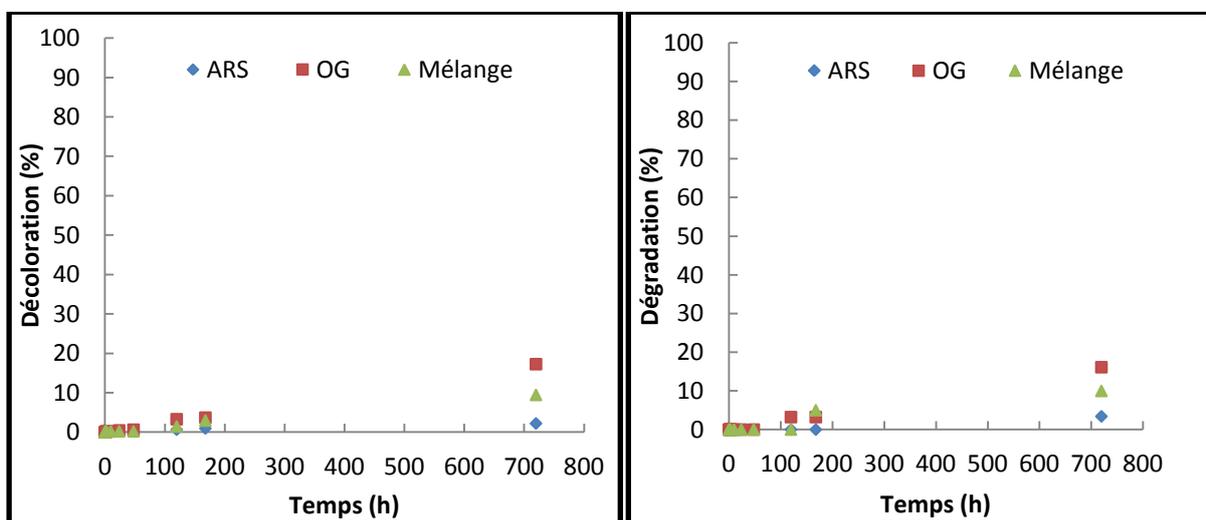


Figure. IV.51 Evolution de la décoloration et la dégradation des colorants mélangés aux NO_3^-

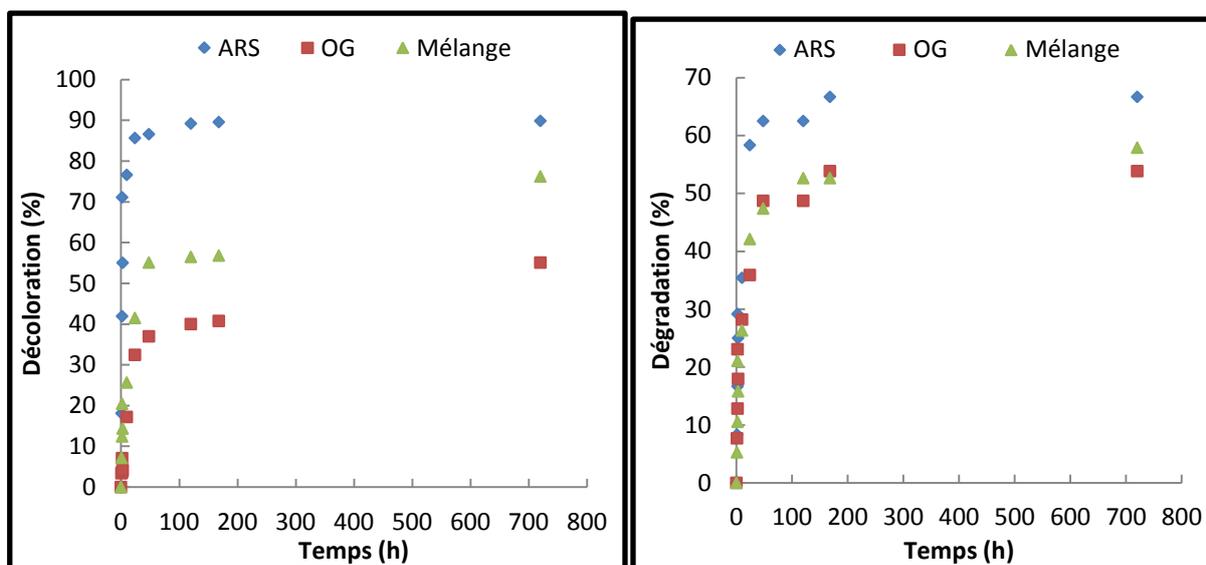
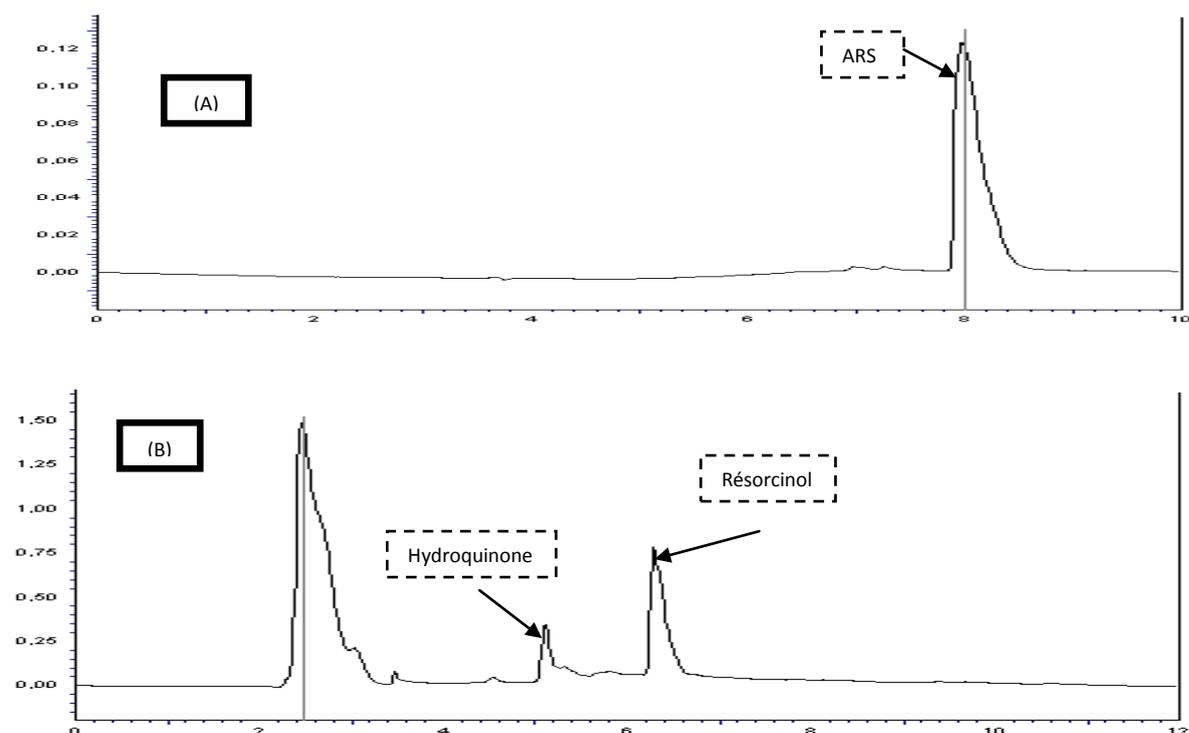


Figure. IV.52 Evolution de la décoloration et la dégradation des colorants mélangés aux NO_2^-

L'exposition des solutions de colorant à l'air ambiant durant un mois induit aboutie à environ 15% de décoloration et de 10% d'abattement de la DCO. L'ajout des nitrates et H_2O_2 à ces solutions n'a révélé aucun changement dans les taux de décoloration et dégradation trouvés. Cependant, l'ajout des nitrites aux colorants a révélé des taux de (décoloration, dégradation) de (85%,58%) et (89%,66%) après (24H, 720H) d'exposition à l'air ambiant respectivement pour l'ARS, quant à l'OG (33%, 55%) et (35%, 53%), finalement le mélange (41%, 76%) et (42%, 57%) après (24H, 720H) d'exposition respectivement.. Alors on peut postuler que le responsable major de la post décharge est les nitrites générés par le plasma d'air humide et/ou leurs dérivés ajoutés aux espèces oxygénées diffusées.

Analyse CLHP

Nous avons fait une analyse CLHP de deux solutions témoins des nitrites après 2 et 10 jours de temps de réaction. Les résultats trouvés sont présentés dans les chromatogrammes de la figure IV.53.



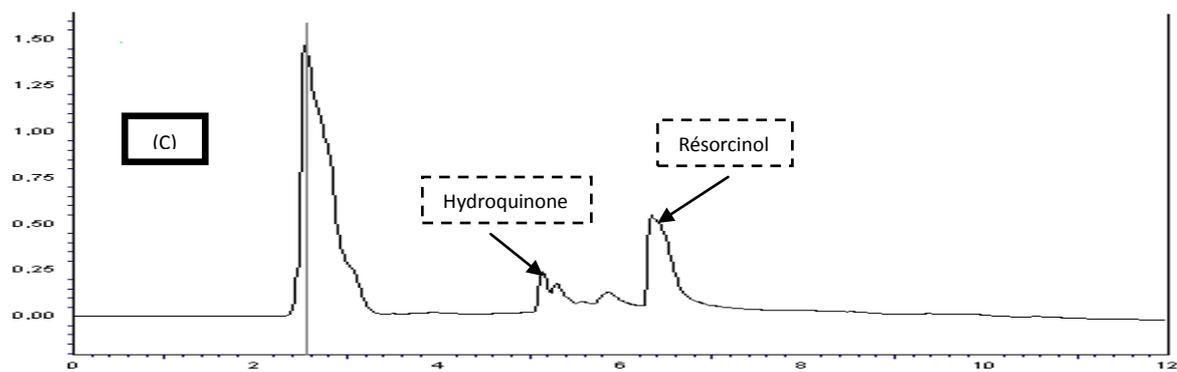
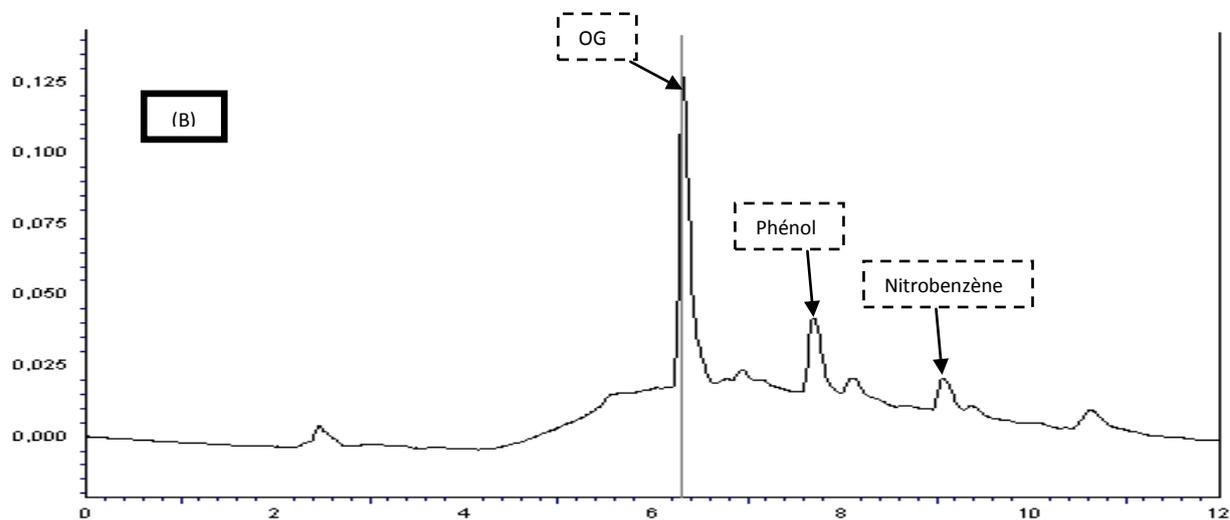
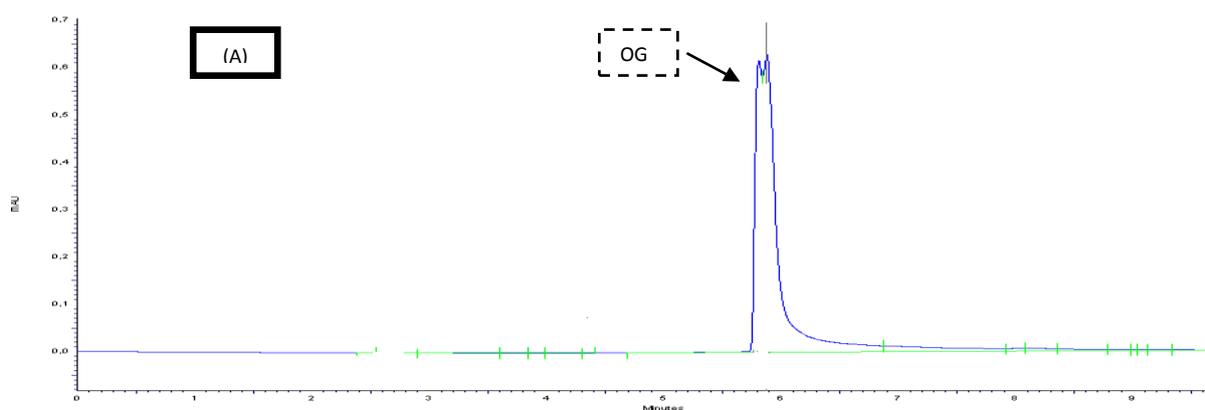


Figure.IV.53 Chromatogrammes initial (A), de 2 jours (B), de 10 jours (C) de l'ARS mélangés aux NO_2^-



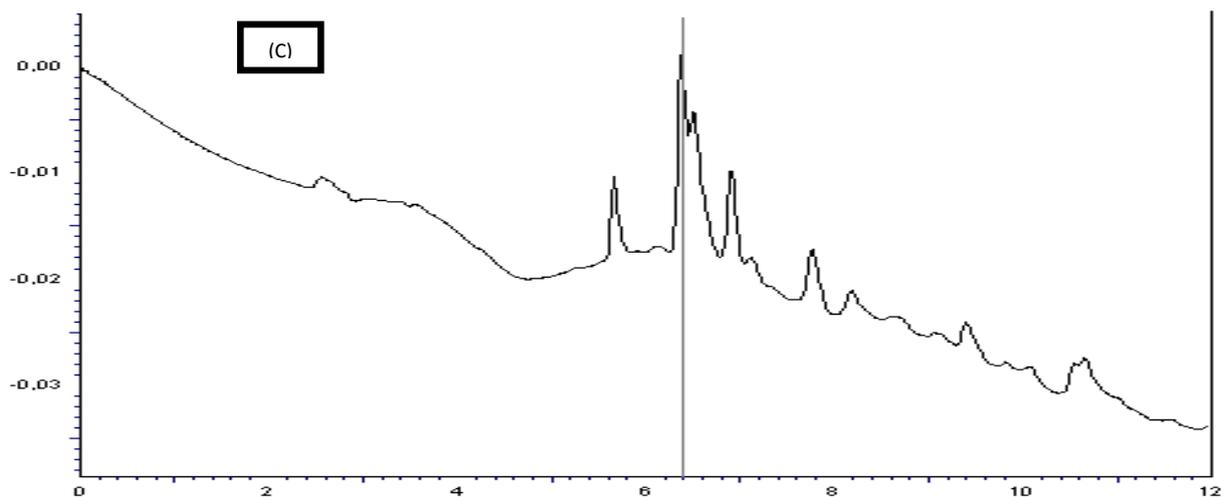
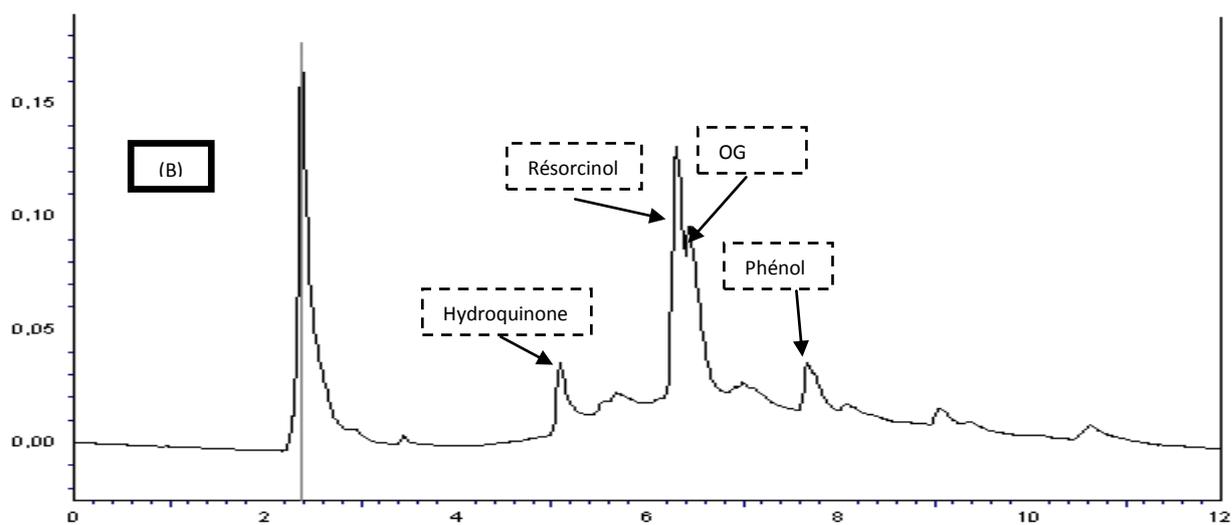
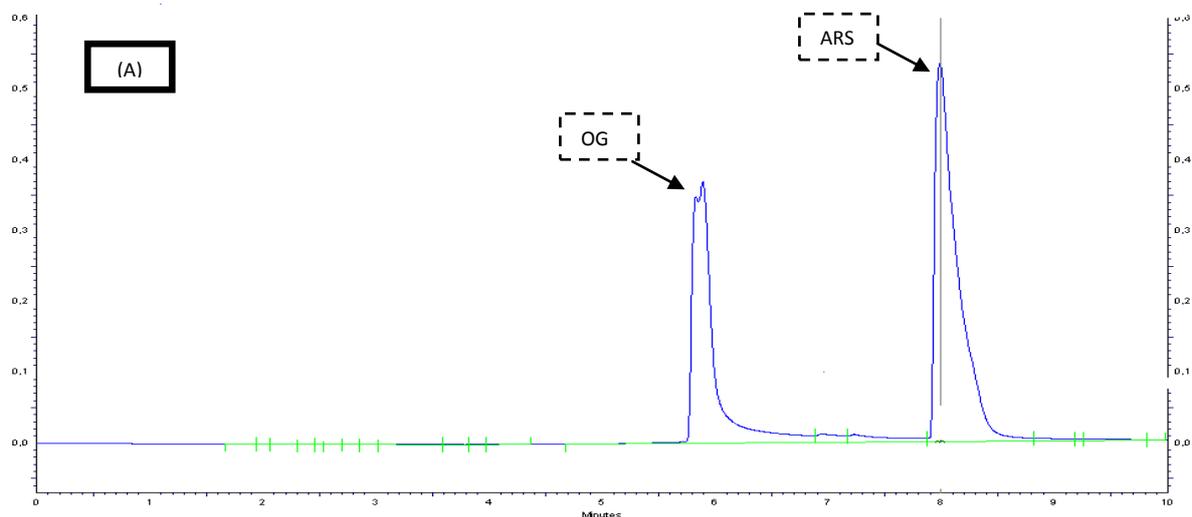


Figure IV.53. Chromatogrammes initial (A), de 2 jours (B), de 10 jours (C) de l'OG mélangés aux NO_2^-



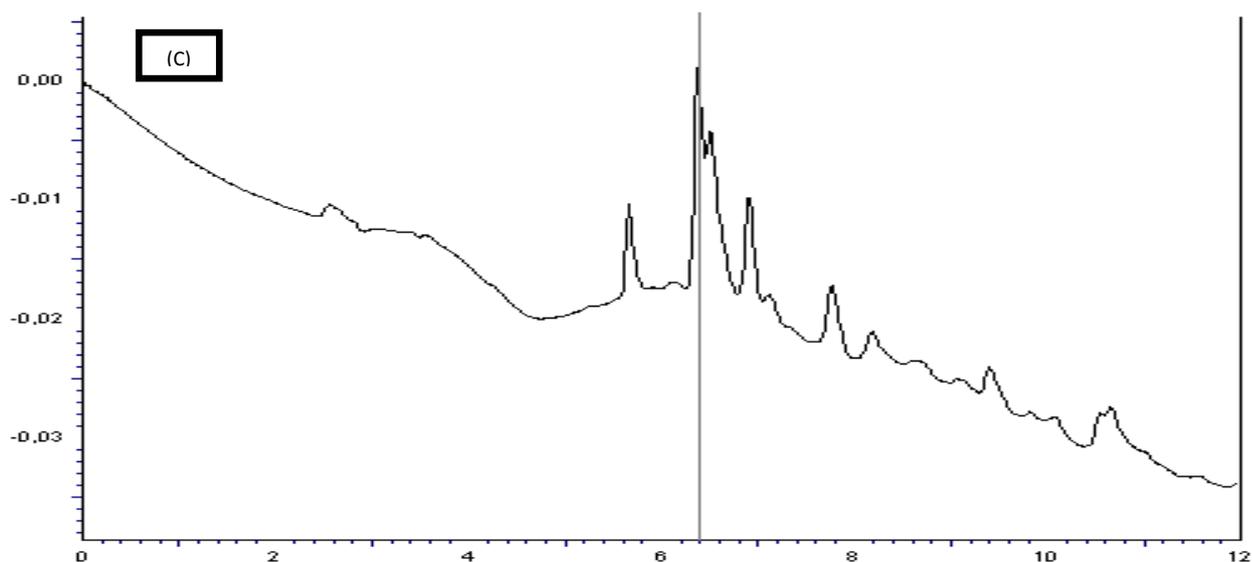
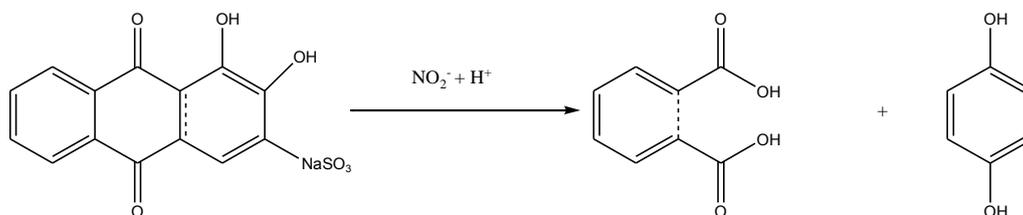


Figure.IV.54 Chromatogrammes initial (A), de 2 jours (B), de 10 jours (C) du mélange des colorants mélangés aux NO_2^-

Après deux jours de réaction des nitrites avec les colorants dans un milieu acide, nous avons noté une apparition des pics étroits à différents temps de rétentions, ces pics diminuent en amplitudes avec une apparition d'autres pics minuscules après 10 jours de réaction. Nous avons pu identifier dans les chromatogrammes de l'ARS les pics correspondant au temps de rétention $t_r= 5,10$ min (hydroquinone) et $t_r= 6,20$ min (Récoresinol), d'après la littérature, se sont des sous produits de dégradation des composés aromatiques [64].



Les nitrites ont un degré d'oxydoréduction intermédiaire, sachant que leurs potentiels standard d'oxydoréduction est de 0,914 V/ENH [64] ils réagissent avec les colorants qui ont un potentiel Redox bien inférieur [65] par une réaction d'oxydoréduction sachant que $[\text{NO}_2^-]/[\text{ARS}]$ est de 35. L'ARS réagit avec ses groupements cétoniques plus susceptibles à l'oxydation que ces cycles aromatiques, ce qui explique son taux important de décoloration dès les premières heures de réaction. Même phénomène est observé pour l'OG et le mélange mais à des degrés d'oxydation moins importants. Les chromatogrammes montrent une réelle oxydation et disparition des colorants avec les nitrites dans un milieu acide et aéré.

Nous avons repris la même expérience témoins des nitrites, mais les solutions sont conservées dans un milieu désaéré et à l'abri de la lumière, aucune décoloration ni dégradation n'a été obtenues.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **M.R. GHEZZAR, F. ABDELMALEK, M. BELHADJ, N. BENDERDOUCHE, A. ADDOU** «Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂» Applied Catalysis B: Environmental, 72, **2007**, 304-31
- [2] **F. ABDELMALEK** «Plasma chimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, université de MOSTAGANEM, **2003**.
- [3] **D. MOUSSA, F. ABDELMALEK, B. BENSTAALI, A. ADDOU, E. HNATIUC, J.-L. BRISSET** “Acidity control of the gliding arc treatments of aqueous solutions: application to pollutant abatement and biodecontamination” Eur. Phys. J. Appl. Phys. 29, **2005**, 189–199
- [4] **K. KHELIFA** «étude de certaines propriétés fondamentales du glidarc, élimination des polluants par le système combine plasma/catalyse et par adsorption», thèse de doctorat, université de MOSTAGANEM, **2007**.
- [5] **B. BENSTAALI, D. MOUSSA, A. ADDOU, J. L. BRISSET**, « Plasma treatment of aqueous solutes: the chemical properties of a gliding arc in humid air », European physics journal – applied physics, 4, **1998**, pp.171- 179
- [6] **M.R GHEZZAR**, «Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels», thèse de doctorat, Université de MOSTAGANEM, **2007**.
- [7] **B. BENSTAALI**, « Etude des propriétés chimiques des espèces [•]OH et NO[•] créés par plasma non thermique d’air humide de type Glidarc. Application au traitement des aciers inoxydables », Thèse de Doctorat, Université de SIDI BEL-ABES, **2000**
- [8] **R. TAYEB**, « Dégradation d’un HAP par plasma d’air humide de type glidarc», Mémoire de Magister, Université de Mostaganem, **2005**.
- [9] **R.PRYROU**, « simulation de l’évolution temporelle des espèces gazeuses créées par l’impacte d’une impulsion électronique dans l’oxygène ou de l’air sec et humide». Thèse doctorat université de Pau **1986**
- [10] **K. MAROUF-KHELIFA, F. ABDELMALEK, A. KHELIFA, M. BELHADJ, A. ADDOU, J.L BRISSET**, «Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge», Separation and Purification Technology, Volume 50, Issue 3, 15 July **2006**, 373-379
- [11] **J.MACK, J.R.BOLTON**, «photochemistry of nitrite and nitrates in aqueous solution», J.of photochemistry and photobiology, A chemistry 128, **1999**, 1-13
- [12] **SHI XIANPING** China Dyestuff Industry Association «Chinese Dyestuff Industry-present situation and development». October, **2009**
- [13] **J.CAO, L. WEI, Q. HUANG, S. HAN**, «Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution», Chemosphere, 38, **1999**, 565-571
- [14] **T.H BUI** « dégradation photocatalytique des principaux colorants azoiques presents dans les effluents aqueux issu de l’industrie textile», thèse de doctorat, Université de CLAUDE BERNARD. LYON. FRANCE, **2005**
- [15] **J. GAO, J. YU, Q. LU, X. HE** «Decoloration of alizarin red S in aqueous solution by glow discharge electrolysis» Dyes and Pigments 76, **2008**, 47-52
- [16] **J. BANDARA, C. MORRISON, J. KIWI**, «Degradation/ decoloration of concentrated solutions of Orange II”. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents», J. Photochem. Photobio A: Chemistry 99, **1999**,57-66
- [17] **C. ZHU, L. WANG, L. KONG**, «Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution», Chemosphere, 41, **2000**, 303-309.
- [18] **X. LU, L. LIU, R. LIU, J. CHEN**, «Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study » Desalination 258, **2010**, 229–232

- [19] **M. Y. GHALY, J. Y. FARAH, A. M. FATHY**, «Enhancement of decolorization rate and COD removal dyes containing wastewater by the addition of hydrogen peroxide under solar photocatalytic oxidation» *Desalination* 217, **2007**, 74–84
- [20] **F. EL-GOHARY, A. TAWFIK**, «Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process» *Desalination* 249, **2009**, 1159–1164
- [21] **KK. SHARMA, BSM. RAO, H. MOHAN, JP. MITTAL. J. OAKES, P. O'NEILL**. A radiation chemistry study. *J Phys Chem A* **2002**; 106:2915e23.
- [22] **A.K. GUPTA A, ANJALI PAL, C. SAHOO** «Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag+ doped TiO₂» *Dyes and Pigments* 69, **2006**, 224e232
- [23] **N. BARKA** «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté» Thèse Doctorat **2008** Agadir – Maroc.
- [24] **M. MUTHUKUMAR, D. SARGUNAMANI, N. SELVAKUMAR, D. NEDUMARAN**, «Effect of salt additives on decolouration of Acid Black 1 dye effluent by ozonation», *Indian J. Chem. Technol.* 11, **2004**, 612–616.
- [25] **C. TANG, V. CHEN**, «The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor, *Water Research* 38, **2004**, 2775–2781.
- [26] **M. MUTHUKUMAR, N. SELVAKUMAR** «Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation» Department of Textile Technology, A.C. College of Technology, Anna University, CHENNAI, 600 025, INDIA November **2003**.
- [27] **WS. PERKINS, WK. WALSH, . REED, CG. NAMBOODRI**. «Demonstration of reuse of spent dye bath water following color removal with ozone» *Textile Chem and Col*; 28, **1995**, 31-37
- [28] **F. GAHR, F. HERMANUTZ, W. OPPERMAN** «Ozonation as an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment» *Science and Technology*; 30, **1994**, 255-63.
- [29] **M. MURUGANANDHAM, M. SWAMINATHAN** «Photochemical oxidation of reactive azo dye with UVeH₂O₂ process». *Dyes and Pigments*; 62, **2004**, 269-275.
- [30] **M. SOKMEN, A. OZKAN** «Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis». *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry* 147, **2002**, 77-81.
- [31] **Y. DONG, J. CHEN, C. LI, H. ZHU** «Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe (III)oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts» Division of Textile Chemistry and Environmental Science, School of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, CHINA **2006**.
- [32] **MM. EL-FASS, NA. BADAWY, AA. EL-BAYAA, NS.MOURSY** «The influence of simple electrolyte on the behaviour of some acid dyes in aqueous media» *Bulletin of the Korean Chemical Society* 16, **1995**, 458-461.
- [33] **B.NEPPOLIAN, S. SAKTHIVEL, A. BANUMATHI, V. MURUGESAN** «Kinetics of photocatalytic degradation of reactive yellow 17 dye in aqueous solution using UV irradiation». *Journal of Environmental Science and Health* 36, **2001**, 203-213.
- [34] **WM. LATMER** «Oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions». USA: Prentice Hall; **1956**
- [35] **E.HANTUIC**, «procédés électriques de mesure et de traitement des polluants» Tec & Doc Paris **2002**

- [36] **RADU BURLICA, MICHAEL J. KIRKPATRICK, WRIGHT C. FINNEY, RONALD J. CLARK, BRUCE R. LOCKE**, « Organic dye removal from aqueous solution by gliding discharges » *Journal of Electrostatics* 62, **2004**, 309–321
- [37] **N. Bellakhal, F. Moras, F. Abdelmalek, A. Addou, L. Estel, D. Seguin, J.L. Brisset** « Oxidation of organic solutes in aqueous solutions by gliding arc discharge in a oxygen containing gas » *Proc. IUAPC congress ISPC 14: Inst. Symp. Plasma CHEM. PRAGA, CZECH 04*, 2709-2714.
- [38] **F. ABDELMALEK, MR. GHEZZAR, M. BELHADJ, A. ADDOU, JL BRISSET** « Bleaching and Degradation of Textile Dyes by Nonthermal Plasma Process at Atmospheric Pressure » *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, **2006**, 23-29
- [39] **A. DOUBLA, L. BOUBA BELLO, M. FOTSO, J.-L. BRISSET**, « Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure » *Dyes and Pigments* 77, **2008**, 118-124.
- [40] **L.K. NARAYANSWAMY** *Trans. Faraday Soc*, 31, **1935**, 1411.
- [41] **K. GLEU, R. HUBOLD, Z. ANORG** *Allg. Chem*, 223, **1935**, 305.
- [42] **H.M. PAPÉE, G.L. PETRICONI** *Natur. London*, 204, **1964**, 142.
- [43] **T.A. YURMAZOVA, L.N. KOVAL, L.V. SERIKOV**, *Vys. Eneg*, 17, **1983**, 151.
- [44] **L.R. MAHONEY**, *J. Am. Chem. Soc*, 92, **1970**, 5262.
- [45] **M.N. HUGES, H.G. NICKLIN** «The chemistry of pernitrite. Part I: Kinetics of decomposition of pernitrous acid», *J. Chem. Soc*, **1968**, 450-452.
- [46] **M.N. HUGES, H.G. NICKLIN** «Autoxidation of hydroxylamine in alkalines solutions», *J. Chem. Soc A*, **1971**, 164-168.
- [47] **J.R. LEIS, M.E. PENA, A. RIOS** «A novel route to peroxyxynitrite anion», *J. Chem. Soc. Chem. Comm*, **1993**, 1298-1299.
- [48] **I. WAGNER, H. STREHLOW**, *Phys. Chem*, **1980**, 1-33.
- [49] **R.K. BROSZKIEWICZ**, *Bull. Acad. Pol. Sci*, 24, **1976**, 221-229.
- [50] **M. MANUSZAK, W.H. KOPPENOL** «The enthalpy of izomerization of peroxyxynitrite to nitrate», *Termochimica. Acta*. 273, **1996**, 11-15.
- [51] **D. BARTELETT, D.F. CHURCH, P.L. BOUNDS, W.H. KOPPENOL** «The kinetics of the oxidation of L-Ascorbic Acid by Peroxyxynitrite», 0891-C5849(94)E0133-2, *Free. Rad. Bio. Med*, 18, **1995**, 85-95.
- [52] **W.A. PRYOR, R. CUOTO, X. JIN, W.H. KOPPENOL, M. NGU-SCHWEMLEIN** «A practical method for preparing peroxyxynitrite solutions of low ionic strength and free of hydrogen peroxyde» 0891-5849(94)00105-7, *Free. Rad. Bio. Med*, 18(1), **1995**, 75-83.
- [53] **M.C. GONZALEZ, A.M. BRAUN** «VUV Photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite», *Res. Chem. Intermed*, 21(8/9), **1995**, 844.
- [54] **M. ANBAR, E.J. HART** «The Hydrated Electron», Wiley, New York, **1974**.
- [55] **M.C. GONZALEZ, A.M. BRAUN** «VUV Photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite», *Res. Chem. Intermed*, 21(8/9), **1995**, 847.
- [56] **G. LAMMEL, D. PERNER, P. WARNECK**, *J. Phys. Chem*, 94, **1993**, 6141.
- [57] **J. S. BECKMAN, T.W. BECKMAN, J. CHEN, P.A. MARSHALL, B.A. FREEMAN**, *Proc. Natl. Acad. Sci, U.S.A*, 87, **1990**, 1620
- [58] **G. KAMGANG YOUBI, J-M HERRY, M. N BELLON-FONTAINE, JL BRISSET, A. DOUBLA, M. NAITALI**, « Evidence of the temporal post-discharge decontamination of bacteria by gliding electric discharges: application to *Hafnia alvei* ». *Appl. EnViron. Microbiol.* 73, **2007**, 4791–4796.
- [59] **S. LEROUGE, MR WERTHEIMER, R. MARCHAND, M. TABRIZIA, L. Y. YAHIA**, « Effect of gas composition on spore mortality and etching during low pressure plasma sterilization » *J. Biomed. Mater. Res.* 51, **2000**, 128– 135.

- [60] **D. MOUSSA, A. DOUBLA, G. KAMGANG YOUBI, JL. BRISSET**, « Post discharge long life reactive intermediate involved in the plasmachemical degradation of an azoic dye». *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2007**, 35, 444–451.
- [61] **H. DELLALI** « étude de la post-décharge relative aux traitements plasmagènes pour différents polluants. Investigations coût/énergie» Mémoire Magister. Université de Mostaganem **2009**.
- [62] **JL. BRISSET, D. MOUSSA, A. DOUBLA, E. HNATIUC, B. HNATIUC, GK.YOUBI, JM. HERRY, M. NAITALI, MN BELLON-FONTAINE** « Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions» *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, **2008**, 5761–5781
- [63] **S. HAMMAMI** « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels » thèse doctorat cotutelle Paris Est- EL Manar Tunis Décembre **2008**
- [64] **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, David R. Lide, 88th edition (**2007-2008**). ISBN 978-0-8493-0488-0
- [65] **R. TAFER** « photo dégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque)» mémoire magister université Mentouri – Constantine **2007**

CHAPITRE V

Chapitre V :

Les traitements photochimique - Fenton

V-1. Procédé Fenton

V-1.1. Introduction

En avril 1876, Fenton décrit la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux en faible concentration. Il note par ailleurs que l'ajout de fer ferrique à la place de fer ferreux ne conduit à aucun composé coloré. Cette coloration était due à un complexe entre le fer et un produit d'oxydation de l'acide tartrique. En 1894, Fenton établit la formule moléculaire de ce produit d'oxydation, et il en déduit sa structure deux années plus tard. Par la suite, une étude a montré que le mélange H₂O₂ et sel ferreux (le réactif de Fenton) pouvait efficacement oxyder une large variété de substrats organiques [1].

La formation des radicaux hydroxyles est à la base du processus le plus souvent envisagé. La réaction de Fenton constitue un procédé d'oxydation avancée applicable au traitement des eaux contaminées par des polluants organiques [2, 3, 4].

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié en premier lieu l'oxydation des solutions colorées par le procédé Fenton (système Fe²⁺/H₂O₂) dans le but de vérifier l'efficacité de ce système sur la dégradation des colorants étudiés.

D'après la littérature il s'est avéré que la combinaison du Fenton aux rayons UV (photo Fenton) augmente l'efficacité de ce dernier [5, 6, 7], alors on a étudié l'effet d'irradiation UV solaires et artificiels sur les solutions de colorants traités par la procédé Fenton ainsi que l'effet des procédés photochimiques séparés (UV seul, UV/H₂O₂, solaire/H₂O₂).

V-1.2. Oxydation des colorants par réaction Fenton

Beaucoup d'études ont déjà montré que ce procédé était relativement efficace pour dégrader certains colorants textiles. Nous avons donc recherché des conditions permettant l'oxydation des colorants en produits éventuellement moins toxiques et plus biodégradables que les composés parents, le but étant de réduire la toxicité globale et d'augmenter la biodégradabilité [8, 9, 10].

V-1.2.1. Influence de quelques paramètres sur la réaction Fenton

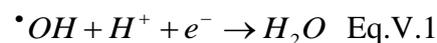
L'efficacité du système Fenton est fonction de nombreux paramètres tels que la concentration initiale en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale du polluant organique, le pH, la température, la présence d'oxygène moléculaire dissous, et la quantité de composés inorganiques présents initialement dans le milieu tels que les ions sulfates ou chlorures. Pour une concentration initiale en colorants et une température donnée, les trois principaux paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du réactif de Fenton sont la concentration initiale en fer(II), la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et le pH de la solution aqueuse.

V-1.2.1.a Effets de température

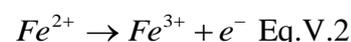
L'énergie d'activation de la réaction de Fenton (réaction d'amorçage de la chaîne radicalaire mise en jeu dans le procédé Fenton) étant très faible, l'effet de température sur la vitesse de production des radicaux hydroxyles n'est pas significatif [11]. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante (intervalle 20 – 25°C).

V-1.2.1.b Influence du pH

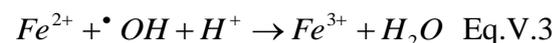
L'efficacité de la dégradation est conditionnée par le pH de la solution, la réaction de Fenton a généralement lieu en milieu acide pour prévenir la précipitation des sels de fer (particulièrement les sels ferriques) en hydroxydes correspondants [12]. Cependant, si la concentration en protons est trop élevée, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la demi-réaction rédox Eq.V.1 dont la constante de vitesse est relativement élevée ($k_{\bullet OH, H^+} = 7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) [13].



Les électrons peuvent provenir de la demi-réaction d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique:

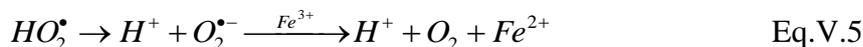
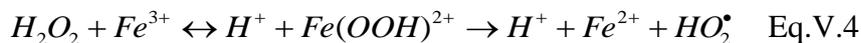


Il s'ensuit la réaction globale suivante :



Sachant que la constante de vitesse d'oxydation de la plupart des substrats organiques par le radical hydroxyle est de l'ordre de 10^7 - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, à des pH inférieurs à 2, les protons pourraient inhiber la dégradation de ces substrats par la consommation des radicaux par la réaction précédente [14].

En outre, les milieux très acides inhibent la complexation du fer ferrique, en déplaçant l'équilibre vers le fer ferrique libre dans la solution selon les réactions Eq.V.4 et 5:

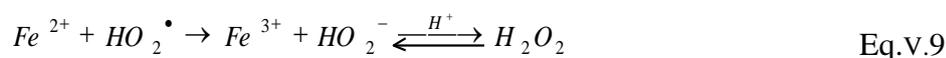


Par conséquent, en milieu très acide, la régénération du fer ferreux devient problématique. Aussi est-il généralement établi que le pH optimum de la réaction de Fenton se situe aux alentours de 2,5-3,5. Les expériences menées confirment ces prédictions théoriques. La dégradation optimale est obtenue à pH de 3. A ce pH, peu d'intermédiaires sont formés et ils sont rapidement dégradés. A pH 4, les composés parents et les intermédiaires sont lentement dégradés [12, 15, 16].

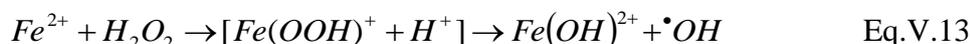
Si à pH acide le fer ferreux est essentiellement présent sous la forme de l'ion Fe^{2+} libre (i.e. uniquement hydraté par six molécules d'eau), vers pH 7, les formes $Fe(OH)^+$ et $Fe(OH)_2$ deviennent non négligeables, et à pH supérieur à 8, le fer ferreux précipite sous forme de $[Fe(OH)_2]_{(s)}$, ainsi, qu'en milieu neutre le fer(II) réagit principalement sous la forme de $Fe(OH)^+$ dans la réaction Eq.V.6 [17].

V-1.2.2. Optimisation et choix du mode d'ajout des réactifs

En présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$, les réactions à considérer sont les suivantes [18]:



Les études cinétiques semblent suggérer comme étape limitante la formation d'un complexe hydroperoxyde du fer ferreux, qui donnerait ensuite lieu à la génération du radical hydroxyle [17, 19]:



En milieu acide, les intermédiaires hydroperoxydes se décomposeraient très vite, et seule la réaction globale peut être considérée. Cette réaction serait ensuite suivie de la réaction indiquée ci-dessous :



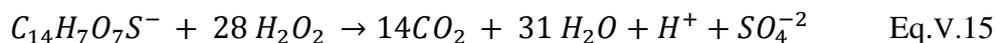
En présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène, la totalité du fer ferreux est rapidement oxydée par H_2O_2 en excès. Par la suite, la décomposition de H_2O_2 par le fer ferrique Fe^{3+} généré peut avoir lieu Eq.V.7, et ainsi contribuer à une régénération partielle du fer ferreux dans le milieu. Cependant, cette réaction est considérablement plus lente ($k_2 = 0,01 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) que la réaction de Fenton ($k_1 = 55-76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) [20]. Par la suite, la cinétique de décomposition de H_2O_2 dans un tel système se déroule en deux phases : une phase rapide correspondant au système Fe^{2+}/H_2O_2 , puis une phase beaucoup plus lente liée au système Fe^{3+}/H_2O_2 .

L'ajout de H_2O_2 se fait le plus souvent en une seule fois, en tout début de réaction. Mais il peut être avantageux dans certains cas de faire plusieurs ajouts à des temps différents, ceci afin de limiter l'excès de peroxyde d'hydrogène dans la solution, et donc la consommation en radicaux hydroxyles qui pourrait en découler. Il est aussi possible de faire un ajout continu dans le temps, en ajoutant lentement et progressivement une petite quantité connue de peroxyde d'hydrogène à une solution contenant l'ion ferreux Fe^{2+} .

Optimisation du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$

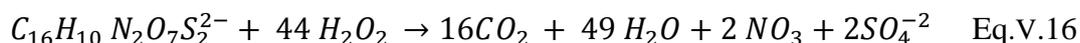
Dans notre travail, la quantité du réactif Fenton à ajouter est prise de la valeur théorique du H_2O_2 nécessaire à l'oxydation de chaque colorant.

Pour le rouge d'alizarine S on a :



Une oxydation complète d'une mole de l'ARS nécessite théoriquement 28 moles de H_2O_2 , alors une concentration de 335 $\mu\text{mol/l}$ en ARS nécessite théoriquement environs 10 mM de $[H_2O_2]$.

Pour l'Orange G on a :



Une oxydation complète d'une mole de l'OG nécessite théoriquement 44 moles de H_2O_2 , alors la valeur théorique nécessaire pour oxyder 223 $\mu\text{mol/l}$ d'OG est 10 mM.

Pour le mélange des deux colorants, on a pris également la même concentration en H_2O_2 (10 mM).

En pratique, il est souvent préférable d'ajouter la solution d'ions ferreux au milieu réactionnel avant celle de peroxyde d'hydrogène. En effet, en présence de l'ion ferreux seul, aucune oxydation des substrats ne peut avoir lieu alors qu'en présence de peroxyde d'hydrogène seul, une légère dégradation est possible en raison du pouvoir oxydant de H_2O_2 . La réaction Fenton est stoppée en ajustant le pH du milieu à 9.

Les figures V.1 montre l'influence des ions Fe^{2+} sur la de décoloration des solutions de colorants traitées par procédé Fenton. Nous avons varié la concentration des Fe^{2+} , fixé la concentration de H_2O_2 à 10 mM, la température à $20^\circ C$ et le pH à 3.

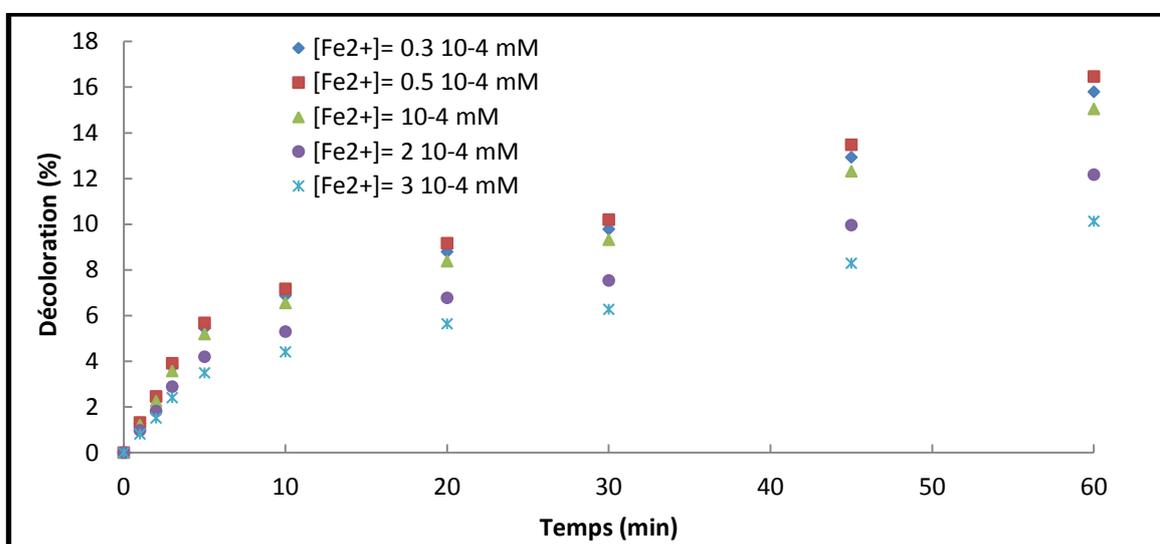


Figure V.1 Influence de la concentration de Fe^{2+} sur la décoloration de l'ARS

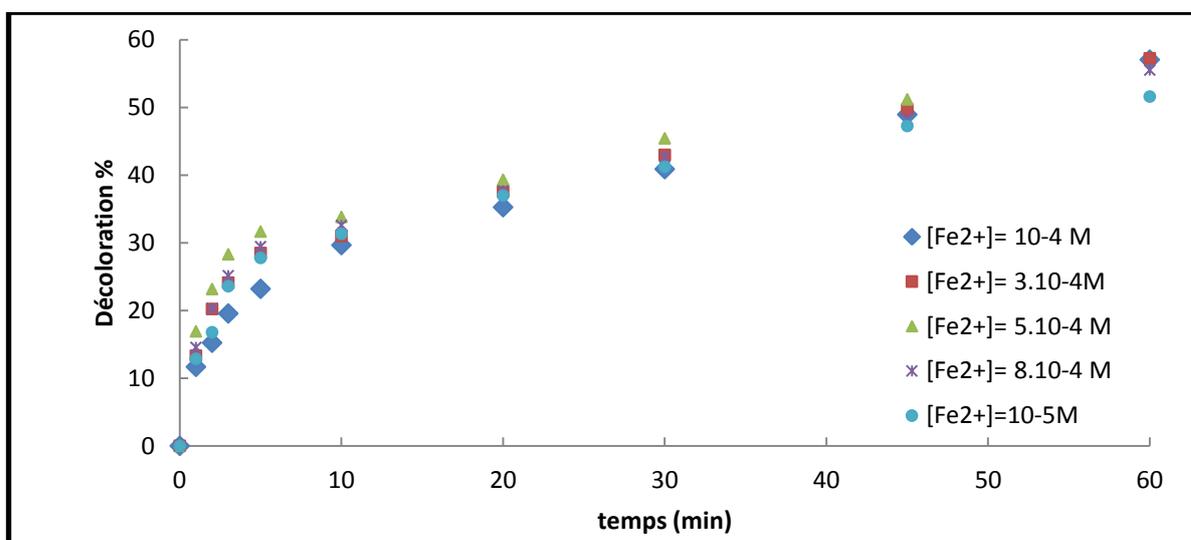


Figure V.2 Influence de la concentration de Fe^{2+} sur la décoloration de l'OG

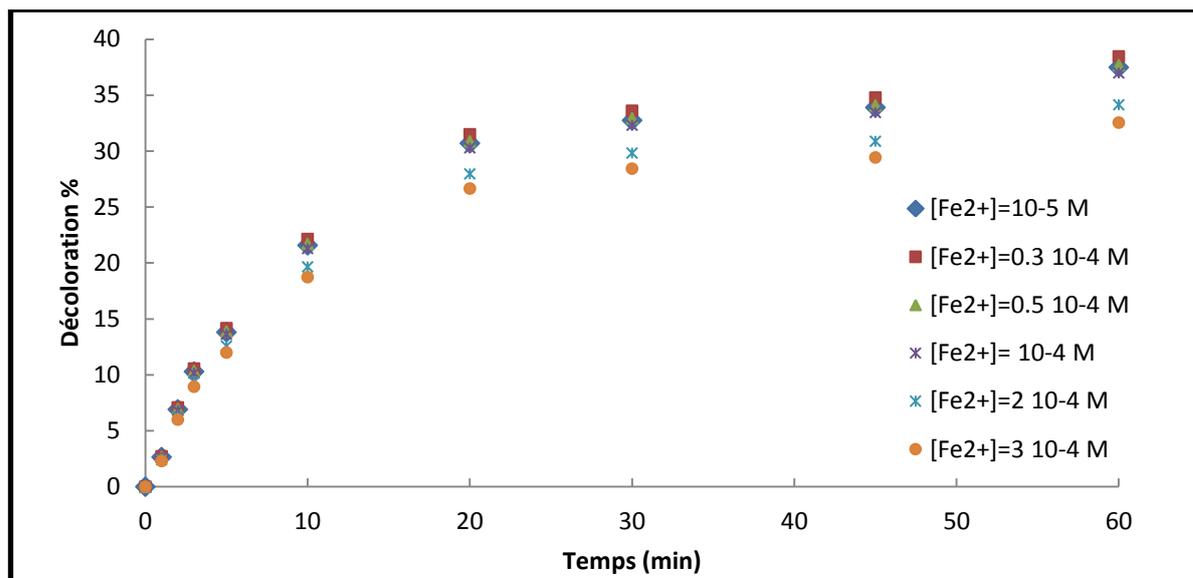


Figure V.3 Influence de la concentration de Fe^{2+} sur la décoloration du Mélange

L'ajout du Fe^{2+} de 10^{-4} à $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ pour l'ARS et l'OG augmente le pourcentage de décoloration respectivement de 4% et 10 % après 60 minutes de traitement. Au delà de cette concentration une diminution est notée, le même phénomène est remarqué pour le mélange à une concentration de $3 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Cela peut être expliqué par une réduction des $\cdot OH$ par le peroxyde d'hydrogène (Eq.V.8) ou/et les ions Fe^{2+} (Eq.V.3)

Un taux de 16.5% de décoloration est obtenu pour l'ARS après une heure de traitement par voie Fenton, 38,5% pour le mélange et un taux de 60,7% pour l'OG. Cela est due au fait que la liaison azoïque est plus susceptible à l'attaque par les radicaux hydroxyles que la cétonique. Dans la littérature, nous avons noté que l'application du procédé Fenton aux traitements des colorants azoïques est beaucoup plus importante que pour les colorants anthraquinoniques [21-23].

V-1.2.3. Cinétique de dégradation

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques obéit à une loi cinétique d'ordre 2 ou ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en $\cdot OH$ [14]. Aussi peut-on écrire la vitesse de disparition d'un substrat organique R de la manière suivante ($k_{OH\cdot}$ étant la constante de vitesse de la réaction entre RH et $\cdot OH$) :

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_{OH\cdot} [\cdot OH][R] \quad \text{Eq. V.17}$$

La réaction Eq.V.6 , qui génère le radical hydroxyle, est l'étape limitante dans l'oxydation de la plupart des composés organiques puisque cette réaction est relativement lente ($55- 76 \text{ mol}^1.\text{L.s}^{-1}$) par rapport à la consommation des radicaux hydroxyles par les composés organiques et par les intermédiaires et sous-produits d'oxydation formés, un processus extrêmement rapide avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$. Les radicaux hydroxyles étant des réactifs de temps de demi-vie très court, ils ne peuvent s'accumuler dans le milieu et on peut considérer l'état quasi-stationnaire pour leur concentration. Ainsi, on obtient :

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_{app} \cdot [R] \quad \text{avec: } k_{app} = k_{\cdot OH} [\cdot OH] \quad \text{Eq. v.18}$$

La concentration en radicaux hydroxyles étant constante, la vitesse d'oxydation du composé organique peut être décrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique, il s'ensuit que la cinétique de dégradation du substrat organique peut être décrite par l'équation ci-dessous :

$$\text{Ln}\left(\frac{[R]}{[R]_0}\right) = -k_{app} \cdot t \quad \text{Eq. v.19}$$

Le suivi de la disparition de la couleur en fonction du temps de traitement permet donc d'estimer de manière expérimentale la constante cinétique du pseudo-premier ordre (k_{exp} , estimation de k_{app}).

Les cinétiques obtenues à partir des concentrations résiduelles des colorants sont montrées dans la figure V.4

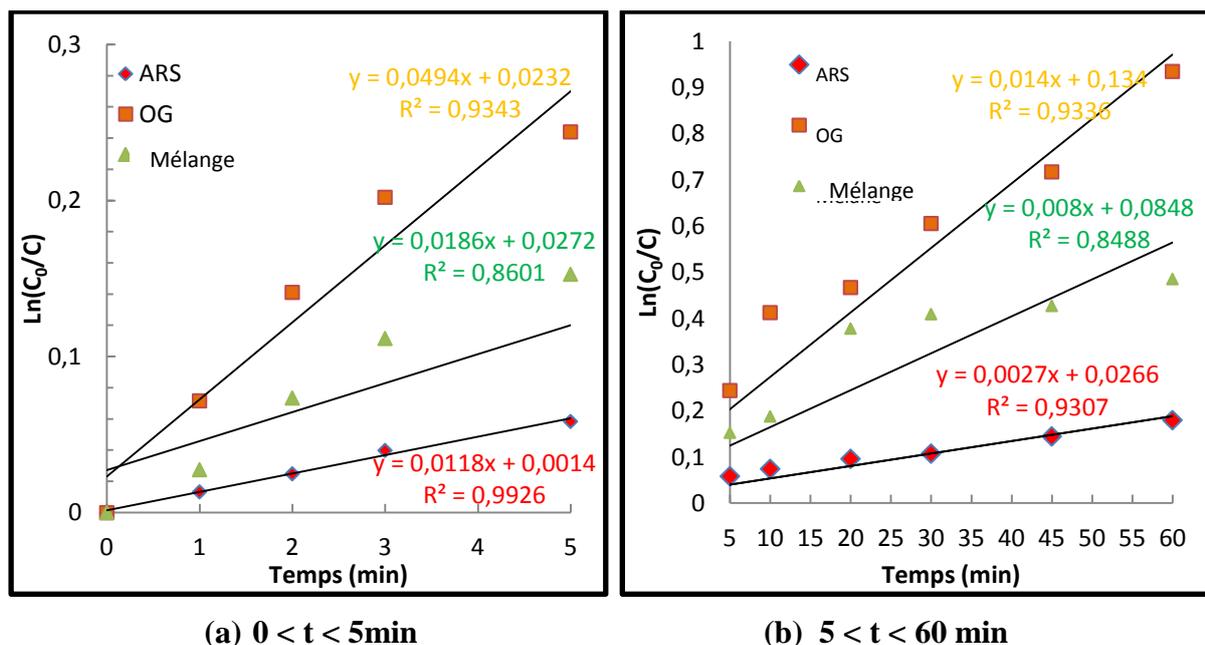


Figure V.4. Cinétique de décoloration des colorants traités par voie Fenton

La cinétique de décoloration des trois solutions de colorant obéit à une loi cinétique de pseudo premier qui peut être divisée en deux parties :

- la première partie englobe les cinq premières minutes du traitement ou la cinétique de décoloration a pour constante cinétique respectivement de $0,049 \text{ min}^{-1}$ pour l'OG $0,018$ et $0,011 \text{ min}^{-1}$ pour le mélange et l'ARS.
- la seconde partie concerne le reste du temps de traitement ou la cinétique de décoloration décroît et atteint respectivement $0,014 \text{ min}^{-1}$ pour l'OG $0,008$ et $0,002 \text{ min}^{-1}$ pour le mélange et l'ARS.

Durant les premiers temps de traitement, H_2O_2 disparaît rapidement en agissant comme réactif de Fenton Eq.V.6, se combine avec les radicaux Eq.V.8 en produisant des radicaux hyperhydroxyles (moins réactifs que les $\bullet\text{OH}$) et le fer ferrique Eq.V.7 (produit de la réaction Fenton), la production des hydroxyles diminue avec la diminution de H_2O_2 alors un ralentissement de la réaction Fenton et une constante cinétique de plus en plus faible durant le temps [31, 32].

V-1.2.4. Analyse de la DCO

Les solutions des colorants étant déjà traitées par procédé Fenton subissent une mesure de la demande chimique en Oxygène (DCO), les résultats trouvés sont représentés dans la figure V.5

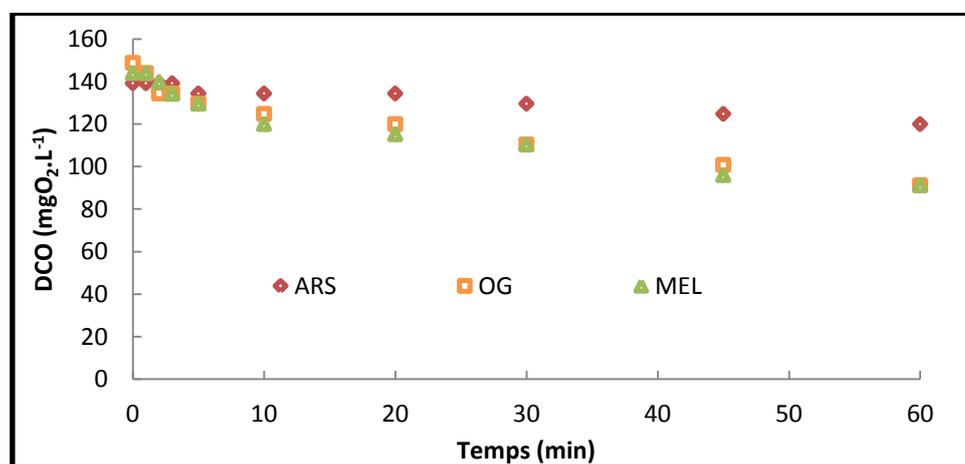


Figure V.5 Variation de la DCO des colorants avec le temps de traitement Fenton

Les résultats trouvés pour l'analyse DCO révèlent des faibles taux de dégradation pour l'ARS 15% et 38% pour le mélange et l'OG, probablement due à la présence des groupes électroattracteurs supplémentaires. La présence des substituants sur les cycles aromatiques diminue aussi le nombre de site d'attaque pour les radicaux $\bullet\text{OH}$ conduisant à la diminution

de la réactivité [14,30]. Nous avons calculé à partir de $\ln(DCO_0/DCO)$ la cinétique de dégradation en fonction du temps de traitement, et présenté les résultats dans la figure V.6.

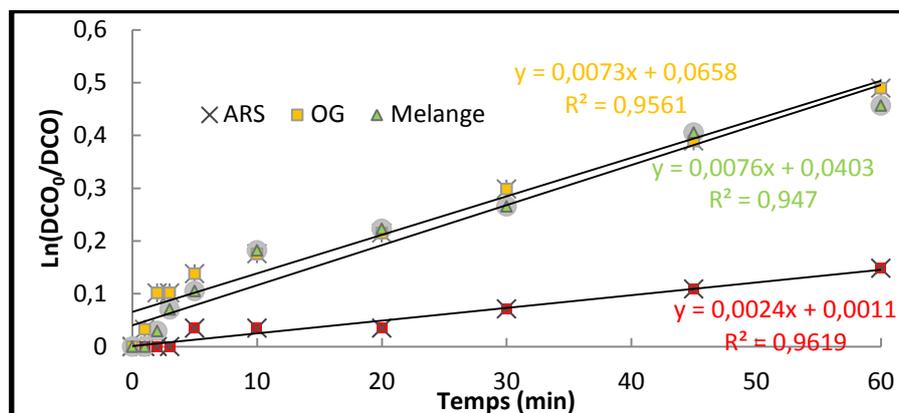


Figure V.6 Cinétique de dégradation des colorants traités par procédé Fenton

Les tracés de la figure V.6 montre que les trois solutions de colorants suivent une cinétique de pseudo premier ordre avec des constantes cinétique apparente de $0,002\text{min}^{-1}$ pour l'ARS et $0,007\text{min}^{-1}$ pour l'OG et le mélange.

V-1.2.5. Influence des ions chlorures et sulfates

Des études ont montré que les anions inorganiques tels que Cl^- et SO_4^{2-} influençaient significativement les vitesses de réaction des systèmes Fenton [24, 25]. Or ces anions sont susceptibles d'être présents dans les bains de teinture et dans les effluent réel des colorants, ils sont utilisés comme contre ions lors de l'ajout des sels de fer, et d'autre part parce que les solutions aqueuses sont couramment acidifiées avec HCl ou H_2SO_4 . Il est donc important de tenir compte de leur présence. Les principales réactions de ces anions inorganiques en présence du réactif de Fenton qui peuvent avoir lieu sont regroupées dans le tableau V.1 [14, 25, 26]:

Tableau V.1 Réaction des ions chlorures et sulfates dans le milieu Fenton

Eq.V.	Réactions	k
20	$Fe^{2+} + Cl^{-} \leftrightarrow FeCl^{+}$	$2,88 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
21	$Fe^{3+} + Cl^{-} \leftrightarrow FeCl^{2+}$	$6,61 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
22	$Fe^{3+} + 2Cl^{-} \leftrightarrow FeCl^{2+}$	$10,47 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
23	$Cl^{-} + \bullet OH \rightarrow HOCl^{\bullet -}$	$4,3 \times 10^9 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
24	$HOCl^{\bullet -} \rightarrow Cl^{-} + OH^{\bullet}$	$6,1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$
25	$HOCl^{\bullet -} + H^{+} \rightarrow Cl^{\bullet} + H_2O$	$2,1 \times 10^{10} \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
26	$Cl^{\bullet} + H_2O \rightarrow HOCl^{\bullet -} + H^{+}$	$1,3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
27	$Cl^{\bullet} + Cl^{-} \rightarrow Cl_2^{\bullet -}$	$8,5 \times 10^9 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
28	$Cl_2^{\bullet -} \rightarrow Cl^{\bullet} + Cl^{-}$	$6,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
29	$Cl^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + Cl^{-} + H^{+}$	$1,0 \times 10^9 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
30	$Cl_2^{\bullet -} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + 2Cl^{-} + H^{+}$	$4,1 \times 10^4 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
31	$Cl^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Cl^{-} + Fe^{3+}$	$5,9 \times 10^9 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
32	$Cl_2^{\bullet -} + Fe^{2+} \rightarrow Cl^{-} + FeCl^{2+}$	$1,4 \times 10^7 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
33	$Fe^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow FeSO_4$	$2,29 \times 10^1 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
34	$Fe^{3+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow FeSO_4^{+}$	$3,89 \times 10^2 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
35	$Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} \leftrightarrow Fe(SO_4)_2^{-}$	$4,47 \times 10^3 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
36	$H_2SO_4 + \bullet OH \rightarrow SO_4^{\bullet -} + H^{+} + H_2O$	$1,4 \times 10^7 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
37	$HSO_4^{-} + \bullet OH \rightarrow SO_4^{\bullet -} + H_2O$	$3,5 \times 10^5 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
38	$SO_4^{\bullet -} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^{+} + HO_2^{\bullet}$	$1,2 \times 10^7 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
39	$SO_4^{\bullet -} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-}$	$3,0 \times 10^8 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

Pour notre étude, nous avons ajouté différentes concentrations de sel de sulfate et de chlorure entre 1 et $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, au mélange des colorants pour le traiter par le procédé Fenton durant une heure. Les résultats trouvés sont présent dans le tableau V.2

Tableau V.2 Traitement Fenton du mélange à différentes concentrations de chlorures et sulfates

[sel] $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0		1		2		3		4		5	
	Decol %	Degra %	Decol %	Degra %	Decol %	Degra %	Decol %	Degra %	Decol %	Degra %	Decol %	Degra %
[Cl ⁻]	38,46	38,70	27,47	25,12	25,42	19,31	17,67	< 10	15,02	< 10	12,11	< 10
[SO ₄ ²⁻]	38,46	38,70	28,40	27,30	28,48	23,58	24,57	17,00	20,57	15,22%	18,73	< 10

Ces anions inorganiques peuvent complexer le fer(II) et le fer(III) (Eq.V 20, 21, 22 et 33, 34, 35) et ainsi modifier la distribution et la réactivité du fer. Le Fe^{2+} et $FeCl^{+}$ avaient la même réactivité vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène. Par contre, pour le système fer(III)/ H_2O_2 , la présence des ions Cl^{-} et SO_4^{2-} diminue considérablement la vitesse de formation des radicaux hydroxyles car la formation des complexes du fer(III) avec ces deux anions diminue la concentration en complexes hydroperoxydiques, ce qui inhibe la vitesse de régénération du

fer(II), De plus, les ions chlorures et sulfates peuvent consommer les radicaux hydroxyles (Eq.V 23, 36 et 37) et générer des espèces radicalaires (Cl^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$) à pH acide [25]. Ces espèces radicalaires formées sont moins réactives que les radicaux hydroxyles. En effet, les constantes de vitesse d'oxydation de ces radicaux avec la plupart des composés organiques sont de l'ordre de 10^3 à $10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, et de 10^6 à $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{SO}_4^{\bullet-}$, alors que celles des radicaux hydroxyles sont de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ [27]. D'autre part, Cl^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ peuvent consommer le fer(II) et le peroxyde d'hydrogène (Eq.V 29- 32 et 38, 39) [14].

V-2. Traitement photochimique

La dégradation des polluants organiques est possible par différents processus photochimiques qui exigent une source lumineuse naturelle ou artificielle [28, 29]. La plupart de ces méthodes nécessitent de longues périodes de traitement et réalisent rarement la dégradation complète des polluants. La réaction la plus commune observée lorsque les polluants sont irradiés avec des irradiations UV est la formation de nombreuses espèces radicalaires. L'efficacité de dégradation des procédés d'oxydation avancée photochimiques peut être considérablement augmentée en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène [30].

Dans la suite de notre travail on a abordé différents types de ce traitement en utilisant une source d'irradiation naturelle (soleil) et une autre artificielle (Lampe UV₂₅₄ ou UV₃₆₅) avec et sans catalyseurs.

V-2.1. Photolyse UV₂₅₄ et UV₃₆₅

La photolyse UV est un procédé qui consiste à exposer une solution à une irradiation UV. Cette dernière produit des espèces radicalaires dans la solution [31]:



Pour nos expériences, 160 ml de chaque solution de colorants est exposée pendant une heure à une irradiation UV₂₅₄ et UV₃₆₅. Les résultats de l'irradiation ne donnent pratiquement aucun changement pour la DCO et une très légère variation de la décoloration dans la limite de la sensibilité de l'appareil spectrophotométrique. Une heure d'irradiation UV reste insuffisante pour la décoloration et la dégradation des solutions de colorants étudiées. Cela confirme la théorie que les colorants étudiés sont de forte stabilité chimique et réfractaire [21,22].

V-2.2. Photolyse UV₂₅₄ /H₂O₂

Pour accélérer le processus de la photolyse, beaucoup de chercheurs ont jugé utile de combiner la photolyse à un ajout d'oxydant propre et non toxique tel que le peroxyde d'hydrogène déjà utilisé dans le procédé Fenton [33-35].

On a vu d'après l'équation chimique d'oxydation des colorants par le H₂O₂ (Eq.V.15, 16) qu'une oxydation nécessite une quantité de 10 mM. Afin de pouvoir comparer les procédés, on a proposé de rester dans les mêmes concentrations du Fenton ; donc 10 mM d'une solution de H₂O₂ est ajoutée à 160ml de chaque solution de colorant puis soumise la à une irradiation d'une lampe UV de 6 watts à 254 nm durant 1 heure de traitement ; les résultats sont illustrés dans la Figure V.7:

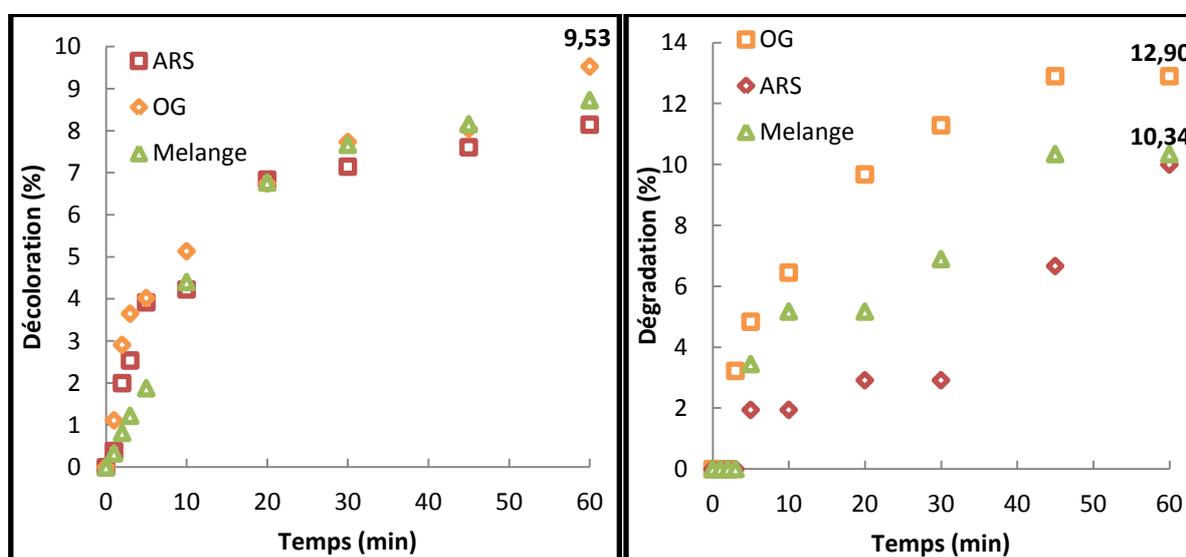
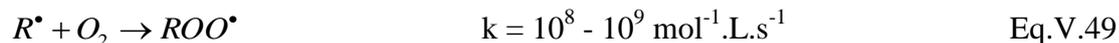
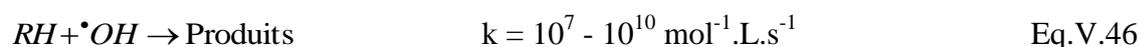
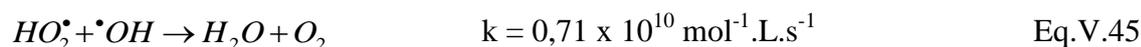
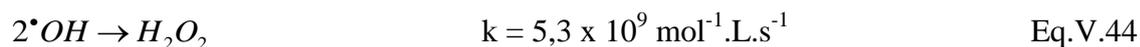
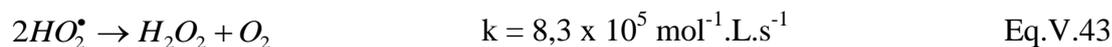
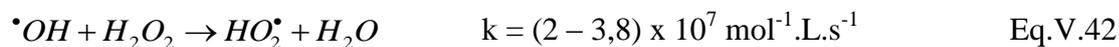


Figure V.7 Pourcentage de décoloration et de dégradation des colorants traités par photolyse assistée H₂O₂

D'après les taux de décoloration obtenus, on note une légère amélioration par rapport à la photolyse UV₂₅₄, mais ces taux restent encore très faibles ou il ne dépasse pas les 10% de décoloration. Les résultats de l'analyse DCO confirme celle trouvés pour la décoloration, la légère amélioration des taux de décoloration et dégradation est due à plus de production des espèces radicalaires notamment les radicaux $\cdot\text{OH}$. Les données bibliographiques indiquent que l'irradiation de solution de H₂O₂ à des longueurs d'ondes entre 200 et 280nm avec un max à 254 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) par coupure homolytique de la liaison O-O [36].



Cette production efficace et rapide de radicaux $\cdot\text{OH}$ permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent et qui peuvent entrer en compétition avec la dégradation sont les suivantes [37] :



Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques est donc l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$. Ainsi, la vitesse de l'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène. Comme le procédé de la photolyse, ce procédé nécessite beaucoup de temps d'irradiation et/ou des concentrations plus élevées en H_2O_2 .

V-2.3 Solaire Photo Fenton

Le procédé solaire Fenton est l'un des procédés d'oxydation avancée, il consiste à coupler le procédé Fenton à des rayons solaires. Dans cette partie de travail, nous avons repris les mêmes conditions et les valeurs optimales du procédé Fenton pour les trois solutions de colorants mais en l'exposant à la lumière solaire (vers midi durant une heure au mois d'avril à Mostaganem).

V-2.3.1 Suivi des taux de la décoloration et la dégradation

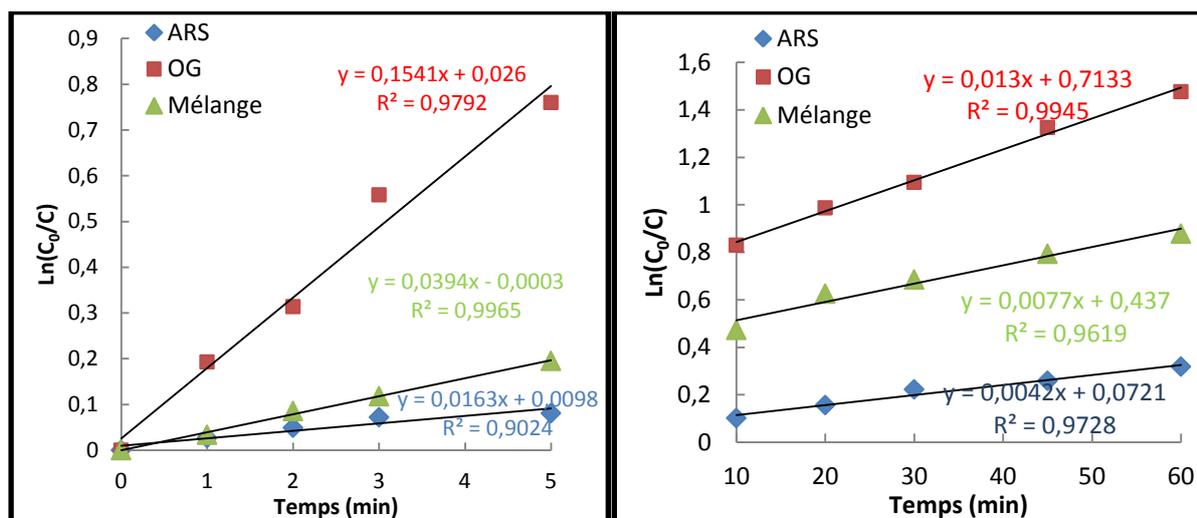
L'exposition des solutions au système solaire/ Fenton a révélé les résultats présentés dans le tableau V.3

Tableau V.3 Taux de décoloration et dégradations des solutions de colorants traitées par solaire /Fenton

Temps (min)	ARS		OG		Mélange	
	$R_{\text{décoloration}}$	$R_{\text{dégradation}}$	$R_{\text{décoloration}}$	$R_{\text{dégradation}}$	$R_{\text{décoloration}}$	$R_{\text{dégradation}}$
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	2,65	0,00	17,54	3,23	3,31	0,00
2	4,79	3,45	26,93	9,68	8,19	3,45
3	6,94	3,45	42,77	12,90	11,12	6,90
5	7,76	6,90	53,23	16,13	17,73	13,79
10	9,65	6,90	56,40	19,35	37,69	17,24
20	14,45	10,49	62,74	22,58	46,52	20,69
30	19,94	13,79	66,53	29,03	49,60	26,15
45	22,78	20,69	73,44	35,48	54,78	34,48
60	27,26	31,03	77,16	41,94	58,46	41,38

Nous avons noté une amélioration de la décoloration et de la dégradation des trois solutions par rapport au procédé Fenton avec un taux moyen respectivement de 11% et 15% pour l'ARS, 7% et 5% pour l'OG et le mélange, cela est due à plus de réactivité et une amélioration dans la constante cinétique due à l'irradiation solaire précisément aux rayons UV contenus dans les rayons solaire. Ces résultats sont conformes à certains travaux de dégradation des polluants organiques traités par Fenton et Fenton solaire portait sur des rejets pharmaceutiques [38], effluent industriels [39], pesticides [40] et colorants [41].

V-2.3.2 Suivi des cinétiques de la décoloration et la dégradation



0 < t < 5 min

5 < t < 60min

Figure V.8 Cinétique de décoloration des colorants par Fenton/ Solaire

La cinétique de la décoloration des solutions des colorants, peut être divisée en deux parties. Pour un temps de traitement au dessous de 5 minutes, la réaction est rapide avec des constantes cinétiques respectivement de 0,154, 0,039 et 0,016 min^{-1} pour l'OG, le mélange et l'ARS. Au delà de 5 minutes, la réaction devient de plus en plus lente avec des constantes cinétique nettement inférieures et qui sont respectivement de 0,013, 0,008 et 0,042 min^{-1} pour l'OG, le mélange et l'ARS. La cinétique de dégradation est présentée dans la figure V.9

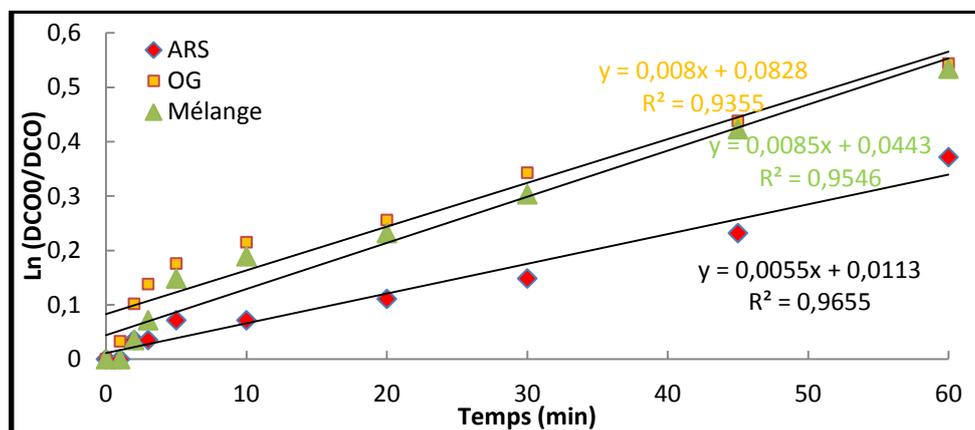


Figure V.9 Cinétique de dégradation des colorants par Fenton/ Solaire

On note d'après le tracé de $\text{Ln}(\text{DCO}_0/\text{DCO})$ en fonction du temps de traitement (Figure V.9) que la dégradation suit une cinétique de pseudo premier ordre pour les trois solutions des colorants avec des constante cinétique de 0,0055, 0,0085 et 0,008 min^{-1} respectivement pour l'ARS, l'OG et le mélange avec une amélioration par rapport à ceux trouvé pour le procédé Fenton (0,0024, 0,0073 et 0,0076 min^{-1} pour respectivement ARS, OG et Mélange). Ce procédé confirme que l'irradiation solaire améliore le procédé Fenton grâce aux rayons UV présents dans le soleil. Pour vérifier cette interprétation, on a procédé à un traitement photo Fenton en utilisant une Lampe UV.

V-2.4. Procédé photoFenton

Dans cette partie du travail nous avons combiné le procédé fenton déjà étudié à une source irradiation UV, lampe de 6 Watts de puissance émettant des irradiations à une longueur d'onde caractéristique de 365 nm afin de le comparer avec les procédés Fenton et Fenton/ Solaire.

V-2.4.1 Traitement du rouge d'alizarine par photo Fenton

Nous avons repris l'expérience du traitement de l'ARS par voie Fenton et dans les mêmes conditions opératoires, la solution est soumise à une irradiation UV_{365}

V-2.4.1.a Suivi de la décoloration et de la dégradation de l'ARS

Les échantillons des colorants traités sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible dans un domaine de longueur d'onde allant de 250 à 650 nm, cette analyse permet le suivi de la décoloration en fonction du temps de traitement.

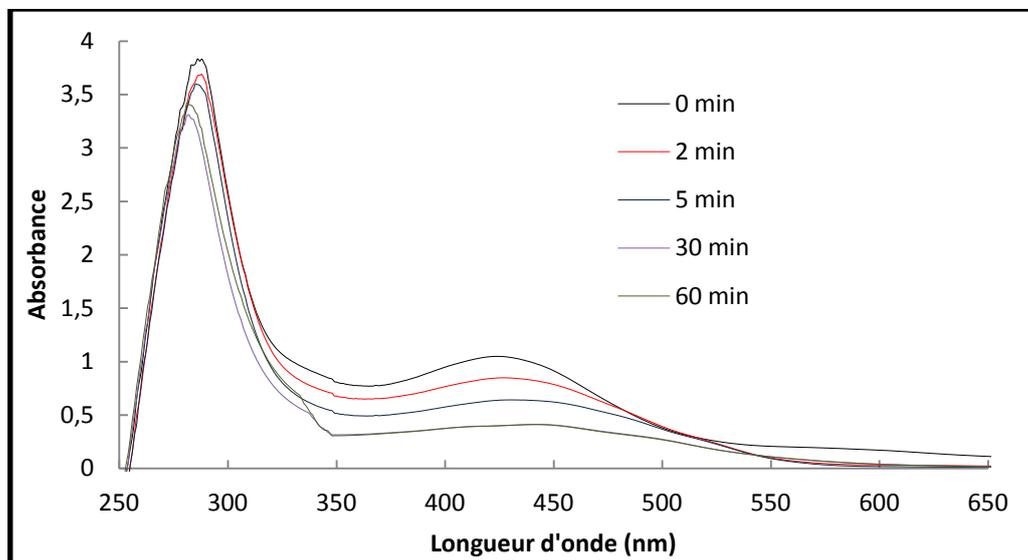


Figure V.10. Spectre UV-visible de l'ARS traité par Fenton / UV₃₆₅

L'analyse spectrale UV-Visible affiche deux bandes caractéristiques pour l'ARS, l'une à 424 nm caractérisant le groupement chromophore cétonique à pH 03 (cette bande se déplace vers les longueurs d'onde entre 500-550 nm aux pH basiques) et une autre bande dans la région UV à 285 nm caractérisant les noyaux benzéniques substitués [42]. Le traitement par photo Fenton a provoqué une diminution de l'absorbance des bandes caractéristiques. Notamment celle de la région visible, c'est la rupture de la liaison cétonique. Le suivi des absorbances à la longueur caractéristique à pH 3 nous a permis de calculer les taux de décoloration présentés dans la figure V.11

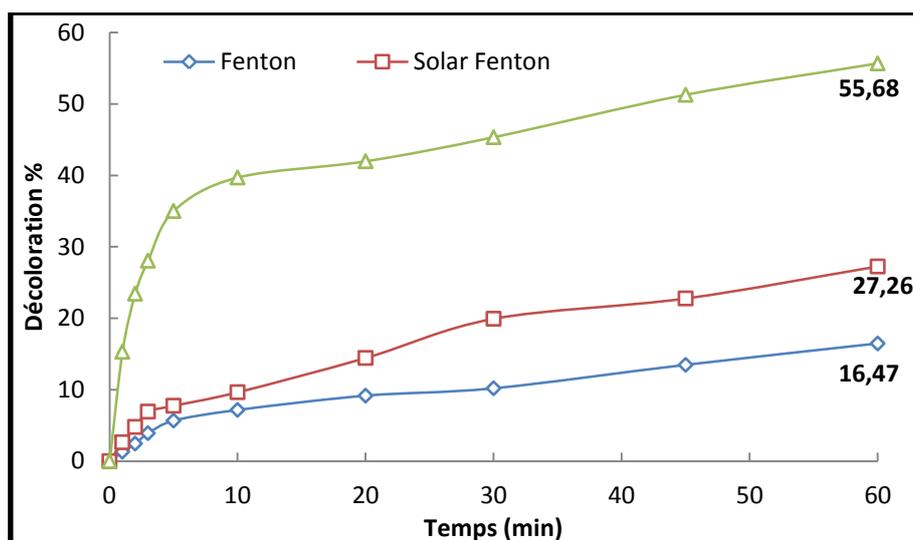


Figure V.11. Comparaison des taux de décoloration de l'ARS traité par Fenton et photo Fenton

Nous avons noté une amélioration dans les taux de décoloration par rapport au procédé Fenton, après 60 minutes de traitement. Le taux de décoloration passe de 16,5% à 27,3% suite à l'irradiation solaire et à 55,7 après une irradiation UV_{365} . Nous avons suivi également les taux de dégradation en mesurant la DCO, la mesure a révélé les résultats présentés dans la figure V.12

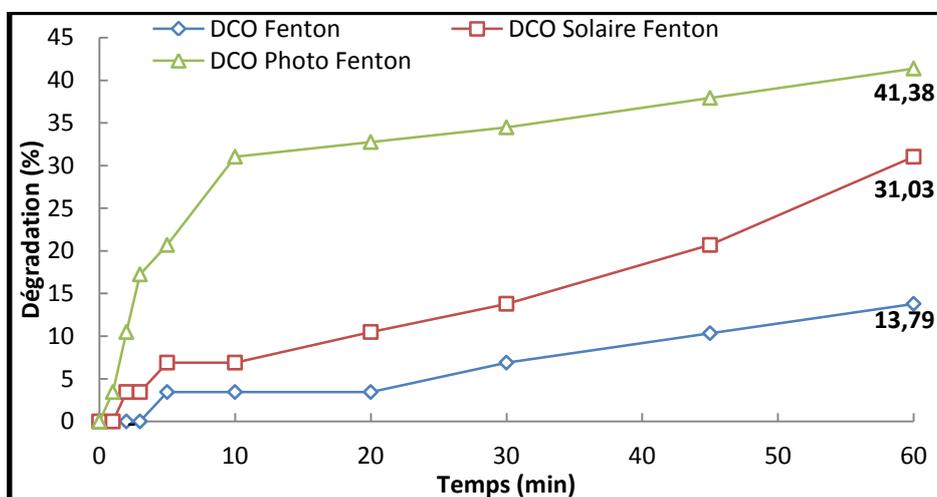


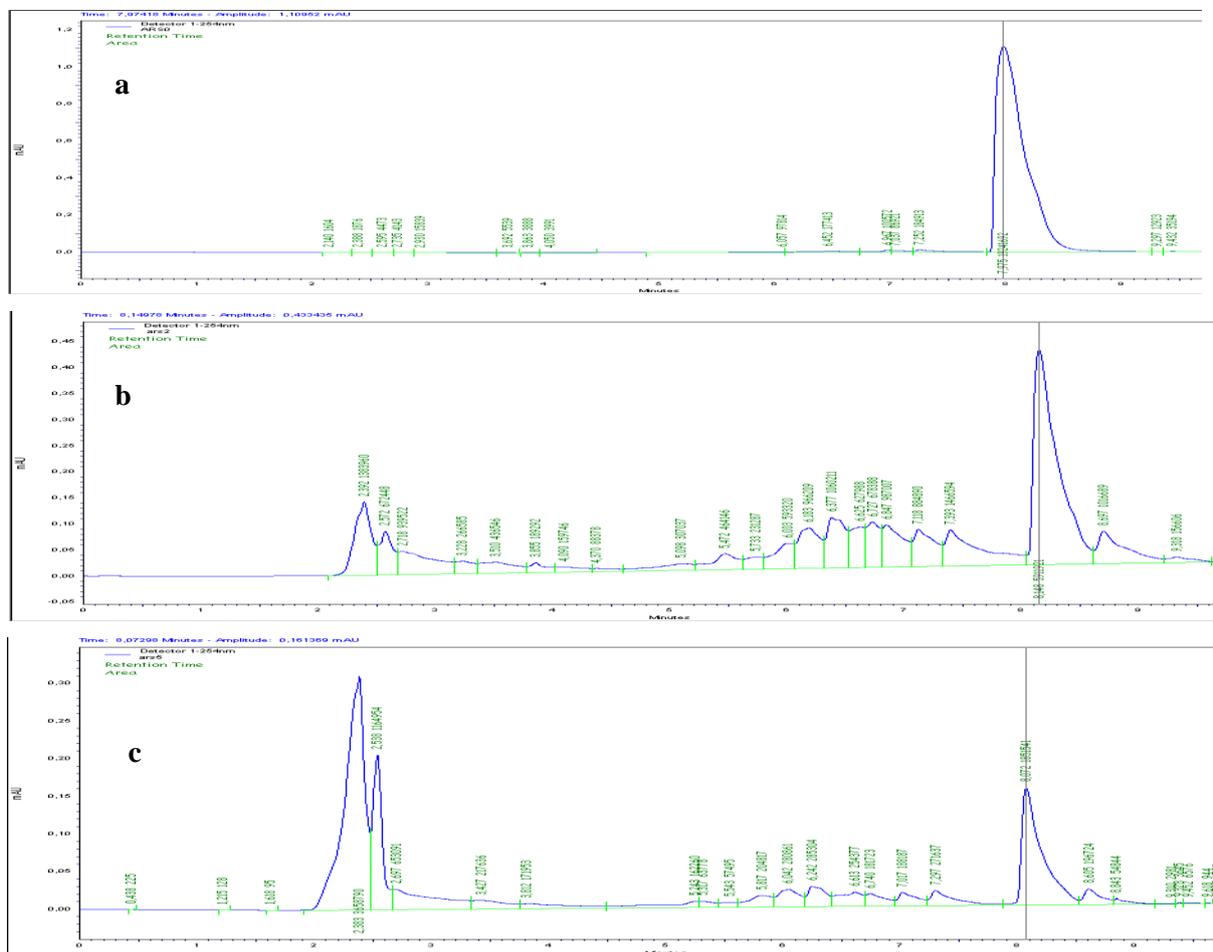
Figure V.12. Comparaison des taux de dégradation de l'ARS traité par Fenton et photo Fenton

Les résultats trouvés et présentés dans la figure V.12 confirment ceux trouvés pour la décoloration. L'irradiation UV_{365} améliore les taux de dégradation en fonction du temps de traitement respectivement de 10 et 28% par rapport aux procédés Fenton et Fenton/ Solaire, en atteignant un taux de 41 % de dégradation. Les résultats des taux de décoloration et de

dégradation trouvés pour les procédés PhotoFenton révèlent plus de réactivités donc plus d'espèces réactives générées dans le milieu.

Analyse CLHP

Les échantillons des colorants sont prélevés au cours du traitement photoFenton et analysés par CLHP afin de les quantifier. Les chromatogrammes trouvés à différents temps de traitement sont présentés dans la figure.V.13. Initialement le rouge d'alizarine présente un pic d'amplitude de 1,110 mAU à un temps de rétention de 7,97 min. l'intensité de ce pic diminue et sa surface se réduit au profit de l'apparition progressive des nouveaux pics entre 6 et 7 min ou ces derniers se dégradent au profit d'un autre pic à 1 min de rétention, ce dernier augmente avec les premiers temps de traitement en surface jusqu'à un temps voisin de 30 min ou il commence a se réduire en intensité et en surface du pic.



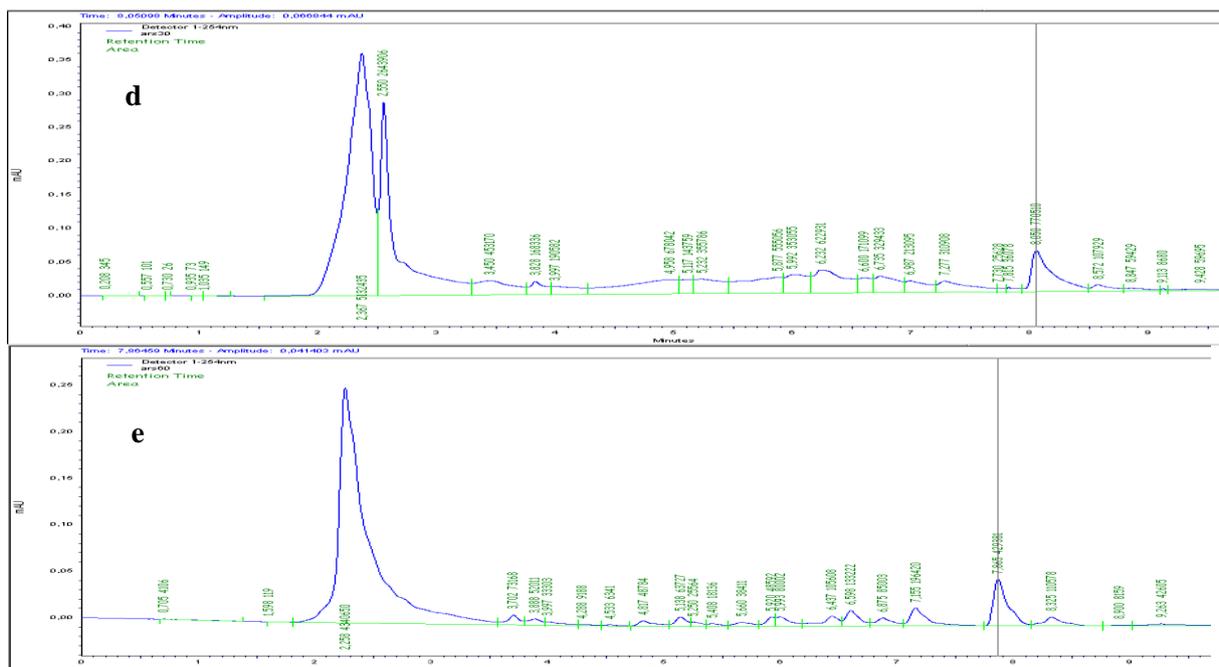


Figure V.13. Chromatogramme CLHP des échantillons de dégradation de l'ARS par procédé Photo Fenton, a: 0 min, b: 2 min, c: 5 min, d: 30 min et e: 60 min.

Suivant les chromatogrammes, nous avons calculé les concentrations résiduelle en ARS durant le traitement photoFenton UV₃₆₅, elles sont obtenues en calculant le rapport de la surface du pic à l'instant t sur la surface du pic initialement obtenu. Les résultats sont présentés dans la figure V.14.

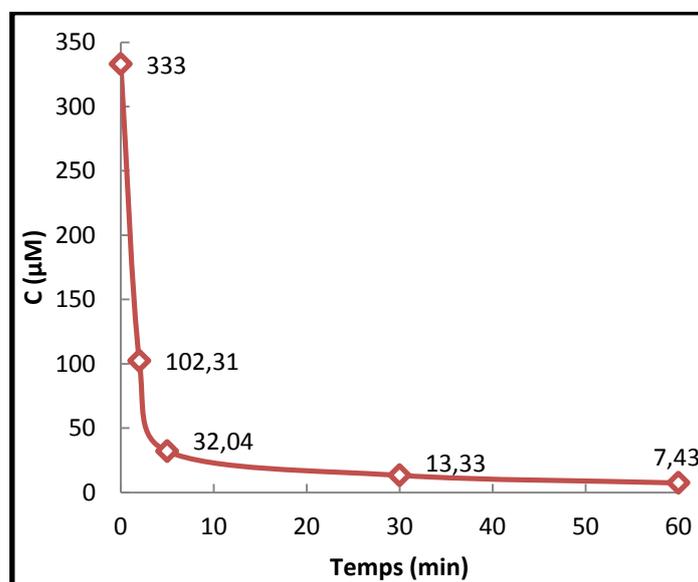


Figure V.14 Evolution de la concentration résiduelle de l'ARS traité par photoFenton à partir de l'analyse CLHP

Nous avons noté suivant le tracé de la figure V.14 une diminution exponentielle de la concentration de l'ARS qui passe de 333 μM à 102 et 32 μM respectivement après 2 et 5 minutes de traitement par UV₃₆₅/Fenton. Nous avons essayé de déduire une cinétique de disparition de l'ARS par photoFenton à partir du profil de la Figure V.16. L'étude cinétique montre que la dégradation de l'ARS est de second ordre avec une constante cinétique de $2.11.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$.

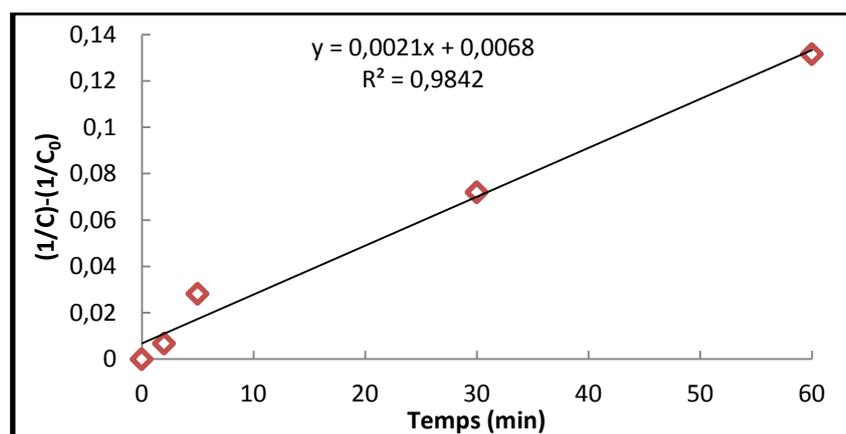
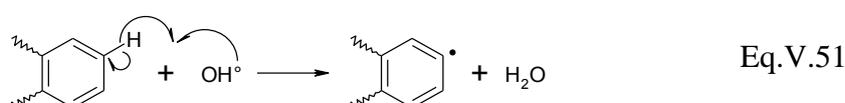
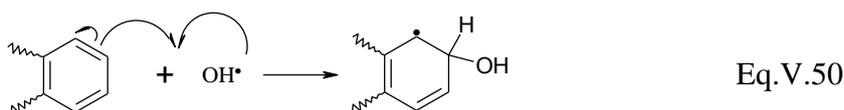


Figure V.15 Cinétique de dégradation de l'ARS traité par photoFenton à partir de l'analyse CLHP

Nous avons essayé d'identifier certains sous produits de dégradation à différents temps de traitement, pour nous faciliter le choix des mécanismes proposés dans la littérature. L'identification des intermédiaires se fait par une comparaison des temps de rétention, en suivant l'apparition du pic à trois différentes longueurs d'ondes (220, 270 et 340 nm) ainsi que par les spectres UV-visible avec ceux de composés standard. Nous avons pu identifier l'hydroquinone et le résorcinol

V-2.4.1.b Mécanisme de dégradation de l'ARS

Les radicaux hydroxyles réagissent avec les composés organiques aromatiques selon deux voies, soit par addition sur une double liaison carbone-carbone (Eq.V.50), soit par abstraction d'un atome d'hydrogène(Eq.V.51) :



La réaction d'addition ou abstraction est suivie d'une autre réaction plus favorable en termes de stabilité électronique du noyau benzénique, qui est l'addition d'un autre radical hydroxyle sur l'intermédiaire radicalaire précédemment formé, pour générer un composé hydroxylé. L'oxydation du radical R^\bullet par le fer ferrique et sa réduction par le fer ferreux devraient également être défavorisées en raison de l'instabilité des intermédiaires générés (i.e. le carbocation R^+ et le carbanion R^- respectivement) [14]. Un radical de type cyclohexadiényle est également produit, ce radical est stabilisé par résonance. Par la suite, il peut réagir avec le fer ferrique ou l'oxygène moléculaire pour générer le produit hydroxylé correspondant, se recombiner avec un autre radical $^\bullet ROH$ pour redonner le composé initial ainsi qu'un dérivé hydroxylé, ou encore réagir avec le composé de départ pour former des composés biphenyles [14, 18]. La majorité des études, ainsi que les travaux récents, privilégient l'addition comme mécanisme prépondérant de l'attaque de $^\bullet OH$ sur les composés aromatiques [14, 27, 43-44], ce qui a par la suite été confirmé par des analyses isotopiques (i.e. 2D et ^{18}O) [14, 18, 45] Ceci pourrait s'expliquer par la stabilisation par mésomérie du radical cyclohexadiényle ainsi formé [14]. A la lumière de ces interprétations et en se référant également à la littérature [46, 47] nous avons opté pour le mécanisme présenté dans la figure V.16.

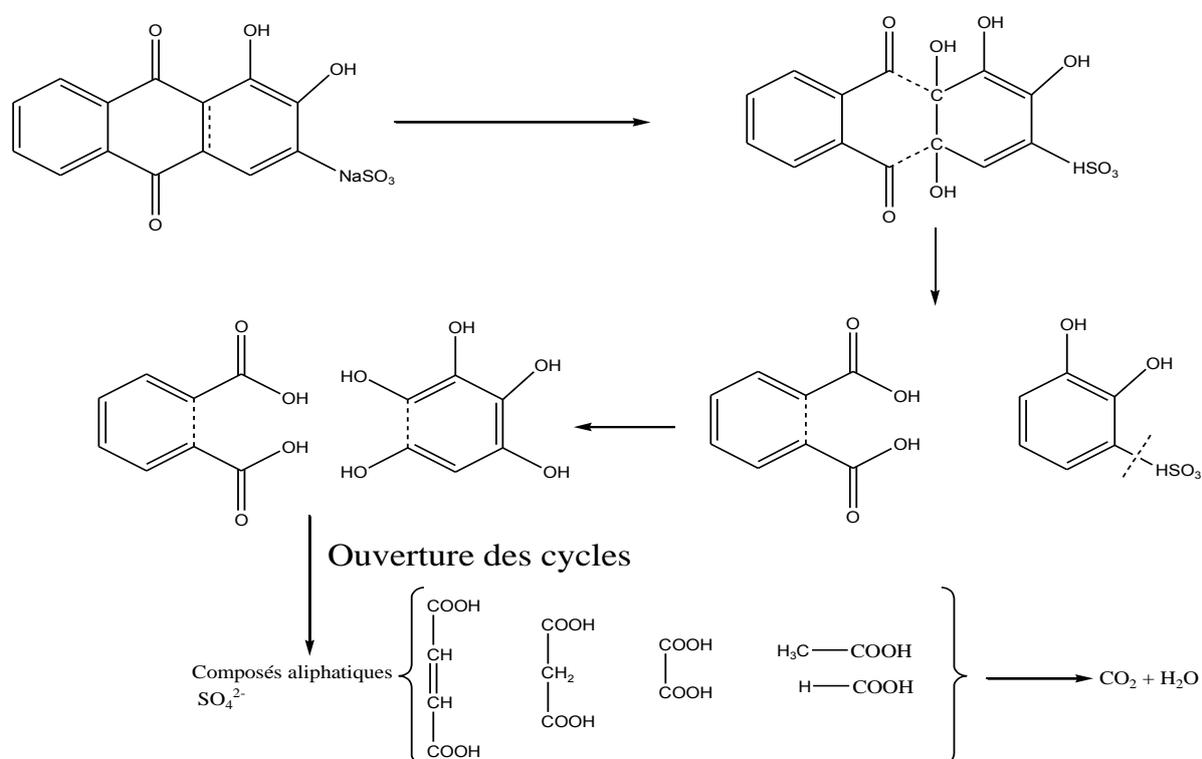


Figure V.16 Mécanisme de dégradation de l'ARS par photoFenton

Les radicaux hydroxyles générés attaquent les sites des groupes carbonyles de l'ARS et forment l'acide ortho phtalique suivi de la formation de l'hydroquinone, phénol et le résorcinol. [43, 48-50]. La décarboxylation et la désulfonation peuvent conduire à la formation du phénol et l'acide phtalique. L'ouverture des cycles forme des acides carboxyliques aliphatiques tel que l'acide malonique, oxalique et formique [47, 51]. L'oxydation de ces derniers forme CO_2 et H_2O .

V-2.4.2 Traitement de l'Orange G 'OG' Par photo Fenton

Nous avons repris l'expérience du traitement de l'OG par voie Fenton et dans les mêmes conditions opératoires, la solution est soumise à une irradiation UV_{365} et une analyse similaire que celle effectuée pour l'ARS.

V-2.4.2.a Suivi de la décoloration et la dégradation de l'OG

Les échantillons des colorants traités sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible dans un domaine de longueur d'onde allant de 250 à 700 nm, cette analyse permet le suivi de la décoloration en fonction du temps de traitement.

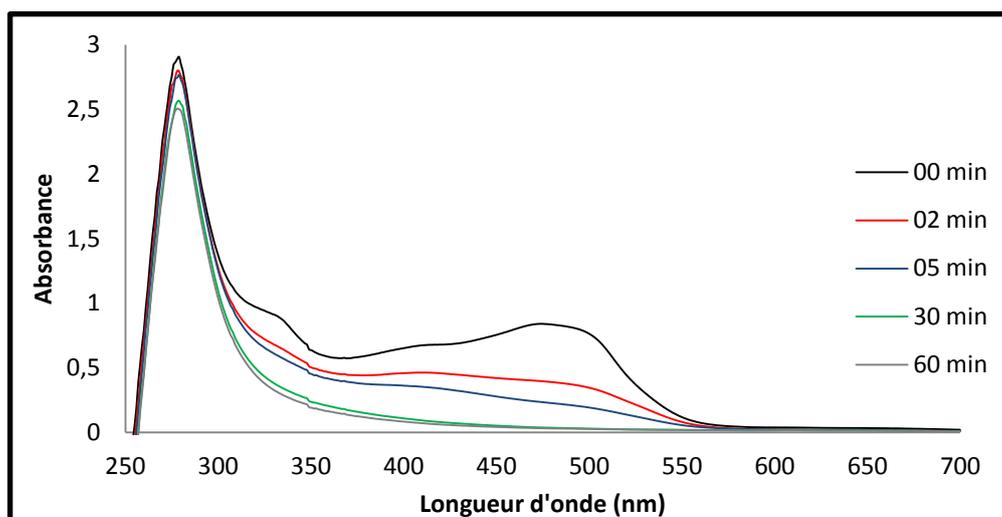


Figure V.17. Spectre UV-visible de l'OG traité par Fenton / UV_{365}

Les spectres UV-Visibles de la dégradation de l'OG par photoFenton en fonction du temps de traitement montrent trois principales bandes situées à 280, 335 et 480 nm plus un épaulement à 421 nm. Les bandes 280 et 335 nm sont attribuées aux noyaux aromatiques, la bande à 480 nm et l'épaulement de 421 nm sont attribués à la liaison azo et la structure conjugué formé par la liaison azo [52-53]. Lors du traitement, les bandes à 335 nm et 480 nm diminuent progressivement jusqu'à une disparition totale après environ 30 minutes indiquant une destruction totale du groupe chromophore et sa liaison conjuguée alors que la bande à 280

nm diminue lentement indiquant que les aromatiques sont toujours présents. Le suivi spectrophotométrique a permis de calculer les taux de décoloration à différents temps de traitement, les résultats sont présentés dans la figure V.18

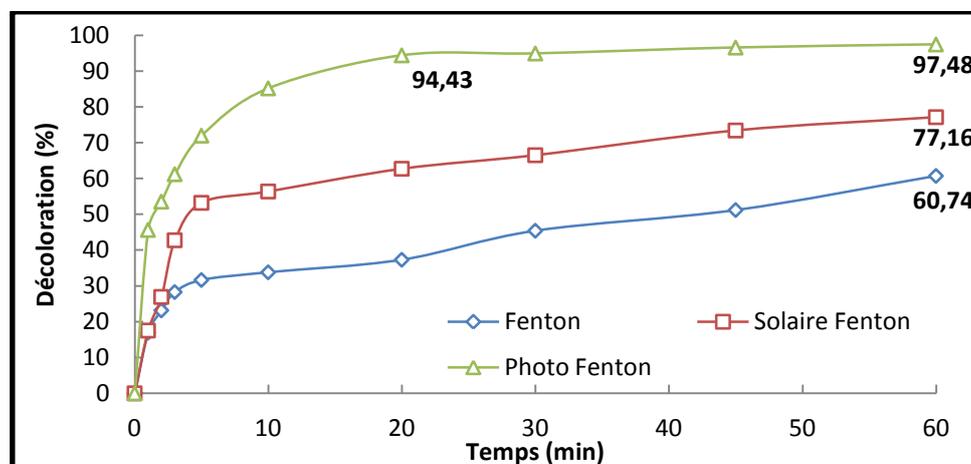


Figure V.18. Comparaison des taux de décoloration de l'ARS traité par Fenton et photoFenton

Nous avons noté une amélioration dans les taux de décoloration par rapport au procédé Fenton, après 60 minutes de traitement. Le taux de décoloration passe de 61% pour le procédé Fenton à 77% suite à son irradiation solaire et à 95 et 97,5% respectivement après 20 et 60 minutes de son irradiation UV₃₆₅. Nous avons suivi également les taux de dégradation en mesurant la DCO, la mesure a révélé les résultats présentés dans la figure V.19

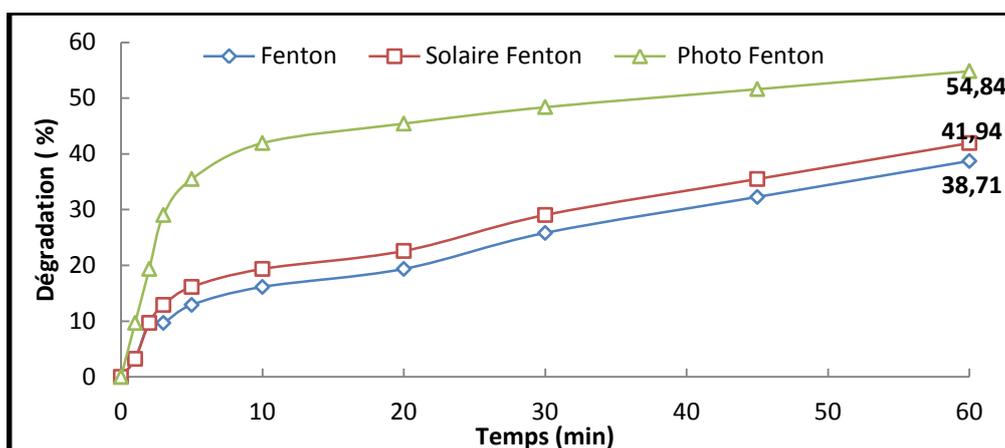
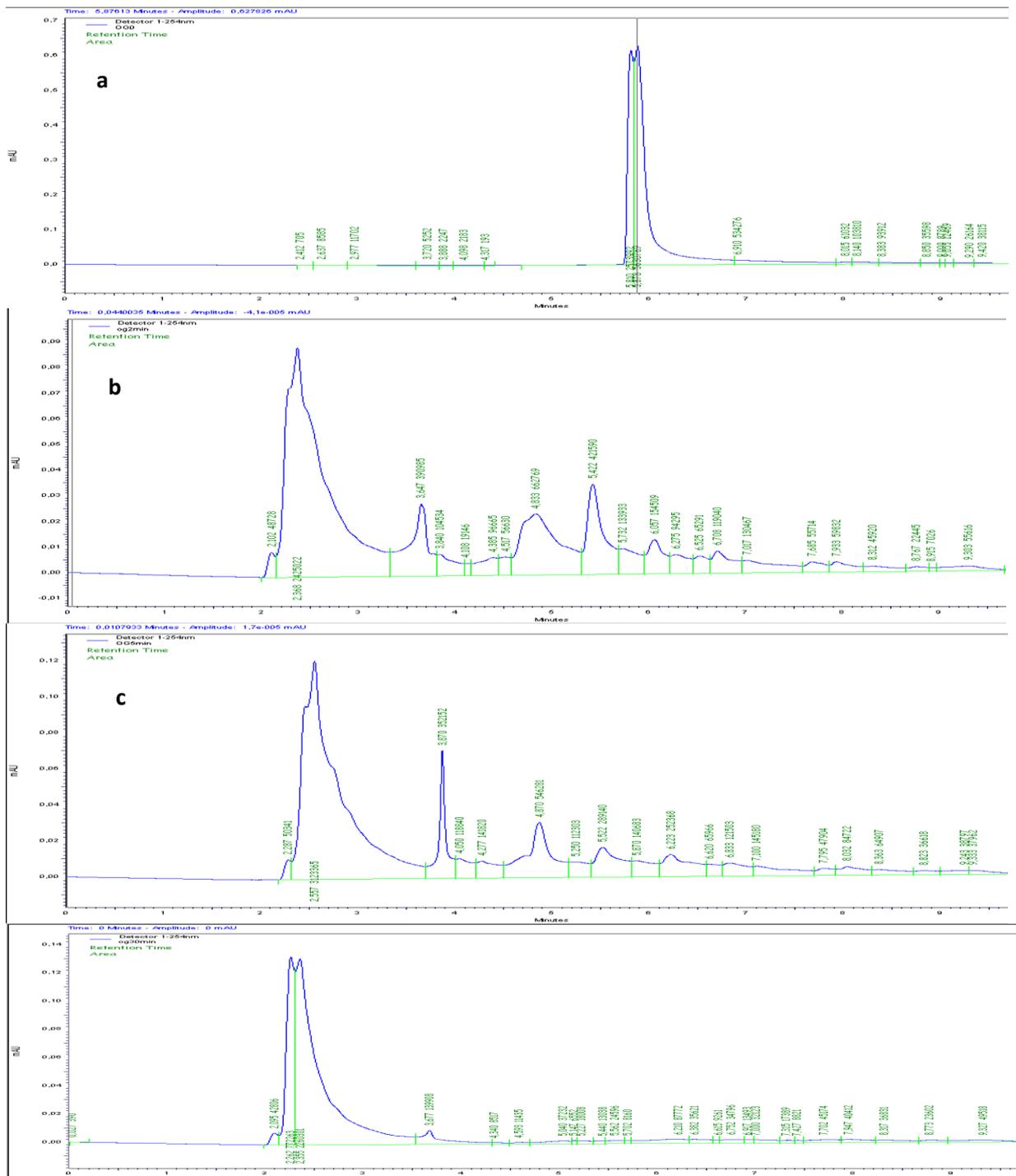


Figure V.19. Comparaison des taux de dégradation de l'OG traité par Fenton et Solaire/UV₃₆₅ Fenton

Les résultats de la mesure de la DCO confirment ceux trouvés pour la décoloration. L'irradiation UV₃₆₅ améliore de 14 et 17% les taux de dégradation en fonction du temps de traitement atteignant 55 % après 1 heure de traitement par rapport aux procédés Fenton et le Fenton/ solaire (38% et 42%).

Analyse CLHP

L'analyse CLHP des échantillons de l'OG est faite de la même manière que celle des échantillons de l'ARS. Suivant les chromatogrammes de la figure V.20, l'OG présente un pic d'amplitude de 0,628 mAU à un temps de rétention de 5,87 min. ce pic se réduit dès le début du traitement avec une apparition très importante d'autres pics aux faibles temps de rétention et ces derniers perdent en intensité et en surface de pic au fil du traitement.



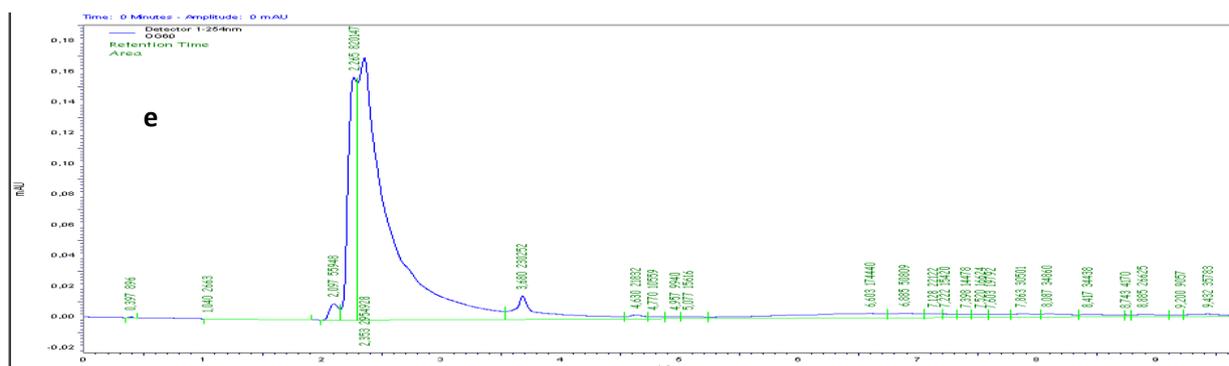


Figure V.20. Chromatogramme CLHP des échantillons de dégradation de l'OG par procédé Photo Fenton, a: 0 min, b: 2 min, c: 5 min, d: 30 min et e: 60 min

Nous avons pu établir un profil de diminution de la concentration de l'OG traité par photoFenton d'après le rapport des surfaces des pics des chromatogrammes de la figure V.20.

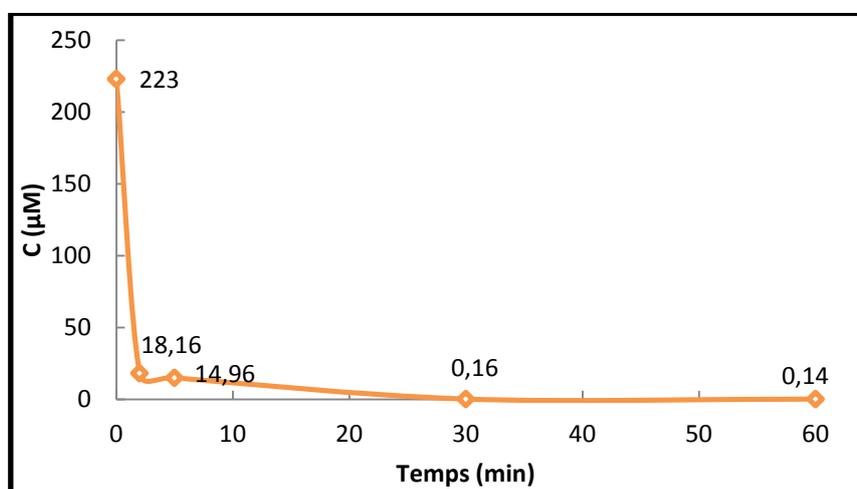


Figure V.21 Evolution de la concentration résiduelle de l'OG traité par photoFenton suivie par CLHP

On note suivant le tracé de la figure V.21 une diminution exponentielle de la concentration de l'ARS ou elle passe de 223 μM à 18 μM après seulement 2 minutes de traitement UV₃₆₅/Fenton. Nous avons essayé de déduire une cinétique de disparition de l'ARS à partir de la Figure V.22.

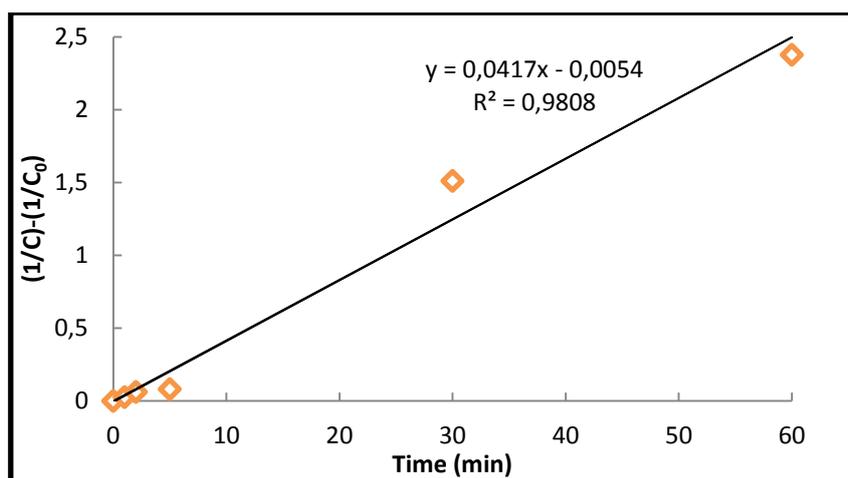


Figure V.22. Cinétique de dégradation de l'OG traité par photoFenton à partir de l'analyse CLHP

L'étude cinétique montre que la dégradation de l'OG par photoFenton obéit à une cinétique de pseudo second ordre avec une constante de vitesse de $k = 41,7 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

V-2.4.2.b Mécanisme de dégradation de l'OG

Une étude des mécanismes d'oxydation engagés pendant la minéralisation des colorants azoïques a été réalisée par E. ZAWLOTZKI GUIVARCH et al. [54] sur la structure chimique la plus simple : l'azobenzène. Ce composé présente la particularité de ne pas avoir de substituants sur les noyaux aromatiques ce qui facilite l'interprétation des mécanismes de réaction. L'apparition de nouveaux pics sur les chromatogrammes CLHP obtenus lors du traitement de l'azobenzène et une modification dans le domaine spectral 260 - 300 nm indique la formation de nouvelles structures attribuées aux benzènes multisubstitués [55]. La production et l'évolution de ces sous-produits de dégradation sont suivies par chromatographie liquide. Ces intermédiaires sont issus de l'oxydation des noyaux aromatiques de l'azobenzène après rupture de la liaison azoïque. Au total 6 intermédiaires aromatiques ont été identifiés pour l'azobenzène : **Hydroquinone, 1,4-benzoquinone, Pyrocatechol, 4-nitrocatechol, 1,3,5-trihydroxynitrobenzène, p-nitrophénol**.

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont des oxydants électrophiles. Par conséquent l'hydroxylation des colorants n'a lieu que sur des sites riches en électrons, comme les groupes amino ou proche de la liaison azo. Dans le cas de l'azobenzène, la première étape de l'oxydation radicalaire peut impliquer le groupe chromophore $-\text{N}=\text{N}-$ ou le noyau aromatique. Selon les résultats de la littérature 60 % des réactions d'attaque électrophile débiterait par une addition sur la double liaison du groupe azo, le reste étant attribué aux additions sur les noyaux aromatiques [56-58]. Selon le mécanisme proposé par Spadaro *et al* [59], les radicaux $\cdot\text{OH}$ produits par la réaction de Fenton, attaque le carbone portant la liaison azo. Cette attaque serait responsable de la

rupture de la liaison -C-N- et la génération de benzène [2, 60, 61]. Joseph *et al* [56] ont privilégié le clivage de la liaison azo aboutissant à la formation de nitrosobenzène. Cette dernière hypothèse a fait l'objet d'une étude de Özen *et al.* (2003) [62] qui ont appliqués des techniques DFT (Density functional Theory), à la dégradation oxydative de l'azobenzène. Les énergies potentielles de surface ont été comparées pour déterminer le mécanisme le plus favorable énergétiquement. Il ressort de leur étude que le clivage de la liaison azo -N=N- était précédée par l'addition des radicaux hydroxyles sur le chromophore. Le mécanisme impliquant la rupture de C-N n'est favorisé que lorsque la molécule porte un groupement OH⁻ en position ortho ou para, donnant lieu à des formes tautomères du colorant

Certaines études sur l'oxydation du naphthalène par le radical hydroxyle en phase gazeuse ont montré que le mécanisme d'oxydation était principalement une addition du radical [•]OH sur le naphthalène pour donner les intermédiaires radicalaires qui réagissent ensuite avec l'oxygène moléculaire pour former le 1- et le 2-naphtol [63-64]. Hykrdová *et al.* (2002) [65] ont proposé un mécanisme analogue pour la dégradation photo induite du naphthalène en solution aqueuse par le fer(III) en présence de perchlorate. Dans un premier temps (figure V.23), le radical hydroxyle s'additionne sur la double liaison C=C, qui a la plus forte densité électronique, pour former les intermédiaires radicalaires du type cyclohexadiényle I et II. Puis, ces deux intermédiaires (isomères Ia et IIa) sont attaqués par une molécule d'oxygène pour former les radicaux *trans*-peroxyes IIIa et IVa, qui se décomposent pour donner respectivement le 1-naphtol et le 2-naphtol, après élimination du radical HO₂[•].

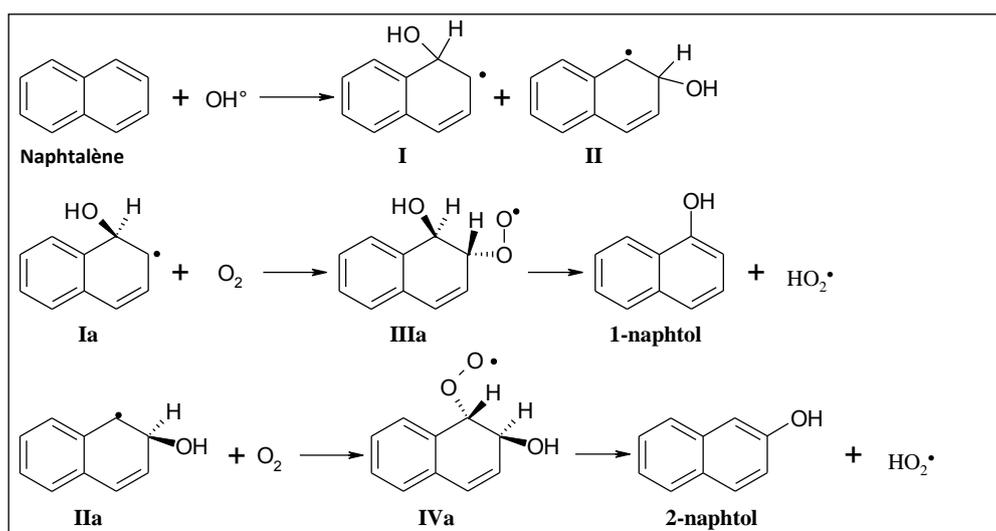


Figure V.23 Schéma du mécanisme d'oxydation photoinduite du naphthalène par le fer(III) en présence de perchlorate – Formation du 1- et du 2-naphtol [65]

La nature électrophile du radical $\bullet\text{OH}$ est confirmée car on obtient les produits ortho (1-naphtol) et para (2-naphtol) hydroxylés. Cinq sous-produits d'oxydation du naphthalène sont formés : le 1- et le 2-naphtol, la 1,2- et la 1,4-naphtoquinone, et un produit de clivage d'un cycle aromatique qui est le 2-formylcinnamaldehyde.

En se basant sur ces mécanismes, et les sous produits identifiés lors de notre analyse notamment le nitrobenzène, hydroquinone benzène aldéhyde, phénol, résorcinol, nous avons suggéré le mécanisme de dégradation suivant pour l'Orange G :

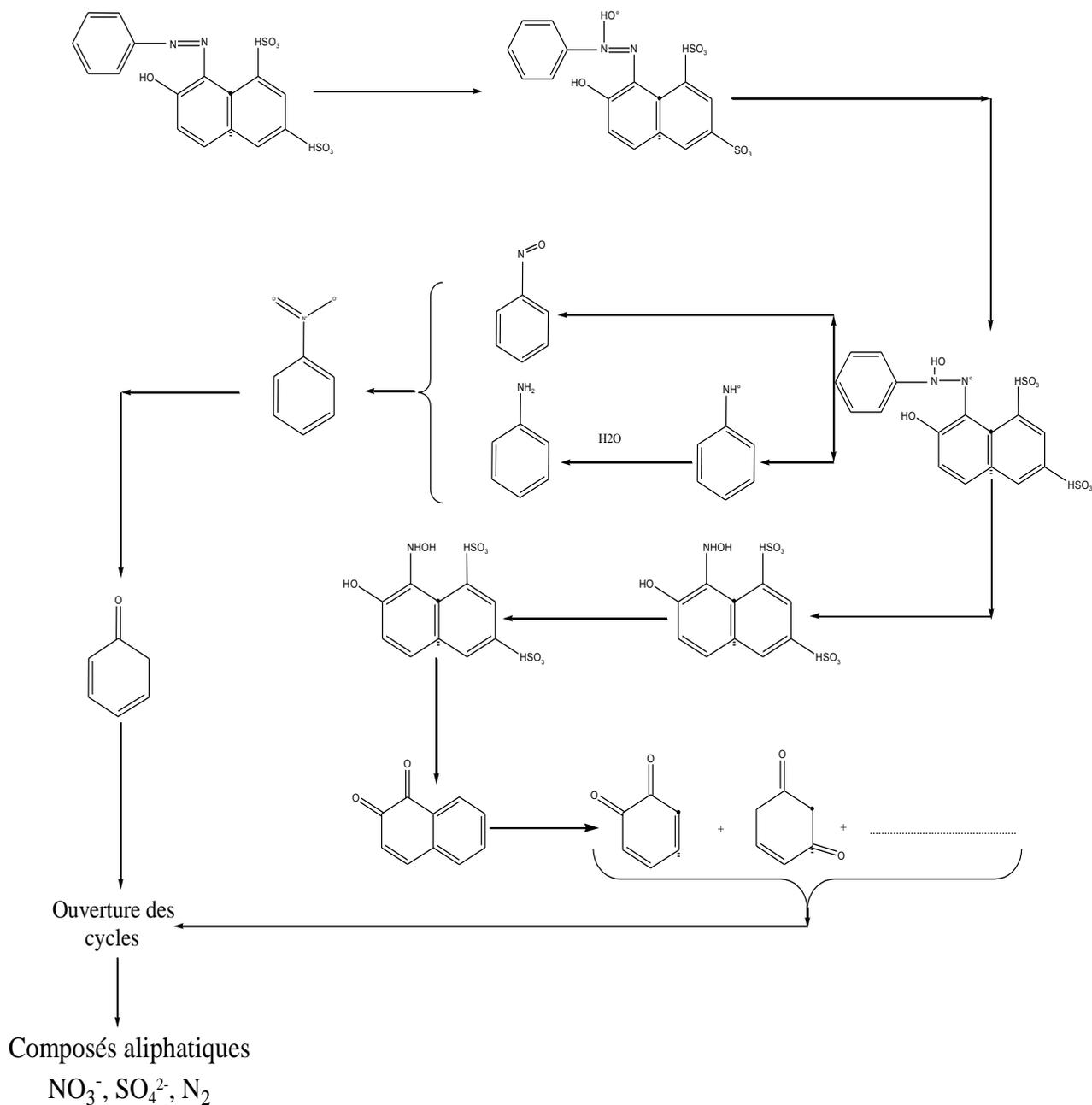


Figure V.24 Mécanisme de dégradation de l'OG par photoFenton

V-2.4.3. Traitement du mélange des deux colorants par photoFenton

Dans ce qui suit, nous avons traité 160 ml d'une solution de mélange de 60% de l'OG et 40% de l'ARS durant une heure de traitement par procédé photo Fenton dans les conditions optimales du procédé Fenton, sous une irradiation UV₃₆₅.

V-2.4.3.a Suivi des taux de la décoloration et la dégradation :

Les échantillons des colorants traités sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible dans un domaine de longueur d'onde allant de 250 à 700 nm, cette analyse permet le suivi de la décoloration en fonction du temps de traitement photoFenton.

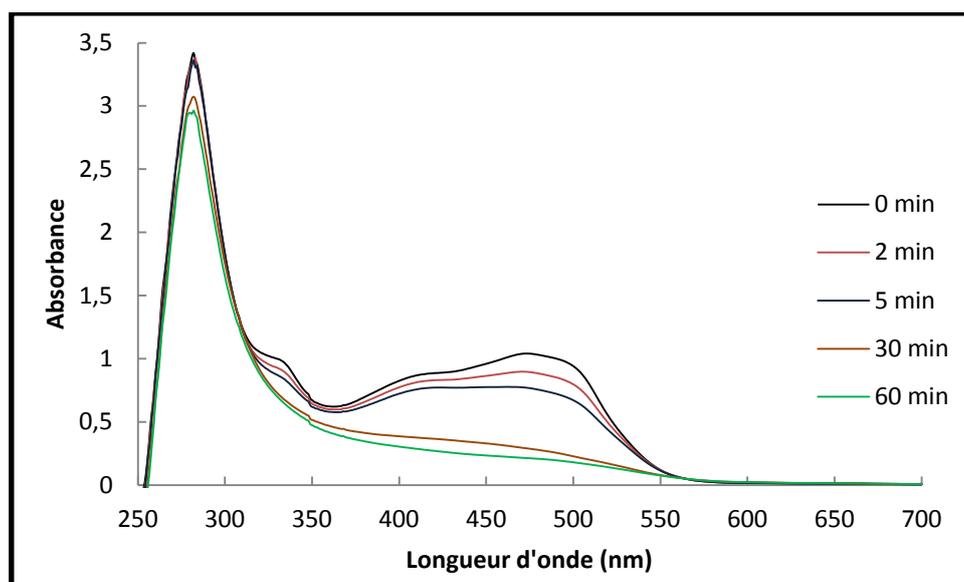


Figure V.25. Spectre UV-visible du mélange traité par Fenton / UV₃₆₅

L'étude spectrale montre une diminution progressive des bandes caractéristiques, jusqu'à la disparition des bandes caractéristiques du chromophore à 425 et 480 nm et une légère diminution de la bande à 280 nm des cycles benzéniques ainsi que celle à 335 nm des naphthols. Les taux de décoloration obtenus à partir de la diminution de la longueur d'onde caractéristique à 480 nm sont présentés dans la figure V.26

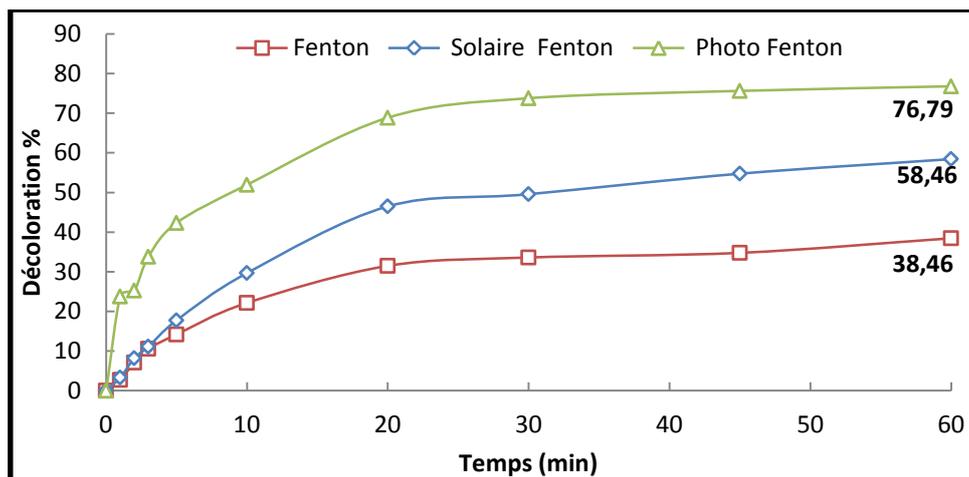


Figure V.26. Comparaison des taux de décoloration du mélange traité par Fenton, Fenton/solaire et UV₃₆₅/Fenton

Nous avons noté une amélioration dans les taux de décoloration par rapport au procédé Fenton, après 60 minutes de traitement. le taux de décoloration passe de 38,5% à 58,5% suite à l'irradiation solaire et à 77% après l'irradiation UV₃₆₅. Nous avons suivi également les taux de dégradation en mesurant la DCO, la mesure a révélé les résultats présentés dans la figure V.27

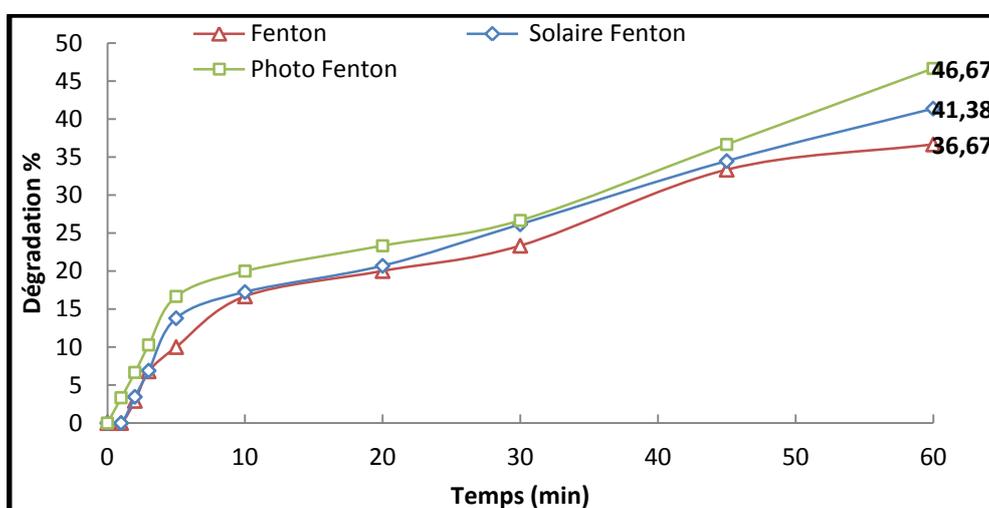
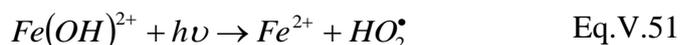
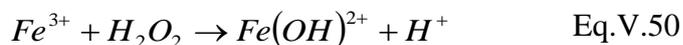


Figure V.27. Comparaison des taux de dégradation du mélange traité par Fenton, Fenton/solaire et UV₃₆₅/Fenton

Les résultats de la figure V.27 montrent que l'irradiation UV₃₆₅ améliore de 5 et 10 % les taux de dégradation par rapport aux procédés Fenton et Fenton/solaire, atteignant les 47 % après 1 heure d'irradiation UV₃₆₅.

L'irradiation solaire et UV₃₆₅ du système Fenton favorise la régénération photo-induite du fer(II) à partir du fer(III) et l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle.



Dans les conditions optimales de pH (pH : 2,8-3), l'ion fer(III) se trouve en grande partie sous forme $Fe(OH)^{2+}$. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région $250 < \lambda < 400$ nm nettement mieux que l'ion Fe^{3+} . La réduction photochimique de $Fe(OH)^{2+}$ en solution aqueuse permet de produire de $\bullet OH$ supplémentaire d'une part, de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+} d'autre part : Par rapport au réactif de Fenton. L'irradiation UV réalisée dans le procédé photo-Fenton permet d'obtenir une régénération plus rapide de Fe(II). Les ions ferreux formés par photo réduction du Fe(III) participent ensuite à la formation de radicaux $\bullet OH$.

Parallèlement, une partie de H_2O_2 est photolysée et générer également des $\bullet OH$ dans la solution :

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\bullet OH \quad \text{Eq.V.40}$$

Analyse CLHP

Comme pour l'ARS et L'OG, une analyse CLHP a été faite dans les mêmes conditions, les chromatogrammes trouvés à différents temps de traitement sont présentés dans la figure V.28. Initialement, le mélange présente deux pics d'amplitude de 0,533 mAU à un temps de rétention de 7,98 min correspondant à l'empreinte de l'ARS et un autre pic d'amplitude 0,38 à un temps de rétention de 5,87 min correspondant à l'empreinte de l'OG.

Les deux pics diminuent lors du traitement photoFenton avec une apparition d'autres pics de mêmes temps de rétention que ceux trouvés pour l'ARS et l'OG mais à différentes amplitudes.

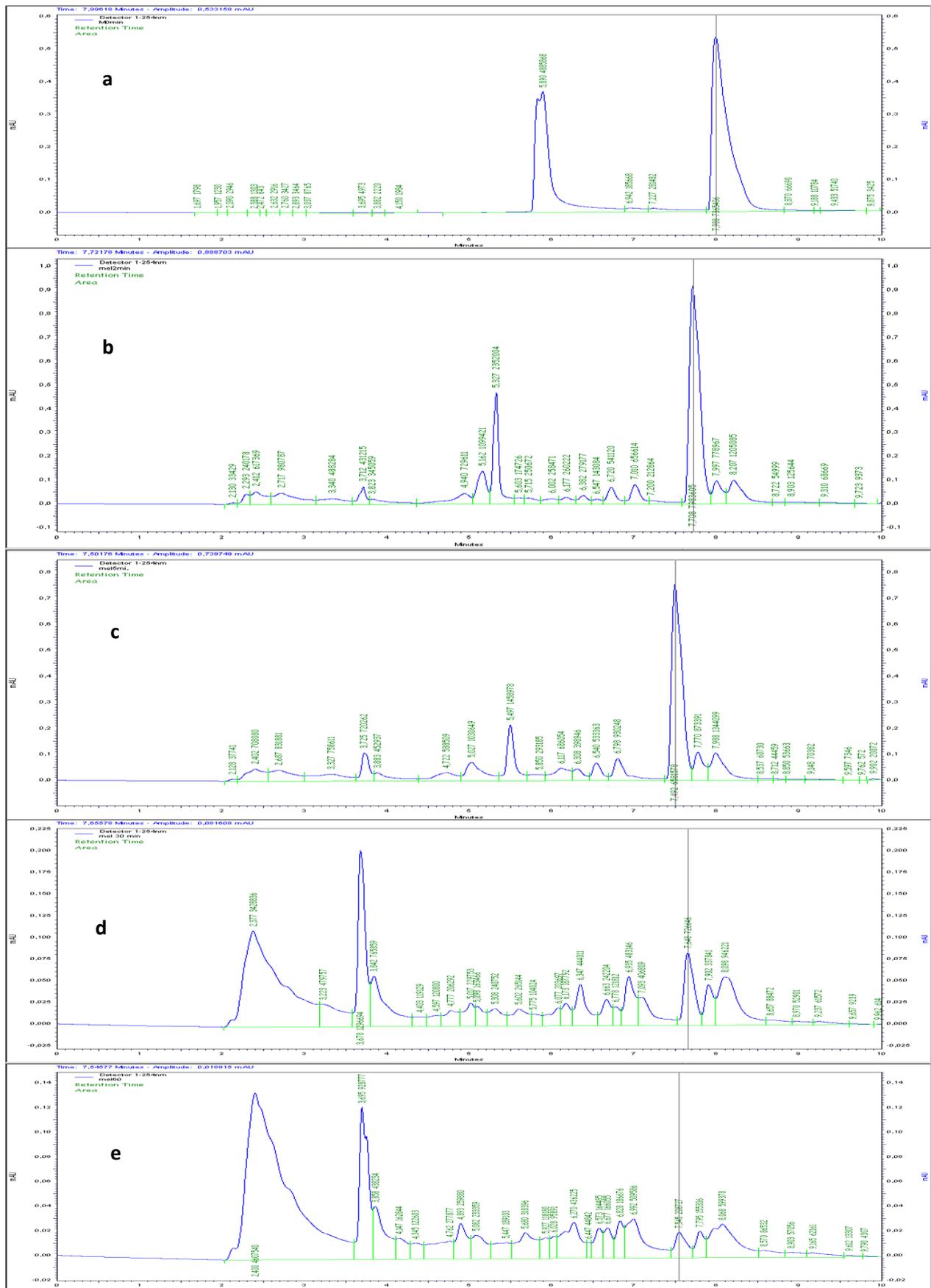


Figure V.28. Chromatogramme CLHP des échantillons du mélange traités par procédé Photo Fenton, à : 0 min, b: 2 min, c: 5 min, d: 30 min et e: 60 min

Suivant les chromatogrammes de la figure V.28, nous avons tenté d'établir les deux profils de dégradation des deux colorants séparément dans le mélange.

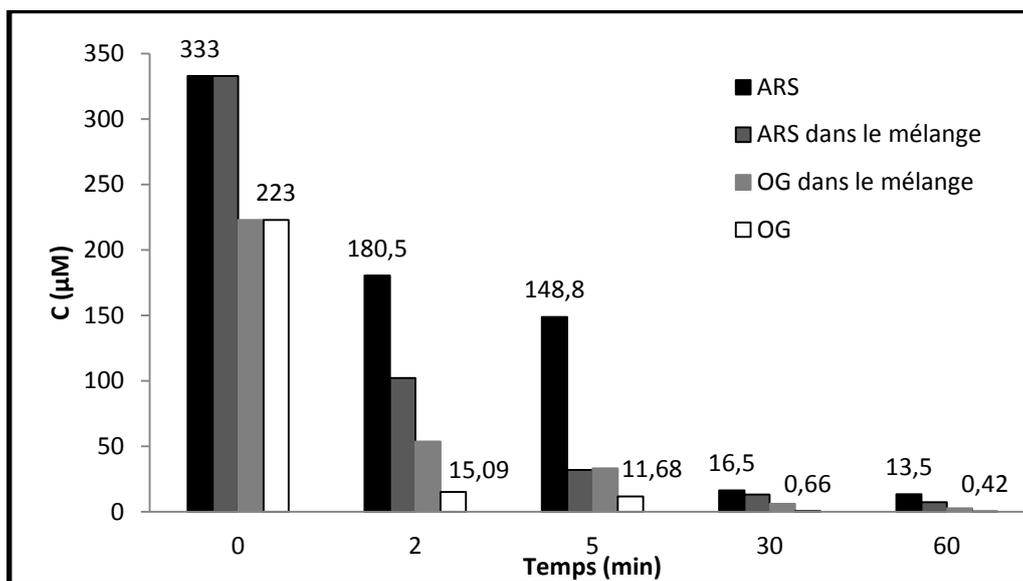


Figure V.29 Evolution de la concentration résiduelle du mélange traité par photoFenton suivie par analyse CLHP

Nous avons noté deux profils exponentiels pour les deux colorants à différentes évolutions. La dégradation des deux colorants traités par photoFenton séparément est plus rapide que celle des deux colorants mélangés, cela pourrait être dû aux effets synergiques d'un colorant sur l'autre.

Nous avons tracé la cinétique de disparition des deux colorants mélangés, les tracés sont présentés dans la figure V.30

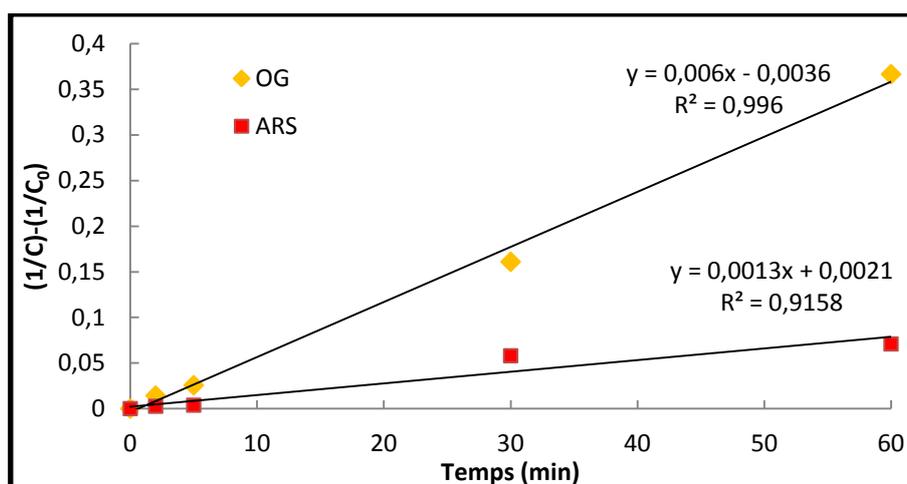


Figure V.30. Cinétique de dégradation du mélange traité par photoFenton suivie par analyse CLHP

La dégradation des deux colorants suit une cinétique de pseudo deuxième ordre avec des constantes cinétique de $1,3 \cdot 10^3$ et $6 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}$ respectivement pour l'ARS et l'OG dans le mélange. Rappelons que dans les mêmes conditions, la cinétique de dégradation des deux colorants séparés suit également une cinétique de pseudo second ordre avec des constantes cinétiques de $2,1 \cdot 10^3$ et $41,7 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ respectivement pour l'ARS et l'OG.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. **H.J.H. FENTON** «Oxidation of tartaric acid in the presence of ions». *J. Chem Soc*, 65, **1894**, 899.
2. **J. BANDARA, C. MORRISON, J. KIWI** « Degradation /discoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents». *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, 99, **1996**, 57-66.
3. **F.J. BENITEZ, J.L. ACERO, F.J. REAL** «role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions». *Water. Research.*, , 35, **2001**, 1338-1343.
4. **J.B De HEREDIA., J. TORREGROSA, J.R. DOMINGUEZ, J.A.PERES** « Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent». *Chemosphere*, 45, **2001**, 85-90.
5. **F. ABDELMALEK, R.A. TORRES, E. C OMBET, C. PETRIER, C. PULGARIN, A. ADDOU** « Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions» *Separation and Purification Technology* 63, **2008**, 30–37
6. **N. MASOMBOON, C.CHEN, J. ANOTAI, M. LU**, « A statistical experimental design to determine o-toluidine degradation by the photo-Fenton process» *Chemical Engineering Journal* 176 (2010) 101-105
7. **O.ROZAS, D. CONTRERAS , M MONDACA, M. PÉREZ-MOYAC, H. D. MANSILLA** « Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions » *Journal of Hazardous Materials* 177, **2010**, 1025–1030
8. **A.R. KHATAEE, V. VATANPOUR, A.R. AMANI GHADIM** « Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study», *Journal of Hazardous Materials* 161 , **2009**, 1225–1233
9. **S. SUN, C. LI, J. SUN, S. SHI, M. 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
10. **G. ANAND CHAKINALA, R. PARAG GOGATE, A. E. BURGESS, H. DAVID BREMNER** « Treatment of industrial effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process» *Ultrasonics Sonochemistry* 15, **2008**, 49–54
11. **J.F RIVAS, J.F BELTRAN, O. GIMENO ,J. FRADES** «*Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent*». *J Agric Food Chem* , 49, **2001**, 1873- 1880.
12. **C.Y. KUO, LO S.L.** « Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process ». *Chemosphere*, 38, **1999**, 2041-2051.
13. **W.Z. TANG, C.P. HUANG** «2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent ». *Environ. Technol.*, 17, **1996**, 1371-1378.
14. **Vanina FLOTRON** «La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues thèse doctorat, institue agronomique Paris-Grignon **2004**
15. **J.J. PIGNATELLO, B. XING** « Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles ». *Environ. Sci. Technol.*, 30, **1996**, 1-11.
16. **D.L. SEDLAK, A.W. ANDREN** « Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent ». *Environ. Sci. Technol.*, 25,**1991b**, 777-782

17. **H. Gallard** « Modélisation cinétique de la décomposition de H_2O_2 et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation $H_2O_2/Fe(II)$ et $H_2O_2/Fe(III)$ ». *Thèse de l'Université de Poitiers* **1998**.
18. **D.I. METELITSA** « Mechanisms of the hydroxylation of aromatic compounds ». *Russ. Chem. Rev.*, 40, **1971**, 563-577.
19. **H. GALLARD, J. DE LAAT, B. LEGUBE** « Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par $Fe(II)/H_2O_2$. Mécanismes réactionnels et modélisation ». *New. J. Chem.*, 22, **1998**, 263-268.
20. **N. KANG, D.S LEE., J. YOON** « Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols ». *Chemosphere*, 47, **2002**, 915-924.
21. **J.M. MONTEAGUDO , A. DURAN, I. SAN MARTIN, M. AGUIRRE** « Catalytic degradation of Orange II in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process using a combined UV-A/C–solar pilot-plant system» *Applied Catalysis B: Environmental* 95, **2010**, 120-129
22. **J.M. MONTEAGUDO , A. DURAN, C. LOPEZ-ALMODOVAR** « Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions » *Applied Catalysis B: Environmental* 83, **2008**, 46–55
23. **S. MARCO LUCAS, A. JOSE PERES** « Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/ H_2O_2 /solar light processes » *Dyes and Pigments* 74, **2007**, 622-629
24. **J. KIWI, A. LOPEZ, V. NADTOCHENKO** « Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl^-) ». *Environ. Sci. Technol.*, 34 (11), **2000**, 2162-2168.
25. **J.DE LAAT, G. TRUONG LE, B.LEGUBE** « A comparative study of the effects of chloride, sulfate, and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $Fe(II)/H_2O_2$ and $Fe(III)/H_2O_2$ ». *Chemosphere* 55, **2004**, 715-723
26. **C H. LIAO, S F KANG, F A. WU** «Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H_2O_2/UV process ». *Chemosphere*, 44, **2001**, 1193-1200.
27. **C. WALLING** « Fenton's Reagent Revisited ». *Acc. Chem. Res.*, 8, **1975**, 125-131.
28. **P. BALDONI-ANDREY** «Etude comparative de l'oxydation de composés aliphatiques en milieu aqueux par les procédés Fenton et photo-Fenton ». Doctorat de l'Université de Poitiers. Université de Poitiers, Novembre **2001**.
29. **M. RODRÍGUEZ** «Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment Degradation, mineralization and biodegradability enhancement».. Doctorat. Université de Barcelone, Avril **2003**.
30. **M C. EDELAHI** « Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées » Doctorat Université de Marne-La-Vallée septembre **2004**
31. **W. Bae, SH. Lee, GB. Ko** « Evaluation of predominant reaction mechanisms for the Fenton process in textile dyeing wastewater treatment» *Water Sci Technol* 49, **2004**, 91-96
32. **S. SALMAN ASHRAF, MUHAMMAD A. RAUF, S. ALHADRAMI** « Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts» *Dyes and Pigments* 69, **2006**, 74-78
33. **L. FERNANDO, R ORTIZ, ERIC C. WERT, S A. SNYDER** « Evaluation of UV/ H_2O_2 treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater» *water research* 44, **2010**, 1440 – 1448
34. **F. YUAN, C. HU, X. HU, JIUHUI QU, M.YANG** « Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/ H_2O_2 » *water research* 43, **2009**, 1766 - 1774.

35. **H SHU, H. FAN, M. CHANG, W. HSIEH** « Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H₂O₂ photoreactor with multi-UV lamps» *Journal of Hazardous Materials B* 129, **2006**, 73–79
36. **I. NICOLE, J. DE LAAT, M. DORE, J.P DUGUET, C. BONNEL** « Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry». *Water Research*, 24, **1990**, 157-168
37. **L. ZIDANI** « étude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d’autres procédés d’oxydation avancés (POAs) » mémoire magistère université Batna **2010**
38. **C. SIRTORI, A. ZAPATA, I. OLLER, W. GERNJAK, A. AGUERA, S. MALATO** «Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment» *water research* 43, **2009**, 661-668
39. **M. TOKUMURA, H. TAWFEEK ZNAD, Y. KAWASE** «Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: Effect of solar light dose on decolorization kinetics» *water research* 42 ,**2008**, 4665 – 4673
40. **M.M. Ballesteros Martin, J.A. Sanchez Perez, J.L. Garcia Sanchez, J.L. Casas Lopez, S. Malato Rodriguez** «Effect of pesticide concentration on the degradation process by combined solar photo-Fenton and biological treatment » *water research* 43, **2009**, 3838 – 3848
41. **J M. CHACON, MT. LEAL, M. SANCHEZ, E R. BANDALA** «Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process» *Dyes and Pigments* 69, **2006**, 144-150
42. **A M FAOUZI , B. NASR, G. ABDELLATIF** «Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond» *Dyes and Pigments* 73, **2007**, 86-89
43. **P. ZUCCA, C. VINCI, F. SOLLAI, A. RESCIGNO, E. SANJUST** «Degradation of Alizarin Red S under mild experimental conditions by immobilized 5, 10, 15, 20 - tetrakis (4-sulfonatophenyl porphine–Mn(III) as abiomimetic peroxidase-like catalyst» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 288, **2008**, 97–102
44. **S. ITO, A. MITARAI, K. HIKINO, M. HIRAMA, K. SASAKI** « Deactivation reaction in the hydroxylation of benzene with Fenton’s reagent ». *J. Org. Chem.*, 57, 1992, 6937-6941
45. **J.R.L SMITH, R.O.C. NORMAN** « Hydroxylation. Part I. The oxidation of benzene and toluene by Fenton’s reagent ». *J. Am. Chem. Soc.*, 85, **1963**, 2897-2905.
46. **J. XUE, L. CHEN, H. WANG** « Degradation mechanism of Alizarin Red in hybrid gas–liquid phase dielectric barrier discharge plasmas: Experimental and theoretical examination» *Chemical Engineering Journal* 138 ,**2008**, 120–127
47. **L. GOMATHI DEVI, K.E. RAJASHEKHAR, K.S. ANANTHA RAJU, S. GIRISH KUMAR** «Kinetic modeling based on the non-linear regression analysis for the degradation of Alizarin Red S by advanced photo Fenton process using zero valent metallic iron as the catalyst» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 314 , **2009**, 88–94«
48. **G. LIU, T. WU, J. ZHAO**, « Evidence for H₂O₂ generation during the TiO₂-assisted photodegradation of dyes in aqueous dispersions under visible light illumination » *Environ. Sci. Technol.* 33, **1999**, 2081–2087.
49. **G. LIU, X. LI, J. ZHAO, H. HORIKOSHI, H. HIDAKA** «Photooxidation mechanism of dye alizarin red in TiO₂ dispersions under visible illumination: an experimental and theoretical examination» *J. Mol. Catal. A: Chem.* 153, **2000**, 221–229.
50. **J. GAO, J. YU, Q. LU, X. HE, W. YANG, Y. LI, L. PU, Z. YANG**, «Decoloration of alizarin red S in aqueous solution by glow discharge electrolysis» *Dyes Pigments* 76 , **2008**, 47–52.

51. **D.H. BERMER, A.E. BURGESS, D. HOULLMARE, K.C. NAMKUNG**, «Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide» *Appl. Catal. B: Environ.* 63, **2006**, 15–19.
52. **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
53. **J. DENG, J. JIANG, Y. ZHANG, X. LIN, C. DU, Y. XIONG**, «FeVO₄ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II', *Appl. Catal., B* 84, **2008**, 468–473
54. **E. ZAWLOTZKI GUIVARCH** «Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques» thèse doctorat université de Marne-La-Vallée **2004**
55. **W.D. FENG, H. NANSHNEG, H. HELIN** «Degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. *Dyes Pigments*, 41, **1999**, 211-220.
56. **J.M. JOSEPH, H. DESTAILLATS, H. HUNG, M.R.HOFFMAN** «The sonochemical degradation of azobenzène and related azo dyes : Rate enhancements via Fenton's reactions». *J. Phys Chem. A*, 104, **2000**, 8930-8935.
57. **M.S. PANAJKAR, H. MOHAN** «Investigations of transients produced on reactions of dOH radicals with azobenzenes in aqueous solutions» *Indian J. Chem Sect A.* 32, **1993**, 25-27.
58. **H. ZHAN, K. CHEN, H.TIAN** «Photocatalytic Degradation of Acid Azo Dyes in Aqueous TiO₂ Suspension II. The Effect of pH Values». *Dyes Pigments*, 37, 3, **1998**, 241-247.
59. **J.T. SPADARO, L. ISABELLE, V. RENGANATHAN** «Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation». *Envir. Sci. Techn.*, 26, **1994**, 1389-1383.
60. **C. NASR, K.VINODGOPAL, L.FISCHER**, «Environmental photochemistry on semiconductor surface. Visible light induce degradation of a textile diazo dye, Naphtol Blue Black, on TiO₂ nanoparticules». *J. Phys. Chem.*, 100, **1996**, 8436-8442.
61. **C. GALINDO, P. JACQUES, A.KALT** «Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/ H₂O₂, UV/TiO₂ and vis/TiO₂ comparative mechanistic and kinetic investigations». *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 130, **2000**, 35-47.
62. **A.S. ÖZEN, V. AVIYENTE, R.A. KLEIN** «Modeling the oxidative degradation of azo dyes: A density functional theory study». *J. Phys. Chem.*, 107, **2003**, 4898-4907
63. **N.J. BUNCE, L. LIU, J. ZHU, D.A. LANE** «Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase ». *Environ. Sci. Technol.*, 31, **1997**, 2252-2259.
64. **R. ATKINSON, J. AREY, B. ZIELINSKA, S.M. ASCHMANN** «Kinetics and products of the gas-phase reactions of OH radicals and N₂O₅ with naphthalene and biphenyl ». *Environ. Sci. Technol.*, 21, **1987**, 1014-1022
65. **L. HYKRDOVÁ, J. JIRKOVSKY, G. MAILHOT, M. BOLTE** «Fe(III) photoinduced and Q-TiO₂ photocatalyzed degradation of naphthalene: comparison of kinetics and proposal of mechanism ». *J. Photochem. Photobiol., A Chem.*, 151, **2002**, 181-193

CHAPITRE VI

Chapitre VI :

Les traitements photocatalytiques

VI.1. Introduction

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée, elle consiste à irradier un semi-conducteur, à l'aide d'un rayonnement ultraviolet UV produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV, dépend principalement, des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV (puissance, longueur d'onde maximale, procédé d'irradiation) et du type de semi-conducteur, jouant le rôle de photocatalyseur. En vogue actuellement, la photocatalyse apparaît comme une alternative technologique pour le traitement des molécules réfractaires; en effet, elle permet une destruction de polluants organiques, comme les colorants, tout en menant à une minéralisation complète [1- 4].

Ce chapitre est consacré au traitement des trois solutions de colorants déjà étudiés (ARS, OG, Mélange) par la photocatalyse hétérogène utilisant le dioxyde de titane TiO_2 puis le ZnO comme catalyseur.

VI.2. Caractéristique du photocatalyseur TiO_2 et ZnO

L'oxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des polluants organiques, il a été largement étudié à des concentrations jusqu'à 8 g.L^{-1} [2]. Le TiO_2 est un semi-conducteur qui absorbe de la lumière à ($\lambda < 390 \text{ nm}$) [3]. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité chimique, inerte non toxique, bonne performance, disponible à des prix très intéressants. Le TiO_2 utilisé pour notre travail est le DEGUSSA P 25 de surface BET de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, une taille cristalline de 20 nm, non poreux constitué de 80 % d'anatase et 20% du rutile [4].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a été étudié depuis les années 70. L'étude et l'utilisation de ce matériau reviennent en force depuis environs cinq ans [5-9], en raison de ses propriétés fondamentales attractives. Sa bande gap, sa grande énergie de liaison

d'excitation, sa structure cristallographique de type hexagonale compacte stable. La surface BET du ZnO est de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, la taille cristalline est de 20 nm, non poreux [10-14].

VI.3. Adsorption des colorants sur les photocatalyseurs

L'adsorption à la surface du catalyseur est généralement l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction molécules à dégrader et la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de photocatalyse [15- 16]. Par contre, d'autres auteurs, affirment que l'adsorption des composés organiques, même si elle accélérerait grandement la dégradation, n'était pas indispensable. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent se diffuser dans la solution afin de réagir avec les polluants très proches de la surface [17- 18].

VI.3.1. Adsorption et interaction des colorants avec TiO_2

Le TiO_2 a des affinités d'absorption plus au moins importantes vis-à-vis de certains colorants, d'où une compétition entre l'adsorption et la photo dégradation. L'étude de la dégradation photocatalytique doit passer par une étude préalable d'adsorption des solutions de colorants sur TiO_2 . L'étude est effectuée à une température ambiante et au pH naturel des colorants, en gardant les mêmes concentrations de colorants précédemment étudiés.

VI.3.1.1.a Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'étude du phénomène d'adsorption d'un polluant dans une solution aqueuse, passe inévitablement par la détermination du temps d'équilibre qui n'est que la durée qu'il faut attendre pour que le polluant ait atteint son équilibre d'adsorption sur les particules du solide avant d'irradier la suspension du TiO_2 . . Pour mieux élucider ce comportement, un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en μg ou mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante [19.20]:

$$q_{ads} = (C_0 - C) * \frac{V}{m} \quad \text{avec:}$$

q_{ads} : Quantité du substrat par unité de masse de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

C : Concentrations résiduelles de l'adsorbat, à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

V : Volume de la solution de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant

Les expériences réalisées à l'obscurité consistent à introduire un volume de 160 mL d'une solution d'ARS de concentration égale à $333 \mu\text{M}$ à pH initial de 6,5 mélangée au TiO_2 à une

concentration de 3 g.L^{-1} dans le photoréacteur. A différents intervalles de temps, nous avons effectué des prélèvements. Une fois centrifugé, l'échantillon est passé au spectrophotomètre UV/Visible et la valeur de l'absorbance est notée à la longueur d'onde caractéristique. Les résultats de la quantité adsorbée sont présentés en mg.g^{-1} et en μM dans la figure VI.1

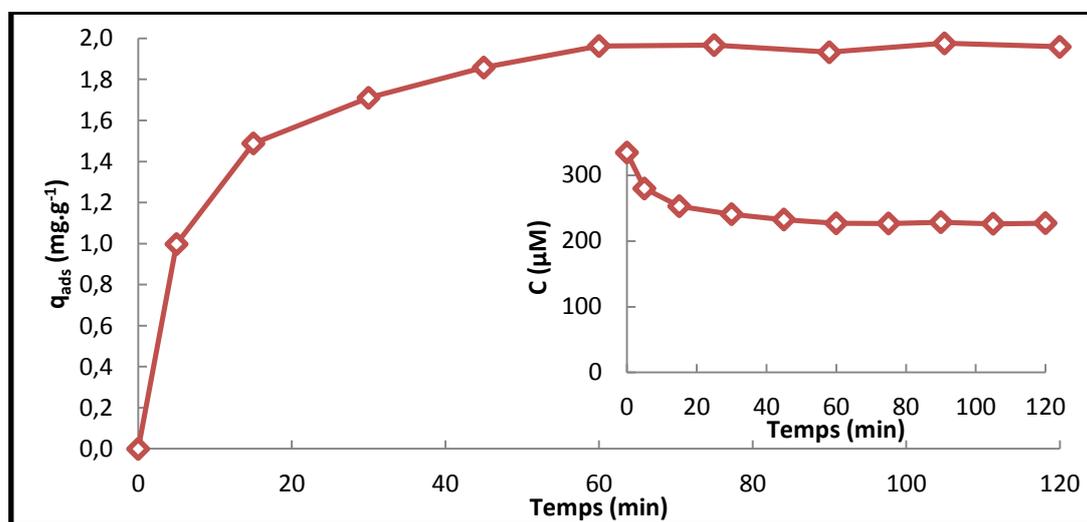


Figure.VI.1. Cinétiques d'adsorption de l'ARS sur le TiO_2

L'analyse des courbes montre que l'adsorption se fait selon deux étapes: une première rapide durant les premières minutes et une seconde plus lente, selon plusieurs auteurs, l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant [23-25]. La quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout de 60 minutes, ce temps indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. Cela est observé pour tous les phénomènes d'adsorption et les auteurs attribuent ce comportement à la saturation des sites responsables de la fixation des molécules par les grains de l'adsorbant [21, 22]. Il est donc impératif de laisser l'agitation de l'ARS au moins pendant ce temps avant de procéder à l'irradiation des suspensions.

VI.3.1.1.b Interaction TiO_2 – ARS

Afin de confirmer les résultats d'adsorption trouvés et étudier l'interaction colorant-catalyseur, nous avons procédé à une analyse IRTF du colorant seul et du colorant mélangés au TiO_2 . Les spectres trouvés sont présentés dans la figure VI.2

Le spectre d'ARS seul présente plusieurs pics caractéristiques, les bandes de vibration pour les groupements sulfonâtes se situent à $1041,56 \text{ cm}^{-1}$ et à $1167,51 \text{ cm}^{-1}$ pour les modes de vibrations symétriques et vers 1240 cm^{-1} pour les vibrations asymétriques [26]. Des pics de

plus faibles intensité situés vers 1420 cm^{-1} pour la liaison C-H, les pics à 1585 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} sont attribués la structure aromatique. [27] Les bandes de 1650 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} caractérisent généralement la vibration de l'élongation du groupe C=O [4,28] et une large bande de faible intensité se situant à 3575 cm^{-1} est attribuée aux groupements hydroxydes [4, 27].

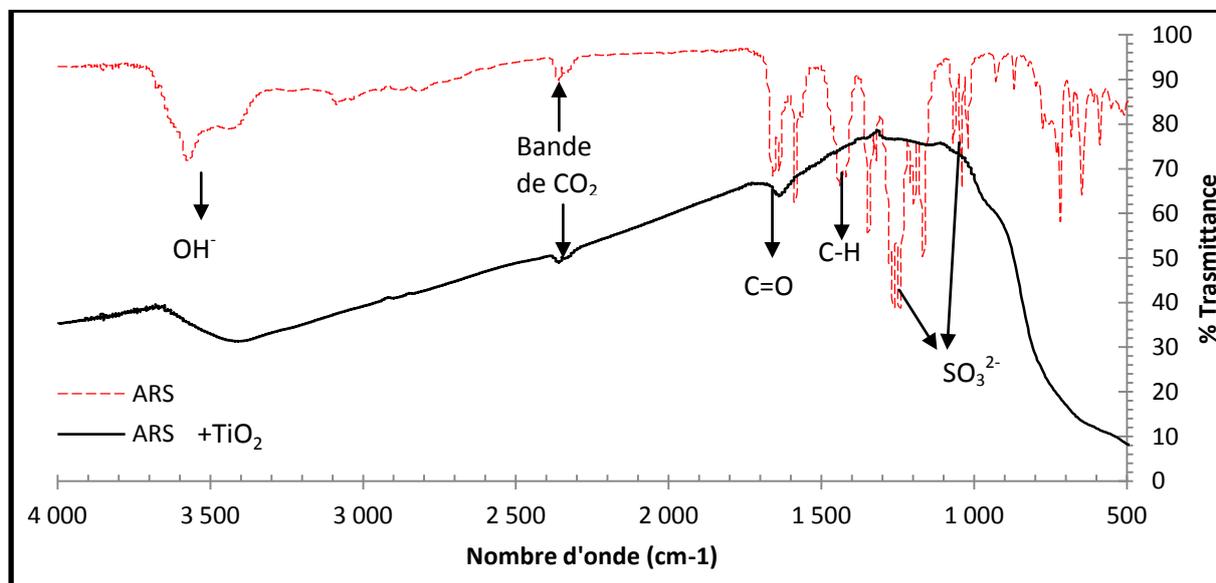


Figure VI.2 Spectre IRTF de l'ARS et ARS + TiO_2

Dans le spectre IRTF du TiO_2 mélangé à l'ARS aucune bande en dessous de 1000 cm^{-1} ne peut être observée car le TiO_2 absorbe fortement dans cette région, quant à celle des groupements sulfonâtes, elle est complètement modifiée vers 1250 cm^{-1} . On note que deux bandes caractéristiques l'une à 1636 cm^{-1} attribuée à la fonction cétonique donc le groupement chromophore de l'ARS, ce qui explique la diminution des absorbances UV à 430 nm et une large bande vers 3409 cm^{-1} des hydroxydes.

VI.3.1.2. Optimisation de la quantité du TiO_2

L'efficacité de l'adsorption dépend directement de la quantité d'adsorbant, d'où l'utilité d'optimiser pour les trois solutions de colorants, la quantité optimale pour le traitement photocatalytique. À différentes concentrations en TiO_2 de 500 jusqu'à 5000 mg.L^{-1} , nous avons relevé les taux de décoloration, les résultats trouvés sont regroupés dans la figure VI.3

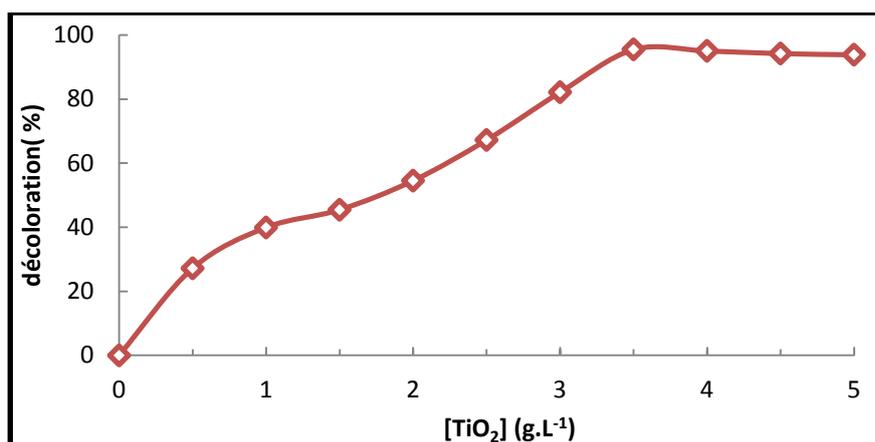


Figure VI.3 variation des taux de décoloration de l'ARS en fonction de la concentration de TiO₂

Le taux de décoloration augmente en fonction de la concentration en catalyseur TiO₂ jusqu'à un optimum de 3,5 g.L⁻¹ à partir duquel commence un palier jusqu'à une concentration de 5 g.L⁻¹

VI.3.1.2. Traitement photocatalytique solaire du rouge d'alizarine

Dans la perspective de montrer qu'aucune dégradation photochimique ne se produise lors du traitement photocatalytique des colorants, nous tenons à signaler que l'ARS ne se dégrade pas par photolyse directe, cela a été démontré au chapitre V.2.1

Nous avons placé la solution de l'ARS avec TiO₂ (3 g.L⁻¹) sous agitation à l'obscurité durant 60 minutes. Quand l'équilibre d'adsorption est atteint, la solution a été soumise à l'irradiation solaire et suivi par spectrophotométrie. Les pourcentages de la décoloration trouvés sont présentés dans la Figure IV.4

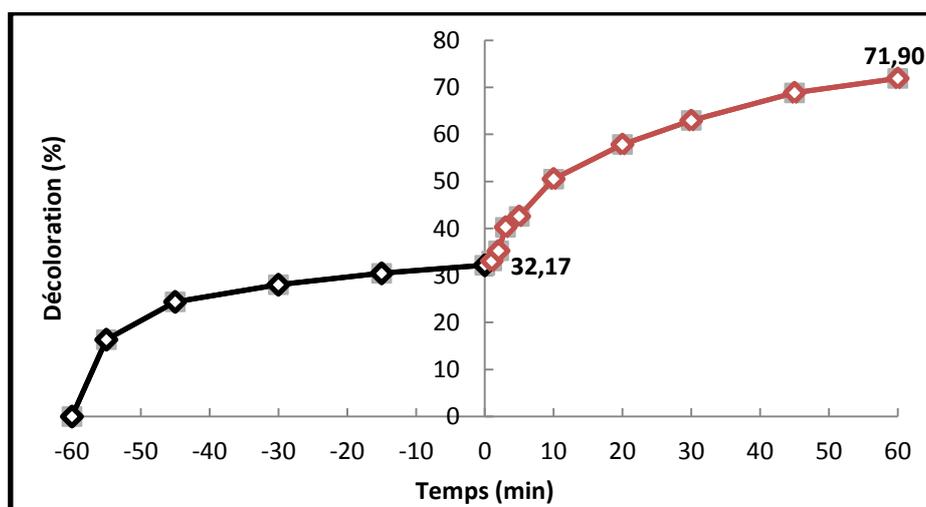


Figure VI.4 Evolution de la décoloration de l'ARS traité par TiO₂/solaire

La première partie du tracé représente la part de l'adsorption et la seconde la part du traitement photocatalytique solaire. La décoloration dans la seconde partie se fait progressivement jusqu'à atteindre un taux de 72%, après 60 minutes d'irradiation solaire. Il est noté également que la quantité adsorbée au début de traitement correspond à une décoloration d'environ 32%.

Nous avons étudié la cinétique de la décoloration en traçant le graphe correspondant au $\left(\frac{1}{c}\right) - \left(\frac{1}{c_0}\right)$ en fonction du temps de traitement.

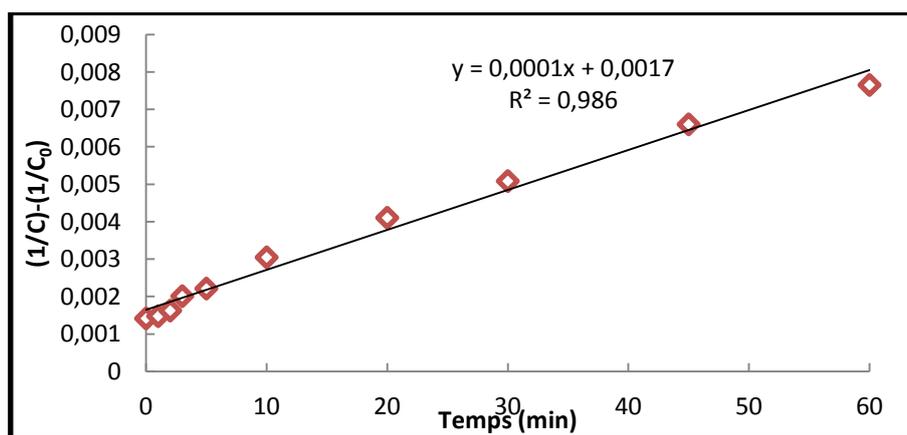


Figure VI.5 Cinétique de décoloration de l'ARS traité par TiO_2 /solaire

D'après les tracés de la figure VI.5, la décoloration de l'ARS par photocatalyse TiO_2 suit une cinétique de pseudo second ordre avec une constante cinétique de $1,07 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Pour valider la dégradation de l'ARS, nous avons mesuré la DCO en fonction du temps, les résultats sont présentés dans la figure VI.6

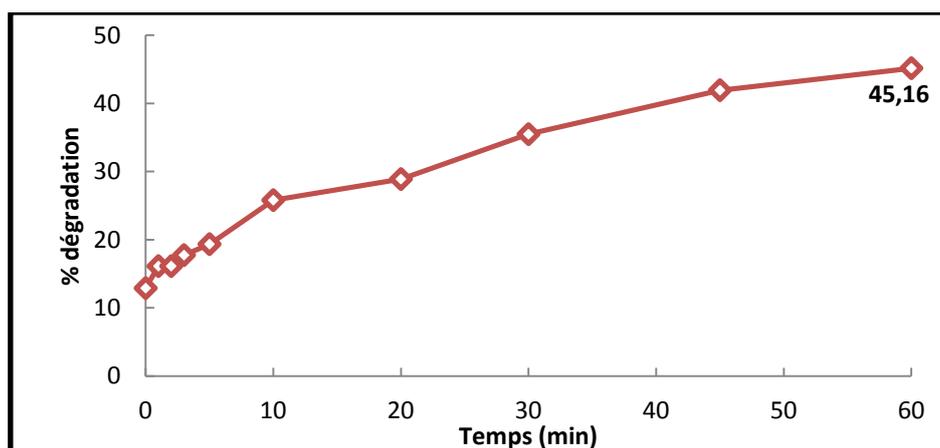


Figure VI.6 Evolution des taux de dégradation de l'ARS traité par TiO_2 /solaire

L'exposition de l'ARS avec TiO_2 durant une heure aux rayons solaires conduit à une dégradation progressive. Nous avons noté 45% d'abattement de la DCO, après 60 minutes d'irradiation solaire, nous avons noté également au début du traitement TiO_2 /solaire, une

chute de 13% en DCO correspondant à l'adsorption de l'ARS sur le TiO_2 . La cinétique d'abattement de la DCO est présentée dans la figure VI.7.

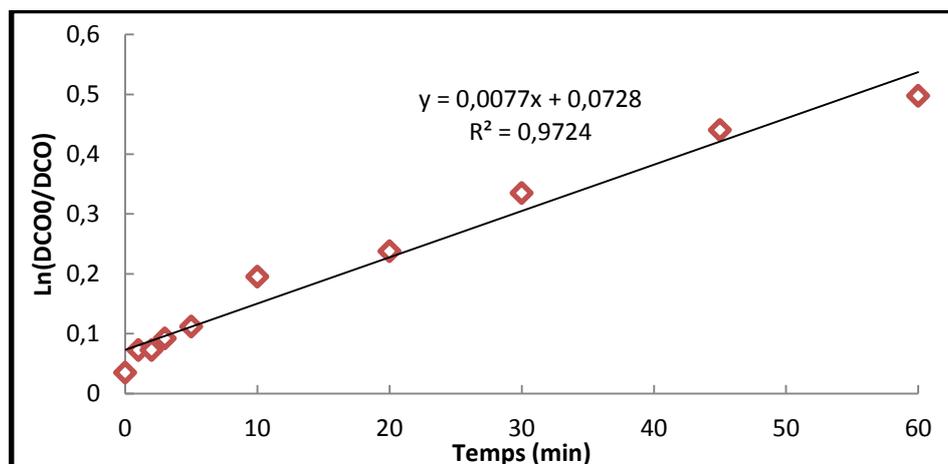


Figure VI.7 Cinétique de dégradation de l'ARS traité par TiO_2 /solaire

L'étude de la cinétique présentée dans la figure IV.7 révèle que la dégradation de l'ARS par photocatalyse solaire TiO_2 suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante cinétique de $0,0077 \text{ min}^{-1}$.

VI.3.1.1.d Traitement photocatalytique UV_{365} du rouge d'alizarine

La photocatalyse UV a fait l'objet de beaucoup travaux de recherche dans le traitement des eaux et de l'air [29-31], le protocole consiste à irradier la solution en suspension avec de la lumière UV à 365 nm. Pour l'ARS, nous avons repris l'expérience de la photocatalyse solaire mais en substituant l'irradiation solaire par une irradiation artificielle d'une lampe UV émettant à 365nm.

Les taux de décoloration trouvés après une heure d'irradiation UV_{365} de la solution de l'ARS avec TiO_2 sont présentés dans la figure IV.8.

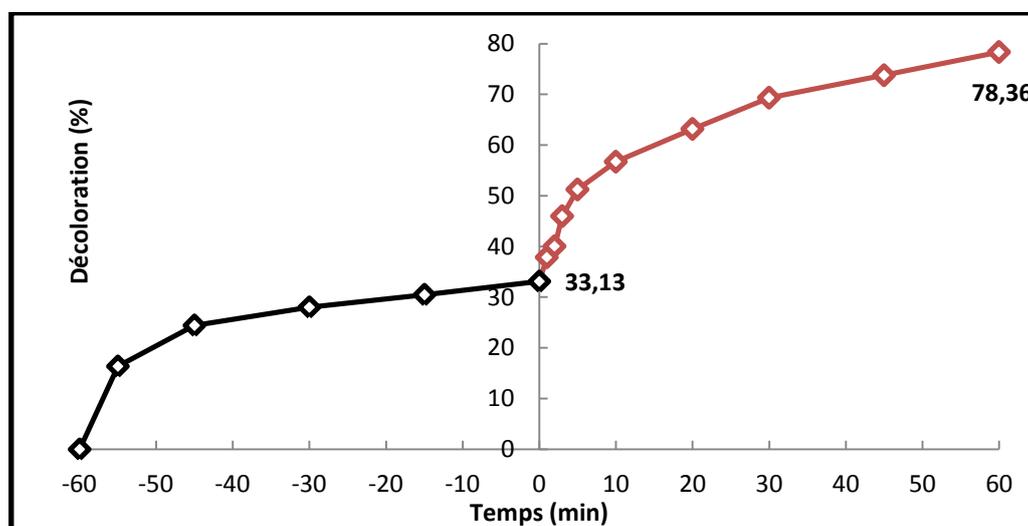


Figure IV.8 évolution des taux de décoloration de l'ARS traité par $\text{TiO}_2/\text{UV}_{365}$

Les taux de décoloration de l'ARS évoluent progressivement avec le temps du traitement photocatalytique TiO_2 atteignant 70 et 78,5% respectivement après 30 et 60 minutes d'irradiation UV_{365} . Nous avons étudié également la cinétique de cette décoloration, les résultats sont présentés dans la figure IV.9.

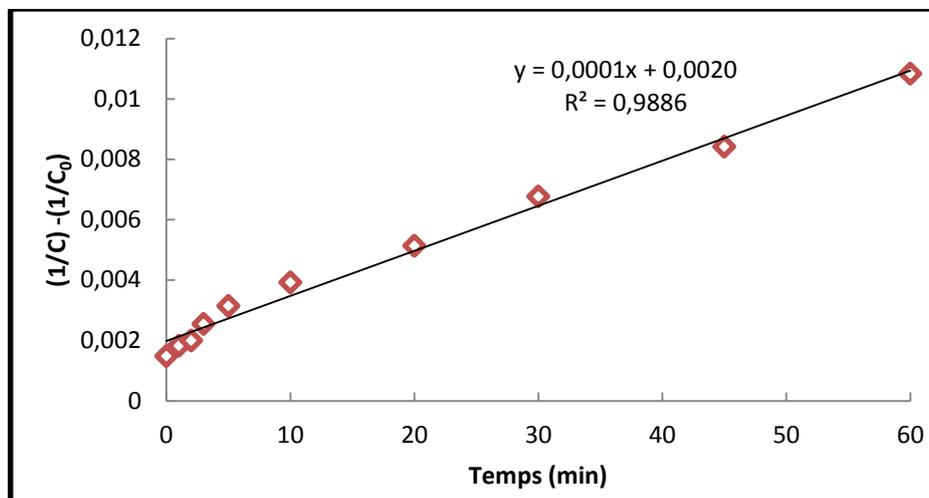


Figure VI.9 cinétique de décoloration de l'ARS traité par $\text{TiO}_2/\text{UV}_{365}$

Suivant le tracé de la figure VI.9, la cinétique de décoloration de l'ARS traité par photocatalyse $\text{TiO}_2/\text{UV}_{365}$ est de pseudo second ordre, avec une constante cinétique de $1,5 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. Pour la dégradation, nous avons suivi l'abatement de la demande chimique en oxygène, les résultats sont présentés dans la figure VI.10

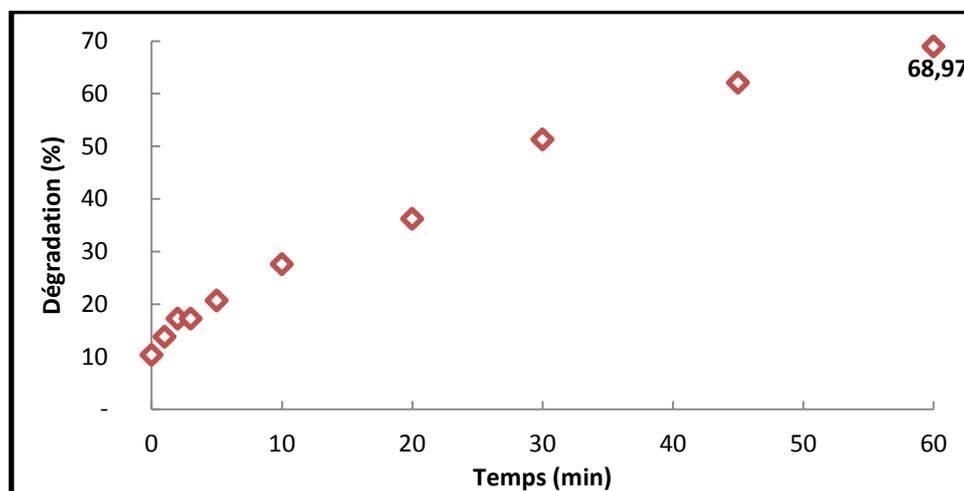


Figure VI.10 Evolution des taux de dégradation de l'ARS par photocatalyse $\text{TiO}_2/\text{UV}_{365}$

D'après la figure IV.10, nous avons noté des taux de dégradation très satisfaisants ou l'abatement de la DCO dépasse les 50 % dans les premières 30 minutes d'irradiation UV_{365} pour atteindre 69 % à la fin de traitement.

Comme pour la photocatalyse solaire, nous avons étudié la cinétique de dégradation en calculant le logarithme du rapport DCO initiale sur DCO pour chaque temps de traitement. Les résultats trouvés sont présentés dans la figure VI.11

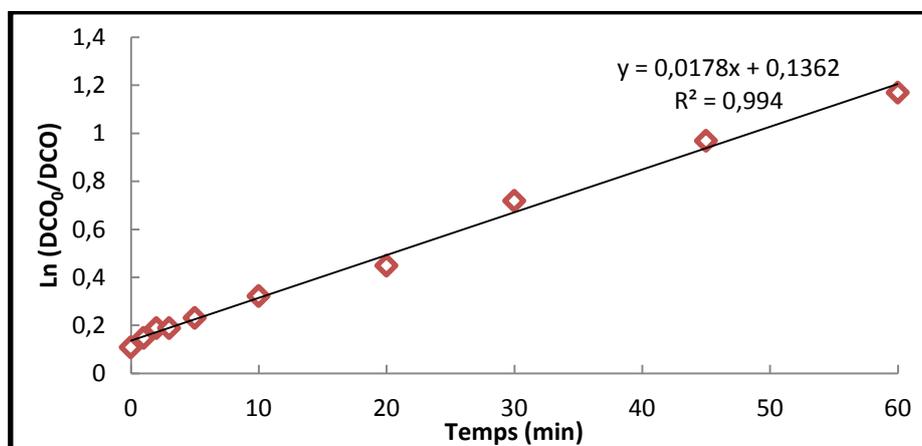


Figure VI.11 Cinétique de dégradation de l'ARS par photocatalyse TiO₂/UV₃₆₅

L'étude cinétique de la dégradation du rouge d'alizarine S par photocatalyse TiO₂/UV₃₆₅ montre qu'elle suit une loi de pseudo premier ordre avec une constante cinétique de 0,0018 min⁻¹. Une étude similaire de la dégradation de l'ARS a été déjà faite par G. Liu et Al. [32] et l'analyse par GC/MS leur a permis de proposer le mécanisme de dégradation suivant :

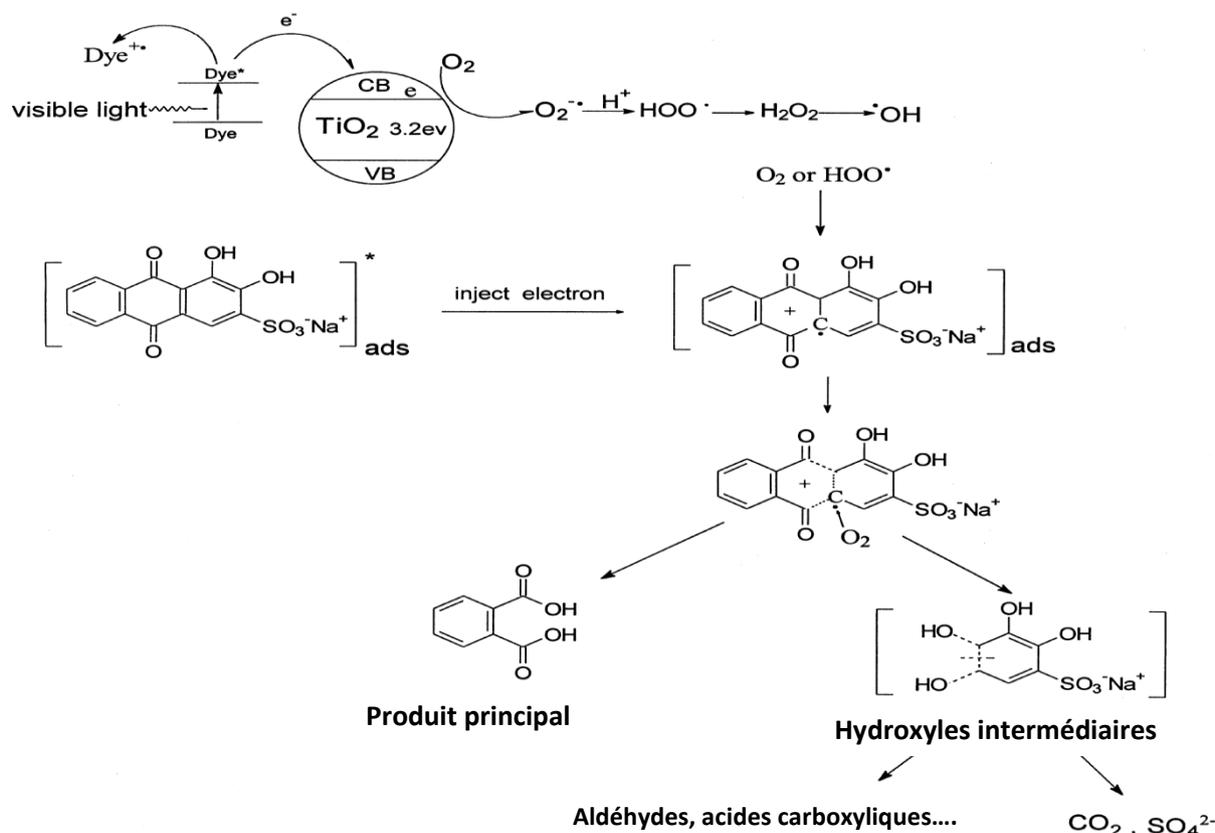


Figure VI.12 Mécanisme de dégradation de l'ARS par photocatalyse TiO₂/UV₃₆₅

Le composé majeur issu de la dégradation de l'ARS confirmé par l'analyse CG/MS est l'acide phtalique avant la conversion en CO_2 ainsi que d'autres traces aldéhydes, acides carboxyliques et une présence des ions sulfates dès les premiers temps de traitements issus de la libération du groupement sulfonâtes greffé dans la structure de l'ARS [33].

VI.3.2. Traitement photocatalytique de l'Orange G

Nous avons procédé pour le traitement photocatalytique $\text{TiO}_2/\text{UV}_{365}$ de l'OG de la même manière que pour l'ARS.

VI.3.2.1 Etude de l'adsorption de l'OG sur TiO_2

Afin de vérifier l'existence du phénomène d'adsorption de l'OG sur TiO_2 , 160 ml de solution d'OG sont mélangés au de TiO_2 (1 g.L^{-1}). Les suspensions (colorants + TiO_2) ainsi obtenues sont agitées à des temps allant de 5 à 120 minutes. Les solutions sont placées à l'obscurité durant 5 minutes puis analysées après centrifugation par UV/visible afin de déterminer les absorbances à 480 nm. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans la figure IV.13 :

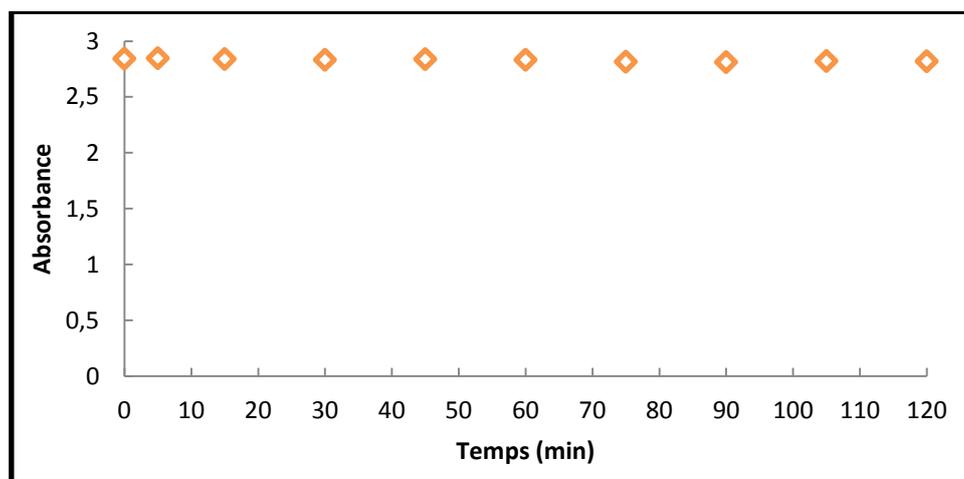


Figure.VI.13. Cinétique d'adsorption de l'Orange G sur TiO_2 .

Nous avons remarqué que les absorbances sont pratiquement constantes pour l'OG durant les temps de mélange avec le catalyseur, donc, toute décoloration durant le traitement photocatalytique est due au phénomène de dégradation non par adsorption. Ce résultat correspond à celui trouvé par J. Madhavan et Al. [34].

VI.3.2.2. Interaction TiO_2 – OG

Les spectres IRTF du colorant seul et celui du colorant + TiO_2 sont présentés dans la figure VI.14. Le spectre d'OG seul présente plusieurs pics caractéristiques. Les bandes de vibration pour les groupements sulfonâtes sous forme des pics très étroits se situent à 1049 cm^{-1} et à

1201 cm^{-1} [26]. Un pic intense situé à 1283 cm^{-1} attribué la liaison C-N hydrazone, un autre vers 1484 cm^{-1} attribué a la liaison azoïque $-\text{N}=\text{N}-$, vers 1530 cm^{-1} du a la liaison C=N [27, 35]. Des pics intenses situés vers 1460 cm^{-1} 1562 cm^{-1} sont attribués à la structure aromatique, un pic vers 1630 cm^{-1} attribué à une liaison C=C et une large bande de faible intensité se situant à 3500 cm^{-1} est attribuée aux groupements hydroxydes [35].

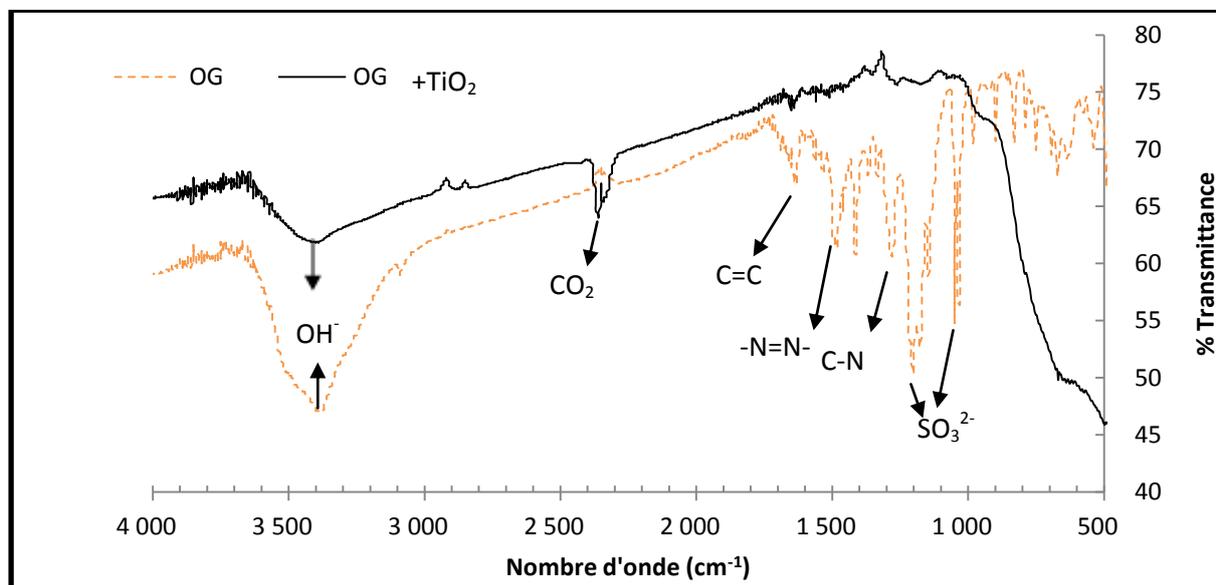


Figure IV.14 Spectre IRTF de l'OG et OG+TiO₂

Dans le spectre IRTF du TiO₂ mélangé à l'OG aucune bande en dessous de 1000 cm^{-1} ne peut être observée car le TiO₂ absorbe fortement dans cette région, quant à celle des groupements sulfonâtes, elle est complètement modifiée vers 1261 cm^{-1} . Une large bande est également notée vers 3400 cm^{-1} due aux hydroxydes OH⁻ [4]. Nous avons noté l'absence du pic caractérisant la fonction azoïque autrement dit le groupement chromophore, ce qui conforme l'analyse spectrophotométrique, à savoir que l'OG ne s'adsorbe pas sur le TiO₂.

VI.3.2.3 Optimisation de la quantité du TiO₂

À différentes concentrations en TiO₂ allant de 500 jusqu'à 4 g.L⁻¹, nous avons relevé les taux de décoloration, correspondant à une heure de photocatalyse solaire. Les résultats trouvés sont regroupés dans le graphe de la figure IV.15.

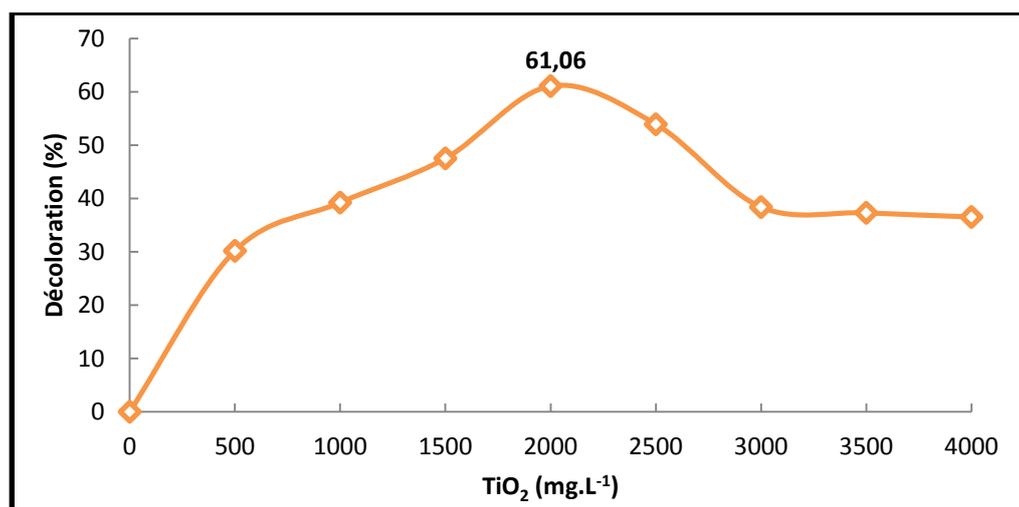


Figure IV.15 effet de la concentration du TiO₂ sur la décoloration de l'OG traité par TiO₂/solaire

Le taux de décoloration augmente en fonction de la concentration en catalyseur TiO₂ jusqu'à un optimum de 2 g.L⁻¹. Au-delà de cet optimum, les taux commencent à diminuer. En effet, à des concentrations élevées en TiO₂, l'agrégation des particules TiO₂ réduit la surface de contact entre la solution et le catalyseur qui réduit le nombre de sites actifs à la surface. La lumière s'infiltré difficilement à cause de l'opacité de la solution (l'effet écran) [4, 36]. Cette valeur optimale de 2 g.L⁻¹ sera utilisée pour les expériences avec l'OG.

VI.3.2.4 Traitement photocatalytique solaire de l'Orange G

La procédure expérimentale est similaire à celle de l'ARS, à la différence du temps durant lequel on place la solution à l'obscurité qui est réduit à 5 minutes à cause de non adsorption de l'OG sur TiO₂. Les taux de décoloration obtenus sont présentés dans le tracé de la figure IV.16:

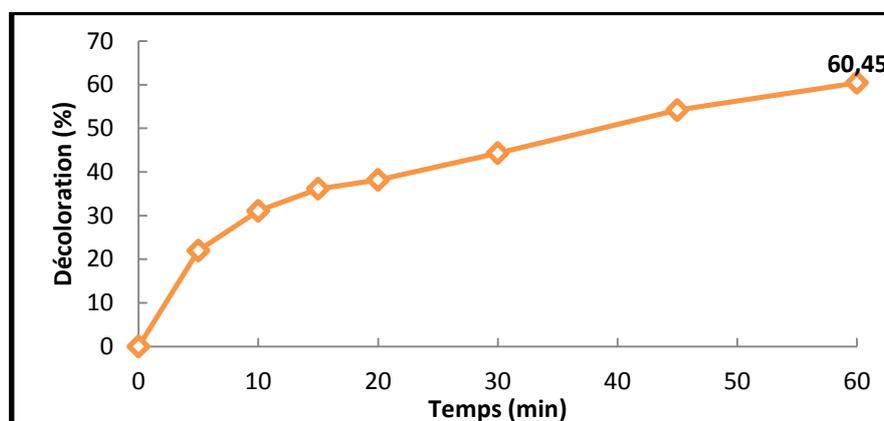


Figure VI.16 Evolution des taux de décoloration de l'OG traité par TiO₂/solaire

L'exposition de la solution d'OG avec TiO_2 aux rayons solaire conduit a une décoloration progressive avec le temps, pour atteindre 45 et 61% respectivement après 30 et 60 minutes d'irradiation. La cinétique de cette décoloration est présentée dans la figure VI.17

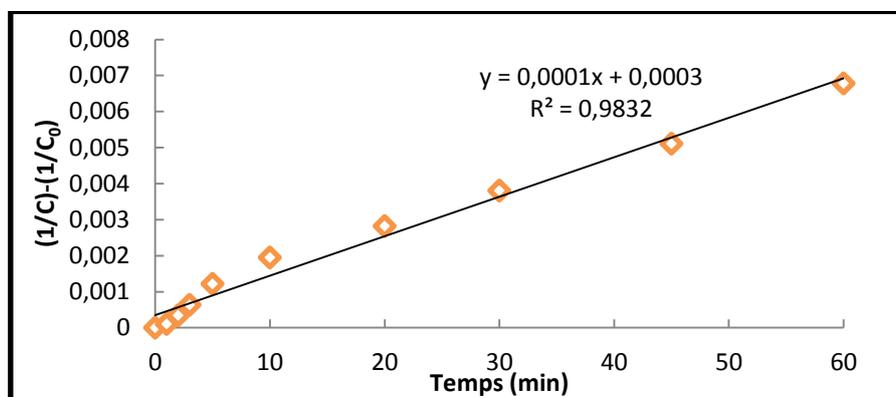


Figure VI.17 cinétique de décoloration de l'OG traité par photocatalyse TiO_2 /solaire

Nous avons noté suivant la figure IV.17 que la cinétique de décoloration de l'OG traité par TiO_2 /solaire suit une cinétique de pseudo second ordre avec une constante cinétique de $11.10^2 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$.

Le suivi de l'abattement de la DCO sur les mêmes échantillons a donné le tracé de la figure VI.18

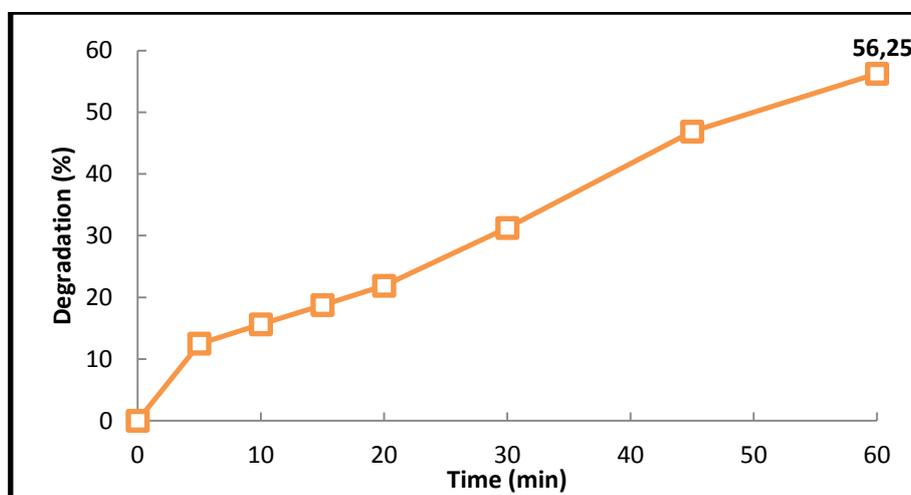


Figure IV.18 Evolution des taux de dégradation de l'OG traité par TiO_2 /solaire

L'abattement des DCO se fait graduellement jusqu'à atteindre un taux de 56% après une heure de traitement, cet abattement suit une loi cinétique de pseudo premier ordre suivant la figure VI.19 avec une constante cinétique de $0,013 \text{ min}^{-1}$.

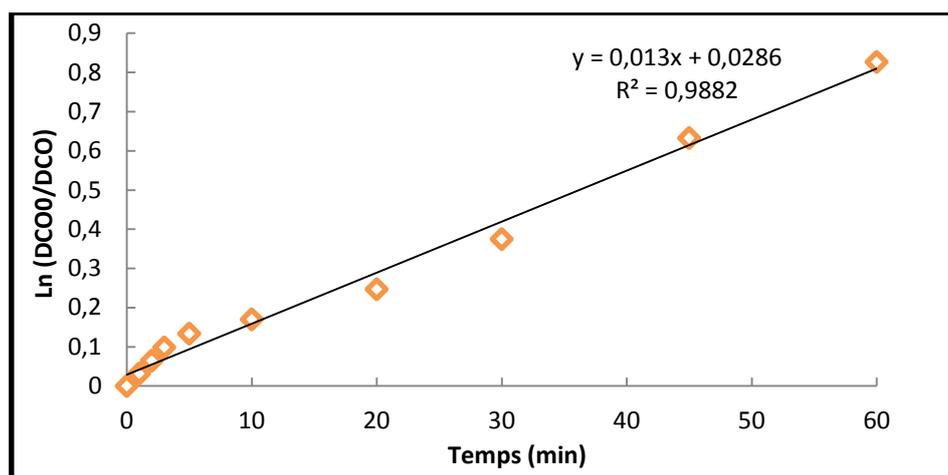


Figure IV.19 cinétique de dégradation de l'OG traité par TiO₂/solaire

VI.3.2.5 Traitement photocatalytique UV₃₆₅ de l'Orange G

On se référant à la littérature, l'application du système UV₃₆₅/TiO₂ aux colorants azoïques a fait l'objet de beaucoup travaux de recherche depuis la fin des années 90 jusqu'à ce jour, et a donné une grande satisfaction auprès des auteurs [37-40]. Afin de vérifier la dégradation de l'OG et on s'appuyant sur les résultats trouvés pour la photocatalyse solaire TiO₂, nous avons repris le traitement en substituant l'irradiation solaire par une lumière UV à 365 nm. Les résultats trouvés pour la décoloration figurent dans la figure VI.20

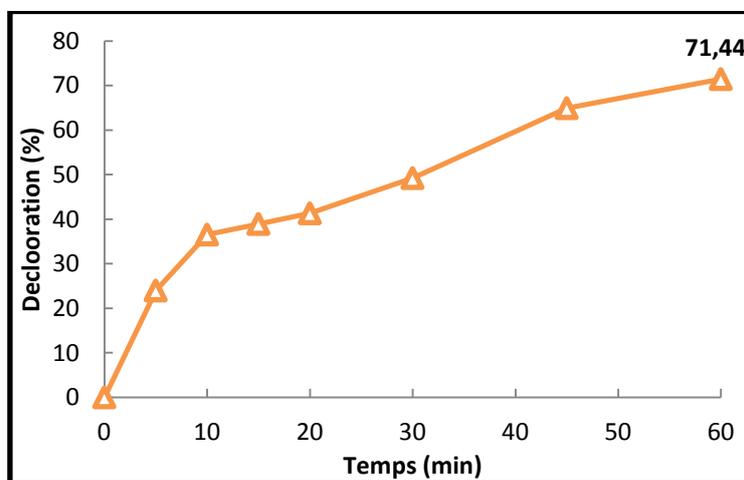


Figure VI.20 Evolutions des taux de décoloration de l'OG traité par UV₃₆₅/TiO₂

Nous avons noté une évolution rapide de la décoloration dès le début du traitement, comparée à celle trouvée pour l'irradiation solaire. Les taux de décoloration atteignent les 50% après 30 minutes d'irradiation pour aboutir à 72% après 60 minutes.

L'étude cinétique de la décoloration est montrée dans la figure VI.21

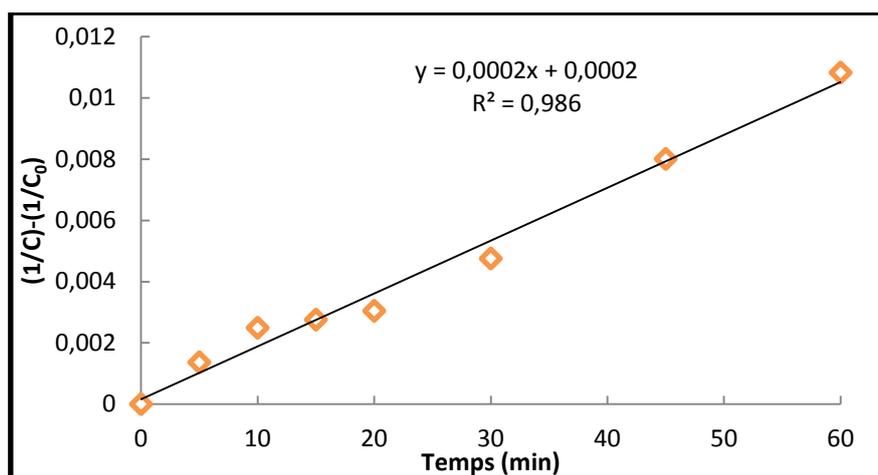


Figure VI.21 Cinétique de décoloration de l'OG traité par UV₃₆₅/TiO₂

Le tracé de la figure VI.21 montre que la cinétique de décoloration de l'Orange G traité par UV₃₆₅/TiO₂ suit une cinétique de pseudo second ordre avec une constante cinétique de $17,3 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \cdot \text{L}$, soit une amélioration par rapport à la photocatalyse solaire ou la constante cinétique de décoloration été de $11 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \cdot \text{L}$

L'évolution des taux de dégradation suivant l'analyse DCO est représentée par la figure VI.22

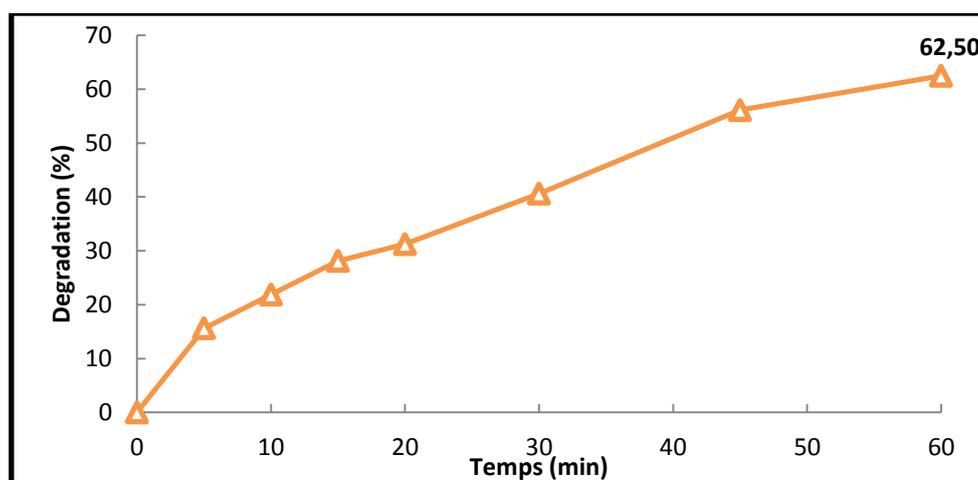


Figure VI. 22 Evolution de dégradation de l'OG traité par UV₃₆₅ /TiO₂

Nous avons remarqué une amélioration du taux de dégradation qui atteint 62,5% après une heure d'irradiation avec une cinétique de pseudo premier ordre comme le montre la figure VI.23

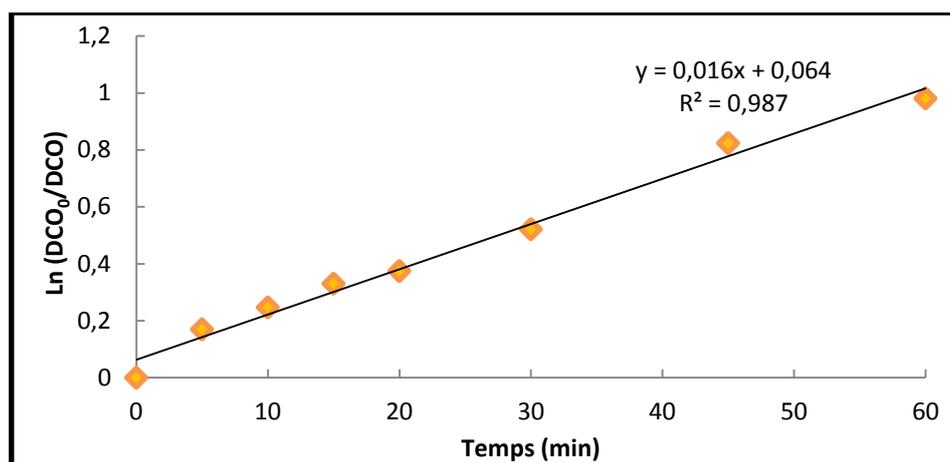


Figure VI. 23 cinétique de dégradation de l'OG traité par photocatalyse UV₃₆₅/TiO₂

Suivant le tracé de la figure IV.23, la constante cinétique de dégradation de l'OG par photocatalyse UV₃₆₅/TiO₂ est de $0,016 \text{ min}^{-1}$, soit une amélioration par rapport à la photocatalyse solaire ou la constante cinétique de dégradation était de $0,013 \text{ min}^{-1}$.

L'analyse CLHP/SM effectué lors des études de la dégradation de l'OG par sonochimie et photocatalyse UV₃₆₅/TiO₂ [34,41,42] a montré la présence du phénol, de l'aniline, de l'hydroquinone et des aromatiques hydroxyl-aminés comme des sous produits de dégradation. Ces derniers se dégradent au fil du traitement en acides carboxyliques, aliphatiques puis en CO₂ et H₂O avec libération des ions sulfates.

VI.3.3 Traitement photocatalytique du mélange des colorants

VI.3.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des colorants. Les expériences réalisées dans l'obscurité, consistent à introduire un volume de 160 mL d'une solution du mélange des colorants à pH naturel, dans le réacteur en présence de TiO₂ (2 g.L^{-1}). A des intervalles de temps, on effectue des prélèvements sur les solutions centrifugées pour l'analyser par spectrophotométrie UV/Visible. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure VI. 24

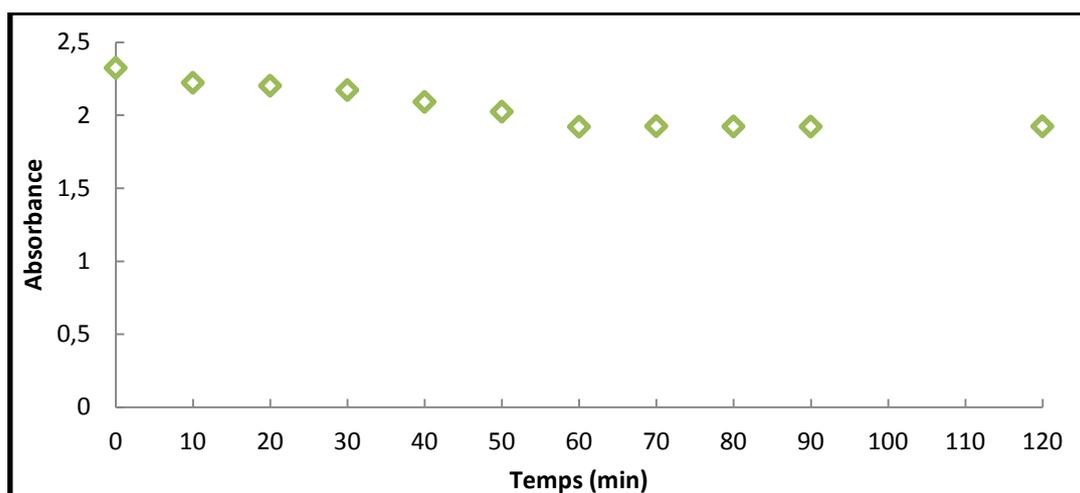


Figure VI.24 Temps d'équilibre pour l'adsorption du mélange par TiO_2

Nous avons remarqué que les absorbances diminuent légèrement avec le temps jusqu'à 1 heure d'agitation avec un abaissement de 17% de l'absorbance. Au delà ce temps, un palier est atteint, et la quantité adsorbée est quasiment constante.

VI.3.2 Interaction TiO_2 – Mélange

L'analyse infra rouge du mélange (ARS + OG) a donné le spectre IRTF présenté dans la figure VI.25.

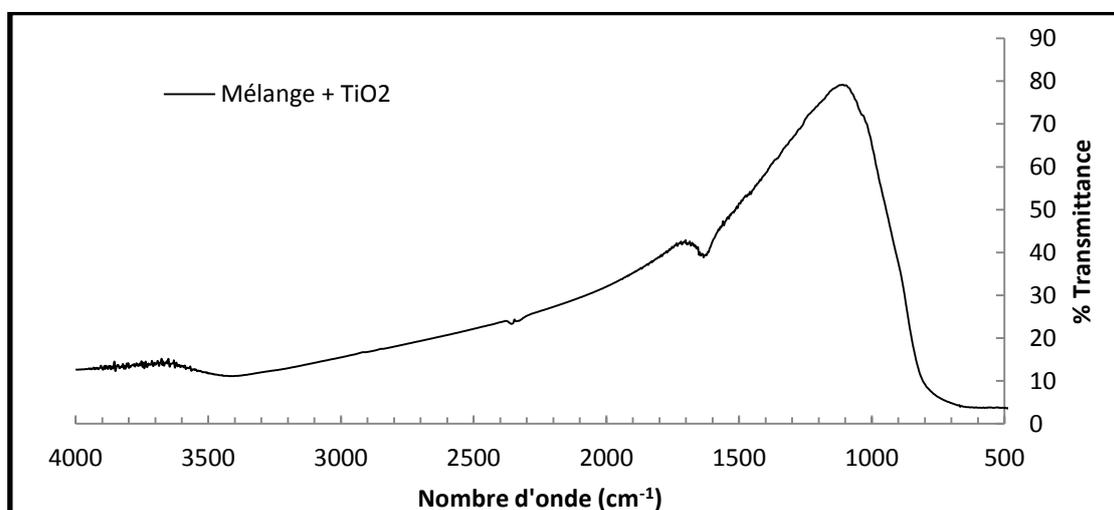


Figure VI.25 Spectre IRTF du mélange des colorants + TiO_2

Dans le spectre IRTF du TiO_2 avec le mélange des colorants, aucun pic en dessous de 1000 cm^{-1} ne peut être observé car le TiO_2 absorbe fortement dans cette région. Nous avons noté deux bandes caractéristiques, l'une à 1634 cm^{-1} attribuée à la fonction cétonique, qui est le groupement chromophore de l'ARS et une large bande vers 3417 cm^{-1} appartenant aux ions hydroxydes [4, 27, 28]. Le spectre IRTF du mélange- TiO_2 a la même allure que celui du TiO_2

mélangé à l'ARS mais à faible pourcentage de transmittance.

VI.3.3 Optimisation de la quantité du TiO_2

À différentes concentrations en TiO_2 de 0,5 jusqu'à 4 g.L^{-1} , nous avons calculé les taux de décoloration des solutions du mélange de colorants exposées au soleil. Les résultats trouvés sont regroupés dans la figure VI.26

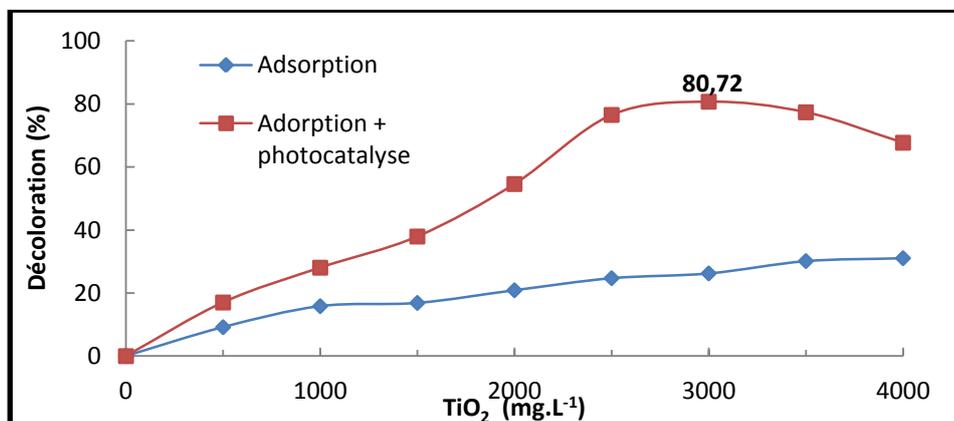


Figure VI.26 Optimisation de TiO_2 dans le traitement du mélange des colorants

Le taux de décoloration augmente en fonction de la concentration en catalyseur TiO_2 jusqu'à un optimum de 3 g.L^{-1} . Une augmentation supplémentaire conduit à une diminution des taux obtenus avec une légère augmentation des taux d'adsorption.

VI.3.4 Traitement photocatalytique solaire du mélange

Comme pour les deux colorants précédents, la solution du mélange placée à l'obscurité durant 1 heure (temps d'équilibre d'adsorption) avec une quantité optimale de TiO_2 (3 g.L^{-1}) puis exposés à une irradiation solaire durant 1 heure.

Les taux de décoloration obtenus sont présentés dans la figure VI.27

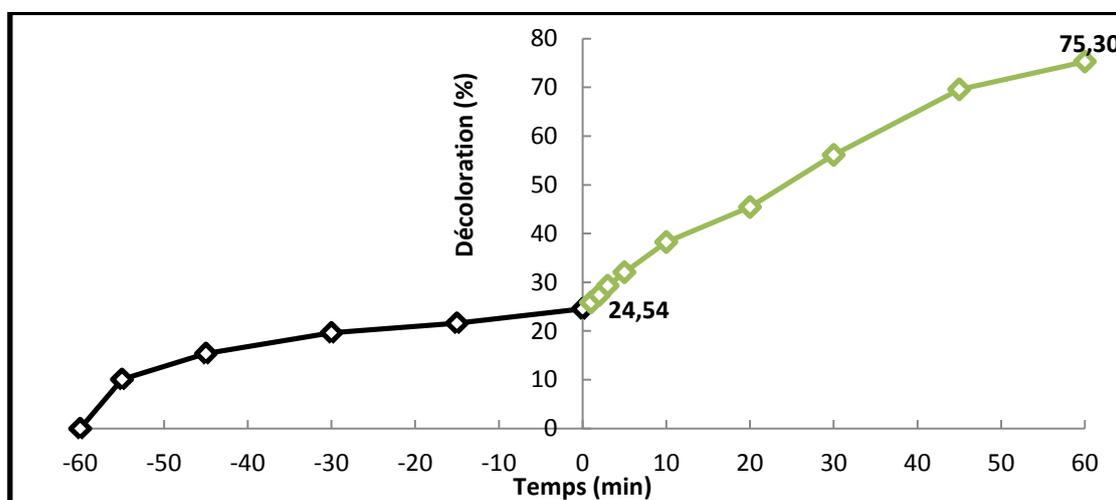


Figure VI.27 Evolution des taux de décoloration du mélange traité par TiO_2 /solaire

La première partie du tracé représente la part de l'adsorption, après une heure d'agitation dans l'obscurité, environ 24% de la couleur est adsorbé sur la surface du TiO_2 , la seconde partie correspond au traitement photocatalytique solaire, la décoloration se fait progressivement jusqu'à atteindre un taux de 75% à la fin du traitement avec une cinétique de pseudo premier ordre suivant la figure VI.28, et une constant cinétique de $0,019 \text{ min}^{-1}$

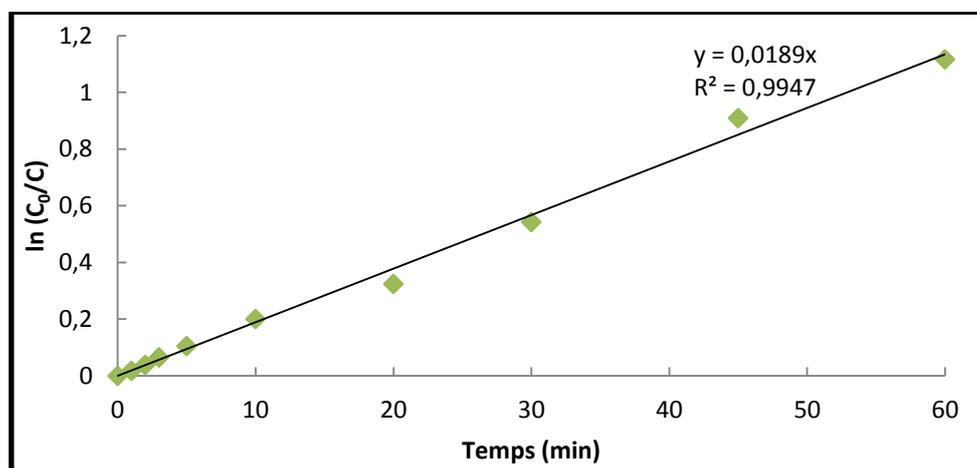


Figure VI.28 cinétique de décoloration du mélange traité par TiO_2 /solaire

Quant à la dégradation, elle est mesurée par l'analyse DCO, les résultats de cette dernière sont présentés dans la figure VI.29

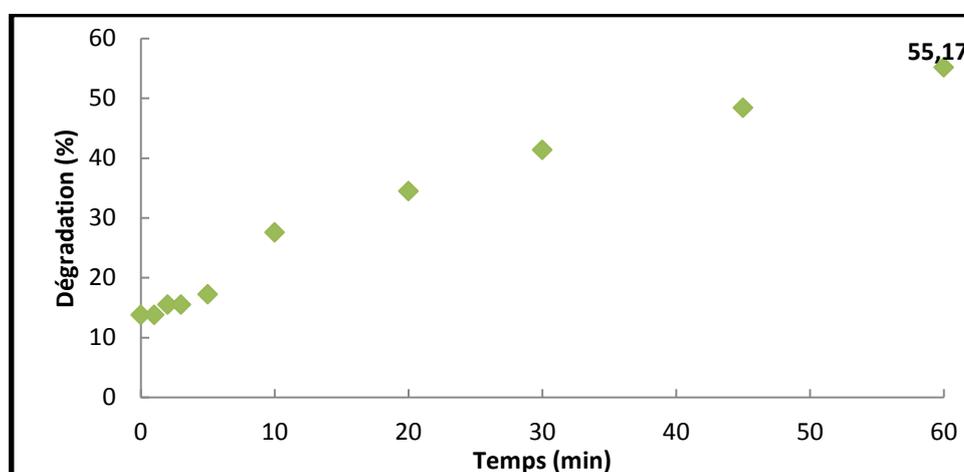


Figure VI.29 Evolution de la dégradation du mélange traité par photocatalyse solaire TiO_2

Les résultats de la DCO révèlent des taux de dégradation plus au moins satisfaisant ou un taux d'environ 55% d'abattement est atteint, et environ 10% de réduction de la DCO est du à l'étape de l'adsorption avant l'irradiation solaire. Cette évolution suit d'après la figure VI.30 une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante cinétique de $0,012 \text{ min}^{-1}$.

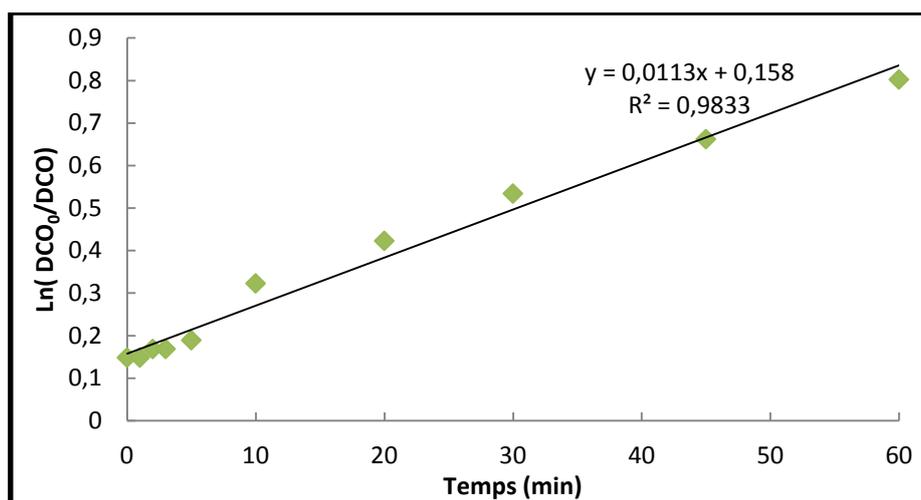


Figure VI.30 Cinétique de dégradation du mélange traité par TiO_2 /Solaire

VI.3.5 Traitement photocatalytique UV/ TiO_2 .

Pour ce procédé, on a repris la même procédure du traitement photocatalytique solaire mais en remplaçant les rayons solaires par une irradiation artificielle à l'aide d'une lampe UV émettant à 365 nm. Les résultats trouvés pour les taux de décoloration sont présentés dans la figure VI.31

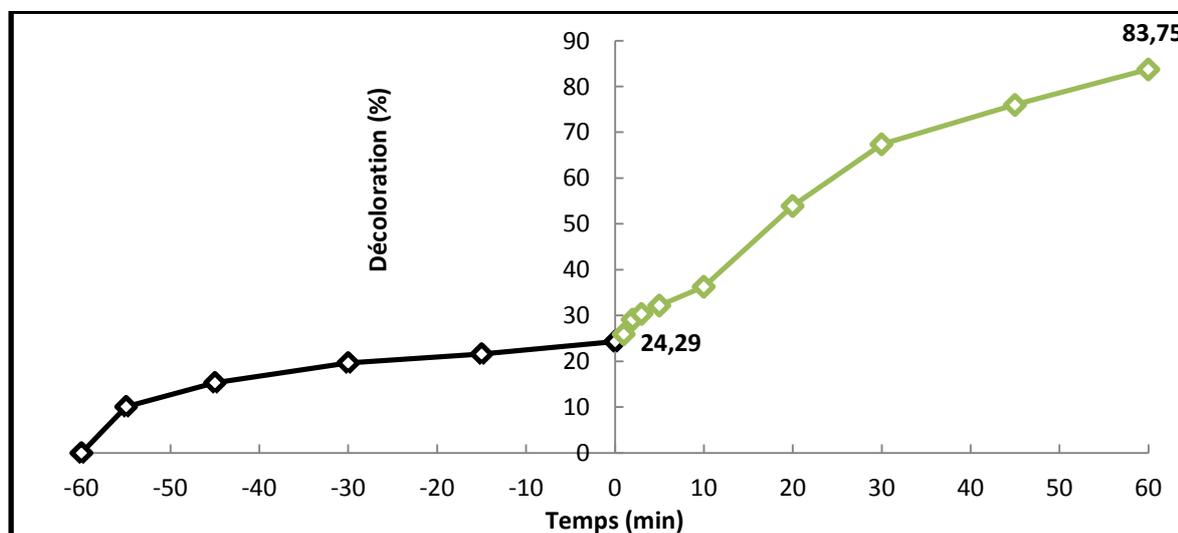


Figure VI.31 Evolution des taux de décoloration du mélange traité par UV_{365}/TiO_2

La décoloration du mélange des colorants se fait d'une manière plus au moins rapide par rapport aux traitements des deux colorants séparément et par rapport au traitement photocatalytique solaire du mélange, un taux de 84% et obtenu après une heure d'irradiation UV_{365} tout on notant que 24% de la couleur est adsorbée par le TiO_2 lors de l'étape préliminaire d'adsorption dans l'obscurité durant une heure. La cinétique de décoloration du

mélange traité par photocatalyse $\text{TiO}_2/\text{UV}_{365}$ suivant la figure VI.32, suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante cinétique $0,026 \text{ de min}^{-1}$.

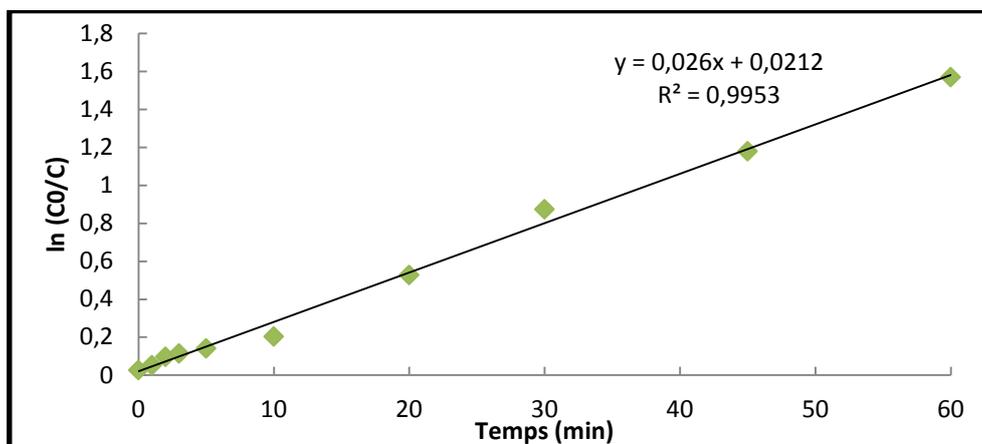


Figure VI.32 Cinétique de décoloration du mélange traité par photocatalyse $\text{UV}_{365}/\text{TiO}_2$

Nous avons calculé également les taux de dégradation à partir de la demande chimique en oxygène DCO. Ces taux nous ont permis d'établir un profil de dégradation tel qu'il est présenté dans le tracé de la figure VI.33

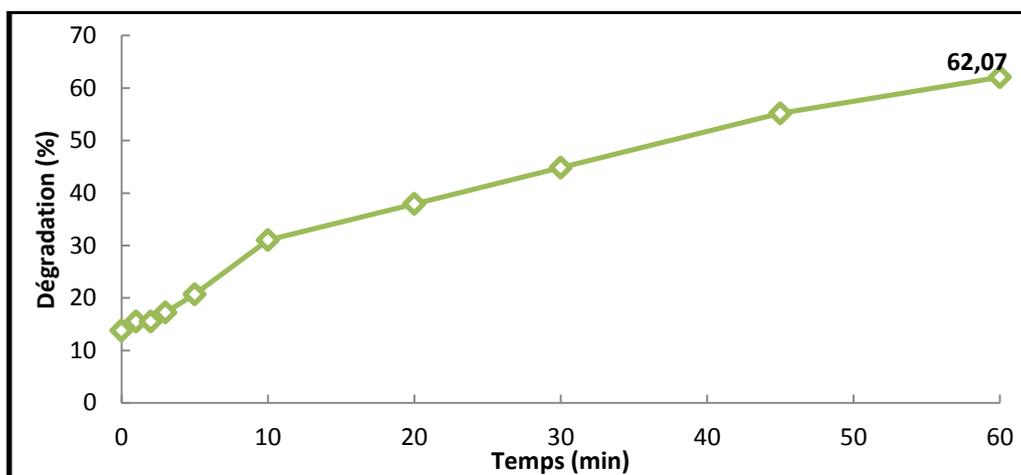


Figure VI.33 Evolution des taux de dégradation du mélange traité par $\text{UV}_{365}/\text{TiO}_2$

La figure VI.33 révèle des taux de dégradation satisfaisant, environ 10% de la DCO du colorant est obtenue lors de l'agitation à l'obscurité durant une heure avant l'irradiation UV_{365} . Suite à l'irradiation, le taux d'abattement de la DCO augmente significativement pour atteindre 62% après une heure de traitement, cette augmentation suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante cinétique de $0,014 \text{ min}^{-1}$ suivant la figure VI.34.

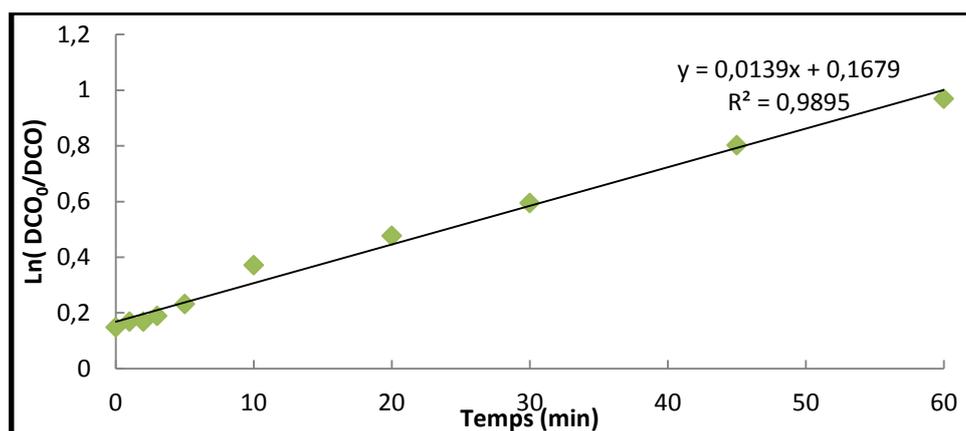


Figure VI.34 Cinétique de dégradation du mélange traité par UV₃₆₅/TiO₂

Nous avons noté que l'irradiation des solutions de colorants avec TiO₂ augmente les taux et les cinétiques de décoloration et de dégradation, plus pour l'UV₃₆₅ que le solaire, comme indique le tableau récapitulatif VI.1

Tableau VI.1 Comparaison entre le traitement Solaire/ TiO₂ et UV₃₆₅/ TiO₂ des colorants

	<i>Traitement</i>	<i>ARS</i>	<i>OG</i>	<i>Mélange</i>
Décoloration (%)	Solaire / TiO ₂	71,90	60,45	75,30
	UV ₃₆₅ / TiO ₂	78,36	71,44	83,75
K _{Décoloration} (mol ⁻¹ .L.min ⁻¹)	Solaire / TiO ₂	1,07 10 ²	11 10 ²	0,019 min ⁻¹
	UV ₃₆₅ / TiO ₂	1,5 10 ²	17,3 10 ²	0,026 min ⁻¹
Dégradation (%)	Solaire / TiO ₂	45,16	56,25	55,17
	UV ₃₆₅ / TiO ₂	68,97	62,50	62,07
K _{Dégradation} (min ⁻¹)	Solaire / TiO ₂	0,0077	0,013	0,011
	UV ₃₆₅ / TiO ₂	0,018	0,016	0,014

VI.4 La photocatalyse ZnO

VI.4.1 Etude de l'adsorption des colorants sur ZnO

Le ZnO a des affinités d'adsorption vis-à-vis de certains polluants [43], d'où une compétition entre l'adsorption et la dégradation photocatalytique. Pour vérifier l'existence du phénomène d'adsorption de l'ARS, l'OG et le mélange de colorants sur le ZnO, nous avons mesuré l'absorbance de chaque solution de colorant à sa longueur d'onde caractéristique à pH 9,3, en présence d' 1 g.L⁻¹ de ZnO, en suivant le même protocole de l'étude d'adsorption sur TiO₂. Aucun changement dans les absorbances des trois solutions de colorants n'a été remarqué,

alors nous pouvons conclure qu'il n'y a pas d'adsorption des colorants sur le ZnO, et afin de confirmer ses résultats, nous avons fait une analyse IRTF pour ZnO seul, l'ARS, l'OG et le mélange des colorants, mélangés séparément au ZnO, les spectres correspondants sont présentés respectivement dans les figures VI.35, 36, 37 et 38.

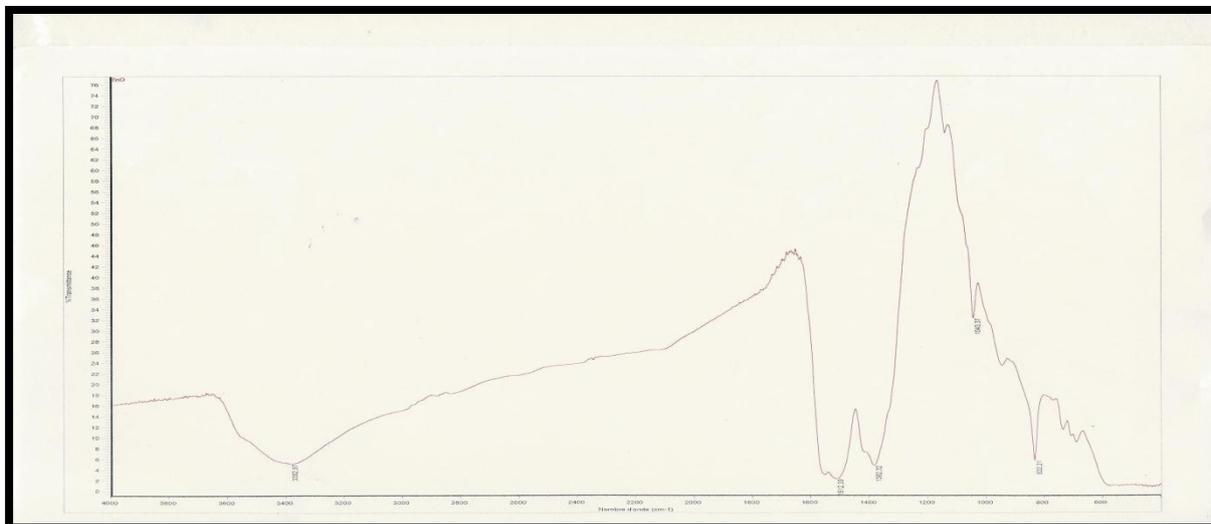


Figure VI.35. Spectre IRTF de ZnO

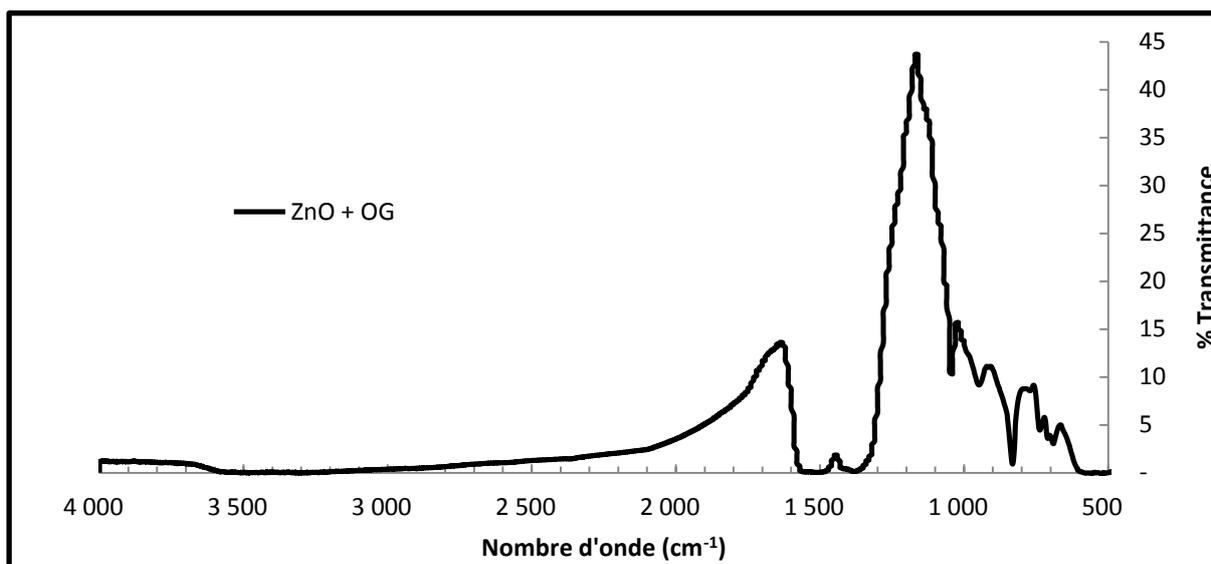


Figure VI.36. Spectre IRTF de ZnO + l'ARS

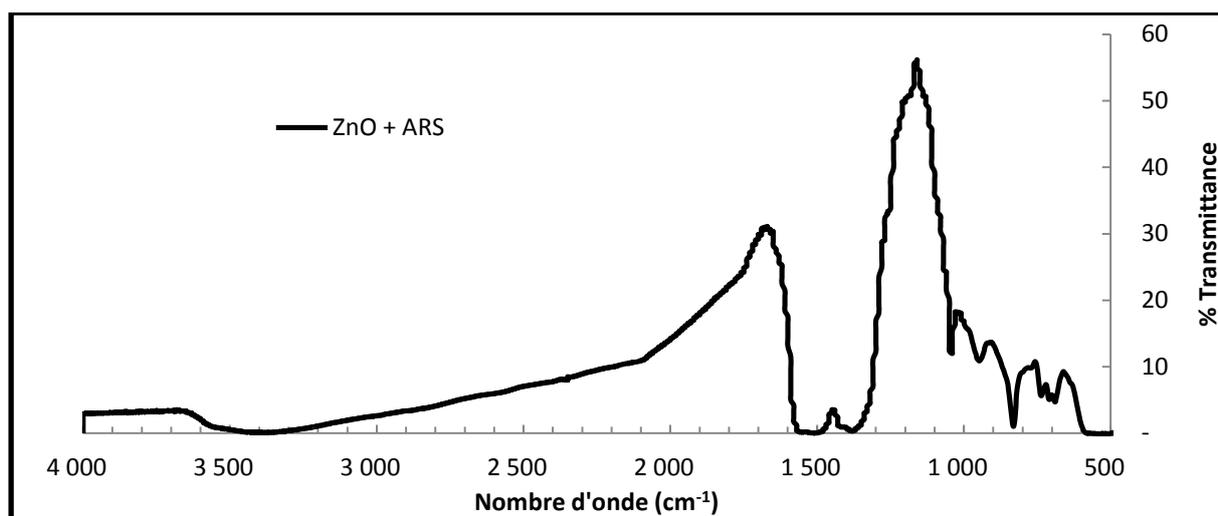


Figure VI.37. Spectre IRTF de ZnO + OG

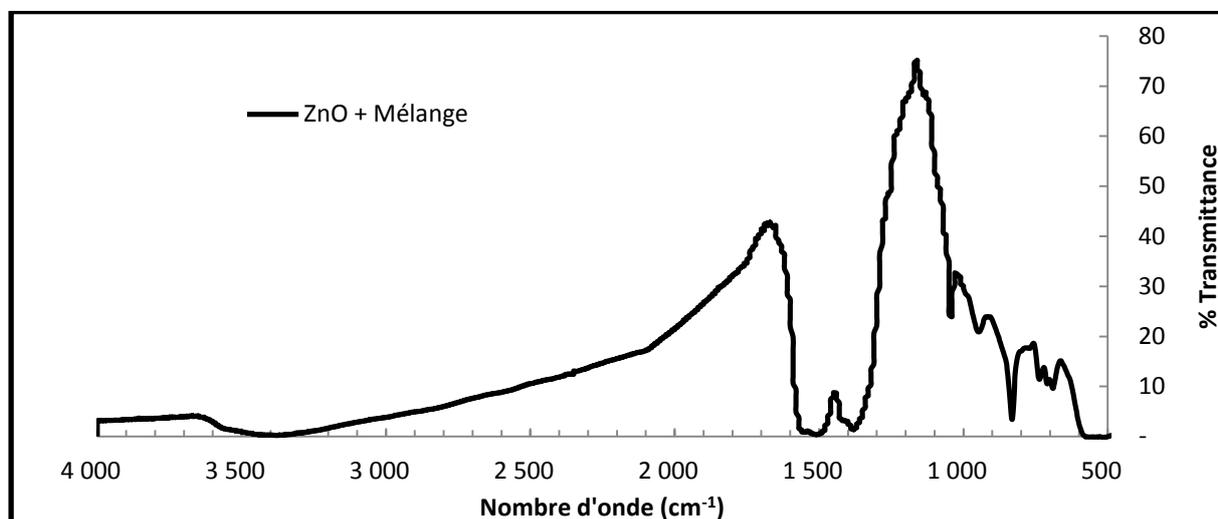


Figure VI.38. Spectre IRTF de ZnO + Mélange

Nous notons que les trois spectres IRTF sont pratiquement identiques et semblable au spectre du ZnO seul, ce dernier est caractérisé par un pic à 690 cm^{-1} attribué à la vibration de la liaison Zn-O [43], des bandes aux 947 , 1043 cm^{-1} et vers 1450 et 1500 cm^{-1} .

VI.4.2 Traitement photocatalytique ZnO des colorants

Le procédé du couplage du rayonnement ultra-violet et ZnO s'avère efficace pour le traitement de certains polluants organiques tel que certains colorants [43,44], et les aromatiques polycycliques [45]. Markham et Laidler, en 1953, ont mis en évidence les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de zinc dans l'eau [46]. L'oxyde de zinc absorbe la lumière UV à des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm [47].

Pour notre travail, nous avons traité les solutions de colorants précédemment étudiées, par la photocatalyse ZnO comme alternative à celle du TiO_2 . Après l'étude d'adsorption des

colorants sur le semi conducteur, nous avons étudié l'effet de la quantité de ce dernier sur le traitement photocatalytique, nous avons obtenu les taux de décoloration pour une heure d'irradiation UV₃₆₅ à différentes concentration en ZnO allant de 0,5 à 4 g.L⁻¹. (Figure VI.39)

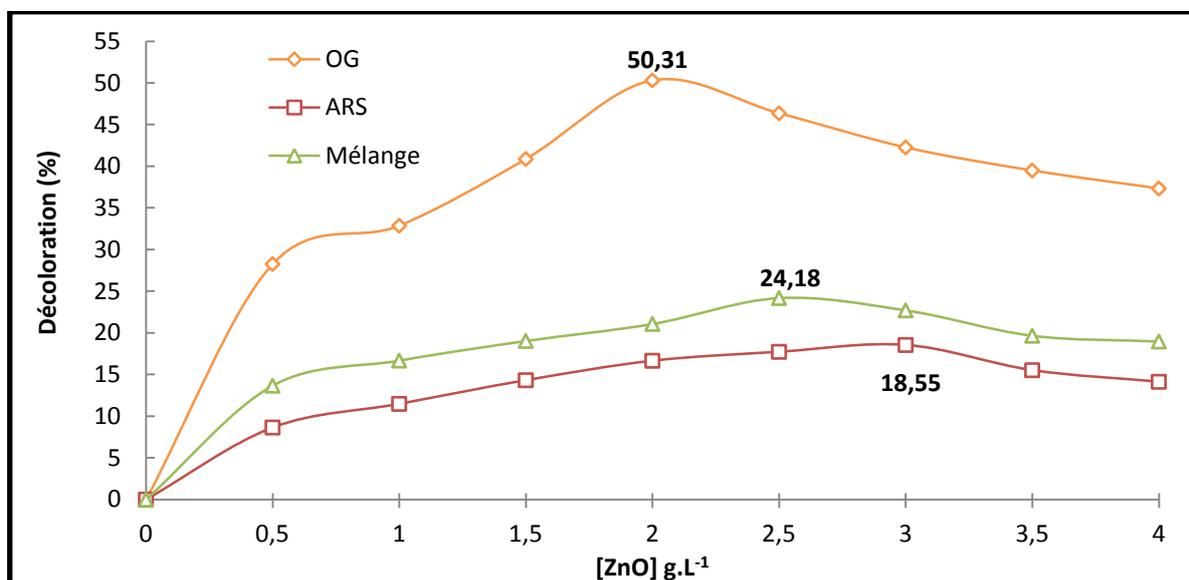


Figure VI.39. Effet de la quantité de ZnO sur la décoloration de colorants traité par UV₃₆₅/ZnO

La décoloration des colorants augmente avec l'ajout de ZnO jusqu'à un optimum de 2 ; 2,5 et 3 g.L⁻¹ respectivement pour l'OG, le mélange et l'ARS. Au-delà de ces concentrations la décoloration décroît due aux phénomènes suivants [5, 48-50] :

- l'agrégation des particules ZnO causant la réduction de la surface irradiée, donc les sites actifs
- l'opacité de la solution, ce qui inhibe la pénétration du flux des rayons UV dans la solution à traiter (effet écran).

Après l'optimisation de la quantité de ZnO, nous avons vérifié les taux de décoloration des trois solutions de colorants mélangées avec leurs quantités optimales en ZnO pour différents temps de traitement. Les résultats trouvés sont montrés dans la figure VI.40

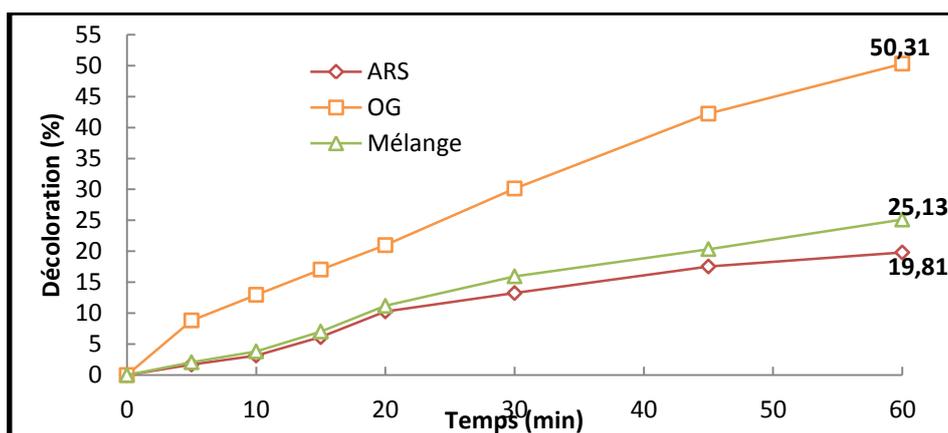


Figure VI.40. Evolution des taux de décoloration des colorants traité par UV₃₆₅/ ZnO

La décoloration des colorants augmente progressivement avec le temps d'irradiation avec différentes évolutions. 20 et 25% de décoloration sont obtenues respectivement pour l'ARS et le mélange, 50% pour l'OG avec des cinétiques de pseudo premier ordre ayant des constante cinétique de 0,0115, 0,005 et 0,0028 min⁻¹ respectivement pour l'OG, le mélange et l'ARS d'après les tracés de la figure VI.41

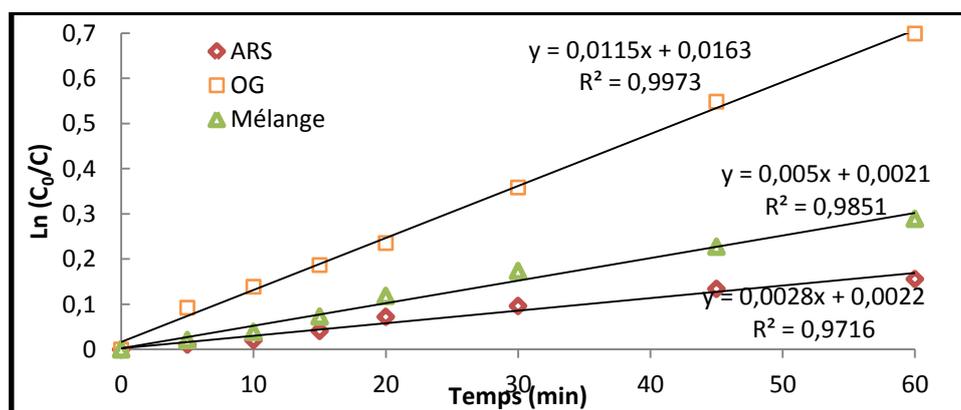


Figure VI.41. Cinétique de décoloration des colorants traité par photocatalyse ZnO

Nous avons en suite mesuré les taux de dégradation des échantillons traités par photocatalyse ZnO en mesurant leurs DCO, les résultats sont présentés dans la figure VI.42

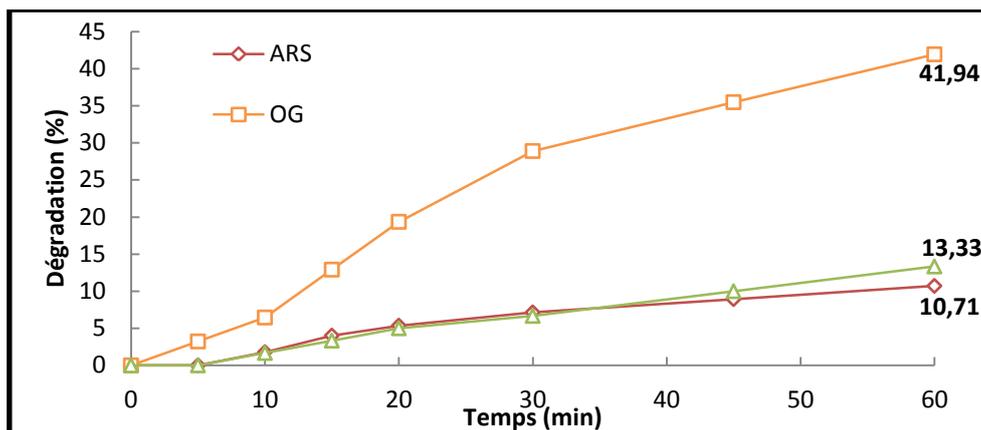


Figure VI.42. Evolution des taux de dégradation des colorants traité par UV_{365}/ZnO

Comme pour les taux de décoloration, les taux de dégradation restent très faibles pour l'ARS et le mélange avec 11 et 13% respectivement. Néanmoins, 42 % d'abattement de la DCO est obtenu pour l'OG, avec des cinétique de pseudo premier ordre ayant des constantes cinétiques de 0,0096, 0,0025 et 0,0020 min^{-1} respectivement pour l'OG, ARS et le mélange. (figure VI.43)

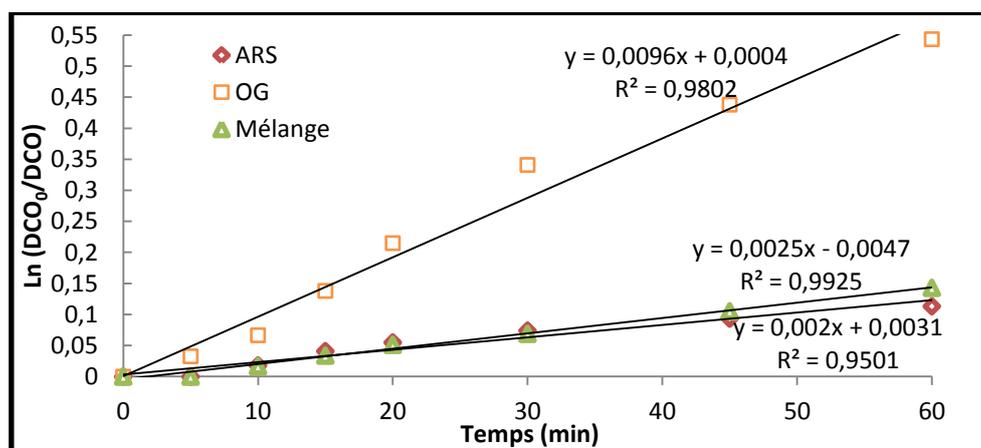


Figure VI.43. Cinétique de dégradation des colorants traités par UV_{365}/ZnO

Nous avons jugé utile de regrouper les résultats obtenus pour la dégradation photocatalytique ZnO de l'ARS, l'OG et le mélange dans un tableau récapitulatif (Tableau.VI.2) afin de mettre en évidence l'efficacité du traitement sur les différents types de colorants utilisés.

Tableau VI.2 Récapitulatif du Traitement UV₃₆₅/ ZnO des colorants

	<i>ARS</i>	<i>OG</i>	<i>Mélange</i>
Décoloration (%)	19,81	50,31	25,13
$K_{\text{Décoloration}}$ (min^{-1})	0,0028	0,0115	0,005
Dégradation (%)	10,71	13,33	41,94
$K_{\text{Dégradation}}$ (min^{-1})	0,0020	0,0025	0,0096

Suivant le tableau VI.2, nous pouvons conclure que le traitement par photocatalyse ZnO donne plus d'efficacité pour les colorants azoïque similaire à l'OG, mais en aucun cas pour les colorants anthraquinonique similaire à l'ARS ou les mélanges de colorants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

1. **M. KARKMAZ, E. PUZENAT, C. GUILLARD, J.M. HERRMANN**, « Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen». *Applied Catalysis B: Environmental* 51, **2004**, 183–194.
2. **D. CHEN, AK. RAY** « Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂ ». *Applied Catalysis B: Environmental* 23, **1999**, 143–157
3. **A.R. KHATAEEA, M.N. PONS, O. ZAHRAA** «Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure». *Journal of Hazardous Materials* 168, **2009**, 451–457
4. **T.H BUI** « dégradation photocatalytique des principaux colorants azoïques présents dans les effluents aqueux issu de l'industrie textile». Thèse doctorat Université Lyon_1 **2005**
5. **A. SHAFAEI, M. NIKAZAR, M. ARAMI** « Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide ZnO photocatalysts Comparative study». *Desalination* 252, **2010**, 8-16
6. **L. KE, S. DOLMANAN, L. SHEN, P. PALLATHADK, Z. ZHANG, D. YING LAI, H. LIU** « Degradation mechanism of ZnO-based dye-sensitized solar cells». *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, **2010**, 323–326
7. **C. CHEN** « Degradation pathways of ethyl violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 264, **2007**, 82–92
8. **N. SOBANA, M. SWAMINATHAN** «Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53» *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, **2007**, 727-734
9. **M.A. BEHNAJADY, N. MODIRSHAHLA, R. HAMZAVI** « Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst» *Journal of Hazardous Materials B*133, **2006**, 226-232
10. **O. AKHAVAN** « Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol» *CARBON* 49, **2011**, 11 –18
11. **C.BAILLEUX**, « Elimination de traces de polluants gazeux de l'air par photo catalyse», Thèse doctorat France. **2003**
12. **H. CARRERE, J. CARREY, P. RENUCCI** « Etude des propriétés électroniques et de transport de nanoparticules de ZnO». Rapport de stage, Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets **2007**
13. **I. OZEROV, A.V BULGAKOV, D. NELSON, R. CASTELL, M. SENTIS, W.MARINE NANO**, «Ablation de ZnO par laser UV (193 nm). Nano-agrégats en phase gazeuse» *J. Phys. IV France* **108**, **2003**, 37
14. **S. FAY**, « L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires».Thèse doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, **2003**.
15. **I T. PETERNEL., K. NATALIJA, M L ANA, M.K HRVOJE**, « Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution», *J. Hazardous Materials*, 148, **2007**,477-84.
16. **C. BAUER, P. JACQUES, A. KALT**, « **Photo oxidation of an azoy dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂**». *J. Photochem. Photobiol. A: chem.* 140, **2001**, 87-92.
17. **N. BARKA, A. ASSABBANE, A. NOUNAH, Y. AIT ICHOU** « Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibers». *Journal of Hazardous Materials* 152, **2008**, 1054 -1059

18. **S. CRAIG TURCHI , DAVID F. OLLIS** «Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack» *Journal of Catalysis*, 122, **1990**, 178-192
19. **C. MINERO E. PRAMAURO, E. PELIZZETTI, M. DOLCI, A. MARCHESINI** « Photosensitized transformations of atrazine under simulated sunlight in aqueous humic acid solution» *Chemosphere*, 24, **1992**, 1597-160
20. **K. G VINOD, D. MOHAN, V. K. SAINI**, «Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral». *J. Colloid and Interface Science* 298, **2006**, 79–86,
21. **O. BOURAS**, «Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation». Thèse de doctorat, université de Limoges. **2003**
22. **A.K. JAIN, V.K. GUPTA, A. BHATNAGAR, SUHAS**, « A comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes », *Sep. Sci. Technol.* 38, **2003**, 459.
23. **N. M. MAHMOODI, M. ARAMI, N. Y. LIMAEI, N. S. TABRIZI** «Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor», *Journal of Colloid and Interface Science* 295, **2006**, 159–164.
24. **W.J. Weber, B.M. Vanvliet**, « Activated carbon adsorption of organic from aqueous phase». Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire. Vol. 1, Ann Arbor, Michigan. **1980**
25. **U.K. TRAGNEG, M.T. SUICLAN**, « Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption» *Water Research.* 23, **1989**, 267-273.
26. **C.A. COSTA, A.E. RODRIGUES**, «Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface». Ed., Elsevier Sci. Publisher Compa. Amestrdam. **1982**
27. **R P. SPERLINE, Y .SONG, H. SAUTER**, «FTIR-ATR study of the co-adsorption of benzophenone with sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzenesulfonate using Al₂O₃-coated optics» *Original Research Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 93, **1994**, 111-126
28. **C. BAUER, P. JACQUES, A. KALT**, « Investigation of the interaction between a sulfonated azo dye (AO7) and a TiO₂ surface» *Chemical physics Letters*, 307, **1999**, 397-406
29. **P.M. JAYAWEERA, T.A.U. JAYARATHNE** « Acid/base induced linkage isomerization of alizarin red adsorbed onto nano-porous TiO₂ surfaces» *Surface Science* 600, **2006**, 297–300
30. **W. ZHANG, Y. LI , C. WANG, P.WANG** « Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of rhodamine B by TiO₂-coated activated carbon: Roles of TiO₂ content and light intensity» *Desalination* 266, **2011**, 40–45
31. **W.Y. WANG, A. IRAWAN, Y. KU**, «Photocatalytic degradation of Acid Red 4 using a titanium dioxide membrane supported on a porous ceramic tube» *Water Research.* 42, **2008**, 4725–4732.
32. **M. SLEIMAN, P. CONCHON, C. FERRONATO, J.M. CHOVELON**, «Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization» *Appl. Catal. B: Environ.* 86, **2009**, 159–165.
33. **G. LIU, X. LI, J. ZHAO, S. HORIKOSHI, H. HIDAKA** « Photooxidation mechanism of dye alizarin red in TiO₂ dispersions under visible illumination: an experimental and theoretical examination» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 153, **2000**, 221-229
34. **J LI, C.CHEN, J. ZHAO, H. ZHU, J. ORTHMAN** «Photodegradation of dye pollutants on TiO₂ nanoparticles dispersed in silicate under UV–VIS irradiation». *Applied catalysis B* 37, **2002**, 331-338

35. **J. MADHAVAN, F. GRIESER, M. ASHOKKUMAR** « degradation of orange-G by advanced oxidation processes Ultrasonics Sonochemistry» 17, **2010**, 338–343
36. **J. KELEMEN, S. MOSS, H.SAUTER, T. WINKLER**, « Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes. II. Raman, NMR and mass spectrometric investigations of 1-phenylazo-2-naphthylamine and 1-phenylazo-2-naphthol derivatives» dyes and Pigments 3, **1981**, 27
37. **M. MURUGANANDHAM, M. SWAMINATHAN** « TiO₂–UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters» Journal of Hazardous Materials B 135, **2006**, 78–86
38. **S. NASKAR, S. ARUMUGOM PILLAY, M. CHANDA** « Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO₂ nanoparticles immobilized on foamed polyethylene sheet» Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 113, **1998**, 257-264
39. **C. ZHU, L. WANG, L. KONG B, X. YANG , L. WANG, S. ZHENG, F. CHEN , F. MAIZHI, H. ZONG** « Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution» Chemosphere 41, **2000**, 303-309
40. **K. WANG, J. ZHANG, L. LOU, S. YANG, Y. CHEN** « UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions» Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 165 ,**2004**, 201–207
41. **P. NIBANSAL, D. SINGH, D. SUD** « Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS». Separation and Purification Technology 72, **2010**, 357-365
42. **H. KANAZAWA, T. ONAMI**, « Mechanism of the degradation of Orange G by sodium hypochlorite» Color. Technol. 117, **2001**, 323.
43. **R. VELMURUGAN, M. SWAMINATHAN** «An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light Solar Energy Materials and Solar Cells, 95, **2011**, 942-950
44. **N. DANESHVAR, D. SALARI, A.R. KHATAEE**, «Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂» Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 162, **2004**, 317–322
45. **N. SOBANA, M. SWAMINATHAN** « Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53» Solar Energy Materials & Solar Cells 91, **2007**, 727–734
46. **J. KOU, Z. LI, Y. GUO, J. GAO, M. YANG, Z. ZOU** «Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in GaN ZnO solid solution-assisted process Direct hole oxidation mechanism» Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 325, **2010**, 48–54
47. **M.C. MARKHAM ET K.J. LAIDLER**, « a kinetic study of photo-oxidations on the surface of zinc oxide in aqueous suspensions» j. phys. chem., 57, **1953**, 363-369,.
48. **T. SEHILI, G. BONOMME ET J. LEMAIRE**, «Transformation des composés aromatiques chlorés photocatalysée par de l'oxyde de zinc I- Comportement du chloro-3 phénol». Chemosphere, 17, **2007**, 1988.
49. **E. EVGENIDOU, K. FYTIANOS, I. POULIOS**, « Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts» Appl.Catal. B: Environ. 59, **2005**, 83.
50. **A. AKYOL, H.C. YATMAZ, M. BAYRAMOGLU**, « Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions». Applied Catalysis. B 54, **2004**, 19-24

CONCLUSION

Conclusion

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée électrique, photochimique homogène et hétérogène sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par des colorants de textile de type azoïques et anthraquinonique. Cette dégradation de colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux, essentiellement les radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

L'étude des propriétés du plasma d'air humide a permis de mettre en évidence le pouvoir acidifiant dû à la présence des espèces acides telles que H_3O^+ , HNO_2 , HNO_3 et le pouvoir oxydant résultant de la présence d'espèces réactives fortement oxydantes telles que : NO^* , *OH , HO_2^* , H_2O_2 . Ces deux propriétés ont été exploitées pour le traitement des solutions de colorants textiles suivants: le Rouge d'Alizarine S, l'Orange G et leur Mélange.

Le traitement de solutions de colorants par plasma oxygène a révélé une amélioration dans les taux de décoloration et de dégradation par rapport à ceux obtenus par plasma d'air humide. Ce qui pourrait s'expliquer par la formation des espèces radicalaires oxygénés plus réactives.

Nous avons pu établir l'existence du phénomène post-décharge et introduire la notion de gain énergétique pendant le traitement par plasma d'air humide. Des taux de décoloration et de dégradation élevés ont été obtenus pendant la post-décharge des solutions soumises au plasma à différents temps. Le tableau ci-dessous comportent les résultats d'échantillons exposés au traitement par plasma pendant 5 minutes et laissés hors décharge jusqu'à une semaine.

$t_{\text{post-décharge}}$ (heure)	Rouge d'Alizarine S		Orange G		Mélange	
	% décoloration	% dégradation	% décoloration	% dégradation	% décoloration	% dégradation
1	19,09	2,38	7,35	4,65	22,93	7,69
2	24,21	6,00	10,23	9,30	22,24	8,87
5	49,94	47,62	13,88	30,23	31,21	12,82
10	64,60	50,15	28,12	41,86	37,41	20,67
24	80,85	57,14	33,08	60,47	51,57	43,59
48	89,13	59,52	42,14	62,79	63,19	61,54
720	94,31	66,67	59,33	74,42	74,86	66,67

Les résultats de la post-décharge mettent en évidence l'aspect économique et le rôle déterminant des espèces azotées et oxygénés dans le processus de dégradation de polluants en solution aqueuse.

L'étude de la décoloration des solutions de colorants par les différents procédés a été efficace pour quasiment tous les procédés utilisés. La décharge glidarc, les systèmes Fenton et la photocatalyse à base de TiO_2 ont permis d'atteindre des taux compris entre 16,5 et 78,4% pour l'ARS entre 57,6 et 97,5% pour l'OG et 38,7 et 83,7% pour le mélange. L'essentiel de nos résultats est regroupé dans le tableau suivant :

	Traitement	ARS	OG	Mélange
Décoloration (%)	Plasma air humide	64,6	57,6	60,9
	Plasma Oxygène	75,5	74,7	70,6
	Fenton	16,5	60,7	38,7
	Fenton /Solaire	27,3	77,2	58,5
	Fenton/ UV ₃₆₅	55,7	97,5	76,8
	TiO ₂ /Solaire	71,9	60,4	75,3
	TiO ₂ / UV ₃₆₅	78,4	71,4	83,7

Les séquences obtenues sont donc :

Pour l'ARS : TiO₂/UV₃₆₅ > plasma oxygène > TiO₂/solaire > plasma_{air humide} > Fenton/UV₃₆₅ > Fenton/solaire > Fenton

Pour l'OG : Fenton/UV₃₆₅ > Fenton/solaire > plasma oxygène > TiO₂/UV₃₆₅ > Fenton > TiO₂/solaire > plasma_{air humide}

Pour le mélange : TiO₂/UV₃₆₅ > Fenton/UV₃₆₅ > TiO₂/solaire > plasma oxygène > plasma_{air humide} > Fenton/solaire > Fenton

	Traitement	ARS	OG	Mélange
Dégradation (%)	Plasma air humide	38,7	41,9	35,7
	Plasma Oxygène	48,5	48,4	42,7
	Fenton	13,8	38,7	36,7
	Fenton /Solaire	31	41,9	41,4
	Fenton/ UV ₃₆₅	41,4	54,8	46,7
	TiO ₂ /Solaire	45,2	56,2	55,1
	TiO ₂ / UV ₃₆₅	69	62,5	62,1

Les taux de dégradation obtenus sont moins élevés que ceux de la décoloration, ceci s'explique par la résistance de la structure aromatique à l'oxydation. Les groupements chromophores sont plus faciles à rompre dans une molécule de colorant. L'étude de la dégradation a donné des taux compris entre 38,7 et 69% pour l'ARS entre 41,9 et 62,5% pour l'OG et 41,4 et 62,1 % pour le mélange.

Les séquences obtenues sont :

Pour l'ARS : $\text{TiO}_2/\text{UV}_{365}$ > plasma oxygène > $\text{TiO}_2/\text{solaire}$ > Fenton/ UV_{365} > plasma_{air humide} > Fenton/solaire

Pour l'OG : $\text{TiO}_2/\text{UV}_{365}$ > $\text{TiO}_2/\text{solaire}$ > Fenton/ UV_{365} > plasma oxygène > plasma_{air humide} = Fenton/solaire > Fenton.

Pour le mélange : $\text{TiO}_2/\text{UV}_{365}$ > $\text{TiO}_2/\text{solaire}$ > Fenton/ UV_{365} > plasma oxygène > Fenton/solaire > Fenton = plasma_{air humide}.

L'électricité qui a été longtemps une source de pollution majeure de l'environnement, permet aujourd'hui de mettre en œuvre des procédés propres non coûteux de dépollution et de traitement des effluents. Cela signifie intégrer les contraintes environnementales dans l'outil de production afin de produire mieux et polluer moins. Il faut penser à produire propre lors de la conception du produit, de la technologie de fabrication et de la mise au point. La façon de travailler est d'envisager plusieurs voies et de les juger à partir des critères « sages » techniques, économiques et politiques.

Les principales perspectives de recherche qui apparaissent à l'issue de cette thèse concernent :

- L'utilisation des procédés électriques dans le traitement des effluents provenant de l'activité phytosanitaires, de l'activité industrielle (pharmaceutique, pétrochimique, synthèse de produits chimiques...)
- Combiner les procédés électriques aux procédés biologiques, procédés photochimiques ou photocatalytiques afin de réduire les temps de traitement tout en augmentant l'efficacité.
- Concevoir de nouveaux dispositifs expérimentaux en travaillant en équipe pluridisciplinaire pour la mise au point d'un pilote.

RESUME

La production des colorants et leur utilisation génère des effluents persistants, bioréfractaires non biodégradable, fortement colorés, toxiques, carcinogènes et mutagènes. Les techniques traditionnelles du traitement de ces effluents qu'elle soit physico-chimiques ou biologiques sont inefficaces en raison de la grande part des noyaux aromatiques présents dans les molécules des colorants et la stabilité des colorants modernes, elles demeurent non-destructives et transfèrent la pollution aquatique à une autre phase provoquant une pollution secondaire. C'est dans ce contexte que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont émergés, ils peuvent traiter les colorants en solution aqueuse car ils génèrent des espèces très réactives et non sélectives comme les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Dans ce travail, un colorant azoïque (Orange G), un colorant anthraquinonique (Rouge d'alizarine S) et leur mélange ont été traités par différents POA, le plasma Glidarc, photocatalyse homogène (procédé Fenton et photo-Fenton) et hétérogène (TiO_2 et ZnO). Les résultats obtenus montrent qu'un procédé de type POA adapté à la dégradation de tout types de colorants est impossible à concevoir car les structures chimiques diffèrent d'un colorant à l'autre. Cette étude ouvre la voie vers des traitements en systèmes combiné de type POA- Traitements physico-chimiques ou POA- Traitements biologiques qui pourraient être plus efficaces et plus économiques.

Mots-clés: Procédés d'oxydation avancée, plasma Glidarc, photocatalyse homogène, photocatalyse hétérogène, Radicaux hydroxyles, colorant synthétique.

Abstract

Dyes used and production generate a persistent, biorefractory, no biodegradable, toxic, carcinogenic and mutagenic effluents. Their treatment before release into the wild is necessary. Physical and biological conventional treatments ineffective due to high number of benzene cycles generated, high stability and resistance of new output molecule; they are non-destructive and transfer organic pollution from aqueous to another phase, causing a secondary pollution. It is in this context that the advanced oxidation processes (AOP) have emerged, they treat dyes solution because they generate highly reactive, no selective species as hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$). In this work, an azo dye (Orange G), an anthraquinonic dye (Alizarin Red S) and their mixture, were treated by plasma Glidarc, homogeneous photocatalysis (Fenton and photo-Fenton) and heterogeneous photocatalysis (TiO_2 - and ZnO). The results showed that there is no POA completely suitable for the degradation of all organic dyes types because of their different chemical structures. This study opens the way to other combined treatments as AOP-Physico-chemical or biological AOP-treatment which can be more effective and economical

Keywords: advanced oxidation processes, plasma Glidarc, homogeneous photocatalysis, heterogeneous photocatalysis, hydroxyl radicals, synthetic dye.

ملخص

إنتاج الأصباغ واستخدامها تؤدي إلى تلوث المحيط المائي بملوثات ثابتة غير قابلة للتحلل البيولوجي (bioréfractaire) ، عالية التلويين ، سامة ، مطفرة ومسرطنة. التقنيات التقليدية لمعالجة هذه المياه الملوثة سواء الفيزيائية، الكيميائية والبيولوجية ليست فعالة نظرا لإستقرار الأصباغ الحديثة وجود نسبة كبيرة من الحلقات العطرية في جزيئات الصبغة التي يصعب تحليلها ، كما أنها تنقل التلوث من حالة سائلة لأخرى مشكلة تلوثا من نوع آخر. في هذا السياق ظهرت عمليات الأكسدة المتقدمة (ع أ م) ، هذه الأخيرة يمكنها تحليل الأصباغ في محلول مائي لأنها تولد أنواع شديدة التفاعل وغير انتقائية كجذور الهيدروكسيل ($^{\bullet}\text{OH}$). تعمل هذه الدراسة على معالجة المياه الملوثة بالملونات الأزوكية (البرتقالي ج) والملونات الأنتراكينونية (أحمر الأليزارين س) إضافة إلى خليطيهما بمختلف ع أ م ، بلازما Glidarc، التحفيز الضوئي المتجانس (عملية فنتون و فوتو فنتون) و التحفيز الضوئي غير المتجانس ($\text{ZnO}+\text{TiO}_2$). أظهرت النتائج أنه لا يوجد نمط واحد من ع أ م فعال لتحليل جميع أنواع الأصباغ لاختلاف تصميم هياكلها الكيميائية من صبغة لأخر. هذه الدراسة تفتح الطريق لمعالجات أخرى للمياه تكمن في دمج ع أ م مع المعالجات الفيزيائية والكيميائية أو البيولوجية لأكثر فعالية واقتصاد.

الكلمات الرئيسية : عمليات الأكسدة المتقدمة الأصباغ الاصطناعية ، جذور الهيدروكسيل ، التحفيز الضوئي غير المتجانس التحفيز الضوئي

المتجانس, Glidarc بلازما