

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat  
Département de Génie des Procédés

Année 2017

## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de *MASTER*

**Dégradation du Colorant Light Green SF Yellowish dans  
l'Eau par les Procédés UV, UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> et  
UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>**

*Option :*

Génie de l'Environnement

*Par*

HADDAD Amal

DIRECTEUR DE MEMOIRE : HAMDAOUI Oualid Professeur Univ. BM - Annaba

### DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	HAMDAOUI Oualid	Professeur	Univ. Badji Mokhtar - Annaba
EXAMINATEURS :	DERRADJI Ahmed	Professeur	Univ. Badji Mokhtar - Annaba
	FERKOUS Hamza	MAB	Univ. Badji Mokhtar - Annaba

A mes parents,

Ma mère pour son amour et aide morale,

Mon père pour ses encouragements continus,

A mes sœurs Karima, Amira et Aya.

### *Remerciements*

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) du Département de Génie des Procédés de l'Université Badji Mokhtar - Annaba.

Le plus grand merci revient à Dieu le tout puissant qui a seul le pouvoir de nous guider durant toute notre vie.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mon directeur de mémoire, le Professeur Hamdaoui Oualid. Je peux maintenant lui dire combien a été ma joie de préparer ce travail de fin d'études sous sa direction. Je le remercie pour son soutien moral, pour sa disponibilité, son suivi attentif, son aide et surtout pour sa correction du manuscrit et ses remarques pertinentes lors de la réalisation des essais et d'analyses au laboratoire. Je ne le remercierai jamais assez pour tout ce qu'il m'a apporté, tant du point de vue professionnel que personnel.

Je tiens à adresser mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail. Je suis certain de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif.

Je remercie également Dr. Ferkous Hamza pour ses aides, son efficacité et sa gentillesse.

Je remercie Ahlem Taamallah pour son énergie, son efficacité et ses conseils et surtout pour son aide.

Je remercie également le personnel du laboratoire qui m'ont aidé et facilité la tâche pour le bon déroulement de mon stage.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues de la promotion et mes amies pour leur sympathie et les bons moments que nous avons passés ensemble.

Merci à tous, très sincèrement

Amal

## TABLE DES MATIERES

Liste des figures	6
Liste des tableaux	8
INTRODUCTION	9

## PREMIERE PARTIE

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION	11
I.1.COLORANTS	11
I.1.1.Définition	11
I.1.2.Classification des colorants	11
I.1.2.1.Colorants acides	12
I.1.2.2.Colorants basiques	12
I.1.3.Light green SF yellowish	12
I.2.NESSESSITE DE TRAITER LES EFFLUENTS CHARGES EN COLORANTS	13
I.2.1.Dangers évidents	13
I.2.1.1.Eutrophisation	13
I.2.1.2.Sous-oxygénation	14
I.2.1.3.Couleur, turbidité, odeur	14
I.2.2.Dangers à long terme	14
I.2.2.1.Persistance	14
I.2.2.2.Bioaccumulation	14
I.2.2.3.Cancer	15
I.3.PROCEDES D'ELIMINATION DES COLORANTS	15
I.4.PROCEDES D'OXYDATION AVANCES (POA)	15
I.4.1.Définition et principe de base	15
I.4.2.Radicaux hydroxyles ( $^{\bullet}\text{OH}$ )	16
I.4.2.1. Cinétique de réaction des radicaux ( $^{\bullet}\text{OH}$ )	17
I.4.2.2. Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA	17
I.4.2.3. Constantes cinétiques de réaction entre les $^{\bullet}\text{OH}$ et les composés organiques	18
I.4.2.4. Comparaison entre les procédés de traitement avancé des	18

polluants organiques solubles	
I.5. PHOTOCHEMIE	20
I.5.1. Généralités	20
I.5.2. Principes fondamentaux de la photochimie	21
I.5.3. Les sources lumineuses	21
I.5.3.1. Lampes à vapeur de mercure	21
I.5.3.1.1 Lampes à vapeur de mercure à basse pression	22
I.5.3.1.2 Lampes à vapeur de mercure moyenne et haute pression	22
I.6 METHODE DE DEGRADATION DE POLLUANTS EN MILIEU HOMOGENE (POA)	22
I.6.1. Procédés photochimiques homogènes	22
I.6.1.1 Photolyse directe UV	22
CONCLUSION	23
Références bibliographiques	25

## DEUXIEME PARTIE

### DEGRADATION DE LIGHT GREEN SF YELLOWISH DANS L'EAU PAR LES PROCEDES UV, UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> ET UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>

INTRODUCTION	28
II.1.MATERIEL ET METHODES	29
II.1.1.Réactifs	29
II.1.2. Appareillage	29
II.1.3.Méthodes	30
II.2. RESULTATS ET DISCUSSION	31
II.2.1.Caractérisation du réacteur photochimique	31
II.2.1.1.Dosimétrie KI	31
II.2.1.2.Dosimétrie de Fricke	32
II.2.1.3. Production de peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	33
II.2.2.Photolyse directe	35
II.2.2.1.Dégradation photolytique de LGSFY	35
II.2.2.2.Effet de la concentration initiale du colorant	36
II.2.2.3.Effet de l'addition des sels sur la dégradation photolytique de LGSFY	37
II.2.2.3.1.Effet de l'addition de chlorure de sodium	37
II.2.2.3.2.Effet de l'addition de sulfate de sodium	38

---

II.2.2.3.3.Effet de l'addition de nitrate de potassium	39
II.2.2.3.4.Effet de l'addition de nitrite de sodium	40
II.2.2.4.Effet de l'addition de formiate de sodium	41
II.2.2.5. Effet de l'addition des substances humiques	42
II.2.3.Procédé UV/ $\text{IO}_3^-$ (iodate photoactivé)	44
II.2.3.1.Effet de concentration des ions iodate	44
II.2.3.2.Effet des sels sur le procédé UV/ $\text{IO}_3^-$	46
II.2.3.2.1. Effet de l'addition de chlorure de sodium	46
II.2.3.2.2. Effet de l'addition de sulfate de sodium	47
II.2.3.2.3. Effet de l'addition de nitrate de potassium	48
II.2.3.3.Effet de l'addition de formiate de sodium	49
II.2.3.4.Effet de l'addition des substances humiques	50
II.2.4.Procédé UV/ $\text{IO}_4^-$ (périodate photoactivé)	51
II.2.4.1.Photodécomposition des ions périodate (UV/ $\text{IO}_4^-$ )	52
II.2.4.2.Effet de la concentration des ions périodates	53
II.2.5.Procédé UV/ $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$	54
CONCLUSION	56
Références bibliographiques	58
CONCLUSION	61

---

## LISTE DES FIGURES

## PREMIERE PARTIE

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

**Figure I-1 :** Structure du light green SF yellowish.

**Figure I-2 :** Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

**Figure I.3.** Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO.

## Deuxième Partie

DEGRADATION DE LIGHT GREEN SF YELLOWISH (LGSFY) DANS L'EAU  
PAR LES PROCÉDES UV, UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> ET UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>

**Figure II.1 :** Schéma du réacteur photochimique

**Figure II.2.** Quantité des ions triiodure formés en fonction du temps de photolyse (Conditions : V = 300 mL ; T = 25±1 °C ; concentration de KI = 0,1 M).

**Figure II.3.** Formation de Fe<sup>3+</sup> en fonction du temps d'irradiation de la solution de Fricke (Conditions : V = 300 mL ; T = 25±1 °C).

**Figure II.4.** Quantité de peroxyde d'hydrogène formé en fonction du temps de photolyse (Conditions : V = 300 mL ; T = 25±1 °C).

**Figure II.5 :** changement dans les spectres d'absorption UV-vis au cours de la dégradation photochimique de LGSFY (concentration initiale du colorant : 10 mg/L ; V = 300 mL ; T = 25±1 °C).

**Figure II.6 :** Effet de la concentration initiale de LGSFY sur la cinétique de dégradation (conditions : V = 300 mL ; C<sub>0</sub> = 5 mg/L, 10 mg/L et 20 mg/L ; T = 25±1 °C).

**Figure II.7.** Effet de l'ajout de NaCl sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions : V = 300 mL ; C<sub>0</sub> = 10 mg/L ; T = 25±1 °C).

**Figure II.8.** Effet de l'ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions : V = 300 mL ; C<sub>0</sub> = 10 mg/L ; T = 25±1 °C).

**Figure II.9.** Effet de l'ajout de KNO<sub>3</sub> sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions : V = 300 mL ; C<sub>0</sub> = 10 mg/L ; T = 25±1 °C).

**Figure II.10.** Effet de l'ajout de  $\text{NaNO}_2$  sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.11.** Effet de l'ajout de formiate de sodium sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.12.** Effet de l'ajout des acides humiques sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.13.** Effet de l'ajout des acides humiques sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.14.** Effet de l'ajout de iodate de potassium sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.15.** Effet de l'ajout de iodate de potassium sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.16.** Effet de l'ajout de chlorure de sodium sur la dégradation de LGSFY par le procédé  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$  (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $C_{\text{iodate}} = 10 \text{ mM}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.17.** Effet de l'ajout de sulfate de sodium sur la dégradation de LGSFY par le procédé  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$  (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $C_{\text{iodate}} = 10 \text{ mM}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.18.** Effet de l'ajout de nitrate de potassium sur la dégradation de LGSFY par le procédé  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$  (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $C_{\text{iodate}} = 10 \text{ mM}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.19.** Effet de l'ajout de formiate de sodium sur la dégradation de LGSFY par le procédé  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$  (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $C_{\text{iodate}} = 10 \text{ mM}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.20.** Effet de l'ajout des acides humiques sur la dégradation de LGSFY par le procédé  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$ . (Conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $C_{\text{iodate}} = 10 \text{ mM}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.21.** Effet de l'ajout de périodate de sodium sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.22.** Effet de l'ajout de périodate de sodium sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.23.** Effet du mélange  $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$  sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

**Figure II.24.** Effet du mélange  $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$  sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).



## LISTE DES TABLEAUX

### Première partie

#### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

**Tableau I-1** : Caractéristiques physico-chimiques du LGSFY.

**Tableau I-2** : Constantes de vitesse de réaction des  $\cdot\text{OH}$  avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.

**Tableau I.3.** Comparaison entre les procédés les plus utilisés dans le traitement avancé des eaux résiduaires industrielles.

## Introduction

En l'espace d'un siècle, la consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Estimée à 400 milliards de m<sup>3</sup> en 1900, elle s'élevait à 7000 milliards de m<sup>3</sup> en 2001. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32 % du volume total prélevé sur la ressource en eau et les traitements industriels sont encore à l'heure actuelle responsable de la moitié des rejets ponctuels de pollution du secteur agricole et des rejets urbains.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) estime que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau. Depuis quelques années, des efforts sont déployés pour le développement de procédés moins consommateurs d'eau, le recyclage de l'eau dans les procédés existants, la modernisation des systèmes d'exploitation, etc. Malheureusement, on estime qu'encore à l'heure actuelle la grande majorité des eaux polluées ne sont pas acheminées vers une station d'épuration, mais évacuée dans le milieu naturel.

Les effluents des usines de fabrication des colorants et des industries qui les consomment sont fortement colorés et caractérisés par une demande chimique en oxygène (DCO) élevée. Les colorants réduisent la pénétration de la lumière du soleil dans les eaux du milieu récepteur, retardent la photosynthèse et sursoient la croissance de la flore aquatique. Les colorants peuvent également engendrer des effets très néfastes dans les eaux lorsqu'ils subissent une dégradation anaérobie dans les sédiments, du fait de la formation d'amines très toxiques issues de leur dégradation incomplète par les bactéries. Le déversement direct des eaux usées chargées en colorants dans les usines municipales d'eaux usées et/ou dans l'environnement peut entraîner la formation de produits de décomposition cancérogènes.

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancés (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des  $\bullet\text{OH}$ . Les radicaux libres

$\text{HO}_2^\bullet$  et leur base conjuguée  $\text{O}_2^{\bullet-}$  sont également utilisées dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles.

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence : (a) ne pas induire de pollution secondaire, (b) ne pas être toxique, (c) ne pas être corrosif pour les équipements, (d) être le plus rentable possible, (e) être relativement simple à manipuler.

Parmi les POA, la photochimie ou photolyse, étudie les modifications chimiques provoquées par la lumière dans une molécule donnée. Ceci se traduit par l'interaction entre les molécules d'un composé et les particules de la lumière ou photons, ainsi que par les transformations physiques et chimiques qui résultent de cette interaction.

L'objectif de ce travail est l'étude de la dégradation de light green SF yellowish (LGSFY) en solutions aqueuses par des procédés photochimiques (irradiation UV seule,  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$ ,  $\text{UV}/\text{IO}_4^-$  et  $\text{UV}/\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$ ). L'influence de la concentration initiale en colorant, en ions iodate et en périodate de sodium sur l'efficacité des traitements est examinée. Aussi, l'effet de l'ajout de divers sels sur la dégradation du colorant par photolyse directe et par le procédé iodate photoactivé est étudié.

Ce mémoire est constitué de deux parties :

- La première partie traitera en premier lieu des informations d'ordre général sur le colorant utilisé. Elle traitera en second lieu les aspects théoriques de la photochimie en général. Cette revue bibliographique décrira également l'application des procédés d'oxydation avancés en milieu homogène.
- La deuxième partie rassemblera tous les moyens d'analyse et les techniques expérimentales utilisées au cours de cette recherche et présentera tous les résultats expérimentaux et leurs discussions.

Première partie  
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

## INTRODUCTION

Cette revue bibliographique est consacrée à la présentation des colorants, aux procédés de traitement des effluents chargés en colorant et aux procédés d'oxydation avancés qui sont tous basés sur la production et l'utilisation d'un oxydant très fort, le radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ).

Les classifications et les principales propriétés des colorants ainsi que leurs importantes utilisations sont présentés. Les effets d'une contamination des eaux par les colorants ainsi que les procédés de traitement des effluents chargés en colorants sont également revus. La définition et le principe de base des procédés d'oxydation avancés, qui sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) à température ambiante, sont révisés. Une partie concernant le procédé photochimique ainsi que les applications de la photochimie à la protection de l'environnement est également présentée [1].

## I.1.COLORANTS

### I.1.1.Définition

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certain groupes d'atomes appelés chromophore ; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupe d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

On désigne par le terme de colorant toute substance colorée utilisée pour changer la couleur d'un support (textile, papier, aliment...). Un colorant est appelé « teinture » s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou « pigment » s'il est insoluble. Son origine peut être naturelle (organique ou minérale) ou de synthèse [1].

### I.1.2.Classification des colorants

Un colorant acide possède un auxochrome ayant une charge négative (exemple  $\text{COO}^-$ ) qui se dirigera, au cours d'une électrolyse, vers l'anode (+) : ce sont les colorants anioniques.

A l'inverse, un colorant basique possède un auxochrome chargé positivement (exemple :  $\text{NH}^+$ ) qui se dirigera, lors d'une électrolyse vers la cathode (-).

Le caractère d'acide ou de base s'appliquant à l'auxochrome n'implique pas forcément le caractère acide ou basique de la solution au colorant [1].

### I.1.2.1. Colorants acides

Les colorants acides ou plutôt anioniques se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de calcium (exemple : éosine = sel de sodium, qui colore certaines substances, et notamment les cytoplasmes cellulaires en rose on parlera de substances « éosinophiles »).

### I.1.2.2. Colorants basiques

Les colorants basiques ou plutôt cationiques se présentent le plus souvent sous forme de chlorures ou de sulfates (c'est le cas de l'hématoéine ou de l'hémalun qui colorent en bleu les substances telles que les noyaux : on parle de substances cytophiles plutôt que basophiles).

### I.1.3. Light Green SF Yellowish

Light green SF yellowish (LGSFY) est un colorant de la famille triarylméthane. (Figure I.1) Il est utilisé comme colorant et pigment dans diverses industries. Il est également très largement employé en pharmacologie. LGSFY était autrefois utilisé comme colorant alimentaire vert, mais son emploi a été abandonné [2]. Les principales caractéristiques physico-chimiques de LGSFY sont consignées dans le Tableau I-1.

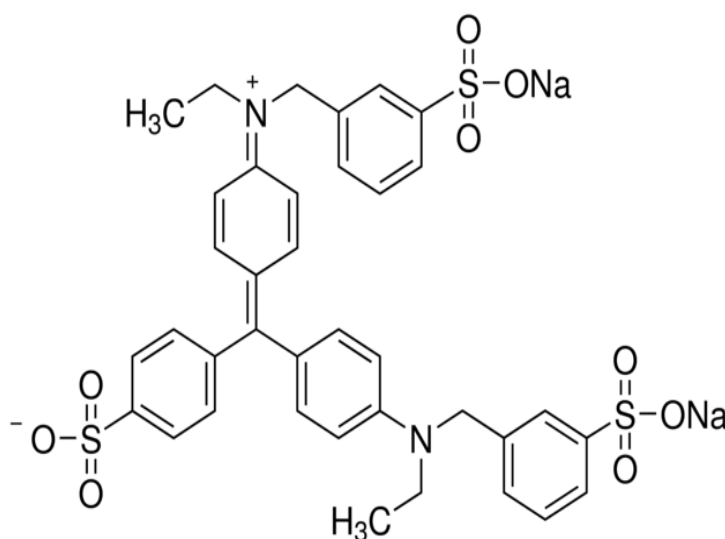


Figure I-1 : Structure du light green SF yellowish.

Tableau I-1 : Caractéristiques physico-chimiques du LGSFY.

Identification du produit		Propriétés physiques et chimiques	
Formule chimique	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$	Aspect	Solide vert
Abréviation	LGSFY	Couleur	Vert clair
Autre nom	Vert lissa mine SF, Acid Green 5, Crayon vert SF	Odeur	Inodore
Numéro CAS	5141-20-8	Solubilité dans l'eau	100 mg/mL à 25 °C
Masse moléculaire	792,86 g/mol	$\lambda_{max}$ (nm)	630 nm

## I.2.NESSESSITE DE TRAITER LES EFFLUENTS CHARGES EN COLORANTS

Le traitement des effluents industriels est un sujet difficile en génie de l'environnement, puisque le contrôle de la pollution de l'eau a pris une importance croissante ces dernières années [3]. Les effluents des industries textiles sont des sources importantes de pollution de l'eau, parce que les colorants des eaux usées subissent une dégradation ainsi que des changements biologiques, consomment de l'oxygène dissous et détruisent la vie aquatique. En outre, certains colorants et leurs produits de dégradation peuvent être cancérigènes et/ou toxiques. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les effluents textiles avant leur rejet dans les eaux réceptrices [3].

Ainsi, en gardant la toxicité du colorant en vue, il est nécessaire de développer des méthodes efficaces pour l'élimination des colorants des eaux usées.

### I.2.1.Dangers évidents

#### I.2.1.1.Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et engendre l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [4].

### **I.2.1.2.Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [5] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

### **I.2.1.3.Couleur, turbidité, odeur**

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

## **I.2.2.Dangers à long terme [4]**

### **I.2.2.1.Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

### **I.2.2.2.Bioaccumulation**

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

### **I.2.2.3.Cancer**

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

### **I.3.PROCEDES D'ELIMINATION DES COLORANTS**

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des colorants présents dans les effluents industriels. Ces procédés peuvent être regroupés arbitrairement en sept catégories distinctes [7] :

- 1- extraction liquide-liquide ;
- 2- technique de séparation membranaire ;
- 3- procédé d'oxydation avancé ;
- 4- précipitation chimique ;
- 5- coagulation-floculation ;
- 6- oxydation biologique ;
- 7- sorption et biosorption.

### **I.4.PROCEDES D'OXYDATION AVANCES (POA)**

#### **I.4.1.Définition et principe de base**

Il existe de nombreux POA qui utilisent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques (Figure I-2). Tous ces procédés ont été développés ces trois dernières décennies. Les POA sont fondés sur les réactions de dégradation induites par des radicaux hydroxyles obtenus lors du rayonnement UV [8].

On peut distinguer huit types de procédés d'oxydation avancés qui sont présentés sur la Figure I.2.L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des  $\bullet\text{OH}$  par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et hydrogénocarbonates avec le radical hydroxyle sont de  $1,5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $4,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivement) [9].



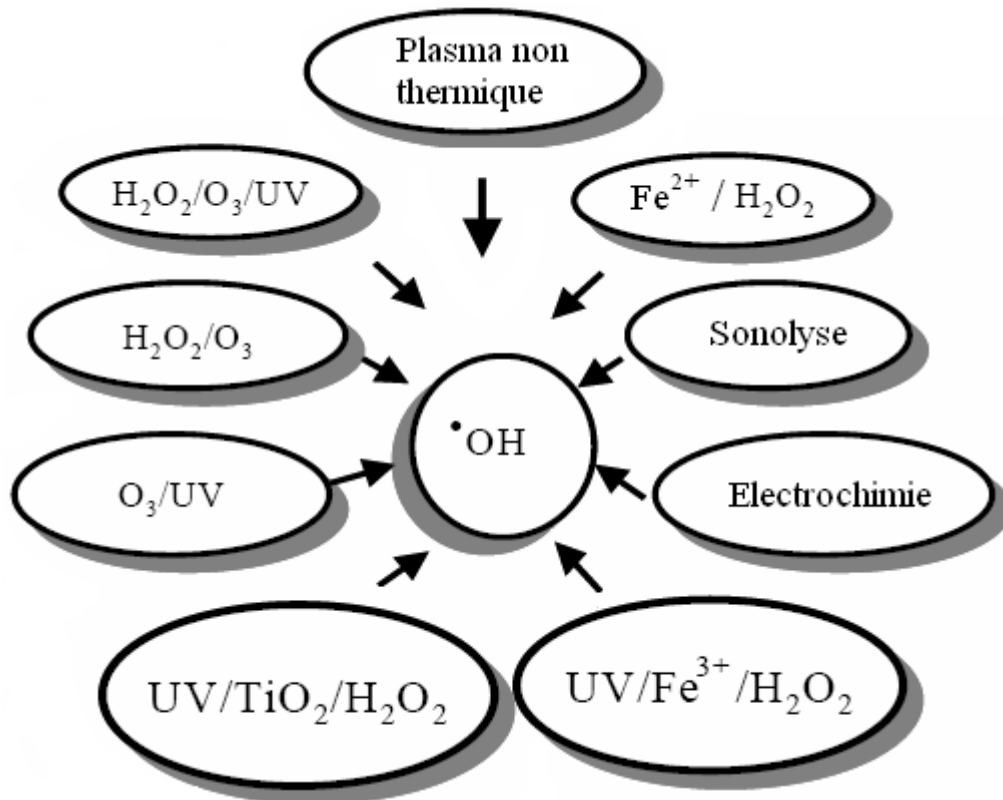


Figure I-2 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

#### I.4.2. Radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ )

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence [10] :

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

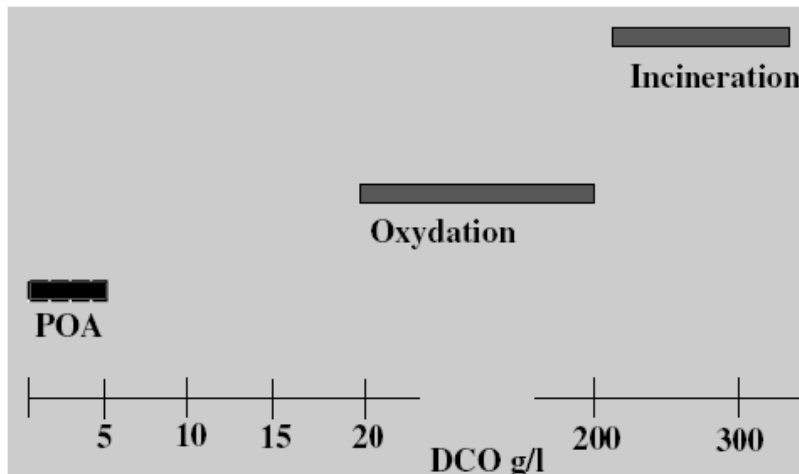
On comprend aisément pourquoi des oxydants puissants comme  $\text{XeF}$ ,  $\text{OF}_2$  et  $\text{H}_4\text{RnO}_6$ , ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leurs nocivités sous formes réduites et leur propension à former des trihalométhanes cancérigènes avec les matières organiques [11]. Ainsi, seuls les oxydants sans halogène ni métal et basés sur l'oxygène ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sont attractifs pour les traitements de l'eau. Les radicaux hydroxyles sont produits dans les POA pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophénols, phényles polychlorés, produits phytosanitaires et colorants.

#### I.4.2.1. Cinétique de réaction des radicaux ( $\cdot\text{OH}$ )

La connaissance des constantes cinétiques de réaction est essentielle pour prévoir les vitesses d'oxydation et l'efficacité des différents POA. Si beaucoup de données cinétiques sont disponibles pour les réactions entre  $\cdot\text{OH}$  et les substrats organiques dans l'eau, il y a néanmoins une pénurie en ce qui concerne les constantes cinétiques d'oxydation des polluants environnementaux [12].

#### I.4.2.2. Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA [13]

La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire  $\cdot\text{OH}$  par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique. Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POA : seul des rejets avec des valeurs de la DCO inférieures à  $5,0 \text{ g L}^{-1}$  peuvent être traités par ces techniques, car de grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre la Figure I.3.



**Figure I.3.** Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [14].

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques.

### I.4.2.3. Constantes cinétiques de réaction entre les $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques

La valeur de la constante cinétique de réaction du radical  $\cdot\text{OH}$  avec des composés organiques est généralement comprise entre  $10^6 - 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [15,19] (Tableau I-2).

**Tableau I-2** : Constantes de vitesse de réaction des  $\cdot\text{OH}$  avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.

Composé	Substituant	K ( $\cdot\text{OH}$ ) ( $\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ )
Benzène	H	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	Cl	$5,5 \times 10^9$
Nitrobenzène	$\text{NO}_2$	$3,9 \times 10^9$
Aniline	$\text{NH}_2$	$15 \times 10^9$
Acide benzoïque	$\text{COOH}$	$4,3 \times 10^9$
Phénols	OH	$14 \times 10^9$
Acide oxalique	-	$1,4 \times 10^6$
Acide formique	-	$1,3 \times 10^8$
Acide acétique	-	$2 \times 10^7$

A partir du Tableau I-2, on peut noter que le radical hydroxyle :

- réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques,
- réagit plus rapidement avec les composés aromatiques possédant des groupements activant ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) qu'avec ceux qui présentent des groupements désactivant ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ),
- présente une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation.

### I.4.2.4. Comparaison entre les procédés de traitement avancé des polluants organiques solubles

Les procédés de traitement avancé, les plus utilisés pour enlever certains composés organiques spécifiques dissous, ont des avantages et des points faibles. Le Tableau I.3 récapitule les avantages et les inconvénients des procédés avancés.

Le choix des procédés à retenir doit faire intervenir non seulement des considérations d'ordre technique, liées par exemple à l'efficacité relative des divers procédés possibles, mais aussi des considérations économiques portant sur l'estimation des frais d'investissement de fonctionnement et d'exploitation. Enfin, la solution choisie doit être suffisamment souple pour permettre des aménagements ultérieurs qui tiendront compte de l'évolution rapide des techniques de dépollution et d'une réglementation plus sévère [21].

**Tableau I.3.** Comparaison entre les procédés les plus utilisés dans le traitement avancé des eaux résiduaires industrielles.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Oxydation chimique [22,24] Utilisation d'un oxydant (O <sub>3</sub> , Cl <sub>2</sub> , ClO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , KMnO <sub>4</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé simple et efficace.</li> <li>- génération de l'ozone sur site (pas de risque de stockage).</li> <li>- augmentation de la biodégradabilité.</li> <li>- destruction effective des polluants.</li> <li>- réduction efficace de la couleur.</li> <li>- traitement des gros volumes.</li> <li>- qualité des rejets.</li> <li>- désinfection (bactéries, virus).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- investissement coûteux.</li> <li>- prétraitement indispensable.</li> <li>- besoin important en énergie.</li> <li>- formation de composés intermédiaires inconnus.</li> <li>- production de boues.</li> <li>- production, gestion et transport des oxydants (autre que l'ozone).</li> <li>- pas d'effet sur la DCO.</li> </ul>
Sorption sur charbon actif [22, 25, 26,27]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé simple et efficace dans le cas des solutions diluées.</li> <li>- traitement continu.</li> <li>- élimination des composés réfractaires.</li> <li>- DCO effluente à moins de 10 mg/L.</li> <li>- haute résistance à l'abrasion.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- coût élevé du charbon et de la régénération.</li> <li>- réaction avec les oxydants.</li> <li>- pas d'affinité avec les composés à chaîne linéaire, alcools primaires et sucres.</li> <li>- diminution de sorption pour les composés polaires hydrophiles et les composés ionisés.</li> <li>- non-sélectif dans le cas de mélange de composés.</li> </ul>
Procédés d'oxydation avancés [22, 24,26]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- production <i>in situ</i> des radicaux réactifs.</li> <li>- pas ou peu de produits chimiques.</li> <li>- minéralisation des polluants.</li> <li>- pas de production de boue.</li> <li>- dégradation rapide.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- échelle laboratoire.</li> <li>- économiquement infaisable.</li> <li>- formation de sous-produits.</li> <li>- contraintes techniques.</li> <li>- inhibition de la dégradation.</li> <li>- problème de stockage de l'O<sub>3</sub> et d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</li> </ul>
Procédés Membranaires [20, 22,24] - nanofiltration - osmose inverse	<ul style="list-style-type: none"> <li>- simple, rapide et efficace</li> <li>- élimine tous types de colorants, sels et dérivés minéraux.</li> <li>- pas de produits chimiques.</li> <li>- Flexibilité de fournir de l'eau de haute qualité, si désiré.</li> <li>- expérience démontrée pour la déminéralisation d'eau usée.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- coût d'investissement et énergétique élevé.</li> <li>- encrassement rapide des membranes.</li> <li>- prétraitement pour minimiser l'écaillage et l'encrassement.</li> <li>- incapable de traiter des volumes importants.</li> <li>- élimination du concentré.</li> <li>- manque de méthode adéquate pour surveiller la performance.</li> </ul>

Les procédés de séparation avancés, utilisés dans le traitement des eaux résiduaires industrielles, sont généralement coûteux. Les procédés avantageux sont ceux qui ont la possibilité d'éliminer sélectivement et efficacement les polluants ciblés à partir de ces rejets et pourquoi pas les récupérer, valoriser et/ou réutiliser.

## **I.5. PHOTOCHEMIE**

### **I.5. 1. Généralités**

Le terme photochimie est employé de façon relativement vague. Alors qu'une part importante de cette discipline est effectivement consacrée à l'étude des changements chimiques découlant de l'absorption de lumière par la matière, un certain nombre de processus physiques, qui n'impliquent pas de changement chimique global, appartiennent de fait au domaine du photochimiste. Par exemple, des processus tels que la fluorescence (dans lequel de la lumière est réémise par une espèce ayant absorbé une radiation) ou la chimiluminescence (où de la lumière est émise comme "produit" d'une réaction chimique) sont à considérer comme étant de nature photochimique. Même si une distinction arbitraire est parfois faite entre photochimie et photophysique, le caractère commun de ces domaines est la participation d'états excités d'atomes, de molécules ou d'ensembles de ceux-ci dans les processus impliqués. Il est évident que l'absorption et l'émission de radiation par, ou à partir, de ces états concernent aussi bien le spectroscopiste que le photochimiste [28].

Le vocable lumière, utilisé dans les définitions précédentes, mérite lui-même d'être précisé. Les radiations impliquées dans des processus de type photochimique, où une excitation électronique, au niveau des couches de valence des atomes ou des orbitales moléculaires est le plus souvent considérée, appartiennent à un domaine de longueurs d'onde bien plus large que le seul spectre visible. La limite supérieure de ce domaine se situe quelque part dans l'infrarouge proche ( $\lambda \approx 2 \mu\text{m}$ ) ; ce dernier s'étendant jusque dans l'ultraviolet lointain et n'étant limité conventionnellement qu'à partir de longueurs d'onde auxquelles la radiation est suffisamment énergétique pour provoquer l'excitation des électrons de couches profondes des atomes (rayons X).

Les réactions qui se déroulent sous l'action de la lumière sont appelées réactions photochimiques. Plus précisément, on peut appeler "photochimiques" toutes les réactions dans lesquelles l'énergie nécessaire à leur déclenchement ou à leur déroulement parvient au système réactif sous forme d'oscillations électromagnétiques des domaines visibles, UV et plus rarement IR. Ces réactions peuvent s'effectuer entre des gaz, des liquides ou des solides et aux interfaces [28].

La photochimie, étudie les modifications chimiques provoquées par la lumière dans une molécule donnée. Ceci se traduit par l'interaction entre les molécules d'un composé et les particules de la lumière ou photons, ainsi que par les transformations physiques et chimiques qui résultent de cette interaction.

D'après la première loi de la photochimie, celle de Grotthuss-Draper, une substance chimique doit absorber la lumière pour qu'une réaction photochimique puisse avoir lieu. En d'autres termes, les molécules qui n'absorbent pas la lumière à une fréquence donnée ne subissent aucune réaction photochimique lorsqu'elles sont irradiées à cette fréquence. D'après la seconde loi de la photochimie, la loi Stark-Einstein, chaque photon de lumière absorbé par un système chimique n'active qu'une seule molécule dans la réaction photochimique. Cette loi, également connue comme la loi de la photoéquivalence, fut énoncée par Albert Einstein, à l'époque où la théorie quantique de la lumière était développée entre autres, par le physicien allemand Max Planck et le physicien français Louis de Broglie. D'après une loi apparentée, l'importance de la photo-réaction est directement proportionnelle au produit de l'intensité lumineuse mise en jeu et du temps d'éclairement [28].

### **I.5.2 Principes fondamentaux de la photochimie [29]**

La lumière est une onde qui correspond à la vibration d'un champ électromagnétique et qui émet des particules d'énergies lumineuses appelées photons. Cette vibration, en se propageant, décrit une courbe présentant un maximum et un minimum. La longueur d'onde caractéristique de l'onde électromagnétique est définie par la distance séparant deux maximums ou deux minimums successifs. On distingue ainsi :

- Les rayons  $\sigma$  (de 0,005 à 0,025 nm),
- Les rayons X (de 0,025 à 100 nm),
- Les rayons UV (de 100 à 400 nm),
- La lumière visible (de 400 à 800 nm),
- Les rayons IR (de 800 à 30000 nm).

### **I.5.3 Les sources lumineuses**

#### **I.5.3.1 Lampes à vapeur de mercure**

Dans ce type de lampe, la décharge électrique entre les électrodes, provoque l'excitation des atomes de mercure qui, en retombant dans leur état fondamental, émettent des radiations. Les intensités relatives des différentes raies émises dépendent de la pression de mercure dans la lampe.

Il existe en fait, trois principaux types d'arcs à vapeur de mercure : basse pression, moyenne pression et haute pression.

#### **1.5.3.1.1 Lampes à vapeur de mercure à basse pression**

Elles émettent essentiellement à 253,7 nm (plus de 80% de la puissance rayonnante) et à 184,9 nm. L'émission à 253,7 nm correspond à la raie de résonance de mercure. Celle de 184,9 nm peut représenter 10 à 15% du flux photonique total, mais elle est rapidement absorbée par l'oxygène, l'eau ou le matériau transparent (quartz) qui constitue l'enveloppe de la lampe. Ces lampes qui fonctionnent au voisinage de la température ambiante, ne nécessitent pas de refroidissement et leur puissance est fonction de la longueur de l'arc.

#### **1.5.3.1.2 Lampes à vapeur de mercure moyenne et haute pression**

La lampe à vapeur de mercure haute pression présente un maximum d'émission à 365 nm (raie de résonance). Ce type de lampe fonctionne, comme les lampes à moyenne pression, dans des conditions de température beaucoup plus élevée que celle de la lampe à basse pression, d'où la nécessité d'utiliser un système de refroidissement approprié. Les atomes de mercure sont excités à de nombreux niveaux d'énergie différents et le spectre d'émission présente donc de nombreuses raies de forte intensité dans l'UV et le Visible.

La géométrie du tube contenant la vapeur de mercure peut être celle d'un cylindre droit mais aussi d'une spirale ou d'une boucle afin d'augmenter la longueur de l'arc et par conséquent, le flux émis tout en limitant l'encombrement.

Comparées aux lampes basse pression, les lampes moyenne et haute pressions ont une puissance UV beaucoup plus importante mais consomment plus d'énergie d'où un rendement inférieur à 10% par rapport à celui des lampes basse pression. En traitement des eaux, elles conviennent pour tous les débits importants, mais une grande partie de leur puissance est dissipée sous forme de chaleur (600 à 900°C).

### **I.6 METHODE DE DEGRADATION DE POLLUANTS EN MILIEU HOMOGENE (POA)**

#### **I.6.1. Procédés photochimiques homogènes**

##### **I.6.1.1 Photolyse directe UV**

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

Les énergies, mises en jeu par ces transitions, varient entre 300 et 600 kJ. Elles peuvent engendrer la rupture de liaison telle que [30] :

- C -- H (412 kJ mol<sup>-1</sup>)
- C -- C (345 kJ mol<sup>-1</sup>)
- C -- Cl (338 kJ mol<sup>-1</sup>)
- C -- O (357 kJ mol<sup>-1</sup>)
- C -- S (272 kJ mol<sup>-1</sup>)

La photolyse UV des colorants est très difficile à obtenir vu que ces composés absorbent majoritairement dans le visible.

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour oxyder certains composés, comme le 4-chlorophénol.

Par exemple, le rayonnement UV permet tout d'abord d'exciter la molécule organique à traiter. Une fois excitée cette molécule peut subir une rupture homolytique d'une liaison pour former des radicaux qui réagissent par la suite avec l'oxygène ou initier un processus de transfert d'électrons sur la molécule d'oxygène. L'ion radicalaire O<sub>2</sub><sup>•-</sup> est connu pour être capable de dégrader les composés aromatiques.

Les vitesses de photo-oxydation des composés organiques dépendent de l'absorption du milieu, de la vitesse des photons à la longueur d'onde d'excitation et de la concentration en oxygène dissous. Les lampes les plus couramment utilisées pour la génération de radiations UV sont les lampes à vapeur de mercure à haute, moyenne (émission entre 254 et 400 nm) ou basse (émission à 253,7 nm) pressions.

## CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons essayé d'établir un état de l'art sur le colorant LGSFY et les méthodes de traitement des eaux pouvant être utilisées pour dégrader ce type de polluants organiques. Ces données mettent en évidence la nécessité de traitement des eaux contenant des matières organiques toxiques. On a choisi le LGSFY comme polluant modèle en raison de ses propriétés suivantes :

- Bonne solubilité dans l'eau ;
- Bonne stabilité ;
- Très faible volatilité ;
- Grande réactivité vis-à-vis de la photolyse UV.



En effet, les procédés d'oxydation avancés basés sur la génération d'espèces plus actives (radicaux hydroxyle généralement) sont plus favorables et plus performants.

Les travaux antérieurs prouvent la capacité des radicaux hydroxyles, en tant qu'oxydants puissants, à dégrader la matière organique. Ces radicaux produits par divers procédés sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants en raison de leur grand pouvoir oxydant et de leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers.

La plupart des auteurs affirment que la majorité des mécanismes réactionnels passent par oxydation de la matière organique après la formation des radicaux libres ou bien réagissent directement avec l'oxydant alors que d'autres suggèrent des complexes avant la formation de ces oxydants intermédiaires.

### Références bibliographiques

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/colorant>
- [2] R. W. Sabnis, Handbook of biological dyes and stains. Synthesis and industrial applications. A John Wiley & Sons Publication, New Jersey, 2010.
- [3] V. Rocher, J.M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, Removal of Organic dyes by magnetic alginate beads, Water Res. 42 (2008) 1298.
- [4] E. zawlotzki Guivacrch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-fenton » : application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-vallée, septembre 2004.
- [5] S.E. Manahan, Environmental chemistry, 6<sup>e</sup> Ed, U.S.A.: Lewis Publisher, 1994.
- [6] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G.Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. JSDC, 1998, 114, 38-41.
- [7] J.F. Blais, G. Dulfresnes-Mercier, Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. Revue des sciences de l'eau 12, 4, 687-711, 1999.
- [8] G. Crini, P. M. Bado, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [9] J. Staehelin, J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. Environmental Science and Technology, 16, (1982) 676-681.
- [10] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. M. Banat, R. Marchant, W. F. Smyth, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. Journal of Applied Microbiology and Biotechnology, 56, (2001) 81-87.
- [11] J.J. Rook, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. Water Treatment and Examination, 23, (1974) 234-243.
- [12] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations, Ultrasonics Sonochemistry 16 (2009) 593-598.
- [13] M. C. Edelahi, Contribution à l'étude de la dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer : application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat Université de Marne-La-Vallée, 2004.

- [14] R. Andreato, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, (1999) 51-59.
- [15] G.V. Buxton, C.L.Grennstock, W.P.Helman, A.B.Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH· /O<sup>-</sup>) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513-886.
- [16] L.M. Dorfman, G.E. Adams. Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat Bur. Stand.* 46 (1973) (USA).
- [17] E.J. Land, M. Ebert, Pulse radiolysis of aqueous phenol, *Trans. Faraday Soc.* 63(1967) 1181-1190.
- [18] S.H. Bossmann, E.Oliveros, S.Gob, S.Siegwart, E.P.Dahlen, Jr. L.P.Payawan, M.Strawb, M.Worner, A.M.Braun. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 5542-5550.
- [19] W.R. Haag, C.C.D. Yao. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005-1013.
- [20] K.P.C. Vollhardt, N.Schore. *Traité de chimie organique*, 2nd Ed, Bruxelles : DeBoeck Université, 1995.
- [21] J-C. Boeglin. *Lutte contre la pollution de l'eau*, G 1250-1; *Techniques de l'Ingénieur*.
- [22] T. Asano, F.L. Burton, H.L. Leverenz, R. Tsuchihashi, G. Tchobanoglous; *Water Reuse Issues, Technologies, and Applications*; Metcalf & Eddy, Inc; New York, USA; 2007; 117.
- [23] B. Min, P.J. Evans, A.K. Chu, B.E. Logan, Perchlorate removal in sand and plastic mediabioreactors. *Water Res.*, 38, 2004, 47-60.
- [24] R. Desjardins. *Le traitement des eaux*, deuxième édition revue et enrichie ; Presses Internationales Polytechniques ; Montréal, Canada ; 1997 ; 36.
- [25] D.L. Russell. *Practical wastewater treatment* ; John Wiley & Sons, Inc ; Hoboken, New Jersey, USA ; 2006 ; pp 221,233.
- [26] L.K. Wang, Y-T.Hung, N.K. Shamas ; *Advanced Physicochemical Treatment Processes* ; volume 4 ; *Handbook of environmental engineering* ; Humana Press Inc ; Totowa, New Jersey, USA ; 2006 ; pp 136,476.
- [27] L.K. Wang, Y-T.Hung, N.K. Shamas ; *Physicochemical Treatment Processes* ; volume 3 ; *Handbook of environmental engineering*; Humana Press Inc; Totowa, New Jersey, USA; 2004;591.

- [28] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93, (1993) 671-698.
- [29] M. Fenere, L'utilisation des rayons ultraviolets comme méthode alternative pour le traitement des eaux *Industries et Nuisances*, 100, (1986).45-47
- [30] D. Dulin, H.Drossman, Mill T., Products and quantum yields for photolysis of chloroaromatics in water, *Environ. Sci. Technol.*, 20 (1986) 72-77.

## Deuxième Partie

### DEGRADATION DE LIGHT GREEN SF YELLOWISH (LGSFY) DANS L'EAU PAR LES PROCÉDES UV, UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> ET UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>

#### INTRODUCTION

De nos jours, il existe plus de 100000 colorants appartenant à diverses classes chimiques avec une production annuelle de  $7 \times 10^5$  tonnes [1]. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales de ces colorants sont perdus durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [1]. Ces effluents doivent donc être traités avant leur décharge finale pour des raisons environnementales et légales.

Les méthodes usuellement utilisées pour l'élimination des colorants des eaux polluées industrielles sont principalement les traitements biologiques et physicochimiques ainsi que leurs diverses combinaisons [2]. Ces méthodes ne peuvent dans la plupart des cas suffire pour éliminer complètement la charge organique contenue dans ces effluents (DCO dure) [2]. De nouvelles techniques ont été alors développées dont le but est d'oxyder les matières organiques non biodégradable. Parmi ces techniques novatrices, les procédés d'oxydation avancés sont particulièrement intéressants.

La photochimie, une des techniques récentes d'oxydation avancées, étudie les modifications chimiques provoquées par la lumière dans une molécule donnée. Ceci se traduit par l'interaction entre les molécules d'un composé et les particules de la lumière ou photons, ainsi que par les transformations physiques et chimiques qui résultent de cette interaction [3].

Les rayonnements ultraviolets sont de plus en plus utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls (notamment en désinfection), soit combinés avec des oxydants chimiques, des catalyseurs, ou les deux.

L'objectif principal de cette partie est l'étude de la dégradation d'un colorant modèle de la famille des triarylméthanes, le light green SF yellowish (LGSFY), par des procédés photolytiques (irradiation UV seule, UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> et UV/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>) en solutions aqueuses. L'effet de la concentration initiale du colorant et de la dose des ions iodate et de périodate de sodium sur l'élimination de LGSFY est examiné. De plus, l'effet de l'ajout de divers sels sur la dégradation du colorant par photolyse directe et par le procédé iodate photoactivé est examiné. L'influence des composés organiques tels que le formiate de sodium et les acides humiques sur l'enlèvement du colorant est étudiée.

## II.1.MATERIEL ET METHODES

### II.1.1.Réactifs

Dans cette étude, la préparation de toutes les solutions a été réalisée en utilisant de l'eau distillée et les différents réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable.

- light green SF yellowish (abréviation : LGSFY ; formule moléculaire :  $C_{37}H_{34}N_2O_9S_3Na_2$  ; poids moléculaire : 792.85 g/mol). Les propriétés physico-chimiques de LGSFY ainsi que sa structure moléculaire sont présentées dans la première partie : produit de Sigma-Aldrich.
- iodate de potassium (pureté 98% ; formule moléculaire :  $KIO_3$  ; poids moléculaire : 214 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- périodate de sodium (pureté 99.8+% ; formule moléculaire :  $NaIO_4$  ; poids moléculaire : 213.89 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- nitrate de potassium (pureté 99% ; formule moléculaire :  $KNO_3$  ; poids moléculaire : 101.1 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- les acides humiques.
- formiate de sodium (pureté 99.9% ; formule moléculaire  $HCOONa$  : poids moléculaire : 68.01 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- chlorure de sodium (pureté min 99.5% ; formule moléculaire :  $NaCl$  ; poids moléculaire : 58.44 g/mol) : produit de Biochem-chemopharma.
- sulfate de sodium (pureté 99% ; formule moléculaire :  $Na_2SO_4$  ; poids moléculaire : 142.02 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- nitrite de sodium (pureté min 99.0% ; formule moléculaire :  $NaNO_2$  ; poids moléculaire : 69 g/mol) : produit de Biochem-chemopharma.

### II.1.2. Appareillage

Les expériences de dégradation sont effectuées dans un réacteur cylindrique d'une capacité de 500 mL de volume en verre entouré d'une feuille d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis d'une part et éviter toute réaction impliquant la lumière solaire d'autre part. La lampe est placée dans une gaine en quartz transparente au rayonnement et est immergée en position axiale centrée dans le réacteur. Le réacteur est équipé d'une double enveloppe permettant la circulation en boucle fermée d'eau thermostatée à  $25\pm 1^\circ C$  assurée par un thermocouple afin de maintenir la température de la solution constante. Le volume de l'eau à traiter est de 300 mL.

La source d'irradiation UV est une lampe à vapeur de mercure de basse pression (Oriel 6035, 15 mW/cm<sup>2</sup>). L'excitation des atomes de mercure permet l'émission des radiations grâce à la décharge électrique entre les électrodes. Un rayonnement monochromatique correspondant à la raie de résonance du mercure est émis à une longueur d'onde de l'ordre de 254 nm. A cette longueur d'onde, la lampe irradie uniformément la solution contenue dans le réacteur à travers un tube de quartz. La Figure II.1 est un schéma explicatif de la constitution du montage utilisé.

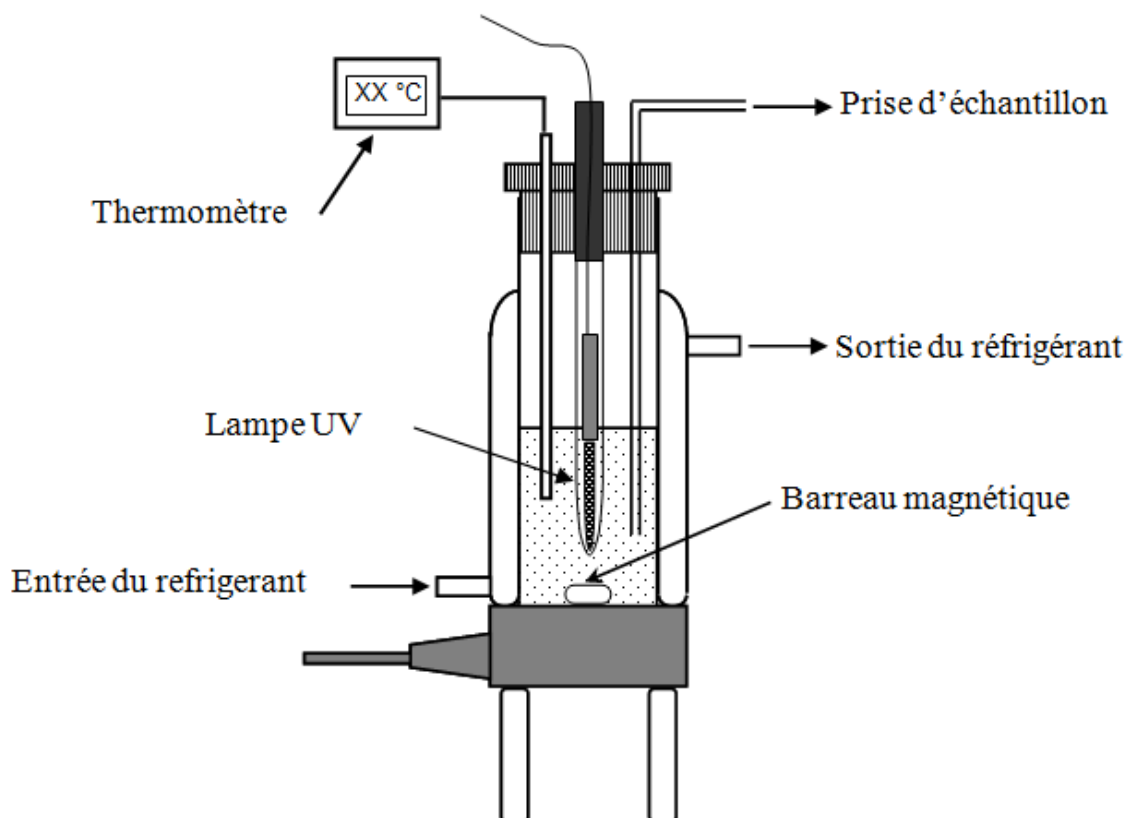


Figure II.1 : Schéma du réacteur photochimique

Les prises d'échantillons pour l'analyse des produits en solution ont été réalisées par pipetage d'une aliquote de solution pendant des intervalles de temps bien définis. La mesure de la concentration des espèces au cours de la photolyse a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

### II.1.3.Méthodes

Les expériences réalisées pour quantifier la production des espèces oxydantes ont été réalisées par irradiation d'un volume de 300 mL d'une solution aqueuse (eau distillée, solution de KI, solution de Fricke) dans le réacteur photochimique.

Pour la dosimétrie KI, les solutions ont été préparées par dissolution d'iodure de potassium (KI) dans l'eau distillée (0,1 M) et agitées jusqu'à dissolution complète. L'application de

L'irradiation UV à une solution de KI engendre la formation de  $I_3^-$ . L'absorbance des ions  $I_3^-$  formés au cours de la photolyse est mesurée à 355 nm (coefficient d'extinction = 26300 L/mol cm) [4].

La solution de Fricke est préparée en mélangeant  $Fe(NH_4)_2(SO_4) \cdot 6H_2O$  (1 mM),  $H_2SO_4$  (0,4 M) et NaCl (1 mM) dans l'eau distillée. La solution obtenue est irradiée par irradiation UV et l'absorbance de  $Fe^{3+}$  formé dans cette solution est déterminée à une longueur d'onde maximale de 303 nm (coefficient d'extinction = 2197 L/mol cm) [4].

L'efficacité du procédé de destruction photochimique proposé est évaluée par le suivi de la dégradation de LGSFY en mesurant l'absorbance à 633 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. La résolution de la longueur d'onde et la largeur de la bande sont respectivement de 1 et 0.5 nm. La longueur du trajet optique dans la cellule en quartz est de 1 cm. Par conséquent, la concentration de LGSFY dans le mélange réactionnel à différents temps de réaction est déterminée en mesurant l'intensité d'absorption à 633 nm. Avant la mesure, une courbe d'étalonnage a été obtenue en utilisant des solutions de LGSFY à des concentrations connues. Dans certains cas, une dilution appropriée est nécessaire pour obtenir une absorbance mesurable.

Les expériences de la dégradation photochimique de LGSFY ont été réalisées en utilisant un volume de 300 mL. La température de la solution est maintenue constante à la valeur désirée par circulation d'eau dans la double enveloppe.

## II.2. RESULTATS ET DISCUSSION

### II.2.1. Caractérisation du réacteur photochimique

#### II.2.1.1. Dosimétrie KI

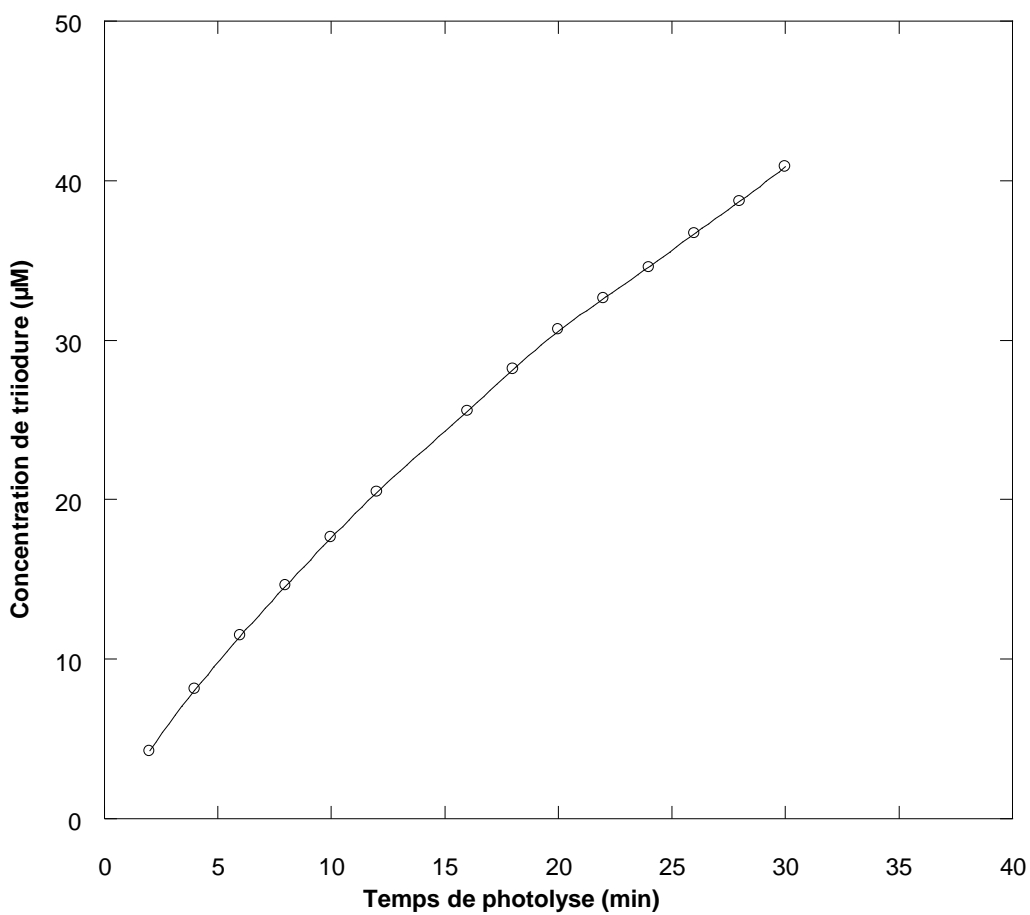
Dans cette dosimétrie, les radicaux hydroxyles ( $HO^\bullet$ ) réagissent avec les ions iodure ( $I^-$ ) pour former  $I_2^-$ . Comme les ions iodure sont en excès dans la solution,  $I_2$  réagit avec l'excès d'ions iodure pour donner les ions tri-iodure ( $I_3^-$ ) qui absorbe à une longueur d'onde de 355 nm [4].

La formation des ions  $I_3^-$  au cours de la photolyse est détaillée dans la série de réactions suivante [4] :



L'évolution de la concentration des ions  $I_3^-$  en fonction du temps de photolyse à 254 nm est présentée sur la Figure II.2



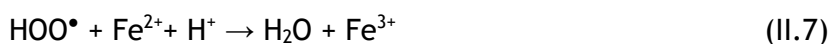
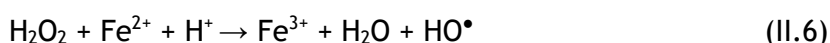


**Figure II.2.** Quantité des ions triiodure formés en fonction du temps de photolyse (Conditions : V = 300 mL ; T = 25±1 °C ; concentration de KI = 0,1 M).

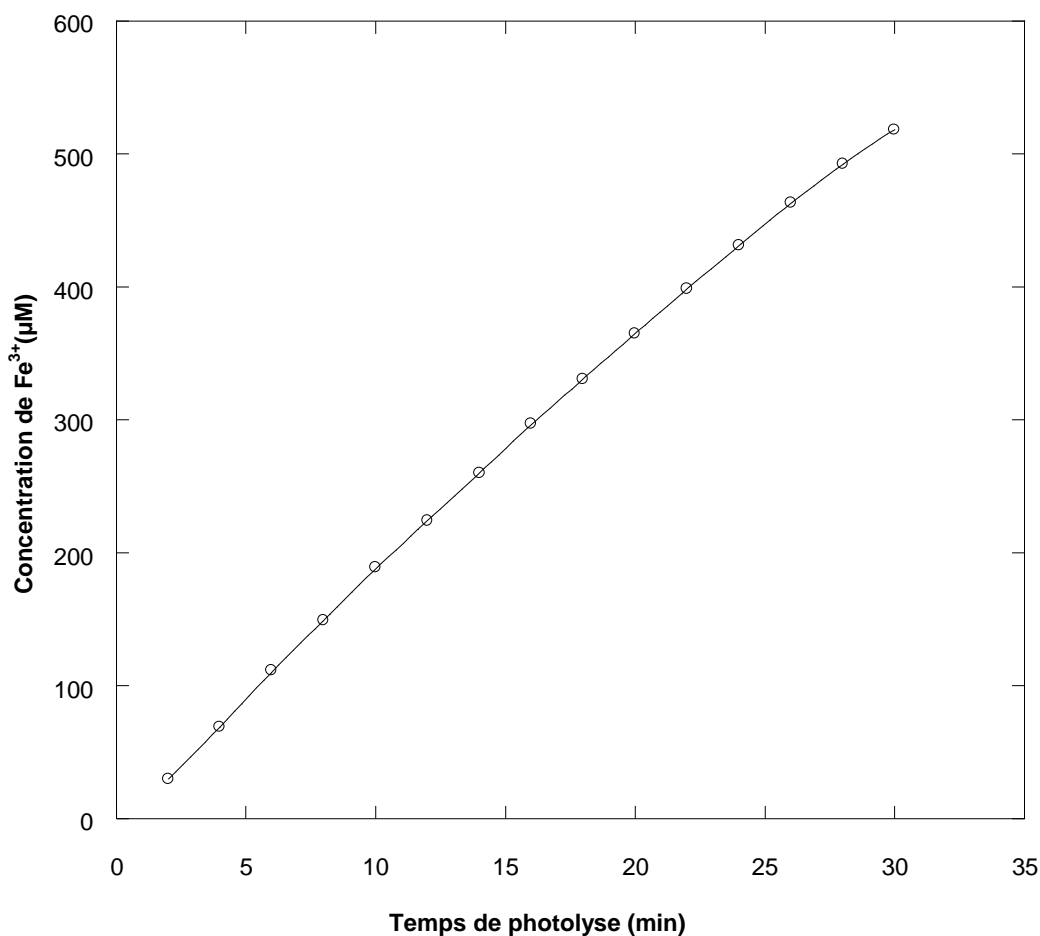
Toutes les expériences réalisées dans cette partie ont montré que la concentration de  $I_3^-$  augmente avec le temps de photolyse. La quantité de triiodure produit après 30 min de photolyse est de 41 µM.

### II.2.1.2. Dosimétrie de Fricke

Dans la dosimétrie de Fricke, l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  par les radicaux  $HO^\bullet$  et  $HOO^\bullet$  et par  $H_2O_2$  conduit à la formation des ions  $Fe^{3+}$  (Réactions II.5 à II.7). L'ion  $Fe^{3+}$  en solution absorbe à une longueur d'onde de 303 nm ( $\epsilon = 2197$  L/mole cm) [4].



L'évolution de la concentration des ions  $Fe^{3+}$  en fonction du temps de photolyse à 254 nm est présentée sur la Figure II.3.



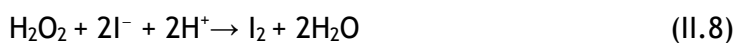
**Figure II.3.** Formation de Fe<sup>3+</sup> en fonction du temps d'irradiation de la solution de Fricke (Conditions : V = 300 mL ; T = 25±1 °C).

Les expériences menées dans cette partie ont montré que, la concentration de Fe<sup>3+</sup> dans la solution évolue de manière presque linéaire avec le temps pendant 30 minutes d'irradiation. La concentration des ions Fe<sup>3+</sup> formés après 30 min de radiation UV à 254 nm est de 518 µM.

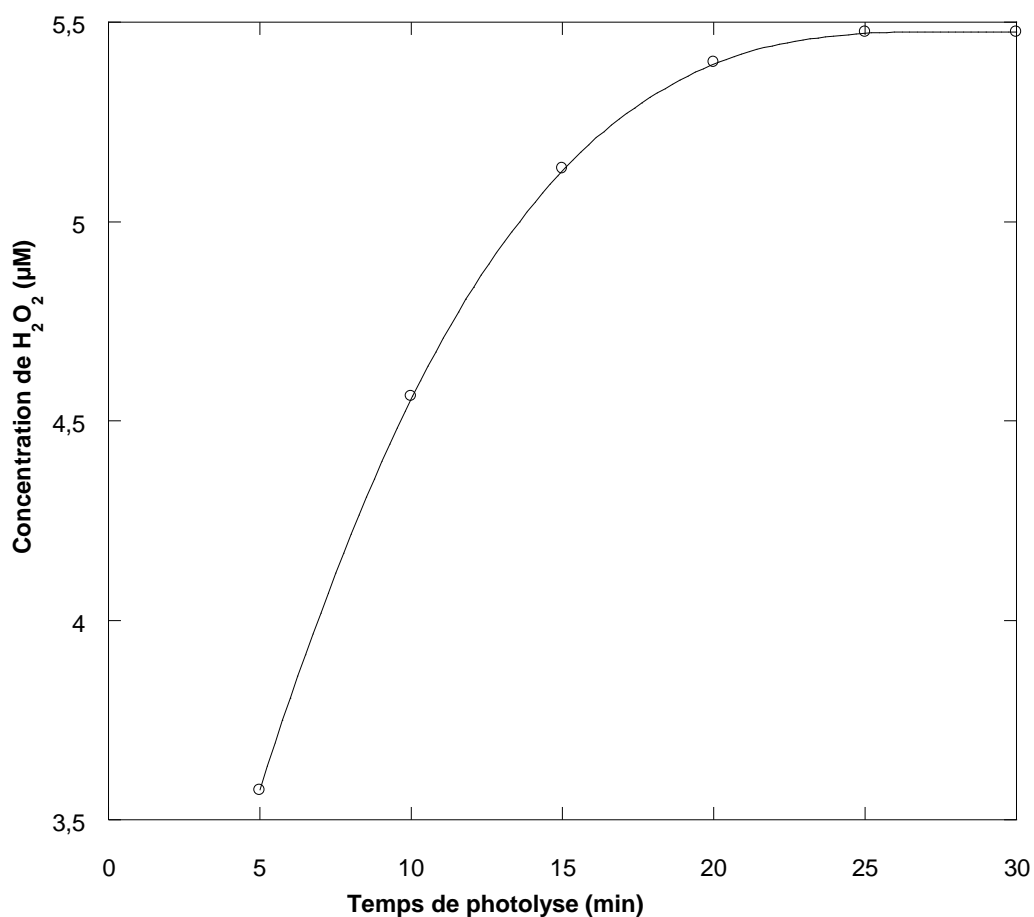
### II.2.1.3. Production de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La production d'espèces peroxydées permet également de déterminer l'efficacité du réacteur pour la production des radicaux hydroxyles par la photolyse de l'eau. Les composés peroxydés sont dosés par la méthode iodométrique. Cette technique, très largement utilisée, est basée sur l'oxydation d'une solution d'iodure de potassium [5, 6]. L'oxydation des ions iodures I<sup>-</sup> par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la formation de l'iode (réaction II.8). En présence d'un excès de I<sup>-</sup>, I<sub>2</sub> réagit avec I<sup>-</sup> pour former les ions triiodures I<sub>3</sub><sup>-</sup> selon la réaction (II.9) susceptibles d'être dosés spectrophotométriquement à 355 nm ( $\epsilon = 26300$  L/mol cm). Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) produit pendant la photolyse, réagit très

lentement avec les ions  $I^-$ . Cependant, en présence d'hepta-molybdate d'ammonium, qui est un catalyseur, il réagit rapidement selon la réaction (II-8) [7].



La formation de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) durant la photolyse de l'eau est présentée sur la Figure II.4. La concentration de peroxyde d'hydrogène augmente en fonction du temps de photolyse puis elle atteint un palier.



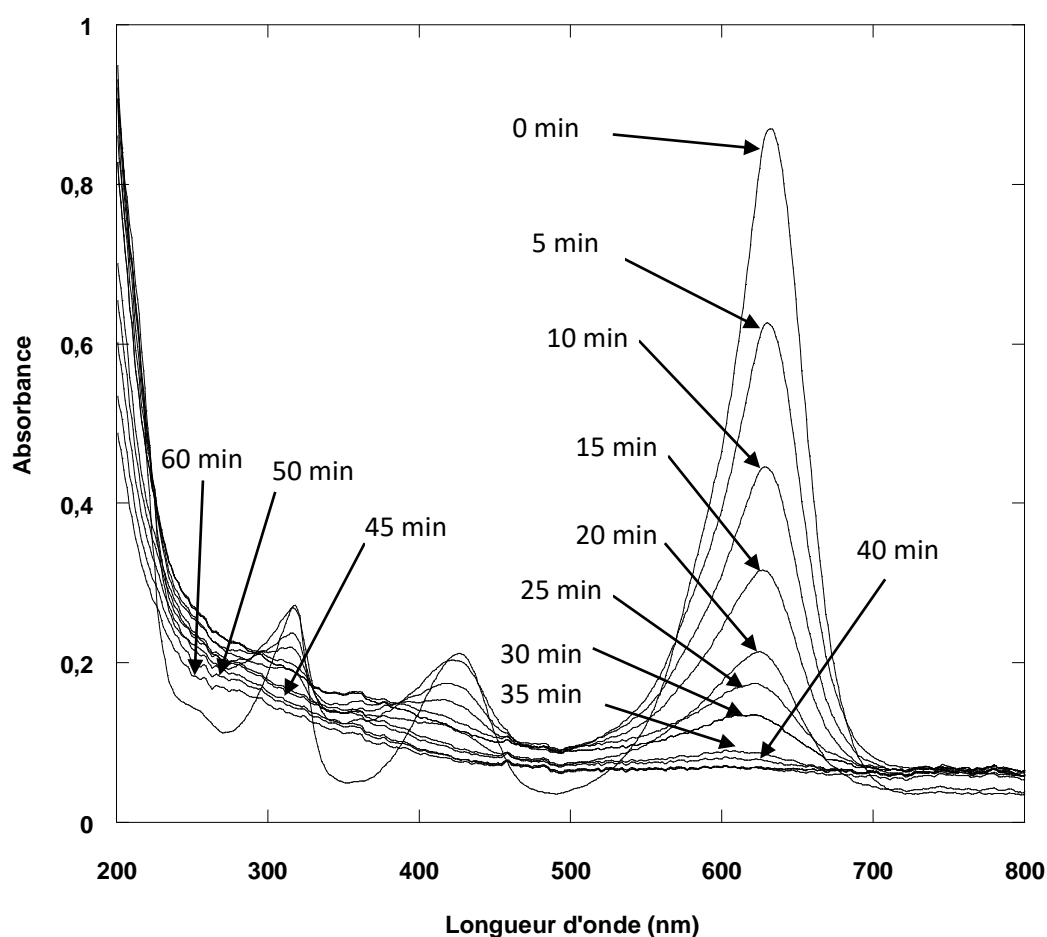
**Figure II.4.** Quantité de peroxyde d'hydrogène formé en fonction du temps de photolyse (Conditions :  $V = 300$  mL ;  $T = 25 \pm 1^\circ C$ ).

Les trois méthodes dosimétriques étudiées (oxydation de KI, réaction de Fricke et production de  $H_2O_2$ ) montrent clairement la production d'espèces oxydantes pendant la photolyse et reflètent les effets photochimiques de l'irradiation UV.

## II.2.2. Photolyse directe

### II.2.2.1. Dégradation photolytique de LGSFY

Pour clarifier les changements dans les caractéristiques moléculaires et structurales de LGSFY en raison de la dégradation, des changements représentatifs des spectres UV-visible dans la solution de colorant en fonction du temps de photolyse ont été observés et les spectres correspondants sont représentés sur la Figure II-5.



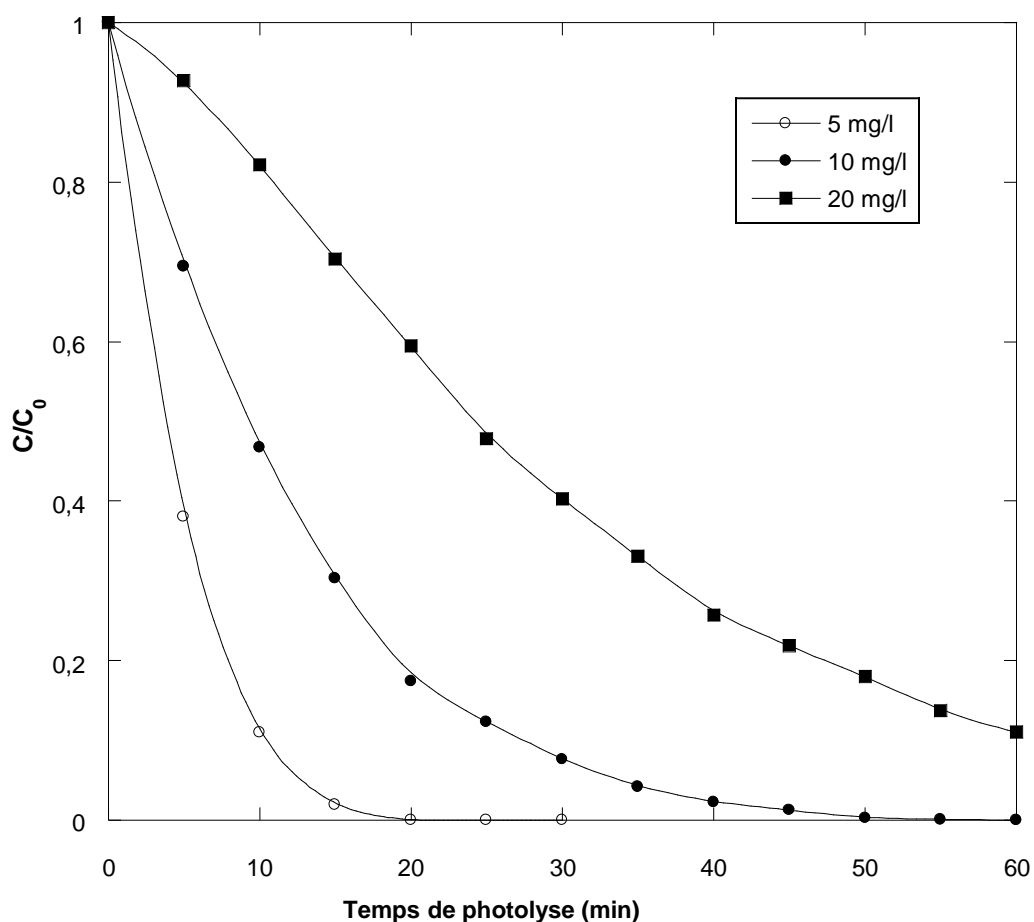
**Figure II.5 :** changement dans les spectres d'absorption UV-vis au cours de la dégradation photochimique de LGSFY (concentration initiale du colorant : 10 mg/L ; V = 300 mL ; T = 25±1°C).

A partir des spectres de la Figures II.5, avant l'oxydation, le spectre d'absorption de LGSFY dans l'eau est caractérisé par deux bandes principales dans la région visible, avec des absorptions maximales à 426 et 633 nm, et par une autre bande dans l'ultraviolet située à 318 nm. Après une période de photolyse, ces bandes d'absorption caractéristiques ont diminué en intensité et ont subi une variation de leur forme spectrale, indiquant la dégradation du colorant et la formation de produits absorbant dans la région UV. Il est important de noter que l'absorption de la bande visible à 633 nm diminue avec

l'augmentation du temps de photolyse. La diminution rapide du maximum d'absorption indique l'élimination complète de la structure conjuguée du colorant. Les pics d'absorbance à 318 et 426 nm ont évidemment diminué, ce qui indique que toute la structure chromophore conjuguée de LGSFY a été détruite. En plus de l'effet de décoloration rapide, la diminution de l'absorbance à 318 nm, liée à l'absorbance des noyaux poly-aromatiques, est une preuve de la dégradation des fragments aromatiques dans la molécule de colorant et ses intermédiaires.

### II.2.2.2. Effet de la concentration initiale du colorant

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du traitement photochimique, des solutions de LGSFY à différentes concentrations (5, 10 et 20 mg/L) ont été irradiées par les radiations UV à 254 nm. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II.6.



**Figure II.6 :** Effet de la concentration initiale de LGSFY sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 5$  mg/L, 10 mg/L et 20 mg/L ;  $T = 25 \pm 1$  °C).

D'après la Figure II.6, l'efficacité de dégradation diminue lorsque la concentration initiale de LGSFY augmente. Ces résultats reflètent la faible efficacité de dégradation pour des concentrations élevées en colorant. Une augmentation de la concentration du colorant induit un effet de filtre et par conséquent la solution devient de plus en plus imperméable à l'irradiation ultraviolette, ce qui implique une diminution des radicaux  $\cdot\text{OH}$  générés dans la solution aqueuse.

### II.2.2.3.Effet de l'addition des sels sur la dégradation photolytique de LGSFY

#### II.2.2.3.1.Effet de l'addition de chlorure de sodium

Comme les rejets industriels peuvent contenir une quantité importante de sels, il est nécessaire d'étudier l'impact de la présence de ces composés chimiques ioniques sur l'efficacité du traitement photochimique [8]. L'influence de l'addition de NaCl (0.01 à 1 M) sur la dégradation photochimique de LGSFY en solution aqueuse est examinée en utilisant une concentration en colorant de 10 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.7

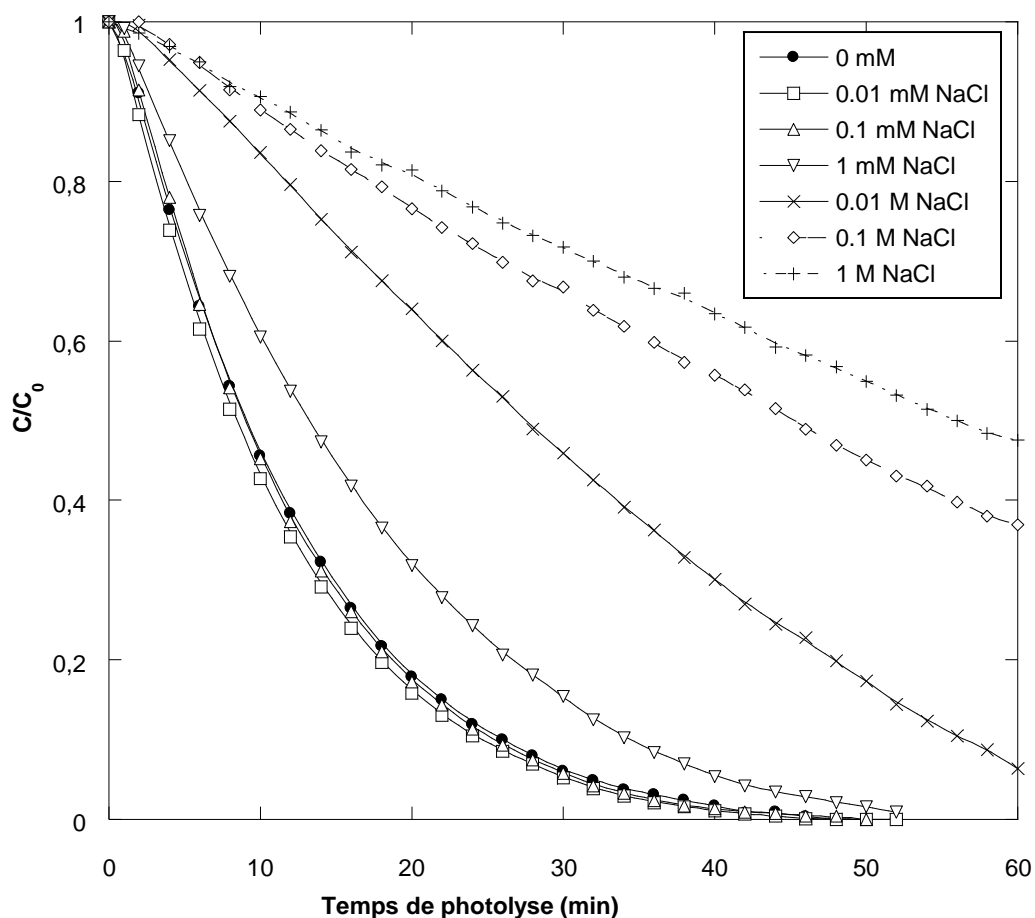


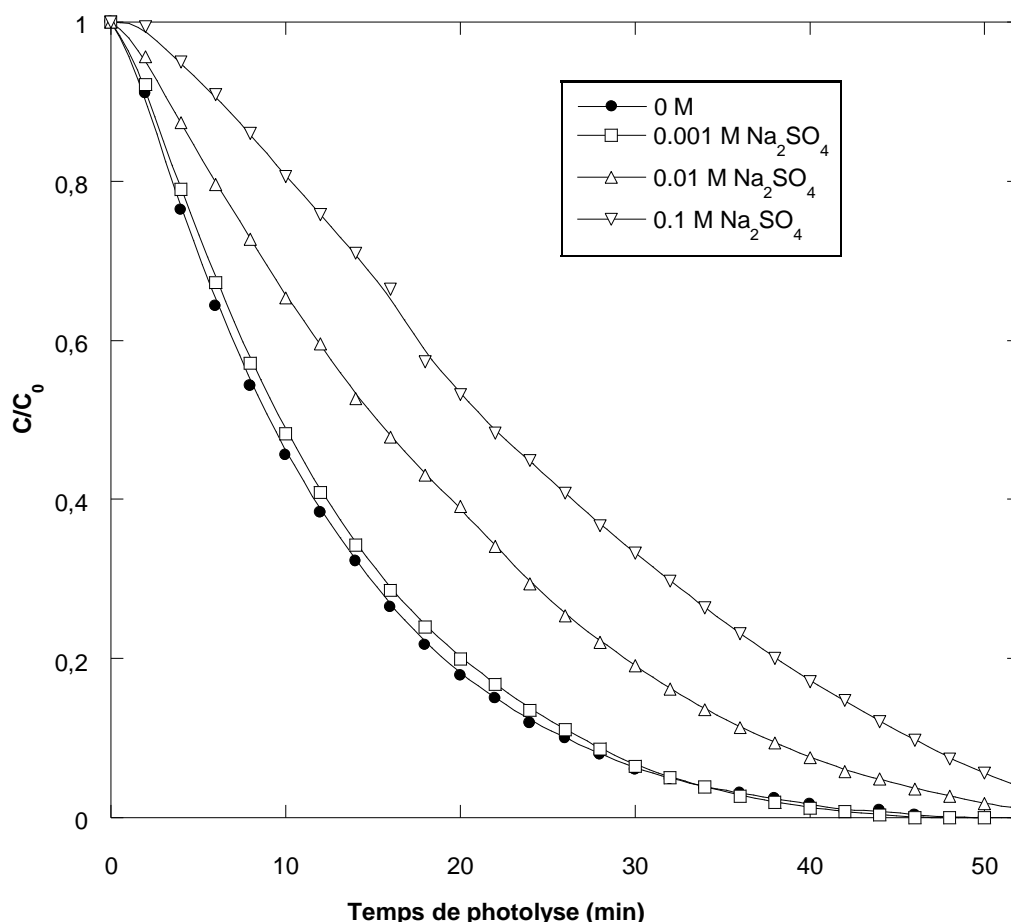
Figure II.7. Effet de l'ajout de NaCl sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions : V = 300 mL ;  $C_0 = 10$  mg/L ; T =  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

A partir de la Figure II.7, il est important de noter que pour les faibles concentrations en NaCl (0.01 et 0.1 mM) n'ont aucune influence sur la dégradation photolytique du colorant. L'élimination photolytique du colorant est inhibée lorsque la concentration en NaCl est dans l'intervalle 0.0001-1 M. L'anion  $\text{Cl}^-$  est capable de réagir avec le radical hydroxyle conduisant à la formation d'un radical inorganique  $\text{Cl}^\bullet$  (réactions (II.10) et (II.11)). Ces radicaux inorganiques ( $\text{Cl}^\bullet$ ) ont une réactivité beaucoup plus faible que  $^\bullet\text{OH}$  vis-à-vis du colorant. Il y a aussi une concurrence drastique entre le colorant et les anions  $\text{Cl}^-$  vis-à-vis de  $^\bullet\text{OH}$ . Toutes ces raisons entraînent une diminution de la dégradation du colorant.



### II.2.2.3.2. Effet de l'addition de sulfate de sodium

Une série d'expériences est réalisée dans le but d'étudier l'effet de l'addition de sulfate de sodium en variant sa concentration de 0.001 à 0.1 M (10 mg/L) sur l'élimination photochimique de LGSFY. La Figure II.8 présente l'effet de l'addition de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur la dégradation photochimique de LGSFY.



**Figure II.8.** Effet de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

Les résultats de la Figure II.8 montrent que l'ajout de sulfate de sodium n'a aucun effet significatif sur l'efficacité de dégradation pour la concentration la plus faible (0.001 M). Par contre, l'efficacité de dégradation diminue pour les fortes concentrations (0.01 et 0.1 M). Cette diminution de l'élimination du colorant est vraisemblablement due à la formation des radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  qui réagissent plus lentement, par rapport aux radicaux  $\bullet\text{OH}$ , avec les molécules du colorant.

### II.2.2.3.3. Effet de l'addition de nitrate de potassium

Le nitrate de potassium est listé comme un conservateur et fixateur de la couleur au standard international du codex Alimentarius (programme commun de l'Organisation Mondiale de la santé (OMS) et l'organisation des Nation Unies pour l'alimentation et l'Agriculture (FAO) [9]. l'effet de l'ajout de 0.001 à 2 M de  $\text{KNO}_3$  sur l'élimination photochimique de LGSFY (10 mg/L) est présenté sur la Figure II.9.

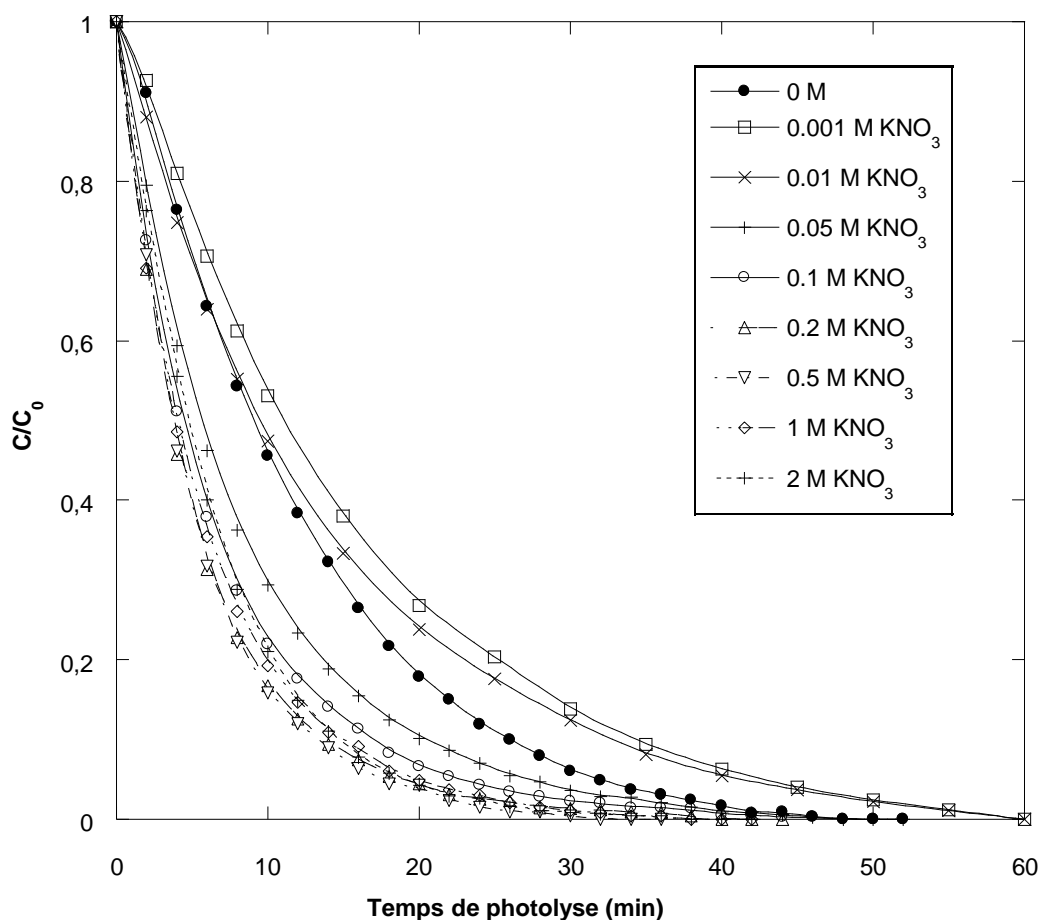


Figure II.9. Effet de l'ajout de  $\text{KNO}_3$  sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).



A partir de la Figure II.9, il apparaît clairement que la présence des ions nitrates dans la solution du colorant accélère la dégradation photochimique, sauf pour les deux concentrations les plus faibles (0.001 et 0.01 M).

L'accélération de la dégradation de LGSFY est due à la formation des radicaux issus de l'excitation des ions nitrates par les rayons UV selon les réactions ci-dessous :



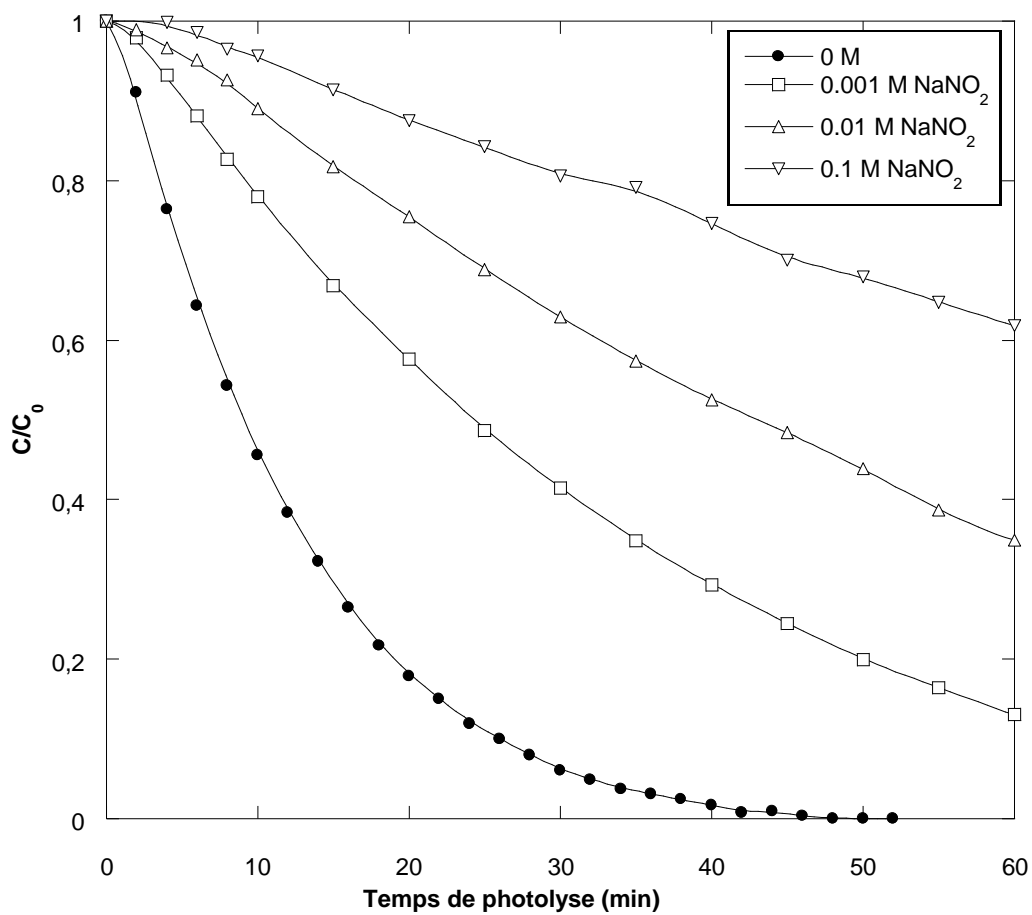
Les espèces radicalaires issues de la photolyse des ions nitrates contribuent à la dégradation du colorant, ce qui engendre une augmentation de la vitesse de dégradation de LGSFY.

#### II.2.2.3.4.Effet de l'addition de nitrite de sodium

Une série d'expériences est réalisée dans le but d'étudier l'effet de l'addition de nitrite de sodium en variant sa concentration de 0.001 à 0.1 M (10 mg/L) sur l'élimination photochimique de LGSFY. La Figure II.10 présente l'effet de l'addition de  $\text{NaNO}_2$  sur la dégradation photochimique de LGSFY. Les résultats obtenus montrent clairement que la dégradation est significativement inhibée par l'ajout de nitrite de sodium.

L'inhibition de la dégradation de LGSFY est due à la formation des radicaux issus de l'excitation des ions nitrites par les rayons UV selon les réactions ci-dessous :

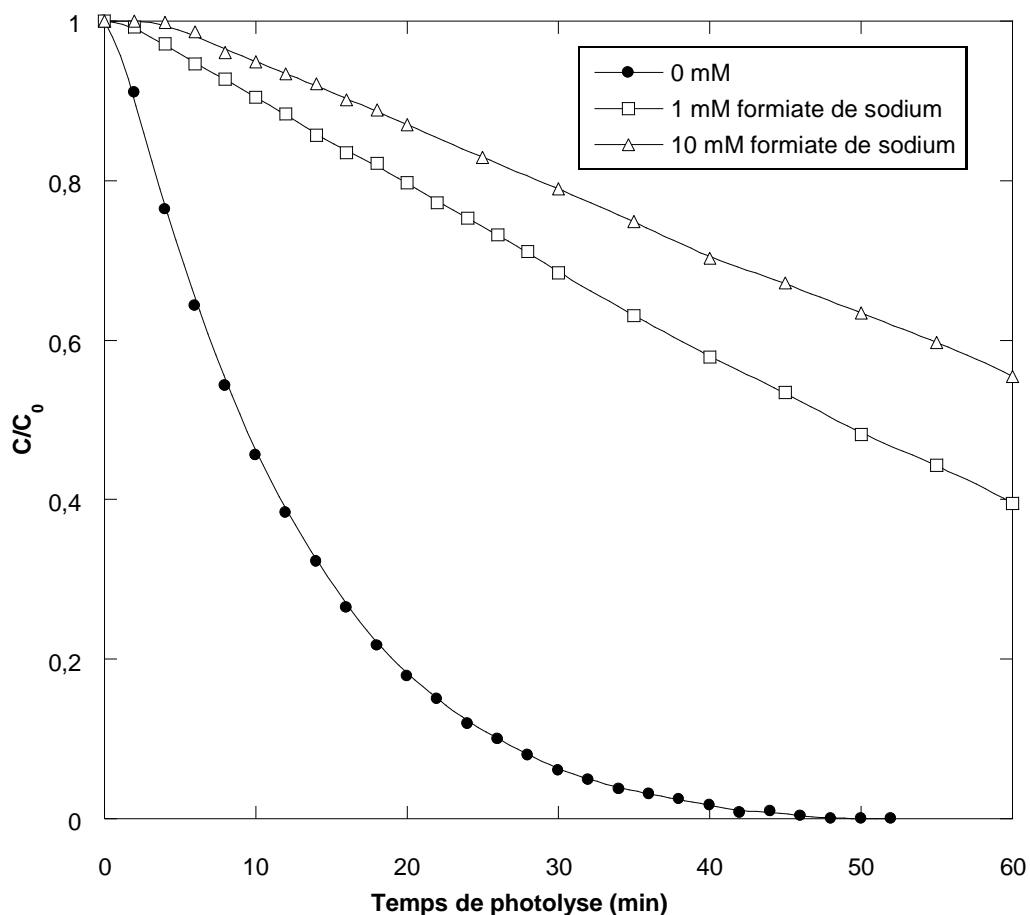




**Figure II.10.** Effet de l'ajout de  $\text{NaNO}_2$  sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### II.2.2.4. Effet de l'addition de formiate de sodium

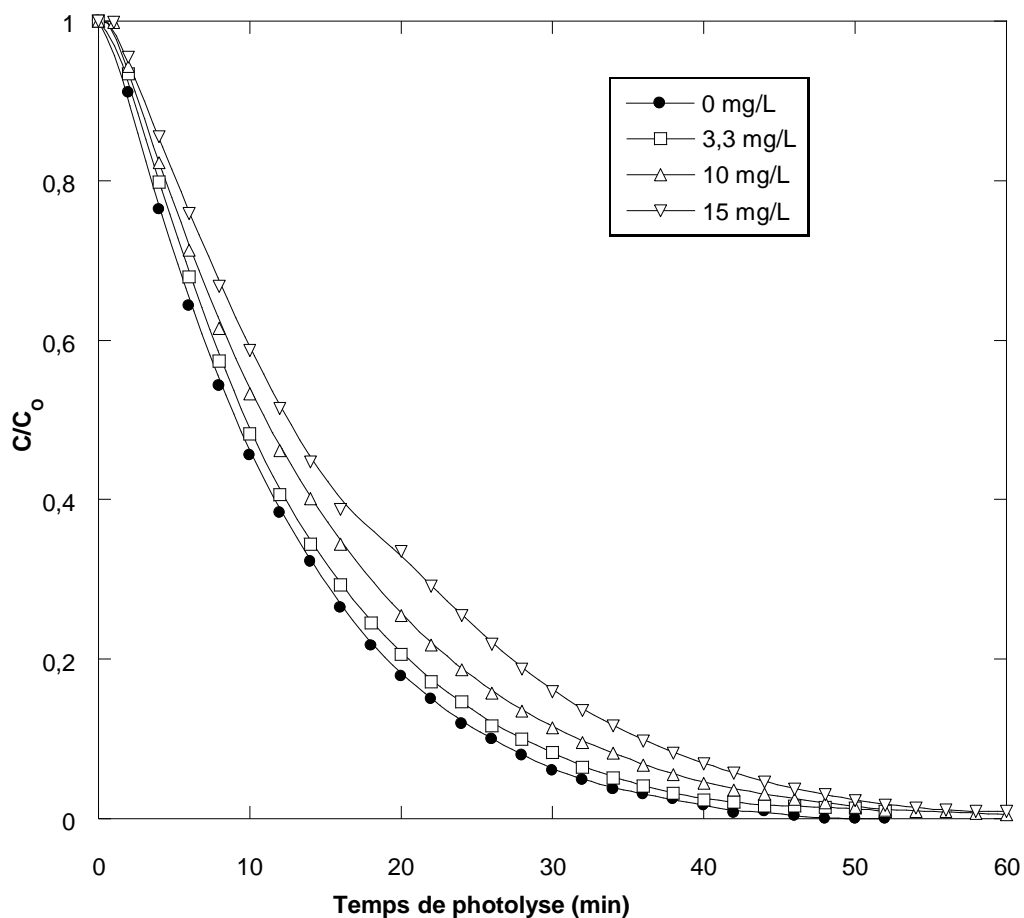
Une série d'expériences est réalisée dans le but d'étudier l'effet de l'addition de formiate de sodium en variant sa concentration de 1 et 10 mM sur l'élimination photochimique de LGSFY. La Figure II.11 présente l'effet de l'addition de formiate de sodium sur la dégradation photochimique de LGSFY. Les résultats obtenus montrent clairement que l'ajout de formiate de sodium diminue la vitesse de dégradation du colorant. Ceci est dû à la compétition entre les molécules de colorant et les ions formiate.



**Figure II.11.** Effet de l'ajout de formiate de sodium sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 10$  mg/L ;  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

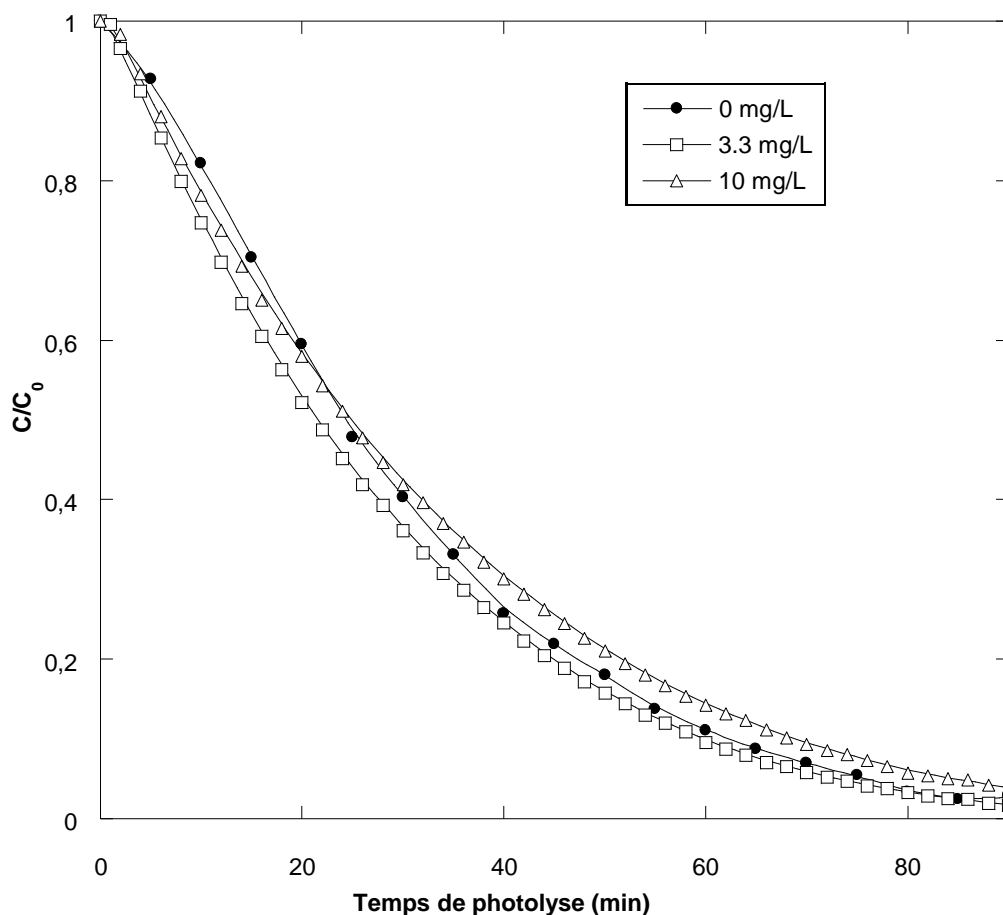
#### II.2.2.5. Effet de l'addition des substances humiques

Une série d'expérience est réalisée dans le but d'étudier l'effet de l'addition des substances humiques en variant leurs concentrations de 3.3 à 15 mg/L sur l'élimination photochimique de LGSFY. La Figure II.12 présente l'effet de l'addition des substances humiques sur la dégradation photochimique de LGSFY. La présence des substances humiques diminue légèrement la vitesse de dégradation du colorant, sauf pour la plus faible concentration (3.3 mg/L) qui n'a pas d'effet notable sur l'élimination du colorant. Les acides humiques absorbent les radiations UV et par conséquent diminuent la dégradation photolytique de LGSFY.



**Figure II.12.** Effet de l'ajout des acides humiques sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

L'influence des acides humiques sur la dégradation du colorant pour une concentration initiale de LGSFY de  $20 \text{ mg/L}$  est présentée sur la Figure II.13. Il est important de noter qu'il est très difficile de se prononcer sur l'effet des acides humiques sur la dégradation du colorant ( $20 \text{ mg/L}$ ). Il semble que d'autres expérimentations sont nécessaires.

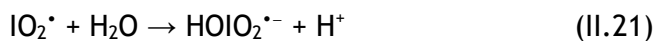


**Figure II.13.** Effet de l'ajout des acides humiques sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

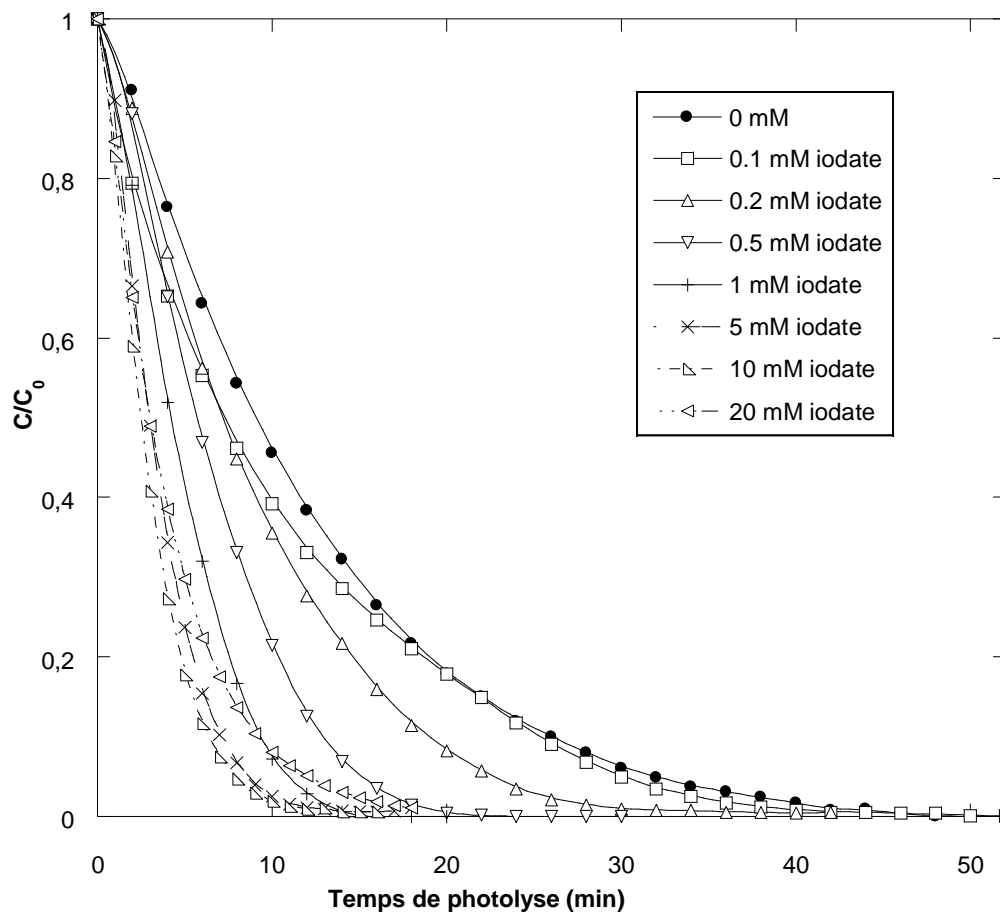
### II.2.3. Procédé UV/ $\text{IO}_3^-$ (iodate photoactivé)

#### II.2.3.1. Effet de concentration des ions iodate

Une série d'expériences est réalisée dans le but d'étudier l'effet de l'addition de iodate de potassium en variant sa concentration de 0.1 à 20 mM. Sur l'élimination photochimique de LGSFY pour deux concentrations différentes en colorant (10 et 20 mg/L). Les Figures II.14 et II.15 présentent l'effet de l'addition des ions iodates sur la dégradation photochimique de LGSFY. Les résultats obtenus montrent clairement que la dégradation est significativement améliorée par l'ajout des ions iodates, spécialement pour une concentration de 10 mM de iodate de potassium. La meilleure dégradation du colorant est obtenue pour une concentration optimale d'ions iodate de 10 mM. L'accélération de la dégradation de LGSFY est due à la formation de radicaux issus de l'activation des ions iodates par les rayons UV selon les réactions ci-dessous :

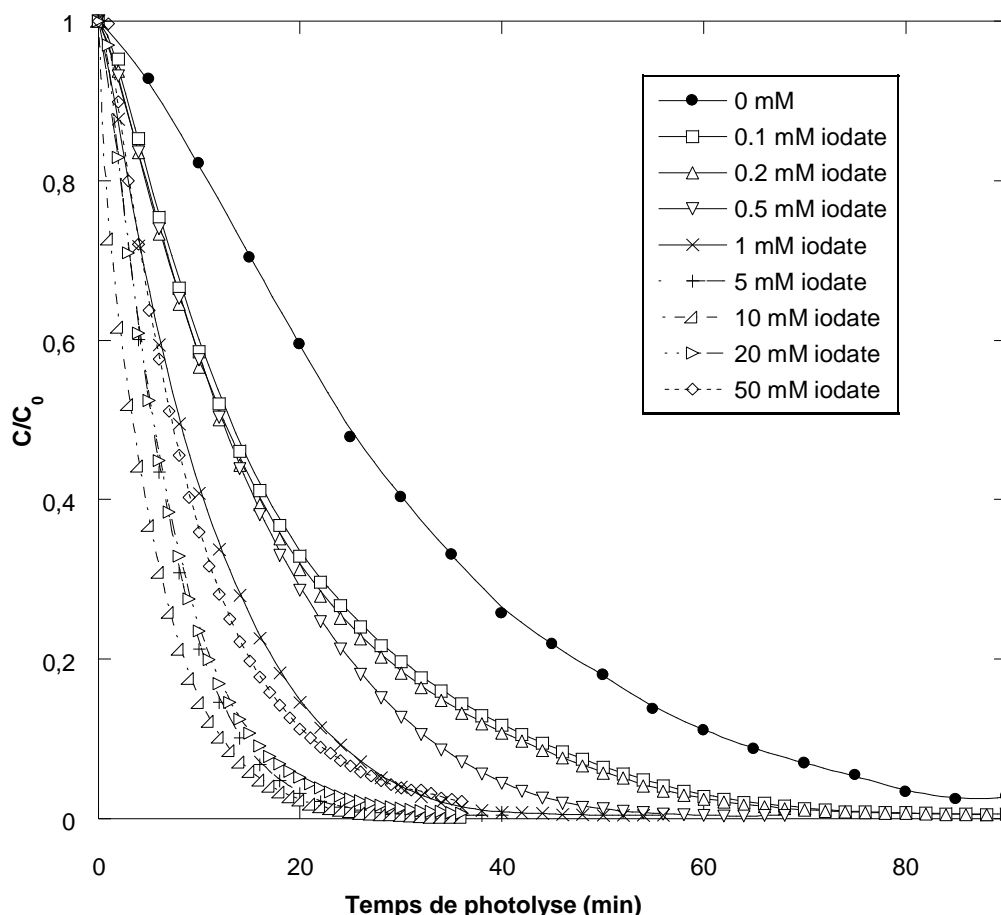


Les radicaux issus de l'activation des ions iodates par les radiations UV contribuent efficacement à la dégradation du colorant.



**Figure II.14.** Effet de l'ajout de iodate de potassium sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

A partir des Figures II.14 et II.15, il semble que l'effet des ions iodates est plus prononcé pour une concentration initiale en colorant de  $20 \text{ mg/L}$  comparativement à  $10 \text{ mg/L}$ . Il est important de noter que pour les deux concentrations en colorant testées, la concentration optimale de iodate de potassium est de  $10 \text{ mM}$ .

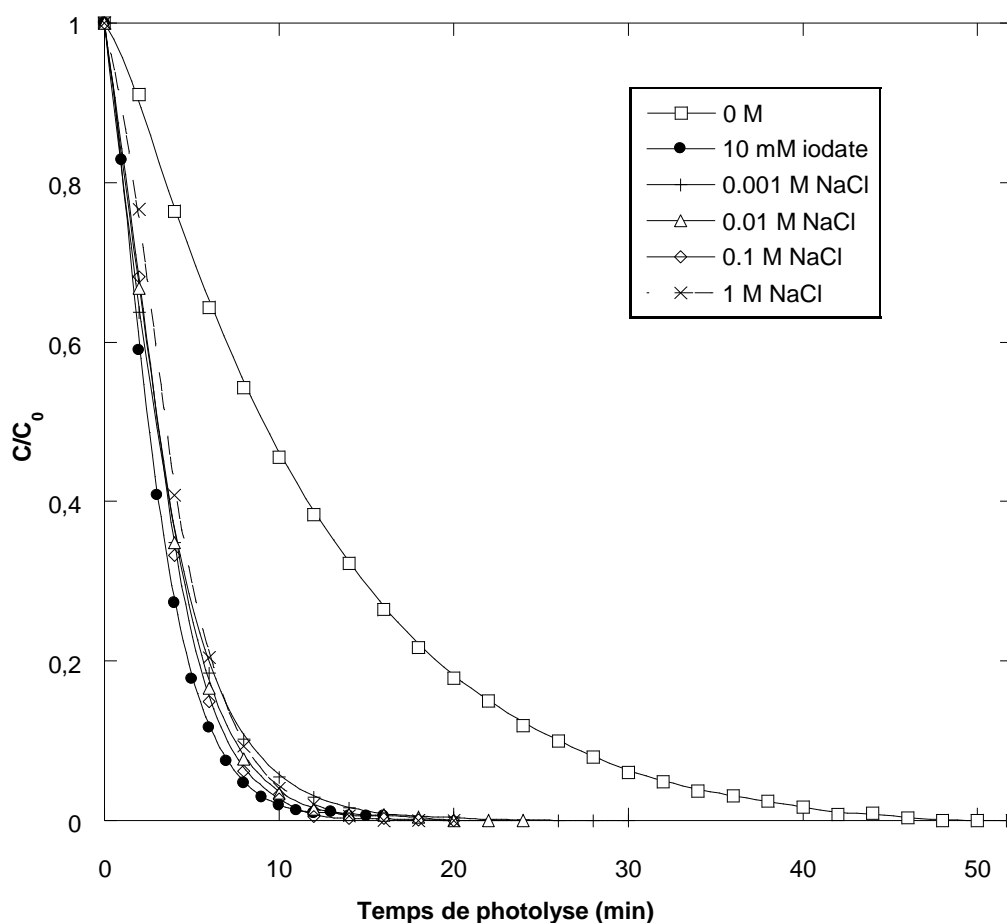


**Figure II.15.** Effet de l'ajout de iodate de potassium sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

### II.2.3.2. Effet des sels sur le procédé $\text{UV}/\text{IO}_3^-$

#### II.2.3.2.1. Effet de l'addition de chlorure de sodium

Pour étudier l'effet de l'ajout de chlorure de sodium sur la dégradation photochimique de LGSFY par le procédé  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$ , une série d'expériences a été réalisée en faisant varier la concentration initiale de  $\text{NaCl}$  de  $0.001$  à  $1 \text{ M}$  et en utilisant une concentration de  $10 \text{ mM}$  de iodate de potassium. Les expériences ont été effectuées en utilisant une concentration initiale de colorant de  $10 \text{ mg/L}$ . La Figure II.16 présente l'effet de l'ajout de chlorure de sodium sur la dégradation de LGSFY par la technique  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$ . A partir de cette figure, il paraît que la dégradation du colorant par les ions iodates photoactivés n'est pas significativement affectée par le chlorure de sodium. Ce résultat montre que la technique  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$  est un procédé très prometteur pour la dégradation des effluents contaminés par le colorant LGSFY.

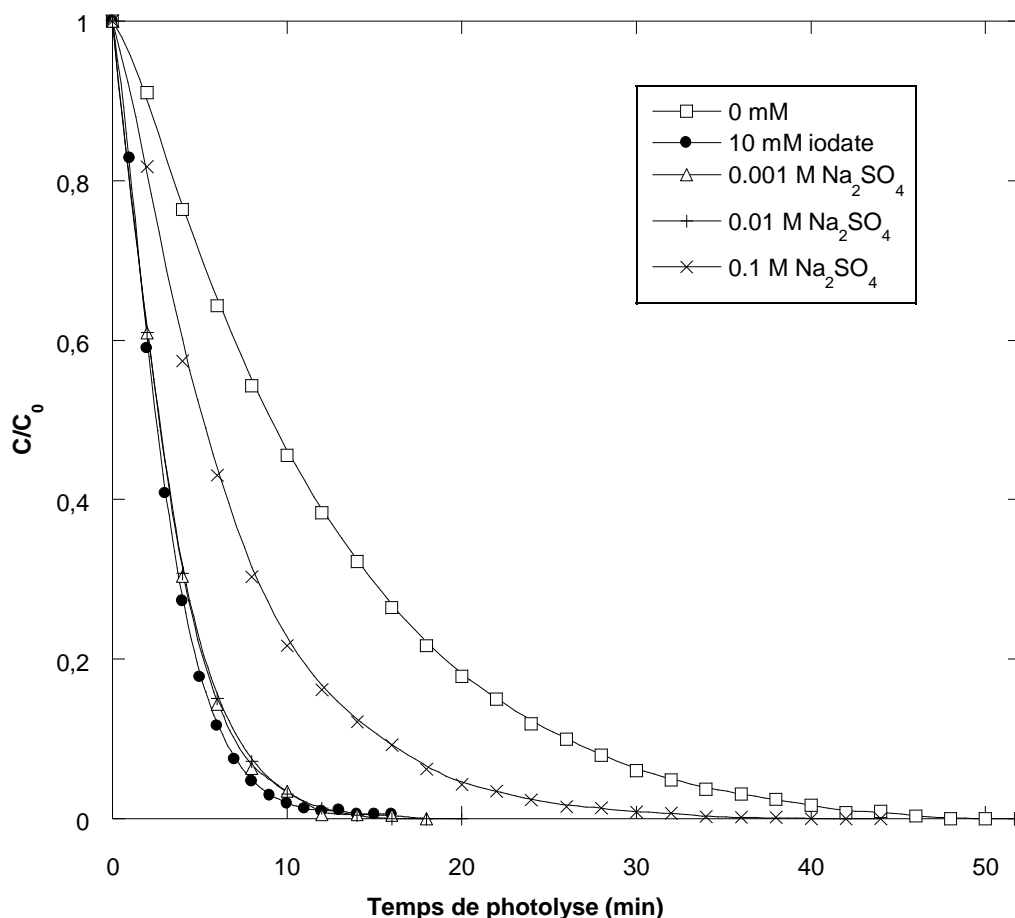


**Figure II.16.** Effet de l'ajout de chlorure de sodium sur la dégradation de LGSFY par le procédé UV/ $\text{IO}_3^-$  (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $C_{\text{iodate}} = 10 \text{ mM}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

#### II.2.3.2.2. Effet de l'addition de sulfate de sodium

Pour étudier l'effet de l'ajout de sulfate de sodium sur la dégradation de LGSFY par les ions iodates photoactivés, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier la concentration de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 0.001 à 0.1 M et en employant une concentration en iodate de potassium de 10 mM. Les expériences ont été réalisées en utilisant une concentration initiale de colorant de 10 mg/L. La Figure II.17 présente l'effet de l'ajout de sulfate de sodium sur la dégradation de LGSFY par le procédé UV/ $\text{IO}_3^-$ . D'après cette figure, il est constaté que l'ajout de sulfate de sodium n'a aucun effet notable sur l'efficacité de dégradation pour les faibles concentrations en ions iodates allant de 0.001 à 0.01 M. Par contre, la dégradation du colorant par le procédé UV/ $\text{IO}_3^-$  est affectée en présence de 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

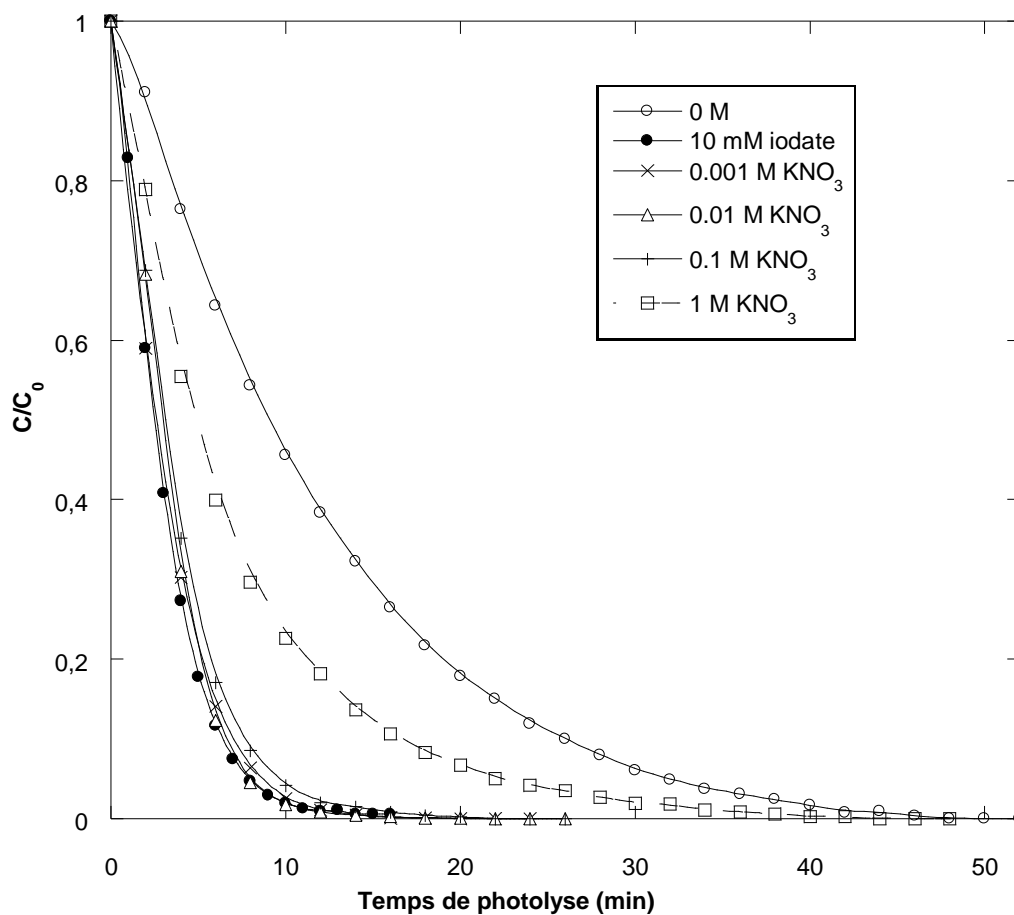




**Figure II.17.** Effet de l'ajout de sulfate de sodium sur la dégradation de LGSFY par le procédé UV/ $\text{IO}_3^-$  (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $C_{\text{iodate}} = 10 \text{ mM}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

#### II.2.3.2.3. Effet de l'addition de nitrate de potassium

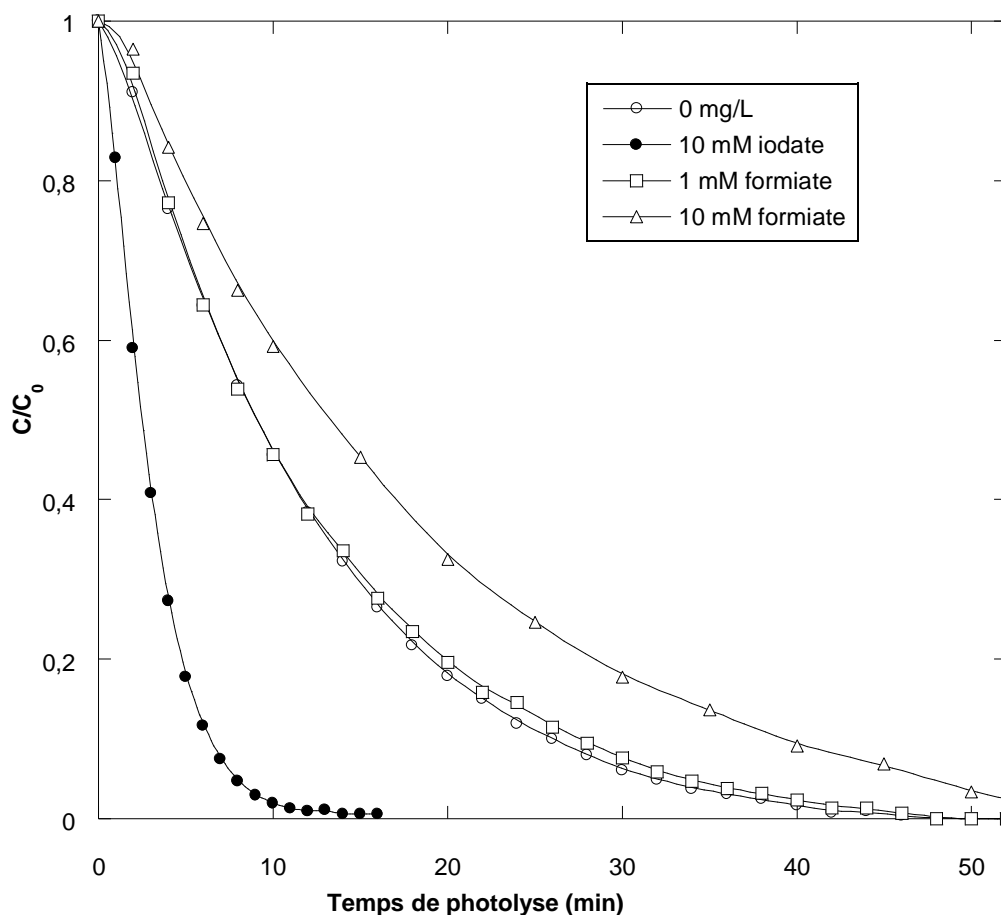
Pour étudier l'effet de l'ajout de nitrate de potassium sur la dégradation de LGSFY par les ions iodates photoactivés, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier la concentration initiale de  $\text{KNO}_3$  de 0.001 à 1 M en utilisant une concentration de 10 mM de iodate de potassium. Les expériences ont été conduites en utilisant une concentration initiale de colorant de 10 mg/L. La Figure II.18 présente l'effet de l'ajout de nitrate de potassium sur la dégradation de LGSFY par la technique UV/ $\text{IO}_3^-$ . Cette figure montre clairement que la dégradation est significativement inhibée par l'ajout de 1 M nitrate de potassium. Par contre, pour les faibles concentrations en nitrate (0.001, 0.01 et 0.1 M), l'effet sur la dégradation du colorant n'est pas très remarquable.



**Figure II.18.** Effet de l'ajout de nitrate de potassium sur la dégradation de LGSFY par le procédé UV/ $\text{IO}_3^-$  (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $C_{\text{iodate}} = 10 \text{ mM}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

### II.2.3.3. Effet de l'addition de formiate de sodium

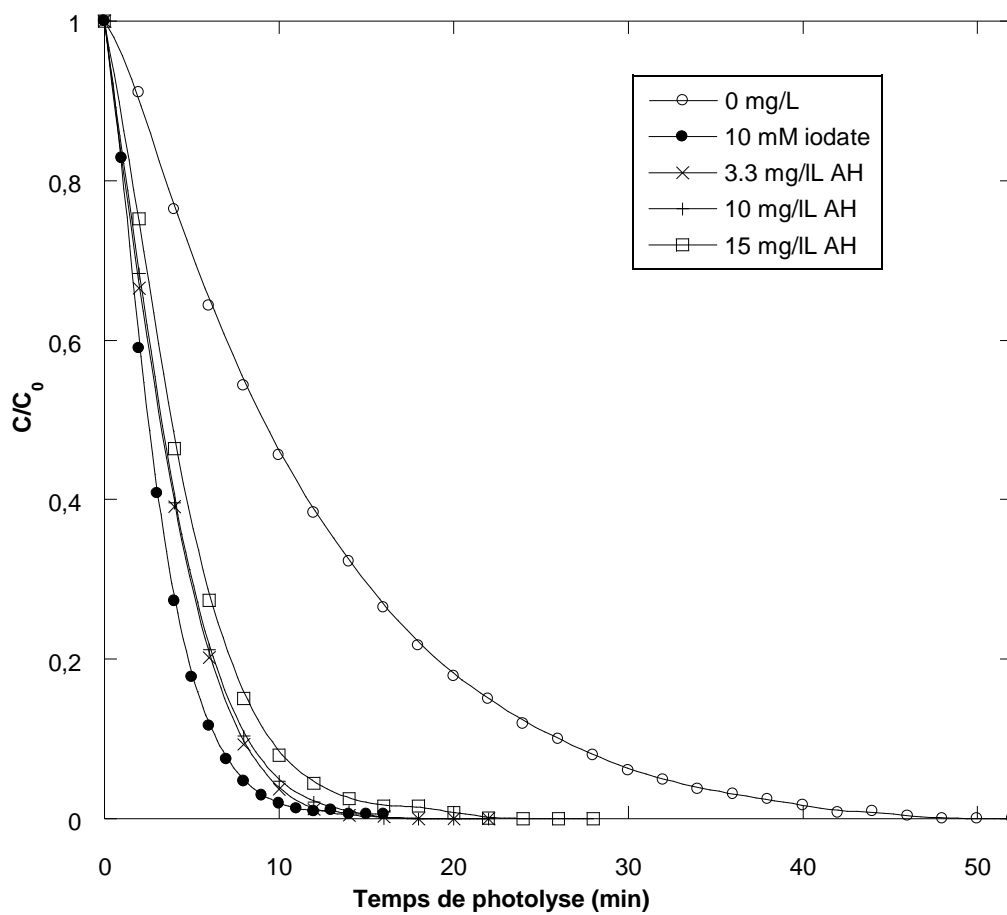
Pour examiner l'influence de l'addition de formiate de sodium sur la dégradation de LGSFY par le procédé UV/ $\text{IO}_3^-$ , une série d'expériences a été réalisée en faisant varier la concentration de formiate de sodium de 1 à 10 mM et en employant une concentration de 10 mM de iodate de potassium. Les expériences ont été effectuées en utilisant une concentration initiale de colorant de 10 mg/L. La Figure II.19 présente l'effet de l'ajout de formiate de sodium sur la dégradation de LGSFY par la technique UV/ $\text{IO}_3^-$ . Cette figure montre clairement que la dégradation du colorant est inhibée par l'ajout de formiate de sodium. Ceci est probablement dû à la compétition entre les molécules de colorant et les ions formiate pour réagir avec les radicaux issus de la photolyse des ions iodates.



**Figure II.19.** Effet de l'ajout de formiate de sodium sur la dégradation de LGSFY par le procédé UV/ $\text{IO}_3^-$  (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $C_{\text{iodate}} = 10 \text{ mM}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

#### II.2.3.4. Effet de l'addition des substances humiques

Pour étudier l'effet de l'ajout des acides humiques sur la dégradation de LGSFY par la technique UV/ $\text{IO}_3^-$ , une série d'expériences a été réalisée en faisant varier la concentration des acides humiques de 3.3 à 15 mg/L et en utilisant une concentration de 10 mM de iodate de potassium. Les expériences ont été effectuées en utilisant une concentration initiale de colorant de 10 mg/L. La Figure II.20 présente l'effet de l'ajout des acides humiques sur la dégradation de LGSFY par le procédé UV/ $\text{IO}_3^-$ . D'après cette figure, il est constaté que l'ajout des acides humiques diminue légèrement la vitesse de dégradation du colorant par le procédé UV/ $\text{IO}_3^-$ .



**Figure II.20.** Effet de l'ajout des acides humiques sur la dégradation de LGSFY par le procédé UV/ $\text{IO}_3^-$ . (Conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $C_{\text{iodate}} = 10 \text{ mM}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

#### II.2.4. Procédé UV/ $\text{IO}_4^-$ (périodate photoactivé)

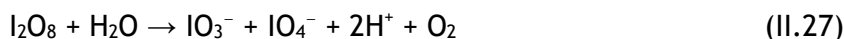
L'ion périodate ( $\text{IO}_4^-$ ) est considéré comme un oxydant célèbre dont le potentiel de réduction a été établi à  $+ 1,60 \text{ V}$ . Les réactions d'oxydation initiées par cet ion sont sélectives et lentes par rapport à ceux impliquant  $\bullet\text{OH}$  [10]. Les ions périodates sont efficacement applicables à l'oxydation des composés dans lesquels le groupe carbonyle ou le groupe hydroxyle est adjacent à un deuxième groupe carbonyle ou un groupe hydroxyle, tels que les  $\alpha$ -diols, les  $\alpha$ -cétols,  $\alpha$ -dicétones et  $\alpha$ -aldéhydes-cétonique. Même si les réactivités des ions périodates sont sélectives par rapport aux groupements fonctionnels spécifiques, l'irradiation ultraviolette (UV) peut extrêmement améliorer la réactivité et minimiser la sélectivité des réactions d'oxydation des ions périodates car ces derniers produisent des radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  et d'autres oxydants radicalaires et non radicalaires, par l'intermédiaire de la photodécomposition qui se produit quand ils absorbent l'irradiation ultraviolette à des longueurs d'onde inférieures à  $300 \text{ nm}$  [11-15].

La photodécomposition de l'ion périodate en phase aqueuse a été intensivement examinée et relativement élucidée dans plusieurs études antérieures [16-21].

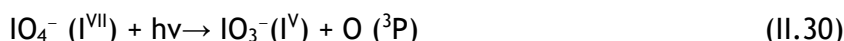
#### II.2.4.1. Photodécomposition des ions périodate (UV/ $\text{IO}_4^-$ )

La photolyse des ions périodates en phase aqueuse est intensivement étudiée et les réactions impliquées sont discutées dans un certain nombre d'études [11-15]. Malgré la nature compliquée de la photolyse des ions périodates, Wagner et al. [22] ont proposé un mécanisme de réaction simple pour la décomposition de ces ions. Ces ions peuvent être photodécomposés par deux voies photo-initiées. Les ions périodates peuvent être photodécomposés en  $\text{IO}_3^\bullet$  ( $\text{I}^{\text{VI}}$ ) et  $\text{O}^{\bullet-}$  par un transfert d'électron (réaction (II.20) de la voie I) ou en  $\text{IO}_3^-$  ( $\text{I}^{\text{VI}}$ ) et  $\text{O} (^3\text{P})$  par transfert de deux électrons (réaction (II.28) de la voie II). Le radical  $\text{O}^{\bullet-}$  produit par la réaction (II.22) est présent en tant qu'acide conjugué de  $\bullet\text{OH}$  dans la gamme de  $\text{pH} > 11,9$  ( $\text{pK}_a$  de  $\bullet\text{OH}$ ) [23]. Aussi, l'oxygène atomique,  $\text{O} (^3\text{P})$  produit par la réaction (II.30) réagit rapidement avec l'oxygène dissous pour produire  $\text{O}_3$  par la réaction (II.31) [31]. Les produits primaires de la photodécomposition des ions périodates, comme  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{IO}_3^\bullet$  et  $\text{O}_3$ , subissent une combinaison ou des réactions avec d'autres produits, comme le montre les réactions (II.24)-(II.29). Le mécanisme réactionnel présenté ci-dessous prouve que les oxydants potentiels dans le système UV/ $\text{IO}_4^-$  peuvent être classés en espèces radicalaires ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{IO}_3^\bullet$  et  $\text{IO}_4^\bullet$ ) et en espèces non radicalaires ( $\text{O}_3$ ,  $\text{IO}_4^-$  et  $\text{IO}_3^-$ ). Il est suggéré que les ions périodates peuvent être décomposés selon deux schémas réactionnels [22] :

##### • Voie I

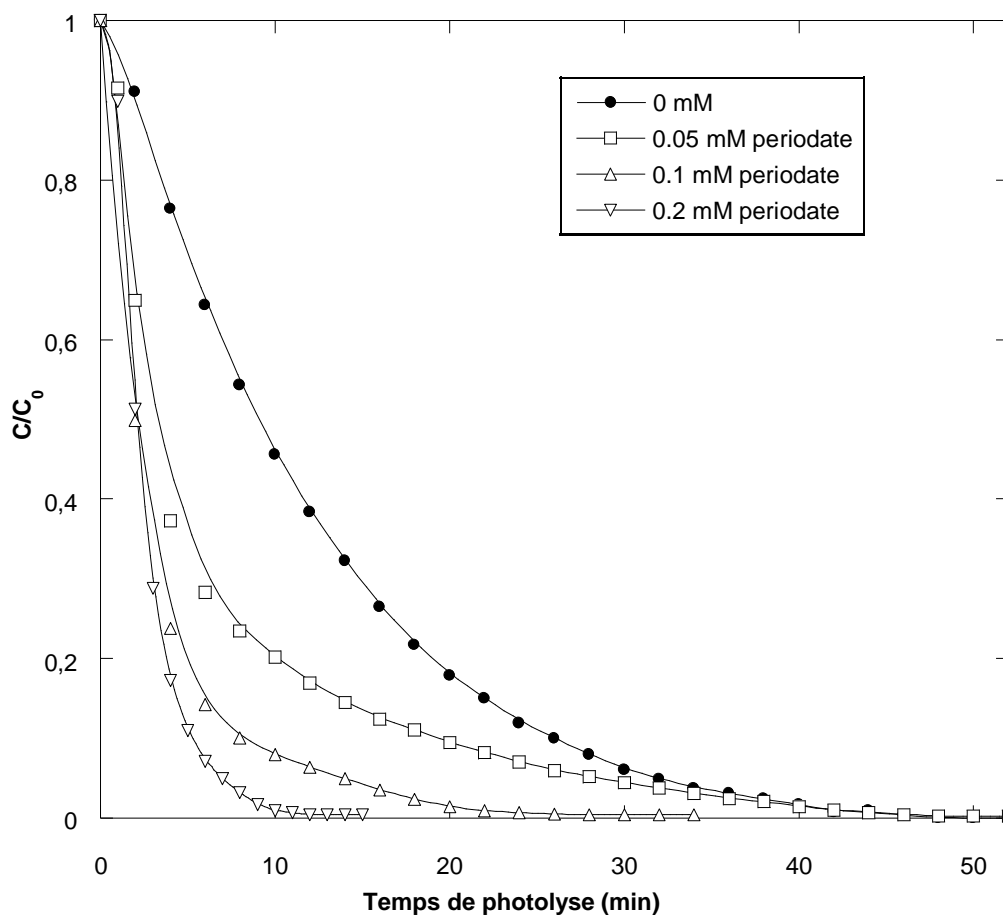


##### • Voie II



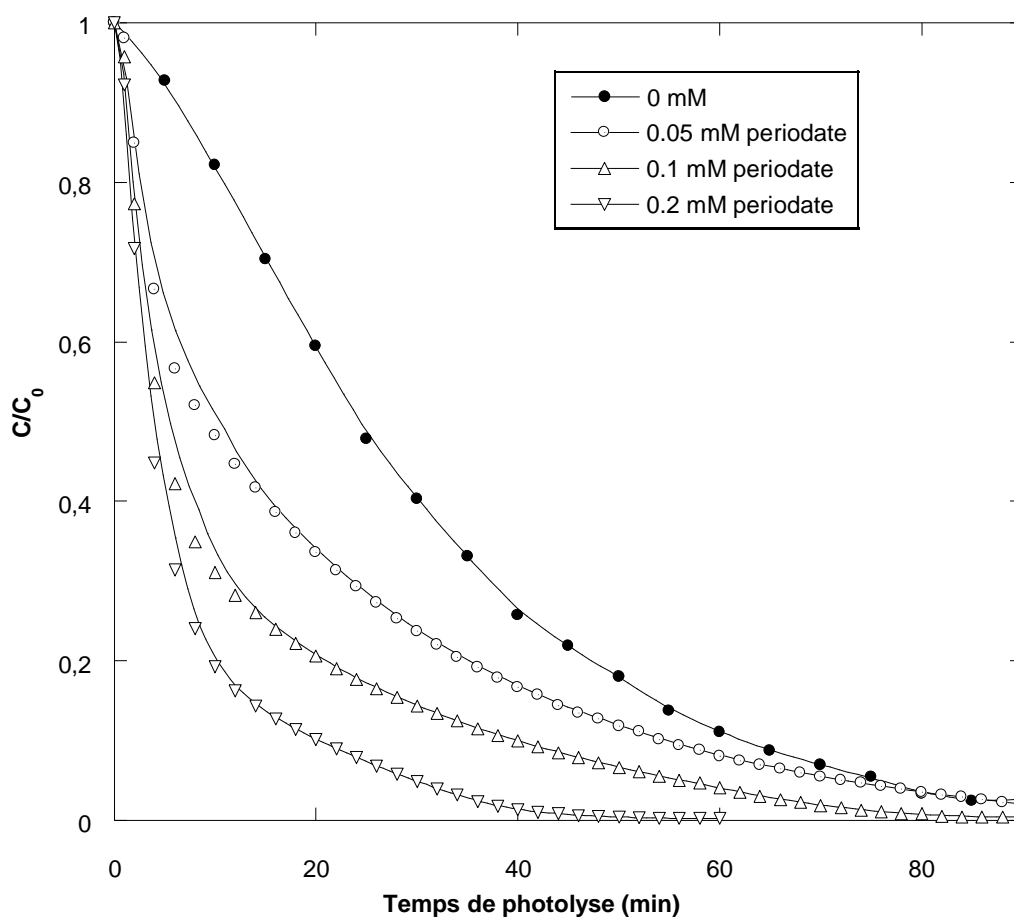
### II.2.4.2. Effet de la concentration des ions périodates

Des expériences préliminaires ont été réalisées sur la dégradation de LGSFY (10 et 20 mg/L) par l'irradiation ultraviolette seule. Les résultats obtenus ont indiqué que la dégradation complète du colorant (10 et 20 mg/L) nécessite une durée de traitement de 52 et 90 min respectivement. C'est une longue durée qui présente l'inconvénient de diminuer de façon significative la durée de vie de la lampe. Pour pallier à cet inconvénient et obtenir de meilleurs résultats, on a envisagé d'examiner la dégradation du colorant par les ions périodates photoactivés. A cet effet, la dégradation de LGSFY (10 et 20 mg/L) par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  pour différentes concentrations en ions périodates variant de 0.05 à 0.2 mM et un pH naturel de 5.3 est examiné. La cinétique de dégradation du colorant par le système UV/ $\text{IO}_4^-$  est présentée sur les Figures II.21 et II.22.



**Figure II.21.** Effet de l'ajout de périodate de sodium sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

Les résultats des Figures II.21 et II.22 montrent que la dégradation du colorant est significativement améliorée en présence des ions périodates. L'amélioration significative de la dégradation du colorant est due à la formation des espèces radicalaires ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{IO}_3\cdot$  et  $\text{IO}_4\cdot$ ) et non radicalaires ( $\text{O}_3$ ,  $\text{IO}_4^-$  et  $\text{IO}_3^-$ ), issues de la photodécomposition des ions périodates, qui participent activement à la dégradation de LGSFY [25, 27].

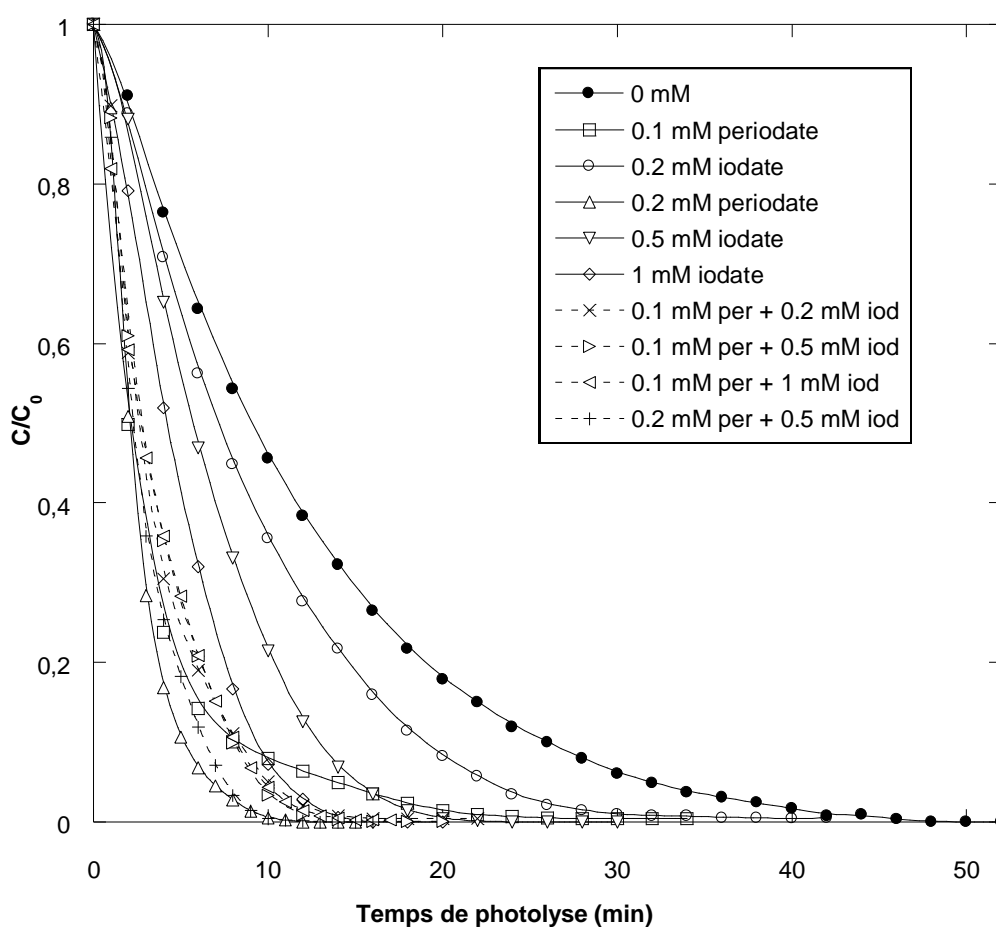


**Figure II.22.** Effet de l'ajout de périodate de sodium sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

### II.2.5. Procédé UV/ $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$

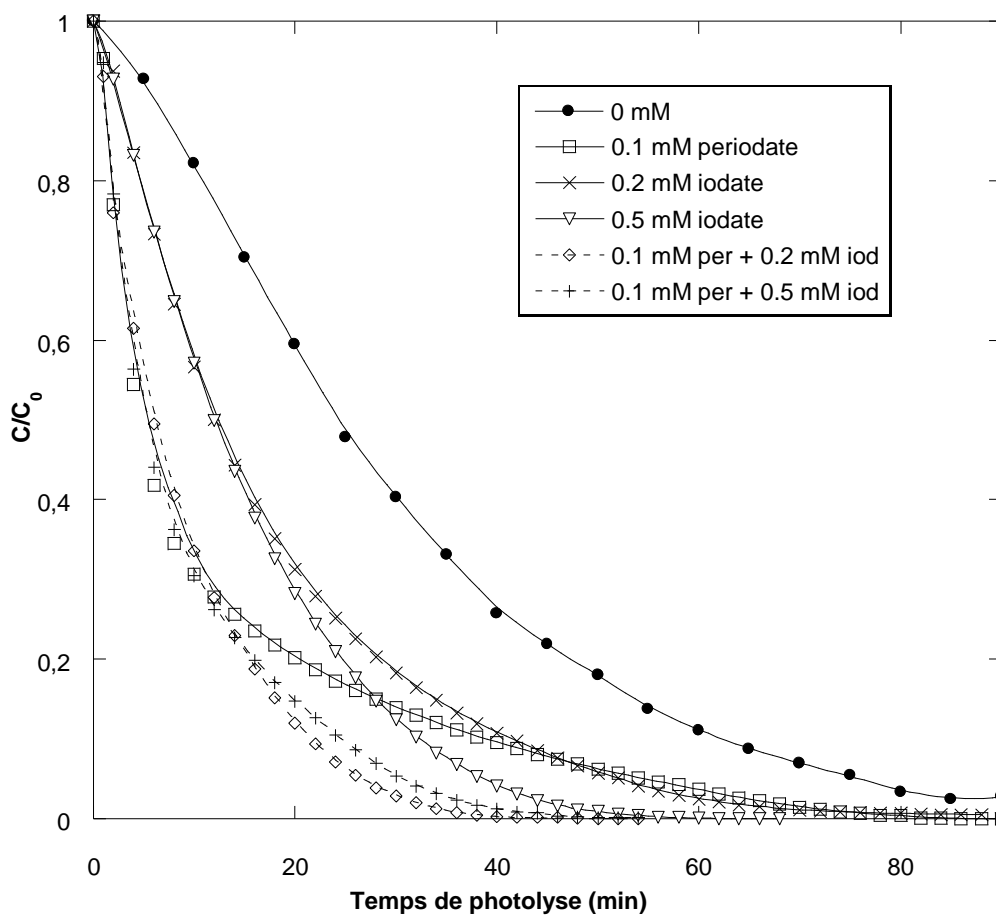
Pour étudier l'effet de l'ajout du mélange de iodate de potassium et de périodate de sodium sur la dégradation photochimique de LGSFY, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales de ces deux additifs. Les expériences ont été

effectuées en utilisant des concentrations initiales de colorant de 10 et 20 mg/L. Les Figures II.23 et II.24 présentent l'effet de l'ajout de mélange de périodate de sodium et de iodate de potassium sur la dégradation photochimique de LGSFY. Ces figures montrent clairement que la dégradation du colorant est significativement améliorée en présence du mélange  $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$ . L'amélioration de la dégradation du colorant en présence du mélange  $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$  est due à la contribution des espèces radicalaires ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{IO}_3\cdot$  et  $\text{IO}_4\cdot$  et  $\text{IO}_2\cdot$ ) et non radicalaires ( $\text{O}_3$ ,  $\text{IO}_4^-$  et  $\text{IO}_3^-$ ). Dans la dégradation du colorant dans l'eau.



**Figure II.23.** Effet du mélange  $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$  sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).





**Figure II.24.** Effet du mélange  $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$  sur la dégradation photochimique de LGSFY (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

## CONCLUSION

Les procédés photolytiques (irradiation UV seule,  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$ ,  $\text{UV}/\text{IO}_4^-$  et  $\text{UV}/\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$ ) sont très performants pour la dégradation de LGSFY, un colorant de la famille triarylméthane, en solutions aqueuses. Les expériences de l'irradiation UV directe montrent que l'efficacité de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. La vitesse de dégradation augmente par le procédé  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$  comparativement à l'irradiation UV seule. Les effets de divers sels et de quelques additifs organiques sur la dégradation de LGSFY par la technique  $\text{UV}/\text{IO}_3^-$  ont été examinés. La vitesse de dégradation diminue significativement en présence de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  et les acides humiques. L'inhibition de la dégradation en présence de formiate de sodium est probablement due à la compétition entre les molécules de colorant et les ions formiates pour réagir avec les radicaux issus de la photolyse des ions iodates.

La vitesse de dégradation est améliorée de façon nette par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  par rapport à l'irradiation UV seule. La cinétique de destruction du colorant augmente par le procédé UV/ $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$  comparativement à la photolyse directe. L'amélioration de la dégradation du colorant en présence du mélange  $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$  est due à la contribution des espèces radicalaires ( $^*\text{OH}$ ,  $\text{IO}_3^*$ ,  $\text{IO}_4^*$  et  $\text{IO}_2^*$ ) et non radicalaires ( $\text{O}_3$ ,  $\text{IO}_4^-$  et  $\text{IO}_3^-$ ) dans la dégradation du colorant dans l'eau.

Les résultats de ce travail de fin d'études révèlent que les procédés d'oxydation avancés testés UV, UV/ $\text{IO}_3^-$ , UV/ $\text{IO}_4^-$  et UV/ $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$  sont très efficaces pour la dégradation de LGSFY en solutions aqueuses.

Références bibliographiques

- [1] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, ultrasonics sonochemistry 16 (2009) 455-461.
- [2] J.H.Sun, S.P.Sun, J.Y.Sun, R.X.Sun, L.P.Qiao, H.Q.Guo, M.H.Fan, Degradation of azo dye Acid Black A using low concentration iron of fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, ultrasonics sonochemistry 14 (2007) 761-766.
- [3] J. Moreira del Rio, "Photocatalytic degradation of phenolic compounds in water: irradiation and kinetic modeling", PhD thesis, University of Western Ontario, Canada (2011).
- [4] Y. Iida, K. Yasui, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry. Microchemical Journal, 80, (2005) 159-164.
- [5] E. J. Hart, A. Henglein, Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions. Journal of Physical Chemistry, 89, (1985) 4342-4347.
- [6] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, Photocatalytic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and Desert Sand. Environmental Science and Technology, 22, (1988) 798-806.
- [7] K. Murugesan, A. Dhamija, I. H. Nam, Y. M. Kim, Y. S. Chang, Decolourization of reactive black 5 by laccase: optimization by response surface methodology. Dyes and Pigments, 75, (2007) 176-184.
- [8] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 KHz ultrasonic irradiation : ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations, ultrasonics Sonochemistry, 16 (2009) 593-598.
- [9] <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/gsfonline/additives/index/en/>
- [10] E. L. Jackson, Periodic acid oxidation, in: Roger. Adams (Ed.), Organic Reactions, vol. 2, Wiley, New York, NY, 1944, p. 341 (Chapter 8).
- [11] K. Sehested, U. K. Klänig, Photolysis of Periodate and Periodic Acid in Aqueous Solution. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 74, (1978) 2818-2838.
- [12] U. K. Klänig, K. Sehested, T. Wolff, Laser Flash Photolysis and Pulse Radiolysis of Iodate and Periodate in Aqueous Solution. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 77, (1981) 1707-1718.
- [13] I. Wagner, H. Strehlow, B. Bunsenges, Flash photolysis in aqueous periodate solutions. Journal of Physical Chemistry, 86, (1982) 297-301.

- [14] G. V. Buxton, R. M. Sellers, Radiation-induced redox reactions of iodine species in aqueous solution. Formation and characterisation of I(II), I(IV), I(VI) and I(VIII), the stability of hypoiodous acid and the chemistry of the interconversion of iodide and iodate. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 81, (1985) 449-471
- [15] S. P. Mezyk, A. J. Elliot, Pulse-radiolysis of iodate in aqueous-solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90, (1994) 831-836.
- [16] B. Gözmen, M. Turabik, A. Hesenov, Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO<sub>2</sub>/periodate system. *Journal of Hazardous Materials*, 164, (2009) 1487-1495.
- [17] C. H. Yu, C. H. Wu, T. H. Ho, P. K. A. Hong, Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 578-583.
- [18] M. C. Wu, C. H. Wu, Decolorization of C.I. reactive red 198 in UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems. *Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis*, 104, (2011) 281-290.
- [19] W. A. Sadik, Effect of inorganic oxidants in photodecolourization of an azo dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 191, (2007) 132-137.
- [20] W. A. Sadik, A. W. Nashed, UV-induced decolourization of acid alizarine violet N by homogeneous advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 137, (2008) 525-528.
- [21] C. H. Wu, C. Y. Kuo, P. K. A. Hong, Effects of operational parameters on decolorisation of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub> system. *Water Science and Technology*, 63, (2011) 1032-1036.
- [22] G.G. Jayson, T.A. Lawless and D. Fairhurst. The adsorption of organic and inorganic phosphates onto a new activated carbon adsorbent, *J. Colloid Interface Sci.*, (1982) 397-410.
- [23] O. Thomas, N. Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués. *Analisis*, 14, (1986) 300-302.
- [24] J. Rabani, M. S. Matheson, Pulse Radiolytic Determination of pK<sub>a</sub> for Hydroxyl Ionic Dissociation in Water. *Journal of the American Chemical Society*, 86, (1964) 3175-3176.
- [25] O. Amichai, A. Treinin, Chemical reactivity of O (<sup>3</sup>P) atoms in aqueous solution. *Chemical Physics Letters*, 3, (1969) 611-613.

- [26] M. H. Cao, B. B. Wang, H. S. Yu, L. L. Wang, S. H. Yuan, J. Chen, Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 179, (2010) 1143-1146.
- [27] C. Lee, J. Yoon. Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 165, (2004) 35-41.

## CONCLUSION

L'objectif principal de ce travail était le traitement des eaux contaminées par le colorant light green SF Yellowish (LGSFY), un colorant de la famille des triarylméthanés, par des procédés photochimiques (irradiation UV seule, UV/ $\text{IO}_3^-$ , UV/ $\text{IO}_4^-$  et UV/ $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$ ). Les résultats obtenus ont montré que les techniques avancées d'oxydation examinées sont très performantes pour la dégradation de LGSFY en solutions aqueuses. La destruction de LGSFY est fortement dépendante de la concentration initiale du colorant. Les expériences de l'irradiation UV directe ont exhibé que l'efficacité de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

Pour les deux concentrations en colorant testées (10 et 20 mg/L en LGSFY), la dose optimale de iodate de potassium qui engendre une augmentation drastique de la dégradation du colorant est de 10 mM. Les effets de l'addition de divers sels et différents composés organiques sur la dégradation de LGSFY dans l'eau par la technique UV/ $\text{IO}_3^-$  ont été examinés. La vitesse de dégradation diminue significativement en présence de NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  et les acides humiques. La diminution de la dégradation du colorant en présence de formiate de sodium est probablement due à la compétition entre les molécules de LGSFY et les ions formiates pour réagir avec les radicaux issus de la photolyse des ions iodates.

Le travail expérimental effectué a certifié l'efficacité du traitement par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  pour l'élimination des molécules de LGSFY en solutions aqueuses. La cinétique de dégradation du colorant est significativement améliorée par la technique UV/ $\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-$  comparativement à la destruction par l'irradiation ultraviolette seule. Cette amélioration significative de la dégradation du colorant est due à la formation des espèces radicalaires ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{IO}_3\cdot$ ,  $\text{IO}_4\cdot$  et  $\text{IO}_2\cdot$ ) et non radicalaires ( $\text{O}_3$ ,  $\text{IO}_4^-$  et  $\text{IO}_3^-$ ) issues de la photodécomposition des ions iodate et périodate, qui participent activement à la dégradation de LGSFY.

Les résultats obtenus révèlent que les procédés d'oxydation avancés testés, l'irradiation UV seule, UV/ $\text{IO}_3^-$ , UV/ $\text{IO}_4^-$  et UV/ $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$ , sont très performants et très efficaces pour la dégradation de LGSFY en solutions Aqueuses.