



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

Par :

M^{lle} BENOMARA Amina

Sur le thème

Elimination sonochimique du Méthyl Violet 2B Couplage avec la photolyse et la photocatalyse

Soutenue publiquement le **15/02/2019** à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} BOUKLI HACENE Leila	Professeur	Univ. de Tlemcen	Présidente
M ^{me} MOKHTARI Malika	Professeur	Univ. de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^r BENABBOU Abdelhamid Khalil	Professeur	Univ. d'Oran-USTO	Examineur
M ^r MEROUANI Djilali Redha	Professeur	Univ. de Mostaganem	Examineur
M ^{me} MERGHACHE Salima	Professeur	Univ. de Tlemcen	Examinatrice
M ^r GUENFOUD Fouad	MCB	Univ. de Tlemcen	Invité

Laboratoire Chimie Inorganique et Environnement (L.C.I.E)

BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

Remerciements

Cette thèse de doctorat a été réalisée au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "LCIE "de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

*J'aimerais exprimer du fond de mon cœur ma gratitude à Madame **MOKHTARI Malika** Professeur à l'université de Tlemcen et directrice du laboratoire de chimie inorganique et environnement pour sa présence ses encouragements et tous les efforts qu'elle a fournis pour la réalisation de ce travail. C'était un très grand plaisir de travailler avec vous, une fois de plus merci !*

*Je tiens à dire un grand merci à Monsieur **GUENFOUD Fouad** Maître de conférences à l'université de Tlemcen pour ces précieux conseils et sa disponibilité durant la réalisation de ce travail.*

*J'adresse mes remerciements à Madame **BOUKLI HACENE Leila** Professeur à l'université de Tlemcen pour nous avoir honoré de sa présence en tant que présidente de jury.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame **MERGHACHE Salima** Professeur à l'université de Tlemcen, Monsieur **BENABBOU ABDELHAMID Khalil** Professeur à l'université d'Oran-USTO ainsi que Monsieur **MEROUANI Djilali Redha** Professeur l'Université de Mostaganem ainsi que, pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse.*

*Je remercie vivement Madame **AKROUT Hanane** Professeur au Centre de Recherches et des Technologies des Eaux (CERTÉ) en Tunisie ainsi que son étudiante **GHAZOUANI Mouna** Docteur en chimie pour leur accueil chaleureux et toute l'aide qu'elles m'ont apportée durant mon stage au sein du laboratoire eaux usées et environnement.*

*Je tiens à dire un grand merci à Madame **BOUDJEMAA Amel**, Maître de Recherche A, au centre de recherche et d'analyse physico-chimique CRAPC à Alger pour ces précieux conseils et explications*

*Je tiens à remercier également, Madame **GUETTAIA Djallila** pour son aide, ses conseils et sa disponibilité tout au long de ce travail, Monsieur **BOUZIANI Mohammed***

pour sa disponibilité ainsi que tous les chercheurs du laboratoire LCIE pour leur gentillesse et leur soutien moral.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 2

Bibliographie..... 5

Chapitre I : synthèse bibliographique

Introduction 7

1. Techniques de traitement conventionnelles et leurs limites..... 8

1.1 Procédés physiques..... 8

1.2. Procédés biologiques..... 8

1.3. Procédés physicochimiques..... 9

2. Les procédés d'oxydations avancée 9

2.1.1. Qu'est-ce que le radical hydroxyle? 11

2.1.2. Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyles..... 11

2.1.3. Constantes cinétiques de réaction entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques..... 12

2.1.4. Comment détecter les radicaux hydroxyles ?..... 13

2.2. Procédés photolytiques 14

2.3. Procédé d'oxydation en phase homogène 16

2.3.1. Photolyse directe 16

2.3.2. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂)..... 17

2.4. La photocatalyse hétérogène 18

2.4.2. La photocatalyse : comment ça marche ?..... 18

2.4.3. Effet des paramètres opérationnels 20

2.5. Les avancées récentes relatives aux matériaux photocatalytiques..... 21

2.6. le phosphate de fer 21

2.7. Les procédés sonochimiques 22

2.7.2. Généralité sur les ultrasons 22

2.7.3. Formation de la bulle de cavitation 23

2.2.4 Facteurs influençant la sonolyse 26

2..Procédés d'oxydation électrochimique.....	27
2.1.Oxydation anodique directe.....	27
2.8.2.Oxydation indirecte	28
2.8.3.Paramètres expérimentaux affectant l'oxydation électrochimique.....	29
3. les colorants	31
3.2.Classification des colorants	32
3.2.1.Classification chimique	32
3.2.2.Classication tinctoriale.....	35
3.2.3. Les pigments	37
3.2.4.Colorants triphénylméthanes	37
3.3.Toxicité des colorants	38
3.4.Le methyl violet 2B	40
Bibliographies.....	41

Chapitre II : Partie Expérimentale

1.Introduction	55
2.Produits chimiques	55
3.Propriétés physico-chimique du méthyl violet 2B.....	56
4.Dispositifs expérimentaux	57
5.Méthodes d'analyse	61
5.1.Analyse par spectrophotométrie UV-Visible	61
5.2.Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier IRTF).....	61
5.3.Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB)	62
5.4.Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	63
5.5. Analyse sur GC-MS.....	64
5.6.Détermination de l'énergie de gap	65
5.7.Détermination du point zéro charge (pH _{PZC})	66
5.8.Dosage du peroxyde d'hydrogène	66
5.9.Mesure de la demande chimique en oxygène.....	67
6.Préparation de FePO₄	68
6.1.Caractérisation du matériau	69

6.1.1.Analyse par FTIR	69
6.1.2.Analyse par DRX	69
6.1.3.Analyse par MEB	70
6.1.4.Détermination de l'énergie de gap.....	71
6.1.5.Le point zéro charge du FePO ₄	72
6.1.6.Etude de la recyclabilité de FePO ₄	73
Bibliographies.....	75

Chapitre III : Résultats et discussion

1.Introduction	78
2.Dégradation photocatalytique du méthyl violet 2B	79
2.1.Dégradation du MV2B par photolyse directe	79
2.1.1.Effet du pH	79
2.2.Dégradation de MV2B par photolyse assisté (UV/H ₂ O ₂)	81
2.2.1.Effet du pH	83
2.3.Dégradation du méthyl violet 2B par photocatalyse hétérogène	84
2.3.1.Dégradation par l'oxyde de tungstènes (WO ₃)	84
2.3.2.Dégradation par l'hématite (Fe ₂ O ₃)	88
2.3.3.Dégradation par le phosphate de fer (FePO ₄)	91
2.4.Comparaison entre les différents procédés photocatalytiques	97
3.Dégradation du MV2B par les procédés sonolytiques	98
3.1.Dégradation du MV2B par US seul	98
3.1.3.Dégradation par sonophotolyse (UV/US)	99
3.2.Dégradation par le procédé US/H ₂ O ₂	100
3.2.4.Dégradation par sonophotolyse assisté (UV/US/H ₂ O ₂)	103
3.3.Dégradation par sonocatalyse	105
3.3.1.Dégradation par US/WO ₃	105
3.3.2.Sonocatalyse par Fe ₂ O ₃	112
3.3.3.Dégradation sonocatalytique par le FePO ₄	118
3.4.Comparaison entre les différents procédés sonocatalytique	124
4.Dégradation du MV2B par le procédé électrochimique	125
4.1.Effet de l'électrolyte support	126

4.2.Dosage du peroxyde d'hydrogène	128
4.3.Effet de la densité du courant	128
4.5.Calcul de l'énergie consommée	130
4.5.Effet du pH	131
5. Identification des sous – produits de la dégradation du MV2B par le procédé Sonophotocatalytique (US/UV/Fe₂O₃)	132
Bibliographies.....	143
Conclusion générale.....	151

Liste des figures

Chapitre I : synthèse bibliographique

Figure.I.1 : Publications durant la période allant de 2000 jusqu'en avril 2018 sur l'application publication des POA.....	10
FigureI.2: Domaines du spectre électromagnétique de la lumière et du rayonnement UV.....	16
Figure I.3 : Schéma représentatif du procédé photocatalytique.....	19
Figure I.4 : cycle de vie de la bulle de cavitation acoustique.....	24
Figure I.5 : Illustration des zones de la bulle de cavitation.....	25
Figure I.6 :Exemple de colorant anthraquinonique (Alizarine) red S.....	33
Figure I.7 :Exemple de colorant indigoïde (indigo carmine).....	33
Figure I.8: Exemple de colorant xanthène (Eosin).....	34
Figure I.9 : Exemple de colorants phtalocyanines (Phtalocyanines a base de zinc).....	34
Figure I.10 :Exemple de colorants nitro (acid yellow17).....	35
Figure I.11 : Exemple de colorant Azoïque Orange G.....	35
Figure I.12: Exemple de colorants triphénylméthanes.....	38

Chapitre II : Partie Expérimentale

Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé pour les procédés photochimiques et photocatalytiques.....	58
Figure II.2 : Dispositif expérimental utilisé pour les procédés sonochimiques.....	59
Figure II.3: Montage d'électrolyse sur une anode de diamant dopé au bore (BDD).....	60
Figure II.4: Spectre d'adsorption du méthyl violet 2B en solution aqueuse.....	61
Figure II.5 : Spectre infrarouge du FePO_4	69
Figure II.6 : Chromatogramme DRX du FePO_4	70
Figure II.7 : (a), (b) Images du MEB correspondantes au FePO_4 ,(C) EDX du FePO_4 ..	71
Figure II.8: (a): spectre de réflectance du FePO_4 , (b) : représentation graphique de l'énergie de gap du FePO_4	72
FigureII.9 : Détermination graphique du point zéro charge PZC de FePO_4	73

Figure II.10 : (a) : Chromatogramme DRX de FePO₄ recyclé ,(b) : Chromatogramme DRX de FePO₄ avant utilisation ,(c) : Superposition des spectres infrarouges du FePO₄ avant et après utilisation.....	74
--	-----------

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1 : courbe d'étalonnage du MV2B.....	78
Figure III.2: Dégradation du Méthyl violet 2B par la photolyse à différents pH du polluant.....	80
Figure III.3: (a) Dégradation du Méthyl violet 2B par la photolyse assistée à différents rapports: (b) cinétique de dégradation.....	81
Figure III.4: Dégradation du Méthyl violet 2B par la photolyse assistée à différents pH.....	83
Figure III.5: (a) Dégradation du Méthyl violet 2B photocatalyse en utilisant le WO₃ comme photocatalyseur, (b) étude cinétique.....	85
Figure III.6 : Effet du pH sur dégradation photocatalytique du MV2B par WO₃.....	86
Figure III.7: Dosage de H₂O₂ formé lors de la dégradation photocatalytique du MV2B par WO₃.....	87
Figure III.8 : Effet de la concentration du colorant sur de la dégradation photocatalytique du MV2B par WO₃.....	88
Figure III.9 : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du MV2V par Fe₂O₃...	89
Figure III.10 : Effet de masse de Fe₂O₃ sur la dégradation du MV2B.....	90
Figure III.11 : Dosage de H₂O₂ formé lors de la dégradation photocatalytique du MV2B par Fe₂O₃.....	90
Figure III.12 : Effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique en utilisant le Fe₂O₃ comme photocatalyseur.....	91
Figure III.13 (a) Effet de masse de FePO₄ sur la dégradation du MV2B, (b) courbe de dégradation en fonction du temps, (c) cinétique de dégradation.....	92
Figure III.14 : suivie de la DCO lors de la dégradation photocatalytique en présence de FePO₄.....	93
Figure III.15 : Dosage de H₂O₂ formé lors de la dégradation photocatalytique en présence de FePO₄.....	94
Figure III.16 : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du MV2B par FePO₄...	95

Figure III.17 : Effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique du par FePO_4	96
Figure III.18 : Etude de la recyclabilité de FePO_4 sur 3 cycle sous les conditions optimales.....	96
Figure III.19 : Constantes de vitesse durant la dégradation de MV2B par les procédés photocatalytiques.....	97
Figure III.20 : effet du pH sur la dégradation du MV2B par le procédé US seul.....	98
Figure III.21 : Effet de la puissance sur la dégradation du MV2B par le procédé US seul.....	99
Figure III.22 : dégradation du MV2B par sonophotolyse.....	100
Figure III.23: Dégradation du Méthyl violet 2B par la sonolyse assisté à différent rapports.....	101
Figure III.24 : effet du pH sur la dégradation du MV2B par sonolyse assistée.....	102
Figure III.25 : effet de la puissance sur la dégradation du MV2B par sonolyse assistée.....	103
Figure III.26 : (a) dégradation du MV2B par sonophotolyse assisté (b) étude cinétique	104
Figure III.27 : (a) dégradation sonocatalytique du MV2B par WO_3 , (b) étude cinétique.....	106
Figure III.28 : dosage de H_2O_2 lors de la dégradation du MV2B par le procédé US/ WO_3	107
Figure III.29 : Effet du pH sur la dégradation du MV2B par le procédé US/ WO_3	108
Figure III.30 : effet de la puissance sur la dégradation du MV2B par le procédé US/ WO_3	109
Figure III.31: effet de la concentration du colorant sur la dégradation du MV2B par le procédé US/ WO_3	110
Figure III.32: (a) Dégradation du MV2B par le procédé UV/US/ WO_3 (b) :étude cinétique.....	111
Figure III.33 : effet du pH sur la dégradation du MV2B par le procédé US/ Fe_2O_3 ...	113
Figure III.34: (a)Effet de masse de Fe_2O_3 sur la dégradation du MV2B, (b) étude cinétique.....	114
Figure III.35 : Dosage de H_2O_2 lors de la dégradation du MV2B par le procédé US/ Fe_2O_3	115

Figure III.36 : Effet de la puissance sur la dégradation du MV2B par le procédé US/Fe ₂ O ₃	116
Figure III.37: Effet de la concentration du colorant sur la dégradation du MV2B par le procédé US/Fe ₂ O ₃	117
Figure III.38: Dégradation du MV2B par le procédé UV/US/Fe ₂ O ₃	118
Figure III.39 : Effet de la concentration du catalyseur sur la dégradation du MV2B par le procédé US/FePO ₄	119
Figure III.40 : Dosage de H ₂ O ₂ lors de la dégradation du MV2B par le procédé US/FePO ₄	120
Figure III.41 : Effet du pH sur la dégradation du MV2B par le procédé US/FePO ₄	120
Figure III.42 : Effet de la puissance sur la dégradation du MV2B par le procédé US/FePO ₄	121
Figure III.43: Effet de la concentration du colorant sur la dégradation du MV2B par le procédé US/ FePO ₄	122
Figure III.44: (a) Dégradation du MV2B par le procédé UV/US/FePO ₄ , (b) étude cinétique.....	123
Figure III.45 : Constantes de vitesse durant la dégradation photocatalytique de MV2B pour les procédés sonocatalytiques.....	124
Figure III.46 : Constantes de vitesse durant la dégradation photocatalytique de MV2B pour les procédés sonophotocatalytiques.....	125
Figure III.47: Effet de l'électrolyte support sur la dégradation anodique du MV2B sur une électrode BDD.....	127
Figure III.48 : Evolution du pH durant la dégradation du MV2B par le procédé anodique sur une anode de BDD.....	127
Figure III.49: Dosage du peroxyde d'hydrogène durant la dégradation électrochimique du MV2B par l'électrode en BDD en utilisant différents électrolytes...	128
Figure III.50 : Effet de la densité du courant sur la dégradation anodique du MV2B sur une électrode BDD.....	129
Figure III.51 : Dosage du peroxyde d'hydrogène durant la dégradation électrochimique du MV2B par l'électrode en BDD à différentes densité du courant.....	130
Figure III.52: Comparaison de la tendance de la consommation énergétique (Ec) en fonction. du temps lors de la dégradation électrochimique du MV2B sous les différentes densités de courant appliquées.....	131

Figure III.53: Effet du pH initial sur la dégradation du MV2B lors du procédé d'oxydation anodique à courant constant de 10 mA/cm.....	132
Figure III.54 : Chromatogramme de la solution prélevée après 60 minutes de dégradation.....	133
Figure III.55 : Chromatogramme de la solution prélevée après 120 minutes de dégradation.....	135
Figure III.56 : Chromatogramme de la solution prélevée après 180 minutes de dégradation.....	138

Liste des tableaux

Chapitre I : synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Répartition en volume et en pourcentage des différentes sources d'eau salée et d'eau douce présentes sur Terre.....	7
Tableau I.2 : Constantes de vitesse de réaction entre les $\cdot\text{OH}$ et quelques composés organiques en milieu aqueux.....	13
Tableau I.3: diverses utilisations des ultrasons.....	23
Tableau I.4 : groupes chromophores classés par intensité décroissante.....	32

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau .II.1 : Produits chimiques utilisés avec fournisseurs et degrés de pureté.....	55
Tableaux II.2 : Propriétés physico-chimique du méthyl violet 2B	56
Tableau.II.3: Caractéristiques de la cellule électrochimique.....	59
Tableau II.4 : variation du débit de circulation du polluant en fonction de l'intensité du courant.....	60
Tableau II.5 : Caractéristiques du chromatographe et paramètres du spectromètre de masse.....	64

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Spectres de masse des produit formes après 60 minutes de dégradation.....	133
Tableau III.2 : Spectres de masse des produit formes après 120 minutes de dégradation	136
Tableau III.3 : Spectres de masse des produit formes après 180 minutes de dégradation	138
Tableau III.4 : produit intermédiaires identifiés lors de la dégradation du MV2B par le procédé UV/US/ Fe_2O_3	139

Liste des abréviations

CB : Bande de conduction.

DO : Densité optique.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

DCO₀ : Demande Chimique en Oxygène à l'instant $t = 0$.

DRX : Diffraction des rayons X.

E_g : Energie de gap.

eV : électronvolt.

h : Constante de Planck ($J \cdot s \cdot \text{photon}^{-1}$).

h⁺ : Trou positif.

EDX : Spectrométrie à dispersion d'énergie

HO₂[·] : Radicaux d'hydroperoxyde.

Hz : Hertz.

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

MEB : Microscope Electronique à balayage

MV2B : Methyl violet 2B

·OH : Groupes hydroxyles.

·OH : Radicaux hydroxyles.

P: Puissance acoustique.

POA : Procédés d'oxydation avancée.

PZC: Point Zéro Charge.

R : Rapport de $[H_2O_2]/ [MV2B]$.

UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

US : Ultrasons.

VB : Bande de Valence.

DL-50 : La dose létale médiane.

Introduction générale

Introduction générale :

L'eau est essentielle pour la vie. Pourtant, plusieurs millions d'habitants dans le monde entier connaissent des pénuries d'eau et luttent quotidiennement pour trouver de l'eau potable couvrant leurs besoins de base. Des millions d'enfants meurent encore chaque année de maladies évitables transmises par l'eau. L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités industrielles sont la première cause de ce problème provoquant une pression grandissante sur les réserves en eau.

Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble être la meilleure alternative de plus que l'utilisation de ces eaux usées notamment dans l'agriculture qui exige que ces eaux respectent les législations en vigueur.

La pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possible. L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau lorsqu'elle est polluée par des bactéries ou par des substances toxiques persistantes [1]. Louis Pasteur avait coutume de dire que « nous buvons 90% de nos maladies ». [2]

Parmi les industries les plus polluantes, l'industrie textile qui est classée première dans la pollution de l'eau douce. On estime que 700 000 à 1 000 000 de tonnes de colorants sont produites annuellement dans le commerce et que 17 à 20% de la quantité totale des colorants sont rejetés dans l'environnement au cours du processus de teinture [3]. De plus, ces industries utilisent un énorme volume d'eau douce ; par exemple, une usine de textile avec une cadence de production de 8000 kg de tissus par jour consomme plus d'un million de litres d'eau douce, tandis que les déchets générés sont estimés à environ 15 à 20% du total des effluents [4].

La majorité des colorants organiques sont toxiques, cancérigènes et mutagènes, ce qui constitue une grave menace pour les plantes, les animaux et même la santé humaine [5]. La structure chimique complexe des colorants, qui consiste en groupes aromatiques et hétérocycliques, n'est pas facilement dégradable et ne se décompose pas lors d'une exposition au soleil. Certains de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à dégrader, d'autres parviennent à se dégrader partiellement, mais en produisant des composés

intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles. Le traitement, la réutilisation et l'élimination des eaux polluées provenant de nombreuses sources, y compris l'industrie textile, l'agriculture et le développement urbain rapide, nécessitent le renforcement des systèmes de traitement avancés qui empêchent la réduction des contaminants dans les eaux de surface et les eaux souterraines.

Plusieurs techniques classiques telles que l'adsorption, la coagulation ou la floculation-précipitation et la filtration sur membrane ont été utilisées pour le traitement de ces eaux polluées [6]. Cependant, ces méthodes vont générer un problème d'élimination des boues secondaires et incapables de dégrader complètement le polluant organique. Par conséquent, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont apparus comme des techniques émergentes pour dégrader ces composés organiques polluants.

Au cours des dernières décennies, les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été considérés comme un moyen très prometteur pour la dégradation de divers polluants. Un grand nombre de travaux de recherche menés ces dernières années à démontrer que les POA peuvent effectivement dégrader une grande variété de micropolluants et microcontaminants via la production d'hydroxyle et d'autres espèces d'oxygène radicalaire [7].

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes après le fluor que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels.

Le Méthyl Violet 2B abrégé en MV2B est choisi comme colorant cible pour cette étude en raison de son importance dans l'industrie textile. Le MV2B est un colorant très bon marché. Outre son utilisation à des fins textiles, MV2B est largement utilisé dans d'autres domaines tels que l'impression du papier. Cependant, il est irritant pour la peau, des yeux et du système respiratoire, et les tests sur les animaux ont révélé un niveau de DL50 de 0,047 mg. L⁻¹ [8].

L'objectif général de ce travail est d'étudier la décoloration et la dégradation de ce colorant appartenant à la famille des triphénylméthanes par différents procédés d'oxydation

avancée (photolyse, photocatalyse, sonolyse, soncatalyse, sonophotocatalyse et les procédés d'oxydation électrochimiques).

Ce travail est divisé en trois grands chapitres.

- ✚ Le premier chapitre est consacré à un aperçu sur les différents procédés d'oxydation avancée utilisés pour la réalisation de ce travail, les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles et les réactions prépondérantes intervenant dans les procédés d'oxydation par voie photochimique, sonochimique et électrochimique. Un aperçu général sur les colorants ainsi que le colorant modèle a été également présenté dans ce chapitre.
- ✚ Le deuxième chapitre, décrit les méthodes et les dispositifs expérimentaux ainsi que les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude. le mode opératoire pour la synthèse du semi-conducteur à base de fer (FePO_4) et sa caractérisation sont aussi abordées dans ce chapitre.
- ✚ Les résultats et discussions sur l'élimination du MV2B par les différents procédés d'oxydation avancée font l'objet du troisième chapitre de cette thèse. Les principaux procédés étudiés : la photolyse, la photolyse assistée, la photocatalyse avec les différents semi-conducteurs utilisés, le procédé électrochimique ainsi que la dégradation sonochimique.

Bibliographie :

- [1] R. Desjardins, Le traitement des eaux, 2ème Edition, Montréal (1997) 1-10.
- [2] R. Wassila, Efficacité photocatalytique des oxydes de fer (hematite) et des acides carboxyliques sur la dégradation de dérivés phénoliques chlorés en solution aqueuse, thèse de doctorat. Université Frères Mentouri Constantine 1 (2018).
- [3] S. Mandal, S. Natarajan, Adsorption and catalytic degradation of organic dyes in water using ZnO/ZnxFe_{3-x}O₄ mixed oxides, J. Environ. Chem. Eng 3 (2015) 1185-1193.
- [4] R. Kant. Textile dyeing industry an environmental hazard. Nature Science 4 (2012) 22--26.
- [5] O. Moumeni, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical degradation of malachite green by bromide ions, Ultrason. Sonochem., 19 (2012) 404-409.
- [6] B. Tanhaei, A. Ayati, M. Lahtinen, M. Sillanpää, Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption, J Chem. Eng , 259 (2015) 1-10.
- [7] G. Kleiser, F.H. Frimmel Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs) differences between ozone-and OH-radical-induced oxidation. Sci Total Environ 256 (2000) 1-9.
- [8] M. Raziq, R. Kooh, L.B.L. Lim, L.H. Lim, O. Owais, Phytoextraction potential of water fern (Azollapinnata) in the removal of a hazardous dye, methyl violet 2B: Artificial neural network modeling. Inte J Phyto 20 (2018) 424-431.

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Introduction :

L'eau se présente sur la surface terrestre sous trois états physiques : solide, liquide et gazeux. Sa quantité est estimée à 1386 millions de km³. On peut la retrouver dans différents compartiments environnementaux tels que les océans, les mers, les lacs et les rivières (363 millions de km³), les glaciers, les sols (nappes phréatiques) ou encore l'atmosphère.

L'eau présente sur la surface de la Terre est composée à 96,5% d'eau salée (essentiellement les mers et les océans). L'eau douce ne constitue donc que 3,5% du volume total, la majeure partie de celle-ci existe sous forme de glace [1]. Il ne reste qu'une petite partie constituée par les eaux superficielles et les eaux souterraines (lacs, rivières, etc.) accessible et disponible pour la consommation du vivant (Tableau I.1)

Tableau I.1 : Répartition en volume et en pourcentage des différentes sources d'eau salée et d'eau douce présentes sur Terre [1]

	Volume (10 ³ Km ³)	Pourcentage de l'eau totale (%)	Pourcentage de l'eau douce(%)
Eau totale	1.386 millions	100	-
Eau douce totale	35000	3.53	100
Océans mondiaux	1.34 millions	96.5	-
Eau salée souterraine	13000	1	-
Eau douce souterraine	10500	0.76	30
Glaciers antarctiques	21600	1.56	61.7
Glaciers du Groenland	2340	0.17	6.7
Iles arctiques	84	0.006	0.24
Glaciers montagneux	40.6	0.003	0.12
Pergélisol et glace souterraine	300	0.022	0.86
Lacs salins	85.4	0.006	-
Lacs d'eau douce	91	0.007	0.26
Humidité du sol	16.5	0.0012	0.047
Tourbières	11.2	0.0008	0.03
Rivières (flux moyen)	2.21	0.0002	0.006
Dans la matière biologique	1.12	0.0001	0.0003
Dans l'atmosphère (en moyenne)	12.9	0.001	0.04

Les productions industrielles et agricoles étant grandissantes, la demande en eau suit la même tendance. Le scénario de l'évolution de la disponibilité de l'eau à l'horizon 2050 indique que, les ressources disponibles diminueront de près de 50% [2]. Les conséquences de cette surconsommation des eaux sont déjà visibles : des zones auparavant épargnées par la sécheresse sont aujourd'hui victimes de pénuries.

La sécheresse n'est pas la seule conséquence de cette augmentation croissante, les eaux utilisées en industrie et/ou en agriculture sont ensuite jetées dans le milieu aquatique. Ces eaux usées peuvent contaminer l'environnement par plusieurs types de polluants plus

Chapitre I : Synthèse bibliographique

nocifs les uns que les autres pour l'écosystème. Ces eaux peuvent contenir des métaux lourds, des pesticides issus de l'épandage des terres agricoles ou encore des polluants organiques tels que les colorants textiles. D'ailleurs l'industrie textile est considérée comme la première source de pollution des eaux après l'agriculture.

Ces polluants sont difficilement assimilables par l'écosystème. Il est donc nécessaire de traiter ces eaux usées de manière adéquate afin de limiter leurs impacts sur l'environnement.

1. Techniques de traitement conventionnelles et leurs limites :

En fonction de leur principe d'élimination des composés, ces techniques peuvent être classées en trois principales catégories : les procédés physiques, les procédés physico-chimiques et les procédés biologiques

1.1. Procédés physiques :

Dans le domaine du traitement des eaux, plusieurs procédés physiques sont utilisés. Ces techniques se basent sur la séparation d'un ou plusieurs composés et sont souvent employées soit comme pré ou post-traitement. Il est à noter que durant cette séparation, le polluant passe d'une phase à une autre. Parmi ces procédés : la filtration sur membrane [3,4] et l'adsorption [5-6].

Cependant on attribue des inconvénients à ces procédés : il s'agit de la transformation des molécules polluantes d'une phase liquide polluée vers une phase solide des adsorbants alors que ces molécules devraient être oxydées. Un traitement supplémentaire de cette phase est donc nécessaire.

1.2. Procédés biologiques :

Afin d'éliminer les polluants des eaux usées, ces techniques mettent à profit l'activité de certains types de bactéries. Ces microorganismes ne peuvent dégrader les composés organiques polluants en composés moins toxiques ou bien les minéraliser seulement s'ils présentent une faible toxicité et un minimum de biodégradabilité. En fonction de la présence (aérobie) ou de l'absence (anaérobie) de l'oxygène, les procédés biologiques diffèrent. Cette technique est malheureusement limitée par son coût élevé de traitement de boue et son inefficacité vis-à-vis des rejets concentrés en composés organiques polluants ou contenant des substances récalcitrantes [7].

1.3. Procédés physicochimiques :

On compte plusieurs procédés physicochimiques appliqués dans le domaine du traitement des eaux usées.

Ces procédés peuvent être classés en deux catégories :

- ✚ Des procédés basés sur des réactions physicochimiques telles que : la coagulation [8,9], la précipitation, [10] la complexation [11] et l'adsorption.
- ✚ Les procédés basés sur des réactions chimiques tel que : la chloration [12] et l'ozonation [13].

Cependant hormis son coût élevé, le traitement de l'eau par ces procédés est confronté à plusieurs limitations. En effet, ce traitement permet de lutter d'une manière efficace contre les pollutions communes, mais face à des polluants émergents et souvent réfractaires ces méthodes s'avèrent moins efficaces. Ces molécules peuvent être peu biodégradables mais aussi résistantes à ce type de procédés.

La majorité de ces procédés ne permettent malheureusement pas l'élimination totale des polluants, soit ils les transfèrent vers un autre état physique, soit ils les concentrent, ce qui peut aggraver les problèmes ou engendrer des problèmes encore plus sérieux comme la formation de molécules organochlorées après la chloration [14,15]. Cependant, au cours des dernières décennies de nouveaux procédés de traitement ont émergé, notamment les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui ont montré progressivement leur efficacité dans la dégradation de molécules organiques récalcitrantes.

2. Les procédés d'oxydation avancée :

Au cours des dernières années, plusieurs types de polluants organiques tels que, des colorants, des produits pharmaceutiques et des produits chimiques industriels ont été détectés dans l'environnement et dans le milieu aquatique [16]. En plus des eaux de ruissellement urbaines et agricoles, les effluents d'usines de traitement des eaux constituent une source importante de ces composés [17,18]. Dans les effluents des usines de traitement des eaux usées, ces substances restent rejetées dans les eaux de surface, car le traitement physique et biologique conventionnel des eaux usées ne peut les éliminer que partiellement [19-21].

Pour cela, les procédés d'oxydation avancée (POA) interviennent en offrant une solution viable et efficace dûe à l'oxydation non sélective d'une large gamme de ces substances polluantes [22-25].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Des études sur l'applicabilité et l'efficacité des POA pour le traitement des eaux et des déchets ont été menées au cours des 30 dernières années environ. Une recherche sur SCOPUS (allant de 2000 jusqu'en avril 2018) a montré une nette augmentation du nombre d'études sur les applications de ces procédés pour lutter contre l'élimination des polluants organiques (figure I.1) [26].

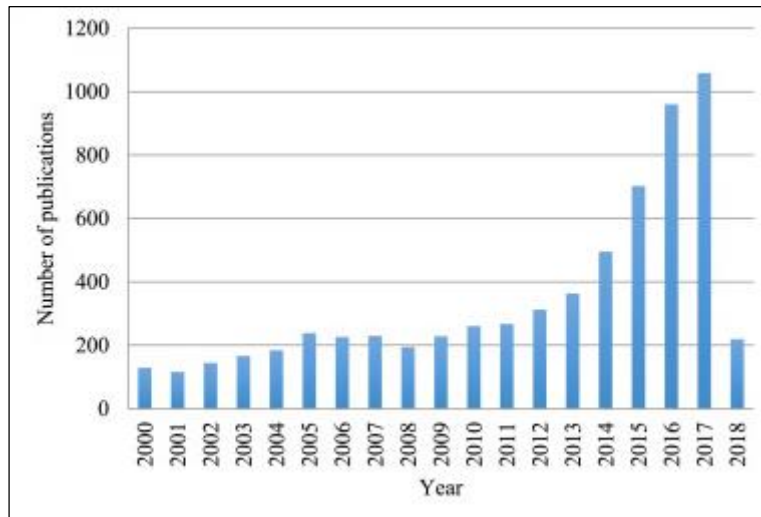


Figure.I.1 : publications durant la période allant de 2000 jusqu'en avril 2018 sur l'application publication des POA [26].

Bolton et al ont déjà définis dans deux de leurs travaux [27,28], les POA comme étant des procédés basés sur la génération in situ d'oxydants forts pour l'oxydation de composés organiques. Cela inclut les procédés impliquant les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), qui constituent la majorité des POA disponibles, mais également les procédés à base d'autres espèces oxydantes favorisant les radicaux sulfates ou le chlore [24,29]. Selon la technique et les produits utilisés, ces procédés peuvent être divisés en quatre catégories :

- ✚ Les procédés d'oxydation en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$),
- ✚ Les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; TiO_2/UV),
- ✚ Les procédés d'oxydation sonochimiques
- ✚ Les procédés d'oxydation électrochimiques

Chapitre I : Synthèse bibliographique

2.1. Le radical hydroxyle :

2.1.1. Qu'est-ce que le radical hydroxyle ?

Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est un oxydant très fort capable de dégrader quasiment tous les polluants récalcitrants. La réactivité de ces radicaux avec divers polluants, notamment les bactéries, les composés organiques, les composés inorganiques, continue d'être un sujet de recherche scientifique et attire l'intérêt des autorités responsables pour la prévention de la pollution.

Le radical hydroxyle est une espèce très réactive et relativement non sélective qui présente un caractère oxydant très puissant (le $\cdot\text{OH}$ est la deuxième espèce la plus réactive après l'atome de fluor avec un potentiel rédox de 2,8 eV, et un caractère électrophile marqué [30]. Son absorption maximale est à 235 nm et son coefficient d'extinction molaire est de 600 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ à 235 nm [31]. Ils réagissent rapidement sur le lieu de leur production avec la plupart des composés organiques. Ils attaquent avec des constantes de vitesse généralement sont de l'ordre de 10^6 à $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, soit 10^6 à 10^{12} fois plus vite que l'ozone [32].

2.1.2. Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyles :

Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) réagit avec les composés organiques et mène principalement à la formation de radicaux carbo-centrés selon l'un des mécanismes suivants :

Abstraction d'hydrogène :

La majorité des composés aliphatiques saturés réagissent avec $\cdot\text{OH}$ lors d'une abstraction d'hydrogène, avec la formation d'un radical organique et d'une molécule d'eau selon la réaction suivante [33]



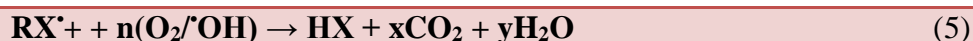
Addition électrophile :

Les radicaux hydroxyles s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques et les alcènes en attaquant les régions de forte densité électronique formant ainsi des radicaux libres selon les réactions suivantes :



✚ Transfert d'électrons (oxydoréduction) :

Il s'agit d'un mode d'action qui ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est une d'oxydation qui conduit à l'ionisation de la molécule. Le mécanisme de cette réaction intervient après l'impossibilité des réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène, il s'effectue essentiellement par réaction avec des ions.



Cependant, cette réaction d'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

- ✚ Des réactions d'initiation où se forment des espèces radicalaires R^{\cdot} .
- ✚ Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R^{\cdot} qui réagissent avec l'oxygène dissous dans la solution ou avec d'autres molécules organiques.
- ✚ Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

2.1.3. Constantes cinétiques de réaction entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques :

La vitesse de l'étape initiale, qui correspond à la réaction entre $\cdot\text{OH}$ et le substrat S, est contrôlée par une loi cinétique de deuxième ordre [34] :



$$V = -[\text{S}]/dt = -d[\cdot\text{OH}]/dt = k[\text{S}][\cdot\text{OH}] \quad (7)$$

La valeur des constantes cinétiques de réaction $\cdot\text{OH}$ et les composés aromatiques est comprise entre 10^8 et $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ alors que celle des composés aliphatiques est généralement comprise entre 10^6 et $10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [35].

La valeur de la constante cinétique de réaction peut varier aussi en fonction de l'éventuelle présence de groupements activants ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) ou désactivants ($-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$).

Le tableau I.2 donne quelques exemples de constantes cinétiques entre les $\cdot\text{OH}$ et certains composés organiques.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.2 : Constantes de vitesse de réaction entre les $\bullet\text{OH}$ et quelques composés organiques en milieu aqueux [31] :

no		$K_{\text{aq phase}} [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$
1	acetone	$(2.1 \pm 0.6) \times 10^8$
2	acetonylacetone	$(7.6 \pm 1.1) \times 10^8$
3	methyl ethyl ketone	$(1.5 \pm 0.7) \times 10^9$
4	diacetyl	$(2.8 \pm 0.6) \times 10^8$
5	pentan-2-one	2.1×10^9
6	pentan-3-one	1.5×10^9
7	methyl isobutyl ketone	2.5×10^9
8	tert-butanol	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^8$
9	ethanol	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^9$
10	propan-1-ol	$(3.2 \pm 0.2) \times 10^9$
11	butan-1-ol	$(4.1 \pm 0.8) \times 10^9$
12	propan-2-ol	$(2.1 \pm 0.9) \times 10^9$
13	butan-2-ol	$(3.5 \pm 0.4) \times 10^9$
14	Acetylaldehyde	2.4×10^9
15	propionaldehyde	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^9$
16	butyraldehyde	$(3.9 \pm 1.0) \times 10^9$
17	isobutyraldehyde	$(2.9 \pm 1.0) \times 10^9$
18	2,2-diethylpropanal	3.2×10^9
19	Isovalrealdhyde	2.9×10^9
20	n-hexanal	2.5×10^9
21	Glyoxal	$(1.1 \pm 0.04) \times 10^9$
22	methylglyoxal	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^9$
23	2-methylbutanal	3.1×10^9
24	pentanal	3.9×10^9
25	Pyruvic acid	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^8$
26	Formic acid	1.3×10^8
27	Propionic acid	6.2×10^8
28	Butyric acid	2.2×10^9
29	Ethyl formate	$(3.3 \pm 0.8) \times 10^8$
30	Ethyl acetate	4.1×10^8
31	Methyl acetate	2.2×10^8

2.1.4. Comment détecter les radicaux hydroxyles ?

Les méthodes très répandues de nos jours permettant l'analyse de ces radicaux sont :

La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) ou par résonance de spin électronique (RSE) [36] qui offre la possibilité de détecter directement les radicaux libres. De même que pour la résonance magnétique nucléaire (RMN), cette technique est basée sur l'interaction entre le moment magnétique électronique des radicaux, placé dans la cavité RPE du spectromètre, et le champ magnétique appliqué de manière externe. La condition pour observer un signal de RPE est que la concentration de radicaux à l'état stationnaire doit dépasser la limite de détection du spectromètre. Cependant, les radicaux $\bullet\text{OH}$ sont des espèces qui ont une courte durée de vie réagissant rapidement et souvent à un rythme proche du

Chapitre I : Synthèse bibliographique

contrôle de la diffusion limite: leur détection directe est alors assez difficile. La technique de piégeage de spin surmonte ce problème en transformant les radicaux de courte durée de vie en espèces paramagnétiques plus persistantes, permettant ainsi la détection de la RPE. Cela consiste à l'ajout d'un agent accepteur diamagnétique (spin pièges) ayant une haute affinité pour les radicaux réactifs, afin de produire un adduit suffisamment persistant pouvant facilement être observé par spectroscopie ESR à température ambiante [37].

En dépit d'être de puissants oxydants et des espèces extrêmement réactives, les radicaux hydroxyles obéissent à un ensemble de critères d'exigence pour le traitement des eaux polluées, tels que :

- ✚ Ne pas induire une pollution secondaire,
- ✚ Ne pas être toxiques pour l'environnement et le milieu aquatique
- ✚ Être relativement simples à manipuler et à générer.
- ✚ Ne sont pas sélectifs.

Ce qui les rend comme étant des composés idéaux pour le traitement des eaux quel que soit leurs sources ou le type de polluant qu'elles contiennent.

2.2. Procédés photolytiques :

2.2.1. Réaction photochimique :

Les réactions photochimiques ont lieu à la suite de l'absorption d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde convenablement choisie par une molécule, ce qui conduit à l'excitation de cette dernière, qui va alors subir des transformations chimiques et/ou physiques. Le domaine de longueurs d'ondes utilisé pour une telle excitation se situe dans le domaine de l'ultraviolet et le visible (200 nm - 800 nm).

2.2.2. La lumière artificielle :

La source de lumière joue un rôle très important dans le fonctionnement de la réaction photochimique des radiations dans des domaines de longueur d'onde différentes et bien définie sont générés par des lampes. Le choix de cette dernière étant très important et doit se faire selon l'énergie de réaction requise.

Il existe plusieurs types de lampes (source de radiation) :

- ✚ Les lampes à vapeur de mercure haute pression dont le spectre d'émission présente un maximum à 254 nm. La double enveloppe centrale qui maintient la lampe ne laisse passer que les longueurs d'onde supérieures à 290 nm [38].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- ✚ Les lampes à incandescence composée d'un filament d'alliage de tungstène contenant un gaz chimiquement inerte sous une basse pression (azote, argon, krypton) [38].
- ✚ Les lampes fluorescentes : un tube fluorescent est introduit dans un cylindre en verre, après avoir été dégazé, (néon, krypton, vapeur de mercure). La tension électrique appliquée entre les électrodes fait augmenter la vitesse des atomes de vapeur et en se heurtant entre eux à grande vitesse, ils perdent une partie de leur énergie émise sous forme de lumière en multipliant la création d'ions. Cette lumière est utilisée directement pour l'éclairage dans les tubes au néon, [38].

2.2.3. Le rayonnement UV et ses applications :

Le rayonnement ultraviolet est de plus en plus utilisé dans le traitement des eaux usées, soit seul (notamment en désinfection), soit combiné avec d'autres oxydants chimiques, (peroxyde d'hydrogène et ozone), ou avec des catalyseurs (principalement le dioxyde de titane) ou les deux réactifs de Fenton

La gamme du rayonnement ultraviolet (UV) ne concerne que 5% de l'irradiance totale solaire, alors que la partie visible représente 40 % et la partie infrarouge (IR) 55 %.

Selon leurs caractéristiques les UV peuvent être divisés comme suit [39] :

- ✚ Les UVC ayant des longueurs d'onde comprises entre 200 et 280 nm.
- ✚ Les UVB ayant des longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm qui représentent environ 1,5 % du rayonnement solaire total.
- ✚ Les UVA avec des longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, représentant environ 6,3 % du rayonnement solaire total et plus de 90 % des UV terrestres sont considérés comme les moins énergétiques parmi les rayonnements UV.

En traitement des eaux, l'effet du rayonnement UV (UV-C) se manifeste par une perturbation de la structure de l'ADN des micro-organismes en provoquant une stérilisation (effet bactériostatique), ou bien une destruction (effet bactéricide) de leurs cellules. Une autre voie de destruction de l'ADN par UV-A consiste à produire des radicaux libres qui peuvent détruire le matériel génétique. Le rayonnement solaire peut être utilisé dans certaines applications, mais il faut tenir compte du fait que seulement 3-5% de la lumière UV est présente dans le spectre solaire (figure I.2) [39].

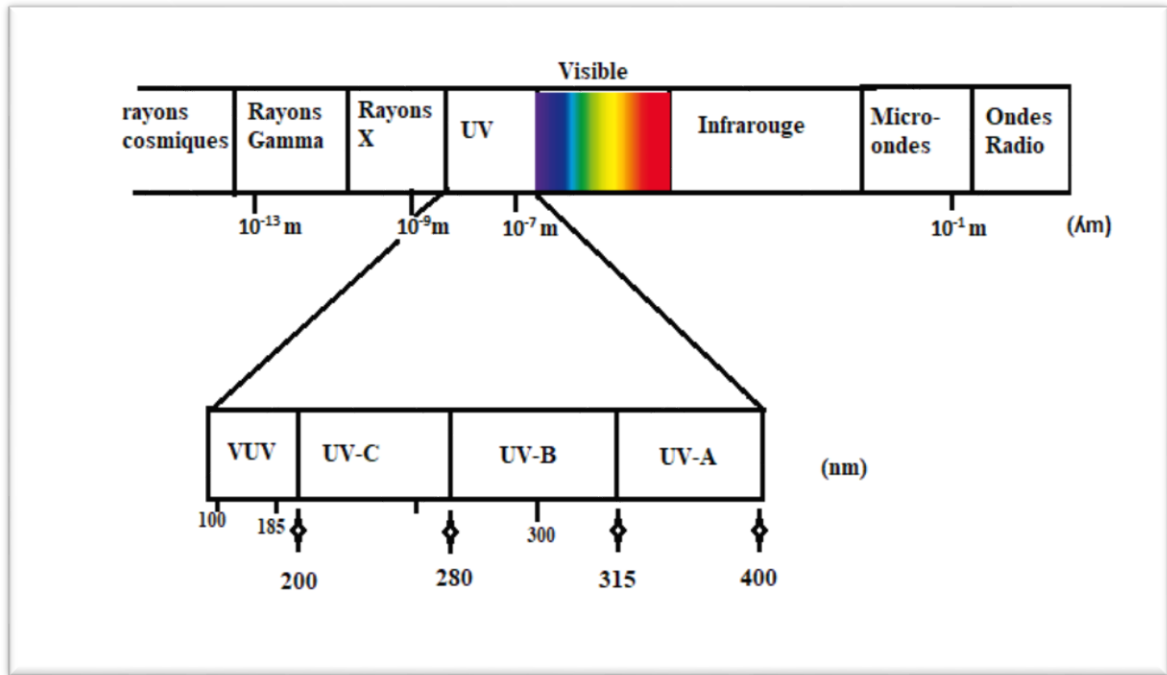


Figure I.2: Domaines du spectre électromagnétique de la lumière et du rayonnement UV [39]

2.3. Procédé d'oxydation en phase homogène :

2.3.1. Photolyse directe :

Dans certains cas, la dégradation des polluants organiques peut se faire par excitation directe de la molécule ($\lambda < 250$ nm). Pour cela, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière UV et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photoexcitation initiale réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits selon les réactions suivantes : [40,41].



Les vitesses de la photodégradation des composés organiques dépendent de plusieurs facteurs tels que la vitesse des photons à la longueur d'onde d'excitation et la concentration en oxygène dissous. La photolyse est généralement utilisée pour dégrader des composés

Chapitre I : Synthèse bibliographique

aliphatiques, des composés halogénés, des composés aromatiques, des phénols et d'autres déchets toxiques. L'inconvénient de ce procédé est qu'il ne peut concerner qu'un nombre limité de substances polluantes.

2.3.2. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) :

La photolyse de H₂O₂ dite aussi photolyse assistée (UV/H₂O₂) est très intéressante du point de vue de son coût, car c'est un procédé relativement peu coûteux comme l'ont montré de nombreuses mises en œuvre de ce procédé à grande échelle [42-45]. En effet, le surcoût généré de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène reste inférieur au coût engendré par une consommation électrique permettant d'avoir le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation [46]. Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) provoquent la décomposition de H₂O₂, pour former des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux $\cdot\text{OH}$ formés par photon absorbé [45].



En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène engendre un équilibre acido-basique caractérisé par un pKa égale à 11,6.



Lorsque le pH est supérieur au pKa, c'est la forme anionique HO₂⁻ qui prédomine tandis que lorsque le pH est inférieur au pKa, la forme moléculaire H₂O₂ est prédominante.

Cependant, les radicaux hydroxyles formés peuvent participer par des réactions secondaires, (décomposition du peroxyde d'hydrogène), mais avec un excès de ce dernier il peut y avoir la formation de HO₂•. Ce radical est moins réactif que les $\cdot\text{OH}$ et peut inhiber la dégradation suivant les réactions suivantes [47].



Chapitre I : Synthèse bibliographique



2.4. La photocatalyse hétérogène :

24.1. Introduction :

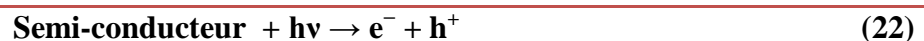
L'application de la photocatalyse dans le domaine du traitement des eaux a reçu une attention considérable durant les dernières années. C'est un domaine de recherche très promoteur [48-52] présentant une technique qui a montré une grande efficacité pour la dégradation des polluants organiques [53]. C'est une méthode qui demande des conditions opératoires douces : l'augmentation de la température et de la pression n'étant pas nécessaire ce qui réduit considérablement son coût. En utilisant un photocatalyseur approprié, cette technique permet la génération des radicaux hydroxyles, une espèce avec un caractère oxydant très puissant qui a la capacité de dégrader la majorité des molécules organiques polluantes [31].

Au cours de ces deux dernières décennies, la photocatalyse a connu plusieurs changements avec des progrès très importants dans la préparation de nouveaux types de matériaux nanostructurés simples à synthétiser avec un faible coût, efficace et recyclable. Ainsi, le développement d'un photocatalyseur qui répond à ces critères ne peut pas seulement empêcher l'utilisation excessive de photocatalyseurs, mais aussi la récupération de photocatalyseurs désactivés, réduisant ainsi le coût total.

2.4.2. La photocatalyse : comment ça marche ?

La dégradation des polluants organiques par photocatalyse hétérogène se fait par l'excitation d'un semi-conducteur impliquant la migration des électrons (e^-) de sa bande valence à sa bande de conduction, laissant un trou chargé (h^+) dans la bande de valence, créant une paire électron-trou (équation (22)).

Les trous oxydent les molécules de l'eau et les groupes hydroxyles, produisant des radicaux hydroxyles qui deviennent disponibles pour les réactions oxydatives ou ils peuvent aussi directement oxyder la matière organique (R) adsorbée sur la surface du semi-conducteur (équation 25) [54-55].



Chapitre I : Synthèse bibliographique



Les électrons de la bande de conduction peuvent réagir avec l'oxygène, produisant des radicaux hydroperoxydes (réaction 26), qui oxydent également la matière organique mais qui ont un potentiel d'oxydation inférieur [56]. L'efficacité du procédé photocatalytique dépend fortement de la quantité de trous générés par le photocatalyseur.



Le semi-conducteur peut être excité de manière électrique ou photochimique. Dans le dernier cas, la longueur d'onde d'irradiation est déterminée par la différence d'énergie (E) entre la bande de valence et la bande de conduction (figure I.3).

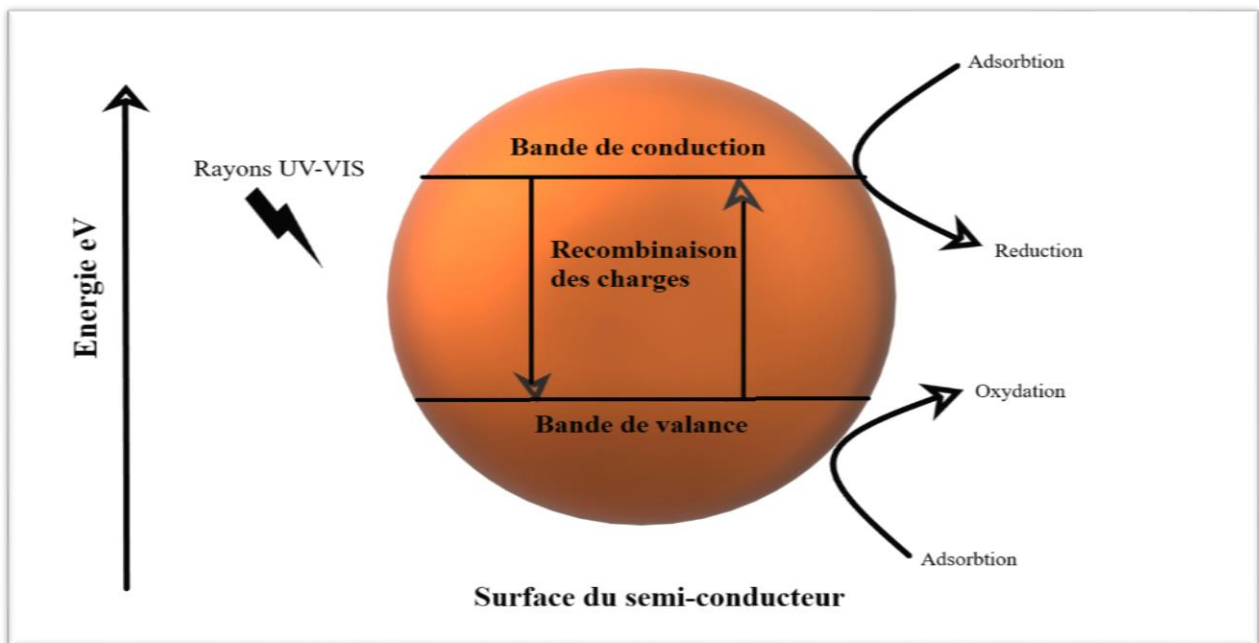


Figure I.3 : Schéma représentatif du procédé photocatalytique

2.4.3. Effet des paramètres opérationnels :

a. Influence de la masse de catalyseur :

La masse utilisée du photocatalyseur joue un rôle très important pour déterminer la vitesse de dégradation des composés organiques dans tous les cas possibles que le catalyseur soit en suspension ou catalyseur fixé [57-58]. Cependant au-dessus d'une certaine quantité la vitesse devient indépendante de cette masse de catalyseur (par exemple pour le cas du TiO_2 la masse optimale est égale à 2.5g/L démontré par HERRMANN et al [59] car au-dessus de cette masse dite optimale la masse supplémentaire du photocatalyseur peut inhiber la transmission des photons [60-61]. Par ailleurs d'autres paramètres peuvent rentrer en jeu comme la surface et la taille du catalyseur qui ont aussi un rôle très important dans le système photocatalytique [62].

b. Influence de la nature du composé à oxyder :

Les molécules organiques pouvant adhérer à la surface du catalyseur seront les plus susceptibles d'être oxydées. Généralement, des composés possédant des groupes attracteurs d'électrons sont adsorbés plus facilement que les composés possédant des groupes donneurs d'électrons. Par exemple, la dégradation photocatalytique des composés aromatiques dépend du type substituants. BHATKHANDE et al [63] ont montré que le nitrobenzène s'adsorbe plus fortement que le phénol, donc se dégrade plus facilement par photocatalyse. PALMISANO et al [64] ont aussi montré que le phénol et le chlorophénol se dégradent plus rapidement que les di et tri-chlorophénols. Cependant, les molécules possédant des groupes fonctionnels attracteurs, comme le nitrobenzène et l'acide benzoïque, sont moins réactifs avec le radical hydroxyle que les molécules possédant des groupes donneurs [64].

c. Influence du flux lumineux :

L'intensité de la source lumineuse influe fortement sur la vitesse de dégradation des composés organiques par photocatalyse. Il a déjà été démontré que l'augmentation de l'intensité d'irradiation conduit généralement à une augmentation du taux de dégradation des composés organiques [65,66].

d. Influence du pH :

Le pH est un des paramètres les plus importants dans les réactions photocatalytiques, car il influe non seulement sur la charge du catalyseur qui dépend fortement du point zéro charge (PZC) du photocatalyseur mais aussi sur les composés à dégrader (forme dissociée ou forme moléculaire).

Plusieurs travaux ont été réalisés dans ce contexte. Par exemple, il a été montré que le dioxyde de titane est plus actif à pH basique pour dégrader le colorant « Orange G » [67], alors que MANSILLA et al ont montré que le même photocatalyseur est plus actif à pH acide pour la dégradation de l'EDTA [68].

2.5. Les avancées récentes relatives aux matériaux photocatalytiques :

L'avenir de la photocatalyse comme outil efficace pour le traitement des effluents organiques dépend d'un certain nombre de défis relevés par la communauté industrielle et scientifique. Pour la recherche, le défi le plus important est d'améliorer les performances des photocatalyseurs par la mise au point de matériaux photocatalytiques faciles à synthétiser, recyclables et pouvant être actifs dans le visible. En parallèle, un autre défi mené en partenariat avec les industriels sera de rendre ces matériaux utilisables dans des procédés industriels pour une commercialisation viable. Dans cet objectif, une nouvelle étape doit être franchie avec la mise au point de nouvelles formulations de matériaux photocatalytiques plus efficaces, à base de TiO_2 et/ou d'autres semi-conducteurs.

2.6. Le phosphate de fer :

Les matériaux à base de fer ont fait l'objet d'étude de plusieurs chercheurs [69-72]. En tant que photocatalyseur ces types de matériaux ont montré une grande efficacité pour l'oxydation des polluants organiques en raison notamment de leurs propriétés optiques d'absorption des rayons UV-VIS. Les matériaux à base de fer présentent de nombreux avantages. Ce sont des composés stables et compatibles avec la majorité des polluants organiques et répondent aux critères cités précédemment [73].

Le phosphate de fer est connu pour son utilisation comme matériau d'électrode dans les batteries au lithium [74]. Il présente également un intérêt de recherche pour de nombreuses applications de la catalyse [75,76]. Il s'agit d'un catalyseur bien connu qui catalyse de manière sélective la déshydrogénation oxydative [77]. D'autres chercheurs avaient également signalé l'exceptionnelle sélectivité de FePO_4 dans l'oxydation de nombreuses molécules organiques telles que le méthane [78], l'éthane [79,80], l'oxydation du benzène en phénol [78], de l'acide

Chapitre I : Synthèse bibliographique

iso butyrique en acide méthacrylique [81]. En outre, il a également été utilisé par Tongbao Zhang, Yangcheng Lu comme catalyseur du fenton pour la dégradation du phénol [82].

Diverses méthodes ont été utilisées pour la préparation de matériaux à base de phosphate de fer de taille nanométrique, tels que l'électrochimie douce, la méthode sol-gel, l'échange d'ions et les micro-ondes [83- 85].

2.7. Les procédés sonochimiques :

2.7.1. Introduction :

En 1880, Pierre et Jacques Curie ont découvert pour la première fois l'effet piézoélectrique direct en observant la polarisation électrique d'un échantillon de quartz sous l'effet d'une contrainte mécanique. Une année plus tard, Lippman a établi l'effet inverse qui a permis de créer une vibration mécanique à partir d'une énergie électrique alternative. En 1926 et 1927, l'effet létale des ultrasons sur les cellules des poissons et grenouilles a été étudié par Woods et Loomis [86,87]. Cette découverte mènera Langevin à la mise au point du sonar, première application connue des ultrasons. Vers la fin du XXe siècle, on commence à appliquer le développement industriel du nettoyage par ultrasons. Depuis 1945, les chercheurs ont approfondi les études concernant le phénomène de cavitation acoustique. Le développement de nouveaux matériaux piézoélectriques et de nouveaux circuits électroniques a permis l'utilisation des ondes ultrasonores dans différents domaines : médical, analyse des matériaux, en chimie, etc.

2.7.2. Généralités sur les ultrasons :

Les ultrasons sont connus comme des ondes acoustiques sinusoïdales dont la plage de fréquence se situe entre 16 kHz et 10 MHz. c'est-à-dire entre les domaines des sons audibles (16 Hz-16 kHz) et des hypersons (> 10 MHz) [88].

Selon le large spectre de fréquence (Tableau I.3) occupé par les ultrasons, on peut distinguer 2 zones :

- ✚ Les ultrasons de puissance, de forte intensité et faible fréquence, de 16 à 1000 kHz.
- ✚ Les ultrasons de diagnostic, de faible intensité et haute fréquence, de 1 à 10 MHz.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.3: diverses utilisations des ultrasons [88]

	16 kHz	100 kHz	1MHz
Fréquences	Basses fréquences	Hautes fréquences	Très hautes fréquences
Ultrasons de faible puissance (<1W)	Sonars marins		Diagnostic
	Contrôle non destructif		
Ultrasons de puissance >10W	Extraction solide-liquide		
	Sonochimies		
	Effet mécanique		Radicaux
	Dégazage		
	Démoussage		
Nettoyage			
Emulsification			

Dans la gamme des ultrasons puissants, l'effet recherché est une modification du milieu principalement grâce à la cavitation: il s'agit d'une modification physique (dégazage, décapage, émulsification) ou chimique (production de radicaux libres), c'est ce qu'on appelle la sonochimie. L'exemple le plus connu sur l'utilisation des ultrasons puissants est le nettoyage à des fréquences inférieures à 50 kHz [89]. Cependant, l'utilisation des ultrasons en sonochimie peut aller à des fréquences en méga-hertz [90].

Par contre, les ultrasons de très haute fréquence et de faible puissance (ultrasons de diagnostic) ne provoquent pas de modifications physico-chimiques dans le milieu qu'ils traversent. L'objectif est d'observer l'effet du milieu sur l'onde ultrasonore (transmission, absorption par le milieu, réflexion,...). Ces ondes sont utilisées en médecine pour établir des diagnostics et dans les contrôles non destructifs [91]. Elles sont aussi utilisées en métallurgie pour la détection de défauts dans les soudures ou la présence d'inclusions [89].

2.7.3. Formation de la bulle de cavitation :

Le passage des ultrasons dans un liquide induit des processus physiques et chimiques, principalement par cavitation acoustique. Les réactions sonochimiques sont déclenchées par la formation, la croissance et l'effondrement rapides et presque adiabatiques induits par les

Chapitre I : Synthèse bibliographique

ultrasons de bulles de cavitation dans un liquide. L'implosion des bulles de cavitation est suffisamment violente pour générer respectivement des températures et des pressions localisées de l'ordre de 5000 K et des centaines d'atmosphères. Les températures et les pressions extrêmement élevées qui se forment lors de l'effondrement des bulles de cavitation (figure I.4) dans les solutions aqueuses entraînent la dissociation thermique de la vapeur d'eau en radicaux hydroxyles réactifs [90].

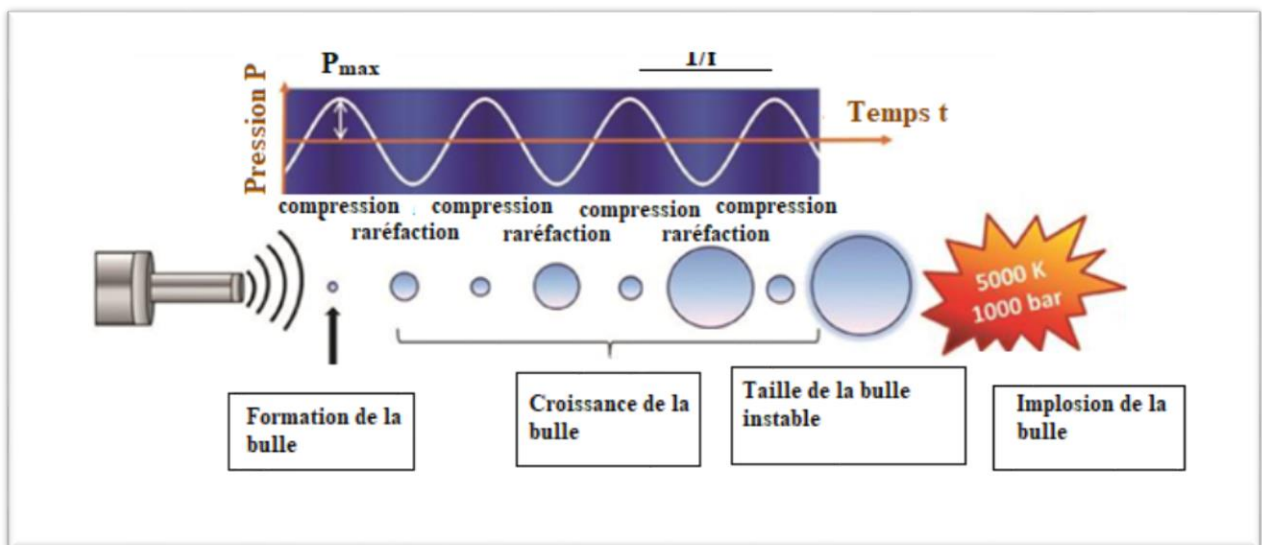


Figure I.4 : cycle de vie de la bulle de cavitation acoustique

Lors de la croissance de la bulle de cavitation, il y a un transfert de matière de la zone liquide (eau) vers l'intérieur de la bulle. Les gaz dissous et la vapeur provenant du milieu se diffusent dans la bulle selon la loi d'Henry lors de zone de raréfaction. Par définition, la loi d'Henry énonce qu'à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide [91].

Loi d'Henry :

$$C_s = P * H \text{ avec}$$

C_s : concentration maximale du gaz

P : pression partielle du gaz

H : constante d'Henry

Ce phénomène est appelé diffusion rectifiée [91]. La haute température et la pression élevée sont des conditions idéales pour la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$ ainsi que d'autres

Chapitre I : Synthèse bibliographique

espèces réactives telles que le O^{*} et les radicaux hydroperoxydes HOO^{*} selon les réactions suivantes [92, 93].

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^* + \cdot\text{OH}$	(29)
$\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^*$	(30)
$\cdot\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{HOO}^*$	(31)
$\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HO}^*$	(32)
$\text{H}^* + \text{O} \rightarrow \cdot\text{OH}$	(33)
$\text{H}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{HOO}^*$	(34)
$\text{H}^* + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	(35)
$2\cdot\text{OH} \leftrightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	(36)
$\cdot\text{OH} + \text{HOO}^* \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(37)
$\text{H}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2$	(38)
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(39)
$2\text{HOO}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(40)

La bulle de cavitation contient globalement trois zones (Figure I.5). La zone aqueuse où la cinétique de la réaction augmente, la zone d'interface où il y a présence de radicaux et la formation du peroxyde d'hydrogène.

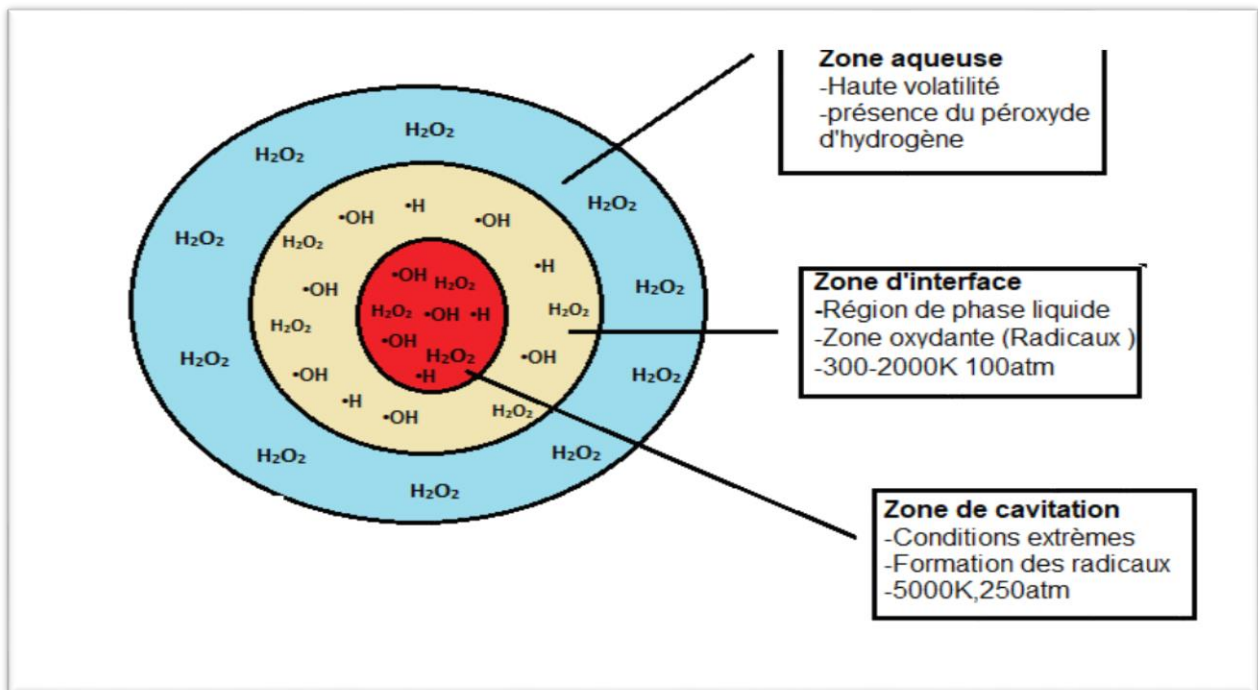


Figure I.5 : Illustration des zones de la bulle de cavitation [91]

2.7.4. Facteurs influençant la sonolyse :

Les valeurs extrêmes de pression et de température induites lors de l'effondrement d'une bulle de cavitation ainsi que le nombre de radicaux libres produits lors de son implosion sont fortement influencés par les paramètres opératoires notamment la fréquence et la puissance des ondes ultrasonores et même la température.

a. Fréquence des ultrasons :

La fréquence du générateur ultrasonore est généralement fixe, il est connu que l'augmentation de la fréquence réduit l'effet cavitationnel à cause de [94] :

- ✚ la pression négative produite par le cycle de décompression insuffisante en termes de durée et/ou intensité pour l'initiation de la cavitation
- ✚ la phase de compression se produit plus rapidement que l'effondrement des microbulles.

Par contre, les basses fréquences génèrent des cavités plus violentes à l'implosion, produisant ainsi des valeurs élevées de pression et de température [95]. Koda et *al.* [96] ont étudié l'effet de ce paramètre en utilisant sept fréquences, dans l'intervalle allant de 19,5 kHz jusqu'à 1,2 MHz, et une puissance variant de 35 à 200 W. Les résultats ont montré que l'efficacité sonochimique augmente jusqu'à 200 kHz et après elle diminue à cause de l'atténuation contrôlée des ultrasons à hautes fréquences, conduisant à une moindre dissipation d'énergie.

Dans un autre travail Wayment et Casadonte [97] ont étudié un seul générateur opérant à diverses fréquences allant de 20-500 kHz et une puissance acoustique constante. Ils ont observé la fréquence optimale pour l'oxydation de KI égale à 300 kHz pour une concentration de 1M.

b. Intensité des irradiations ultrasonores :

La puissance appliquée est le paramètre ayant le plus d'influence sur la cavitation acoustique. Pour atteindre le seuil de cavitation, il est nécessaire d'appliquer une puissance minimale au milieu ; cependant une augmentation de la puissance peut se traduire par une pression acoustique plus élevée et par conséquent une plus grande densité de bulle de cavitation [91].

Pour étudier l'effet de l'intensité de l'irradiation Saez et *al.* [98] ont fait varier la puissance dans une gamme 0,5-8 W/cm² en utilisant un réacteur sonochimique opérant à 20 kHz et une puissance à 100W. Les résultats prouvent que lorsque la puissance augmente,

Chapitre I : Synthèse bibliographique

le rendement des réactions augmente parallèlement jusqu'à atteindre une valeur optimale puis diminue.

c. Effet de la température de la solution :

L'effet de la température est directement associé à la pression de vapeur (loi de Henry) [91]. Plus la température du milieu augmente plus la pression acoustique requise pour créer la zone de cavitation sera faible. La température du milieu peut être aussi associée à la densité du milieu donc plus la température augmente, plus la cohésion entre les molécules diminue et par conséquent la pression acoustique requise pour atteindre le seuil de cavitation est élevée [99].

2.8. Procédés d'oxydation électrochimique :

Le principe de l'oxydation électrochimique est basé sur le transfert d'électrons ce qui rend cette technique très intéressante du point de vue environnemental. L'intérêt récent porté sur la dégradation électrochimique des polluants organiques non biodégradables est dû, en partie, à la souplesse d'adaptation et à la facilité de la technique électrochimique mais surtout à l'augmentation très nette de son efficacité grâce à l'utilisation d'électrodes tridimensionnelles à grande surface spécifique. L'oxydation électrochimique peut agir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte [100]. Les méthodes électrochimiques, pour la production de radicaux hydroxyles, sont également appelées procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Ces procédés offrent de nombreux avantages tels qu'un degré de minéralisation élevé (conversion en CO₂, H₂O et ions inorganiques) de polluants organiques par rapport à d'autres procédés chimiques et photochimiques.

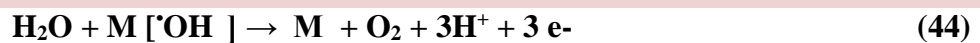
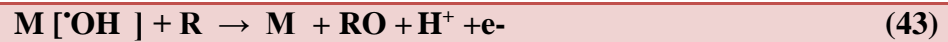
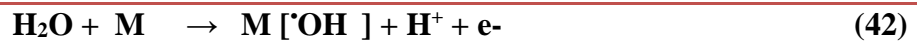
2.8.1. Oxydation anodique directe :

L'oxydation anodique est une méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants, l'oxydation électrochimique directe des composés organiques toxiques et récalcitrants dans l'eau a fait l'objet d'études de nombreux travaux de recherche [101-104]. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ($\bullet\text{OH}$) sur la surface de l'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène selon la réaction 41 :



Chapitre I : Synthèse bibliographique

L'oxydation se déroule en deux étapes : les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) sont d'abord générés par une décharge anodique de l'eau sur des sites actifs de l'électrode (M) (Réaction 42) et réagissent ensuite sur les produits organiques R adsorbés (Réaction 43). Les radicaux hydroxyles continuellement renouvelés dans le milieu permettent la dégradation de la matière organique [104-106].



Les composés aromatiques peuvent être dégradés en utilisant des anodes comme SnO_2 dopé [107], PbO_2 et PbO_2 dopés [108-109], Pt [110-111].

2.8.2. Oxydation indirecte :

Dans le cas d'une oxydation anodique indirecte, les polluants organiques ne sont pas dégradés directement par les radicaux hydroxyles mais plutôt par les oxydants intermédiaires des réactifs redox qui se réduiront ensuite dans la solution en oxydant la matière organique.

Brillas et al [112] ont développé des méthodes indirectes d'électro-oxydation impliquant l'électro-génération de H_2O_2 destinées aux traitements des eaux polluées. Ces méthodes sont basées sur la production continue de H_2O_2 en solution par réduction de deux électrons de l'oxygène moléculaire sur des cathodes telles que le graphite, le carbone vitreux réticulé, la nappe de mercure ou la cathode à diffusion d'oxygène, selon la réaction 45 [106].



En ajoutant les ions Fe^{2+} dans la solution à traiter, le pouvoir oxydant de H_2O_2 est nettement amélioré. Il suffit d'acidifier le milieu pour conduire à la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ suivant la réaction de Fenton [113].



2.8.3. Paramètres expérimentaux affectant l'oxydation électrochimique :

L'efficacité de cette technique dépend principalement de la nature de l'électrode (matériau d'anode) mais également des conditions opératoires de l'électrolyse telle que la concentration initiale du polluant organique à oxyder, la densité du courant anodique, la température et le pH.

a. Influence du type d'électrode :

Le processus de conversion et la formation d'oxygène moléculaire sont favorisés par les électrodes à faible surtension d'oxygène. Etant donné que l'objectif du procédé est de dégrader les composés organiques persistants, il est essentiel d'utiliser ce type d'électrode, c'est-à-dire des électrodes permettant de limiter la formation d'oxygène moléculaire et d'augmenter la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$ adsorbés. Plusieurs types d'électrodes à surtension d'oxygène élevée existent. Ces électrodes sont susceptibles de traiter des effluents contenant divers composés organiques.

Comninellis [114] a déjà mis en évidence l'influence de la nature de l'électrode anodique sur des effluents synthétiques. Les électrodes de diamants (Boron-doped Diamond BDD) et Ti/BDD sont les électrodes possédant la plus forte activité catalytique, par conséquent ce matériau d'anode devient très intéressant et très attractif pour la dégradation de composés organiques particulièrement réfractaires. Beck et al [115] ont étudié l'influence de la nature du matériau d'anode en comparant l'efficacité de différentes électrodes telles que Si/BDD, Ti/SnO₂, Ta/PbO₂ et Pt, sur la dégradation d'une solution contenant un composé aromatique. [116]. Les résultats ont montré que le rendement des différentes électrodes est respectivement 97%, 80%, 57% et 37% de dégradation. L'électrode de diamant permet aussi la production par oxydation indirecte du H₂S₂O₈, un oxydant très puissant qui permet d'augmenter l'efficacité du système en dégradant divers substrats organiques. Des électrodes concentriques rectangulaires ainsi que circulaires sont les plus employées, le type de réacteur et les conditions hydrodynamiques souhaitées (écoulement laminaire ou turbulent) [116] peuvent aussi avoir une influence. Le principal objectif est l'obtention en un temps réduit de la meilleure dégradation avec la plus grande surface d'échange possible.

b. Influence du pH :

Le pH de la solution à traiter est un paramètre très important. Des études ont montré que le rendement de l'oxydation augmente avec le pH de la solution [117]. Néanmoins, d'autres études ont montré un meilleur rendement de dégradation de composés organiques

Chapitre I : Synthèse bibliographique

sans ajustement préalable du pH, en utilisant une électrode catalytique de titane recouverte d'oxyde de ruthénium ([118]. Yavuz and Kaporal [119] indiquaient que l'électro-oxydation sans ajustement initial du pH (autour du pH neutre) était plus efficace lors de l'oxydation du phénol, comparativement aux rendements obtenus lors de l'ajustement du pH sur des valeurs de 3.0 et 11.0. Cependant, une autre étude a montré que le pH de la solution n'a pas un effet significatif sur la dégradation d'une solution de colorant (colorant Orange II) soumise à l'oxydation par voie électrochimique sur des électrodes de titane dopées au bore et diamant (Ti/BDD) [120].

c. Influence du courant d'électrolyse :

Le processus d'électro-oxydation dépend fortement du courant d'électrolyse. Plusieurs études ont montré que l'efficacité du système est meilleure quand la densité de courant augmente, en augmentant aussi le rendement d'abattement en DCO ainsi que la biodégradabilité [118].

Néanmoins, il existe un seuil au-delà duquel la densité de courant aurait une influence significative sur le rendement de dégradation, un seuil qui dépend du type de composé organique à dégrader ainsi que de sa concentration.

d. Influence du type et de la concentration en électrolyte :

Le type et la concentration en électrolyte ont un rôle très important dans le passage de courant à travers la cellule électrochimique. Le passage du courant électrique à travers le milieu aqueux est assuré par l'action du champ électrique généré entre les 2 électrodes. Les espèces ioniques présentes en solution vont donc migrer vers les électrodes et induire ainsi des réactions d'oxydo-réduction d'où le rôle essentiel du type et de la concentration en électrolyte qui permettra par la suite le passage du courant à travers la cellule électrochimique. En effet, plus les espèces ioniques présentes en solution sont nombreuses et plus le passage du courant électrique est facile. Cependant, si un effluent est caractérisé par une faible conductivité il va se comporter comme une résistance et va donc limiter fortement le passage du courant, se répercutant ainsi par une dissipation de l'énergie électrique dans l'effluent sous forme de chaleur.

3. les colorants

3.1. Introduction :

« Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de lumière » une citation de Goethe (La théorie des lumières, 1810), une citation qui illustre l'importance que nous donnons à la couleur qui représente un critère de qualité. L'aspect esthétique des produits colorés peut affecter leur succès commercial. En effet, des enquêtes ont révélé que la couleur influe fortement sur le goût du consommateur. Par définition, un colorant est une substance colorée qui a la propriété de teindre, elle a la capacité d'interagir avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colorer en s'y dispersant. Cette propriété qui résulte d'une affinité particulière entre le colorant et les fibres est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Selon l'utilisation et le type d'application, les colorants synthétiques doivent répondre à certains critères afin de prolonger la durée de vie des produits sur lesquels ils sont appliqués : stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) résistance à l'abrasion, et aux attaques microbiennes [121,122].

Les colorants peuvent être classés 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 cela, il en résulte que les colorants et les pigments sont deux termes différents à ne pas confondre quand on parle de matières colorantes. Les colorants se distinguent des pigments du fait qu'ils sont solubles dans le milieu de leur 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.

Toute matière colorante est caractérisée par sa capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (365 à 800 nm) [123], la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion qui résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores [122], la molécule colorante étant le chromogène. Plus le groupe chromophore a tendance à donner un électron facilement, plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensités décroissantes dans le tableau I.4). Les chromophores sont des groupes conjugués, aromatiques, ou comportant des liaisons

Chapitre I : Synthèse bibliographique

non-liantes. D'autres groupes d'atomes du chromogène intensifient ou changent la couleur dûe au chromophore dit « auxochromes » [123].

Tableau I.4 : groupes chromophores classés par intensité décroissante

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
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-)	Hydoxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (C=S)	Groupes donneurs d'électrons

3.2. Classification des colorants

Les principaux critères pour la classification des colorants s'appuient soit sur leur structure chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale). La classification chimique repose principalement sur la nature du chromophore, qui représente le squelette nécessaire à la coloration de la molécule tandis que, les auxochromes définissent la classe tinctoriale (tableau I.4).

3.2.1. Classification chimique :

a. Les colorants anthraquinoniques : En effet, cette classe constitue les colorants présentant généralement les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de cette classe 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 [123]

Du point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. [121].

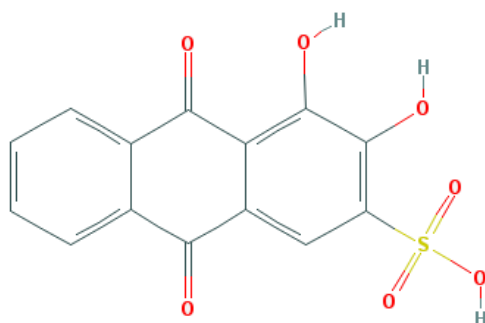


Figure I.6 : Exemple de colorant anthraquinonique (Alizarine, red S) [124]

b. Les colorants indigoïdes : Les colorants indigoïdes tiennent leur nom de l'indigo dont ils dérivent (un dérivé dibromo-6,6-indigo). Ce type de colorant se caractérise par une grande résistance au lavage ; ainsi les homologues soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise, les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [125].

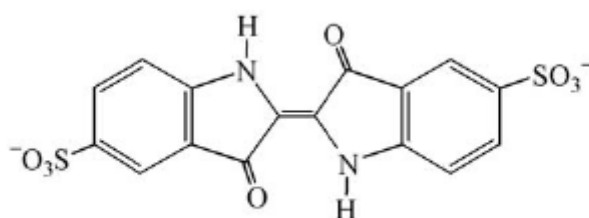


Figure I.7 : Exemple de colorant indigoïde (indigo carmine) [126]

c. Les colorants xanthènes : Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogène. Peu utilisés en tant que teinture ils sont dotés d'une intense fluorescence, qui leur confère la propriété de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines des flux de rejets, etc. Ils peuvent être aussi utilisés comme colorants dans l'industrie alimentaire, cosmétique et textile [127].

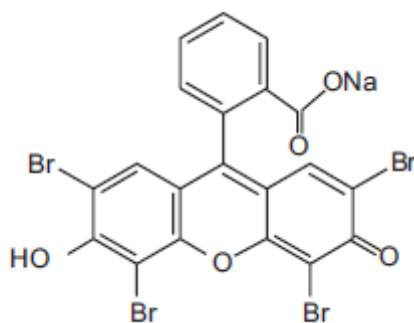


Figure I.8: Exemple de colorant xanthène (Eosin)[128].

d. Les phtalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central métallique. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Ils ne sont employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles [123] .

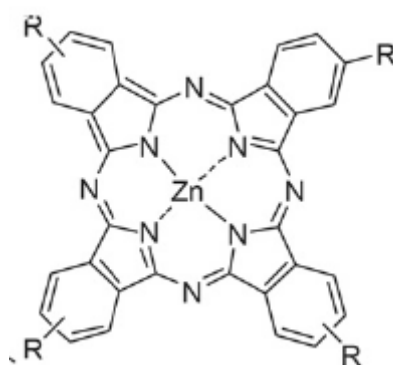


Figure I.9 : Exemple de colorants phtalocyanines (Phtalocyanines à base de Zinc) [129]

e. Les colorants nitrés et nitrosés : Ils 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 (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

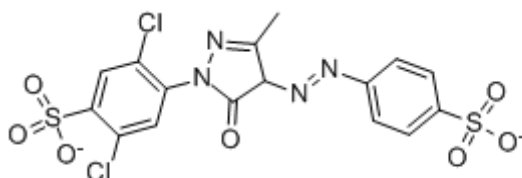


Figure I.10 : Exemple de colorants nitro (acid yellow17) [130].

f. Colorants azoïques : On nomme « azoïques » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N = N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques (azoïque symétrique et dissymétrique) [131]. Leurs structures reposant généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo. La production de ce type de colorants est estimée à environ 350000 tonnes par an. Ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse [120], en particulier, les colorants azoïques représentent 60 à 70% des teintures utilisées en industrie textile [132].

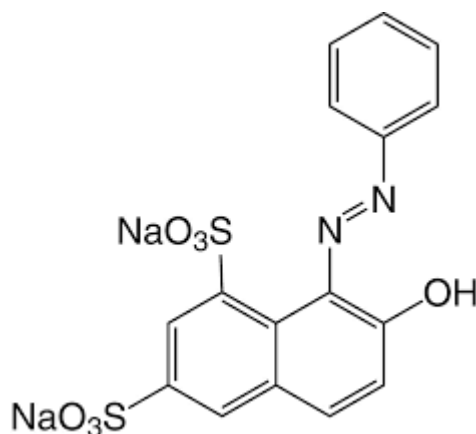


Figure I.11 : Exemple de colorant Azoïque (Orange G) [127].

3.2.2. Classification tinctoriale :

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes et le teinturier préférant le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon la liaison colorant - substrat et du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [121].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

a. Les colorants acides ou anioniques : Ce sont des colorants très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres synthétiques (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est un résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [121].

b. Les colorants basiques ou cationiques : C'est une classe de colorants porteurs d'ions positifs, ils sont reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils peuvent être utilisés sur le coton et ont une affinité directe pour la laine et la soie. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible [121].

c. Les colorants au soufre : Ces colorants sont insolubles dans l'eau ainsi leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour obtenir un composé. Le colorant est ensuite réoxydé en sa forme insoluble, qui reste emprisonnée dans la fibre. Employés pour la teinture de coton, les colorants au soufre conduisent en général à des nuances relativement ternes. Cependant, leurs procédés de fabrication étant peu coûteux, ils sont principalement utilisés pour les coloris foncés dans le tons noir, brun et vert [133].

d. Les colorants de cuve : Tout comme les colorants au soufre ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. Cette opération ancienne est appelée la préparation d'une cuve. Par la suite, l'expression cuve a été étendue à l'ensemble des colorants applicables par ce procédé et dont le plus connu des indigos. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Ces colorants sont réputés pour leur grande résistance aux agents dégradants (lavage, rayons solaires). Les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, et d'autres fibres cellulosiques [133].

e. Les colorants directs : Ces colorants sont acides mais, contrairement à ces derniers, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre (ce type de colorants est capable de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres). Les colorants directs se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine, coton... les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes [134].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

f. Les colorants dispersés : Ce sont des colorants très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Ils sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres synthétiques, surtout le polyester [134].

g. Les colorants développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintées en modifiant le procédé [121].

3.2.3. Les pigments :

Les pigments ne sont pas vraiment des colorants ils sont insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les matières textiles et ne peuvent être appliqués sur les fibres que si on les fixe à l'aide d'un liant. Cependant les pigments ne peuvent être ignorés car leur utilisation est en augmentation non seulement dans le domaine de l'impression textile mais aussi en teinture dans l'impression d'articles dits délavables [133].

3.2.4. Colorants triphénylméthanes :

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique (figure12). Les colorants de triphénylméthane et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe des colorants synthétiques; la majorité de ces colorants ayant été découverts à la fin du XIX^e siècle [133]. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques ou anthraquinones, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances du jaune au bleu en passant par le rouge et même le vert. Ces matières colorées sont généralement obtenues en introduisant en position para de carbone central au moins deux auxochromes aminés ou hydroxylés puis en oxydant en milieu acide. Les triphénylméthanes et ses dérivés sont largement utilisés dans la coloration du papier, de la soie, du nylon, du coton, et du cuir [134-138]. Leur utilisation ne se limite pas à

Chapitre I : Synthèse bibliographique

l'industrie, on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique [139] et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille exposant ainsi la population directement ou indirectement par leur utilisation médicale et commerciale intensive. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

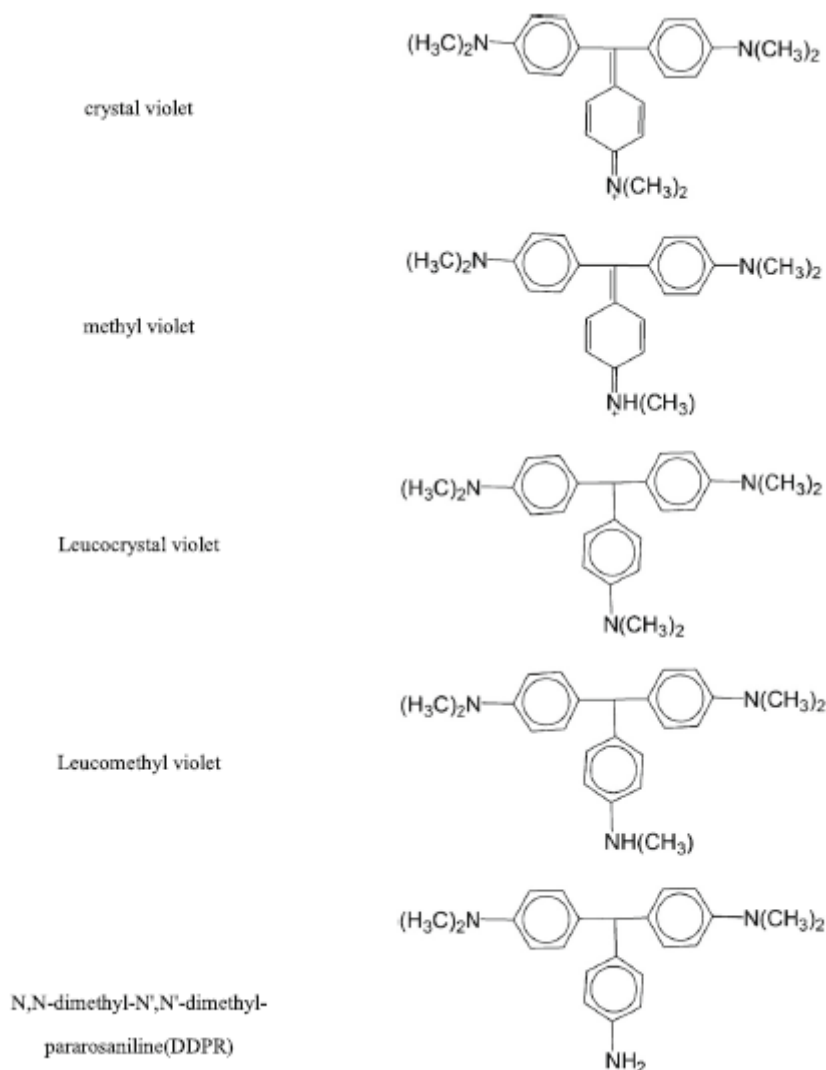


Figure I.12: Exemple de colorants triphénylméthanés. [140].

3.3. Toxicité des colorants :

La toxicité liée aux différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a fait l'objet d'étude de plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères [141-143]. Une étude faite sur le recouplement des DL50 (dose létale pour 50% de la population)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, a montré que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [144]. Tandis que le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend leur oxydation dans des conditions environnementales aérobies difficiles [145].

Des études effectuées sur plusieurs colorants commerciaux ont montré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [146,147]. Un résultat qui a été démontré par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il a été prouvé que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthanes sont les plus toxiques, cependant les poissons semblent être sensibles même aux colorants acides [148]. D'autre part, la mortalité testée sur des rats montre que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 en-dessous du poids corporel de 250 mg kg⁻¹. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse [131]. Par ailleurs, il faut une sensibilisation quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, des études ont montré que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [149]. Cependant, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants attire l'attention; il s'est avéré que 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 [131].

D'autres travaux effectués sur ces colorants ont montré que ces composés peuvent présenter des effets cancérigènes pour l'animal et l'homme [148]. Parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme, on compte la tartrazine et la rouge cochenille. Ces composés toxiques ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés aminés [149]. La liaison azo (-N=N-) est la partie la plus labile de ces molécules qui peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme pour se transformer en composé amino cancérigène [150], la toxicité de ce type de composé peut s'accroître par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂-) et halogènes. Selon l'EPA l'estimation des risques de cancer impose de fixer une limite de 3.1mg/L en colorants azoïque dans l'eau potable [151].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Les colorants appartenant à la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères, cho et al ont montré que le vert malachite, colorant fréquemment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères [152].

3.4. Le méthyl violet 2B :

Le méthyl violet 2B (MV2B) qui est l'objet de cette étude, un colorant cationique [153] appartenant à la classe des triphénylméthanés, est un solide de couleur verte qui donne une couleur violette en se dissolvant dans l'eau.

Ce colorant est utilisé dans plusieurs domaines tels que la peinture, textiles (comme le coton et la soie) [154]. Il est utilisé aussi comme indicateur de pH (jaune à violet avec la transition à un pH = 1,6) [155]. Le MV2B a de larges applications comme colorant dans l'industrie alimentaire ou les produits cosmétiques, par exemple E127 (érythrosine), E131 (brevet bleu V), E133 (bleu brillant FCF), E142 (vert S) [155]. En médecine, il est l'ingrédient actif dans la tâche de Gram, utilisée pour classifier les bactéries [156]. En dépit de ces utilisations, le MV2B s'applique également à l'optique non linéaire [157], à la fabrication d'encre [158] et la fabrication des plaques photovoltaïques [159].

Cependant, ce colorant peut être toxique pour l'homme [155]. Les tests sur les animaux ont révélé un niveau de LC-50 de 0,047 mg L⁻¹ pour Pimephales Promelas [160]. Il peut causer de sévères irritations de la peau, des voies respiratoires, tractus gastro-intestinal et des irritations des yeux [156].

En général, la nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco, dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne [160]. Une étude a montré que le cristal violet est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [161]. Or, ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [162]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

Bibliographies:

- [1] G.H.Peter, M.Palaniappan, Peak water limits to freshwater withdrawal and use, *Proceedings of the National Academy of Science* 107 (2010) 11155–11162.
- [2] L.Sandra, C.Postel, Human Appropriation of Renewable Fresh, *Water Science*, 271 (1996) 785-788.
- [3] X.Q.Cheng, Z.X.Wang, et al, Towards sustainable ultrafast molecular-separation membranes: From conventional polymers to emerging materials, *Progress in Materials Science* 92 (2018) 258–283.
- [4] A.Khalida, M.Aslam, et al, Membrane separation processes for dehydration of bioethanol from fermentation broths: Recent developments, challenges, and prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 105 (2019) 427–443
- [5] J.A.Rodríguez-Liebana, A.Pena, Adsorption-desorption of dimethenamid and fenarimol onto three agricultural soils as affected by treated wastewater and fresh sewage sludge-derived dissolved organic carbon, *Journal of Environmental Management*, 217 (2018) 592-599
- [6] S.Wong, H.H. Tumari, Adsorption of Anionic Dyes on Spent Tea Leaves Modified with Polyethyleneimine (PEI-STL), *Journal of Cleaner Production*, 206 (2019) 394-406.
- [7] G.Li , L.Peng , Z.Ding , Y.Liu ,Z. Gu ,L.Zhang, G.Shi, Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dyes by a novel *Rhodococcus qingshengii* JB301 isolated from sawdust, *Ann Microbiol*, 64 (2014) 1575–1586
- [8] S.Chen, Z.Yuan, D.Hanigan, P.Westerhoff, H.Zhao, Ni Coagulation behaviors of new covalently bound hybrid coagulants (CBHyC) insurface water treatment, *Separation and Purification Technology* ,192(2018) 322-328.
- [9] Y.S.Shankar, K.Ankur, P.Bhushan, D.Mohan, Utilization of Water Treatment Plant (WTP) Sludge for Pretreatment of Dye Wastewater Using Coagulation/ Flocculation, *Advances in Waste Management*, (2019) 107-121.
- [10] M.Watanabe, C.Yamada, et al, Evaluating of quality of rice bran protein concentrate prepared by a combination of isoelectronic precipitation and electrolyzed water treatment, *Food Science and Technology*, 99 (2019) 262-267.
- [11] J.Poerschmann , U.Trommler, P.Nyplova , P.Morgenstern, T.Górecki, Complexation flocculation of organic contaminants by the application of oxyhumolite-based humic organic matter, *Chemosphere*, 70 (2008) 1228-37.
- [12]J.Kim, Y.Chung , D.Shin, .M.Kim, Y.Lee, Y.Lim, D.Lee, Chlorination by-products in surface water treatment process, *Desalination*, 151 (2003) 1-9

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [13] D.Nasuhoglu, S.Isazadeh, P.Westlund, S.Neamatallah, V. Yargeau, Chemical, Microbial and Toxicological Assessment of Wastewater Treatment Plant Effluents during Disinfection by Ozonation, *Chemical Engineering Journal*, 346 (2018) 466-476.
- [14] C.Postigoa, S.D.Richardson, Transformation of pharmaceuticals during oxidation/disinfection processes in drinking water treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 279 (2014) 461–475
- [15] J.Tan, S.Allard, Y.Gruchlik, S. McDonalda, C.A.Joll, A.Heitz, Impact of bromide on halogen incorporation into organic moieties in chlorinated drinking water treatment and distribution systems, *Science of the Total Environment*, 541 (2016) 1572–1580.
- [16] M.Huerta-Fontelaa, M.T. Galceranb, F.Ventura, Fast liquid chromatography–quadrupole-linear ion trap mass spectrometry for the analysis of pharmaceuticals and hormones in water resources, *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 4212–4222
- [17] M. Gros, M.Petrović, A.Ginebreda, D.Barceló, Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes, *Environment International*, 36 (2010) 15–26.
- [18] Y.Luo, W.Guo, H.H.Ngo, L.D.Nghiem, F.I.Hai, J.Zhang, S.Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of the Total Environment*, 473–474 (2014) 619–641
- [19] L.Gan, Y.Cheng, T.Palanisami, Z.Chen, M.Megharaj, R.Naidu, Pathways of reductive degradation of crystal violet in wastewater using free-strain *Burkholderia vietnamiensis* C09V, *Environ Sci Pollut Res*, 21 (2014) 10339–10348.
- [20] G.Li, L.Peng, Z.Ding, Y.Liu, Z.Gu, L.Zhang, G.Shi, Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dyes by a novel *Rhodococcus qingshengii* JB301 isolated from sawdust, *Ann*, 64 (2014) 1575–1586.
- [21] L.B.L. Lim, N.Priyantha, C.M.Chan, D.Matassan, H.I.Chieng, M.R.R. Kooh, Adsorption Behavior of Methyl Violet 2B Using Duckweed: Equilibrium and Kinetics Studies, *Arab J Sci Eng*, 39 (2014) 6757–6765.
- [22] C. Cominellis, A.Kapalka, S.Malato, S.A.Parsons, I.Poulios, D.Mantzavinos, Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *J Chem Technol Biotechnol*, 83 (2008) 769–776.
- [23] M. Klavarioti, D.Mantzavinos, D.Kassinou, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International*, 35 (2009) 402–417.
- [24] Y.Yang, J.J. Pignatello, J. Ma, W.A. Mitch, Comparison of Halide Impacts on the Efficiency of Contaminant Degradation by Sulfate and Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes (AOPs), *Environ. Sci. Technol*, 48 (2014) 2344–2351

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [25] S. Giannakis, F.A.G.Vives, D.Grandjean, A.Magnet, L.F. De Alencastro, C. Pulgarin, Effect of Advanced Oxidation Processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods, *Water Research*, 84 (2015) 295-306.
- [26] D. Kanakaraju , B.D. Glass , M. Oelgemoller, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review, *Journal of Environmental Management*, 219 (2018) 189-207.
- [27] J.R. Bolton, K.G. Bircher, Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1(1996) 13–17.
- [28] J.R. Bolton, K.G. Bircher, W.Tumas , C.A. Tolman, Figures-Of-Merit For The Technical Development And Application Of Advanced Oxidation Technologies For Both Electric- And Solar-Driven Systems , *Pure Appl. Chem*, 73 (2001) 627–637.
- [29] Z.Shen, J.Li, Highly efficient total nitrogen and simultaneous total organic carbon removal for urine based on the photoelectrochemical cycle reaction of chlorine and hydroxyl radicals, *Electrochimica Acta*, 297 (2019) 1-9.
- [30] S.Chiron, A.Fernandez-Alba, A.Rodriguez ,E. Garcia-Calvo, Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art, *Wat Res* , 34(2001) 366-377.
- [31] S.Gligorovski, R.Strekowski, S.Barbati, D.Vione, Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}$), *115* (2015) 13051–13092.
- [32] M.Cheng, G.Zeng, et all, Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review, *Chemical Engineering Journal*, 284 (2016) 582-598.
- [33] S.J. Masten, S.H. Davies, The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 180-185.
- [34] D.B. Miklos, C.Remy, M.Jekel, K.G. Linden, J. E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Research*, 139 (2018) 118-131
- [35] E.Brillas , I.Sires , M.AOTuran , Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton’s Reaction Chemistry, *Chem Rev*, 109 (2009) 6570–6631.
- [36] J.AWeil, J.R.Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, 2nd Edition Wiley 2007.
- [37] P.Tordo, Spin-Trapping: Recent Developments and Applications, *Electron Paramagn Reson*, 16 (1998) 116–144.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [38] S. Vilhunen, M. Sillanpa, Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 9 (2010) 323-330.
- [39] M.I. Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, *Hdb Env Chem*, 2 (2005) 325–366.
- [40] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, Y. Qu, M. Yang, Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Water Research*, 43 (2009) 1766-1774.
- [41] S. Vilhunen, M. Sillanpa, Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 9 (2010) 323-330.
- [42] Y. Wan, P. Xie, Z. Wang, J. Ding, J. Wang, S. Wang, M.R. Wiesner, Comparative study on the pretreatment of algae-laden water by UV/persulfate, UV/ chlorine, and UV/H₂O₂: Variation of characteristics and alleviation of ultrafiltration membrane fouling, *Water Research*, 158 (2019) 213-226.
- [43] J. Lian et al, UV photolysis kinetics of sulfonamides in aqueous solution based on optimized fluence quantification, *Water Research*, 75 (2015) 43-50.
- [44] D.B. Miklos, W.L. Wang, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hubner, Comparison of UV-AOPs (UV/H₂O₂, UV/PDS and UV/Chlorine) for TOrC removal from municipal wastewater effluent and optical surrogate model evaluation, *Chemical Engineering Journal* 362 (2019) 537-547.
- [45] A. Karci, et al, Degradation and detoxification of industrially important phenol derivatives in water by direct UV-C photolysis and H₂O₂/UV-C process: A comparative study, *Chemical Engineering Journal*, 224 (2013) 4-9.
- [46] R.M. Miller, et al, Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene. *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (1988) 1724-1730.
- [47] Y. Yang, J.J. Pignatello, J. Ma, W.A. Mitch, Effect of matrix components on UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ advanced oxidation processes for trace organic degradation in reverse osmosis brines from municipal wastewater reuse facilities, *Water Research*, 89 (2016) 192-200.
- [48] F. Parrino, V. Loddo, Heterogeneous photocatalysis: guidelines on experimental setup, catalyst characterization, interpretation, and assessment of reactivity, *Science and Engineering*, 161 (2019) 163-213.
- [49] A.K. Donal, G.K. McGuigan, F.I. Pilar, M.P.L. Inmaculada, A.J. Byrne, S.M.P. Dunlop, K.O'Shea, D.D. Dionysios, C.P. Suresh, Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design, *Catal Sci Technol*, 4 (2014) 1211–1226.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [50] M.R.Hoffmann ,T.M.Scot , C.Wonyong , W.B. Detlef, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chem Rev, 95 (1995) 69-96.
- [51] T.E.Agustina, H.M. Ang, V.K. Vareek , A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 6 (2005) 264–273.
- [52] G.Qing, Z.Chuanyao , M.Zhibo , R.Zefeng , F.Hongjun , Y.Xueming, Elementary Chemical Reactions in Surface Photocatalysis , Annual Review of Physical Chemistry, 69 (2018) 451-472.
- [53] N.Rupali, V.Eswaraiaha ,P.V.Bhaghavathi -10 Photocatalysts for hydrogen generation and organic contaminants degradation in ,Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy, Woodhead Publishing in Materials (2018) 215-236 .
- [54] A.L.Liu, Z.Q.Li, Z.Q.Wu, X.H.Xia, Study on the photocatalytic reaction kinetics in a TiO₂ nanoparticles coated microreactor integrated microfluidics device, Talanta, 15 (2018) 544-548.
- [55] P. Verma , S. K.Samanta, Facile synthesis of TiO₂–PC composites for enhanced photocatalytic abatement of multiple pollutant dye mixtures: a comprehensive study on the kinetics, mechanism, and effects of environmental factors, Res Chem Intermed, 44 (2018) 1963–1988.
- [56] S.Lee, S. Park , TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, J Ind Eng Chem, 19 (2013) 1761–1769 .
- [57] H.Gaffour , M.Mokhtari , Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using TiO₂ + Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃-supported bentonite as heterogeneous catalysts, Res Chem Intermed, 42 (2016) 6025–6038
- [58] H. Benbachir, H.Gaffour, M.Mokhtari, Photodegradation Of 2,4,6-Trichlorophenol Using Natural Hematite Modified With Chloride Of Zirconium Oxide, Reac Kinet Mech Cat,122 (2017) 635–653
- [59] J.M.Herrmann , Heterogeneous Photocatalysis : Fundamentals And Applications To The Removal Of Various Types Of Aqueous Pollutants ,Catalysis Today, 53(1999) 115-129.
- [60] M.Saquib , Muneer M, TiO₂-Mediated Photocatalytic Degradation Of A Triphenylmethane Dye (Gentian Violet), In Aqueous Suspensions , Dyes And Pigments, 56 (2003) 37–49.
- [61] D.C.Gimenez , A.Addardak , S.Cervera-March , S.Esplugas Effects of radiation absorption and Catalyst Concentration on The Photocatalytic Degradation of Pollutants , Catalysis Today, 76 (2002) 177-188.
- [62] J.Krysa, M.Keppert, J.Jirkovsky , V.Stengl, J.Subrt, the effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst, Materials Chemistry And Physics, 86(2004) 333-339.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [63] D.S.Bhatkhande , S.P.Kamble , S.B.Sawant , V.G.Pangarkar , photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light, *Chemical Engineering Journal*, 102(2004) 283-290.
- [64] G.Palmisano , M.Addamo , V.Augugliaro , T.Caronna , A.D.Paola , G.E.Lopez , V.Loddo , G.Marci , L.Palmisano , M.Schiavello, Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis, *Catalysis Today*, 122 (2007) 118-127.
- [65] J.Arana , J.L.Martinez Nieto , J.A.Herrera Melian ,J.M.Dona –Rodriguez et all, Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian Laboratories, *Chemosphere*, 55 (2004) 893-904.
- [66] M.Qamar , M.Muneer , D.Bahnmann , Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide ,*Journal of Environmental Management*, 80 (2006) 99-106.
- [67] C.Guillard , H.Lachheb , A.Houas , M.Ksibi , E.Elaloui , J.M.Herrmann ,Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂ ,*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158 (2003) 27-36.
- [68] H.D.Mansilla , C.Bravo , R.Ferryra , M.I.Litter , W.F.Jardim , C.Lizama , J.Freer , J.Fernandez Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂ ,*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181(2006) 188– 194.
- [69] M.Norman, S.Ż.Aksamitowska, A.Z.Grzeškowiak, H.Ehrlich, T.Jesionowski, Iron(III) phthalocyanine supported on a spongin scaffold as an advanced photocatalyst in a highly efficient removal process of halophenols and bisphenol A, *Journal of Hazardous Materials* 347, (2018) 78-88.
- [70] B.Liu, A.S. Yasin, et al, Visible-Light Bismuth Iron Molybdate Photocatalyst for Artificial Nitrogen Fixation, *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (2019) 3091-3096 .
- [71] Z.Huanga, F.Han, Which phase of iron oxyhydroxides (FeOOH) is more competent in overall water splitting as a photocatalyst, goethite, akaganeite or lepidocrocite? A DFT-based investigation, *Computational Materials Science*, 169 (2019) 109-110.
- [72] O.Takahiro, M.Hikaru, N.Kei, Photocatalytic decomposition of gaseous methanol over anodized iron oxide nanotube arrays in high vacuum, *Materials Research Bulletin*, 99 (2018) 367–376
- [73] W.Wei, J.Changzhong, A.L.R.Vellaisamy, Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts, *Nanoscale*, 7 (2015) 38-58.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [74] C.Masquelier, P.Reale, C.Wurm, M.Morcrette, L.Dupont, D.Larcher, Hydrated Iron Phosphates $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ as 3 V Positive Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2008) 1037-1044.
- [75] D.Yu, J.Qian, N.Xue, D.Zhang, C.Wang, X.Guo, W.Ding, Y.Chen, Mesoporous Nanotubes of Iron Phosphate: Synthesis, Characterization, and Catalytic Property, *Langmuir*, 23 (2007) 382-386.
- [76] D.Yu, C.Wu, Y.Kong, N.Xue, X.Guo, W.Ding, Structural and Catalytic Investigation of Mesoporous Iron Phosphate, *J Phys Chem*, 111 (2007) 14394-14399.
- [77] W.Wang, X.Jiang, K.Chen, Iron phosphate microflowers as peroxidase mimic and superoxide dismutase mimic for biocatalysis and biosensing, *Chem Commun*, 48 (2012) 7289–7291.
- [78] X.Wang, Y.Wang, Q.Tang, Q.Guo, Q.Zhang, H.Wan, MCM-41-supported iron phosphate catalyst for partial oxidation of methane to oxygenates with oxygen and nitrous oxide, *Journal of Catalysis*, 217 (2003) 457–467.
- [79] J.E.Miller, M.M.Gonzales, L.Evans, A.G.Sault, C.Zhang, R.Rao, G.Whitwell, A.Maiti, D.King-Smith, Oxidative dehydrogenation of ethane over iron phosphate catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 231 (2002) 281–292.
- [80] Y.Wang, K.Otsuka, Partial Oxidation of Ethane by Reductively Activated Oxygen over Iron Phosphate Catalyst, *Journal Of Catalysis* 171, (1997)106–114 .
- [81] P.Bonnet, J.M.M.Millet, C.Leclercq, J.C.Vedrine, Study of a New Iron Phosphate Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Isobutyric Acid, *Journal Of Catalysis*, 158 (1996) 128–141.
- [82] T.Zhang, Y.Lu, G.Luo, Synthesis of single-crystal dendritic iron hydroxyl phosphate as a Fenton Catalyst, *Cryst Eng Comm*, 15 (2013) 9104-9111.
- [83] A.Kahoul, A.Hammouche, Electrochemical performances of FePO_4 -positive active mass prepared through a new sol–gel method, *Ionics*, 16 (2010) 105–109.
- [84] R.Baies, V.Pralong , V.Caignaert, B.Raveau, Soft chemistry synthesis, structure and electrochemical characterization of iron phosphates $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ and $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 1170–1177.
- [85] N.Marx, L.Croguennec, D.Carlier, L.Bourgeois, P.Kubiak, F.LeCras, C.Delmas, Structural and Electrochemical Study of a New Crystalline Hydrated Iron(III) Phosphate $\text{FePO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Obtained from $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ by Ion Exchange, *Chem Mater*, 22 (2010) 1854–1861.
- [86] E.W. Wood, A.L Loomis, Physical and biological effects of high-frequency sound-waves of great intensity, *Phylosophical magazine*, 4 (1927) 417–436.
- [87] E.N. Harvey, A.L. Loomis, High frequency sound waves of small intensity and their biological effects, *Nature*, 121 (1928) 622–624.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [88] C.Périer , N.Gondrexon , P.Boldo , Ultrasons et sonochimie. Techniques de l'ingénieur, Af 6310 (2008).
- [89] F. Laugier, Les ultrasons en procédés polyphasiques : transfert gaz-liquide et réaction liquide-liquide, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [90] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 593-598
- [91] M. PAQUIN, Conception et calibration d'un sonoréacteur pour l'oxydation de la cellulose par le système tempo/NaOCl/Nabr, Thèse de doctorat de l'université du Québec à trois-rivières, 2013.
- [92] H.Zhang , C. Wei , Y. Huang , J.Wang, Preparation of cube micrometer potassium niobate (KNbO₃) by hydrothermal method and sonocatalytic degradation of organic dye, *Ultrasonics Sonochemistry*, 30 (2016) 61–69.
- [93] Z.Boutamine , Elimination d'un polluant organique modèle par sonochimie et procédés d'oxydation avancés, Thèse de magister universite Badji Mokhtar-Annaba, 2014.
- [94] Y.G. Adewuyi, *Sonochemistry: environmental science and engineering applications*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 4681-4715.
- [95] M. Dukkanci, M.Vinatoru, T.J.Maison, Sonochemical treatment of orange II using ultrasound at range of frequencies and powers, *J Adv Oxid Technol*, 15 (2012) 277–283.
- [96] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (2003) 149–156.
- [97] D.G. Wayment, D.J. Casadonte, Design and calibration of a single-transducer variable frequency sonication system, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9 (2002) 189– 195.
- [98] V. Saez, A. F.Ferrer, J. Iniesta, J. Gonzalez-Garcy, A. Aldaz, E. Riera Characterization of a 20 kHz sonoreactor, Part II: Analysis of chemical effects by classical and electrochemical methods, *Ultrasonic Sonochemistry*, 12 (2005) 67– 72.
- [99] Y.G. Adewuyi, *Sonochemistry: environmental science and engineering applications*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 4681-4715.
- [100] L.J.J. Janssen, L. Koene, The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection, *Chemical Engineering Journal* 85 (2002) 137–146.
- [101] S.Fogarasi, F.I.Lucaci, M.Fogarasi, Á.I.Lucaci, Technical and environmental assessment of selective recovery of tin and lead from waste solder alloy using direct anodic oxidation, *Journal of Cleaner Production*, 213 (2019) 872-883.
- [102] Y.Kuang, T.Yamada, K. Domen, Surface and Interface Engineering for Photoelectrochemical Water Oxidation, *Joule*, 1 (2017) 1-16.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [103] C.Liu, Y.Shen, Z.Xiao, H.Yang, X.Han, K.Yuan, Y.Ding, Direct anodic (thio)acetalization of aldehydes with alcohols (thiols) under neutral conditions, and computational insight into the electrochemical formation of the acetals, *Green Chem*, 21(2019) 4030-4034.
- [104] E.Brillas, C.A.Martinez-Huitle, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental* 166–167 (2015) 603-643.
- [105] D.G. Bassyouni , H.A. Hamada, E-S.Z. El-Ashtoukhy , N.K. Amin, M.M. AbdEl-Latif, Comparative performance of anodic oxidation and electrocoagulation as clean processes for electrocatalytic degradation of diazo dye Acid Brown 14 in aqueous medium, *Journal of Hazardous Materials* 335 (2017) 178–187
- [106] A. M.S. Solano, C.A. Martínez-Huitle, S. Garcia-Segura, A.El-Ghenymy , E.Brillas, Application of electrochemical advanced oxidation processes with a boron-doped diamond anode to degrade acidic solutions of Reactive Blue 15 (Turquoise Blue) dye, *Electrochimica Acta*, 197 (2016) 210-220.
- [107] C.Li, B.Tang, H.Zhang, La-doped SnO₂ synthesis and its electrochemical property. *Journal of Rare Earths*, 28 (2010) 161-163.
- [108] Y.Yao, et al, Electrochemical oxidation of acetamiprid using Yb-doped PbO₂ electrodes: Electrode characterization, influencing factors and degradation pathways, *Separation and Purification Technology* 211 (2019) 456-466.
- [109] O.Schlumberger, P. Girard, Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped PbO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162 (2015) 346-351.
- [110] N.Oturan, M.Hamza, S.Ammar, R.Abelhédi, M.A.Oturan, Oxidation/mineralization of 2-Nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 611 (2011) 66-71.
- [111] R.Berenguera, C.Quijada, E.Morallón, On the nature of the electro-oxidative catalytic response of mixed metal oxides: the case of Pt- and Ru-doped SnO₂ anodes, *Chem Electro Chem*, 6 (2019) 1057-1068.
- [112] E.Brillas, P.L.Cabot, J.A.Garrido, M.Montilla, R.M.Rodriguez, J.Carrasco, Faradaic impedance behaviour of oxidized and reduced poly (2,5-di-(2-thienyl)-thiophene) films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 430 (1997) 133-140.
- [113] G. Gao, Q. Zhang, Z. Hao, C. D. Vecitis, Carbon Nanotube Membrane Stack for Flow-through Sequential Regenerative Electro-Fenton, *Environ Sci Technol*, 49 (2015) 2375–2383.
- [114] C.Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 1857-1862.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [115] F.Beck , W.Kaiser, H. Krohn, Boron doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 4691-4695.
- [116] X.Chen , G. Chen Anodic oxidation of orange II on Ti/BDD electrode: variable effects. *Sep Purif Technol*, 48 (2006) 45-49.
- [117] D.Gandini , C. Comninellis, N.B. Tahar, A. Savall, Électrodépollution: traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques, *Actualité Chimique*, 10 (1998) 68-73.
- [118] L.H.Tran , P. Drogui, G. Mercier, J.F Blais, Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode, *J Hazard Mater*, 164(2009) 1118-1129.
- [119] Y.Yavuz , A.S. Kaporal, Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium metal oxide electrode. *J. Hazard. Mater. B*136 (2009) 296-302.
- [120] X.Chen , G. Chen, Anodic oxidation of orange II on Ti/BDD electrode: variable effects. *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 45-49.
- [121] H. BenMansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Journal of Water Science* 24 (2011) 209-238.
- [122] H.BenMansour , D.Corroler, D. Barillier, K. Ghedira, L. Chekir et R. Mosrati ,Evaluation of genotoxicity and pro-oxidant effect of the azo dyes: Acids yellow 17, violet 7 and orange 52, and their biodegradation products by *Pseudomonas putida* mt-2. *Food Chem. Toxicol.*, 45 (2007) 1670-1677.
- [123] D.R.Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procedes d'oxydation avancee (POA) These de doctorat de L'Universite Des Sciences Et Technologies De Lille Et L'Universite Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem (2011).
- [124] W.Ma, Y.Zhang, et all, Layer-by-Layer Assembly and Electrochemical Study of Alizarin Red S-Based Thin Films, *Polymers* 11 (2019) 165.
- [125] S.Wang, H.Li, Dye adsorption on unburned carbon - Kinetics and equilibrium, *Journal of Hazardous Materials B*, 126 (2005) 71-77.
- [126] T.Zukawa, Y.Sasaki, T.Kurosawa, N.Kamiko, Photolysis of Indigo Carmine Solution by Planar Vacuum-ultraviolet (147 nm) Light Source, *chemosphere*, 214 (2019) 123-126.
- [127] U.K.Tragneg, M.T.Suiclan, Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption, *Water Research* 23 (1989) 267-273.
- [128] L.Pereira, R.Pereira, C.S.Oliveira, L.Apostol, M.Gavrilescu , M.N.Pons , O.Zahraa M.M.Alves, UV/TiO₂ Photocatalytic Degradation of Xanthene ,*Dyes*, 89 (2013) 33-39.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [129] M.Silva, M.J.F.Calvetea, N.P.F.Gonc, H.D.Burrows, M.Sarakha, A.Fernandes, M.F. Ribeiro, M.E.Azenhaa, M.M.Pereira, Zinc(II) phthalocyanines immobilized in mesoporous silica Al-MCM-41 and their applications in photocatalytic degradation of pesticides, *Journal of Hazardous Materials* 233–234 (2012) 79–88.
- [130] A.Huda, P.H.Suman, et al, Visible light-driven photoelectrocatalytic degradation of Acid Yellow 17 using Sn₃O₄ flower-like thin films supported on Ti substrate (Sn₃O₄/TiO₂/Ti), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 376 (2019) 196-205.
- [131] K.Zhang, F.Jun Zhang, M.L.Chen, W.C.Oh, Comparison of catalytic activities for photocatalytic and sonocatalytic degradation of methylene blue in present of anatase TiO₂-CNT catalysts, *Elsevier Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 765–772.
- [132] S.Hammami, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels. Chimie. Thèse de doctorat Université Paris-Est; Université de Tunis-El Manar, Français (2008).
- [133] Teintures précieuses de la Méditerranée (Carcassonne - 2000): Les Fiches d'exposition De Encyclopaedia Universalise.
- [134] S.De-Reguardati, W.Barthe, Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques, *La garance des teinturiers* (2012).
- [135] T.J.Beveridge Use of the Gram stain in microbiology. *Biotech Histochem* 76 (2001) 111–118
- [136] G.Parshetti, S.Kalme, G.Saratale, S.Govindwar, Biodegradation of malachite green by *Kocuria rosea* MTCC 1532. *Acta ChimSlov* 53 (2006) 492–498.
- [137] G.J.Nohynek, E.Antignac, T.Re, H.Toutain, Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients. *Toxicol Appl Pharmacol*, 243 (2010) 239–259.
- [138] C.G.Kumar, P.Mongolla, A.Basha, J.Joseph, V.M.U.Sarma, A.Kamal, Decolorization and Biotransformation of Triphenylmethane Dye, Methyl Violet, by *Aspergillus* sp. Isolated from Ladakh, India. *J Microbiol Biotechnol* 21 (2010) 267–273.
- [139] M.S.Jang, N.Y.Kang, K.S.Kim, C.H.Kim, J.H.Lee, Y.C.Lee, Mutational analysis of NADH-binding residues in triphenylmethane reductase from *Citrobacter* sp. strain KCTC18061P, *FEMS Microbiol Lett* 271 (2007) 78–82
- [140] G.Li, L.Peng, Z.Ding, Y.Liu, Z.Gu, L.Zhang, G.Shi, Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dyes by a novel *Rhodococcus qingshengii* JB301 isolated from sawdust *Ann Microbiol* 64 (2014) 1575–1586.
- [141] A.Gottlieb, C.Shaw, A.Smith, A.Wheatley, S.Forsythe, The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation, *Journal of Biotechnology*, 101 (2003) 49-56.
- [142] R.Smith, G.John, Azo Dye Toxicity: a measure of toxic effect metabolized azo dyes have on the body, *Research Reports from Life Science Freshmen Research Scholars*, 2 (2016)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [143] J.D.Baumer, A.Valério, S.M.A. Guelli ,U.Souza, G.S.Erzinger, A.Furigo Jr, A. Augusto, Toxicity of enzymatically decolored textile dyes solution by horseradish peroxidase, *Journal of Hazardous Materials* 360 (2018) 82-88.
- [144] K.Macounova , H.Krysova , J.Ludvik, J.Jirkovsky, Kinetics of photo- catalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solution of Q-TiO₂ particles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156 (2001) 273-282.
- [145] D.Robert, S.Parra, C.Pulgarin, A.Krzton, J.V.Weber, Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface, *Applied Surface Science*, 167 (2000) 51-58.
- [146] J.C.Greene, G.L.Baughman, Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text Chem Color*, 28 (1996) 23-30.
- [147] L.W.Little, M.A.Chillingworth, Reports on selected dyes and their effect, Editor American Dye Manufacturers Institute New York (1974).
- [148] A.E.Clarke, R.Anliker, Organic dyes and pigments, in *The handbook of environmental chemistry*, Hutzinger, Editor, Springer-Verlag: Berlin (1980).
- [149] G.Bereket, A.Z.Aroguz, M.Z.Ozel, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 187 (1997) 338-343.
- [150] D.Dumitriu, A.R.Bally, C.Ballif, P.E.Schmid, R.Sanjines, F.Lévy, V.I.Parvulescu, Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering, *Applied Catalysis B: Environmental*, 25 (2000) 83-92.
- [151] A.K.Bhattachary, C.Venkobacharc, Physiological stress during hot weather months over kolkata ,west bengal ,porc biodiversity *Water Resources and Climate Change Issues*, Kalyani University, (2010) 110-115.
- [152] B.P.Cho, T.Yang, L.R.Blankenship, et al, Synthesis and characterization of Ndemethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green, *Chem Res Toxicol*, 16 (2003) 285-294.
- [153] J.S.Wu, C.H.Liu, K.H.Chu, S.Y.Suen, Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 309 (2008) 239–245.
- [154] M.K.Dahri, M. R.RahimiKooh, L.B.L.Lim, Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using *Artocarpusheterophyllus* (Jackfruit) Seed as an Adsorbent, *American Chemical Science Journal*, 15 (2016) 1-12.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [155] E.Horakova, V.Vyskocil, J.Barek, Interaction study of methyl violet 2B with DNA and voltammetric determination of DNA in aqueous solutions, *Monatshefte fur-Chemie Chemical Monthly*, 147 (2016) 119–126.
- [156] M.R.R.Kooh, L.B.L.Lim, M.K.Dahri, L.H.Lim, J.M.R. Sarath-Bandara, Azollapinnata: An Efficient Low Cost Material for Removal of Methyl Violet 2B by Using Adsorption Method, *Waste and Biomass Valorization*, 6 (2015) 547–559.
- [157] G.Vinitha, A.Ramalingam, Spectral characteristics and nonlinear studies of methyl violet 2B dye in liquid solid media, *Laser Phys*, 18 (2008) 37-42.
- [158] C.Bouasla, M.E.H.Samar, F.Ismail, Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Desalination*, 254 (2016) 35-41.
- [159] H.M.Zeyada, M.M.Makhlouf, A.S.Behairy, M.A.Nasher, Fabrication, electrical transport mechanisms and photovoltaic properties of methyl violet 2B/n-Si hybrid organic/inorganic solar cell, *Microelectronic Engineering*, 163 (2016) 134-139.
- [160] M.Raziq, R.Kooh, L.B.L.Lim, L.H.Lim, O.Owais Phytoextraction potential of water fern (Azollapinnata) in the removal of a hazardous dye, methyl violet 2B: Artificial neural network modeling, *Inte J Phyto*, 20 (2018) 424-431.
- [161] H.Chun, W.Yizhong, T.Hongxiao, Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis, *Chemosphere*, 41 (2000) 1205-1209.
- [162] S.M.Venkat, D.M.Indra , C.S.Vimal, Use of Bagasse Fly Ash as an Adsorbent for the Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution, *Dyes and Pigments*, 73 (2007) 269-278.

Chapitre II : Partie Expérimentale

Chapitre II : Partie Expérimentale

1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons l'ensemble du matériel et des méthodes utilisées lors de la réalisation de la présente étude, principalement les réactifs chimiques, le dispositif de production des rayonnements ultraviolets (générateur, lampes et réacteur) ainsi que le dispositif de production des ultrasons (générateurs, céramique et réacteur ultrasonore). Ensuite, est présentée une description détaillée des protocoles expérimentaux utilisés pour la dégradation du méthyl violet 2B ainsi que le procédé de synthèse du photocatalyseur (Phosphate de fer). Enfin, nous précisons les méthodes analytiques que nous avons utilisées pour la caractérisation de ce dernier et le suivi de la dégradation du polluant.

2. Produits chimiques :

Au cours de ce travail, nous avons eu besoin d'un certain nombre de réactifs chimiques consignés dans le tableau ci-dessous. Il s'agit essentiellement de composés modèles, des réactifs pour diverses applications, des acides et bases pour ajuster et contrôler le pH.

Tableau .II.1 : Produits chimiques utilisés avec fournisseurs et degrés de pureté

Produit	Formules	Fournisseur	Qualité	Utilisation
Méthyl violet 2B	$C_{24}H_{28}N_3.Cl$	Fluka		Molécule à dégrader
Acide sulfurique	H_2SO_4	Fluka	95-97%	Ajustement de pH
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Siga Aldrich	99%	
Heptamolibdate d'ammonium	$((NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O)$	Merk	99%	Dosage du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)
Iodure de potassium	KI	Sigma- Aldrich	99- 100%	Préparation de l'échantillon pour analyse par FTIR
Bromure de potassium	KBr	Sigma- Aldrich	99.5- 100%	
Sulfates de mercure (II)	$HgSO_4$	Sigma- Aldrich	$\geq 99\%$	Analyse de la DCO
Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	Sigma- Aldrich	$\geq 99.5\%$	
Oxyde de fer	Fe_2O_3	Riedel-del Haën	97%	Photocatalyseurs
Oxyde de tungsten	WO_3	Fluka	99.9%	
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	Sigma- aldrich	99%	Electrolyte pour la dégradation électrochimique
Chlorure de sodium	$NaCl$	Sigma- aldrich	99.5%	
Sulfate ferreux. sept fois hydraté	$FeSO_4.7H_2O$	Acros	99%	Préparation de

Chapitre II : Partie Expérimentale

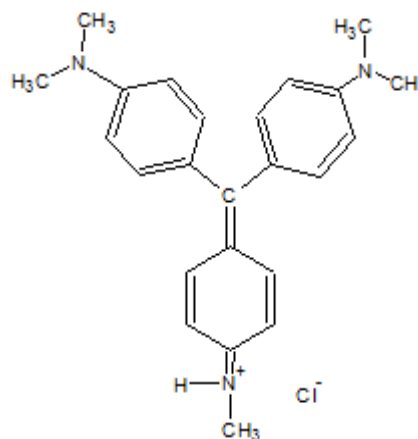
phosphate de fer

Acide phosphorique H_3PO_4 Sigma-Aldrich 88%

3. Propriétés physico-chimique du méthyl violet 2B :

Tableaux II.2 : Propriétés physico-chimique du méthyl violet 2B :

Structure



Non selon l'IUPAC	Methyl violet 2B, N-(4-(bis(4(dimethylamino) phenyl) methylene) cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene) methanaminium chloride
Formule	$C_{24}H_{28}N_3Cl$.
Etat physique	Solide
Couleur	Verte vire au violet dans l'eau
pKa	7.67
pH dans l'eau	6.75
Température d'ébullition	137 C°
Masse molaire	394 g/ mol
Solubilité	Il est soluble dans l'eau, l'éthanol.

4. Dispositifs expérimentaux :

4.1. Dispositif photochimique :

Pour les différents procédés d'oxydation avancée photocatalytiques, la dégradation du méthyl violet 2B a été effectuée dans le même réacteur, représenté dans la figure II.1 avec un volume maximal de 1L. C'est un dispositif en verre borosilicaté fabriqué par Somiver. Le réacteur est de forme cylindrique avec une double paroi pour la circulation de l'eau de refroidissement. Le volume de traitement est de 500 mL.

4.2. Lampe :

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lamp groups, type (25W, 18mA). Les radiations émises sont dûes au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes. La longueur d'onde principale d'émission est située à 254 nm. La lampe est branchée à son générateur et contenue dans un tube en quartz Supracil plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde. Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis et pour éviter une perte des rayonnements en dehors du milieu réactionnel. La solution est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel (figure II.1).

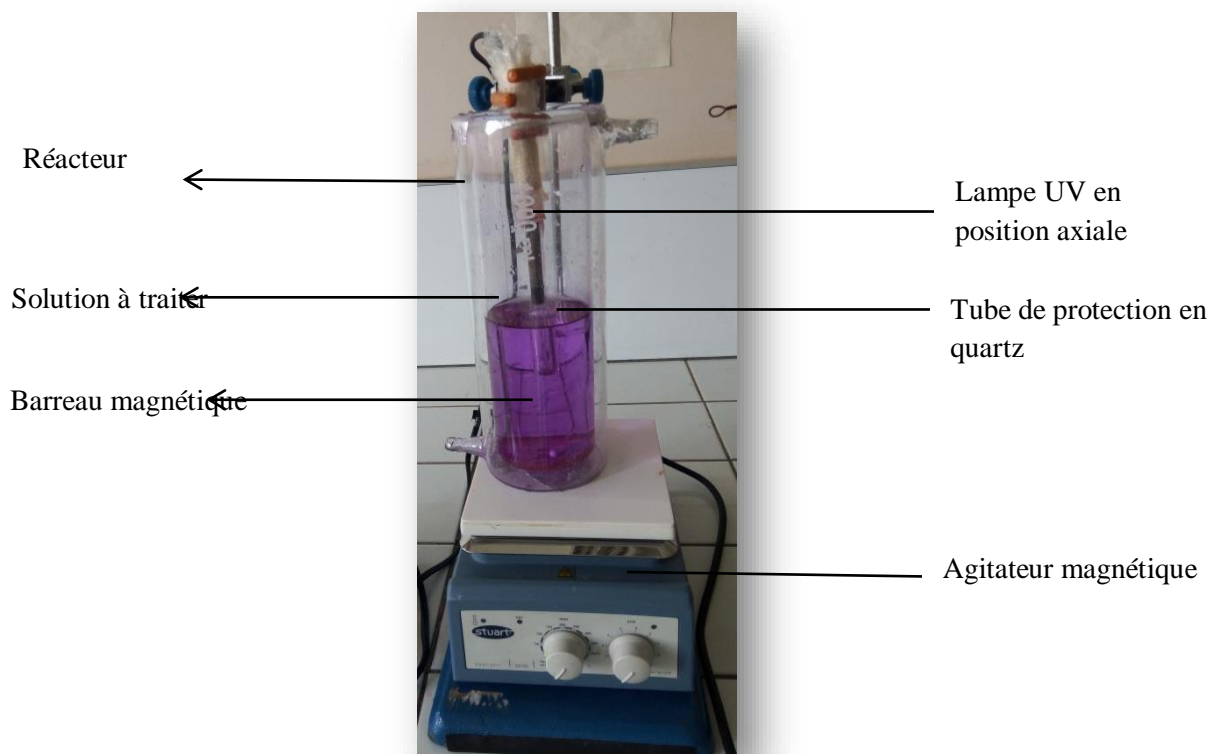


Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé pour les procédés photochimiques et photocatalytiques

4.3. Dispositif sonochimique :

Les procédés sonochimiques ont été réalisés en présence d'un réacteur en verre borosilicaté, cylindrique à double paroi pour la circulation de l'eau de refroidissement du système (figure II.2). L'émission des ondes ultrasonores est assurée par un disque piézo-électrique (céramique) d'un diamètre de 4 cm de diamètre fixé en bas du réacteur. Le générateur utilisé est de haute fréquence (500 kHz) de marque Radiocoms Systèmes ULV300A. La température de la solution est contrôlée par un thermocouple immergé dans la solution. La température est stabilisée par un cryothermostat (Isotemp, Fischer scientifique).

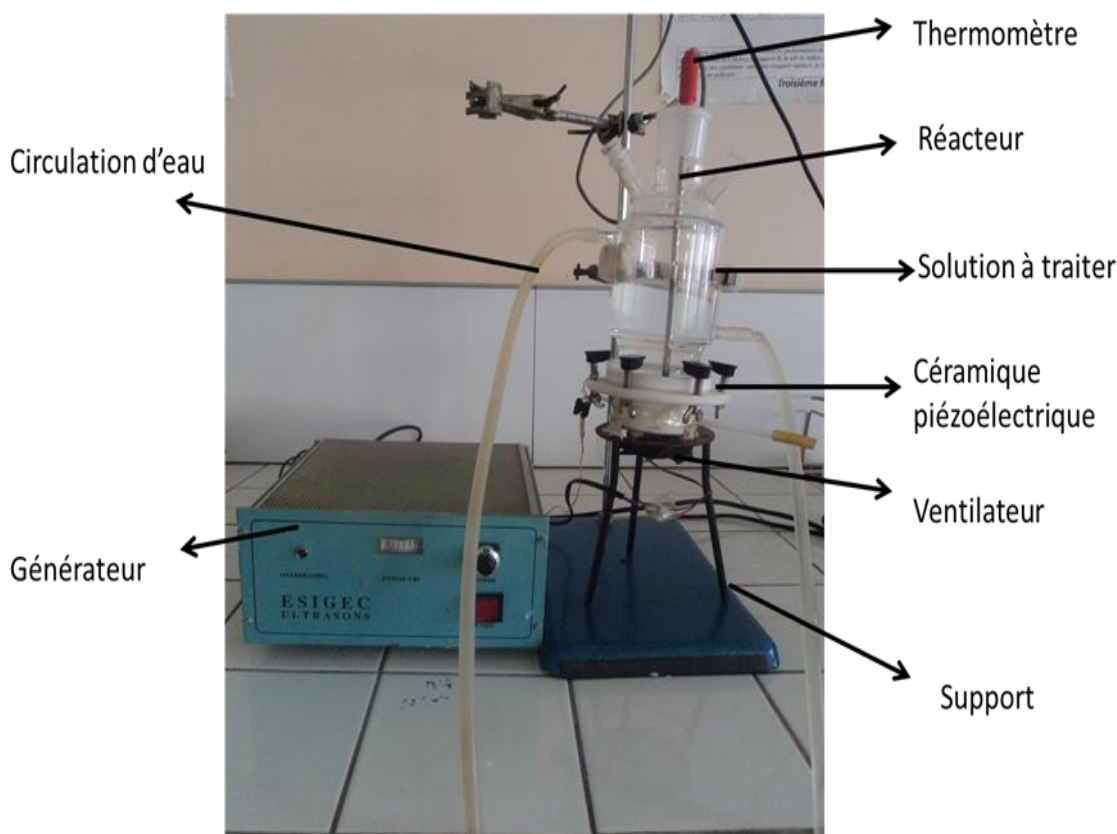


Figure II.2 : Dispositif expérimental utilisé pour les procédés sonochimiques.

4.4. Dispositif électrochimique :

La cellule d'électrolyse est une Dia-Cell (adamant Technologies) d'un seul compartiment muni de deux électrodes plates. L'anode est une électrode monopolaire en Si/BDD et la cathode est un acier inoxydable. La surface active est égale à 12,5 cm² et l'espace inter-électrode 3mm (Figure III.3), toute l'étude électrochimique a été réalisé au sein du laboratoire eaux usées et environnement au Centre de Recherches et des Technologies des Eaux (CERTE) en Tunisie. Le tableau II.3 résume toutes les caractéristiques de l'électrode de diamant dopé au bore (BDD)

Tableau.II.3: Caractéristiques de la cellule électrochimique.

Anode	
Matériau	p-silicium
Forme	Rectangulaire
Dopant	Bore
Surface/face	12.5cm ² (50-25mm)
Epaisseur	2-3µm

Chapitre II : Partie Expérimentale

Résistivité	1Ω cm
L'espace inter-électrode	3mm
Cathode	Acier inoxydable

L'électrolyte support est ajouté avec le colorant dans une fiole jaugée puis ajusté avec de l'eau distillée, la solution du méthyl violet 2B préparée est mise dans un réacteur en verre d'un litre. La circulation fermée de la solution est assurée à l'aide d'une pompe péristaltique et le débit est réglé suivant l'intensité du courant imposé, ce dernier variant entre 200 et 600 mA. Les prélèvements de 10 mL se font toutes les 30 minutes d'électrolyse afin de procéder aux mesures par spectrophotométrie UV-Visible.

Tableau II.4 : Variation du débit de circulation du polluant en fonction de l'intensité du courant

Intensité (A)	0,2	0,4	0,6
Débit (l/h)	110,52	137,93	156,89
Débit (l/min)	1,89	2,29	2,61
rpm	300	400	400

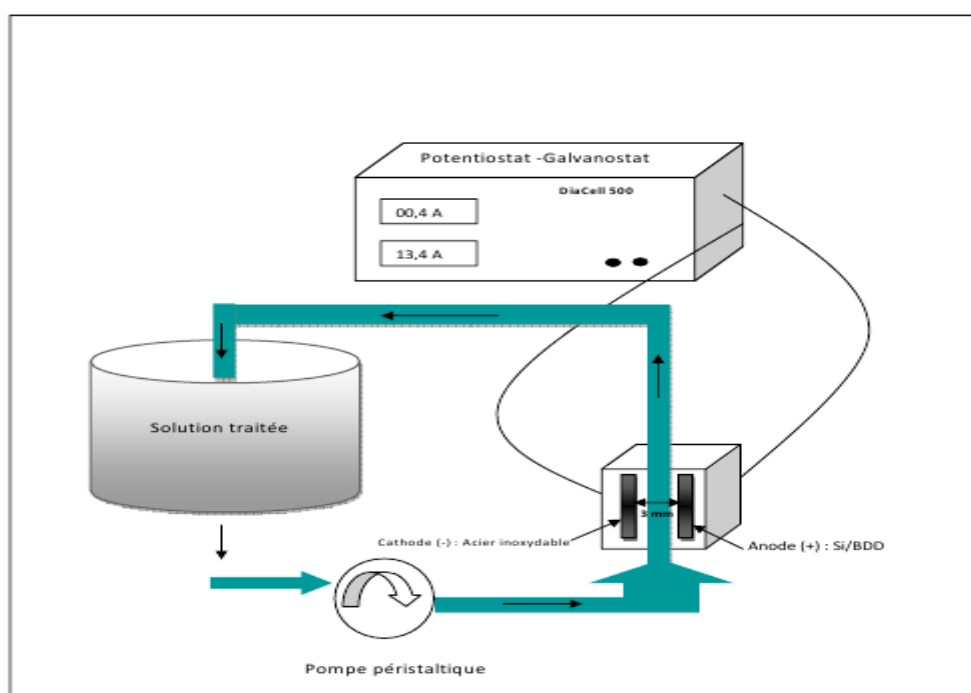


Figure II.3: Montage d'électrolyse sur une anode de diamant dopé au bore (BDD)

Chapitre II : Partie Expérimentale

5. Méthodes d'analyse :

5.1. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse basée sur la mesure de l'absorbance d'un milieu solide ou liquide à différentes longueurs d'ondes ou bien à une longueur d'onde bien définie. Les variations de la densité optique en fonction des longueurs d'onde sont représentées sous forme de spectre.

L'échantillon à analyser est traversé par la lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0), et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. Selon la loi de Beer-Lambert, la densité optique (DO) est fonction de la concentration (C) de la solution, du coefficient d'absorption molaire (ϵ) et de la longueur d'onde λ

$$A = DO_{\lambda} = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} l C \quad (59)$$

Au cours de ce travail les analyses de spectrophotométrie UV-Visible ont été réalisées en utilisant un spectrophotomètre **JENWAY 7300**, le spectre du méthyl violet 2B est représenté ci-dessous :

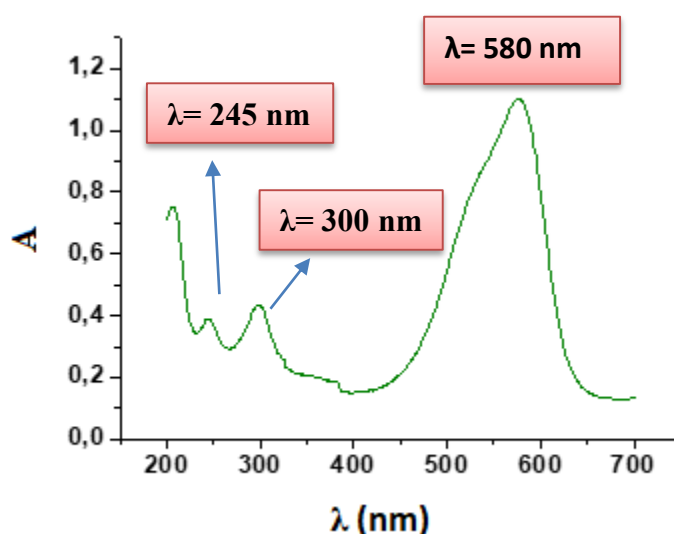


Figure II.4: Spectre d'adsorption du méthyl violet 2B en solution aqueuse.

5.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) :

L'objectif de cette technique est d'obtenir des informations sur le produit à analyser à partir de son interaction avec le rayonnement. Les molécules absorbent les radiations infrarouges de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} en tant qu'énergie de vibration moléculaire.

Chapitre II : Partie Expérimentale

La fréquence d'oscillation varie en fonction de la masse des atomes et la force du lien, ce qui permet de quantifier ces absorptions. On ne peut observer que les vibrations impliquant une variation du moment, par conséquent la vibration de liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liens non-polarisés seront peu ou pas visibles [1-3].

La préparation de l'échantillon à analyser dépend de l'appareil utilisé, on peut :

- ✚ Soit analyser directement le composé pur.
- ✚ Soit le solubiliser dans un solvant (pour un liquide) ou le disperser dans un solide avant l'analyse, s'il s'agit d'un solide.

Dans le présent travail, nous avons préparé une pastille de bromure de potassium (KBr) à l'aide d'une presse dans laquelle on a dispersé l'échantillon. L'analyse par spectroscopie IR du matériau étudié est réalisée au sein du laboratoire de chimie inorganique et environnement par un spectromètre Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR spectromètre-spectrumTwo Atomic absorption). Les spectres IR ont été enregistrés entre 4000–450cm⁻¹.

5.3. Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

Cette analyse non destructive (car elle n'altère pas ou très peu l'échantillon), est basé sur l'interaction électrons-matière et permet d'avoir des images en 2D ou 3D de l'échantillon à analyser. Cette technique utilise l'émission d'électrons secondaires ou rétrodiffusés par le matériau et permet l'observation de la structure, la morphologie, des contrastes, ainsi que des reliefs du matériau à analyser.

5.3.1. Principe :

En premier lieu, il est nécessaire d'effectuer un dépôt d'une fine couche de matière conductrice (carbone ou Or par exemple) afin d'améliorer les propriétés électriques de l'échantillon. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon en donnant naissance à un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Plus spécifiquement, les électrons secondaires sont formés lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon : un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. Ces électrons ont généralement une faible énergie (environ 50 eV) et proviennent des couches superficielles des échantillons. Ces électrons permettent

Chapitre II : Partie Expérimentale

d'obtenir des informations sur la topographie des échantillons. Les électrons rétrodiffusés quant à eux sont dus à la diffusion inélastique des électrons du faisceau incident suite à leur interaction avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons, possédant une énergie plus élevée (jusqu'à 50 keV) comparée aux électrons secondaires, proviennent d'une profondeur plus importante de l'échantillon. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon : les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité est utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que les autres : c'est le contraste de phase. Cette méthode permet de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et d'effectuer une analyse qualitative [4]

Dans notre étude, l'appareil utilisé pour l'imagerie MEB est un COMEX 30 AX équipé d'un système RX Synergy, qui permet une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray), l'analyse a été effectuée au sein du laboratoire de chimie appliqué au centre universitaire de Ain Temouchent.

5.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X sur la matière et permet l'identification de la forme allotropique de l'échantillon à analyser. L'appareil utilisé pour notre étude est de marque RIGAKU MINIFLEX 600 équipé d'un logiciel d'identification PDF-2-2014 est disponible à la faculté des sciences (Université de Tlemcen).

La diffraction n'a lieu que sur la matière cristalline (réduite en général sous forme de poudre). Les rayons X provoquent un phénomène appelé diffusion Rayleigh, ceci est dû à un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes provoquant des oscillations induites qui conduisent à une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X [5]. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg [6]:

$$2.d.\sin\theta=n.\lambda \quad (60)$$

Chapitre II : Partie Expérimentale

Avec :

d = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques.

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

n = ordre de réflexion (nombre entier).

λ = longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

5.5. Analyse sur GC-MS :

Les analyses GC/MS ont été réalisées au centre de recherche et d'analyse physico-chimique (CRAPC) à Alger sur un GC-MS HEWLETT PACKARD HP 6890.

Tableau II.5 : Caractéristiques du chromatographe et paramètres du spectromètre de masse.

Chromatographe	
HEWLETT PACKARD 6980 HP	Colonne capillaire 5HP-5MS (5% diphenyl/ 95% diméthylpolysiloxane) Longueur : 30 m, Diamètre: 0.25 mm Epaisseur du film de phase : 0.25 μm , le gaz utilisé est Helium avec un débit de 1 mL/min
Programmation de la température du four	De 50°C à 270°C avec une vitesse 10°C/min (22min) Isotherme : 250 °C pendant 7 min
Température de l'injecteur	250 °C
Quad	150°C
Débit colonne (gaz vecteur, Hélium)	1,5 mL.min ⁻¹

Chapitre II : Partie Expérimentale

Injection	1 µL en mode split
Source	230°C
Full scan	50-500°C
HEWLETT PACKARD 6980 HP	Colonne capillaire 5HP-5MS (5% diphenyl/ 95% diméthylpolysiloxane) Longueur : 30 m, Diamètre: 0.25 mm Epaisseur du film de phase : 0.25 µm, le gaz utilisé est Helium avec un débit de 1 mL/min
Programmation de la température du four	De 50°C à 270°C avec une vitesse 10°C/min (22min) Isotherme : 250 °C pendant 7 min
Température de l'injecteur	250 °C
Spectromètre de masse	
Mode IE+	Impact électronique positif
Énergie d'ionisation	70. eV
Température ligne de transfert	260°C
Intervalle de masse balayée	50-500 u.m

5.6. Détermination de l'énergie de gap :

L'énergie de gap correspond à la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction d'un matériau solide (tel qu'un isolant ou un semi-conducteur) constituée de la plage des valeurs d'énergie interdites aux électrons dans le matériau.

Cependant, pour connaître le type de transition et l'énergie du gap, nous avons tracé le graphique de T_{auc} en étudiant la variation du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) exprimée par la relation [7,8]

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu)^n \quad (61)$$

Chapitre II : Partie Expérimentale

Où A est une constante, $n = 2$ pour la transition directe, $h\nu$ est l'énergie du photon incident et α est le coefficient d'absorption déterminé selon la relation 3 [9]

$$\alpha = \frac{1}{t} \frac{\ln(1-R)^2}{T} \quad (62)$$

Où t est l'épaisseur du film, la réflectance R et la transmittance T . Le gap est déterminé en extrapolant la région linéaire du tracé à zéro $(\alpha h\nu)^2 = 0$, l'analyse a été réalisée au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules à l'université de Tlemcen et le spectre UV-Visible du FePO_4 a été obtenue en utilisant un spectrophotomètre de marque ANALATIKJENA SPECORD 200 PLUS.

5.7. Détermination du point zéro charge (pH_{PZC}) :

Il existe plusieurs méthodes pour la détermination du point zéro charge. Pour la réalisation de ce travail, nous avons utilisé une des méthodes citées par Muhammad Mushtaq et al [10]. Une solution de NaCl 0,01 M a été utilisée comme électrolyte, 0.2g de FePO_4 ont été ajoutés à 40 mL de cette solution et le pH a été maintenu à 2, 4, 6, 8, 10, 11 et 12 en utilisant 0,1 M de NaOH ou 0,1 M solution de HCl . Le mélange a été laissé sous agitation continue à une vitesse de 350 tour/ mn, pendant 24h pour que l'équilibre thermodynamique soit établi, puis le pH final de chaque solution a été enregistré. La détermination expérimentale du point zéro charge ne peut être faite qu'après avoir tracé la courbe $\text{pH}_{\text{initial}} = f(\Delta \text{pH})$ et la droite $\text{pH}_{\text{initial}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$. Le pH_{PZC} est le point d'intersection entre les deux courbes.

5.8. Dosage du peroxyde d'hydrogène :

5.8.1. Principe :

La concentration en peroxyde d'hydrogène a été déterminée par la méthode iodométrique. Le dosage a été réalisé par spectrophotométrie UV-visible en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible Perkin Elmer lambda 25 . Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène des ions iodures en diiode I_2 qui se combine avec les ions I^- pour former les ions triiodure I_3^- en présence d'heptamolybdate d'ammonium comme catalyseur selon les réactions (63-64)



L'espèce absorbante I_3^- formée est déterminée par spectrométrie d'absorption à 350 nm ($\epsilon_{350} = 26400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.8.2. Mode opératoire :

200 μL d'échantillon sont mélangés à 20 μL d'héptamolybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27} \cdot \text{H}_2\text{O}$ à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) et 1 ml de KI ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). L'absorbance est mesurée après 5 minutes de réaction. La concentration en H_2O_2 est déterminée à partir de la relation suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{A}{\epsilon l d} \quad (65)$$

Avec :

A: Absorbance de la solution.

ϵ : Coefficient d'absorption des ions I_3^- à 350 nm.

l: trajet optique (1cm).

d: facteur de dilution $d = \frac{200}{1220}$

Cette méthode permet la détermination de la concentration en H_2O_2 dans une gamme comprise entre 10^{-5} et $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

5.9. Mesure de la demande chimique en oxygène :

La demande chimique en oxygène (DCO) est exprimée en mg/L d'oxygène. Cette quantité d'oxygène est équivalente à la quantité de bichromate de potassium consommée par la matière organique lors de l'oxydation à ébullition d'un échantillon. Afin de vérifier si les colorants subissent une dégradation partielle ou totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) des mélanges réactionnels en fonction du temps. Nous avons à cet effet, utilisé un DCO- mètre dans lequel des petites quantités de l'échantillon sont suffisantes. Le principe de mesure est basé sur le dosage par colorimétrie de l'excès de bichromate qui n'aurait pas réagi avec

Chapitre II : Partie Expérimentale

la matière organique. Un étalonnage approprié permet de déterminer la valeur de la DCO de l'échantillon.

L'oxydation est menée en milieu acide en présence de sulfate d'argent (catalyseur) et de sulfate de mercure qui permet de complexer les ions chlorures. L'oxydant est introduit en quantité connue et en excès. La solution doit être portée à 150°C pendant 2 heures et la concentration de Cr^{3+} est déterminée par analyse spectrophotométrique à $\lambda = 440 \text{ nm}$.

Le protocole opératoire est le suivant:

La détermination de la DCO est effectuée selon la méthode de Mazas et al [11]. Au départ,

on prépare le réactif oxydant constitué de :

- ✚ 1 ml de bichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).
- ✚ 3 ml de la solution $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$ (6,6 g de Ag_2SO_4 dans un litre de l'acide H_2SO_4 98%)
- ✚ 0,2 g de HgSO_4 (pour complexer les ions chlorures susceptibles de fausser la mesure)
- ✚ 2 mL d'échantillon est ajouté à chaque tube de DCO. Une fois refermé, le tube est retourné plusieurs fois pour mélanger son contenu, puis placé dans le réacteur (Velp Scientifica ECO 6) à 150°C pendant 2 heures. On laisse ensuite refroidir environ 1 heure. Après avoir effectué le réglage du zéro du photomètre de marque Lovibond MD200 avec le blanc, la valeur de la DCO correspondant à l'échantillon analysé est directement lue sur l'afficheur numérique en mg.L^{-1} .

6. Préparation de FePO_4 :

Initialement, 0,77 mole d'acide phosphorique a été dissoute dans 50 mL d'eau ultrapure. La solution a été agitée vigoureusement pendant qu'une solution de sulfate de fer ($0,5 \text{ mol / L}$) a été ajoutée, le mélange a été chauffé à reflux pendant 2 heures puis filtré. Le précipité blanc obtenu a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'acétone, puis séché à l'étuve pendant 24 heures. Finalement, le précipité séché a été calciné à 200°C pendant 3 heures. La diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), et le microscope électronique à balayage (MEB) ont été utilisés comme moyens de caractérisation.

6.1. Caractérisation du matériau :

6.1.1. Analyse par FTIR :

La structure du FePO_4 a été caractérisée par spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR). Le spectre présenté sur la figure II.5 a montré une très large bande à 3272 cm^{-1} correspondant au groupe hydroxyle [12]. La bande d'absorption à 1610 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de flexion des groupes $-\text{OH}$ attachés à l'intercalaire d'eau adsorbée [13].

La bande à 635 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration asymétrique de $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ [14], tandis que la bande à 1032 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration $\text{Fe}-\text{O}-\text{P}$ [15,16]. De plus, les bandes situées à 442 cm^{-1} sont liées aux vibrations des groupes phosphates [14,17].

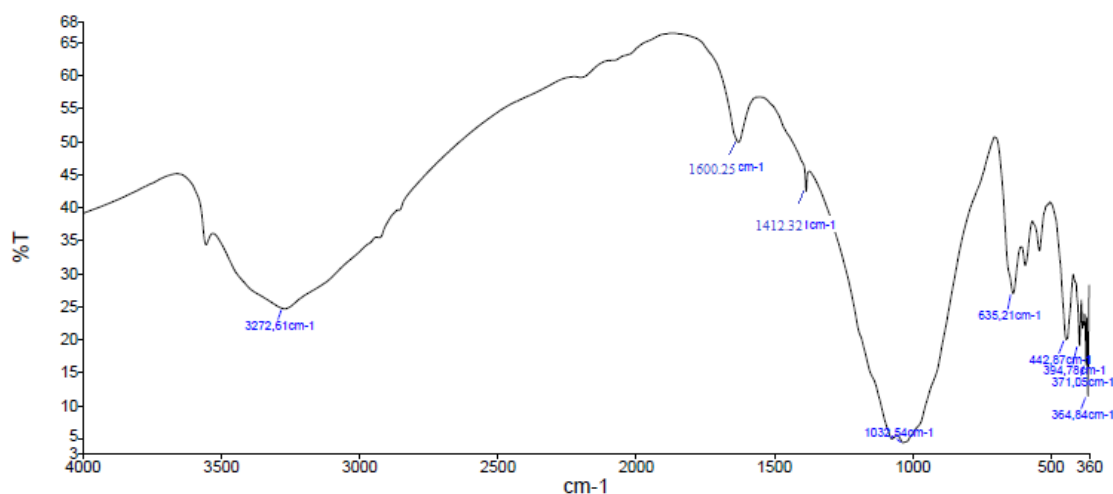


Figure II.5 : Spectre infrarouge du FePO_4

6.1.2. Analyse par DRX :

La figure II.6 montre le diagramme de diffraction des rayons X du FePO_4 , l'apparition des pics de diffraction montre les propriétés cristallines du composé. Les principaux pics de diffraction ont été indexés en utilisant la méthode de Rietveld à (200), (101), (210), (021), (020), (211), (220), qui correspondent à des valeurs 2θ d'environ 18,13, 20,4, 22,86, 24,19, 29,96, 30,53 et 36,94 respectivement (PDF2-ICDD 01-070-6685). Elle a également montré que tous les pics de diffraction pouvaient être indexés sur un réseau orthorhombique, ce qui correspond aux résultats d'études précédentes [18-20]. Les paramètres de maille obtenus à

Chapitre II : Partie Expérimentale

partir de la méthode de Rietveld sont les suivants: $a = 9,74 \text{ \AA}$, $b = 5,72 \text{ \AA}$, $c = 4,89 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, volume = $273,18 \text{ \AA}^3$.

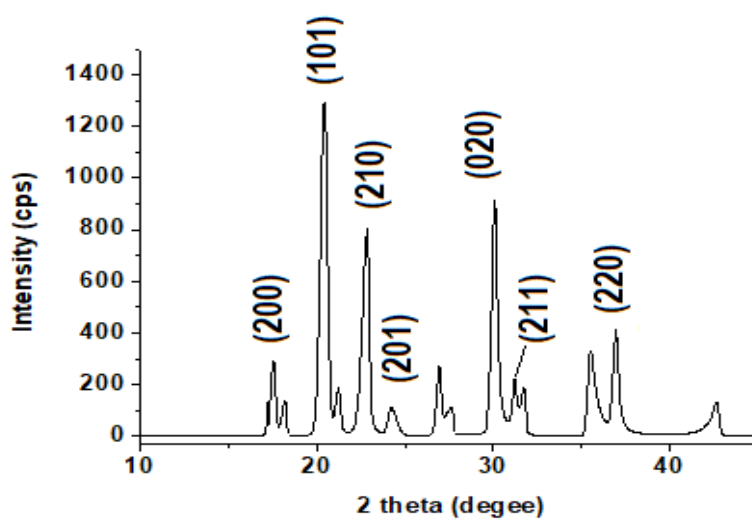
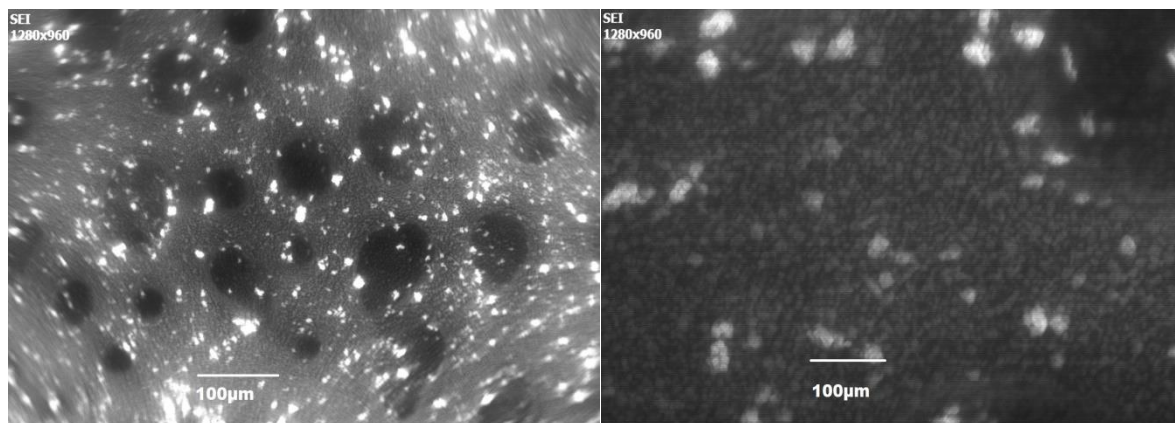


Figure II.6 : Diffractogramme DRX du FePO₄.

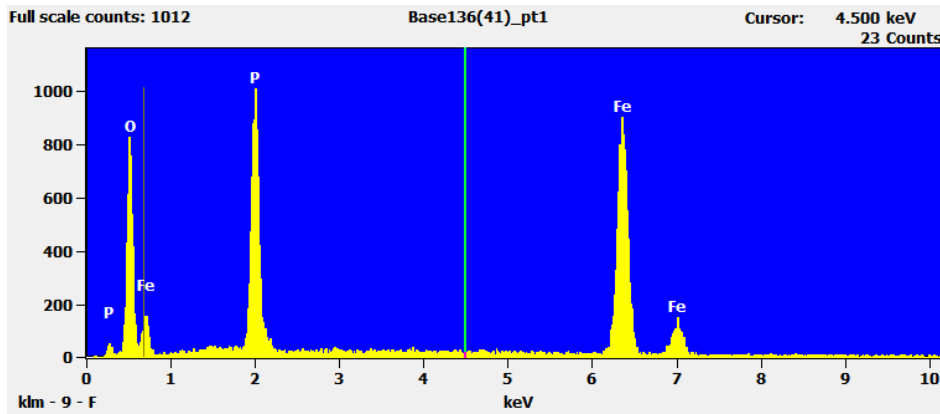
6.1.3. Analyse par MEB :

La figure II.7 montre les images MEB du FePO₄ à une échelle de 100 μm . L'image de la figure II.7 (a) et (b) montrent la présence de groupes phosphates sous forme de taches blanches [21] et la porosité du matériau. Alors que la figure II.7 (c) présente l'EDX du composé, le spectre montre la présence de fer, de phosphore et d'oxygène avec des pourcentages respectifs de 27,7, 16,8 et 55,3%.



(a)

(b)

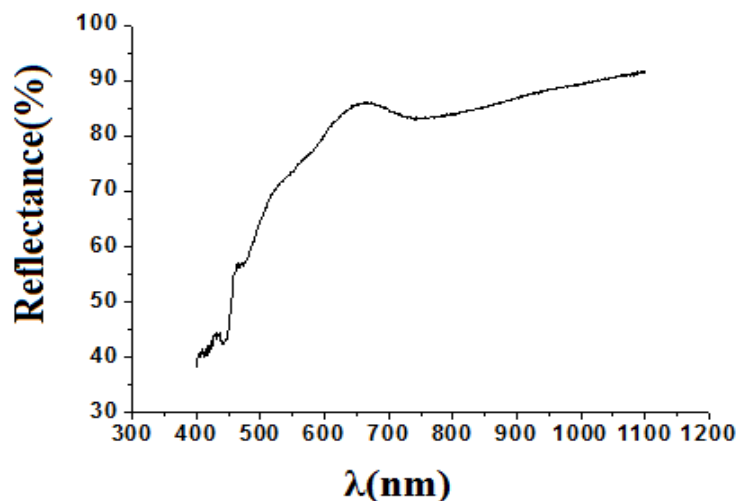


(c)

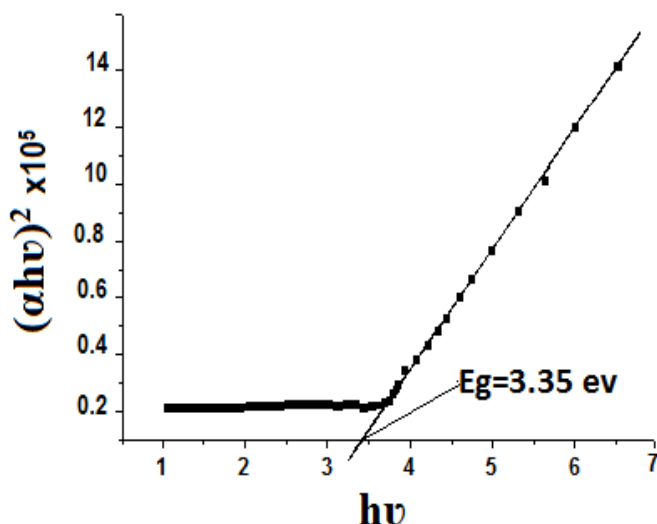
Figure II.7 : (a), (b) Images du MEB correspondantes au FePO_4 , (C) EDX du FePO_4

6.1.4. Détermination de l'énergie de gap :

L'énergie de gap correspondant au FePO_4 a été calculée et les résultats sont présentés sur la figure II.8. Le spectre de réflectance diffuse est enregistré dans la plage (300-1100 nm). Il indique que le matériau a une réflexion maximale (81,06%) champ visible à $\lambda = 667\text{nm}$. De plus, la figure II.8 montre l'énergie de gap direct calculé qui présente les valeurs de 3,35 eV, ce qui confirme l'efficacité des catalyseurs sous lumière UV.



(a)



(b)

Figure II.8: (a): Spectre de réflectance du FePO₄, (b) : Représentation graphique de l'énergie de gap du FePO₄

6.1.5. Le point zéro charge du FePO₄ :

D'après la figure II.9, on peut constater que la valeur de pH_{PZC} de FePO₄ = 7.2 est la valeur de pH pour laquelle la charge de la surface de ce photocatalyseur est nulle. Le point zéro charge est une caractéristique très importante dans l'étude d'un photocatalyseur en particulier pour déterminer l'influence du pH sur l'activité de ce dernier. Il nous sert aussi à comprendre les phénomènes qui se passent lors de la photocatalyse; l'excitation, adsorption/désorption.

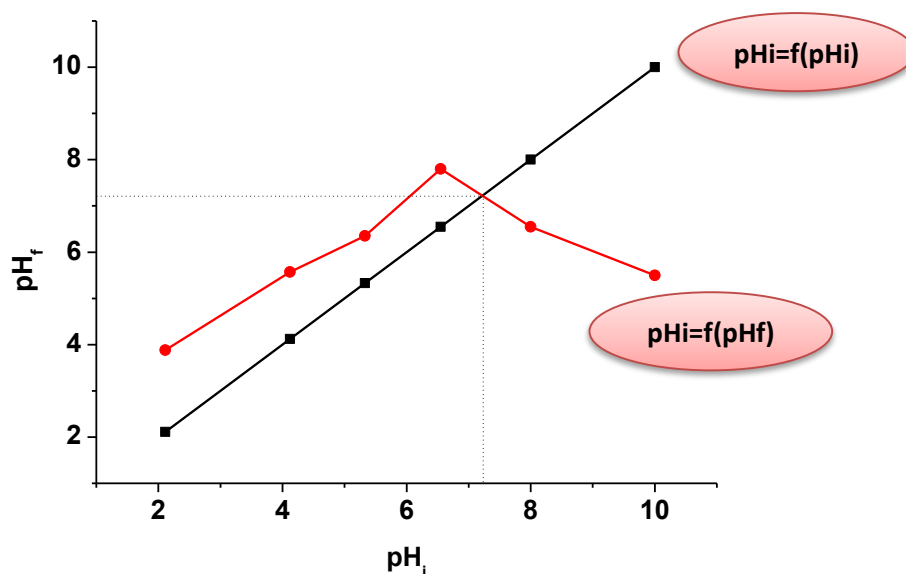


Figure II.9 : Détermination graphique du point zéro charge PZC de FePO_4

6.1.6. Etude de la recyclabilité de FePO_4 :

Afin d'étudier la recyclabilité de photocatalyseur synthétisé, nous avons procédé à la caractérisation par diffraction des rayons X et infrarouge de l'échantillon après trois utilisations. Les résultats sont illustrés dans la figure II.10. On peut observer qu'il n'y a aucun changement significatif dans les pics de diffraction caractéristique de l'échantillon après sa troisième utilisation, de même pour le spectre infrarouges ce qui indique que la structure et la cristallinité du FePO_4 n'ont pas été modifiées.

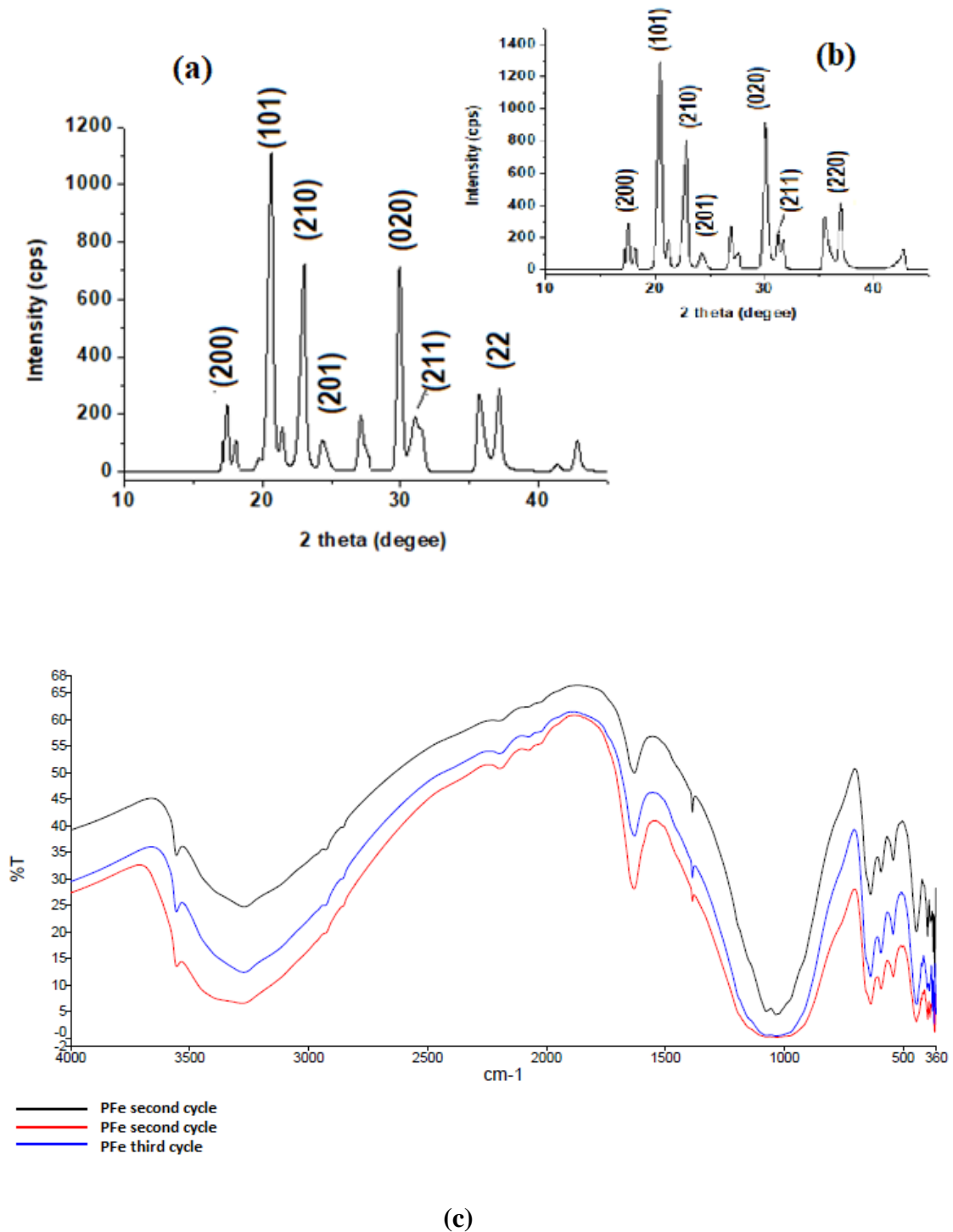


Figure II.10 : (a) : Chromatogramme DRX de $FePO_4$ recyclé ,(b) : Chromatogramme DRX de $FePO_4$ avant utilisation ,(c) : Superposition des spectres infrarouges du $FePO_4$ avant et après utilisation.

Bibliographies:

- [1] 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.
- [2] K. K.Sharma, B.S.M.Rao, H.Mohan, J.P.Mittal, J.Oakes, P.O'Neill, Free-Radical-Induced Oxidation and Reduction of 1-Arylazo-2-naphthol Dyes: A Radiation Chemical Study, *J Phys Chem* 106 (2002) 2915-2923.
- [3] A.K.GUPTA, A.A.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) 224-232.
- [4] O.Lesage, Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté, thèse de doctorat . Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2014).
- [5] M.Ismail, Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible .mémoire de doctorat, institut national polytechniques de lorraine (2011).
- [6] M. HADDOU, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, thèse de doctorat à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [7] S.Beke, S.Giorgio, et al, Structural and optical properties of pulsed laser deposited V₂O₅ thin films, *Thin Sol Films*, 516 (2008) 4659-4664.
- [8] P.Kumar, L.Malhotra, Electrochemical loading of hydrogen in palladium capped samarium thin film: structural, electrical, and optical properties, *Electrochim Acta*, 49 (2004) 3355-3360.
- [9] A.S.Hassanien, A.A.Akl, Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd₅₀S_{50-x}Sex thin films, *J Alloys Comp* 648 (2015) 280-290.
- [10] M.Mushtaq, I.Tan, et al, Influence of PZC (Point of Zero Charge) on the Static Adsorption of Anionic Surfactants on Malaysian Sandstone, *J DispSci Tech* 35 (2014) 343-349.
- [11] O.Thomas, N.Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués, *Analisis*. 14 (1986) 300–302.
- [12] D.Baykan, N.A.Oztas, Synthesis and characterization of iron orthophosphate by solution combustion method.*Mat Res Bul* 47 (2012) 4013–4016.

Chapitre II : Partie Expérimentale

- [13] M.Lu, F.Wang, K.Chen, et al, The crystallization and structure features of barium-iron phosphate glasses. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 148 (2015) 1-6.
- [14] C.M.Burba, R.Frech, Vibrational spectroscopic investigation of structurally-related LiFePO_4 , NaFePO_4 , and FePO_4 compounds. *SpeActa Part A* 65 (2006) 44–50.
- [15] Y.Yin, H.Zhang, P.Wu, B.Zhou, C.Cai, Iron phosphate nanostructures synthesized by microwave method and their applications in biosensing. *Nanotechnology* 21 (2010) 425504 - 425514.
- [16] S.Han, J.Wang, S.Li, D.Wu, X.Feng, Graphene aerogel supported $\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ microspheres as high-performance cathode for lithium ion batteries, *J Mater Chem A* 2 (2014) 6174–6179.
- [17] E.Al-Mutairi, K.Narasimharao, M.Mokhtar, Heteropolyacid generated on the surface of iron phosphate nanotubes: structure and catalytic activity studies. *RSC Adv* 5 (2015) 63917-63929.
- [18] A.Paoella, C. Faure, et al, Light-assisted delithiation of lithium iron phosphate nanocrystals towards photo-rechargeable lithium ion batteries. *Nature Communication* 8 (2017) 14643.
- [19] S.Yang, Y.Song, Y.P.Zavalij, M.S.Whittingham, Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates, *Electro Comm* 4 (2002) 239-244.
- [20] A.Yamada, Y.Takei, H.Koizumi, N.Sonoyama, R.Kanno, Phase Change in Li_xFePO_4 , *Electrochem Solid-State Lett*, 8 (2005) 409-413.
- [21] J.Hsu, J.Bai, C.W.Kim, et al (2018) The effects of crystallization and residual glass on the chemical durability of iron phosphate waste forms containing 40 wt% of a high MoO_3 Collins-CLT waste. *J Nucl Mater* 500 (2018) 373-380.

Chapitre III : Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

1. Introduction :

Ce dernier chapitre est consacré à la présentation et l'illustration des résultats obtenus au cours de ce travail. Nous avons d'abord opté pour une dégradation photocatalytique et sonocatalytique du méthyl violet 2B ensuite un couplage entre les deux procédés a été réalisé. Nous avons aussi testé l'efficacité du procédé électrochimique pour la dégradation du même colorant, les procédés choisis étant les suivants :

- ✚ Les procédés photocatalytiques : UV seul, UV/H₂O₂, UV/WO₃, UV/Fe₂O₃, UV/FePO₄.
- ✚ Les procédés sonocatalytiques : US seul, US/H₂O₂, US/WO₃, US/Fe₂O₃, US/FePO₄.
- ✚ Les procédés électrochimiques : une électrode en DDB.

Pour chaque procédé, une étude paramétrique a été réalisée ainsi qu'un dosage du peroxyde d'hydrogène pour compléter le travail.

Afin de vérifier la loi de BEER-LAMBERT, une courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance du méthyl violet 2B en fonction de sa concentration a été tracée (figure III.1).

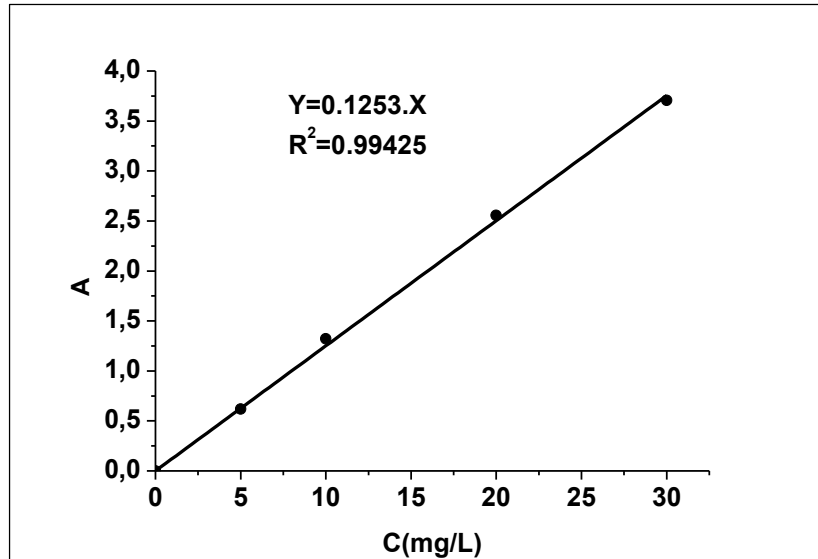


Figure III.1 : Courbe d'étalonnage du MV2B.

La courbe d'étalonnage est une droite qui passe par l'origine de pente a ($A = a \times C$), ce qui nous permet de dire que la loi de Beer-Lambert est bien respectée et ce qui permet aussi de relier la concentration du chromophore à son absorbance.

Chapitre III : Résultats et discussions

$$A_{t=0}, \quad A_0 = \epsilon \cdot l \cdot C_0 \quad (66)$$

$$\text{Au temps } t : A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (67)$$

En faisant le rapport (66)/(67) on obtient :

$$A/A_0 = C/C_0 \quad (68)$$

C/C_0 : représente la fraction du méthyl violet 2B restant en solution.

2. Dégradation photocatalytique du méthyl violet 2B :

Les procédés photocatalytiques sont connus pour être parmi les plus efficaces pour la dégradation des polluants organiques. Cette efficacité revient à l'effet des irradiations lumineuses qui assurent en présence de photocatalyseurs homogènes et/ou hétérogènes la production des radicaux hydroxyles. Le rendement est amélioré par couplage avec d'autres procédés.

2.1. Dégradation du MV2B par photolyse directe :

2.1.1. Effet du pH :

L'un des paramètres les plus importants influençant la dégradation des polluants organiques par les procédés d'oxydation avancée est le pH. Pour cela nous avons commencé par étudier l'effet de la variation de ce dernier sur la photodégradation du Méthyl violet 2B. Les résultats sont illustrés sur la figure III.2:

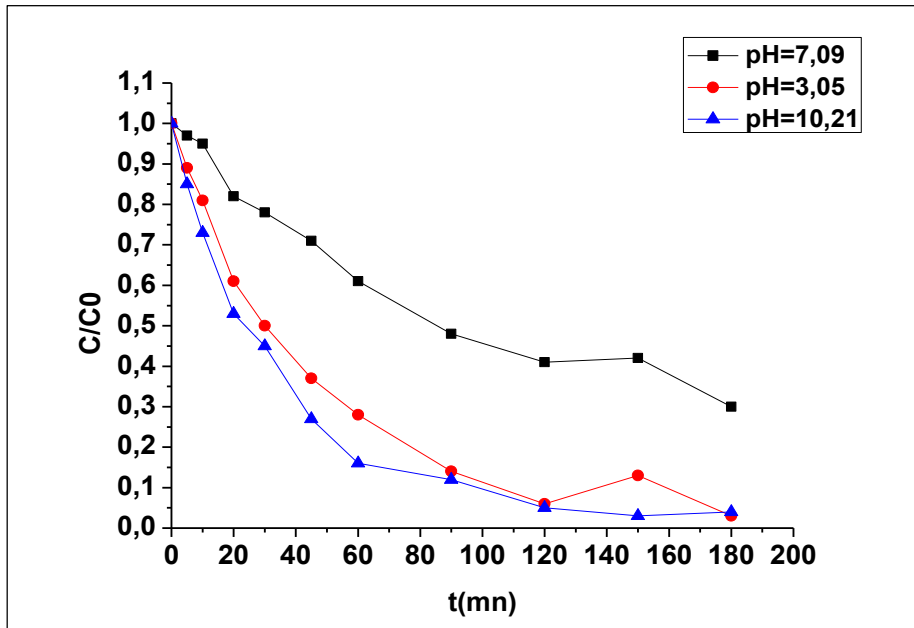


Figure III.2: Dégradation du Méthyl violet 2B par la photolyse à différents pH : $V=500\text{mL}$, $[MV2B] = 10\text{mg/L}$.

Les résultats montrent que le Méthyl violet 2B peut atteindre des rendements de 97% et 96% à un pH égal à 3.03 et 10.21, et diminue lorsque le pH du milieu est égal à 7.09 ce qui implique que la photolyse du Méthyl violet 2B à $\lambda=254\text{ nm}$ est moyennement favorable à pH du milieu. Ceci peut avoir deux explications:

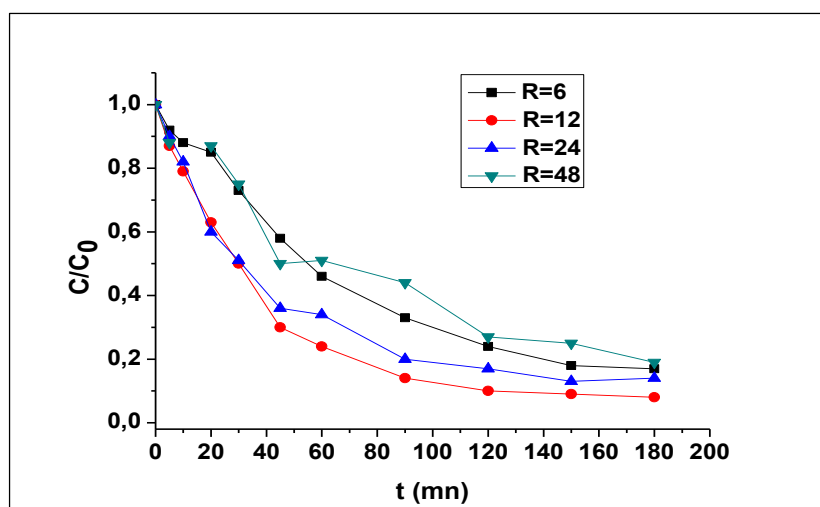
D'un côté, nous savons que la valeur du pK_a du MV2B est de 7.67 qui est proche du pH du milieu, et nous savons aussi qu'à pH acide nous n'avons que la forme acide à dégrader (AH), et qu'à pH basique nous n'avons que la forme basique à dégrader (A^-). Alors que $pH=pK_a$ nous avons les deux formes acide et basique (A^-/AH) à dégrader, ce qui rend la dégradation plus difficile donc plus lente.

D'un autre côté, l'équilibre Méthyl violet 2B et méthyl violet 2B carbinol, qui sont convertis l'un à l'autre en fonction du pH, la forme carbinol apparaît à un pH basique, suite à la délocalisation de la double liaison π avec le cycle. A.R. Fischer, Werner et K.U. Goss ont calculé approximativement les rendements quantiques pour le vert malachite, et le vert malachite carbinol, ils ont constaté que la photodégradation du vert malachite était beaucoup plus lente que la dégradation du vert malachite carbinol [1].

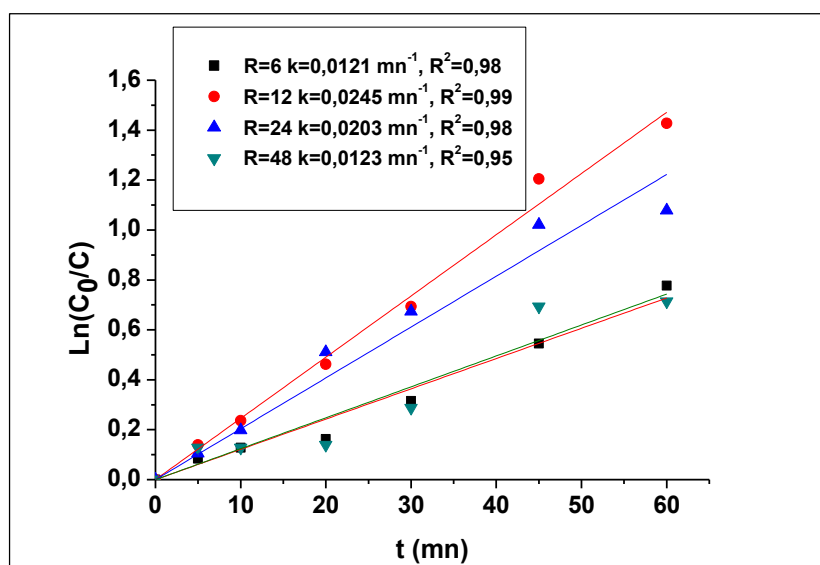
Chapitre III : Résultats et discussions

2.2. Dégradation de MV2B par photolyse assistée (UV/H₂O₂) :

De nombreux chercheurs ont évalué la décoloration de divers colorants en solution aqueuse par UV / H₂O₂ dont la concentration initiale H₂O₂ a joué un rôle très important pour la génération de radicaux hydroxyles et la décoloration des solutions à traiter [2]. La figure III.3(a) illustre les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène exprimé en rapport $R = \frac{[H_2O_2]}{[MV2B]}$ sur la dégradation du méthyl violet 2B par photolyse assistée.



(a)



(b)

Figure III.3: (a) Dégradation du Méthyl violet 2B par la photolyse assistée à différents rapports; (b) cinétique de dégradation, $V=500\text{mL}$, $[MV2B]=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=6.75$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Ces résultats montrent que la meilleure dégradation est obtenue à $R=12$ équivalant à 3.10^{-4} mol/L. Au-delà de cette concentration, on note une diminution dans le rendement de dégradation cela peut être expliqué comme suit :

La dégradation du polluant est due à la réaction de radicaux hydroxyles générés par le peroxyde d'hydrogène en solution lors d'une irradiation par rayonnement UV (réaction 33) [3].



Cependant, les radicaux $\cdot\text{OH}$ générés à une concentration élevée, peuvent non seulement se recombinaison en H_2O_2 (réaction (22)), mais aussi produire les radicaux hydroperoxydes ($\text{HO}_2\cdot$) suivant la réaction (18) et provoquent une série d'autres réactions (réactions 69-70,21). Ces espèces étant moins réactives que les radicaux hydroxyles conduisant à une inhibition de la dégradation [4-5].



La figure III.3 (b) montre l'étude cinétique de la dégradation du MV2B par photolyse assistée, l'étude a été réalisée selon l'équation du pseudo-premier ordre (équation (71)):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t \quad (71)$$

où C_0 et C_t sont les concentrations molaires du colorant au temps $t=0$ et à un temps t de réaction t , k est la constante de vitesse apparente (min^{-1}).

Comme on peut le constater sur la figure III.3 (b), la dégradation du MV2B suit bien une loi de cinétique du pseudo premier ordre, et la dégradation la plus rapide est observée pour un rapport en H_2O_2 $R=12$ avec une constante de vitesse $k=0.024\text{mn}^{-1}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

2.2.1. Effet du pH :

L'influence de ce paramètre sur l'efficacité de ce procédé a été étudiée pour trois valeurs, de pH : pH= 3, pH du milieu =6.85, et pH= 9.2. Les résultats présentés sur la figure III.4 montrent que la meilleure dégradation est obtenue en pH du milieu et diminue en milieu acide et alcalin.

La raison la plus probable est la décomposition rapide des radicaux hydroxyles et peroxyde d'hydrogène à pH élevé en raison de son instabilité à cette valeur de pH [6,7]. De plus, la désactivation de $\cdot\text{OH}$ est plus importante lorsque le pH de la solution est élevé. La réaction de $\cdot\text{OH}$ avec HO_2^- est environ 100 fois plus rapide que sa réaction avec H_2O_2 [8].

Cependant la diminution de dégradation en milieu acide peut être expliquée par la consommation des radicaux hydroxyles par les ions SO_4^{2-} (équation 72) utilisés pour ajuster le pH de la solution [9].



Les anions radicalaires inorganiques montrent une plus faible réactivité que $\cdot\text{OH}$, de sorte qu'ils ne participent pas à la dégradation des colorants. Il y a aussi une compétition entre le colorant et les anions par rapport à la réactivité avec $\cdot\text{OH}$ [10].

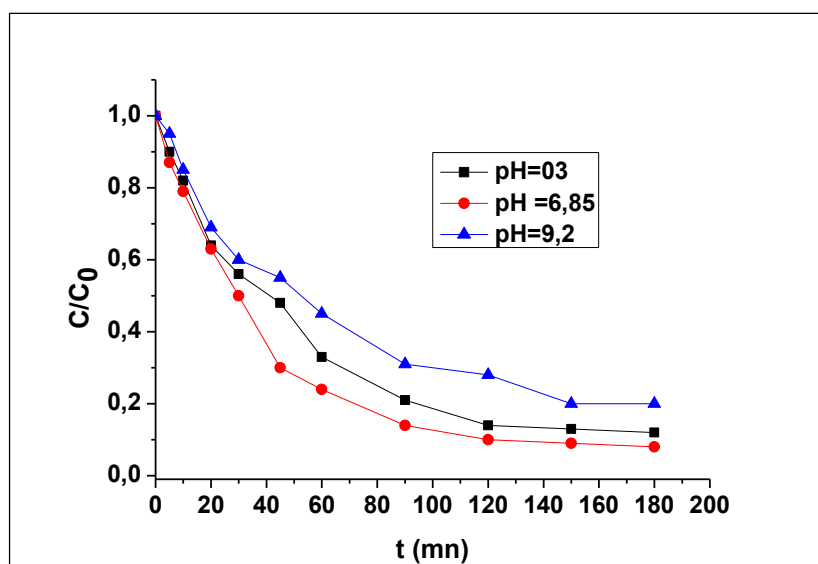


Figure III.4: Dégradation du Méthyl violet 2B par la photolyse assistée à différents pH:

$V=500\text{mL}$, $[\text{MV 2B}]=10\text{mg/L}$, $R=12$.

Chapitre III : Résultats et discussions

2.3. Dégradation du méthyl violet 2B par photocatalyse hétérogène :

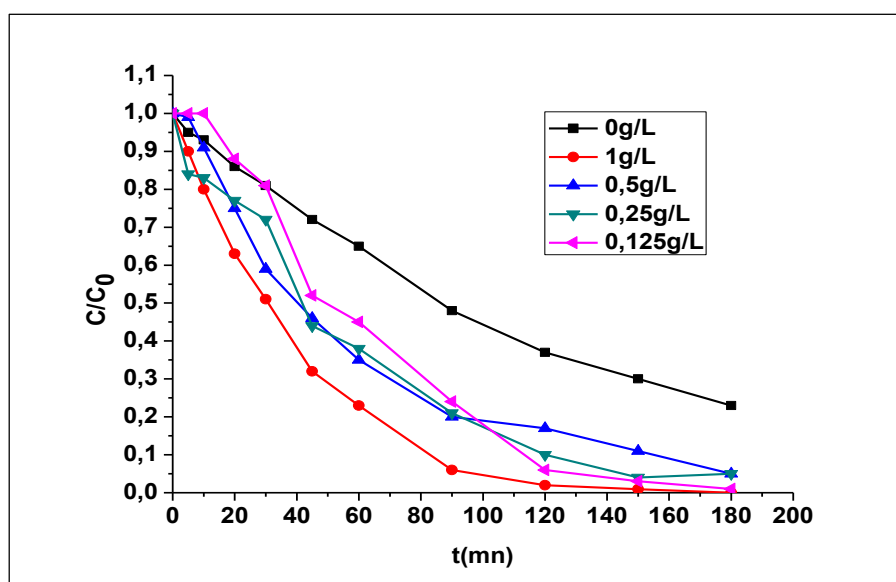
2.3.1. Dégradation par l'oxyde de tungstène (WO_3) :

L'oxyde de tungstène (WO_3) est un semi-conducteur très réactif capable sous irradiation UV et visible de dégrader efficacement divers composés organiques [11,12]. WO_3 est un semi-conducteur de type n avec une énergie de gap de 2,7 eV [13].

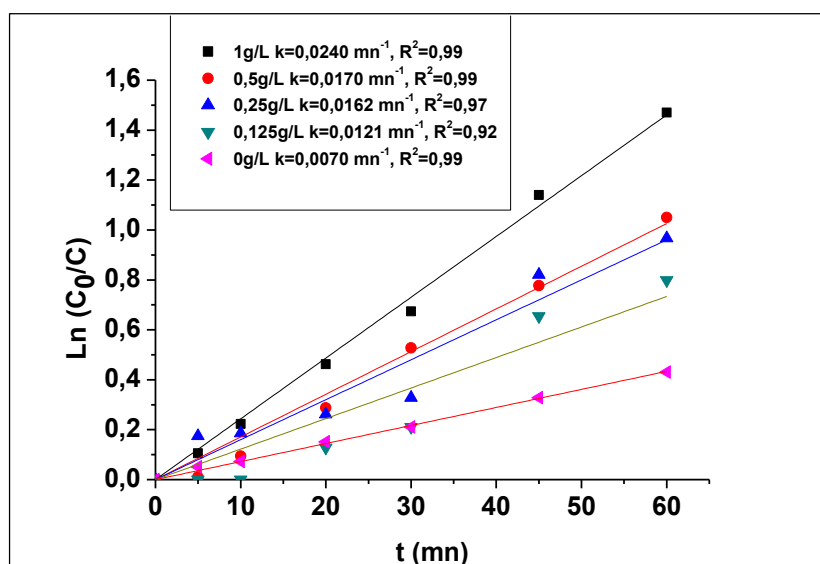
a. Effet de la masse du WO_3 :

Afin d'évaluer son efficacité pour la dégradation du méthyl violet 2B, nous l'avons utilisé en variant sa concentration de 0 à 1g/L. Les résultats illustrés sur la figure III. 5 (a) montrent que le rendement de dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur atteignant 100% de dégradation à 1g/L après 180 minutes d'irradiation, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la surface du photocatalyseur au contact de la lumière UV, et augmente par la suite la quantité des radicaux hydroxyles formés lors de l'irradiation [14].

Une étude cinétique a été réalisée sous les mêmes conditions opératoires. Les résultats de la figure III.5 (b) montrent une dégradation suivant une loi cinétique du pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse $k=0.024\text{mn}^{-1}$ pour la concentration du catalyseur donnant la meilleure dégradation ($[\text{WO}_3]=1\text{g/L}$).



(a)



(b)

Figure III.5: (a) Effet de la masse de WO_3 sur la dégradation photocatalytique du MV2B, (b) étude cinétique : $V=500mL$, $[MV2B]=10mg/L$, $pH=6,75$.

b. Effet du pH :

Le pH est l'un des paramètres jouant un rôle crucial sur l'efficacité de la dégradation par photocatalyse, pour cela nous avons étudié son influence sur le rendement final en variant le pH entre $pH=03$, le pH du milieu et $pH=10$. Les résultats sont présentés sur la figure III.6.

Comme on peut l'observer, la meilleure dégradation est obtenue à pH du milieu et diminue en milieu acide et alcalin. Cela peut être expliqué comme suit :

Le pH_{PZC} du WO_3 est égal à 5 [15] et le pK_a du colorant est égal 7.67, ayant tous deux la même charge à $pH=03$ et $pH=10$. Un phénomène de répulsion se crée entre le semi-conducteur et le colorant se traduisant par une diminution du rendement de dégradation. En outre, la diminution du rendement en milieu acide peut être aussi expliquée par l'agglomération des particules de catalyseur à pH acide [16].

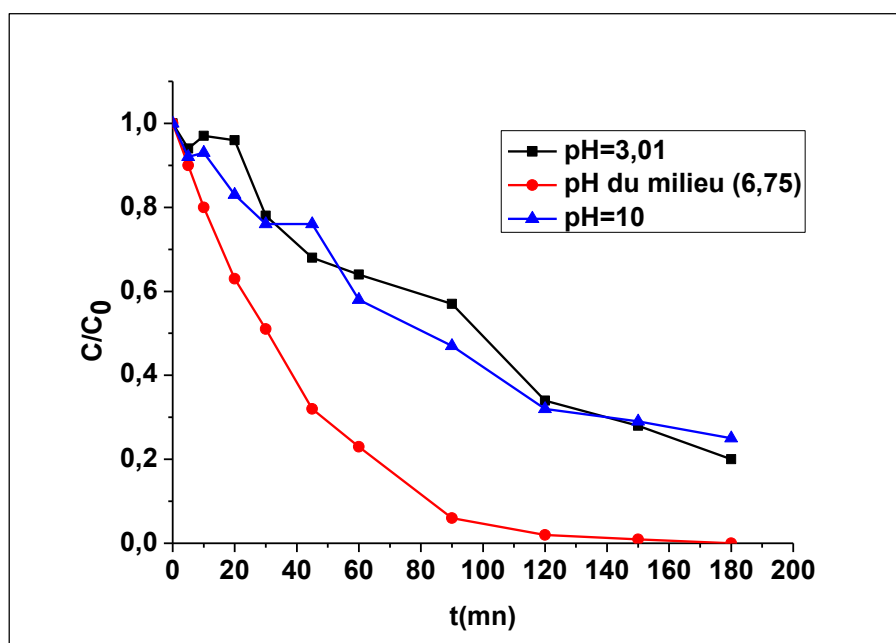


Figure III.6 : Effet du pH sur dégradation photocatalytique du MV2B par WO_3 , $V=500\text{mL}$, $[MV2B]=10\text{mg/L}$, $[WO_3]=1\text{g/L}$.

c. Dosage du peroxyde d'hydrogène :

La formation de H_2O_2 dans la solution a également été étudiée. Le suivi du taux du peroxyde d'hydrogène formé lors de la dégradation peut nous aider à confirmer les résultats précédents, car ce dernier se forme lors de la recombinaison entre les radicaux hydroxyles formés par l'action des rayons UV sur le semi-conducteur suivant la réaction (22) :



Nous avons établi le suivi pour la concentration en WO_3 allant de $0,125\text{g/L}$ à 1g/L . Comme on peut le constater sur la figure III.7, la concentration de H_2O_2 formée augmente avec l'augmentation de la masse du WO_3 , c'est un résultat sont cohérents avec les résultats obtenus précédemment.

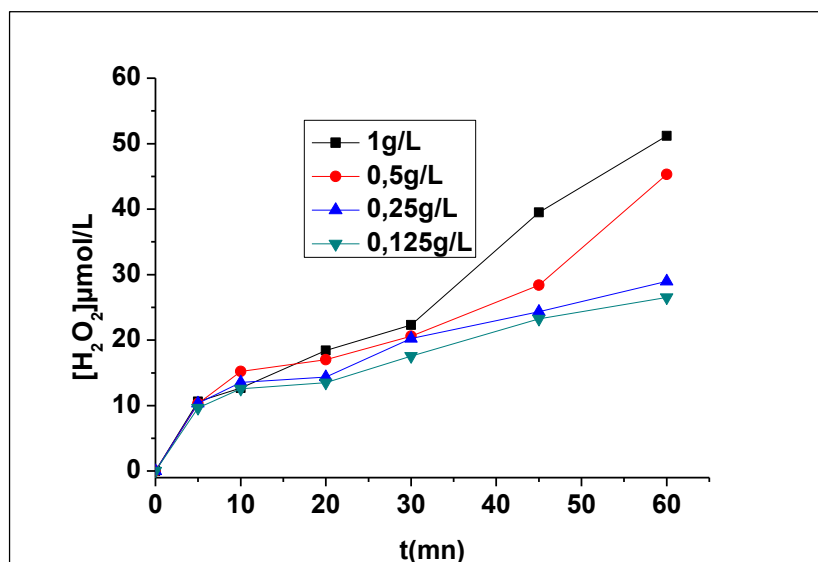


Figure III.7: Dosage de H₂O₂ formé lors de la dégradation photocatalytique du MV2B par WO₃, V=500mL, pH=6.76, [MV2B]=10mg/L.

d. Effet de la concentration du colorant :

Le taux de dégradation par photocatalyse dépend également de la concentration de méthyl violet 2B. Pour cela, différentes concentrations initiales de ce dernier ont été utilisées allant de 5,0mg/L à 30,0 mg/L. Comme le montre la Figure III.8, le meilleur rendement de dégradation a été obtenu avec 5,0 mg / l, après l'efficacité de la dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration méthyl violet 2B jusqu'à atteindre la concentration de 10 mg/L. Au-delà de cette concentration l'augmentation de la quantité du colorant provoque une saturation du milieu et par la suite une diminution des sites actifs ce qui a pour conséquence une réduction de l'efficacité du traitement. De plus, à une concentration élevée en matière organique, les molécules du colorant ont de petites chances de rencontrer les radicaux [•]OH produits, ce qui réduit également le taux de dégradation.

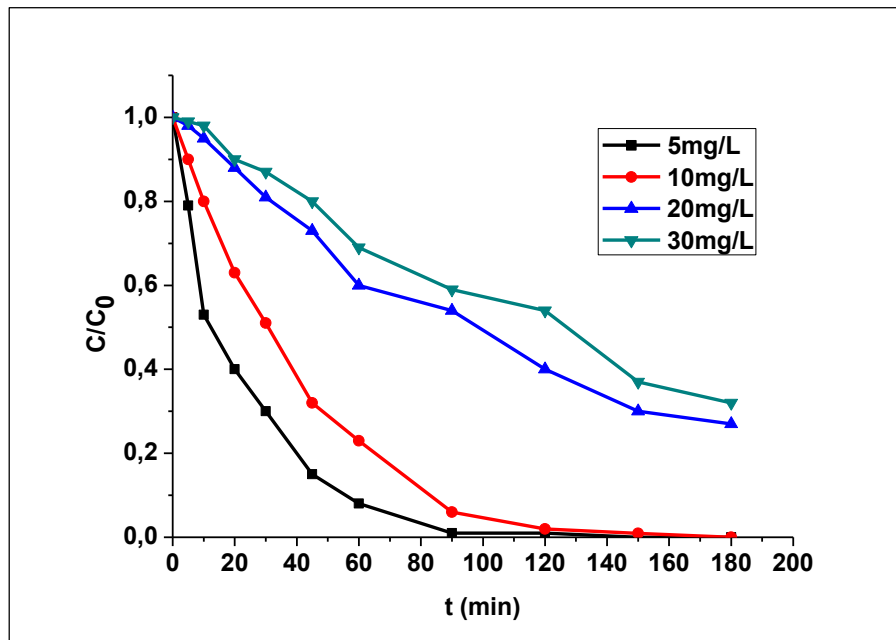


Figure III.8 : Effet de la concentration du colorant sur de la dégradation photocatalytique du MV2B par WO_3 , $V=500mL$, $pH=6.76$, $[WO_3] = 1g/L$.

2.3.2. Dégradation par l'hématite (Fe_2O_3) :

L'hématite (Fe_2O_3) est aussi l'un des photocatalyseurs efficaces en raison de sa non-toxicité, de sa stabilité et de sa résistance [17-18]

a. Effet du pH :

La stabilité de l'hématite est fortement dépendante du pH, l'influence de ce paramètre a fait l'objet d'étude de plusieurs travaux [19-20]. Pour cette raison nous avons commencé dans cette partie du travail par étudier l'effet du pH sur la dégradation du méthyl violet 2B. Les résultats sont illustrés sur la figure III.9 ; on peut clairement constater que la dégradation est moindre en pH alcalin et le pH du milieu et elle est meilleure à pH acide avec 98% de dégradation en 180 minutes de traitement. Cela est dû à la grande solubilité de l'oxyde de fer en ce milieu acide [21] et à la formation des ions Fe^{2+} par réduction des ions Fe^{3+} sous l'action du peroxyde d'hydrogène formé qui mène à la production des radicaux hydroxyles responsables de l'amélioration du taux de dégradation [22].

En parallèle, la taille des particules est stable à pH 2 à 4, mais elle augmente pour atteindre un maximum autour du pH_{PZC} ($pH=8$) ce qui provoque la formation des agrégations, et ces dernières ne se désagrègent pas en augmentant le pH d'avantage ($pH=10$) [23]. Cela peut affecter le semi-conducteur en diminuant le nombre de sites actifs, et diminue par conséquent le rendement de la dégradation.

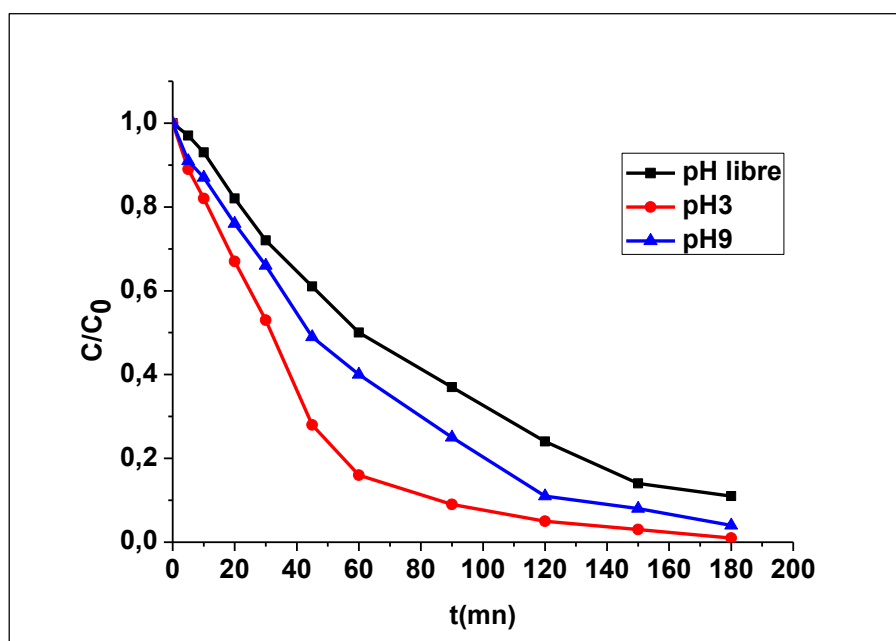


Figure III.9 : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du MV2B par Fe_2O_3 ,
 $V=500mL$, $[MV2B] = 10mg/L$, $[Fe_2O_3]=0.0625g/L$.

b. Effet de la masse du Fe_2O_3 :

L'efficacité de la photodégradation de nombreux polluants est fonction de la quantité de photocatalyseur utilisée. L'effet de ce paramètre sur l'élimination du MV2B a été étudié dans l'intervalle de concentrations compris entre 0,0625 et 1 g/L en maintenant les autres paramètres constants.

Les résultats présentés sur la figure III.10 montrent que la concentration optimale pour la dégradation est 0.125 g/L avec un rendement de 100% en 180 minutes, au-delà de cette quantité le rendement décroît. Cela peut s'expliquer par l'agglomération des particules de Fe_2O_3 à forte concentration, en diminuant les sites actifs de surface accessibles [23]. Donc, le nombre total de photons pouvant atteindre les particules de catalyseur et la production des radicaux $\cdot OH$ ont diminué avec l'augmentation de la quantité du catalyseur.

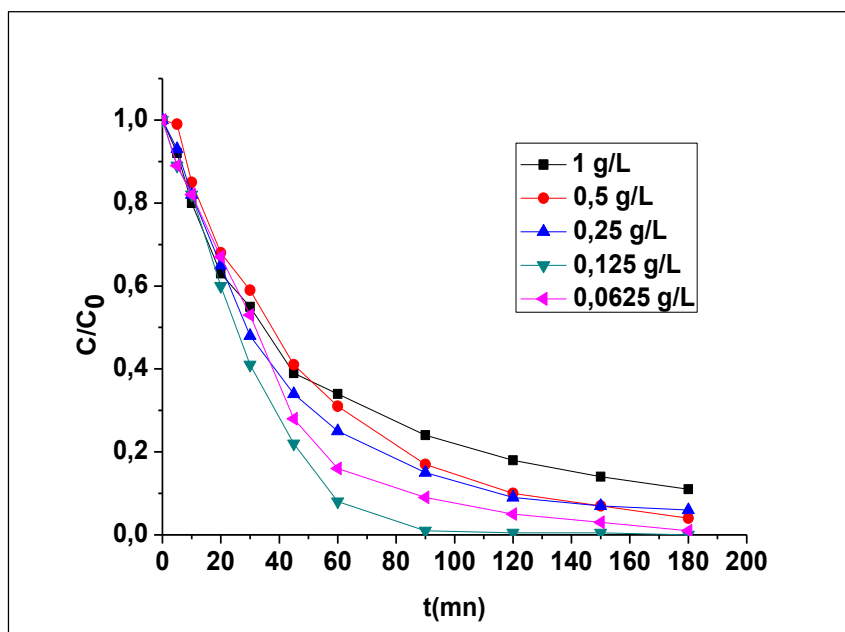


Figure III.10 : Effet de la masse du Fe_2O_3 sur la dégradation du MV2B, $V=500mL$, $[MV2B] = 10mg/L$, $pH=03$.

c. Dosage du peroxyde d'hydrogène :

Pour confirmer le résultat trouvé précédemment, nous avons établi pour ce procédé aussi un dosage du peroxyde d'hydrogène formé lors de la dégradation pour les différentes concentrations de Fe_2O_3 ; les résultats sont illustrés sur la figure III.11.

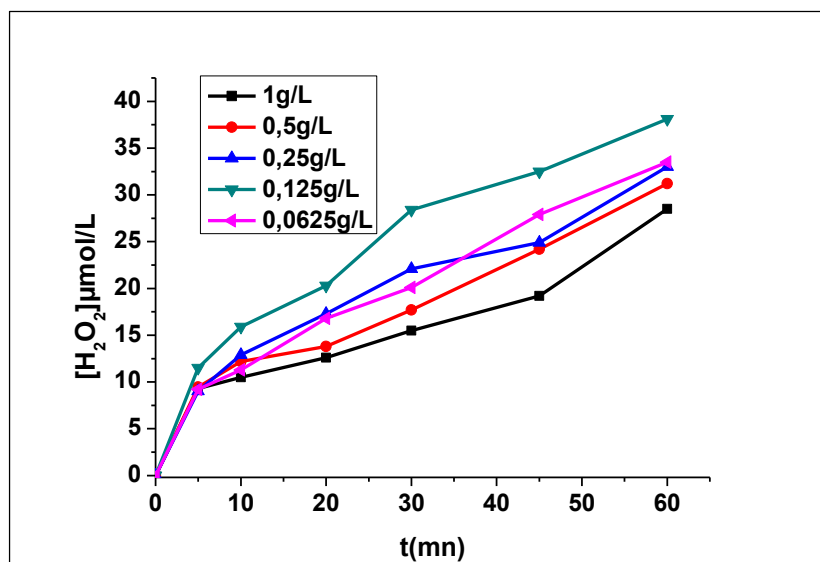


Figure III.11 : Dosage de H_2O_2 formé lors de la dégradation photocatalytique du MV2B par Fe_2O_3 , $V=500mL$, $pH=3$, $[MV2B]=10mg/L$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les résultats sont tout à fait cohérents, la concentration de H_2O_2 augmente pour 0.125g/L d'hématite et diminue avec l'augmentation de la masse du catalyseur.

d. Effet de la concentration du colorant :

L'effet de la teneur en colorant a également été étudié pour ce procédé ; les résultats présentés sur la figure III.12 montrent que l'augmentation de la quantité du colorant inhibe la dégradation due à la saturation des sites actifs du photocatalyseur.

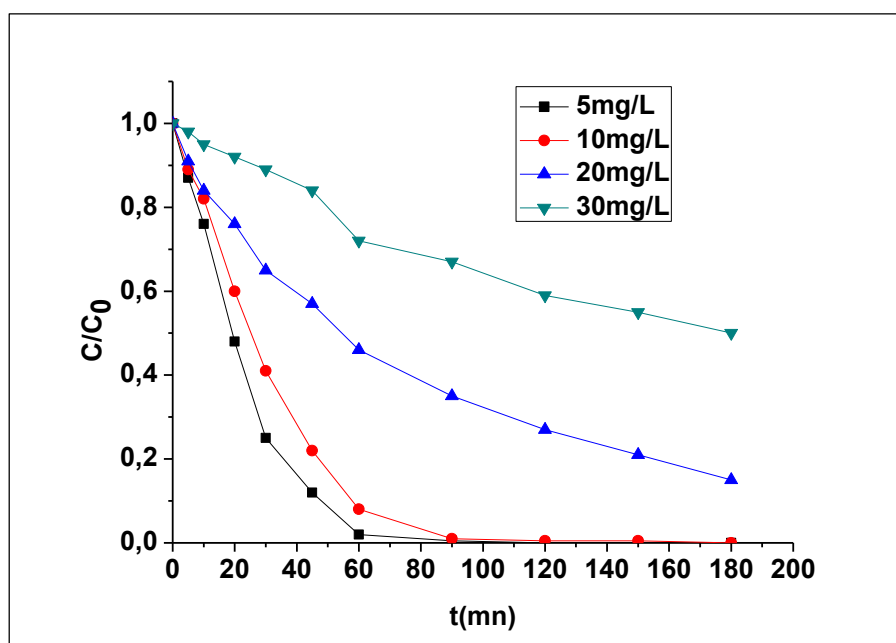


Figure III.12 : Effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique en utilisant le Fe_2O_3 , $V=500mL$, $pH=3$, $[Fe_2O_3]=0.125g/L$.

2.3.3. Dégradation par le phosphate de fer ($FePO_4$) :

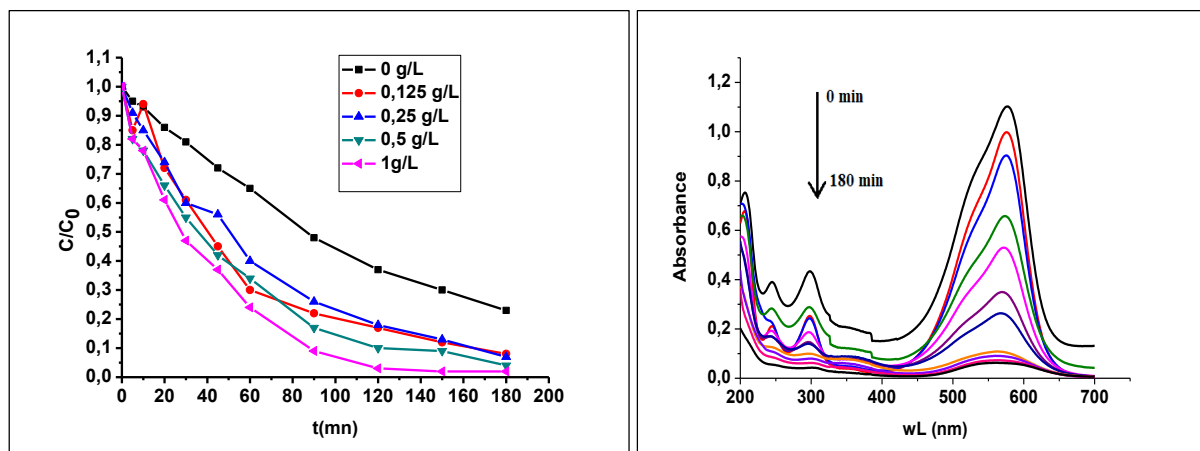
a. Effet de la masse du photocatalyseur :

La figure III.13 présente les spectres UV-Vis de MV2B traité par le $FePO_4$ à différents temps d'irradiation et l'effet de ce photocatalyseur sur la dégradation de MV2B. Le spectre de la solution avant irradiation présentait des pics saillants à 580, 299 et 247 nm correspondant au chromophore conjugué du triphénylméthane, du type diphénylméthyle et du benzène, respectivement [24-25]. Il a été observé que les pics d'absorption diminuaient très rapidement et disparaissaient presque complètement au bout de 90 minutes de temps d'irradiation, indiquant la disparition du chromophore responsable de la couleur caractéristique de MV2B.

Chapitre III : Résultats et discussions

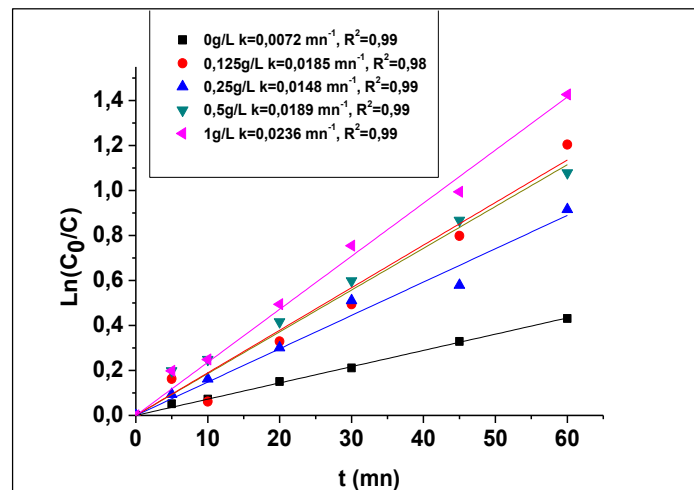
D'autre part, la figure III.13 (b) montre l'effet des concentrations du photocatalyseur sur l'élimination du MV2B. La meilleure dégradation a été obtenue pour une concentration en photocatalyseur égale à 1g/L avec 98% de dégradation après 120 minutes de traitement, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la surface spécifique du photocatalyseur au contact avec les rayonnements UV, ce qui augmente la quantité de radical hydroxyle formé.

Une cinétique de dégradation suivant une loi du pseudo-premier ordre a été observée (figure III.13.(c)) avec une dégradation plus rapide pour une concentration en FePO_4 égale à 1g/L dont la constante de vitesse $k=0.022\text{mn}^{-1}$.



(a)

(b)



(c)

Figure III.13 (a) Effet de masse de FePO_4 sur la dégradation du MV2B, (b) courbe de dégradation en fonction du temps pour 1g/L de catalyseur, (c) cinétique de dégradation,

$V=500\text{mL}$, $[\text{MV2B}] = 10\text{mg/L}$, $\text{pH}=6.75$.

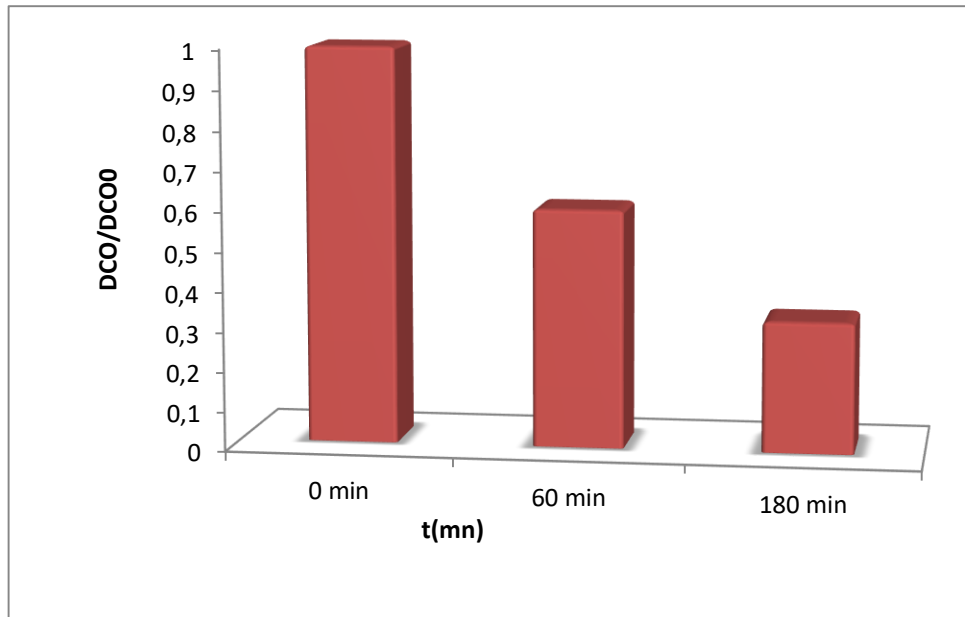


Figure III.14 : Suivre de la DCO lors de la dégradation photocatalytique en présence de $FePO_4$, $[FePO_4]=1g/L$, $V=500mL$, $pH=6.75$, $[MV2B]=10mg/L$.

Afin de vérifier la performance du photocatalyseur pour la dégradation du MV2B, le taux d'abattement de la DCO a été étudié. Les résultats sont présentés sur la figure III.14 où on observe une augmentation du taux d'abattement de la DCO à 77% après 180 minutes de temps d'irradiation. Ce pourcentage indique une dégradation des polluants et des produits intermédiaires formés au cours du traitement.

b. Dosage du peroxyde d'hydrogène :

Le taux du peroxyde d'hydrogène a été dosé pour ce procédé également. Les résultats sont présentés sur la figure III.15. La concentration la plus élevée a été enregistré pour 1g/L de $FePO_4$ et décroît en diminuant la masse de ce dernier, ce qui confirme les résultats trouvés précédemment.

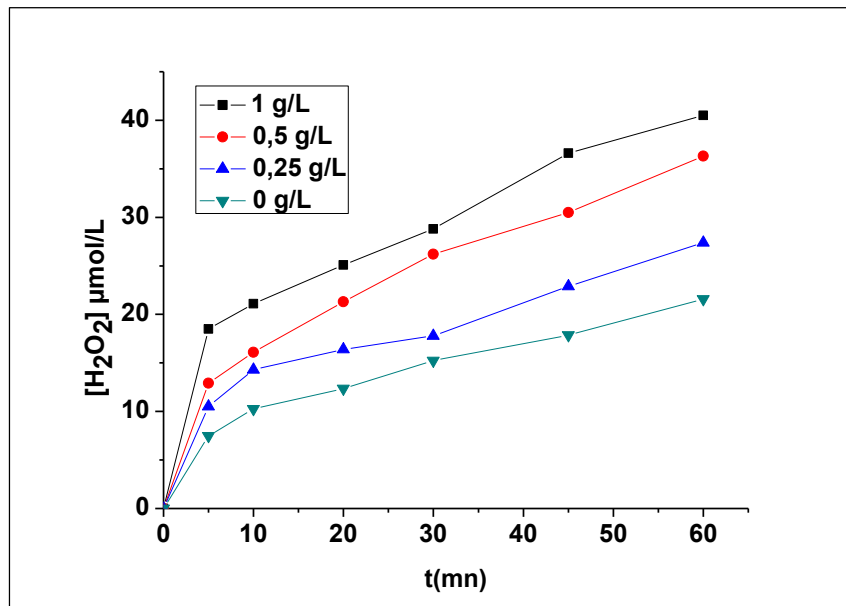


Figure III.15 : Dosage de H₂O₂ formé lors de la dégradation photocatalytique en présence de FePO₄ V=500mL, pH=6.75, [MV2B]=10mg/L.

c. Effet du pH :

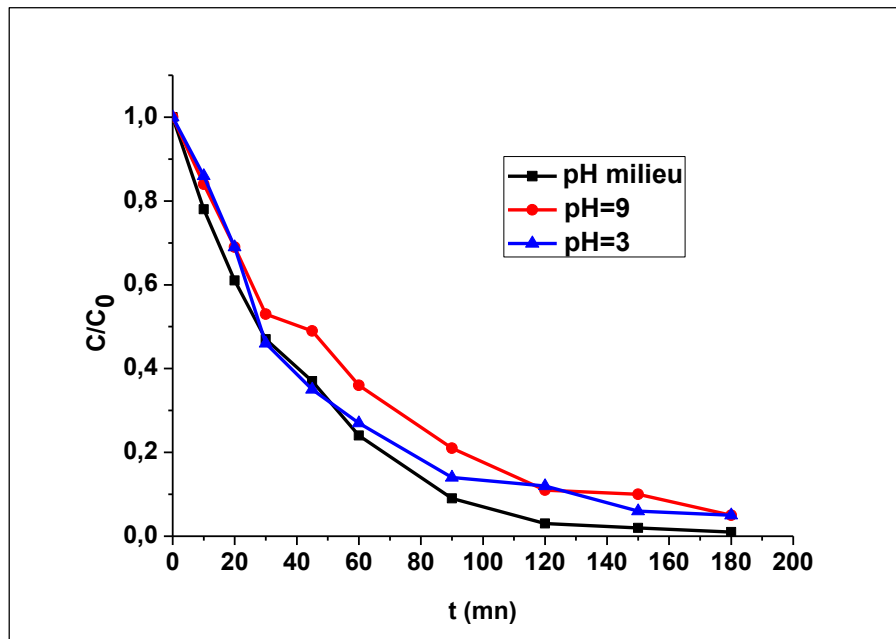
L'impact du pH sur la dégradation photocatalytique du MV2B par le matériau synthétisé, a été réalisé à différentes valeurs de pH (pH acide, alcalin et naturel) et les résultats sont rassemblés sur la figure III.16. On peut en déduire que le pH acide et alcalin ont un effet négatif sur la dégradation de MV2B. Le taux de dégradation le plus élevé a été obtenu à pH naturel (pH = 6,75) atteignant 99% de dégradation après 180 minutes.

La diminution du taux de dégradation à pH acide, peut être due au fait qu'à cette valeur de pH il y a une forte production de radicaux hydroxyles, qui se recombinaient pour former du H₂O₂ et ne réagissent pas avec MV2B (la réaction de recombinaison des •OH étant plus rapide que la réaction entre •OH et le MV2B) [26]. Le peroxyde d'hydrogène peut également réagir avec le radical •OH, produisant un effet inhibiteur sur la décoloration [27], et comme le montrent les résultats, il y a également une diminution du rendement à pH 9. On peut suggérer qu'à des concentrations élevées de HO•, HO₂• peuvent se former. La réactivité de ces radicaux avec le polluant organique est inférieure à celle des radicaux •OH [27].

D'autre part, la dégradation photocatalytique dépend en grande partie de la charge superficielle du catalyseur (pH_{PZC}=7.2) et de la constante de dissociation (pK_a=7.67), donc le catalyseur et le colorant sont chargés positivement à pH acide, alors qu'ils sont chargés négativement lorsque le pH est alcalin. Par conséquent, cela entraîne une répulsion

Chapitre III : Résultats et discussions

électrostatique entre le colorant et la surface du catalyseur, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption sur la surface de FePO_4 .



*Figure III.16 : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du MV2B par FePO_4 ,
 $V=500\text{mL}$, $[\text{MV2B}] = 10\text{mg/L}$, $[\text{FePO}_4] = 1\text{g/L}$.*

d. Effet de la concentration du colorant :

La figure III.17 indique que l'efficacité de la dégradation du méthyl violet 2B par le procédé photocatalytique à base de FePO_4 est affectée par la concentration initiale de ce polluant. L'augmentation de la quantité du colorant traité peut créer une saturation des sites actifs en les occupant, et par conséquent une diminution de l'efficacité de ce mode de traitement [28].

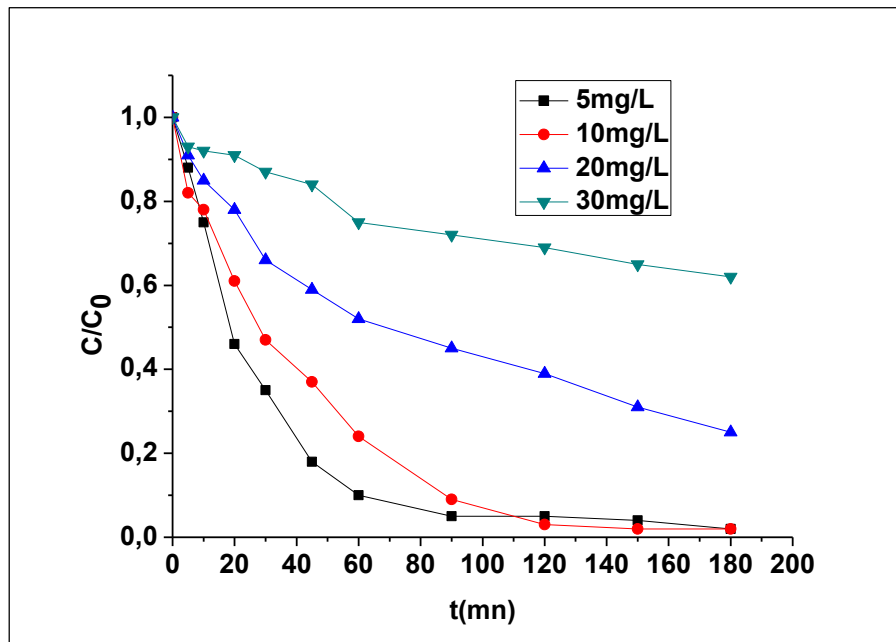


Figure III.17 : Effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique du MV2B par $FePO_4$, $V=500mL$, $pH=3$, $[FePO_4]=1g/L$.

e. Etude de l'aspect recyclable de $FePO_4$:

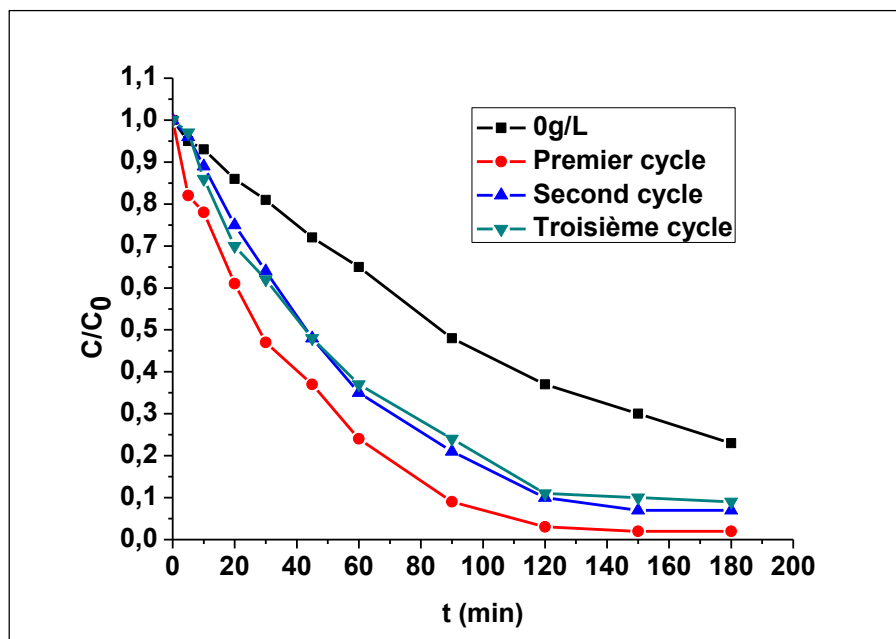


Figure III.18 : Etude de la recyclabilité de $FePO_4$ sur 3 cycle sous les conditions optimales $V=500mL$, $[MV2B]=10mg/L$, $pH=6.75$, $[FePO_4]=1g/L$.

Des tests sur l'activité photocatalytique de $FePO_4$ après recyclage ont été réalisés sous les mêmes conditions opératoires pour évaluer la stabilité du catalyseur. Les résultats sont

Chapitre III : Résultats et discussions

présentés sur la figure III.18. La dégradation du MV2B a légèrement diminué après le troisième cycle. Afin de déterminer pourquoi l'activité photocatalytique a diminué, nous avons procédé à la caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons bruts et échantillons de FePO_4 utilisés (spectre présenté au chapitre 2). Les deux spectres sont identiques ce qui signifie que la structure cristalline n'a pas été modifiée après la troisième utilisation du catalyseur, cela signifie que la désactivation partielle de ce photocatalyseur n'était pas due au changement de structure cristalline. Cependant la légère diminution du rendement de la dégradation de MV2B pourrait être due à l'occupation partielle des sites actifs et à la perte partielle de la masse du photocatalyseur au cours des processus de récupération.

2.4. Comparaison entre les différents procédés photocatalytiques :

L'histogramme présenté sur la figure III.19 montre une comparaison entre les constantes de vitesse des différents procédés photocatalytiques étudiés lors de ce travail. On peut constater de ce dernier que les constantes de vitesse varient entre 0,0236 et 0,0367 mn^{-1} , cependant on ne remarque aucune différence significative entre les procédés UV/ H_2O_2 , UV/ WO_3 , et FePO_4 , le procédé qui a montré la dégradation la plus rapide et le UV/ Fe_2O_3 .

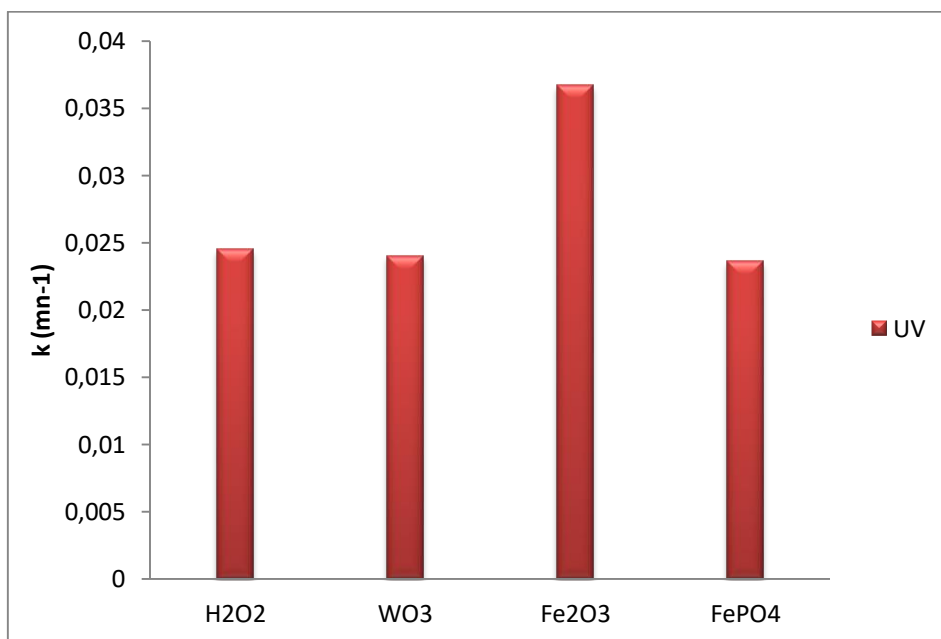


Figure III.19 : Constantes de vitesse durant la dégradation de MV2B par les procédés photocatalytiques

3. Dégradation du MV2B par les procédés sonolytiques :

Il est à noter que les effets chimiques des ultrasons découlent de la cavitation acoustique: formation, croissance et implosion des bulles de cavitation. Au cours de la phase de compression adiabatique de bulles oscillantes ou en train de s'effondrer, des températures élevées de plusieurs milliers de kelvins et les pressions de plusieurs centaines de bars sont atteintes en un laps de temps très réduit [29-32]

3.1. Dégradation du MV2B par US seul :

3.1.1. Effet du pH :

Pour élucider l'influence du pH, la dégradation du colorant a été étudiée à 3 valeurs du pH. Les résultats illustrés sur la Figure III.20 montrent clairement que la dégradation est meilleure à pH acide et diminue en élevant le pH du milieu. Ceci est dû à la charge que porte le colorant à chaque milieu. En milieu acide, les molécules du colorant sont chargées positivement ($pK_a=7.67$). Ces molécules s'accumuleront à l'interface liquide-bulle chargée négativement là où la concentration des radicaux hydroxyles réactifs et la température sont élevées par conséquent, la dégradation sera plus rapide. La petite augmentation en taux de dégradation à un pH=10 peut être attribuée à la nature électrophile du radical hydroxyle [33].

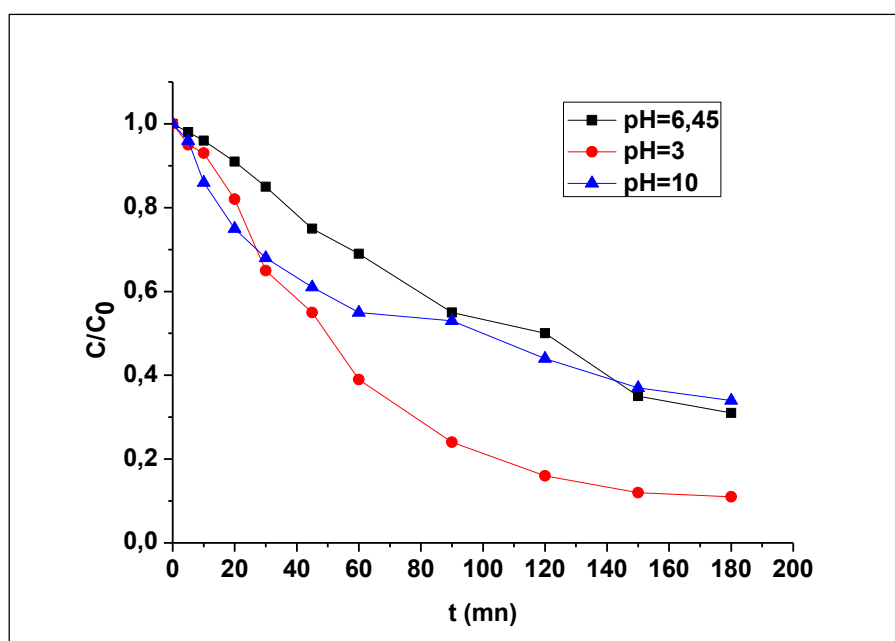


Figure III.20 Effet du pH sur la dégradation du MV2B par le procédé US seul, $V=500\text{mL}$, $\nu=500\text{kHz}$, $[\text{MV2B}]=10\text{mg/L}$, $P=80\text{W}$.

3.1.2. Effet de la puissance :

L'effet de l'intensité ultrasonore sur la dégradation du MV2B en fonction du temps est indiqué sur la Figure III.21. Le taux de dégradation augmente proportionnellement de 58 à 89% en augmentant la puissance de 20 à 100 W, la raison de cette observation est due au fait que les niveaux élevés de puissance absorbée entraînent la formation et l'implosion rapide des bulles de cavitation [34], d'autre part, plus la puissance ultrasonore augmente plus le nombre et la violence de l'effondrement des bulles augmente [35].

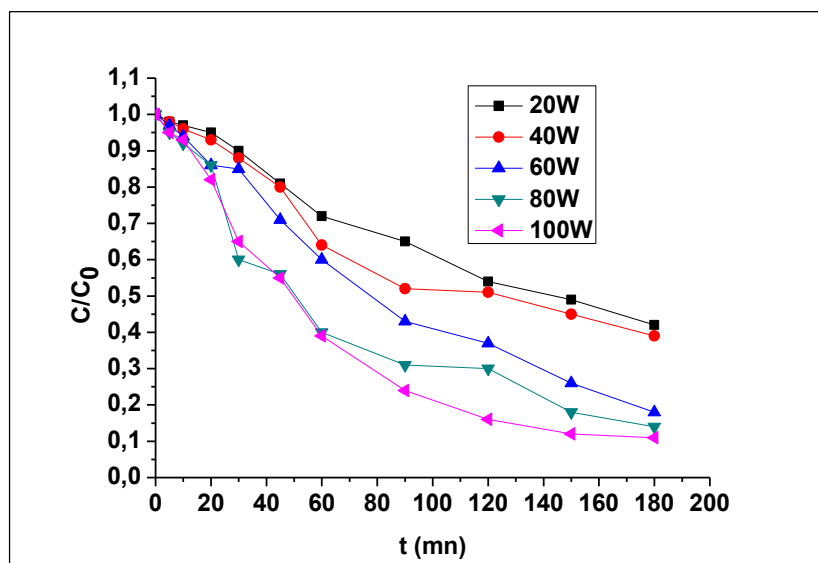


Figure III.21 : Effet de la puissance sur la dégradation du MV2B par le procédé US seul, $V=500\text{mL}$, $\nu=500\text{kHz}$, $[\text{MV2B}] = 10\text{mg/L}$, $\text{pH}=03$.

3.1.3. Dégradation par sonophotolyse (UV/US) :

La sonophotolyse est un procédé d'oxydation avancée couplant la sonolyse et photolyse. Pour mettre en œuvre ce procédé, des ultrasons de hautes fréquences (US) (500 kHz) ont été couplés aux radiations l'UV ($\lambda=254\text{ nm}$)

La dégradation du MV2B par ce procédé a été étudiée, les résultats sont présentés sur la figure III.22. On peut clairement constater que la dégradation par UV est meilleure que par US seul. Le taux de radicaux hydroxyles produit par sonolyse n'est pas assez important. Cependant, le couplage entre les deux procédés montre une nette amélioration allant de 69 et 75% pour US et UV respectivement à 90% pour le procédé US/UV. Ceci est expliqué par la grande production des radicaux hydroxyles pendant le traitement.

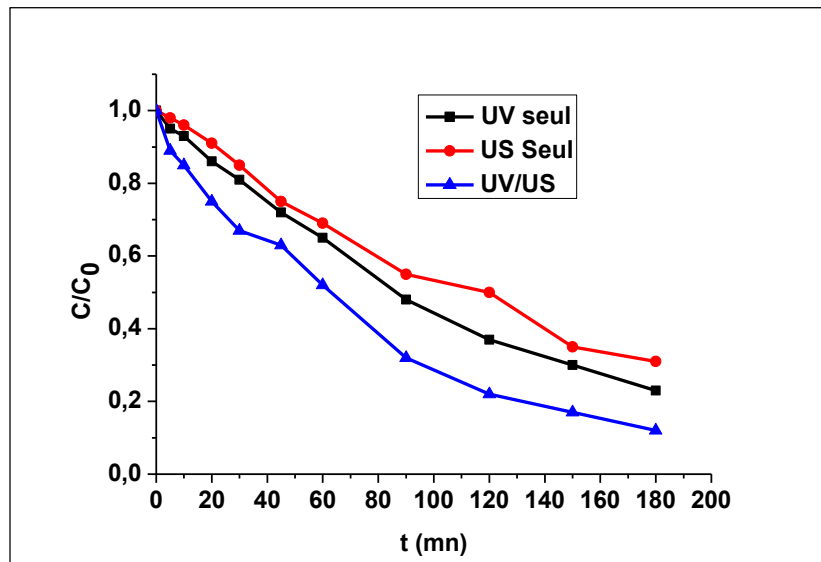


Figure III.22 : Dégradation du MV2B par sonophotolyse $V=500\text{mL}$, $\nu=500\text{kHz}$,
 $[\text{MV2B}]=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=06.75$, $P=80\text{W}$.

3.2. Dégradation par le procédé US/H₂O₂ :

H₂O₂ joue un rôle important dans le processus d'oxydation des polluants organiques par ultrasons où il sert de source de radicaux hydroxyles. Cette technique comprend l'introduction d'une quantité de H₂O₂ avec le polluant dans le réacteur. Au cours de ce processus, les ondes US servent à couper la liaison O-O du peroxyde d'hydrogène et générer les radicaux hydroxyles

3.2.1. Effet du rapport R :

Afin d'étudier l'influence du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation sonolytique du MV2B, nous avons établi une série d'expériences à pH du milieu pour des concentrations en H₂O₂ exprimées en rapport $R = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{MV2B}]}$ compris entre 6 et 48. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III.23.

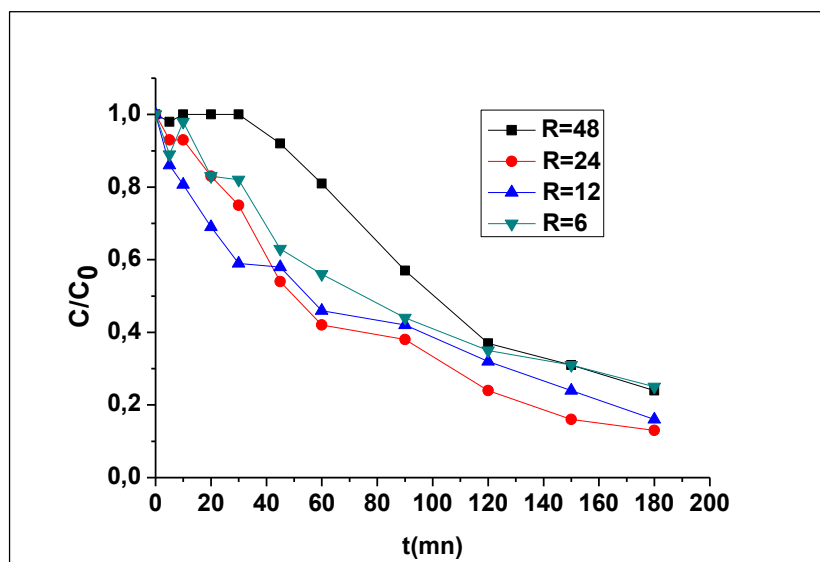


Figure III.23: Dégradation du Méthyl violet 2B par la sonolyse assistée à différents rapports, $V=500\text{mL}$, $[MV2B]=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=6.75$.

La Figure III.21 montre une amélioration significative de la vitesse de dégradation en présence de H_2O_2 . Cette amélioration est due à la dissociation de ce dernier sous l'influence des ondes ultrasonores (réaction 73) [36].



Cependant, l'efficacité de l'élimination du MV2B a diminué progressivement lorsque le rapport R augmente au-delà de $R=24$, ceci pourrait être attribué à la réaction entre l'excès de H_2O_2 et $\cdot\text{OH}$ conduisant à la formation de $\text{HO}_2\cdot$ dont le pouvoir oxydant est négligeable par rapport aux radicaux hydroxyles [37, 38]

3.2.2. Effet du pH :

L'un des paramètres les plus importants à étudier lors d'un processus chimique est le pH du milieu réactionnel car il peut affecter les caractéristiques du colorant et l'efficacité du processus de dégradation. Afin de déterminer le pH optimal pour ce procédé, nous avons soumis au traitement 500 ml d'une solution de colorant de concentration 10mg/L à différentes valeurs de pH. Les résultats sont présentés sur la figure III.24.

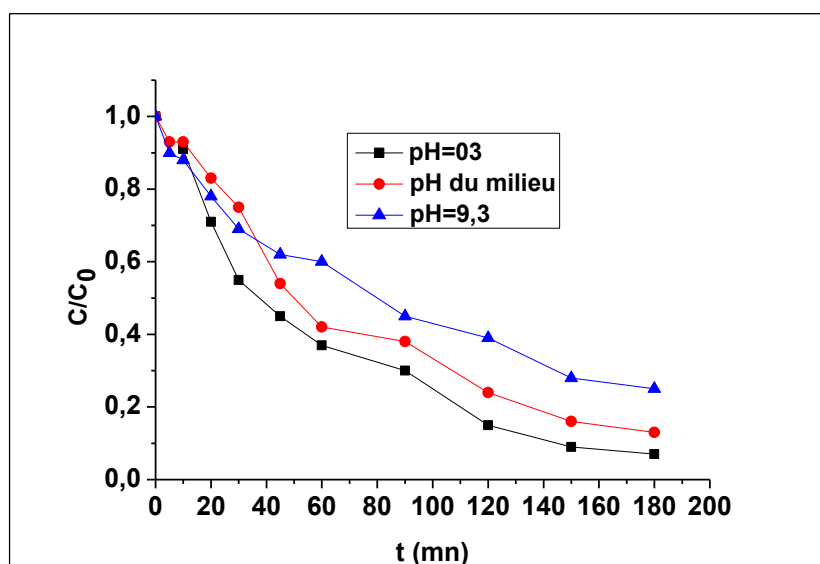


Figure III.24 : Effet du pH sur la dégradation du MV2B par sonolyse assistée, $V=500\text{mL}$, $v=500\text{kHz}$, $[\text{MV2B}] = 10\text{mg/L}$, $P=80\text{W}$, $R=24$.

D'après ces résultats, le pH favorable pour la dégradation est le pH acide avec 93% en 3h de traitement, cela est dû à la stabilité des radicaux hydroxyles en ce milieu de pH, ce qui est en accord avec le rapport de Zarrabiet al. [39]. Cependant le taux de dégradation diminue en augmentant le pH atteignant 75% cela peut être dû : d'une part à l'instabilité des HO^\bullet en milieu alcalin et d'autre part à la réaction entre les ions hydroxyles et les radicaux hydroxyles ce qui par conséquent inhibe la dégradation [40].

3.2.3. Effet de la puissance :

La puissance ultrasonore est l'un des paramètres ayant une grande influence sur l'élimination sonochimique des polluants organiques. Afin de vérifier l'effet de ce paramètre sur la dégradation du MV2B par la sonolyse assistée, nous avons effectué l'expérience en variant la puissance de 20 à 100W et en gardant les autres paramètres constants, les résultats sont présentés sur la figure III.25 :

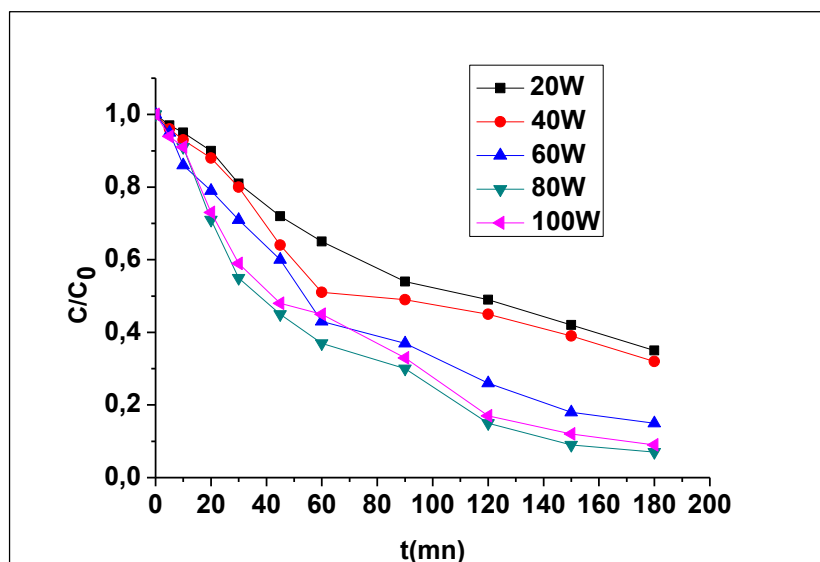


Figure III.25 : Effet de la puissance sur la dégradation du MV2B par sonolyse assistée, $V=500\text{mL}$, $v=500\text{kHz}$, $[\text{MV2B}]=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=03$, $R=24$.

Les résultats montrent qu'une augmentation de la puissance implique une augmentation du rendement de la dégradation jusqu'à atteindre le seuil de 80W. Au-delà de cette valeur, l'efficacité du procédé US/H₂O₂ diminue, cela peut être expliqué comme suit :

L'augmentation de la puissance P augmente par la suite des conditions appropriées pour une bonne activité sonochimique, la température et la pression (paramètres responsables de la pyrolyse dans la bulle de cavitation) mais une augmentation excessive de ces paramètres provoque une forte décomposition de H₂O₂ en O₂ et H₂O et une consommation des radicaux hydroxyles en formant des radicaux moins efficaces que [•]OH [41].

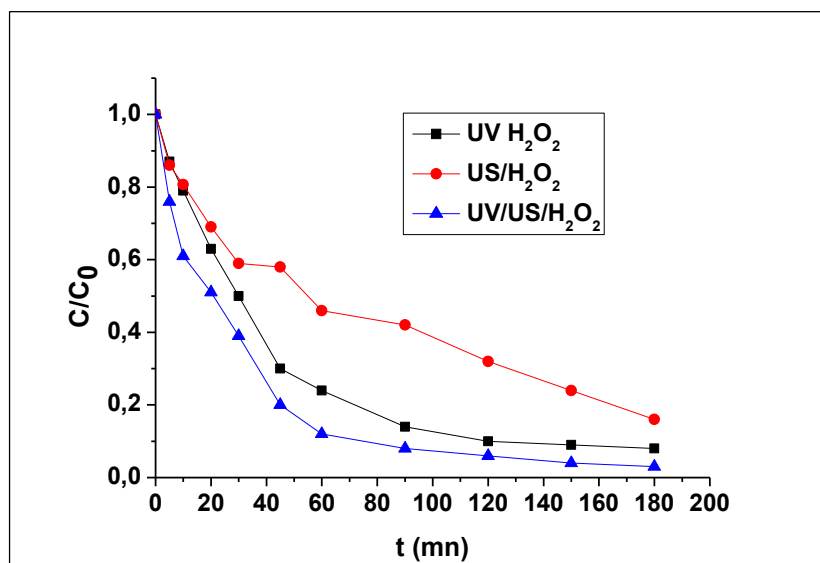
3.2.4. Dégradation par sonophotolyse assisté (UV/US/H₂O₂) :

La figure III.26 (a) montre que le processus de dégradation a été effectué sous un rapport de H₂O₂ R=12 dans 3 conditions différentes: irradiation UV uniquement, Ultrasons et la combinaison entre les deux. Il est clairement démontré que sans irradiation UV, l'efficacité de l'élimination du colorant est faible.

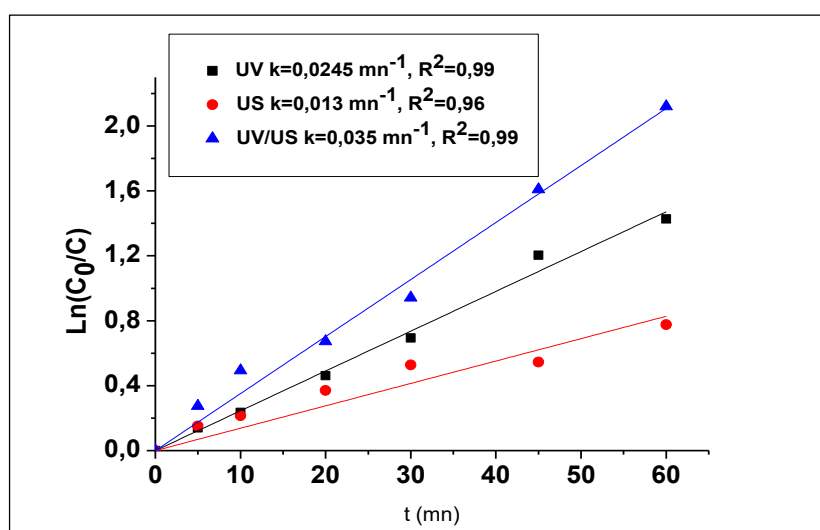
La photolyse en présence de H₂O₂ fournit plus de 91% de dégradation. La production de radicaux libres réactifs (radicaux hydroxyles) formés lors de la décomposition de H₂O₂ sous la lumière ultraviolette améliore l'efficacité du procédé UV / H₂O₂. Barrera et al. (2012) [42] ont également observé que l'élimination d'effluants organiques a augmenté lors de l'ajout de peroxyde d'hydrogène aux procédés UV/H₂O₂.

Chapitre III : Résultats et discussions

Cependant, l'élimination maximale et la plus rapide a été réalisée au cours du procédé sonophotolytique (US / UV / H₂O₂) avec 98% en 120 minutes de traitement. La génération intensifiée des radicaux hydroxyles due au procédé US / UV / H₂O₂ est la principale explication de l'efficacité de traitement élevé [43-44]. En outre, l'effet des ondes ultrasonores a participé à l'amélioration de la dégradation. L'étude cinétique présentée sur la figure III.26 (b) a aussi montré une amélioration de la vitesse de dégradation avec une constante de vitesse qui passe de 0.013 mn⁻¹ à 0.035 mn⁻¹ pour le procédé UV/US/H₂O₂.



(a)



(b)

Figure III.26 : (a) dégradation du MV2B par sonophotolyse assistée (b) étude cinétique ,
 $V=500\text{mL}$, $v=500\text{KHZ}$, $[MV2B]=10\text{mg/L}$, $pH=06.75$, $P=80\text{W}$, $R=12$.

Chapitre III : Résultats et discussions

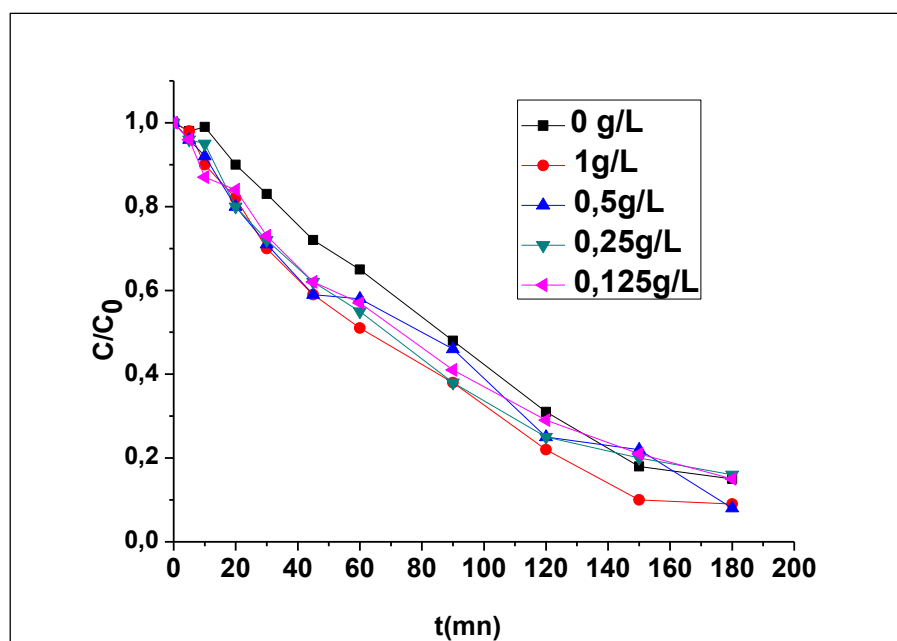
3.3. Dégradation par sonocatalyse :

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ produits par ultrasons sont de puissants oxydants ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) et peuvent décomposer par oxydation certains polluants organiques [45-46]. Cependant, le rendement de la dégradation par ultrasons seul, en particulier pour la dégradation des composés très hydrophobes, est faible [47]. Une des stratégies visant à augmenter le taux de dégradation consiste à associer la sonolyse à un catalyseur solide, cela permet d'avoir une plus grande efficacité de dégradation et un temps de réaction plus court. [48-49]. Le catalyseur fournit des noyaux supplémentaires pour les phénomènes de cavitation, augmentant le nombre d'effondrements violents et améliorant ainsi l'efficacité de la dégradation [50].

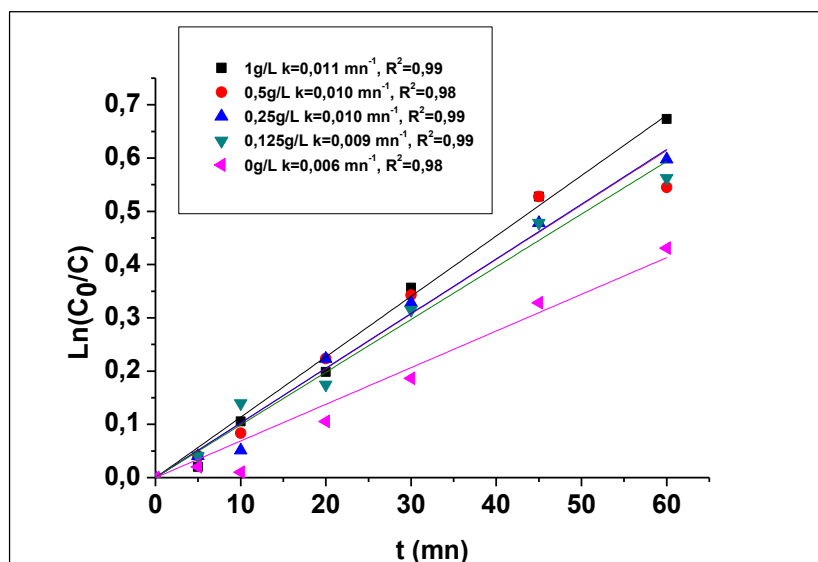
3.3.1. Dégradation par US/ WO_3 :

a. Effet de la masse du WO_3 :

La dégradation sonocatalytique a été réalisée sur le méthyl violet 2B en utilisant l'oxyde de tungstène comme catalyseur à différentes concentrations allant de 0 à 1g/L les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.27.



(a)



(b)

Figure III.27 : (a) dégradation sonocatalytique du MV2B par WO_3 , (b) étude cinétique
 $V=500mL$, $v=500kHz$, $[MV2B] = 10mg/L$, $pH=06.75$, $P=80W$.

Les résultats montrent que l'ajout de l'oxyde de tungstène au milieu réactionnel à des concentrations en-dessous de 1g/L est quasi-facultatif. Une légère amélioration de la vitesse de dégradation a été remarquée, cependant, l'effet positif sur l'élimination du colorant peut clairement être observé à 1g/L de WO_3 , cela peut être attribué à la forte formation et la croissance des bulles de cavitation à la surface du catalyseur, générant plus de $\cdot OH$ pour la dégradation du colorant [51].

L'étude cinétique présentée sur la figure III.27(b) montre une dégradation selon une loi de cinétique du pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse $k=0.011mn^{-1}$ pour 1g/L du catalyseur.

Les résultats présentés sur la figure III.28 montrent le dosage du peroxyde d'hydrogène qui a été effectué dans les mêmes conditions précédentes. Les résultats montrent bien qu'en-dessous de 1g/L en WO_3 la formation de H_2O_2 est minime et augmente de manière significative à 1g/L confirmant ainsi les résultats précédents.

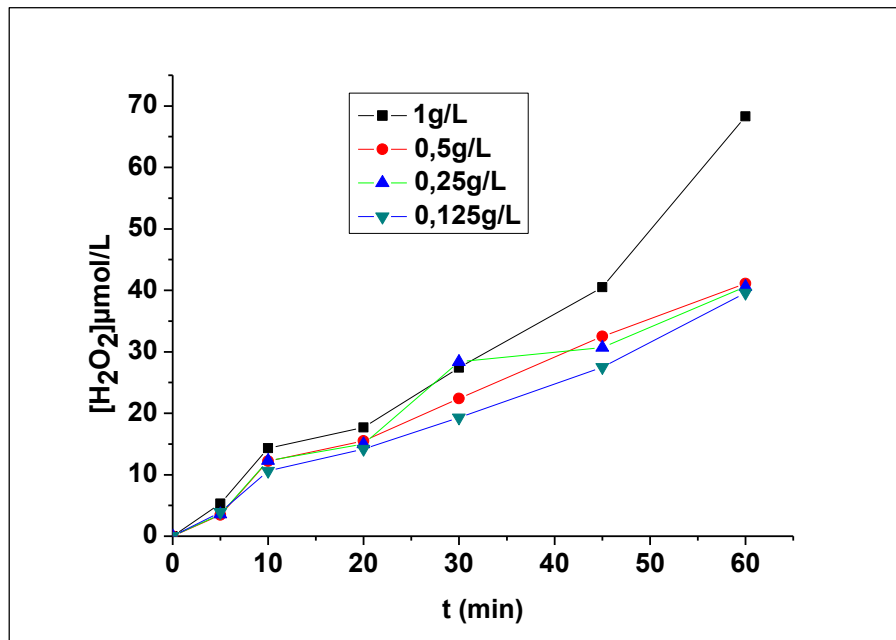


Figure III.28 : Dosage de H_2O_2 lors de la dégradation du MV2B par le procédé US/ WO_3
 $V=500mL$, $v=500kHz$, $[MV2B] = 10mg/L$, $pH=06.75$, $P=80W$.

b. Effet du pH :

Le pH peut avoir un rôle crucial dans une étude de dégradation par le procédé sonocatalytique. Il peut non seulement affecter le phénomène de cavitation et la stabilité des radicaux hydroxyles formés mais aussi modifier la charge superficielle du catalyseur utilisé. Pour cette raison, la dégradation du MV2B a été établie sous différents milieux de pH en gardant les autres paramètres constants. Les résultats sont illustrés sur la figure III.29.

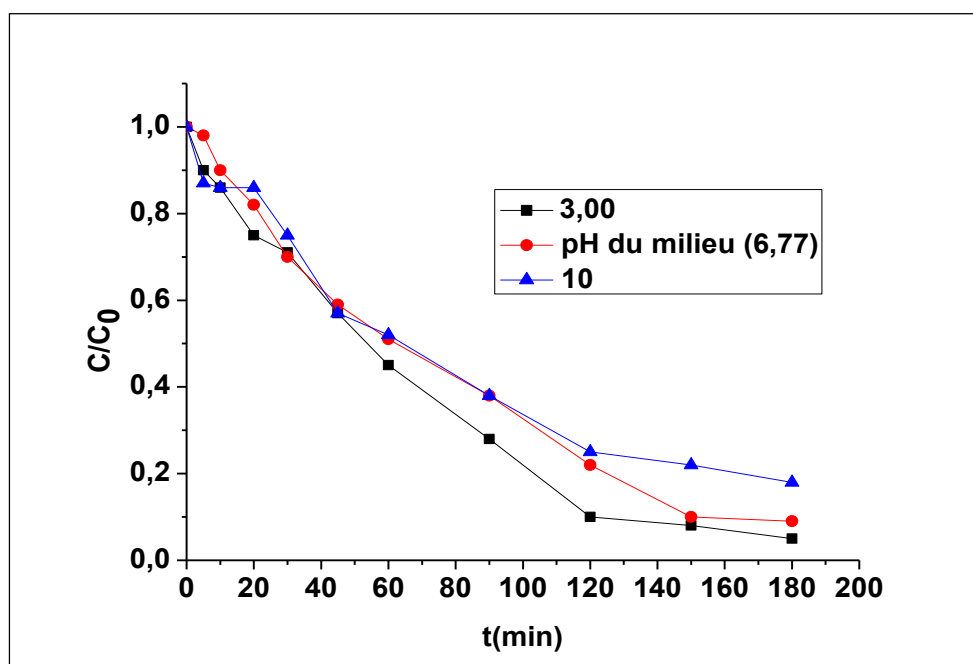


Figure III.29 : Effet du pH sur la dégradation du MV2B par le procédé US/WO₃, V=500mL, $v=500\text{kHz}$, [MV2B]=10mg/L, P=80W, [WO₃]=1g/L.

La dégradation du méthyl violet 2B diminue proportionnellement avec l'augmentation du pH qui peut être expliqué par le fait que le pH étant faible, les molécules du colorant se chargent positivement (le pH inférieur à des valeurs de $pK_a=7.67$), ce qui leur permet de s'accumuler à la limite des bulles de cavitation là où la concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$ est élevée [52]. En revanche, sous leurs formes anioniques, lorsque le pH est supérieur à leurs valeurs de pK_a , les composés ont tendance à se déplacer vers la zone où la concentration en $\cdot\text{OH}$ est plus basse [53,54]. Ainsi, dans des conditions acides, une dégradation importante du colorant a été observée car l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ s'est produite dans une zone à plus haute densité de $\cdot\text{OH}$ (à la limite des bulles de cavitation). Cependant, la dégradation diminue sous les conditions alcalines, car la réaction s'est produite dans la zone où il y a moins de radicaux.

En plus, des études ont déjà montrées que les conditions acides amélioraient l'élimination de divers polluants organiques, y compris les colorants, les antibiotiques et les phénols par sonolyse et sonocatalyse [55-57]

c. Effet de la puissance :

La puissance ultrasonore est un paramètre déterminant pour l'efficacité du traitement par le procédé sonocatalytiques des polluants en raison de son effet sur l'activité cavitationnelle [58], pour cela, nous avons varié la puissance entre 20 et 100W tout en gardant les autres paramètres constants ; les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.30.

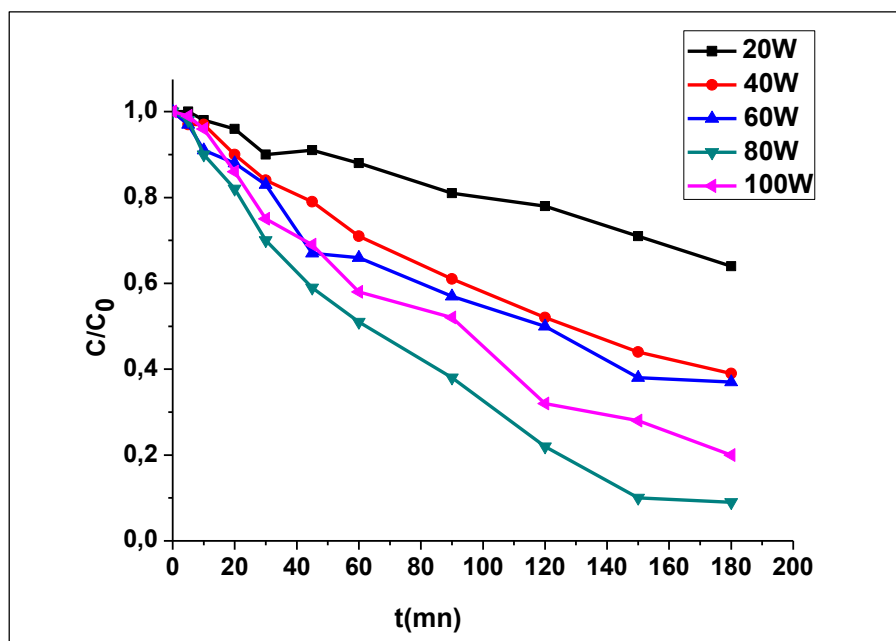


Figure III.30 : Effet de la puissance sur la dégradation du MV2B par le procédé US/WO₃

$V=500\text{mL}$, $\nu=500\text{kHz}$, $[\text{MV2B}] = 10\text{mg/L}$, $\text{pH}=6.75$, $[\text{WO}_3]=1\text{g/L}$

Les résultats indiquent que l'augmentation de la puissance engendre une amélioration du rendement jusqu'à atteindre un seuil de 80W. Au-delà de cette valeur, l'accroissement de la puissance inhibe la dégradation, cela peut être expliqué comme suit :

Augmenter l'efficacité de la décoloration en augmentant la puissance des ultrasons est due à l'augmentation des bulles qui s'effondrent. Par conséquent, l'activité serait plus élevée avec une puissance ultrasonore plus élevée, ce qui entraînerait une grande production de $\cdot\text{OH}$ et par conséquent une meilleure dégradation du polluant [58]. Après une puissance optimale, une nouvelle augmentation de la puissance forme trop de bulles de cavitation près de la surface émettrice qui se combinent pour former des bulles plus grosses entraînant un passage inférieur de l'énergie de cavitation dans le système. En raison du transfert d'énergie plus

Chapitre III : Résultats et discussions

faible, l'activité cavitationnelle est réduite et par conséquent, la dégradation diminue également [59-60].

d. Effet de la concentration du colorant :

Afin de déterminer l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de la dégradation sonocatalytique, des expériences ont été effectuées en faisant varier la concentration du MV2B de 5 à 30 mg / L.

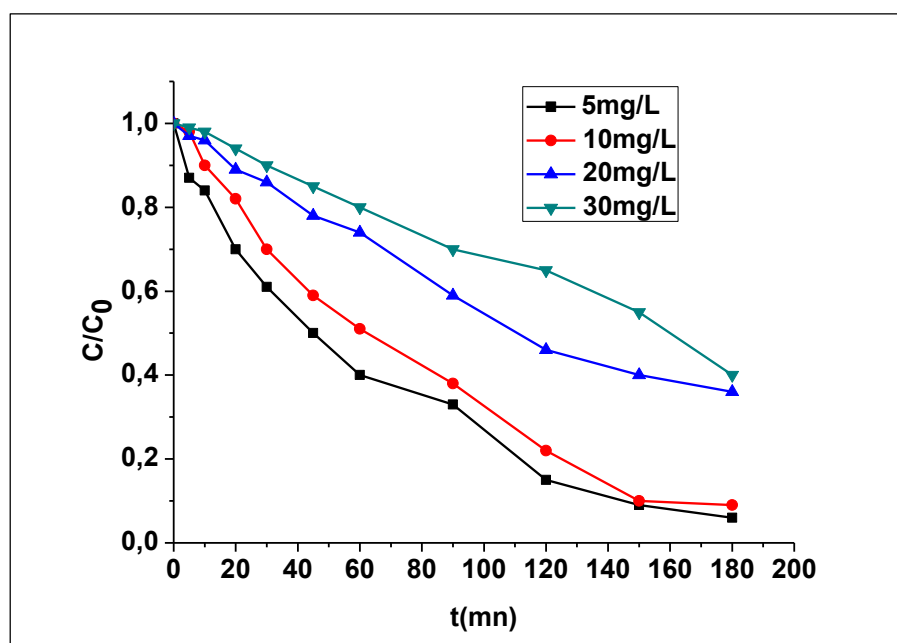


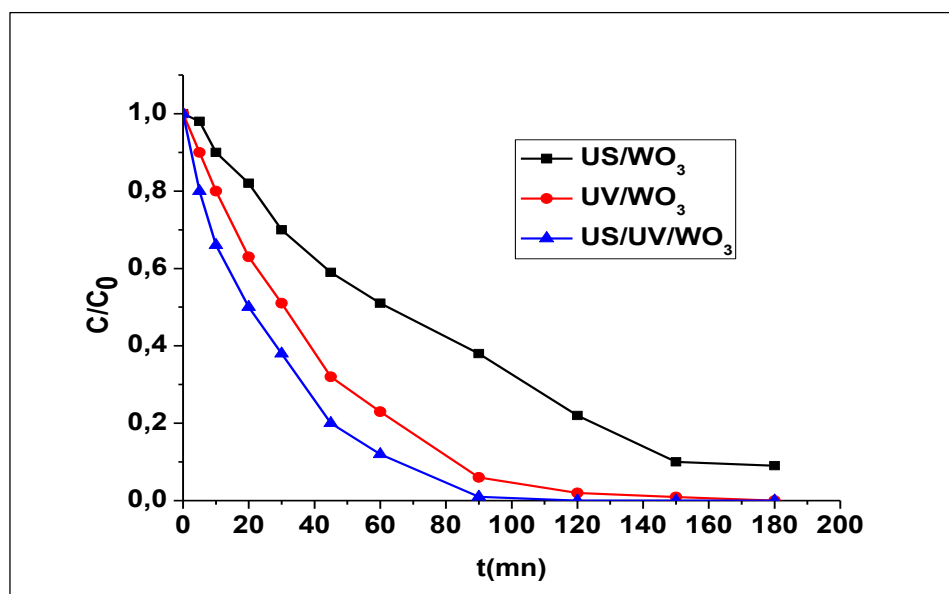
Figure III.31: Effet de la concentration du colorant sur la dégradation du MV2B par le procédé US/ WO_3 $V=500mL$, $v=500kHz$, $P=80W$, $pH=6.75$, $[WO_3] = 1g/L$

Comme indiqué sur la figure III.31, l'efficacité d'élimination du colorant diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale. Le nombre de molécules du MV2B adsorbées à la surface WO_3 a augmenté avec l'augmentation de sa concentration initiale. Par conséquent, un nombre élevé de radicaux hydroxyles est nécessaire pour la dégradation des molécules polluantes. Cependant, la production de radicaux hydroxyles reste constante pour le même temps d'irradiation, la même puissance ultrasonore et la même concentration du catalyseur [61-62]. Les résultats ont indiqué que le processus de dégradation sonocatalytique est favorisé aux faibles concentrations en colorant.

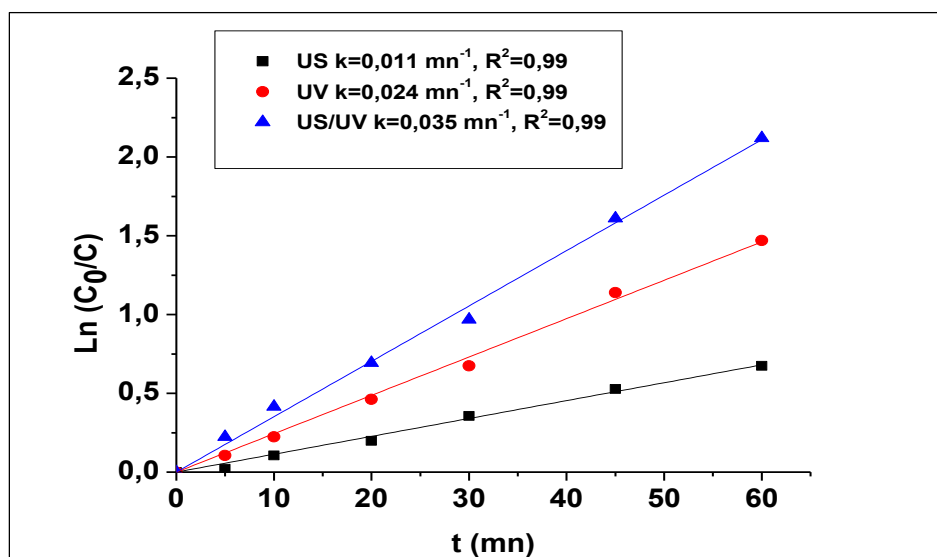
Chapitre III : Résultats et discussions

e. Dégradation par sonophotocatalyse (UV/US/ WO_3) :

Cette partie est consacrée au couplage entre US et UV pour le traitement du MV2B en utilisant WO_3 comme catalyseur, cette méthode de combinaison est appelée sonophotocatalyse. C'est une technique reconnue comme une méthode sûre et économique pour éliminer les polluants organiques. [63]. La figure III.32 présente les résultats obtenus lors de la dégradation du MV2B par ce procédé :



(a)



(b)

Figure III.32: (a) Dégradation du MV2B par le procédé UV/US/ WO_3 (b) : étude cinétique
 $V=500\text{mL}$, $v=500\text{kHz}$, $P=80\text{W}$, pH du milieu, $[\text{WO}_3] = 1 \text{ g/L}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

D'après la figure III.32, on constate une amélioration du rendement de dégradation en combinant US avec UV, cela peut être expliqué comme suit :

En général, la sonophotocatalyse repose sur l'effet synergique de la combinaison entre photocatalyse et sonocatalyse. L'effet synergique augmente l'efficacité du traitement en augmentant la concentration d'agents oxydants ($\cdot\text{OH}$) dans le milieu. En effet les ondes ultrasonores participent en améliorant le transport des molécules polluantes vers la surface du catalyseur. De plus, les bulles de cavitation aident à éliminer tout produit de dégradation sur la surface du photocatalyseur, qui présente des sites plus actifs pour l'adsorption et la dégradation des autres molécules de MV2B à la surface du WO_3 . Par conséquent, le couplage semble favoriser la dégradation des polluants en améliorant la production de $\cdot\text{OH}$ [64]. L'étude cinétique présentée sur la figure III.32 (b) a montré que la dégradation du MV2B est trois fois plus rapide pour le procédé US/UV/ WO_3 que le procédé US seul, cependant le calcul du facteur de synergie S (équation 74) a montré un effet additif des deux procédés.

$$S = \frac{K_{(UV/US/WO_3)}}{K_{(UV/WO_3)} + K_{(US/WO_3)}} = 1 \quad (74)$$

3.3.2. Sonocatalyse par Fe_2O_3 :

L'hématite est un catalyseur qui a montré une grande efficacité lors de la dégradation par UV, cependant nous avons testé son efficacité dans le traitement de méthyl violet 2B par le procédé sonocatalytique en étudiant les paramètres pouvant influencer la dégradation ainsi que le couplage avec le procédé photocatalytique.

a. Effet du pH :

Nous avons déjà vu que le pH peut avoir un rôle crucial dans le traitement photocatalytique. Pour cela, nous avons commencé dans notre étude paramétrique par étudier l'effet du pH sur la dégradation du MV2B par sonocatalyse et les résultats sont illustrés sur la figure III.33 :

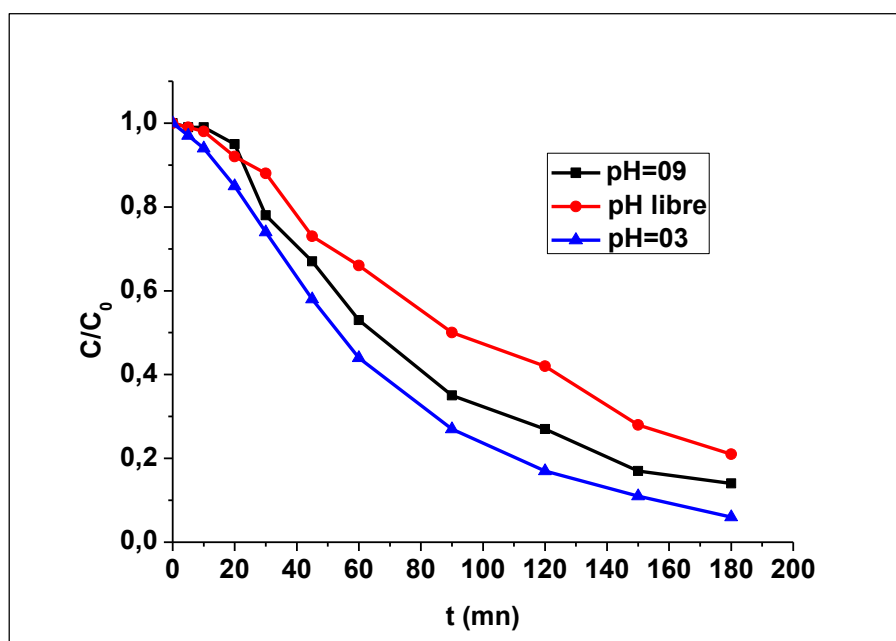


Figure III.33 : Effet du pH sur la dégradation du MV2B par le procédé US/Fe₂O₃

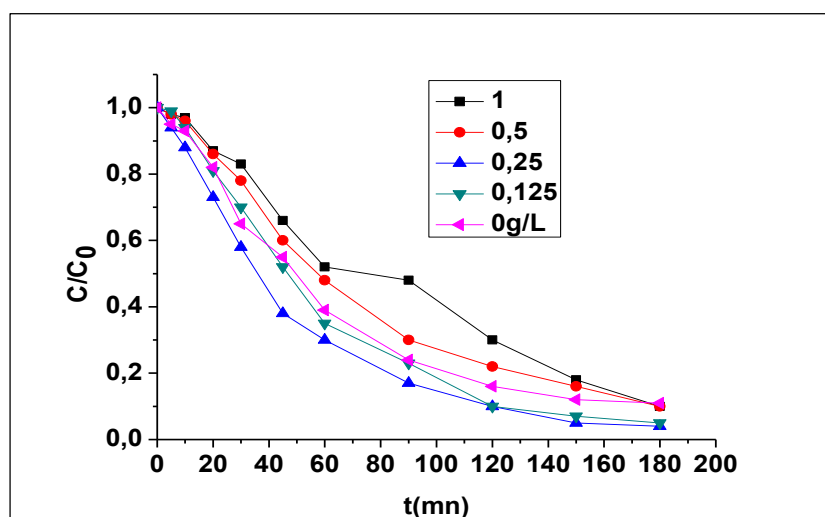
$V=500\text{mL}$, $v=500\text{kHz}$, $[\text{MV2B}] = 10\text{mg/L}$, $P=80\text{W}$, $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=0.25\text{g/L}$.

Les résultats montrent une augmentation du rendement en milieu acide et alcalin et une diminution à pH du milieu, ce qui peut être expliqué par la grande solubilité d'oxyde de fer à faibles valeurs de pH et la dispersion des ions Fe^{3+} dans le milieu réactionnel. Ces ions réagissent avec H_2O , sous irradiation UV, pour former des ions Fe^{2+} et des radicaux hydroxyles (équation 75) [21]

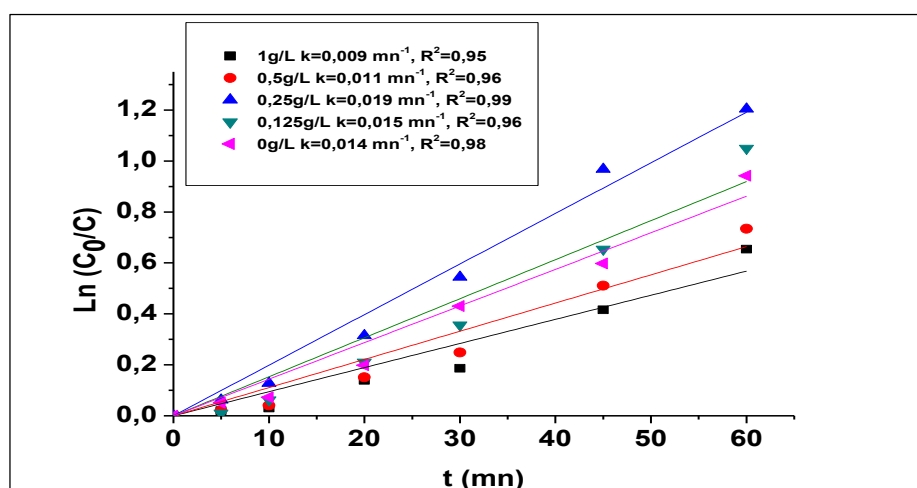


b. Effet de la masse de Fe₂O₃ :

La quantité de l'hématite a aussi un rôle important dans le processus de dégradation par sonocatalyse. Pour cela, nous avons varié la concentration de ce dernier de 0 à 1g/L les résultats sont présentées sur la figure III.34:



(a)



(b)

Figure III.34: (a) Effet de masse de Fe_2O_3 sur la dégradation du MV2B, (b) étude cinétique
 $V=500mL$, $v=500KhZ$, $[MV2B] = 10mg/L$, $P=80W$, $pH=03$

L'efficacité de décoloration augmente avec l'augmentation de la concentration en catalyseur jusqu'à atteindre 0.25g/L et en augmentant la quantité de catalyseur dans la solution, plus de sites actifs et $\cdot OH$ sont fournis pour la dégradation du colorant à la surface du catalyseur, cette quantité étant considérée comme optimale pour la dégradation. Or, le catalyseur en excès dans la solution pourrait disperser les ultrasons et empêcher la transmission de chaleur et de l'énergie près de la surface du catalyseur causant la diminution du taux de dégradation du colorant organique [65-66].

Chapitre III : Résultats et discussions

La cinétique de dégradation a été établie pour les mêmes conditions opératoires, les résultats de la figure III.34 (b) montrent une dégradation suivant une loi cinétique du pseudo-premier ordre. La constante de vitesse pour la meilleure concentration du catalyseur (0.25g/L) étant de 0.021mn^{-1}

L'autre effet négatif de la concentration élevée du Fe_2O_3 consiste à la réaction des espèces ferreux concentrées sur les radicaux hydroxyles (équation 76) [67-68], et d'une autre part à l'effet des particules de catalyseur supplémentaires sur les ondes ultrasonores qui empêché la solution de recevoir la même quantité d'énergie dissipée [69].



c. Dosage du peroxyde d'hydrogène :

Les résultats présentés sur la figure III.35 montrent le dosage H_2O_2 formé par recombinaison des radicaux hydroxyles lors de la dégradation du MV2B par sonocatalyse en présence de Fe_2O_3 . On constate que la quantité maximale de H_2O_2 est formée pour la concentration de 0.25g/L de Fe_2O_3 et ces résultats confirment ceux obtenus précédemment.

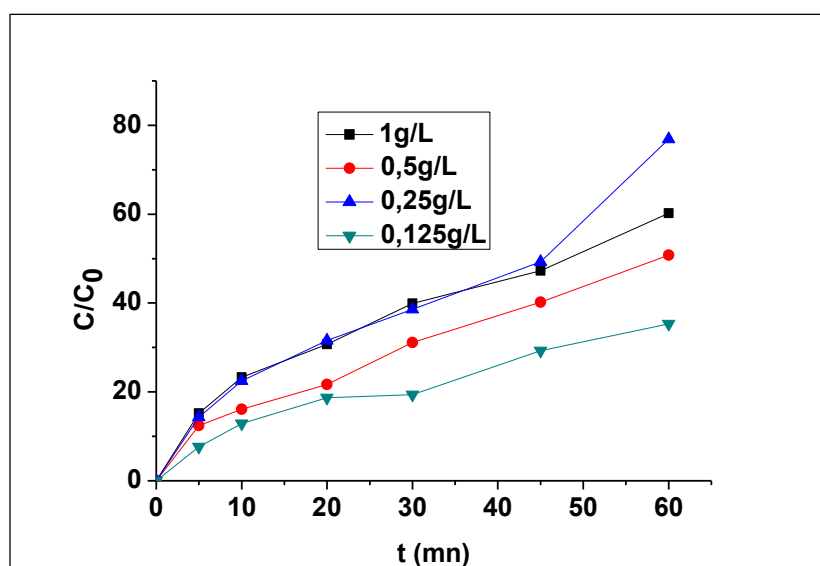


Figure III.35 : Dosage de H_2O_2 lors de la dégradation du MV2B par le procédé US/ Fe_2O_3

$V=500\text{mL}$, $v=500\text{kHz}$, $[\text{MV2B}] = 10\text{mg/L}$, $\text{pH}=03$, $P=80\text{W}$.

d. Effet de la puissance :

La figure III.36 montre la dégradation sonocatalytique du MV2B sous différentes irradiations ultrasonores de puissances allant de 20 à 100 W.

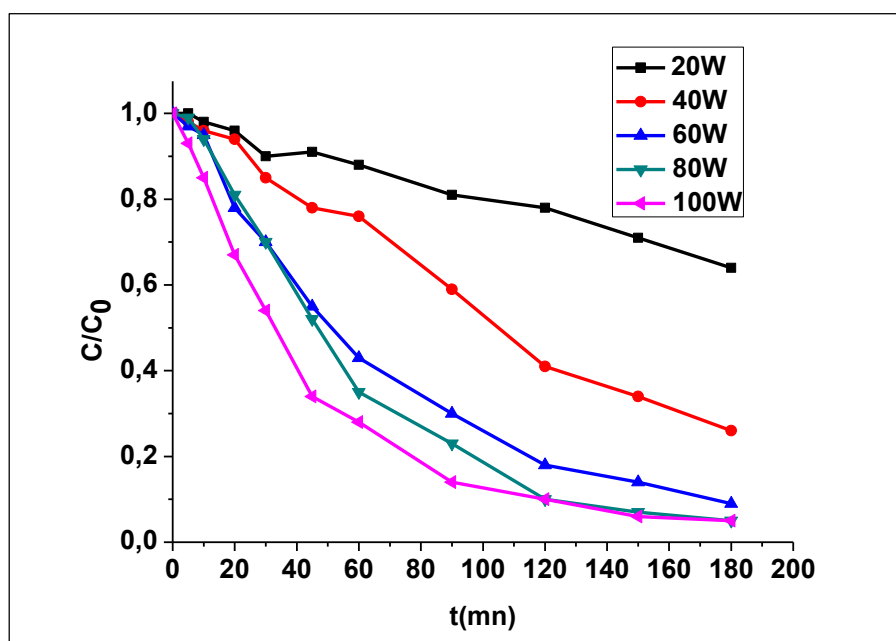


Figure III.36 : Effet de la puissance sur la dégradation du MV2B par le procédé US/ Fe_2O_3
 $V=500mL, v=500kHz, [MV2B]=10mg/L, pH=03, [Fe_2O_3]=0.25g/L.$

Lorsque la puissance des ultrasons est passée de 20 à 100 W, le pourcentage de dégradation est passé de 34% à 95%. Une augmentation de la puissance ultrasonore entraîne une augmentation de l'amplitude des ultrasons favorisant un effondrement plus violent des bulles de cavitation transitoires. En outre, grâce à l'effet nettoyant de la sonolyse, davantage de sites actifs seraient disponibles à la surface du catalyseur solide. De plus, le nombre de bulles de cavitation augmente, ce qui conduit à une plus grande production de radicaux hydroxyles et un taux de dégradation plus important des molécules polluantes.

e. Effet de la concentration du colorant :

L'effet de la concentration du colorant a été réalisé en variant la concentration de ce dernier de 5 à 30mg/L sous les conditions optimales. Les résultats sont illustrés sur la figure III.37 :

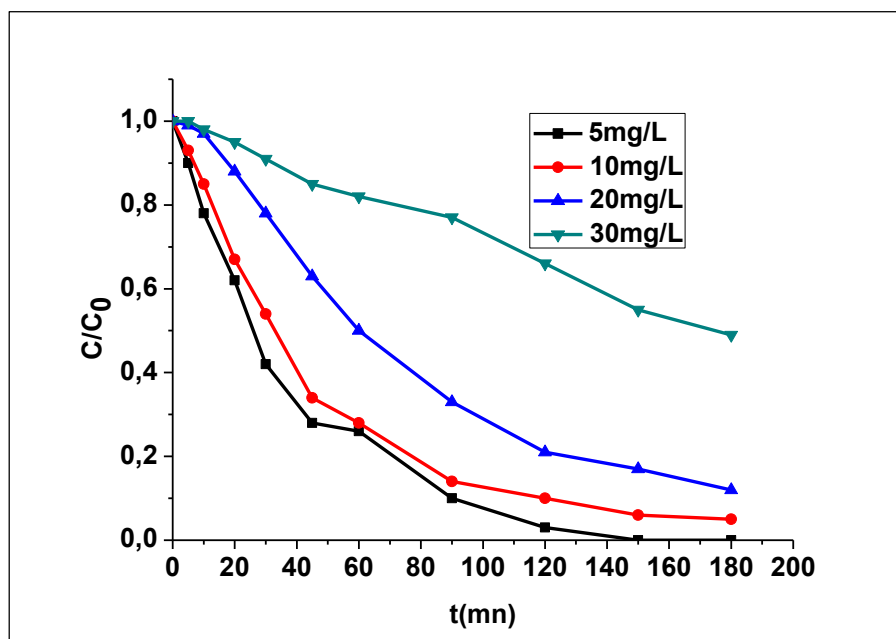


Figure III.37: Effet de la concentration du colorant sur la dégradation du MV2B par le procédé US/Fe₂O₃ : V=500mL, v=500kHz, P=100W, pH=03, [Fe₂O₃]=0.25g/L.

Les résultats montrent une dégradation complète à 5mg/L et le rendement diminue proportionnellement à l'augmentation de la concentration du colorant atteignant 51% pour 30mg/L en colorant. Cela est dû à la saturation des sites actifs du catalyseur ce qui rend la quantité des radicaux hydroxyles insuffisante pour la dégradation du colorant et par conséquent une diminution du rendement final. De plus, plusieurs chercheurs ont montré l'inefficacité de ces procédés pour dégrader la solution de colorant à des concentrations élevées [70].

f. Dégradation par sonophotocatalyse (UV/US/Fe₂O₃) :

Afin d'améliorer le rendement de la dégradation du colorant et de voir l'effet que peut rapporter l'utilisation des ultrasons à la dégradation photocatalytique, nous avons procédé au couplage de ces deux techniques en utilisant Fe₂O₃ comme catalyseur sous les conditions optimales de concentration et de pH. Les résultats sont présentés sur la figure III.38.

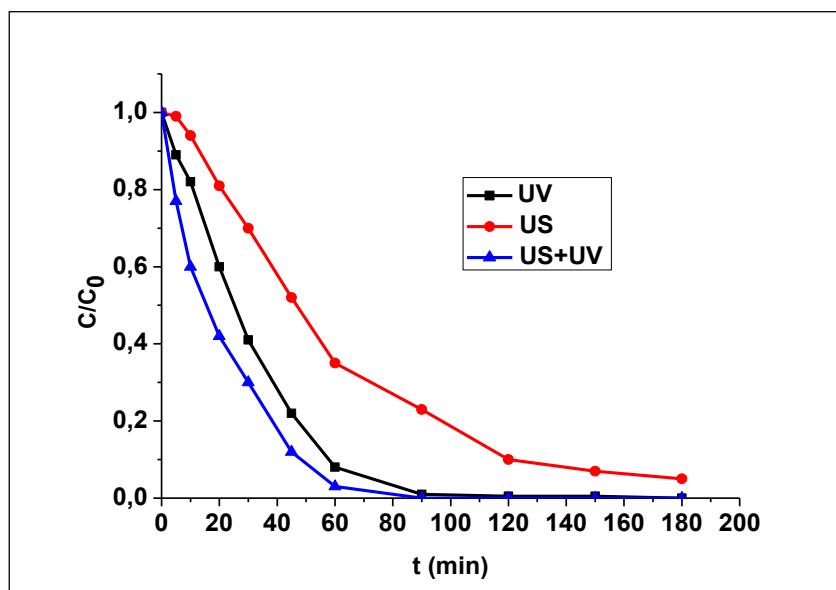


Figure III.38: Dégradation du MV2B par le procédé UV/US/Fe₂O₃, V=500mL, v=500kHz, P=100W, pH =03, [Fe₂O₃]=0.25g/L

D'après les courbes obtenues, on peut clairement constater que l'élimination par sonophotocatalyse est plus rapide et atteint 99% de dégradation après 180 minutes de traitement, montrant que le couplage favorise le taux de dégradation des polluants en améliorant la production de $\cdot\text{OH}$ suite à l'effet de cavitation induit par les ultrasons qui constitue une source supplémentaire pour la production de ces agents oxydants. Le facteur de synergie S (équation 78) étant égale à 1.02 indique un effet additif entre les deux procédés.

$$S = \frac{K_{(UV/US/Fe2O3)}}{K_{(UV/Fe2O3)} + K_{(US/Fe2O3)}} = 1.02 \quad (78)$$

3.3.3. Dégradation sonocatalytique par le FePO₄ :

FePO₄ a déjà montré son efficacité dans le processus de traitement du méthyl violet 2B par photocatalyse. Dans cette partie, nous allons tester son efficacité pour le traitement sonocatalytique du même colorant. Une étude concernant l'effet de la concentration du catalyseur, l'effet du pH, l'effet de la puissance ainsi que le couplage avec les UV a été réalisée.

Chapitre III : Résultats et discussions

a. Effet de la concentration du catalyseur :

La quantité du catalyseur joue un rôle très important dans le processus sonocatalytique. La figure III.39 présente les résultats obtenus lors de la dégradation du méthyl violet 2B en variant la concentration du FePO_4 de 0 à 1g/L :

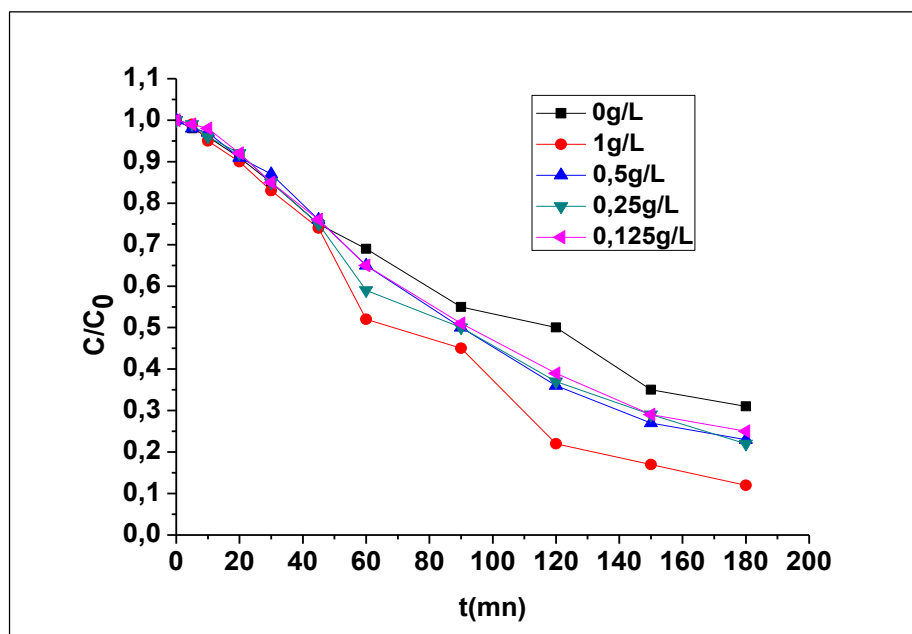


Figure III.39 : Effet de la concentration du catalyseur sur la dégradation du MV2B par le procédé US/ FePO_4 : $V=500\text{mL}$, $v=500\text{kHz}$, $[\text{MV2B}] = 10\text{mg/L}$, pH du milieu, $P=80\text{W}$.

Les courbes obtenues montrent une augmentation du rendement de dégradation après l'ajout du FePO_4 au milieu réactionnel, une augmentation qui reste constante pour les concentrations allant de 0,125g/L à 0,5g/L, au-delà de cette quantité (pour 1g/L de catalyseurs) une augmentation de 68% à 88% a été observée. Ceci s'est produit en raison de l'augmentation du nombre de sites actifs du catalyseur pour la formation des radicaux réactifs et l'adsorption des molécules du colorant.

Un dosage du peroxyde d'hydrogène a été réalisé dans les mêmes conditions. Les résultats illustrés sur la figure III.40 montrent une formation maximale de H_2O_2 par recombinaison pour 1 g/L de FePO_4 en diminuant la concentration de ce dernier la quantité de H_2O_2 diminue, cela correspond aux résultats trouvés précédemment.

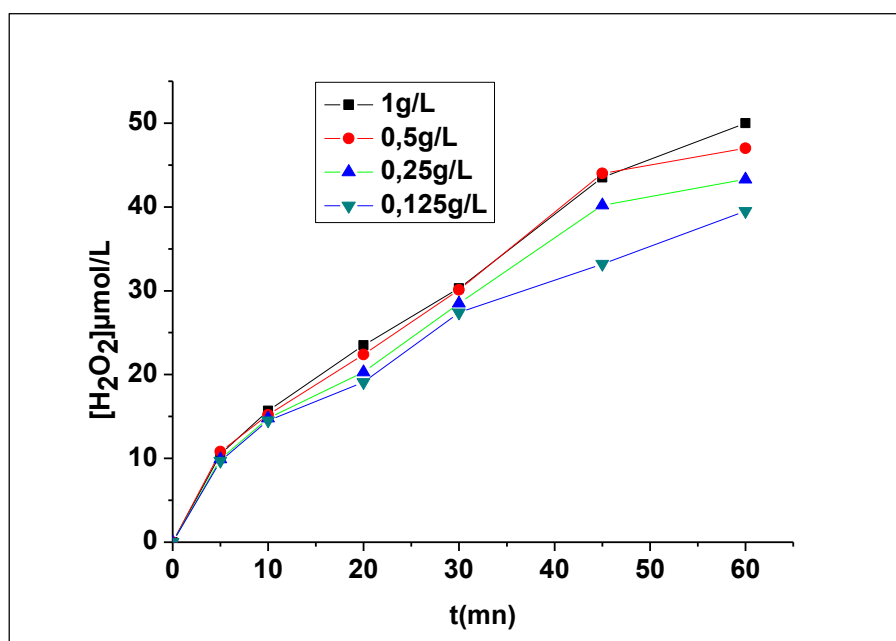


Figure III.40 : Dosage de H_2O_2 lors de la dégradation du MV2B par le procédé US/ $FePO_4$
 $V=500mL$, $v=500kHz$, $[MV2B] = 10mg/L$, pH du milieu, $P=80W$.

b. Effet du pH :

L'effet du pH est très important pour comprendre le processus sonocatalytique, car il affecte de manière significative la dégradation par ultrasons des contaminants organiques. Trois milieux de pH ont été utilisés (pH=3,1, pH du milieu et pH=9) à une puissance fixer a 80W afin d'étudier la dégradation par sonocatalyse du MV2B.

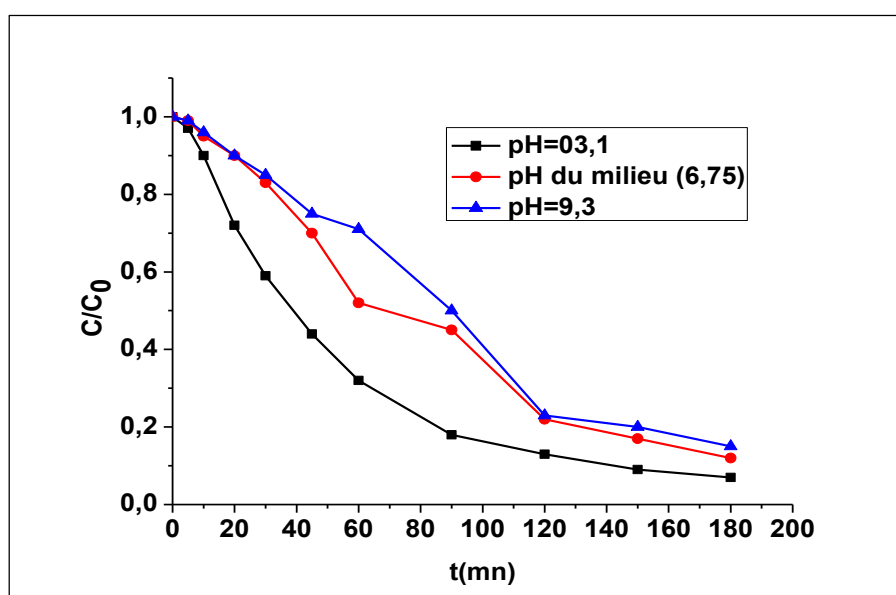


Figure III.41 : Effet du pH sur la dégradation du MV2B par le procédé US/ $FePO_4$
 $V=500mL$, $v=500KhZ$, $[MV2B] = 10mg/L$, $P=80W$, $[FePO_4]=1g/L$.

Chapitre III : Résultats et discussions

La figure III.41 montre que l'élimination du MV2B diminuait à mesure que le pH augmentait, en suivant l'ordre de $\text{pH } 3,1 > 6,75 > 9$. Cette diminution pourrait s'expliquer par le facteur suivant:

L'élimination du colorant a diminué avec l'augmentation du pH en raison des propriétés physicochimiques de ce dernier. Lorsque le pH est acide, le composé est présent sous sa forme moléculaire, où il a tendance à s'accumuler à la surface des bulles de cavitation contenant la quantité maximale de radicaux libres. Cependant, lorsque le pH est supérieur aux valeurs de pKa, le colorant se présente sous sa forme ionique et a tendance à s'orienter vers le liquide, qui contient une quantité minimale de radicaux libres. Par conséquent, l'activité d'oxydation dans le système sonocatalytique a diminué avec l'augmentation du pH, ce qui a entraîné une réduction du taux d'élimination du MV2B.

c. Effet de la puissance :

La puissance des ultrasons est un paramètre qui peut également avoir une influence sur la dégradation sonocatalytique du MV2B par le catalyseur synthétisé, la figure III.42 montre les résultats obtenus lors de la variation de la puissance de 20 à 100W durant le processus :

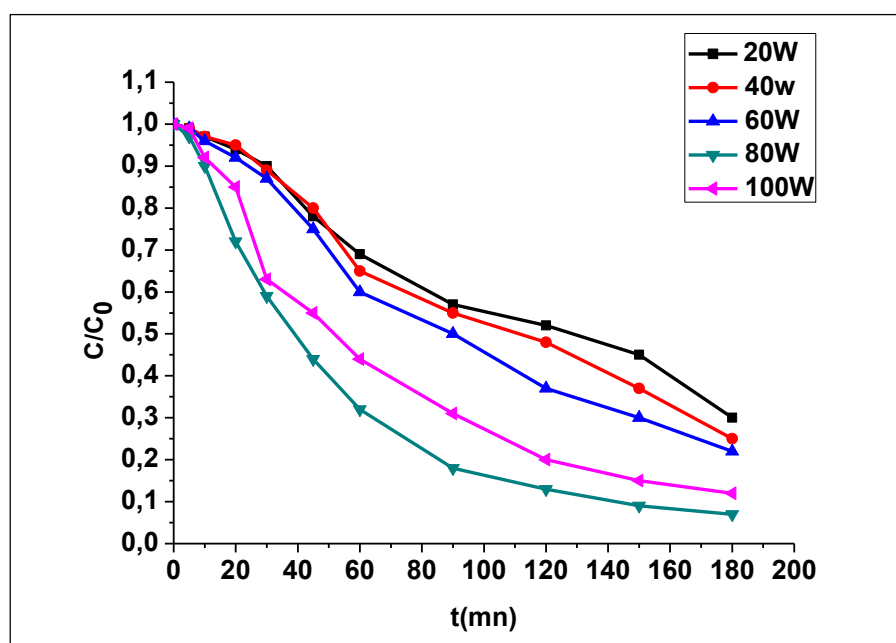


Figure III.42 : Effet de la puissance sur la dégradation du MV2B par le procédé US/FePO₄
V=500mL, v=500kHz, [MV2B] =10mg/L, pH=03, [FePO₄] =1g/L.

La figure montre des résultats qui correspondent à ceux trouvés précédemment lors de la dégradation sonocatalytique en utilisant WO₃ comme catalyseur, l'augmentation de la

Chapitre III : Résultats et discussions

puissance induit une augmentation du rendement jusqu'à atteindre un seuil au-delà duquel une augmentation inhibe la dégradation à cause d'une formation excessive de bulles de cavitation près de la surface émettrice qui se combinent pour former des bulles plus grosses entraînant une diminution de l'énergie de cavitation dans le système.

d. Effet de la concentration du colorant :

La concentration du colorant a été étudiée pour des quantités allant de 5 à 30 mg/L les résultats sont présentés sur la figure III.43

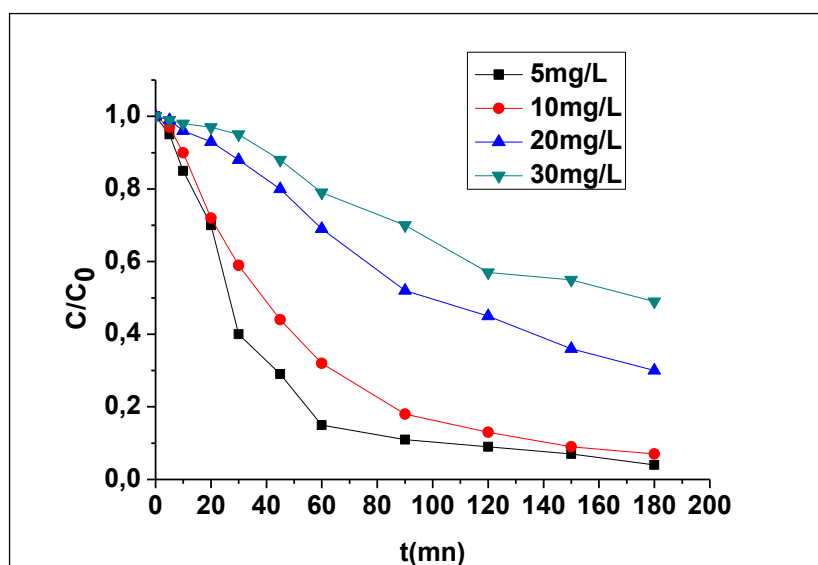
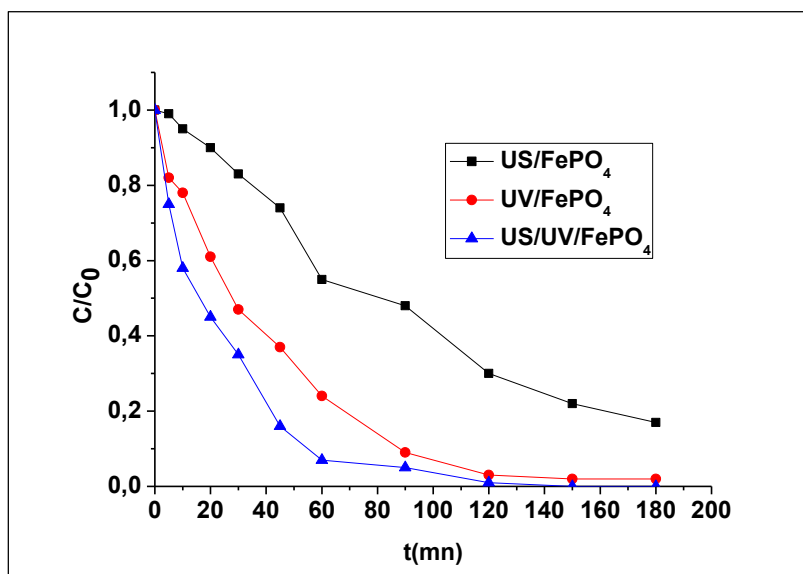


Figure III.43 : Effet de la concentration du colorant sur la dégradation du MV2B par le procédé US/ $FePO_4$, $V=500mL$, $v=500kHz$, $P=80W$, $pH=03$, $[FePO_4]=1g/L$.

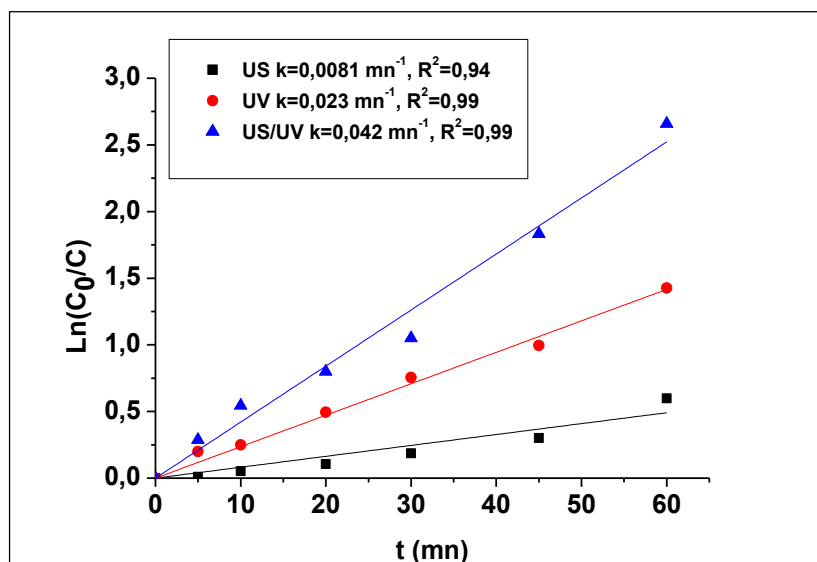
Les résultats obtenus pour une concentration en $FePO_4 = 1g/L$, une puissance constante de 80W en milieu acide montrent que le rendement de dégradation diminue proportionnellement avec l'augmentation de la concentration en colorant. Cela est dû à la saturation des sites actifs du catalyseur.

e. Dégradation par sonophotocatalyse (US/UV/ $FePO_4$) :

Dans le but d'améliorer d'avantage le rendement de dégradation, nous avons testé l'efficacité de $FePO_4$ pour l'élimination du MV2B en utilisant le procédé sonocatalytique en présence des rayonnements UV sous les conditions optimales de puissance sonolytique, concentrations du catalyseur et une fréquence constante de 500 kHz, les résultats sont illustrés sur la figure III.44



(a)



(b)

Figure III.44: (a) Dégradation du MV2B par le procédé UV/US/FePO₄, (b) étude cinétique $V=500\text{mL}$, $v=500\text{kHz}$, $P=80\text{W}$, $\text{pH}=6.77$, $[\text{FePO}_4]=1\text{g/L}$.

L'effet positif de l'ajout des UV dans le milieu réactionnel a bien été confirmé, le rendement passe de 83% en utilisant une dégradation sonocatalytique à 100% de dégradation après le couplage. L'effet des rayonnement UV offre une source supplémentaire pour la formation des radicaux hydroxyles. L'étude cinétique illustrée sur la figure III.44 (b) a aussi montré une augmentation de la vitesse avec une constante de vitesse qui passe de 0.0081mn^{-1} à 0.042 mn^{-1} pour le procédé UV/US/FePO₄. L'effet synergique a bien été confirmé en

Chapitre III : Résultats et discussions

calculant le facteur de synergie $S=1.35$ (équation 79) à partir des constantes de vitesse de chaque procédé.

$$S = \frac{K_{(UV/US/FePO_4)}}{K_{(UV/FePO_4)} + K_{(US/FePO_4)}} = 1.35 \quad (79)$$

3.4. Comparaison entre les différents procédés sonocatalytique :

La figure III.45 montre une comparaison entre les constantes de vitesse des différents procédés sonocatalytique étudiés lors de ce travail. L'histogramme montre une variation de la constante de vitesse allant de 0.0081mn^{-1} pour le procédé US/ FePO_4 à 0.019mn^{-1} pour le procédé US/ Fe_2O_3 . Cependant les résultats du couplage US/UV pour les différents catalyseurs (figure III.46) a montré que le couplage UV/US en utilisant FePO_4 à un effet synergique significatif par rapport aux autres procédés tandis que Fe_2O_3 reste le procédé qui donne le meilleur rendement avec une constante de vitesse de 0.052mn^{-1} .

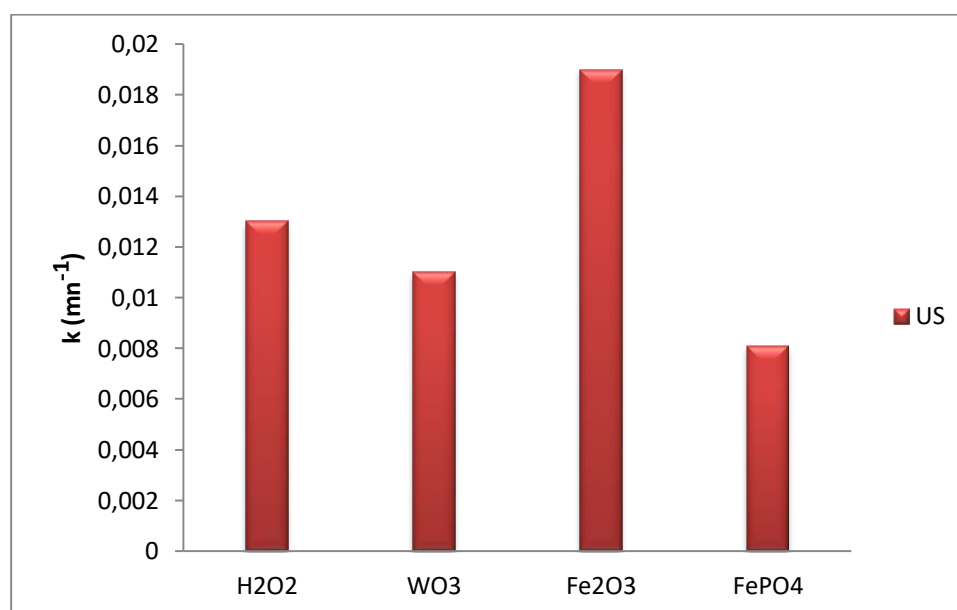


Figure III.45 : Constantes de vitesse durant la dégradation de MV2B par les procédés sonocatalytiques

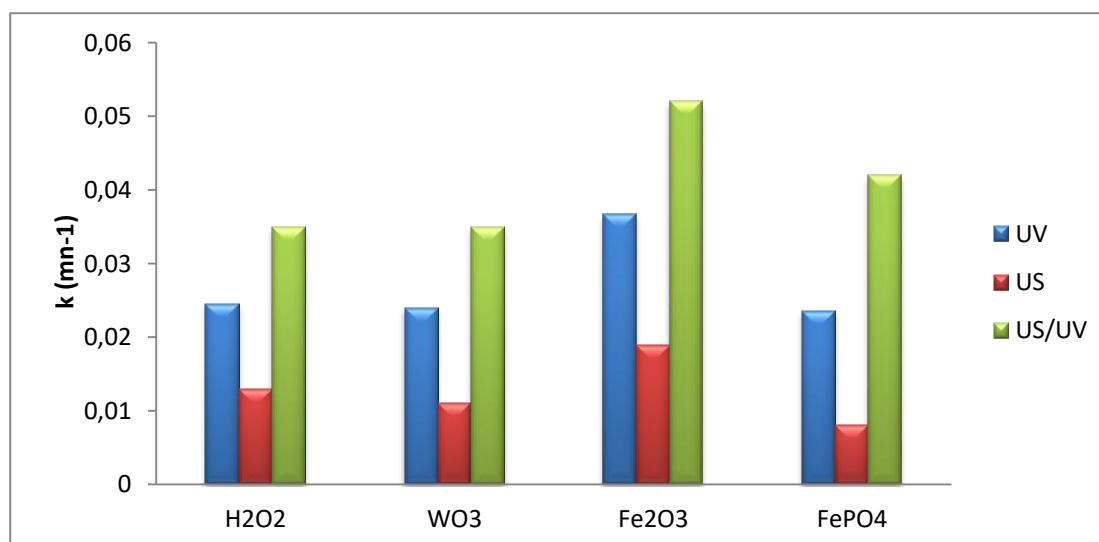


Figure III.46 : Constantes de vitesse durant la dégradation de MV2B par les procédés sonophotocatalytiques

4. Dégradation du MV2B par le procédé électrochimique :

Récemment, il y a un intérêt croissant pour l'utilisation de l'oxydation électrochimique pour décontaminer les eaux polluées par des matières organiques. L'oxydation électrochimique est parmi les procédés les plus connus pour le traitement des eaux usées à faibles teneurs en matières organiques. Ce procédé permet la destruction des polluants organiques dans une cellule électrolytique en les oxydant avec un radical hydroxyle formé à la surface d'une anode (M) à haute surtension à partir de la décomposition de l'eau [71,72].



Au cours des dernières années, l'application de l'oxydation électrochimique au traitement de l'eau a fait l'objet d'une grande attention en raison de l'utilisation de nouvelles électrodes à film mince en diamant dopé au bore (BDD), qui permet une surtension beaucoup plus élevée que les anodes classiques telles que Pt ou PbO₂. Ce fait favorise la production d'une plus grande quantité de radicaux hydroxyles, permettant ainsi à l'anode BDD d'accélérer fortement la destruction des matières organiques [73].

L'efficacité de cette méthode a fait ses preuves pour l'oxydation des colorants en utilisant des électrodes BDD comme anode [74,75].

Chapitre III : Résultats et discussions

Au cours de ce travail, ce procédé a été appliqué au traitement du méthyl violet 2B en utilisant une électrode au diamant dopé au bore. Les différents paramètres pouvant influencer le processus de dégradation ont été étudiés.

4.1. Effet de l'électrolyte support :

Afin d'étudier l'influence de l'électrolyte support sur la dégradation du méthyl violet 2B sur une électrode de diamant dopé au bore (BDD), une solution du colorant a été électrolysée dans deux électrolytes Na_2SO_4 , et NaCl de concentration égale à 0,1M, sous un courant constant (10mA) et au pH du milieu.

La figure III.47 montre que la dégradation est très rapide dans le cas où la solution du colorant est électrolysée par NaCl , que dans Na_2SO_4 ; cela peut être lié à l'existence du chlore (Cl_2) et l'hypochlorite (ClO^-), générés par l'oxydation des ions chlorure sur la surface de l'électrode en BDD selon les réactions:



De toute évidence, il a déjà été constaté que ces oxydants étaient capables de dégrader efficacement les polluants organiques [76,77].

L'accumulation de ClO^- dans l'électrolyte provoque l'augmentation du pH (Figure III.48). En outre, plusieurs chercheurs [78-81] ont étudié les produits d'oxydation au cours de l'électrolyse de l'eau contenant des ions chlorure en utilisant différentes conditions expérimentales. Ils ont souligné la formation de chlorate et perchlorate (ClO_3^- , ClO_4^- Réactions 83 et 84), et qui explique également l'augmentation du pH au cours du traitement avec NaCl . Le principal inconvénient de cette oxydation indirecte est la formation probable de sous-produits organiques chlorés [82].



Cependant même en présence d'ion sulfate (SO_4^{2-}), on constate une dégradation complète au bout de 60 minutes de traitement. Cela est dû à la possibilité de produire l'ion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) selon la réaction (85), qui est un bon agent oxydant pour la

Chapitre III : Résultats et discussions

décompositions des contaminants organiques. L'anode en BDD a un rendement plus élevé pour le persulfate que les autres anodes [83]

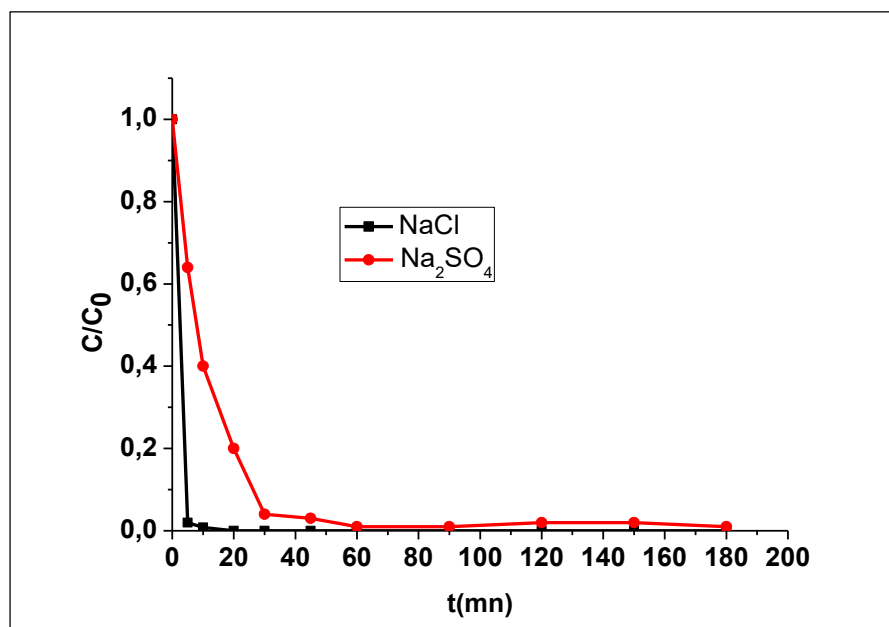


Figure III.47: Effet de l'électrolyte support sur la dégradation anodique du MV2B sur une électrode BDD ($[\text{MV2B}] = 10 \text{ mg/L}$, $I = 10 \text{ mA}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{NaCl}] = 0,1 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 6,7$)

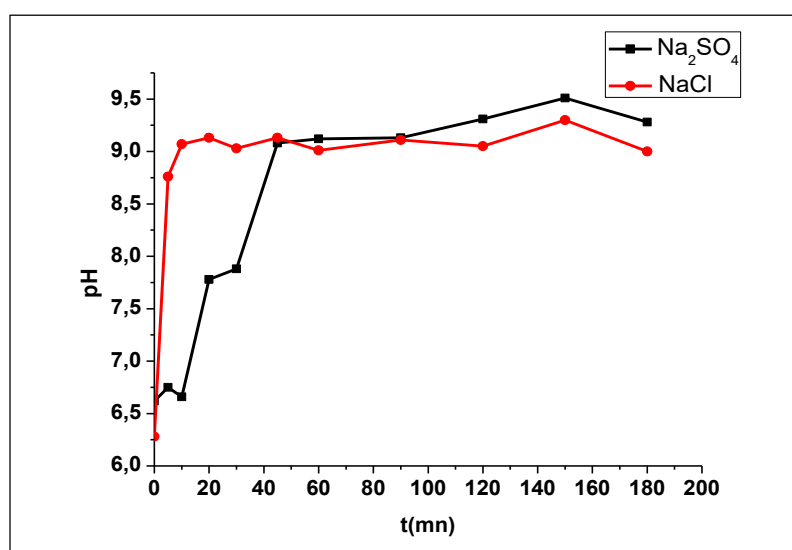


Figure III.48 : Evolution du pH durant la dégradation du MV2B par le procédé anodique sur une anode de BDD.

4.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène :

Le dosage du H_2O_2 formé lors la dégradation électrochimique du MV2B a été établie pour les deux électrolytes à pH du milieu, les résultats sont présentés sur la figure III.49

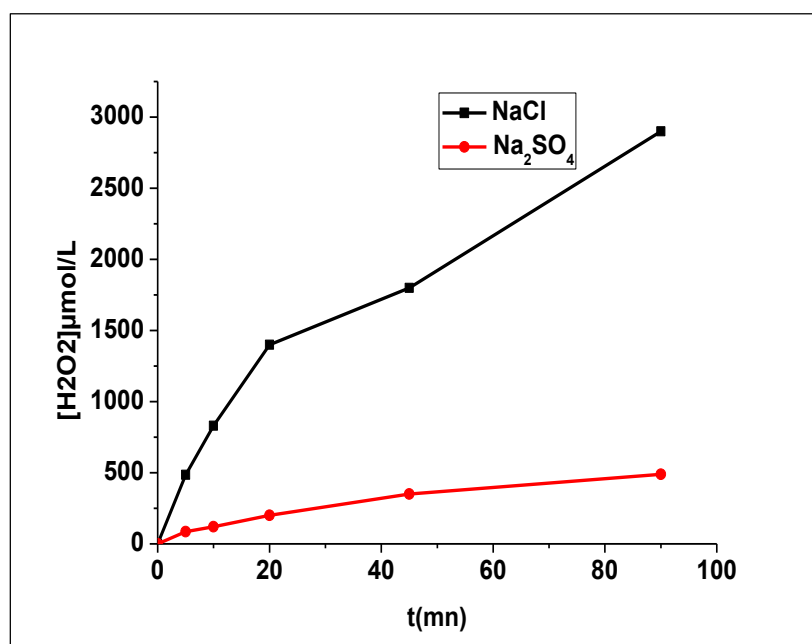


Figure III.49: Dosage du peroxyde d'hydrogène durant la dégradation électrochimique du MV2B par l'électrode en BDD en utilisant différents électrolytes.

Comme c'est indiqué sur la figure III.45, H_2O_2 formé durant la dégradation en utilisant NaCl comme électrolyte est beaucoup plus élevé qu'avec Na_2SO_4 car le chlorure de sodium possède une meilleure conductivité que Na_2SO_4 , ce qui conduit à une meilleure oxydation sur l'électrode BDD donnant lieu à la formation d'une quantité plus importante de radicaux hydroxyles.

4.3. Effet de la densité du courant :

La densité du courant appliquée est un facteur important affectant la cinétique de l'électrolyse et le coût du procédé. L'effet de ce paramètre sur le procédé électrochimique a été démontré dans plusieurs études. Pour étudier ce paramètre, nous avons appliqué trois densités du courant (10, 20 et $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) lors de la dégradation électrochimique du MV2B sur une anode de BDD.

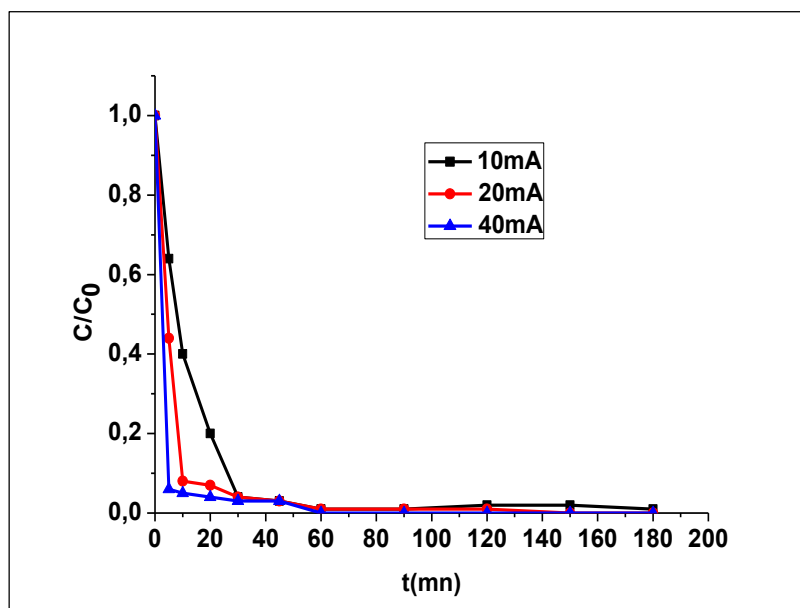


Figure III.50 : Effet de la densité du courant sur la dégradation anodique du MMV2B sur une électrode BDD (Conditions opératoires : $[MV2B] = 10 \text{ mg /L}$, $\text{pH} = \text{pH du milieu}$, $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol/L}$).

La figure III.50 montre que lorsque la densité du courant augmente, une dégradation plus rapide du MV2B a été observée atteignant 100% de dégradation au bout de 60 minutes de traitement. Cette tendance peut être due à la production croissante de radicaux hydroxyles et d'autres oxydants tels que, l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ et H_2O_2 à la surface de l'anode BDD [84]. Comme le montre la figure III.51, la quantité de H_2O_2 formée lors de la première heure de traitement pour les trois densités de courant utilisées, on peut clairement observer que la concentration du peroxyde formé augmente en augmentant la densité du courant imposé atteignant $558 \mu\text{mol/L}$ pour 40mA/cm^2 .

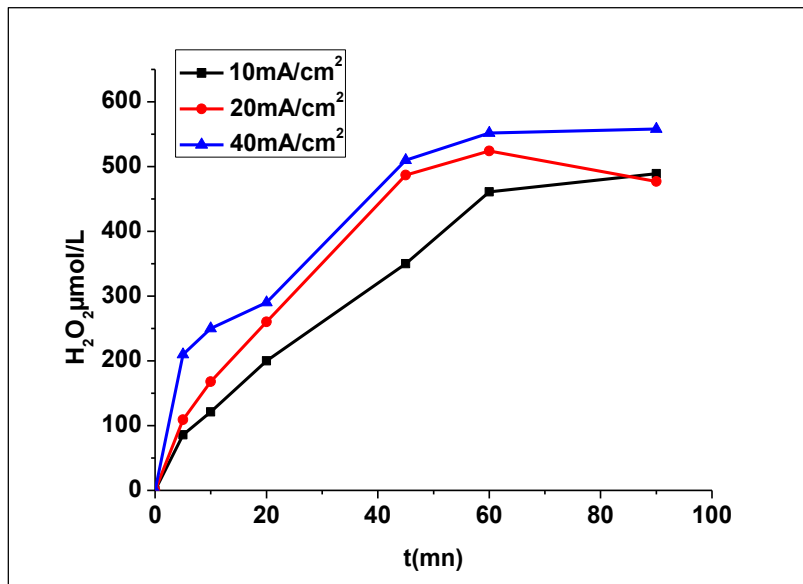


Figure III.51 : Dosage du peroxyde d'hydrogène durant la dégradation électrochimique du MV2B par l'électrode en BDD à différentes densités du courant.

4.4. Calcul de l'énergie consommée :

La quantité d'énergie nécessaire pour la meilleure élimination du MV2B est l'un des paramètres de base dans le traitement électrochimique des eaux usées car on peut déterminer avec le coût du procédé. L'énergie consommée E_c a été calculée à l'aide de l'équation suivante [85].

$$E_c = \frac{I.V.t}{(\Delta C).V_s} \quad (86)$$

I : Intensité du courant appliqué (A)

V : Potentiel appliqué (V)

t : Temps de l'électrolyse (h)

V_s : Volume de la solution traitée (dm^3)

ΔC : quantité du colorant éliminé ($\text{g}.\text{dm}^{-3}$)

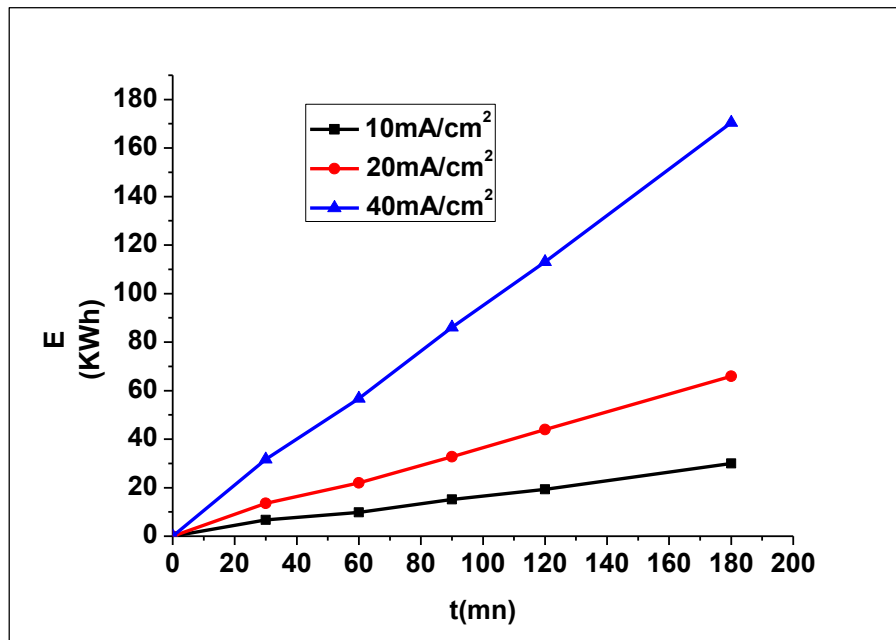


Figure III.52: Comparaison de la tendance de la consommation énergétique (E_c) en fonction du temps lors de la dégradation électrochimique du MV2B sous les différentes densités de courant appliquées, $[MV2B] = 10 \text{ mg/L}$, $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol/L}$, $pH = pH \text{ du milieu}$)

D'après la figure III.52, on peut constater que l'énergie consommée augmente avec l'augmentation du courant atteignant 56.72 kWh pour une densité du courant de 40 mA.cm^{-2} pour une élimination totale du MV2B en une heure de traitement. Le même taux de dégradation est atteint en 1 heure pour 10 mA/cm^2 et pour seulement 9.8 kWh avec une dégradation moins rapide (figure III.46). Donc dans la présente étude, il est plus économique d'utiliser 10 mA/cm^2 pour la meilleure dégradation du colorant.

4.5. Effet du pH :

Le rôle du pH initial dans l'oxydation du MV2B en solution de 10 mg L^{-1} à la surface de l'anode BDD a été étudié pour les valeurs de pH de 3, pH du milieu (6.7) et 9. La dégradation électrochimique a été réalisée dans une cellule à une densité de courant de 10 mA.cm^{-2} . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.53.

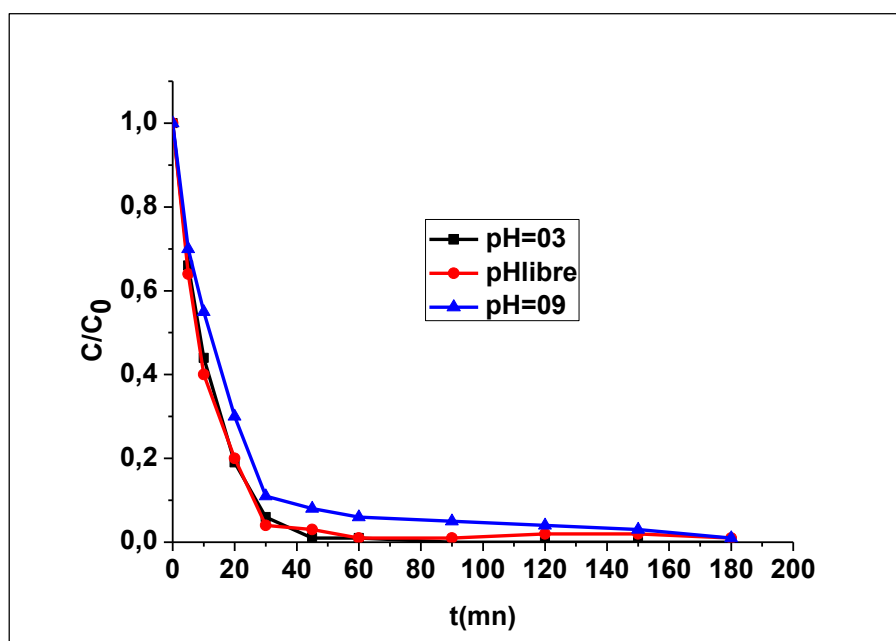


Figure III.53: Effet du pH initial sur la dégradation du MV2B lors du procédé d'oxydation anodique à courant constant de 10 mA/cm, [MV2B] = 10 mg/L, [Na₂SO₄] = 0,1M.

Dans cette étude, l'influence du pH sur l'oxydation du colorant était marginale. Dans tous les cas (pH initial de 3,0–9,0), la décomposition du colorant est totale pour les valeurs du pH 03 et 6.7, l'augmentation du pH peut légèrement inhiber la dégradation.

5. Identification des sous – produits de la dégradation du MV2B par le procédé Sonophotocatalytique (US/UV/Fe₂O₃) :

L'identification des sous-produits organiques lors de l'oxydation du MV2B par le procédé sonophotocatalytique en présence du semi-conducteur Fe₂O₃ et sous les conditions optimales a été mise en œuvre à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

La figure III.54 présente le chromatogramme des produits intermédiaires formés après 60 minute de dégradation du MV2B par le procédés US/UV/Fe₂O₃ :

Bibliographies:

- [1] A.R. Fischer ,P. Werner , K.U. Goss, Photodegradation of malachite green and malachite green carbinol under irradiation with different wavelength ranges, *Chemosphere*, 82 (2011) 210–214.
- [2] J.H. Sun, S.P. Sun, G.L. Wang, L.P. Qiao, Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Dyes Pigments*, 74 (2007) 647–652.
- [3] A.P. Toor, A. Verma, C.K. Jotshi, P.K. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor, *Dyes Pigments*, 68 (2006) 53–60.
- [4] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Decolorization of anthraquinonic dye, C.I. Acid Blue25 in aqueous solution by direct UV irradiation UV/Fe(II) processes, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 226–231.
- [5] M.Huang, C.Xu, Z.Wu, Y. Huang, J.Lin, J. Wu, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite, *Dyes Pigments* 77, (2008) 327–334.
- [6] N.Daneshvar, M.A.Behnajady, M.K.A.Mohammadi, M.S.S.Dorraji, UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modeling, *Desalination*, 230 (2008) 16–26.
- [7] I.A. Alaton, B.H. Gürsoy, Advanced oxidation of acid and reactive dyes: effect of fenton treatment aerobic, anoxic and anaerobic processes, *Dyes Pigments*, 78 (2008) 117–130.
- [8] E.Basturk , M.Karatas, Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/ H₂O₂ process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 299 (2015) 67–72.
- [9] F.Z. SAIDI, Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, Mémoire de magister, Université de Tlemcen, (2013)
- [10] A.Aleboye , Y. Moussa , H.Aleboye, The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74. *Dyes and Pigments* 66 (2005) 129-134.
- [11] L.E. Fraga, J.H. Franco, M.O. Orlandi, M.V.B. Zanoni, Photoelectrocatalytic oxidation of hair dye basic red 51 at W/WO₃/TiO₂ bicomposite photoanode activated by ultraviolet and visible radiation, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 4–199,
- [12] Y.Liu, Y.Ohko, R. Zhang, Y.Yang, Z. Zhang, Degradation of malachite green on Pd/WO₃ photocatalysts under simulated solar light, *J. Hazard. Mater.*, 184 (2010) 386–391.

Chapitre III : Résultats et discussions

- [13] S.S.K. Ma, K. Maeda, R. Abe, K. Domen, Visible-light-driven nonsacrificial water oxidation over tungsten trioxide powder modified with two different cocatalysts, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 8390-8397.
- [14] K. Hayat, M.a. Gondal, M.M. Khaled, Z.H. Yamani, S. Ahmed, Laser induced photocatalytic degradation of hazardous dye (Safranin-O) using self synthesized nanocrystalline WO_3 , *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1226–1233.
- [15] M.S. Koo, X. Chen, K. Cho, T. An, W. Cho, In Situ Photoelectrochemical Chloride Activation Using WO_3 Electrode for Oxidative Treatment with Simultaneous H_2 Evolution under Visible Light, *Environmental Science & Technology*, 53 (2019) 9926-9936.
- [16] M.G. Alalm, S. Ookawara, D. Fukushic, A. Satoc, A. Tawfik, Improved WO_3 photocatalytic efficiency using ZrO_2 and Ru for the degradation of carbofuran and ampicillin, *Journal of Hazardous Materials* 302 (2016) 225–231.
- [17] E.A. Abdelrahman, R.M. Hegazey, Y.H. Kotp, A. Alharb, Facile synthesis of Fe_2O_3 nanoparticles from Egyptian insecticide cans for efficient photocatalytic degradation of methylene blue and crystal violet dyes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 222 (2019) 117195.
- [18] D.M.S.N. Dissanayake, M.M.M.G.P.G. Mantilaka, T.C. Palihawadana, G.T.D. Chandrakumara, R. T. De Silva, ORCID logo, H.M.T.G.A. Pitawala, K.M. Nalin de Silvaad, G.A.J. Amaratungaa, Facile and low-cost synthesis of pure hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles from naturally occurring laterites and their superior adsorption capability towards acid-dyes, 9 (2019) 21249-21257.
- [19] E.M. Rodriguez, G. Fernandez, P.M. Alvarez, R. Hernandez, F.J. Beltran, Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Effects of pH and light source, *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 572–583.
- [20] H.J. Shipley, K.E. Engates, V.A. Grover, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by hematite nanoparticles: effect of sorbent concentration, pH, temperature, and exhaustion, *Environ Sci Pollut Res*, 20 (2013) 1727–1736.
- [21] H. Guaffour, Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée, thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2017).
- [22] X. Huang, X. Hou, J. Zhao, L. Zhang, Hematite facet confined ferrous ions as high efficient Fenton catalysts to degrade organic contaminants by lowering H_2O_2 decomposition energetic span. *Appl. Catal. B*, 181 (2016) 127–137.
- [23] D. Palomino, S. Stoll, Fulvic acids concentration and pH influence on the stability of hematite nanoparticles in aquatic systems, *J Nanopart Res*, 15 (2013) 1428-1436
- [24] J. Li, N.H.L. Dickon, P. Song, C. Kong, Y. Song, Synthesis of SnO_2 -activated carbon fiber hybrid catalyst for the removal of methyl violet from water, *Mater SciEngin B*, 194 (2015) 1-8.

Chapitre III : Résultats et discussions

- [25] H. Juretic, M.M.Lombay , J.H.v.Leeuwen, W.J.Cooper, D.Grewell, Hydroxyl radical formation in batch and continuous flow ultrasonic systems, *Ultrason Sonochem*, 22 (2015) 600-606.
- [26] D.Guettaia , A.Boudjemaa ,K. Bachari , M.Mokhtari Enhanced performance of Fe-JUL-15 prepared by ultrasonic method through the photo-degradation of ibuprofen. *Environ Prog Sustain Energy* 37 (2018) 738-745.
- [27] A.Aleboye , Y.Moussa , H.Aleboye ,The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74. *Dyes and Pigments* 66 (2005) 129-134.
- [28] D.Wan, W.Li ,G.Wang ,K.Chen, L.Lu ,Q.Hu, Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material, *Applied Surface Science*, 349 (2015) 988–996.
- [29] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline Jr., The sonochemical hot spot, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5641-5646.
- [30] T.J. Mason (Ed.), *Advances in Sonochemistry Vol.1* JAI Press, London, 1990.
- [31] T.J. Mason (Ed.), *Advances in Sonochemistry Vol.2* JAI Press,London, 1991.
- [32] H.Okuno, B.Yim, Y.Mizukoshi, Y.Nagata, Y. Maeda, Sonolytic degradation of hazardous organic compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7 (2000) 261–264
- [33] E.De-Bel , J.Dewulf, B.De-Witte, H.Van-Langenhove, C.Janssen, Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: Biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products, *Chemosphere*, 77 (2009) 291–295.
- [34] J.Wang, Z.Pan, Z.Zhang, X.Zhang, F.Wen, T.Ma, Y.Jiang, L.Wang, L.Xu, P.Kang, Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities, *Ultrasonics Sonochemistry* , 13 (2006) 493–500.
- [35] J.J.Yao, N.Y.Gao, Y.Deng, Y.Ma, H.J.Li, B.Xu, L.Li, Sonolytic degradation of parathion and the formation of byproducts, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (2010) 802–809.
- [36] Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka, S. Koda, Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 244-250.
- [37] K.J. Zhang , N.Y. Gao, Y.Deng, T.F.Lin, Y.Ma, L.Li, M.Sui, Degradation of bisphenol-A using ultrasonic irradiation assisted by low-concentration hydrogen peroxide, *J. Environ. Sci.* 23 (2011) 31-36.
- [38] P.Qiu, M.Cui, ounglim Kang, B.Park, Y.Son, E.Khim, M.Jang, J.Khim, Application of Box–Behnken design with response surface methodology for modeling and optimizing ultrasonic oxidation of arsenite with H₂O₂, *Cent. Eur. J. Chem*, 12 (2014) 164-172.

Chapitre III : Résultats et discussions

- [39] M.Zarrabi, A.R. Rahmani, M.R.Samarghandi, F.B. Askary, Investigation the zero-valent iron (ZVI) performance in the presence of UV light and hydrogen peroxide on removal of azo dyes acid orange 7 and reactive black 5 from aquatic solutions, *Iranian J. Health Environ*, 5 (2013) 469-478.
- [40] S.Rahdar, C.A.Igwegbe, M.Ghasemi, S.Ahmadi, Degradation of Aniline by the Combined Process of Ultrasound and Hydrogen Peroxide (US/H₂O₂), *Method X*, 6 (2019) 492-499.
- [41] H. Iboukhoulef, Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu), Thèse de Doctorat en Chimie des matériaux, Université de Mouloud Mammeri- Tizi- Ouzou (2014).
- [42] Barrera, M., Mehrvar, M., Gilbride, K.A., McCarthy, L.H., Laursen, A.E., Boston, V., Pushchak, R. Photolytic treatment of organic constituents and bacterial pathogens in secondary effluent of synthetic slaughterhouse wastewater, *Chem. Eng. Res. Des*, 90 (2012) 1335-1350.
- [43] S.Ghafoori, A. Mowla, R.Jahani, M.Mehrvar, P.K.Chan, Sonophotolytic degradation of synthetic pharmaceutical wastewater: Statistical experimental design and modeling, *Journal of Environmental Management*, 150 (2015) 128-137 .
- [44] G. K.Dinesh, S.Chakma, Degradation kinetic study of cholesterol lowering statin drug using sono-hybrid techniques initiated by metal-free polymeric catalyst, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 100, (2019) 95-104.
- [45] Z.Wu, F.J.Yuste-Cordoba, P. Cintas, Z. Wu, L. Boffa, S. Mantegna, G.J.U.S. Cravotto, Effects of ultrasonic and hydrodynamic cavitation on the treatment of cork wastewater by flocculation and Fenton processes, *Ultrasonics Sonochemistry*, 40 (2018) 3-8.
- [46] R. Mirzaee, R. Darvishi Cheshmeh Soltani, A. Khataee, G. Boczka, Combination of air-dispersion cathode with sacrificial iron anode generating Fe²⁺Fe³⁺₂O₄ nanostructures to degrade paracetamol under ultrasonic irradiation, *Journal of Molecular Liquids*, 284 (2019) 536-546.
- [47] A. Khataee, P. Gholami, B. Vahid, S.W. Joo, Heterogeneous sono-Fenton process using pyrite nanorods prepared by non-thermal plasma for degradation of an anthraquinone dye, *Ultrasonics Sonochemistry*, 32 (2016) 357-370
- [48] A. Hassani, A. Khataee, S. Karaca, C. Karaca, P. Gholami, Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite, *Ultrasonics Sonochemistry*, 35 (2017) 251-262.
- [49] K.P. Jyothi, S. Yesodharan, E.P. Yesodharan, Contaminant salts as enhancers of sonocatalytic degradation of organic water pollutants: Effect of concentration, reaction time and adsorption on the efficiency of enhancement and the fate of concurrently formed H₂O₂, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 3574-3589.

Chapitre III : Résultats et discussions

- [50] P.Gholami, A.Khataee, R.D.C.Soltani, A.Bhatnagar, A review on carbon-based materials for heterogeneous sonocatalysis: Fundamentals, properties and applications, *Ultrasonics Sonochemistry* 58 (2019) 104681.
- [51] A. Khataee, B. Kayan, P. Gholami, D. Kalderis, S. Akay, Sonocatalytic degradation of an anthraquinone dye using TiO₂-biochar nanocomposite, *Ultrasonics Sonochemistry*, 39 (2017) 120- 128.
- [52] J.K. Im, J. Heo, L.K. Boateng, N. Her, J.R. Flora, J. Yoon, K.-D. Zoh, Y.Yoon, Ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of singlewalled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater*, 254 (2013) 284–292.
- [53] Y.A.J. Al-Hamadani, C.M. Park, Sonocatalytic removal of ibuprofen and sulfamethoxazole in the presence of different fly ash sources, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 39 (2017) 354–362
- [54] R.D.C. Soltani, M. Safari, M. Mashayekhi, Sonocatalyzed decolorization of synthetic textile wastewater using sonochemically synthesized MgO nanostructures, *Ultrason. Sonochem*, 30 (2016) 123–131.
- [55] J. Wang, Y. Jiang, Z. Zhang, G. Zhao, G. Zhang, T. Ma, W. Sun, Investigation on the sonocatalytic degradation of congo red catalyzed by nanometer rutile TiO₂ powder and various influencing factors, *Desalination*, 216 (2007) 196-208.
- [56] E. Bel, J.Dewulf, B.Witte, H. Langenhove, C. Janssen, Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: Biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products, *Chemosphere*, 77 (2009) 291-295.
- [57] Y.Son, E.Cho, M.Lim, J.Khim, Effects of Salt and pH on Sonophotocatalytic Degradation of Azo Dye Reactive Black 5, *Japanese Journal of Applied Physics* 49 (2010) 07HE05.
- [58] N. Golash, P.R.Gogate, Degradation of dichlorvos containing wastewaters using sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19 (2012) 1051-1060.
- [59] S.D. Ayare, P.R. Gogate, Sonocatalytic treatment of Phosphonate containing industrial wastewater intensified using combined oxidation approaches, *Ultrasonics Sonochemistry*, 51, (2019) 69-76.
- [60] A. J. Barik, P. R. Gogate, Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using a novel combined process based on hydrodynamic cavitation, UV photolysis and ozone, *Ultrason. Sonochem*, 30 (2016) 70-78.
- [61] A.Khataee, A. Khataee, M. Fathinia, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, Kinetics and mechanism of enhanced photocatalytic activity under visible light using synthesized PrxCd1-xSe nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res*, 52 (2013) 13357– 13369.

Chapitre III : Résultats et discussions

- [62] Z. Frontistis, D. Mantzavinos, Sonodegradation of 17 α -ethynylestradiol in environmentally relevant matrices: laboratory-scale kinetic studies, *Ultrason. Sonochem.*, 19 (2012) 77–84.
- [63] Y.G.Adewuyi, *Sonochemistry in Environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water*, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 8557–8570.
- [64] R.Abazari, A.R.Mahjoub, Ni–Ti Layered Double Hydroxide@Graphitic Carbon Nitride Nanosheet: A Novel Nanocomposite with High and Ultrafast Sonophotocatalytic Performance for Degradation of Antibiotics, *Inorg Chem.*, 58 (2019) 1834-1849.
- [65] M.Chakravarty, A.Das, α -Fe₂O₃/TiO₂ Hybrids with Tunable Morphologies as Efficient Photocatalysts and Positive Electrodes for Supercapacitors, *ChemistrySelect*, 3 (2018) 3284 – 3294.
- [66] A.R. Khataee, R.D.C. Soltani, A. Karimi, S.W. Joo, Sonocatalytic degradation of a textile dye over Gd-doped ZnO nanoparticles synthesized through sonochemical process, *Ultrason. Sonochem.*, 23 (2015) 219–230.
- [67] Y. Kuang, Q. Wang, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 410 (2013) 67-73.
- [68] S.P. Sun, A.T. Lemley, p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 349 (2011) 71-79.
- [69] B. Vahid, T. Mousanejad, A. Khataee, Sonocatalytic ozonation, with nano-TiO₂ as catalyst, for degradation of 4-chloronitrobenzene in aqueous solution, *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2014) 1-14.
- [70] S.G.Babu , P.Karthik, Synergistic effect of sono-photocatalytic process for the degradation of organic pollutants using CuO-TiO₂/rGO, *Ultrasonics Sonochemistry* 50 (2019) 218-223.
- [71] N.Wachter, J.M.Aquino, M.Denadaia, J.C.Barreiro, A.J.Silva, Q.B.Cass, N.Bocchi R.C.Rocha-Filho, Electrochemical degradation of the antibiotic ciprofloxacin in a flow reactor using distinct BDD anodes: Reaction kinetics, identification and toxicity of the degradation products, *Chemosphere* 234 (2019) 461-470.
- [72] S.O.Ganiyu, C.A. Martínez-Huitle, Nature, Mechanisms and Reactivity of Electrogenerated Reactive Species at Thin-Film Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes During Electrochemical Wastewater Treatment, *Chem.Electro.Chem* 6 (2019) 1–15.
- [73] L.S. Andrade, T.T. Tasso, D.L. da Silva, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio, On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation

Chapitre III : Résultats et discussions

of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye , *Electrochim. Acta*, 54 (2008) 2024-2030.

[74] N.Klidi, D.Clematis, et al, Electrochemical oxidation of crystal violet using a BDD anode with a solid polymer electrolyte, *Separation and Purification Technology*, 208(2019) 178-183.

[75] V.M. Vasconcelos, C.Ponce-de-Leon, Electrochemical Degradation of Reactive Blue 19 Dye by Combining Boron-Doped Diamond and Reticulated Vitreous Carbon Electrodes, *ChemElectroChem* 6 (2019) 3516-3524.

[76] M. Murugananthan, G. BhaskarRaju, S. Prabhakar, Removal of tannins and polyhydroxy phenols by electrochemical techniques, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 1188–1197.

[77] G.R.P. Malpass, D.W. Miwa, S.A.S. Machado, P. Olivi, A.J. Motheo, Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes, *J. Hazard. Mater. B*, 137 (2006) 565–572

[78] M.E. Henry Bergmann, J. Rollin. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes, *Catalysis Today*, 124 (2007) 198–203.

[79] M.E. H.Bergmann, J.Rollin, T. Iourtchouk. The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 2102–2107.

[80] M. Mascia, A. Vacca, A.M. Polcaro, S. Palmas, J.R Ruiz, A.DaPozzo, Electrochemical treatment of phenolic waters in presence of chloride with boron-doped diamond (BDD) anodes: Experimental study and mathematical model. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 314–322.

[81] A. Sanchez-Carretero, C. Seez, P. Canizares, M.A. Rodrigo, Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses, *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011) 710–714.

[82] Y.Lei, Z. Shen, R.Huang, W. Wang. Treatment of landfill leachate by combined aged-refuse bioreactor and electro-oxidation, *Water Res*, 41 (2007) 2417– 2426.

[83] F.Guenfoud, Elimination du Vert Malachite par des procédés d’oxydation avancée, thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2015).

[84] N.E. Abdessamad , H.Akrout, Evaluation of the efficiency of monopolar and bipolar BDD electrodes for electrochemical oxidation of anthraquinone textile synthetic effluent for reuse, *Chemosphere* 93 (2013) 1309–1316.

[85] J.Muff, Chapter 3 - Electrochemical Oxidation – A Versatile Technique for Aqueous Organic Contaminant Degradation. In *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water, Fundamentals and Applications* (2014) 75- 134.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Cette étude qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux résiduelles a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances de différents procédés d'oxydation avancée à savoir : la photolyse directe, la photolyse du peroxyde d'hydrogène, photocatalyse hétérogène les procédés sonochimiques et les procédés électrochimiques pour la dégradation d'un polluant organique .

Ces procédés ont été appliqués à la dégradation des solutions aqueuses du méthyl violet 2B. Ce polluant est considéré comme un composé organique persistant et écotoxique à cause de sa faible biodégradabilité et son effet néfaste sur la santé humaine et l'écosystème.

L'étude de la dégradation des solutions du colorant MV2B par les différents procédés a été efficace pour quasiment tous les procédés utilisés. Nous avons déterminé pour chaque procédé les conditions optimales en étudiant les différents paramètres qui peuvent influencer la dégradation. . Les résultats expérimentaux obtenus à partir de cette étude montrent bien que :

Pour la photolyse directe les résultats ont montré que la dégradation du MV2B est efficace à 254 nm pour une concentration de 10 ppm et le taux de dégradation a été de 76 % au bout de 180 minutes de traitement, le pH favorable pour la dégradation par ce procédé est le pH acide.

Le procédé UV/H₂O₂ est plus efficace que la photolyse directe, et le rapport $R=[H_2O_2]/[MV2B]$ optimal est de 12 ou le taux de dégradation atteint 91% à pH du milieu.

Le procédé photocatalytique a été appliqué en utilisant différents semi-conducteurs (WO₃, Fe₂O₃, et FePO₄) ; les conditions optimales pour chacun de ces derniers ont été déterminées

- ✚ les résultats ont montrés que la quantité du WO₃ joue un rôle important dans le processus de dégradation. L'augmentation de la quantité du photocatalyseur accroît le rendement de dégradation de MV2B et la meilleure dégradation a été obtenue pour 1g/L de WO₃. Le pH du milieu peut lui aussi influencer le rendement de dégradation, les pH acide ou basique inhibent la dégradation et les meilleurs résultats ont été obtenus à pH du milieu.

- ✚ les résultats étaient différents lorsque nous avons utilisé Fe_2O_3 comme catalyseur. Le pH favorable était le pH acide (pH=03) ; le rendement a diminué pour le pH du milieu et le pH alcalin. La quantité du photocatalyseur a aussi son rôle à jouer et la quantité optimale était de 0.125g/L.
- ✚ FePO_4 a été synthétisé, et nous avons testé son efficacité pour la dégradation photocatalytique du MV2B en étudiant les différents paramètres pouvant influencer le procédé. Les résultats ont montré que l'augmentation de la quantité de ce dernier favorise la dégradation à pH du milieu (pH=6.75).

Les résultats concernant la sonolyse seule indiquent que la dégradation est favorisée en milieu acide et l'ajout du peroxyde d'hydrogène au milieu réactionnel améliore la dégradation avec un rapport $R=[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MV2B}]=24$.

La sonocatalyse avec les mêmes semi-conducteurs utilisés pour la photocatalyse a montré que :

- ✚ La dégradation en utilisant WO_3 comme catalyseur à 1g/L améliore légèrement la dégradation qui est améliorée d'avantage en milieu acide à une puissance de 80W.
- ✚ Fe_2O_3 a montré une meilleure efficacité à pH acide pour une concentration de 0.25g/L une plus grande quantité à un effet néfaste sur la dégradation du MV2B cependant la puissance favorable était de 100W.
- ✚ FePO_4 a été utilisé et les résultats ont montré que le rendement est amélioré proportionnellement avec l'augmentation de la quantité de ce dernier sous un pH acide et une puissance ultrasonore de 80W.

Dans tous les cas, la concentration initiale du MV2B est inversement proportionnelle au rendement de la dégradation et la cinétique de dégradation du MV2B pour tous les procédés étudiés dans ce travail est du pseudo-premier ordre.

Pour tous les cas le couplage entre les UV et les US améliore la dégradation d'une manière très significative.

Dans cette étude, l'utilisation de l'anode de diamant dopé au bore (BDD) a démontré une grande capacité à dégrader le méthyl violet 2B. Nous avons constaté que le pH acide est plus favorable pour la dégradation de ce dernier.

Conclusion générale

- ✚ L'étude de la dégradation dans différents électrolytes supports conduit à conclure que le meilleur électrolyte utilisé est le sulfate de sodium.
- ✚ L'intensité de courant imposé, joue un rôle très important dans l'électrolyse et le meilleur rendement a été obtenue pour 40mA.

Enfin la détermination des produits intermédiaires formés lors de la dégradation du colorant par le procédé UV/US/Fe₂O₃ en utilisant la GC-MS nous a permis d'identifier 20 produits.