

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Année 2018

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat

Option : Chimie Analytique et Environnement

THEME

*Dégradation d'un colorant cationique par
photocatalyse, électro-oxydation et leur
couplage*

Par :

Mme Samia SAAIDIA

Devant le jury :

Mr. Rachid DELIMI	Pr. Directeur de thèse	Université Badji-Mokhtar-Annaba
Mr. Sabir HAZOURLI	Pr. Président du jury	Université Badji-Mokhtar-Annaba
Mr. Tahar SEHILI	Pr. Examineur	Université Mentouri Constantine
Mme. Souad DJERAD	Pr. Examinatrice	Université Badji-Mokhtar-Annaba
Mr. M. Fouzi GHORAB	Pr. Examineur	Université Badji-Mokhtar-Annaba

Au meilleur des pères Layachi

A ma très chère maman Akila

Pour m'avoir ouvert ce chemin de sciences et donner beaucoup d'eux-mêmes en volonté, en persévérance et en espérance pour pouvoir exister et résister face aux états de siège... Je les remercie pour tous les sacrifices de tout genre qu'ils ont fait avec conviction pour mon présent et mon avenir.

A mes Chères sœurs Souad et Khawla

A mon petit frère Taki

A mon cher mari Rachid

A mes princes Kimou et Djad

Aux princesses Alaa et Djana

A tous mes amis

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux que j'ai oubliés ou ignoré, merci !

Remerciements

*Tout d'abord, je remercie **dieu** tout puissant qui est a préservé les causes d'être, de savoir et de réussir.*

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein du **laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels** de l'université de Badji Mokhtar- Annaba, dont le directeur est le professeur **Rachid DELIMI**.*

Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire ainsi que pour m'avoir formé à la recherche et à ce métier passionnant. Il a dirigé cette thèse avec rigueur. Il a su transmettre avec compétence et pédagogie son enthousiasme pour la recherche. Ses qualités scientifiques mais également humaines ont été pour moi un exemple tout au long de cette thèse. Sa disponibilité (y compris les week-ends !) et sa confiance sont pour beaucoup dans la réussite de ce travail. Il a fait preuve à la fois d'une grande patience, gentillesse, et d'un esprit responsable, critique et rigoureux. Qu'il trouve ici dans ces quelques mots (ça ne sera pas suffisant) un témoignage de mon respect et ma grande reconnaissance.

*Je remercie vivement Monsieur **Sabir HAZOURLI**, professeur à l'université de Badji Mokhtar -Annaba, de m'avoir honorée en acceptant la présidence du jury.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Tahar SEHILI**, professeur à l'université Mentouri - Constantine, pour l'acceptation d'être examinateur de cette thèse.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Madame **Souad DJERAD**, professeur à l'université de Badji Mokhtar -Annaba d'avoir accepté l'examen de cette thèse.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur **Mohamed Fouzi GHORAB**, professeur à l'université de Badji Mokhtar -Annaba, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de cette thèse.*

Je remercie également tous les membres du laboratoire L.T.E.V.D.I. de s'être montrés très gentils et courtois à mon égard.

Mes remerciements spéciaux vont également à Zahia, Hanene, Lamia, Karima, Assia, Abla, Samira, Rahma, Fatima, Amina et Marwa.

Enfin, Je n'oublie jamais de remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Abstract

The advanced oxidation processes are currently expanding in the field of environmental technologies to improve existing municipal and industrial wastewater treatment systems, or to replace conventional technologies that are found low efficiency for the removal of refractory organic pollutants.

This work presents a feasibility study for the elimination of a textile dye by electrochemical oxidation and photocatalytic processes and by their coupling. The various characterization techniques (SEM, EDS and XRD) showed that the positive electrode of the lead-acid battery used as an anode in the electro-oxidation consists essentially of crystals in the form of pyramid attributed to β -PbO₂ and photocatalyst TiO₂-PC500 is only composed of anatase phase. Removal of methylene blue dye by electro-oxidation and photocatalysis was successfully performed. However, the coupling of these two techniques allowed to reach higher degradation (99.40%) and mineralization (98.39%) rates. The effect of certain operating factors on coupling performance has been studied. In this work, it has been shown that the efficiency of removal of an organic pollutant can be improved by the coupling of advanced oxidation processes.

Keywords: Advanced oxidation process; Dye; Adsorption; Photocatalysis; electrooxidation ; Lead dioxide.

Résumé

Les procédés d'oxydation avancée sont présentement en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales, ceci afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou à remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination de polluants organiques réfractaires.

Ce travail présente une étude de faisabilité d'élimination d'un colorant de textile par des procédés d'oxydation électrochimique, photocatalytique et par leur couplage. Les différentes techniques de caractérisation (MEB, EDS et DRX) ont révélé que l'électrode positive de la batterie acide-plomb utilisée comme anode dans l'électro-oxydation est essentiellement constituée de cristaux sous forme de pyramide attribuée au β - PbO_2 et que le photocatalyseur TiO_2 -PC500 est composé seulement de la phase anatase. L'élimination du colorant bleu de méthylène, par électro-oxydation et par photocatalyse a été réalisée avec succès. Cependant, le couplage de ces deux techniques, a permis d'atteindre des taux de dégradation (99,40%) et de minéralisation (98,39%) plus élevés. L'effet de certains facteurs opératoires sur les performances du couplage a été étudié. Dans ce travail, on a montré qu'on peut améliorer l'efficacité d'élimination d'un polluant organique par le couplage de procédés d'oxydation avancée.

Mots-clés: Procédé d'oxydation avancée; colorant; Adsorption; photocatalyse; électro-oxydation; dioxyde de plomb

ملخص

عمليات الأكسدة المتقدمة ازدهرت حاليا في مجال التقنيات البيئية، من أجل تحسين نظم معالجة مياه الصرف الصحي القائمة البيئية والصناعية، أو استبدال التقنيات التقليدية غير فعالة لإزالة الملوثات العضوية الضارة. يقدم هذا العمل دراسة جدوى لإزالة الصبغة النسيجية عن طريق عمليات الأكسدة الكهروكيميائية وعمليات التحفيز الضوئي وعن طريق اقترانها. أظهرت مختلف تقنيات التوصيف (SEM, EDS, XRD) أن القطب الموجب للبطارية الرصاص الحمضية يمكن استخدامها بصفاتها قطب موجب في الأكسدة الكهربائية ويتكون أساسا من بلورات على شكل هرم β -PbO₂ وكذلك المحفز PC500-TiO₂ والذي يتكون فقط من اناستلس. وقد تم بنجاح القضاء على ازرق الميتيل عن طريق الأكسدة الكهربائية والتحفيز الضوئي. ومع ذلك، فإن اقتران هذين التقنيين جعل من الممكن الوصول إلى معدلات أعلى من التحلل (99.40%) والتمعدن (98.39%). في هذا العمل تمت دراسة تأثير بعض عوامل التشغيل على أداء الاقتران، تبين أن كفاءة إزالة الملوثات العضوية يمكن تحسينها عن طريق اقتران عمليات الأكسدة المتقدم.

الكلمات الأساسية: عملية الأكسدة المتقدمة، الملون، الادمصاص، التحفيز الضوئي، الأكسدة الكهربائية، ثانيا أكسيد الرصاص.

Table de matière

INTRODUCTION GENERALE

1

Partie théorique

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES COLORANTS	4
I.1. Introduction	4
I.2. Revue bibliographique sur les colorants	4
I.3. Classification des colorants	5
I.3.1. Classification chimique	5
I.3.2. Classification tinctoriale	9
I.4. Application des colorants	12
I.5. Toxicité des colorants	12
I.5.1. Les dangers potentiels	12
I.5.2. Les dangers à long terme	13
I.6. Colorant étudié	14
I.6.1. Description	14
I.6.2. Propriétés physico-chimiques	15
I.6.3. Toxicité du bleu de méthylène	16
I.7. Conclusion	16
CHAPITRE II : PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE	
II.1. Introduction	17
II.2. Définition et principe	17
II.3. Réactivité des radicaux hydroxyles	18
II.4. Classification des procédés d'oxydation avancée	20
II.4.1. Procédés Photochimiques	20
II.4.1.1. Photolyse de H ₂ O ₂ (UV/H ₂ O ₂)	20
II.4.1.2. Photolyse de l'ozone (O ₃ /UV)	22
II.4.1.3. Photo-Fenton (H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV)	23
II.4.1.4. Photocatalyse hétérogène	24
II.4.1.4.1. Principe	24
II.4.1.4.2. Le photocatalyseur TiO ₂	26
II.4.1.4.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	28
II.4.1.4.4. Application	28
II.4.1.4.5. Adsorption	29
II.4.2. Procédés d'oxydation avancée électrochimiques (POAE)	34
II.4.2.1. Procédé électro-Fenton	35

II.4.2.2. Electro-oxydation	36
II.4.2.2.1. Mécanismes	36
II.4.2.2.2. Electro-oxydation directe	37
II.4.2.2.3. Oxydation anodique indirecte	41
II.5. Travaux antérieurs sur la dégradation du BM par les POA	42
II.5.1. Procédés photochimiques	42
II.5.1.1. Photolyse de H ₂ O ₂ (UV/H ₂ O ₂)	42
II.5.1.2. Procédés basés sur l'ozonation	42
II.5.1.3. Photo-fenton	42
II.5.1.4. Photocatalyse	44
II.5.2. Procédés électrochimiques	45
II.5.2.1. Electro-fenton	45
II.5.2.2. Electro-oxydation	46
II.5.3. Couplage	47
II.6. Conclusion	48

Partie expérimentale

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE

III.1. Préparation de la solution du bleu de méthylène	49
III.2. Matériaux et Réactifs chimiques utilisés	49
III.2. 1. Matériaux	49
III.2.1.1. Semi-conducteur	49
III.2.1.2. L'électrode PbO ₂	49
III.2.2. Réactifs chimiques	50
III.3. Dispositifs expérimentaux	51
III.3.1. Oxydation anodique	51
III.3.2. Photocatalyse	52
III.3.3. Couplage de l'oxydation anodique et de la photocatalyse	53
III.4. Techniques d'analyse	54
III.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	54
III.4.2. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)	55
III.4.3. L'efficacité instantanée du courant (EIC)	56
III.4.4. La consommation d'énergie (CE)	57

III.4.5. Analyse chimique	57
III.4.6. Diffraction de Rayons X	59
III.4.7. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie X à dispersion d'énergie	60
III.4.8. Voltamétrie cyclique	60

Résultats et discussions

CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION

IV.1. Introduction	61
IV.2. L'électrode PbO ₂	61
IV.2.1. Analyse chimique	61
IV.2.2. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie X à dispersion d'énergie	62
IV.2.3. Diffraction des rayons X	64
IV.2.4. Voltamporétrie cyclique de l'électrode PbO ₂	65
IV.2.5. Stabilité de l'électrode	67
IV.2.5.1. Stabilité de l'efficacité de l'électrode	67
IV.2.5.2. Test d'électrolyse accélérée.	68
IV.2.5.3. Effet du nombre de cycles	69
IV.3. Semi-conducteur TiO ₂	70
IV.4. Conclusion	71

CHAPITRE V : ELECTRO-OXYDATION DU BLEU DE METHYLENE

V.1. Introduction	72
V.2. Effet des paramètres expérimentaux sur la décoloration et la minéralisation de la solution de BM	72
V.2.1. Effet de la concentration du colorant BM	72
V.2.2. Effet de la densité de courant	74
V.2.3. Effet du pH initial	77
V.2.4. Effet de la concentration d'électrolyte support	79
V.2.5. Effet de la distance entre les électrodes	80
V.2.6. Effet de la vitesse d'agitation	82
V.2.7. Effet de la température	84
V.3. Etude de la cinétique de minéralisation	86
V.4. Conclusion	88

CHAPITRE VI : ADSORPTION ET PHOTOCATALYSE HETEROGENE

VI.1. Introduction	89
VI.2. Etude spectrale du bleu de méthylène et du peroxyde d'hydrogène	89
VI.2.1. Etude spectrophotométrique du BM	89
VI.2.2. Etude spectrophotométrique du H ₂ O ₂	90
VI.3. Adsorption du bleu de méthylène sur TiO ₂ -PC500	91
VI.3.1. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption	91
VI.3.1.1. Etude de l'équilibre d'adsorption	91
VI.3.1.2. Effet de la masse d'adsorbant	93
VI.3.1.3. Effet de concentration initiale du colorant	94
VI.3.1.4. Effet du pH	95
VI.3.1.5. Influence des sels	97
VI.3.1.6. Influence de la température	98
VI.3.2. Cinétique de l'adsorption	99
VI.3.2.1. La cinétique du pseudo premier ordre	99
VI.3.2.2. La cinétique du pseudo- second ordre	100
VI.3.2.3. Processus de diffusion intra-particulaire	103
VI.3.3. Paramètres thermodynamiques	105
VI.3.4. Isothermes d'adsorption du colorant	107
VI.4. Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène	111
VI.4.1. Photolyse directe de BM	111
VI.4.2. Position de la lampe	112
VI.4.3. Aspect cinétique de la photodégradation du BM	113
VI.4.3.1. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique du colorant BM	113
VI.4.3.2. Etude de modèle Langmuir-Hinshelwood	115
VI.4.3.3. Détermination du taux de recouvrement θ	117
VI.4.4. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique du colorant BM par TiO ₂ - PC500/UV	118
VI.4.4.1. Influence de la concentration du catalyseur (TiO ₂ -PC500)	118
VI.4.4.2. Influence de la concentration du colorant BM	120
VI.4.4.3. Influence de la présence du peroxyde d'hydrogène	122
VI.4.4.4. Influence du pH	123
VI.4.4.5. Influence des sels	127
VI.4.4.6. Effet du barbotage de l'air	130

VI.5. Conclusion	131
------------------	-----

CHAPITRE VII : COUPLAGE DE L'ÉLECTRO-OXYDATION ET DE LA PHOTOCATALYSE

VII.1. Introduction	133
VII.2. Effet de l'irradiation UV sur l'électrode PbO ₂	133
VII.3. Couplage de l'électro-oxydation avec la photocatalyse	134
VII.4. Effet de certains paramètres expérimentaux sur la dégradation du BM par le couplage de l'électro-oxydation et de la photocatalyse.	136
VII.4.1. Effet du pH	136
VII.4.2. Influence de la densité de courant	138
VII.4.3. Effet de la concentration initiale de BM	139
VII.5. Cinétique de dégradation	141
VII.6. Comparaison des performances de techniques	143
VII.7. Conclusion	144
CONCLUSION	145
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	148

LISTE DES FIGURES

Figure N°	Titre de figure	Page
I.1	Structure du colorant bleu de méthylène	5
I.2	Structure d'un colorant azoïque	5
I.3	Structure d'un colorant anthraquinonique	6
I.4	Structure d'un colorant triphénylméthane	7
I.5	Structure d'un colorant indigoïde	7
I.6	Structure d'un colorant xanthène	7
I.7	Structure d'un colorant phtalocyanine	8
I.8	Structure d'un colorant nitré	8
I.9	Structure d'un colorant anionique (Colorant C.I. Acid red 27)	9
I.10	Structure d'un colorant basique (Colorant CI Basic green 4)	10
I.11	Structure d'un colorant Azoïque insoluble	10
I.12	Structure d'un colorant de cuve	11
I.13	Structure d'un colorant direct	11
I.14	Structure d'un colorant mordant (Colorant C.I.mordant bleue 9)	12
II.1	Schéma représentatif du principe de la photocatalyse	25
II.2	Formation de radicaux hydroxyles et superoxydes à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxydes	26
II.3	Structure cristallographique du rutile	27
II.4	Structure cristallographique de l'anatase	28
II.5	Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse	30
II.6	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	31
II.7	Schémas de principe d'une électro-oxydation a) directe, b) indirecte avec processus d'électrogénération réversible de l'intermédiaire réactionnel et c) indirecte avec processus d'électrogénération irréversible de l'intermédiaire réactionnel (C ⁺ : espèce électro-active intermédiaire, R : polluant à oxyder ; O : produit de l'oxydation de R)	37
II.8	Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde (MO _x)	38

III.1	Dispositif électrochimique expérimental	51
III.2	Dispositif d'irradiation photochimique UV (longueur d'onde : 365 nm)	53
III.3	Spectrophotomètre SPECORD 200	54
III.4	Courbe d'étalonnage de DCO (gamme $8,33 \cdot 10^{-3}$ mol L ⁻¹)	56
III.5	Courbe d'étalonnage de la DCO (gamme $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol L ⁻¹)	56
IV.1	Images MEB de l'électrode PbO ₂ et spectres EDS : (a) image avant électrolyse de la solution d'électrolyte support et (c) son analyse EDS, (b) image après électrolyse de la solution d'électrolyte support et (d) son analyse EDS ($7,2$ g L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , densité de courant = 30 mA cm ⁻² , pH libre et T = 30 °C).	63
IV.2	Spectres DRX de l'électrode PbO ₂ : (a) avant et (b) après électrolyse de la solution d'électrolyte support ($7,2$ g L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , densité de courant = 30 mA cm ⁻² , pH libre et T = 30 °C).	64
IV.3	Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PbO ₂ dans (a) solution de H ₂ SO ₄ à $0,5$ M, (b) $7,2$ g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ et $7,2$ g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ + 20 mg L ⁻¹ BM à une vitesse de balayage de 20 mV s ⁻¹ et T = 20 °C.	66
IV.4	Changement de la tension de la cellule avec le temps pendant le test d'électrolyse accélérée de l'électrode PbO ₂ dans une solution de H ₂ SO ₄ 1 M à 1 A cm ⁻² et T = 20 °C	69
IV.5	Voltamogrammes cycliques de l'électrode PbO ₂ pendant 230 cycles consécutifs dans la solution de $7,2$ g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ à une vitesse de balayage de 40 mV s ⁻¹ et T = 20 °C.	70
IV.6	Spectre DRX de semi-conducteur TiO ₂ -PC500	71
V.1	Effet de la concentration initiale du BM sur les pourcentages (a) de décoloration et (b) de minéralisation avec le temps (densité de courant = 50 mA cm ⁻² , pH libre, [Na ₂ SO ₄] = 2 g L ⁻¹ , d = $3,5$ cm, vitesse d'agitation = 400 tr min ⁻¹ et T = 30 °C).	73
V.2	Effet de la densité de courant sur le pourcentage de (a) décoloration, (b) minéralisation et sur (c) l'efficacité instantanée du courant avec le temps ([BM] = 100 mg L ⁻¹ , pH libre, [Na ₂ SO ₄] = 2 g L ⁻¹ , d = $3,5$ cm, vitesse d'agitation = 400 tr min ⁻¹ et T = 30 °C).	75
V.3	Effet du pH sur le pourcentage de (a) décoloration et de (b) minéralisation avec le temps ([BM] = 100 mg L ⁻¹ , densité de courant = 50 mA cm ⁻² ,	78

	[Na ₂ SO ₄] = 2 g L ⁻¹ , d = 3,5 cm, vitesse d'agitation = 400 tr min ⁻¹ et T = 30 °C).	
V.4	Effet de la concentration d'électrolyte support (Na ₂ SO ₄) sur le pourcentage de (a) décoloration et de (b) minéralisation avec le temps ([BM] = 100 mg L ⁻¹ , densité de courant = 50 mA cm ⁻² , pH = 3, d = 3,5 cm, vitesse d'agitation = 400 tr min ⁻¹ et T = 30 °C)	80
V.5	Effet de la distance entre les électrodes sur les pourcentages de (a) de décoloration et de (b) minéralisation avec le temps ([BM] = 100 mg L ⁻¹ , densité de courant = 50 mA cm ⁻² , pH = 3, [Na ₂ SO ₄] = 7,2 g L ⁻¹ , vitesse d'agitation = 400 tr min ⁻¹ et T = 30 °C).	81
V.6	Effet de la vitesse d'agitation sur le pourcentage de (a) décoloration et (b) de minéralisation avec le temps ([BM] = 100 mg L ⁻¹ , densité de courant = 50 mA cm ⁻² , pH = 3, [Na ₂ SO ₄] = 7,2 g L ⁻¹ , d = 1cm et T = 30 °C).	83
V.7	Effet de la température sur le pourcentage (a) de décoloration et (b) de minéralisation avec le temps ([BM] = 100 mg L ⁻¹ , densité de courant = 50 mA cm ⁻² , pH = 3, [Na ₂ SO ₄] = 7.2 g L ⁻¹ , d = 1 cm).	85
V.8	Régression linéaire pour la minéralisation avec le temps pendant l'oxydation électrochimique de BM sur l'anode PbO ₂ à différentes températures ([MB] = 100 mg L ⁻¹ , densité de courant = 50 mA cm ⁻² , pH = 3, [Na ₂ SO ₄] = 7.2 g L ⁻¹ , d = 1 cm).	87
VI.1	Spectre d'absorption du Bleu de méthylène	89
VI.2	Spectre du peroxyde d'hydrogène à pH naturel	90
VI.3	Cinétique d'adsorption du colorant BM sur TiO ₂ ([BM]= 20 mg L ⁻¹ ; T= 30 °C ; pH = 5,8 et [TiO ₂] = 1g L ⁻¹)	92
VI.4	Influence de la masse de l'adsorbat sur la rétention du BM par TiO ₂ ([BM] = 20 mg L ⁻¹ ; pH = 5,8 et T = 30 °C).	94
VI.5	Influence de la concentration initiale du colorant BM sur sa rétention sur TiO ₂ (pH = 5,8 ; T = 30 °C et [TiO ₂] = 1g L ⁻¹).	94
VI.6	Influence du pH de la solution sur la rétention du BM sur TiO ₂ ([BM] = 20 mg L ⁻¹ ; T = 30°C et [TiO ₂] = 1g L ⁻¹).	96
VI.7	Influence de la présence des sels sur la rétention du colorant BM sur TiO ₂ ([BM] = 20 mg L ⁻¹ ; pH = 5,8 ; T = 30 °C et [TiO ₂] = 1g L ⁻¹).	97

VI.8	Influence de la température sur la rétention du colorant BM sur TiO ₂ ([BM] = 20 mg L ⁻¹ ; pH = 5,8 ; T = 20-50 °C et [TiO ₂] = 1g L ⁻¹).	98
VI.9	Cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du bleu de méthylène sur TiO ₂ (pH = 5,8 ; T = 30 °C et [TiO ₂] = 1g L ⁻¹).	100
VI.10	Cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du bleu de méthylène sur TiO ₂ (pH = 5,8 ; T = 30 °C et [TiO ₂] = 1g L ⁻¹).	101
VI.11	Représentation graphique de l'équation de la diffusion du bleu de méthylène dans les pores des grains de TiO ₂ .	104
VI.12	Présentation de la régression linéaire à différentes températures pour l'adsorption du BM par TiO ₂ .	106
VI.13	Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène (pH = 5,8 ; T = 30 °C et [TiO ₂] = 1g L ⁻¹).	107
VI.14	Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (pH = 5,8 ; T= 30 °C et [TiO ₂] = 1g L ⁻¹).	109
VI.15	Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich (pH =5,8 ; T = 30 °C et [TiO ₂] = 1g L ⁻¹).	110
VI.16	Comparaison des isothermes d'adsorption du BM (pH = 5,8 ; T = 30 °C et [TiO ₂] = 1g L ⁻¹).	111
VI.17	Cinétiques de décoloration du colorant BM par la photolyse directe et par photocatalyse ([BM] = 20 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 1g L ⁻¹ ; pH = 5,8 ; T = 30°C et temps de contact = 240 min).	112
VI.18	Variation des taux de décoloration et de minéralisation pour les deux positions ([BM] = 20 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 1g L ⁻¹ ; pH = 5,8 ; T = 30 °C et temps de contact = 240 min).	113
VI.19	Représentation de ln(C ₀ /C _t) en fonction du temps d'irradiation pour BM en présence de TiO ₂ -PC500 ([BM] = 10-100 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 1g L ⁻¹ ; pH = 5,8; T = 30 °C et temps de contact = 240 min).	114
VI.20	Tracé de 1/k _{app} en fonction de la concentration initiale du BM en présence de TiO ₂ -PC500 : ([BM] = 10-100 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 1g L ⁻¹ ; pH = 5,8 ; T= 30 °C et temps de contact = 240 min).	116
VI.21	Influence de la concentration du TiO ₂ -PC500 sur le taux de décoloration (a) et le taux de minéralisation (b) avec le temps d'irradiation : ([BM]= 20 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂ -PC500] = 0,5- 4 g L ⁻¹ ; pH = 5,8 et T = 30 °C).	119

VI.22	Influence de la concentration du colorant BM sur (a) le taux de décoloration et (b) le taux de minéralisation avec le temps d'irradiation : ([BM] = 10-100 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂ -PC500] = 1 g L ⁻¹ ; pH = 5,8 et T = 30°C).	121
VI.23	Influence de l'ajout de H ₂ O ₂ sur les taux de photodécoloration et de minéralisation : ([BM] = 20 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂ -PC500] = 1 g L ⁻¹ ; pH = 5,8 et T = 30°C).	123
VI.24	Evolution du spectre d'absorption des solutions de bleu de méthylène à différents pH et sous irradiation UV à 365 nm et en présence de TiO ₂ ([BM] = 20 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂ -PC500] = 1 g L ⁻¹ et T = 30 °C).	125
VI.25	Modification de la charge de surface du TiO ₂ en fonction du pH.	126
VI.26	Influence de la présence des sels sur le taux de décoloration (a) et le taux de minéralisation (b) : ([BM] = 20 mg L ⁻¹ ; [sel] = 0,05M ; [TiO ₂ -PC500] = 1 g L ⁻¹ ; pH= 9 et T=30°C).	129
VII.1	Etude de l'effet de l'irradiation UV sur l'électrode PbO ₂ ([BM] = 100 mg L ⁻¹ et pH libre).	134
VII.2	Evolution des taux de dégradation (a) et de minéralisation (b) du BM avec le temps pour la photocatalyse seule, l'électro-oxydation seule et leur couplage ([BM] = 100 mg L ⁻¹ ; I = 50 mA cm ⁻² et pH = 9).	135
VII.3	Effet du pH sur les taux de décoloration du BM (a) et de minéralisation (b) avec le temps ([BM] = 100 mg L ⁻¹ , courant densité = 50 mA cm ⁻² , Na ₂ SO ₄ = 7,2 g L ⁻¹ , d = 3,5 cm, vitesse d'agitation = 400 tr min ⁻¹ et T = 30 °C).	137
VII.4	Effet de la densité de courant sur les taux de décoloration (a) et de minéralisation (b) du BM avec le temps ([BM] = 100 mg L ⁻¹ ; pH = 9 ; Na ₂ SO ₄ = 7,2 g L ⁻¹ ; d = 3,5 cm ; vitesse d'agitation = 400 tr min ⁻¹ et T = 30 °C).	138
VII.5	Effet de concentration initiale du MB sur les taux de décoloration (a) et de minéralisation (b) avec le temps (courant densité = 50 mA cm ⁻² ; pH = 9 ; Na ₂ SO ₄ = 7,2 g L ⁻¹ ; d = 3,5 cm ; vitesse d'agitation = 400 tr min ⁻¹ et T = 30 °C).	140
VII.6	Régression linéaire pour la dégradation du colorant BM avec le temps par le couplage de la photocatalyse et l'électro-oxydation à différentes densités de courant ([MB] = 100 mg L ⁻¹ ; pH = 9 ; [Na ₂ SO ₄] = 7,2 g L ⁻¹ ; d	142

	= 3,5 cm ; vitesse d'agitation = 400 tr min ⁻¹ et T = 30 ° C).	
VII.7	Taux de décoloration et de minéralisation obtenus avec différentes techniques ([BM] = 100 mg L ⁻¹ ; I = 50 mA cm ⁻² ; pH = 9 et Vitesse d'agitation = 400 tr min ⁻¹).	143

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre de tableau	Page
I.1	Les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.	15
II.1	Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux	17
II.2	Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux $\cdot\text{OH}$.	19
IV.1	Résultats de l'analyse chimique de l'électrode PbO_2 avant et après électrolyse de la solution d'électrolyte support ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7,2 \text{ g L}^{-1}$, densité de courant = 30 mA cm^{-2} , pH libre et $T = 30^\circ \text{C}$).	61
IV.2	Stabilité de l'électrode PbO_2 dans les expériences électrolytiques de la solution de BM ($[\text{BM}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 7,2 \text{ g L}^{-1}$, densité de courant = 30 mA cm^{-2} , pH libre, $d = 1 \text{ cm}$ et $T = 30^\circ \text{C}$).	68
V.1	Consommation d'énergie à différentes densités de courant	76
V.2	Effet de la distance entre les électrodes	82
V.3	Effet de la température sur la cinétique d'électro-oxydation du BM	87
VI.1	Conditions expérimentales et résultats obtenus pour l'adsorption du BM sur $\text{TiO}_2\text{-PC500}$.	96
VI.2	Constante cinétique d'adsorption du colorant BM sur TiO_2 par pseudo premier ordre.	102
VI.3	Constante cinétique d'adsorption du colorant BM sur TiO_2 par pseudo deuxième ordre.	102
VI.4	Constante de diffusion intraparticulaire (K_{id}) et valeur limite de la couche de diffusion (C_{lim}) de BM dans les pores de $\text{TiO}_2\text{-PC500}$	104
VI.5	Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur le TiO_2 à différentes températures.	106
VI.6	Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.	110
VI.7	Valeurs des constantes apparentes de vitesse de dégradation du BM par photocatalyse.	114

VI.8	Constante du modèle de Langmuir–Hinshelwood pour la photodégradation de BM en présence de TiO ₂ -PC500.	116
VI.9	Le taux de recouvrement (θ) de la surface de TiO ₂ -PC500 en fonction de la concentration initiale du BM	117
VI.10	Vitesse initiale de dégradation du BM en fonction du débit de barbotage de l'air.	130
VII.1	Constante de vitesse apparente de la dégradation de BM selon la cinétique de premier ordre avec l'anode de PbO ₂ à pH 9, à température ambiante et sous différentes densités de courant.	142

Liste de symboles et abréviations

ACF	Activated carbon fiber (fibre de carbone activé)
BC	Bande de conduction
BDD	Bored doped diamond (diamant dopé au bore)
BM	Bleu de méthylène
BV	Bande de valence
CE	Consommation d'énergie (%)
C_e	Concentration à l'équilibre (mg L ⁻¹)
C₀	Concentration initiale du colorant (mg L ⁻¹)
C_t	Concentration du colorant à l'instant t (mg L ⁻¹)
DCO	Demande chimique en oxygène (mg L ⁻¹)
DRX	Diffraction des rayons X
ECS	Electrode au calomel saturé
EDS	Energy dispersive X ray spectrometry (Spectroscopie X à disparition d'énergie)
EDTA	Acide éthylène diamine tétraacétique
EIC	Efficacité instantanée du courant (%)
E°	Potentiel standard rédox (V)
E_g	Energie de Gap (eV)
ESH	Electrode standard à hydrogène
e⁻	Electron
F	Nombre de Faraday (96487 C mol ⁻¹)
h⁺	Trou positif
I	Intensité de courant (A)

JCPDS	Joint Comitée Powder Diffraction Standard
K	Constante d'adsorption ($L\ mg^{-1}$)
K_{app}	Constante apparente de la réaction (min^{-1})
K₁	Constante cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1})
K₂	Constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)
K_f	Constante de Freundlich ($L\ kg^{-1}$)
K_{id}	Constante de vitesse de diffusion intra-particule ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)
K_L	Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ($L\ mg^{-1}$)
K_{LH}	Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation ($L\ mg^{-1}$)
K_r	Constante apparente de vitesse ($mg\ L^{-1}\ min^{-1}$)
M	Masse de l'adsorbant (g)
MEB	Microscopie électronique à balayage
PCN	Point de charge nulle
PDO	Potentiel de dégagement d'oxygène (V)
POAE	Procédé d'oxydation avancée électrochimique
POAs	Procédés d'oxydation avancée
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre ($mg\ g^{-1}$)
q_m	Capacité maximale d'adsorption ($mg\ g^{-1}$)
R	Constante des gaz parfaits ($8,31\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
R²	Coefficient de détermination
T	Température (K)
t^{1/2}	Temps de demi-vie ($min^{1/2}$)
U	Tension de la cellule (V)
UV	Ultra-violet
V	Volume de la solution (L)

V	Vitesse de dégradation ($\text{mg L}^{-1} \text{h}^{-1}$)
VC	Voltamétrie cyclique
ΔG	Energie libre molaire de réaction (J mol^{-1})
ΔH	Variation de l'enthalpie du système (J mol^{-1})
ΔS	Variation de l'entropique du système ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
λ	Longueur d'onde (nm)
θ	Taux de recouvrement (%)

Introduction
générale

Introduction générale

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Des études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes.

Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels. Malgré leur rapidité, certaines méthodes se sont avérées peu efficaces et non appropriées au traitement de ces polluants réfractaires et d'autres présentent des inconvénients sous certains aspects (**Tunay et al, 1994 ; Arslam et Balcioglu, 1999 ; Koparal Yavuz, 2002**). Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée (POAs). Ces procédés sont présentement en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales, ceci afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou à remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'enlèvement de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens. A ce titre, les POAs producteurs de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ (puissant oxydant non sélectif $E^\circ\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH} = 2,81 \text{ V/ENH}$) s'imposent comme une solution alternative, située avant ou après les traitements conventionnels selon les configurations des filières. Ces techniques sont respectueuses de l'environnement et ne forment pas de nouveaux déchets toxiques (**samet et al., 2010**).

De nombreuses études réalisées à l'échelle laboratoire ont montré que parmi les POAs connus, la photocatalyse hétérogène et l'électro-oxydation ont clairement prouvé leur efficacité dans le traitement des effluents chargés de colorants. Le procédé d'oxydation photocatalytique hétérogène utilisant un semi-conducteur comme catalyseur sous irradiation UV est l'une des options les plus efficaces parmi les POAs photochimiques existants (**Benitez et al., 2002**). Parmi une série de semi-conducteurs, le dioxyde de titane présente les meilleures propriétés photocatalytiques et il a été largement étudié dans les dégradations de divers polluants, en particulier dans les eaux usées colorantes (**Qi et al., 2005 ; Saquib et al., 2008**).

D'autre part, parmi les procédés électrochimiques d'oxydation avancée, l'électro-oxydation anodique est le procédé le plus populaire pour l'élimination des polluants organiques des eaux usées (**Pletcher et Walsh, 1993 ; Brillas et al., 2003 ; Martinez-Huitle et Ferro., 2006**).

Cependant, l'efficacité de l'oxydation électrochimique des colorants dans les solutions aqueuses dépend fortement de la nature de l'électrode utilisée (**Zhou et al., 2011**). Différents types d'électrodes comprenant la fibre de carbone active (FCA) (Fenyun et al., 2008), Pt (Vlyssides et al., 1999), Ir (Nordin et al., 2013), Ti / SnO₂ (Xu et al., 2015), diamant dopé au bore (BDD) (Vasconcelos et al., 2015), Ti / RuO₂ (Panizza et al., 2007), IrO₂ / TaO₂ / RuO₂, (Muthukumar et al., 2007), RuO₂ (Chou et al., 2011), PbO₂, (Recio et al., 2011 ; Yahiaoui et al., 2012, 2013), Ti / IrO₂ / SnO₂ / Sb₂O₅ (Ricardo et al., 2014) et Ti / SnO₂-Sb (Xu et al., 2013) ont été utilisés dans l'études de dégradation des colorants par électro-oxydation.

Les anodes à surtension de dégagement oxygène élevée telles que SnO₂, PbO₂ et BDD sont efficaces dans l'électro-oxydation des composés organiques. Parmi ces trois anodes, l'anode BDD offre toujours le plus d'avantages en ce qui concerne l'efficacité d'élimination et la décontamination des eaux usées. Cependant, l'application de BDD peut être limitée en raison du coût élevé de préparation du BDD et de la fragilité du matériau électrocatalytique. Par contre, l'électrode de PbO₂ est considérée comme une excellente électrode d'oxyde métallique et a été largement utilisée dans l'oxydation électrochimique en raison de son faible prix par rapport aux métaux nobles, sa facilité de préparation, sa faible résistivité électrique, sa bonne stabilité chimique et sa surface relativement importante (**Sire's et al., 2018**). Des électrodes de dioxyde de plomb, utilisées dans les différentes études sur l'électro-oxydation des polluants organiques, ont été préparées sur différents substrats, Nb (Samet et al., 2010), Pb (Wang et al., 2015), Ti (Weiss et al., 2008), acier doux (Indu et al., 2010), Ta (Morched et al., 2011), Ti / SnO₂-Sb₂O₅ (He et al., 2015), C (Mo et al., 2015) et parfois ils contiennent des dopants tels que Bi (Belhadj tahar et., 1999), F (Velichenko et Devilliers, 2007), Co (Andrade et al., 2008) et Ce (Liu et al., 2011). Jusqu'à présent, on n'a pas trouvé de travaux consacrés à l'étude de dégradation électrochimique des composés organiques sur l'électrode positive PbO₂ de la batterie plomb – acide.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche. Tout d'abord, l'électrode positive PbO₂ de la batterie acide-plomb, dont la technologie de fabrication est bien connue, peut faire l'objet d'utilisation comme anode dans l'électro-oxydation des composés organiques, ensuite comme molécule modèle on a choisi le bleu de méthylène (BM) qui est un colorant cationique et qui a été largement utilisé dans l'industrie textile. Dans ce travail, on étudiera la faisabilité de dégradation d'un colorant azoïque cationique, en l'occurrence le bleu de méthylène, par la

photocatalyse hétérogène sur les grains de TiO_2 et par l'électro-oxydation sur une anode de dioxyde de plomb (l'électrode positive PbO_2 de la batterie plomb-acide). Nous étudierons également la possibilité d'améliorer l'efficacité de la dégradation du bleu de méthylène par le couplage de la photocatalyse hétérogène et l'électro-oxydation.

Le manuscrit a été structuré en sept chapitres :

Dans les deux premiers seront développées des généralités sur les colorants, des définitions, des classifications chimique et tinctoriale, leur utilisation, leur toxicité, notamment celle du bleu de méthylène et les méthodes de leur traitement. Des notions sur les procédés d'oxydation avancée seront également données. On présentera essentiellement leur classification et la réactivité des radicaux hydroxyles. Le matériel et les méthodes d'analyse utilisés dans ce travail seront décrits dans le chapitre III. Les résultats de la caractérisation des matériaux étudiés en l'occurrence l'électrode PbO_2 et le semi-conducteur TiO_2 seront discutés dans le chapitre IV. Dans le chapitre V on présentera les résultats de dégradation du bleu de méthylène par électro-oxydation sur l'électrode de PbO_2 . L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le semi-conducteur TiO_2 ainsi la dégradation du bleu de méthylène par photocatalyse hétérogène fera l'objet du chapitre VI. Enfin le dernier chapitre sera consacré à la discussion des résultats de dégradation du bleu de méthylène par couplage de la photocatalyse hétérogène sur TiO_2 et de l'électro-oxydation sur l'électrode PbO_2 . Ce travail sera clôturé par une conclusion qui comportera les résultats essentiels obtenus dans ce travail.

Partie théorique

Chapitre I
Généralité sur les
colorants

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons des données bibliographiques sur différents types de colorants appartenant au domaine de l'alimentation et du textile et de leur impact sur la santé et l'environnement.

I.2.Revue bibliographique sur les colorants :

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque.L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX ème siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation (**Arnauld, 1990**).

On sait que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part, elle est le complément de la radiation absorbée (c'est-à dire que la couleur observée résulte de la superposition des radiations non absorbées). Ceci se traduit par des transitions électroniques des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration à une conjugaison très étendue à plusieurs instaurations qui contribuent hautement à l'intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S ainsi que les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe. De plus, ces chromophores possèdent souvent des auxochromes comme -OH, -NH₂ et des halogènes. Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption, donc, de la couleur en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat. Un exemple de colorant est montré dans la figure I.1 nous constatons que la couleur dépend bien de la structure moléculaire.

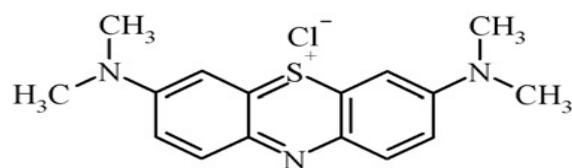


Figure I.1: structure du colorant bleu de méthylène

I.3. Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) (Guivarch, 2004).

I.3.1. Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule (Ben Mansour et al., 2011).

❖ Les colorants azoïques

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par les groupe fonctionnel Azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Robert et al., 2000 ; Guillard, 2003). Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents (Guillard, 2003). Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation. La figure I.2 donne la structure d'un colorant azoïque.

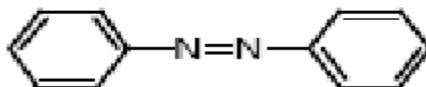


Figure I.2 : Structure d'un colorant azoïque

❖ Les Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle >C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène (Barka, 2008). En revanche, dans le bleu et le turquoise, les colorants anthraquinoniques conduisant à de meilleures caractéristiques de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. Ainsi, ces deux

classes de colorants se complètent idéalement pour composer la palette de nuances. Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbres est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine. La découverte des indigoïdes par leur constitution chimique, mais de qualité moins égale, car très résistants à la lumière et aux agents divers (**Mansouri, 2010**). La figure I.3 donne la structure d'un colorant anthraquinonique.

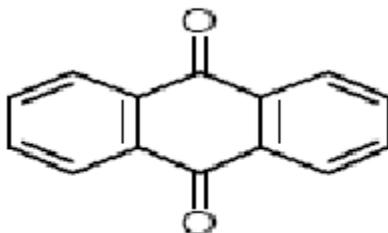


Figure I.3 : Structure d'un colorant anthraquinonique

❖ Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille (**Barka, 2008**). La figure I.4 donne la structure d'un colorant triphénylméthane.

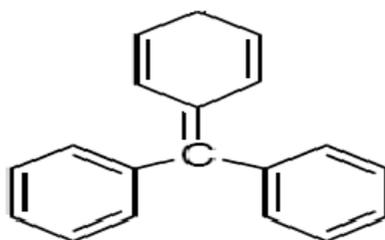


Figure I.4 : Structure d'un colorant triphénylméthane

❖ Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales (Amalric, 1996 ; Chen, 2004). Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Errais, 2011). La figure I.5 donne la structure d'un colorant indigoïdes

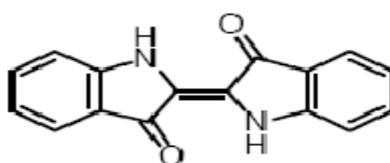


Figure 1.5 : Structure d'un colorant indigoïde

❖ Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression (Weber, 1980). La figure I.6 donne la structure d'un colorant xanthènes.

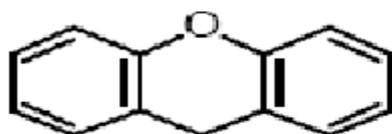


Figure I.6 : Structure d'un colorant xanthène

❖ Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (Barka, 2008). La figure I.7 donne la structure d'un colorant phtalocyanine.

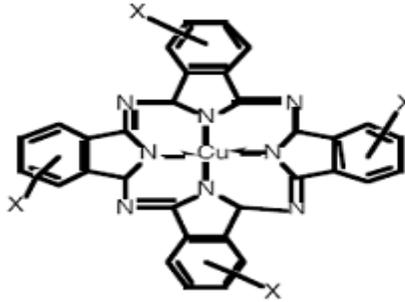


Figure I.7 : Structure d'un colorant phtalocyanine

❖ Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (**Barka, 2008**). La figure I.8 donne la structure d'un colorant nitré.

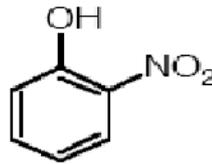


Figure 1.8 : Structure d'un colorant nitré

I.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de fixation ; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est de type ionique, hydrogène de Van der waals ou covalente. Il y a différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes(**Shour, 1990**).

❖ Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide (**Salleh et al., 2011**). L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du

colorant et les groupements amino des fibres textiles (**Errais, 2011**). La figure I.9 donne la structure d'un colorant acide.

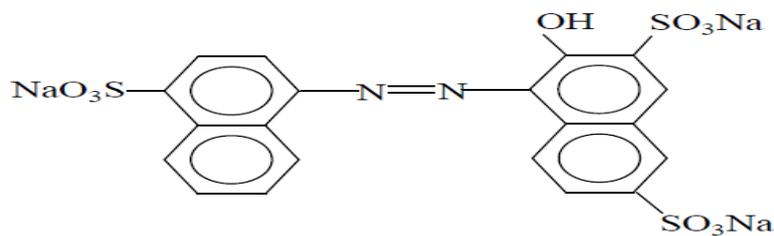


Figure I.9: Structure d'un colorant anionique (Colorant C.I. Acidred 27)

❖ Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (**Shore, 1990**). La figure I.10 donne la structure d'un colorant basique. Un des colorants les plus importants de cette classe est le : Bleu de Méthylène.

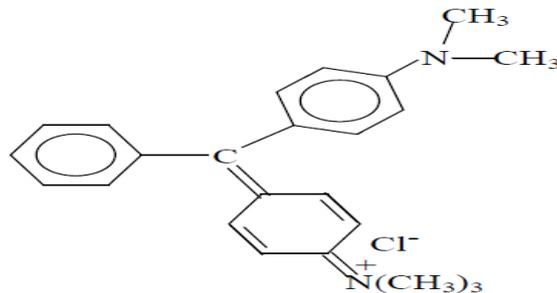


Figure I.10: Structure d'un colorant basique (Colorant CI Basic green 4)

❖ Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque (**Errais, 2011**). La figure I.11 donne la structure d'un colorant Azoïque insoluble.

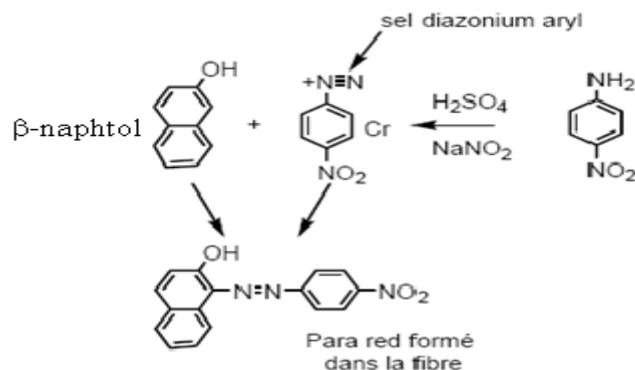


Figure I.11: Structure d'un colorant Azoïque insoluble

❖ Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim (**Barka, 2008**). La figure I.12 donne la structure d'un colorant de cuve.

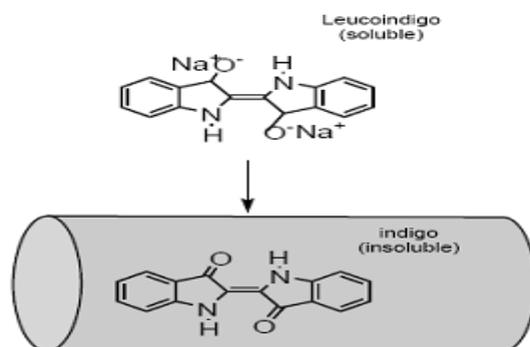


Figure I.12 : Structure d'un colorant de cuve

❖ Les colorants directs

En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonâtes (**Mansouri, 2010**). Les colorants directs capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. La figure I.13 donne la structure d'un colorant direct.

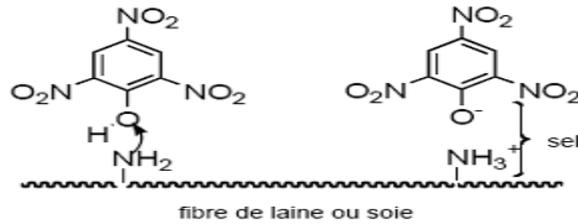


Figure I.13 : Structure d'un colorant direct

❖ Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. La figure I.14 donne la structure d'un colorant mordant (**Errais, 2011**).

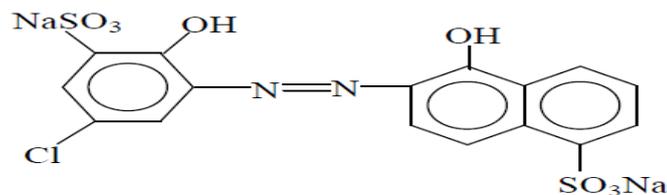


Figure 1.14 : Structure d'un colorant mordant (Colorant C.I.mordant bleue 9)

I.4. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles (**Winnacker, 1968**)

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.5. Toxicité des colorants

I.5.1. Les dangers potentiels

Eutrophisation : est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes (**United States Geological Survey, 2006**).

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, 1994**) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Couleur, turbidité, odeur : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. (**Willmott et al., 1998**) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.5.2. Les dangers à long terme

La persistance : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle (**Cooper, 1995**). Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

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

La bioaccumulation : désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables).

Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs).

Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

Cancer : si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (**Ganesh, 1992**). Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques (**Brown, 1993**) et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés (**Culp, 2002**).

Les sous-produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) (**Santé Canada, 1999**) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg L⁻¹. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (**Santé Canada, 1999 ;Mills et al., 1998**).

I.6. Colorant étudié

I.6.1. Description

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (BM).

C'est un dérivé de phénothiazine (**Bolotin et al., 2006**), et est un colorant cationique (**Cenens et al., 1988**), il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté (**Rager et al., 2012**), le plus courant c'est le trihydraté (**Beer et al., 2006**). Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable (**Huang et al., 2010**). Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène (**Wilson, 1907**).

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène C₁₆H₁₈N₃SO₂, violet de méthylène C₁₄H₁₂N₂SO, rouge de méthylène C₁₆H₁₈N₄S, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène C₁₆H₁₈N₃SOH (**Wilson, 1907**). Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel

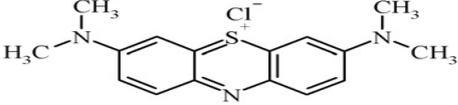
que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé:

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- il accélère la réduction des méthémoglobines;
- un antiseptique (**Dutta et al., 2001**), un antirhumatismal (**Beer et al., 2006**);
- coloration du coton, bois, soie et papier (**Rafatullaha et al., 2010. Uddin et al., 2009**);
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses (**Sukumaran et al., 2011**);
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes (**Bolotin et al., 2006**);
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique (**Boualla et al., 2012**);
- ...etc.

I.6.2. Propriétés physico-chimiques

Le tableau I.1 : résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Propriétés		Réf
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)	
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium	
Famille	Colorant basique	
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$	
Masse molaire (g/mol)	319,85	Dutta et al., 2001), (Boualla et al., 2012)
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40	Dutta et al., 2001), (Boualla et al., 2012)
Point de fusion (°C)	180	Dutta et al., 2001), (Boualla et al., 2012)

pH	5,9	(Boualla et al., 2012)
pKa	5,9	Dutta et al., 2001), (Boualla et al., 2012)
λ_{\max} (nm)	665 ou 662	(Dutta et al., 2001), (Boualla et al., 2012)
Structure		(Wilson., 1907)

I.6.3. Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament (**Lefrère, 2000**), dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg kg^{-1} . Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée (**Barriot et al., 1999**).

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants (**Gobi et al., 2011**) et les eaux (**Rafatullaha et al., 2010**). L'exposition aigue à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux

(Rafatullaha et al., 2010 ; Low et al., 2013) ;

- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile (**Rafatullaha et al., 2010**). et augmentation de la fréquence cardiaque (**Uddin et al., 2009**);

- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal (**Low et al., 2013**), nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains (**Rafatullaha et al., 2010 ; Uddin et al., 2009 ; Rahman et Han, 2012**).

I.7. Conclusion

Les données bibliographiques montrent que les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine automobile, chimique, papeterie, le secteur textile etc....). Les rejets chargés de colorant posent des problèmes majeurs, dangers potentiels et les dangers à long terme. Des études ont montrés que lorsque ces

polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer.

Chapitre II

Procédés

d'oxydation avancée

II.1. Introduction

Dans cette partie nous donnerons quelques mécanismes de production des radicaux hydroxyle ainsi que leurs réactions avec les composés organiques. Nous développerons également les principes de quelques procédés d'oxydation avancée (POAs), notamment la photocatalyse hétérogène et l'électro-oxydation. Une synthèse des travaux réalisés sur la dégradation du bleu de méthylène par les POAs sera présentée.

II.2. Définition et principe

Au cours des 15 dernières années, les POAs ont reçu une grande attention pour l'élimination des polluants organiques toxiques et / ou bioréfractaires des eaux. Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, à température et pression ambiantes (**Legrini et al., 1993; Prados et al., 1995**). En effet, le radical $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C) et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Le tableau II.1 résume les potentiels d'oxydoréduction des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs la deuxième oxydant le plus fort connu après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$ à 25°C).

Tableau II.1 : Potentiels standard rédox de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux (**Lide,2003**).

Oxydant	Potentiel standard rédox (V/ESH)
F^\cdot	3,03
$\cdot\text{OH}$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2^\cdot	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

D'autre part, les radicaux hydroxyle sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques jusqu'à leur minéralisation, à savoir, leur transformation en CO₂, H₂O et ions inorganiques. Les constantes de réaction de ces radicaux avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre 10⁷ et 10¹⁰ mol.L⁻¹.s⁻¹ (Edelahi, 2004 ; Zawlotzki guivarch, 2004 ; Fdil, 2004). Les radicaux hydroxyle 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 :

- N'induisent pas de pollution secondaire ;
- Ils ne sont pas toxique ;
- Ils ne sont pas corrosif pour les équipements ;
- Être le plus rentable possible ;
- simple à réaliser ;
- élimination rapide des polluants ;
- production in-situ des radicaux réactifs

II.3. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les POAs sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyle. Le radical hydroxyle [•]OH est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réaction (Buxton et al.,1988).

- *Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation) :*

Il mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.



-*Par addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation) :*

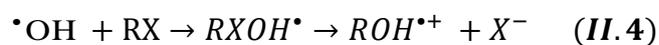
Les radicaux hydroxyle attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes



-*Transfert d'électron (oxydoréduction) :*

Le mécanisme de transfert électronique n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions engendrent des radicaux organiques qui, par addition de dioxygène, donneront des radicaux peroxy, qui en retour initient des réactions en chaîne de dégradation oxydative se terminant par la production de CO₂ et H₂O. Ce phénomène conduit à

l'ionisation de la molécule. Ce type de réaction ne s'observe pas souvent avec les composés organiques.



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (Tableau II.2) :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R[•],
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R[•] qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution,
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombinaison entre eux.

Tableau II.2 : Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux [•]OH.

Réactions	Eq
<i>Initiation:</i>	
$\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$	(II.1)
<i>Propagation :</i>	
$\text{R}^{\bullet} + \text{RH} \rightarrow \text{RH} + \text{R}^{\bullet}$	(II.5)
$\text{R}^{\bullet} + \text{O} \rightarrow \text{ROO}^{\bullet}$	(II.6)
<i>Terminaison :</i>	
$\text{R}^{\bullet} + \text{R}^{\bullet} \rightarrow \text{R} - \text{R}$	(II.7)
$\text{R}^{\bullet} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R} - \text{O}$	(II.8)
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(II.9)

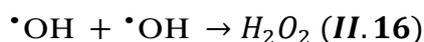
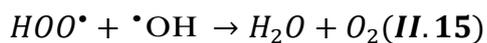
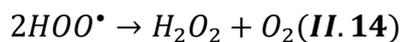
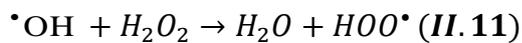
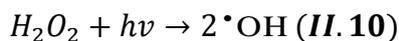
II.4. Classification des procédés d'oxydation avancée

II.4.1. Procédés Photochimiques

Les technologies photochimiques présentent les avantages d'être simples, propres, relativement peu coûteuses et généralement plus efficaces que les POAs chimiques. En outre, ils peuvent désinfecter les eaux et détruire les polluants. Par conséquent, les rayonnements UV ont été couplés avec des oxydants puissants tels que O₃ et H₂O₂, y compris, dans certains cas, une catalyse avec Fe³⁺ ou TiO₂, résultant en divers types de POAs photochimiques importants. Ces processus photochimiques sont capables de dégrader et / ou détruire les polluants au moyen de trois réactions possibles, dont la photodécomposition, basée sur l'irradiation UV, l'excitation et la dégradation des molécules polluantes, l'oxydation par action directe de O₃ et H₂O₂ et l'oxydation par photocatalyse ou TiO₂, induisant la formation de radicaux [•]OH. Dans cette section, nous examinerons les principes et applications de ces différents POAs, à savoir la photolyse H₂O₂ (H₂O₂ / UV), la photolyse O₃ (O₃ / UV), le procédé photo-Fenton (H₂O₂ / Fe²⁺ / UV) et la photocatalyse hétérogène (TiO₂ / UV).

II.4.1.1. Photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂):

Le peroxyde d'hydrogène peut être photolysé par des rayonnements UV absorbés à des longueurs d'onde allant de 200 à 300 nm, donnant la scission homolytique de la liaison O-O de la molécule H₂O₂ et conduisant à la formation de radicaux [•]OH pouvant également contribuer à la décomposition de H₂O₂ par des réactions secondaires (Zaviska et al., 2009). Dans ces conditions, plusieurs étapes réactionnelles successives et compétitives peuvent avoir lieu :



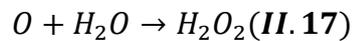
L'équation II.10 correspond à l'étape d'initiation, Equations II.11 – II.13 aux étapes de propagation, et Equations II.14 – II.16 aux étapes de terminaison. Il convient de souligner que le taux de production de radicaux libres dépend principalement de différents paramètres importants, notamment les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, puissance ...) et les propriétés physico-chimiques du milieu (pH, transmission des rayonnements UV, turbidité). En général, la vitesse de réaction est plus grande en milieu alcalin à $\text{pH} > 10$, ce qui peut être attribué au fait que l'anion HO_2^- (équation II.13), résultant de l'ionisation de H_2O_2 , peut fortement absorber les rayonnements UV et produire les radicaux (HO_2^\cdot et $^\cdot\text{OH}$). Cependant, un inconvénient de ce POAs est que le coefficient d'absorption molaire de H_2O_2 est relativement faible dans la région UV, et par conséquent, il est nécessaire d'utiliser une concentration plutôt forte de peroxyde d'hydrogène pour une oxydation efficace des polluants organiques.

H_2O_2 / UV a été appliqué pour décontaminer les eaux souterraines (**Eckenfelder et al., 1992**) et pour éliminer les cyanures et les polluants organiques, comme le benzène, le trichloréthylène, le tétrachloroéthylène, etc. (**Dor'e, 1989**). Dans une revue, **Ikehata et El Din, (2006)** ont étudié l'efficacité des POAs H_2O_2 / UV et photo-Fenton pour la dégradation en milieux aqueux de huit groupes principaux de pesticides, incluant les dérivés d'aniline, les carbamates, les chlorophénoxy-acides, les dérivés organochlorés, les organophosphates, les dérivés de pyridine et de pyrimidine, les triazines et les urées substituées. **Alaton et al., (2002)** et ont comparé l'efficacité de traitement du procédé H_2O_2 / UV à celle d'autres POAs pour l'oxydation d'effluents de bains de colorants réactifs simulés contenant un mélange de colorants de type monochlorotriazine et divers produits chimiques auxiliaires de colorant à des concentrations typiques rencontrées dans les bains de bain réactifs épuisés. Aussi, **Colonna et al., (1999)** ont étudié la décoloration et la minéralisation de certains colorants azoïques et anthraquinoniques par irradiation UV en présence de peroxyde d'hydrogène.

II.4.1.2. Photolyse de l'ozone (O_3/UV) :

L'ozone en solution aqueuse absorbe les rayonnements UV entre 200 et 360 nm, avec un maximum à 253,7 nm (**Van Craeynest et al., 2004**). Le procédé de photolyse à l'ozone devrait être plus efficace dans ces conditions (lampe Hg basse pression, $\lambda = 253,7$ nm) que la photolyse de H_2O_2 . Par conséquent, le procédé O_3 / UV a été largement appliqué à l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées pour éliminer les polluants organiques toxiques, tels que les pesticides et les composés phénoliques (**Trapido et al., 1997, Trapido et Kallas, 2000 ; Aaron et Oturan, 2001 ; Rosenfeldt et al., 2006 ; Cernigoj et al., 2007**).

La photolyse de l'ozone dans l'eau conduit à la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$, qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces, selon les étapes successives et compétitives suivantes (Van Craeynest et al., 2004 ; Zaviska et al., 2009):

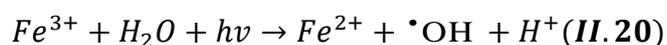
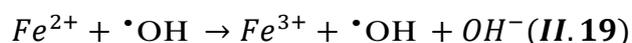


Lors de la photolyse, O_3 est décomposé en O_2 et l'atome d'oxygène selon l'équation (II.16). L'atome d'oxygène est très réactif et réagit alors avec une molécule d'eau pour former du peroxyde d'hydrogène (Equation II.17) (en phase gazeuse, la réaction de l'atome d'oxygène avec l'eau donne directement des radicaux hydroxyles). L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées (Sauleda et al., 2001)

Ce POAs basé sur la photolyse à l'ozone a été particulièrement utilisé pour éliminer divers composés organiques chlorés volatils (COCV). Par exemple, l'utilité de l' O_3 / UV pour l'oxydation de plusieurs COCV, y compris CHCl_3 , CCl_4 , trichloréthylène (TCE), tétrachloroéthylène et 1,1,2-trichloroéthane (TCA), a été étudiée par Bhowmick et Semmens, (1994). Il a été trouvé que l'ozonation directe permettait d'oxyder CHCl_3 , tandis que l'action des radicaux hydroxyles oxydait CHCl_3 , TCA et TCE, et que CCl_4 ne pouvait être détruit par ozonation directe ou par les radicaux $\cdot\text{OH}$ (Bhowmick et Semmens, 1994). Les effluents qui contiennent différents types de polluants organiques tels que les pesticides (Aaron et Oturon, 2001; Lafi et Al-Qodah, 2006), les perturbateurs endocriniens (Irmak et al., 2005; Lau et al., 2007), des composés pharmaceutiques (Ikehata et al., 2005 ; Yonar et al., 2005 ; Wu et Chang, 2005), les surfactants (Amat et al., 2007 ; Hsing et al., 2007) et le nitrobenzène (Tong et al., 2005) ont été traités par O_3 / UV.

II.4.1.3. Photo-Fenton (H_2O_2 / Fe^{2+} / UV)

Le procédé photo-Fenton est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificielle. En effet, la réaction de Fenton (Equation II.19), utilise le fer comme catalyseur pour produire des radicaux hydroxyle en présence du peroxyde d'hydrogène. Le procédé photo-Fenton utilise en plus des rayonnements UV-Vis ($\lambda < 580$ nm) pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} (Equation II.20), et par conséquent augmente les vitesses d'oxydation et le degré de minéralisation (Pignatello et al., 1994 ; De Laat et al., 1999 ; Pignatello et al., 2006 ; Bauer et al., 1997).



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe^{3+} . Ainsi, l'irradiation permet la régénération des ions ferreux (Fe^{2+}) par photoréduction des ions ferriques (Fe^{3+}) sans consommer de peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle (**Zaviska et al., 2009**).

Le procédé photo-Fenton classique a été appliqué avec succès dans plusieurs études à la dégradation et / ou à la minéralisation de divers polluants tels que les pesticides (**Pignatello, 1992 ; Sun et Pignatello, 1993 ; Fallmann et al., 1999 ; Fdil et al., 2003 ; Kaichouh et al., 2004 ; Mestankova et al., 2004 ; Kaichouh et al., 2008 ; Diagne et al., 2009 ; Boufia-Chergui et al., 2010**), les antibiotiques (**P'erez-Moya et al., 2010 ; Rozas et al., 2010**), les colorants (**Kang et al., 1999, 2000 ; Xie et al., 2000 ; Maezono et al., 2010 ; Mac'ias-S'anchez et al., 2011**), les chlorophénols, autres composés chlorés (**Pupo Nogueira et Guimar~aes, 2000 ; Ghaly et al., 2001**) et des résidus (**Liou et al., 2004**) dans les eaux. Le photo-fenton a également été largement utilisé pour le traitement et l'assainissement d'eaux usées contaminées et de lixiviats de décharge (**Primo et al., 2008 ; Hermosilla et al., 2009 ; Kondo et al., 2010**).

De plus, le photo-Fenton solaire, qui constitue, une alternative intéressante au procédé photo-Fenton classique, a été récemment utilisé pour l'élimination de divers composés organiques présents dans les eaux naturelles ou polluées (**Ortega-Li'ebana et al., 2012**), la dégradation des herbicides (**Silva et al., 2007, 2010**) et le traitement des effluents d'eaux usées et des lixiviats de décharge (**Klamerth et al., 2010 ; Vilar et al., 2011**).

II.4.1.4. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène qui fait partie des POAs apparaît comme une technique fiable, qui ouvre des perspectives en matière de traitement de polluants dans des effluents gazeux et liquide. En effet, l'activation du semi-conducteur, sous une irradiation UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) permet la génération de radicaux libres $\cdot\text{OH}$ à partir de l'eau. Ces radicaux libres pourront alors réagir avec les polluants à dégrader.

La photocatalyse est un procédé qui ne dégage pas d'énergie et qui ne nécessite pas d'additifs : ce procédé sans résidu est entièrement écologique respecte notre environnement. La photocatalyse se réalise dans les conditions normales de température et d'humidité, aucune condition particulière n'est requise. L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs. Parmi les photocatalyseurs les plus

communément rencontrés : TiO_2 , ZnO et le bioxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des colorants (**Konstantinou et al., 2003**).

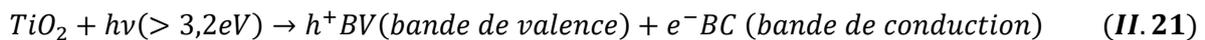
II.4.1.4.1. Principe

La réaction photocatalytique peut être décomposée en cinq étapes (**Herrmann, 1999**) :

- 1 - Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur ;
- 2 - Adsorption du réactif sur le catalyseur ;
- 3 - Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées);
- 4 - Désorption des produits intermédiaires et/ou finals ;
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface solide à la phase fluide.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur TiO_2 par un rayonnement lumineux produit naturellement (la lumière solaire) ou artificiellement (lampe UV) de longueur d'onde inférieure à 385 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV

Sous excitation lumineuse, les électrons (e^-) de la bande de valence (BV) du TiO_2 passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté h^+) dans la BV (réaction II.21), donnant ainsi naissance à une paire d'électron/trou (**Mills et Hunte, 1997**). Ces deux porteurs de charge peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur (Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison), soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. La Figure II.1 résume le principe de la photocatalyse.



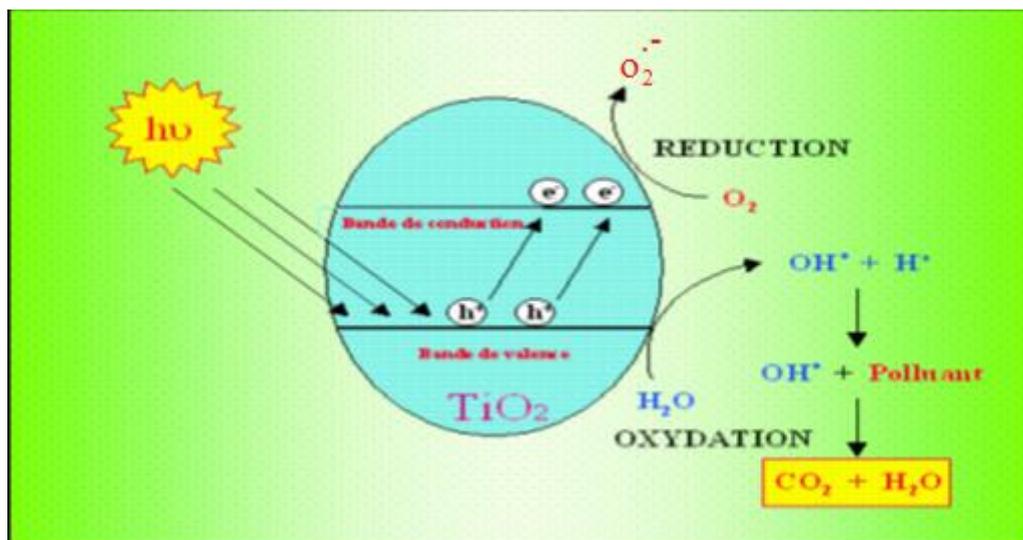
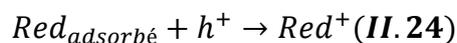
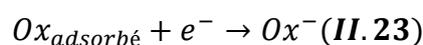


Figure II.1 : Schéma représentatif du principe de la photocatalyse.

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées en surface du grain de TiO_2 . Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes :



Les molécules qui s'adsorbent à la surface de TiO_2 peuvent être des polluants organiques ou minéraux, mais aussi des molécules d'eau, des ions hydroxyles, ou de l'oxygène dissout par exemple. Les paires électron-trou peuvent initier des réactions d'oxydoréduction menant à la formation d'espèces radicalaires très réactives $\cdot\text{OH}$ entre autres capables d'oxyder les polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité (**Herrmann et Pichat, 1987 ; Mills et Le Hunte, 1997**), voire en solution (**Kim et Choi, 2002**) selon les auteurs. Cependant, la faible durée de vie des $\cdot\text{OH}$ due à leur très forte réactivité incite la majorité des auteurs à penser que ces oxydations par les $\cdot\text{OH}$ ont lieu en surface de TiO_2 . Les mécanismes d'élimination des polluants sont donc multiples :

- Oxydation directe par les trous
- Réduction par les e^- libres de la bande de conduction
- Oxydation par les espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur par les mécanismes illustrés par la figure II.2.

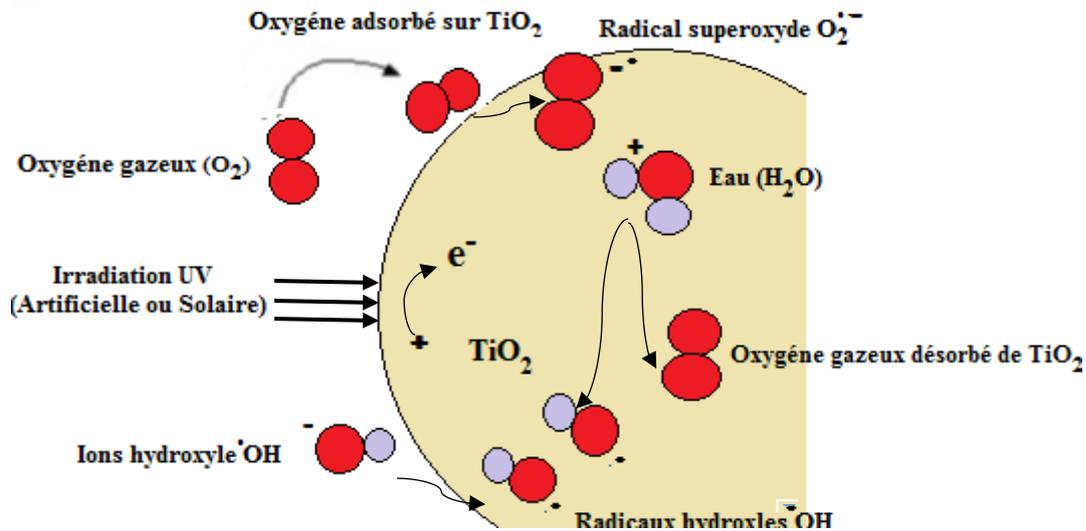


Figure II.2 : Formation de radicaux hydroxyle et superoxydes à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxydes

II.4.1.4.2. Photocatalyseur TiO₂

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane. Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs. Le dioxyde de titane peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé (Pelizzetti et al., 1991; Ollis et al., 1991). Il joue véritablement le rôle de catalyseur puisque aucun changement significatif de son activité n'a pu être observé après une utilisation répétée, il est alors le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants. Le TiO₂ existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes cristallines, quatre sont naturelles : anatase (structure tétragonale), rutile (structure tétragonale), brookite (structure orthorhombique) et TiO₂(B) (structure monoclinique). Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile : TiO₂(II) (structure similaire au PbO₂) et TiO₂(H) (structure hollandite).

Dans les deux structures cristallines du dioxyde de titane rutile et anatase, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lui-même entouré de trois atomes de titane. Dans le cas du rutile (Figure II.3), les cations Ti⁴⁺ occupent les sommets et le centre du parallélépipède à base carrée. Chaque cation est alors entouré par 6 anions O₂⁻. Les octaèdres d'oxygène TiO₆ sont reliés entre eux par des arêtes et des sommets (Figure II.3b). La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,95 Å pour la liaison Ti-O et de 2,9 et 4,5 Å pour les liaisons Ti-Ti (Andersson et Wadsley, 1966) (Figure II.3a).

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers (Figure II.4b). Les distances moyennes Ti-O ($1,91 \text{ \AA}$) sont sensiblement égales à celles du rutile. La distance inter-ionique est de $3,8$ et $9,5 \text{ \AA}$ pour les liaisons Ti-Ti (Figure II.4a) (Cromer et Herrington, 1955)

L'anatase présente une énergie de bande interdite E_g de $3,2 \text{ eV}$ correspondant à une activation par des photons de longueur d'onde $\lambda < 388 \text{ nm}$. L' E_g du rutile est de $3,0 \text{ eV}$ correspondant à une activation par des photons ayant une longueur d'onde inférieure à 414 nm (Le Roux et Glasser, 1997). L'anatase a été montré comme étant la forme de TiO_2 la plus active (Sclafani et Herrmann, 1996).

Structure rutile ($E_g = 3,0 \text{ eV}$)

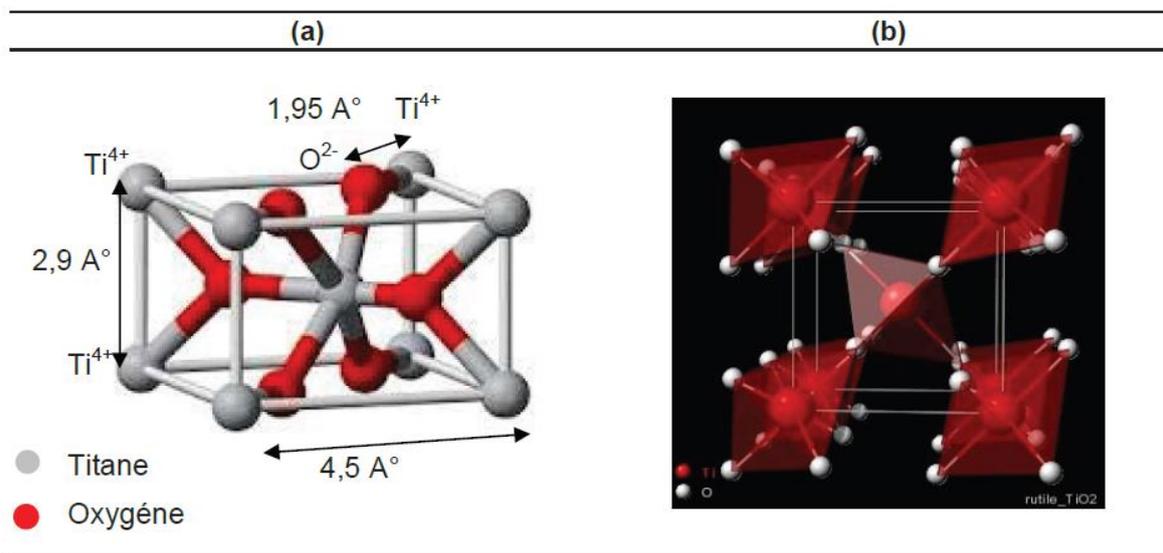


Figure II.3 : Structure cristallographique du rutile (Hellali, 2006)

Structure anatase ($E_g = 3,2 \text{ eV}$)

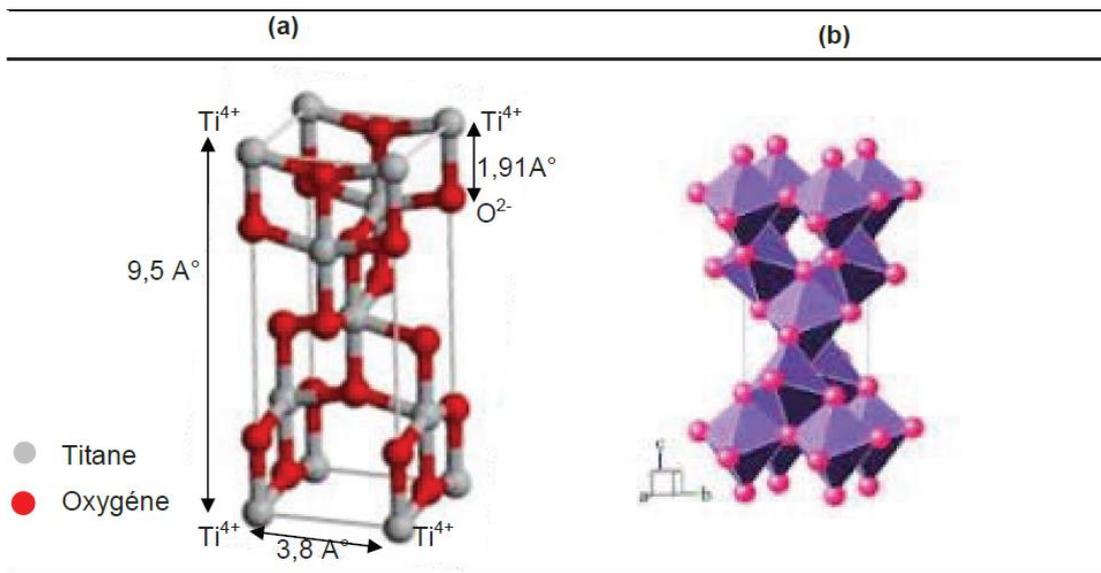


Figure II.4 : Structure cristallographique de l'anatase (Hellali, 2006)

II.4.1.4.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique de composés organiques en solution aqueuse :

1. la masse de catalyseur mise en jeu
2. la longueur d'onde et rayonnement lumineux
3. l'intensité du rayonnement lumineux
4. la concentration initiale en polluant
5. la température de la solution

En pratique, d'autres facteurs dépendant des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photocatalytique : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices.

II.4.1.4.4. Application

La photocatalyse hétérogène au TiO_2 a été largement appliquée ces dernières années, notamment dans le cas des polluants organiques réfractaires à l'oxydation par les autres POA classiques (**Mills et Le Hunte, 1997, Zaviska et al., 2009**). En outre, elle est capable de détruire complètement les polluants biologiques pathogènes, y compris les virus, les bactéries et les moisissures (**Zaviska et al., 2009**). Cette technologie est généralement très efficace pour traiter une large gamme de polluants inorganiques et organiques. En outre, il convient de souligner le développement récent de diverses stratégies pour modifier le TiO_2 pour l'utilisation de la lumière visible (matériaux photocatalytiques TiO_2 à lumière visible), y compris le dopage non métallique et / ou métallique, la sensibilisation au colorant et les semi-conducteurs de couplage (**Pelaez et al., 2012**).

Un grand nombre d'applications de photocatalyse de TiO_2 hétérogène, notamment dans le domaine de la purification de l'eau, ont été récemment décrites (**Mills et Le Hunte, 1997 ; Fujishima et al., 2000 ; Pelaez et al., 2012**). Par exemple, des ions inorganiques toxiques, tels que le cyanure, le bromate, le nitrite et le sulfite, ont été oxydés par ce processus en composés non toxiques ou faiblement toxiques (CO_2 , bromure, nitrate, sulfate) (**Mills et Le Hunte, 1997, 2009**). La dégradation et / ou la minéralisation photocatalytique du TiO_2 hétérogène ont été réalisées dans le cas d'un certain nombre de polluants organiques, tels que les pesticides (**Herrmann et al., 1999 ; Konstantinou et albanis, 2003 ; Cernigoj et al., 2007 ; Hazime et al., 2012 ; Rivera-Utrilla et al., 2012 ; Seck et al., 2012**), les colorants (**Lin et al., 2012**).

I1.4.1.4.5. Adsorption

a. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption du micropolluant sur le photocatalyseur est une étape préalable à sa dégradation, très importante pour le déroulement de la réaction de photodégradation. L'adsorption est un processus exothermique qui correspond à des interactions adsorbat- surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes (**Chitour, 1981-1979 ; Huchon, 2006**) :

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide ;
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide ;
3. Diffusion dans le volume poreux, lente ;
4. Adsorption en surface, très rapide ;
5. Diffusion de l'adsorbat en surface ;

6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à corrélation de la réaction ;
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.

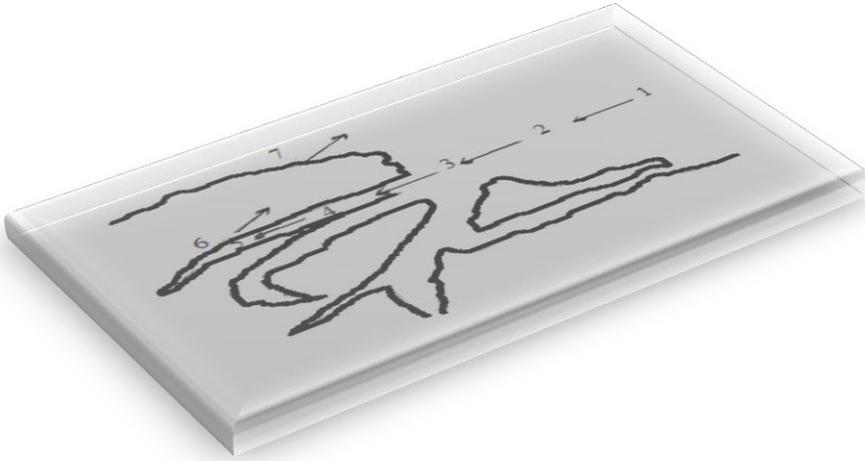


Figure II.5 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse (Huchon, 2006 ; Gomella, 1973).

b. Types d'adsorption

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

L'adsorption physique : L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Vander Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

L'adsorption chimique : L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques (**Slasli, 2002 ; Huchon, 2006**).

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire (**Beckman, 1999**). On peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares ; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbé augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées.

c. Isothermes d'adsorption

Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et al.,(1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (**Limousin et al., 2007**). Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes (**Naib, 2006**) :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure II.6 présente cette classification.

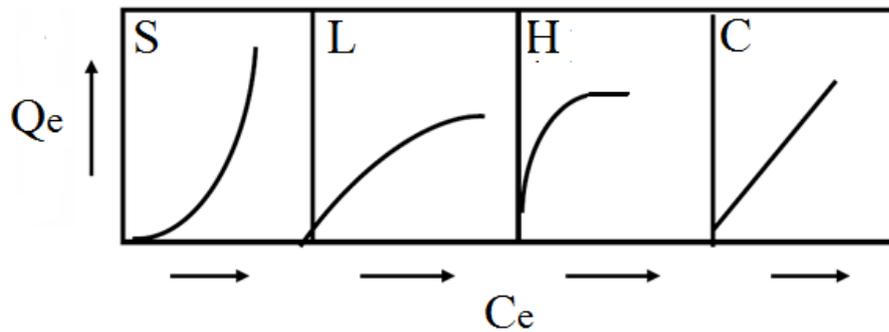


Figure II.6 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. (Gilles et al., 1974).

Avec :

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre.

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

i. Isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L\ kg^{-1}$) (Limousin, 2007). Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

ii. Isothermes de type L

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles (Edeline, 1998). Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant (Limousin, 2007).

iii. Isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

iv. Isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative (**Limousin, 2007**).

d. Modèles d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes. Ces modèles peuvent illustrer des adsorptions en mode statique ou dynamique. Dans ce qui suit nous exposerons quelques modèles utilisés en mode statique. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par tous les modèles ; nous exposerons dans ce qui suit que les modèles les plus utilisés.

Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur les sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Son équation ci-dessous est applicable à l'adsorption monomoléculaire :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.25})$$

K_L : constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption.

C_e : concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse ou liquide

Modèle de Freundlich (Freundlich, 1906)

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (\text{II.26})$$

C_e : concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (mg L^{-1} ou mmol L^{-1})

K_f, n : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (II.27)$$

C'est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K$. Des valeurs élevées de K et $1/n$ traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour les faibles concentrations en soluté. Cette équation se différencie de la précédente par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interaction entre particules adsorbées. Les paramètres K et $1/n$ spécifiques de couples polluant-matériau ont une importance dans la comparaison des performances des matériaux. L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface. Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption des composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau. Contrairement à la modélisation de Langmuir, l'adsorption selon Freundlich est en multicouches.

II.4.2. Procédés d'oxydation avancée électrochimiques (POAE)

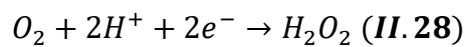
L'électrochimie est une technique basée sur le transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental, car elle constitue un moyen propre et efficace de produire un radical hydroxyle in situ ($\cdot\text{OH}$) capable de détruire un grand nombre de polluants persistants. Ces radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent être produits électrochimiquement soit directement (électro-oxydation anodique), soit indirectement via un réactif de Fenton généré électrocatalytiquement in situ (procédé électro-Fenton).

Les POAE ont été développés principalement au cours de la dernière décennie et ont reçu une grande attention, en raison de leur sécurité environnementale et de leur compatibilité (fonctionnement dans des conditions douces), de leur polyvalence et de leur efficacité élevée. L'un des principaux avantages de l'électrochimie est sa capacité à contrôler et produire des radicaux hydroxyles in situ sans ajouter de réactifs chimiques ou de grandes quantités de catalyseur dans le milieu, permettant aux effluents traités d'être directement rejetés dans les

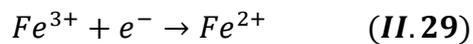
eaux naturelles (Oturan, 2000, 2009; Nidheesh et Gandhimathi, 2012; Sires et Brillas, 2012).

II.4.2.1. Procédé électro-Fenton :

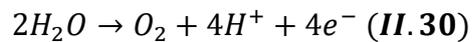
Le processus électro-Fenton est un POAE indirecte puisque les radicaux hydroxyles sont générés via le réactif de Fenton (mélange de H₂O₂ et d'ions ferreux) et par la réaction de Fenton en milieu homogène incluant l'électrogénération in situ de H₂O₂ et l'électrorégénération des ions Fe²⁺ qui constituent le réactif de Fenton. H₂O₂ est électrogénéré in situ par une réduction à deux électrons de l'O₂ dissous dans un milieu acide (Eq. II.28) en présence d'une quantité catalytique d'ions ferreux (environ 10⁻⁴M) (Oturan et al., 2000; Brillas et al., 2009 ; Oturan et al., 2010).



Dans ce procédé les ions ferreux Fe²⁺ sont produits in situ selon la réaction II.29.



Le réactif de Fenton est ainsi produit in situ et la réaction de Fenton prend place en milieu homogène pour produire des radicaux hydroxyle, la réaction électrochimique qui a lieu à l'anode est l'oxydation de l'eau en O₂ (Equation II.30), cette réaction fournit 75% d'oxygène.



Le premier matériau de cathode utilisé dans la génération de H₂O₂ était le mercure (Hg) (Tomat et Vecchi, 1971 ; Tzedakis et al., 1989 ; Oturan et al., 1992 ; Oturan et Pinson, 1995), mais il a été rejeté en raison de sa toxicité potentielle. Ainsi, le Hg a été remplacé par divers matériaux carbonés, notamment le graphite (Sudoh et al., 1986), la cathode à diffusion de O₂ sur carbone-polytetrafluoroéthylène (Brillas et al., 1995 ; Harrington et Pletcher, 1999) et des électrodes tridimensionnelles telles que le feutre de carbone (Oturan et al., 2000, 2009a), carbone activé de fibre (Wang et al., 2005), carbone vitreux réticulé (Alvarez-Gallegos et Pletcher, 1998), éponge de carbone (Ozcan et al., 2008a), et les nanotubes de carbone (Fu et al., 2007). L'utilisation de cathodes de carbone présente un intérêt car, contrairement au mercure, le carbone est non toxique et présente une surtension élevée pour l'évolution de H₂ (bon rendement du courant) et une faible activité catalytique pour la décomposition de H₂O₂. Le matériau de carbone a également une bonne stabilité, bonne conductivité et une résistance chimique.

Les électrodes tridimensionnelles, en particulier les cathodes en feutre de carbone, offrent un rendement élevé dans le traitement de l'eau / des eaux usées par le procédé électro-Fenton, car ces électrodes présentent un rapport surface / volume élevé combiné à un coût réduit et une manipulation facile. Grâce à des conditions hydrodynamiques particulières, ces cathodes tridimensionnelles présentent de grands coefficients de transfert de masse et de masse spécifique d'O₂ dissous, ce qui augmente les taux de production du réactif de Fenton, de formation de radicaux [•]OH via la réaction de Fenton et de dégradation des polluants organiques (**Kesraoui-Abdessalem et al., 2008 ; Oturan et al., 2010a ; Panizza et Oturan, 2011**).

En plus, des paramètres influençant la réaction Fenton, tels que le pH, la température et la concentration du catalyseur, l'efficacité du procédé électro-Fenton dépend de l'intensité du courant. L'augmentation de l'intensité du courant augmente la vitesse de régénération des ions ferreux et celle du peroxyde d'hydrogène, et par conséquent, la vitesse de formation des radicaux hydroxyle.

II.4.2.2. Electro-oxydation

L'électro-oxydation est un moyen direct et propre de générer électrochimiquement des radicaux [•]OH, sans utiliser de produits chimiques, le réactif unique étant les électrons. Les radicaux [•]OH sont capables d'atteindre l'oxydation des polluants organiques provenant de l'eau ou des eaux usées et leur conversion en CO₂, eau et ions inorganiques. (**Rodrigo et al., 2001**). Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyle adsorbés ([•]OH) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau.

II.4.2.2.1. Mécanismes

Pendant l'électro-oxydation des polluants organiques, les molécules peuvent être oxydées par deux mécanismes principaux, soit de manière directe ou indirecte selon que la réaction d'oxydation de l'espèce organique a lieu à la surface de l'électrode ou par l'intermédiaire d'espèces actives produites à l'électrode. Dans ce dernier cas, le réactif d'oxydoréduction, agissant comme un intermédiaire transporteur d'électrons entre l'électrode et le polluant à oxyder, peut être généré électrochimiquement par un processus réversible ou irréversible. La figure II.7 schématise ces différents mécanismes.

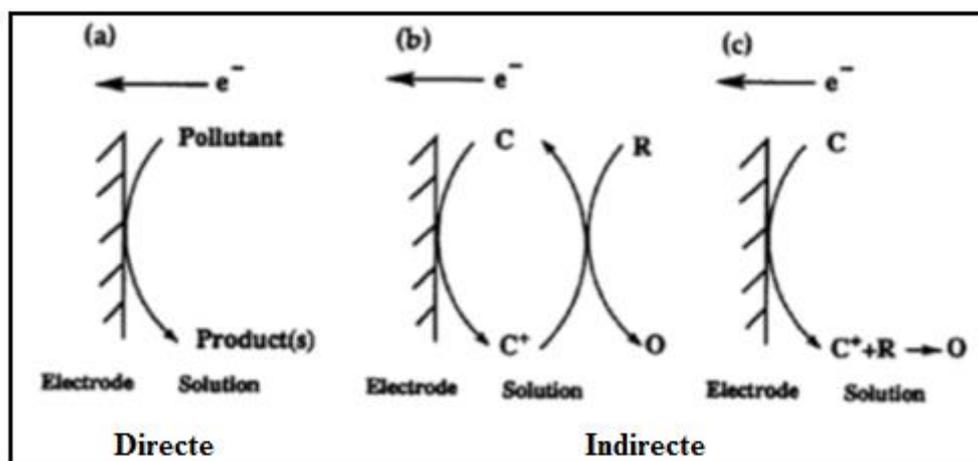


Figure II.7 : Schémas de principe d'une électro-oxydation a) directe, b) indirecte avec processus d'électrogénération réversible de l'intermédiaire réactionnel et c) indirecte avec processus d'électrogénération irréversible de l'intermédiaire réactionnel (C^+ : espèce électro-active intermédiaire, R : polluant à oxyder ; O : produit de l'oxydation de R)

II.4.2.2.2. Electro-oxydation directe

Les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/ IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc.) sont couramment utilisées (**Gandini et al., 1998; Rajeshwar et Ibanez, 1997**). Employées comme anodes, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Dans bien des cas, l'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables (**Comninellis et al., 1992**). Il est important de souligner que ces électrodes dites à forte surtension d'oxygène permettent d'oxyder des composés non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables (**Pulgarin et al., 1994**).

a. Les anodes de types oxydes (MO_x)

Le schéma réactionnel général, proposé par Comninellis, pour l'oxydation des molécules organiques sur des anodes de type oxyde (MO_x) est représenté à la figure II.8. Avec ces électrodes, l'oxydation des composés organiques en solution aqueuse ne résulte pas, généralement, d'un transfert direct des électrons à la surface de l'anode. Elle se produit en réalité via le transfert, à la surface de l'électrode, d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène suivant un mécanisme comportant plusieurs étapes.

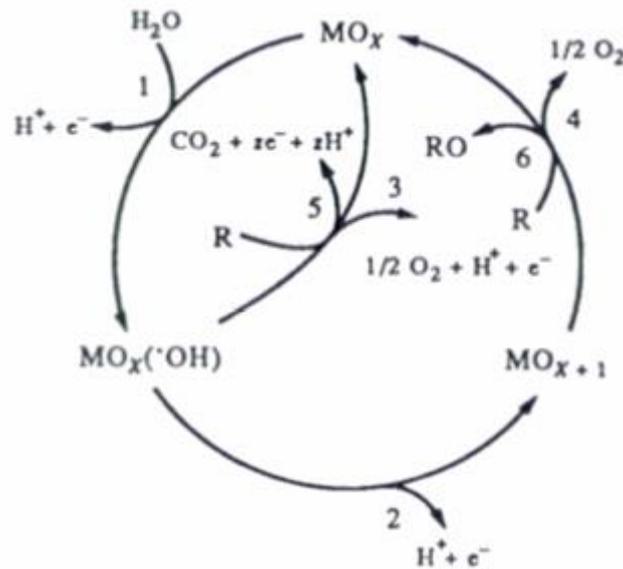
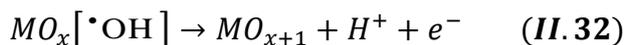


Figure II.8 : Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde (MO_x) (Comninellis, 1992)

Dans la première étape (1), H_2O (ou OH^-) en solution acide (ou basique) réagit avec l'anode pour produire des radicaux hydroxyles adsorbés. Dans le cas de la solution acide, l'équation suivante est obtenue :

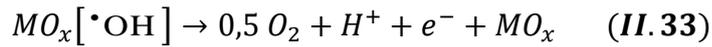


Lors de la seconde étape (2), l'hydroxyle adsorbé peut réagir avec l'oxygène déjà présent dans l'oxyde en transférant l'oxygène du radical hydroxyle adsorbé pour former l'oxyde supérieur MO_{x+1} :



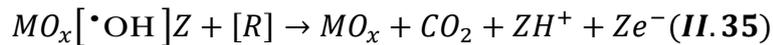
Selon ce schéma, l'oxygène actif se présente sous deux formes différentes : soit l'oxygène actif physisorbé sous forme du radical hydroxyle adsorbé ($MO_x[\bullet OH]$), soit l'oxygène actif chimisorbé sous forme d'oxygène inclus dans le réseau de l'oxyde supérieur (MO_{x+1}).

En absence de composés organiques oxydables, ces oxygènes actifs produisent de l'oxygène gazeux (étapes 3 ou 4) :



En présence de composés organiques, par contre, deux mécanismes de dégradation sont possibles :

- Une attaque électrophile du radical hydroxyle (oxygène actif physisorbé) sur le composé organique qui conduit généralement à la combustion complète des composés organiques à la surface de l'anode (étape 5) :



- L'oxydation du composé organique par l'oxyde supérieur (oxygène actif chimisorbé) qui conduit généralement à la formation sélective d'espèces oxydées (conversion) (étape 6) :



Selon ces mécanismes :

- La conversion de composés organiques (oxydation sélective) se produit sur les oxydes supérieurs (MO_{x+1}). Les oxydes comme IrO_2 ou RuO_2 , qui présentent une grande concentration de vacances en oxygène dans leur réseau, forment aisément ces oxydes supérieurs. Avec ce type d'oxyde, il a été montré qu'une partie de l'oxygène dégagé à l'anode provenait en fait de l'oxygène présent dans le réseau de l'oxyde (MO_{x+1}).
- Pour qu'il y ait combustion des composés organiques, la concentration de radicaux hydroxyles adsorbés sur l'anode doit être élevée. Les oxydes présentant peu de vacances en oxygène dans leur réseau, comme SnO_2 et PbO_2 , se sont révélés les plus actifs vus leur faculté plus élevée à adsorber, sur un grand nombre de sites actifs, les radicaux hydroxyles favorisant ainsi la réaction de combustion. Ces oxydes présentent un étage d'oxydation du cation très élevé et/ou contiennent un excès d'oxygène dans le réseau, à la suite du dopage de l'oxyde avec un autre métal possédant un étage d'oxydation plus élevé.

b. L'électrode PbO₂

C'est un oxyde de plomb dont la valence du plomb est + 4, il se trouve sous deux formes allotropiques la première est orthorhombique ou α PbO₂ la deuxième est quadratique ou β PbO₂, il possède un pouvoir oxydant qui diminue fortement dans les milieux basiques, on l'obtient par voie électrochimique en oxydant le plomb en milieu acide sulfurique.

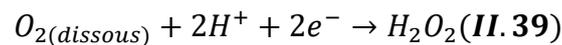
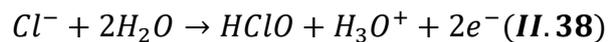
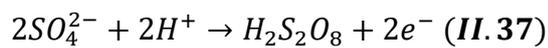
Le dioxyde de plomb est un semi-conducteur, avec une bande interdite de 1.5 eV. **Mindt (1969)** a montré que la concentration des porteurs de charges pour α PbO₂ est plus grande que celle pour β PbO₂. Il en découle que la conductibilité spécifique de α -PbO₂ possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase β .

PbO₂ est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du PbO₂, La préparation de l'une ou de l'autre de ces variétés de bioxydes dans les proportions différentes influe sur le comportement électrochimique de la plaque positive. Le bon fonctionnement du dioxyde de plomb est lié au rapport α / β PbO₂ existant dans cette plaque. Cependant il est à noter que α PbO₂, est un bon conducteur électronique et que β PbO₂ l'est beaucoup moins, par contre β PbO₂ a une capacité de réduction électrochimique plus importante que à celle de la phase α .

Les deux variétés α et β du dioxyde de plomb présentent des structures cristallographiques et des propriétés différentes. Les grains de α PbO₂ sont plus grands par rapport à ceux de β PbO₂, par contre la surface de β PbO₂ est plus régulière et présente moins de reliefs que celle de la phase α .

II.4.2.2.3. Oxydation anodique indirecte

Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures (Cl^- , Br^- ou I^-) ou par réduction de l'oxygène dissout, lesquelles réactions permettent de générer des oxydants tels que HClO , HBrO , IOH , I_3^- ou H_2O_2 (Canizares et al., 2002, 2005).



L'oxydation des halogénures, notamment les chlorures et les bromures, est souvent utilisée en désinfection des eaux.

Pour que les processus d'oxydation anodique indirecte présentent une efficacité maximale, il est nécessaire que :

- le potentiel auquel l'intermédiaire redox oxydant est produit ne soit pas proche de celui correspondant au dégagement d'oxygène car, alors, une grande proportion du courant ne serait pas employée pour la réaction désirée ;
- la vitesse d'électrogénération de l'intermédiaire redox oxydant soit élevée ;
- la vitesse d'oxydation des polluants organiques par l'intermédiaire redox oxydant soit plus élevée que toute réaction compétitive ;
- l'adsorption, à la surface de l'anode, du polluant ou de toute autre espèce, soit minimale sous peine d'avoir une vitesse d'électrogénération de l'intermédiaire redox oxydant fortement ralentie.

II.5. Travaux antérieurs sur la dégradation du BM par les POAs

Dans la littérature on ne trouve que peu de travaux sur la dégradation du BM par des techniques photochimiques, électrochimiques ou par le couplage. Dans cette synthèse bibliographique nous rapportons les études qui ont porté sur la dégradation du bleu de méthylène et que nous regroupons en fonction du type de POAs.

II.5.1. Procédés photochimiques

II.5.1.1. Photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂)

Banat et al., (2005) ont réalisé une étude sur la dégradation du colorant azoïque BM par irradiation UV en présence de H₂O₂. L'effet de différents paramètres a été étudié : concentration initiale ((10, 20, 30, 40 mg L⁻¹), la dose de H₂O₂ (0,2 - 4 ml L⁻¹) et la présence de l'acétone. Les résultats ont montré une dégradation du 10% après une durée de 90 min de traitement et que l'augmentation la concentration d'acétone réduit le temps nécessaire à la décoloration complète des solutions de BM. On a obtenu également que le processus de dégradation suit une cinétique de pseudo-premier ordre.

II.5.1.2. Procédés basés sur l'ozonation

L'élimination du BM en milieu aqueux par le procédé d'ozonation MnO₂ / O₃ assisté par du kaolin dans un réacteur à suspension, à température ambiante et pression atmosphérique a été testée par **Gao et al., (2009)**. Les auteurs ont trouvé que la dégradation du colorant BM par MnO₂ / O₃ en présence du kaolin est nettement plus importante que celle observée avec l'ozonation catalytique seule. Ils ont expliqué ce résultat par la présence du kaolin qui améliore le transfert de masse de l'ozone de la phase gazeuse à la phase liquide. Ils ont obtenu également que le pH basique favorise la décoloration et la minéralisation de la solution.

Zhang et al., (2013) ont étudié l'effet du pH sur l'ozonation et les processus d'ozonation assistée par du carbone, où le bleu de méthylène (BM) a été utilisé comme composé modèle. Ils ont montré que les performances de l'utilisation des nanotubes de carbone dans l'ozonation dépendent fortement du pH de la solution.

II.5.1. Photo-fenton

Zhang et al., (2011) ont suggéré que la zéolithe NaY chargé du tris (1,10) -phénanthroline (II) pourraient contribuer à la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation à la lumière visible de 420 nm. Les résultats de la dégradation par photo-Fenton de ce colorant ont montré que la matériau NaY chargé du tris (1,10) -phénanthroline (II) peut être utilisé comme catalyseur hétérogène dans le procédé Fenton pour la dégradation des polluants.

Kim et Kan, (2014) ont rapporté que 30 min d'oxydation de BM avec CdS-nanotubes de carbone / TiO_2 sous lumière visible ont permis d'éliminer presque complètement le BM (97,7%).

Suárez et al. (2016) ont rapporté une préparation innovante d'un film polyéthylène- FeO_x et utilisée pour l'élimination du bleu de méthylène dans un réacteur photochimique cylindrique de volume 60 mL sous irradiation solaire de faible intensité / irradiation visible (> 400 nm). On a obtenu qu'en utilisant le film PE- FeO_x et une concentration de 10 mM en H_2O_2 la décoloration et la réduction du COT sont 100% et 66% respectivement. On a conclu également que la cinétique de dégradation de MB suit une cinétique typique de réaction contrôlée par le transfert de masse sur le film PE- FeO_x .

Tang et Liu, (2016) ont étudié la dégradation du bleu de méthylène, par photo-fenton hétérogène sous irradiation visible en utilisant le composite tétrasulfophtalocyanine de fer immobilisée sur une double couche d'hydroxyde à un pH voisin de la neutralité. Sous les conditions optimales, les rendements de décoloration du bleu de méthylène et d'élimination totale du carbone organique sont de 99,80 % et de 76,50 %, respectivement.

Dans un autre article, **Liang et al., (2017)** présentent la préparation d'un nouveau composite d'oxyde Fe-Zn / hydrochar par la méthode hydrothermale et son étude dans la dégradation de différents polluants organiques la rhodamine B, le bleu de méthylène et l'antipyrine sous irradiation par la lumière visible. L'étude de l'influence de quelques paramètres opératoires a montré que l'efficacité de dégradation augmente avec la concentration de H_2O_2 et la dose du catalyseur, cependant, elle diminue lorsque le pH de la solution et la concentration du polluant augmentent.

II.5.1.4. Photocatalyse

Dans le paragraphe suivant nous présentons quelques résultats obtenus lors de travaux récents portant sur la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène.

Les investigations expérimentales de **Houas et al., (2001)** ont rapporté que le bleu de méthylène peut être décoloré et dégradé avec succès par photocatalyse sur le dioxyde de titane à température ambiante.

Guillard et al., (2003) ont étudié la dégradation de divers colorants anioniques tels que l'alizarine S, l'azo-méthyl rouge, le rouge Congo, l'orange G et cationiques le bleu de méthylène individuellement ou en mélanges, en utilisant des UV/ TiO₂ irradié en suspension ou supporté sur verre et sur papier. Les auteurs ont observé que la structure chimique des différents colorants était affectée par la variation du pH et aussi par la présence de sels inorganiques.

Sivalingam et al., (2003) ont utilisé, pour la dégradation photocatalytique de divers colorants, deux types de TiO₂. Les effets de la charge du catalyseur, des concentrations initiales des colorants, du pH et du dopage du TiO₂ ont été étudiés. Les auteurs ont observé que la photoactivité de la poudre d'oxyde de titane synthétisée par combustion de la solution est meilleure que celle de Degussa P-25 commercialisée.

L'effet du dopage du photocatalyseur TiO₂ lors de la dégradation du colorant a été étudié par **Tu et al., (2010)** qui ont rapporté que la préparation de nanotubes de TiO₂ dopés au Fe en utilisant un procédé de dépôt en phase liquide à base de matrice. L'activité photocatalytique des nanotubes de TiO₂ dopés a été examinée par la dégradation du colorant bleu de méthylène à concentration 0.01 mM sous lumière visible. Les résultats obtenus ont montré que ces nanotubes préparés présentent de meilleures activités photocatalytiques sous irradiation par la lumière visible. La photodégradation du bleu de méthylène dans des solutions aqueuses à l'aide de divers photocatalyseurs, notamment des composites de TiO₂, CNT (Nanotubes de carbone) -TiO₂, Au-TiO₂ et Au-CNT-TiO₂ a été étudiée par **Wang et al., (2012)**.

Salehi et al., (2012) ont étudié la photolyse et la sonophotocatalyse pour la dégradation du colorant bleu de méthylène sur des nanopoudres de TiO₂. Sur la base des résultats obtenus, ils ont conclu que le pH basique de la solution est favorable à la dégradation du colorant. Un taux de dégradation élevé a été obtenu avec une puissance élevée de la lampe UV et une concentration initiale plus faible en colorant.

Shao et al., (2013) ont préparé un nanophotocatalyseur ZnFe₂O₄ @ ZnO avec une activité photocatalytique améliorée en utilisant la synthèse solvothermale. La dégradation

photocatalytique du bleu de méthylène a été réalisée sous irradiation UV. Il a été rapporté que le nanophotocatalyseur synthétisé possède une activité photocatalytique supérieure à celle du ZnO pur. **Huang et al.,(2013)** ont comparé les résultats de minéralisation du colorant bleu de méthylène par photocatalyse en fonction de la source de rayonnement : une lampe ultraviolette sous vide (VUV) et une irradiation UV de 254 nm. Il a été rapporté qu'après 60 min d'irradiation, l'efficacité d'élimination du bleu de méthylène est 47,7% avec VUV / TiO₂ et 12,5 % avec UV / TiO₂. **Jayakumar et al., (2017)** ont développé de nouveaux photocatalyseurs, des nanoparticules de NiO synthétisés par une méthode de précipitation chimique. L'activité photocatalytique de NiO a été examinée en dégradant le bleu de méthylène sous irradiation à la lumière visible. Ils ont conclu que les nanoparticules de NiO sont des photocatalyseurs potentiels dans la dégradation du bleu de méthylène.

Castro-Beltrán et al., (2017) ont synthétisé des nanoparticules de TiO₂ par la méthode solvo thermique à partir du butoxyde de titane (Ti(OBu)₄) et se sont focalisés sur l'effet du rapport molaire du dans la taille des particules sur la dégradation du bleu de méthylène. La dégradation photocatalytique du bleu de méthylène est influencée par la taille des nanoparticules. Un rapport molaire des réactifs Ti(OBu)₄: EtOH: HNO₃ égal à 2: 30: 2 a donné la plus petite taille des nanoparticules et une dégradation similaire à celle obtenue avec le TiO₂ commercial (P25) après 90 min de traitement.

II.5.2. Procédés électrochimiques

Parmi les POAE, l'oxydation anodique directe et l'électro-Fenton sont les procédés les plus utilisés.

II.5.2.1. Electro-fenton

Une solution synthétique contenant du bleu de méthylène, du rouge congo et du jaune drimaren a été dégradée avec succès en utilisant une cathode en feutre de carbone et une anode en feuille de Pt (**Lahkimi et al., 2007**). Le traitement de la solution avec une DCO initiale de 3782 mg O₂ L⁻¹ par électro-Fenton a conduit à un abattement de la DCO de 89% après le passage d'une charge électrique de 10000 C.

I.5.2.2. Electro-oxydation

Dans l'oxydation anodique directe les radicaux hydroxyles sont produits dans le réacteur électrochimique sans addition externe de produits chimiques. Dans le paragraphe qui suit on décrira les tendances émergentes en matière d'élimination des colorants, notamment le BM, par le procédé d'oxydation anodique.

Peu de travaux sur l'élimination du BM par le procédé d'oxydation anodique ont été publiés. Dans l'électro-oxydation sur anode, le choix du matériau de l'anode affecte de manière significative l'efficacité du processus. **Panizza et al., (2007)** ont comparé les efficacités d'élimination du BM et de la DCO par deux électrolyses, directe sur les électrodes BDD et d'oxyde (Ti/TiRuO₂) et indirecte par l'intermédiaire du chlore actif électrogénéré sur une anode. Ils ont observé que la minéralisation de la solution de BM, avec les deux électrodes BDD et Ti/TiRuO₂ est presque complète, tandis qu'avec l'électrolyse indirecte elle est plus rapide, en raison des propriétés de blanchiment élevées du chlore actif.

Les groupes fonctionnels présents dans les colorants affectent également l'efficacité du système électrolytique. **Donaldson et al., (2002)** ont étudié la dégradation de quatre colorants, le bleu de méthylène, l'acide bleu 25, le réactif bleu 2 et le réactif bleu 15, de concentration 50 mg L⁻¹ et en présence de 0,03 mol dm⁻³ de NaCl à l'aide d'anodes à oxyde de métal mélangé à un chlorure résistant. Les auteurs ont conclu que l'oxydation anodique de la majeure partie des molécules de bleu de méthylène se produit par le remplacement de l'un des groupes diméthylamino par de l'oxygène accompagné d'une chloration régiospécifique des systèmes carbocycliques.

Yao et al., (2013) ont préparé des électrodes nanocomposites PbO₂-ZrO₂ par électrodéposition d'impulsion et les ont utilisées pour l'élimination du bleu de méthylène. Les auteurs rapportent que l'utilisation de l'anode PbO₂-ZrO₂, sous les conditions de pH = 3, I = 50 mA cm⁻², t = 120 min, [BM] = 30 mg L⁻¹ et [Na₂SO₄] = 0,2 mol L⁻¹ a abouti 100% et 72,7% en dégradation et en réduction de DCO respectivement.

II.5.3. Couplage

Une combinaison du processus d'électro-oxydation avec le système UV/TiO₂, connue sous le nom de processus photo-électrocatalyse (PEC), produit plus de radicaux hydroxyles que dans le processus seul. Certains chercheurs se sont intéressés à l'élimination des colorants en utilisant le procédé PEC. **An et al., (2002)** ont étudié la dégradation photo-électrochimique d'une solution aqueuse du bleu de méthylène à 1,0 mmol L⁻¹ dans un réacteur à trois électrodes contenant du TiO₂ en suspension. Les efficacités de la décoloration et de réduction de la DCO obtenues par photo-électrochimie sont 95% et 87% respectivement, alors qu'elles ne sont que de 78% et 68% pour un procédé électrochimique seul et de 89% et 71% pour un procédé photochimique seul. Les auteurs ont conclu que le bleu de méthylène pouvait être dégradé plus efficacement par un processus photo-électrochimique que par une oxydation photocatalytique seule ou une oxydation électrochimique seule.

Li et al., (2007) ont préparé une photo-électrode Ti /TiO₂ par oxydation anodique d'une grille de titane assistée par laser. Ils ont obtenu que la minéralisation d'une solution de bleu de méthylène à 0,02 g L⁻¹ par le procédé photo-électrocatalyse, en utilisant une anode Ti /TiO₂, est presque complète après 150 min de traitement.

Zeng et al., (2015) ont fabriqué le film BiPO₄ sur un substrat en verre d'oxyde d'indium-étain par une méthode de revêtement par immersion et l'ont utilisé pour l'élimination du bleu de méthylène par le procédé photo-électrocatalyse. Les auteurs ont prouvé l'effet synergique de l'électro-oxydation et de la photocatalyse sur le film lors de la dégradation du BM par photo-électrocatalyse. Ils ont montré que la photo-électrocatalyse est plus efficace que la photocatalyse et que l'électro-oxydation.

De même, **Ama et Arotiba, (2017)** ont visé de synthétiser et évaluer l'utilisation potentielle d'une photo-électrode de graphite exfolié (GE) / TiO₂ dans un système photo-électrochimique en tant que photo-électrode. L'élimination du colorant bleu de méthylène par photo-électrocatalyse utilisant GE/TiO₂ comme photo-électrode s'est révélée efficace et elle est égale à 85% après 240 min de traitement.

II.6. Conclusion

- Un traitement adéquat s'avère nécessaire pour dégrader des substances récalcitrantes. Dans cet objectif, de nouvelles technologies qui mettent en œuvre la réactivité des radicaux libres, notamment le radical hydroxyle ont fait l'objet de nombreux travaux.
- Les radicaux hydroxyles pouvaient être efficacement employés en milieu aqueux pour le traitement des composés organiques. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques.
- Ces radicaux peuvent être générés par deux voies, photochimiques tels que la photolyse de H_2O_2 , la photolyse de l'ozone, la photo-peroxonation, le procédé photo-Fenton et la photocatalyse hétérogène et par voie électrochimique tels que procédé électro-Fenton et l'oxydation Anodique.
- Le couplage entre les procédés photochimiques et électrochimiques conduit à l'amélioration de l'efficacité de dégradation des polluants organiques.

*Partie
expérimentale*

Chapitre III

Matériels et méthodes d'analyse

Ce chapitre a pour objectif de fournir un aperçu détaillé de l'ensemble des réactifs, du matériel, des techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés au cours de ce travail. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée et les pesées ont été effectuées avec une balance de précision (10^{-5} g) de marque Shimadzu AVW 220D.

III.1. Préparation de la solution du bleu de méthylène

La solution mère du BM de concentration 100mg L^{-1} a été préparée en dissolvant une masse bien déterminée de la poudre de BM dans un litre d'eau bidistillée. Les solutions standard destinées à l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

Le suivi de l'évolution de la concentration du BM au cours du traitement par différentes techniques expérimentales est fait par l'analyse spectrophotométrique dans l'UV/Visible.

III.2. Matériaux et réactifs chimiques utilisés

III.2.1. Matériaux

III.2.1.1. Semi-conducteur

Le photocatalyseur commercialisé par la firme TiO_2 Millennium, le PC500 a été utilisé comme catalyseur dans l'étude de dégradation par photocatalyse hétérogène. Il se présente sous forme de poudre et est utilisé en suspension dans la solution à traiter. La taille moyenne des grains est de 5 à 10 nm. Sa surface spécifique d'environ de $250\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. (**Bouanimba, 2014**).

III.2.1.2. L'électrode PbO_2

L'anode utilisée dans la dégradation électrochimique du BM est une électrode de dioxyde de plomb qui est produite par l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie (*E.N.P.E.C*) de Sétif. La préparation de cette électrode, appelée électrode positive de la batterie plomb-acide, est réalisée par oxydation des boules de plomb de 2 cm de diamètre et de 30 à 40g lors de l'opération de broyage (procédé appelé «broyage à billes») à l'air. La poudre sèche résultante est attaquée à l'air par l'eau déminéralisée puis avec une solution d'acide sulfurique de densité $1,40\text{ g cm}^{-3}$. La pâte formée est appliquée sur des grilles de plomb qui subissent une maturation sous vapeur à $55\text{ }^\circ\text{C}$ (durcissement) et ensuite sont déposées dans des bacs qui contiennent l'acide sulfurique de densité $1,05\text{ g cm}^{-3}$. Sous l'action d'un courant électrique continu pendant 20 h, les plaques se forment en donnant PbO_2 . Les électrodes formées sont ensuite introduites dans des bassins remplis d'eau déminéralisée afin d'éliminer l'acide en excès. Les électrodes lavées sont séchées dans un four de séchage à une température de $80\text{ }^\circ\text{C}$ et enfin elles sont brossées. Le but du brossage est de débarrasser les plaques des poussières afin de faciliter leur montage.

III.2.2. Réactifs chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable.

➤ Bleu de méthylène 99%	$C_{16}H_{18}ClN_3S.xH_2O$	Merck
➤ Acidesulfurique 95-97%	H_2SO_4	Merck
➤ Acide perchlorique 70-72%	$HClO_4$	Sigma-aldrich
➤ Acide acétique 99, 9%	CH_3COOH	Riedel-de haen
➤ Acide chlorhydrique 37%	HCl	Biochem
➤ Bichromate de potassium 99, 9%	$K_2Cr_2O_7$	Merck
➤ Carbonate de sodium 99,8%	Na_2CO_3	Fluka
➤ Hydroxide de sodium 99%	$NaOH$	Merck
➤ Nitrate de sodium 99,5%	$NaNO_3$	Fluka
➤ Oxalate de sodium 99,5%	$Na_2C_2O_4$	Fluka
➤ Peroxyde d'hydrogène à 30%, d =1,11	H_2O_2	Labosi
➤ Permanganate de potassium 99%	$KMnO_4$	Cheminova
➤ Sel disodique de l'EDTA 97%	Na_2EDTA	Merck
➤ Sulfate de sodium 99%	Na_2SO_4	Merck
➤ Sulfate de mercure 99 - 100%	$HgSO_4$	Merck
➤ Sulfate d'argent 98, 5%	Ag_2SO_4	Merck
➤ Tween 20 99%	$C_{26}H_{50}O_{10}$	Biochem

III.3. Dispositifs expérimentaux

III.3.1. Oxydation anodique

Cellule Electrochimique

Le dispositif d'électro-oxydation du BM consiste en une cellule électrochimique de forme cylindrique en verre non-divisée, de 6,5 cm de diamètre et d'une capacité de 250 mL, dans laquelle la solution polluée synthétiquement a été placée (figure III.1). L'électrode de travail (anode) consiste en une électrode de dioxyde de plomb et la contre électrode (cathode) est une plaque d'acier inoxydable. Les deux électrodes (dimensions : 70 mm × 40 mm, épaisseur : 2 mm) sont placées dans la solution l'une en face de l'autre de façon parallèle et elles sont distantes de 1 à 3,5 cm. La solution est bien homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse modérée et maintenue à une température constante à l'aide d'un bain thermostaté (Julabo.Modal EC 5). Une masse bien déterminée du sel de sulfate de sodium (Na_2SO_4) est ajoutée à la solution comme électrolyte de support.

Lors de l'électrolyse une intensité de courant constante entre les électrodes est imposée à l'aide d'une alimentation de courant stabilisé (PS 405 Pro). La valeur de l'intensité de courant est surveillée à l'aide d'un multimètre (Metrix MX 24B). Le pH de la solution avant et après l'électrolyse est mesuré avec un pH-mètre (Extech, EC 500). Le pH de la solution est ajusté avec les solutions d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de soude (NaOH). Des prélèvements de la solution étudiée sont effectués à l'aide d'une micropipette à des intervalles de temps réguliers.

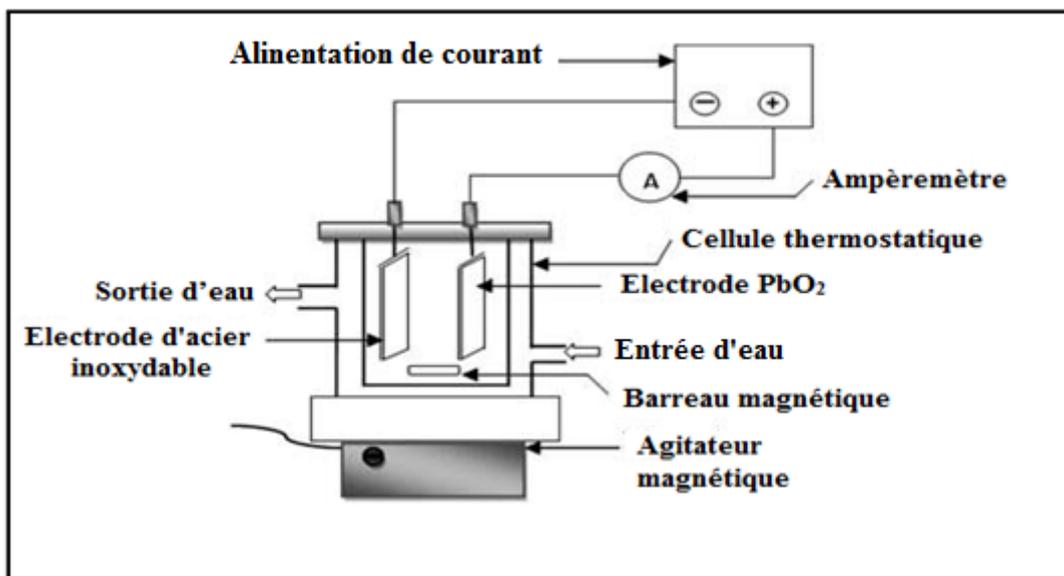


Figure III.1: Dispositif électrochimique expérimental

III.3.2. Photocatalyse

Etude d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été réalisées à l'obscurité dans un réacteur en verre de 100 mL. La solution du colorant ($V = 100$ mL) à une concentration bien déterminée est introduite dans le réacteur avec une dose donnée du catalyseur sous forme de poudre de dioxyde de titane. Pour assurer une bonne dispersion des particules solides de dioxyde de titane, la solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption des prélèvements de la solution en contact des grains de TiO_2 en suspension sont effectués à des intervalles de temps réguliers. Les échantillons prélevés sont filtrés sur filtres Millipores $0,45 \mu m$. Les concentrations en colorant sont analysées par spectrométrie UV-Visible à longueur d'onde 665 nm.

Réacteur photolytique

Dans le cas de la photolyse, la solution de BM, ne contenant pas la poudre du semi-conducteur (TiO_2), est soumise à une radiation lumineuse et à des intervalles de temps réguliers des échantillons de solutions sont prélevés pour l'analyse par spectrophotométrie UV-visible.

Réacteur Photocatalytique

Les expériences de photocatalyse ont été effectuées dans un bécher de capacité égale à 250 mL. Le catalyseur (TiO_2 - PC500) est placé dans le bécher, puis la solution de colorant est ajoutée. La lampe UV émettant une radiation lumineuse à 365 nm (Philips TLD 15W) est placée horizontalement au-dessus de la solution à traiter et elle est distante de la surface de la solution de 10 cm. Pendant le traitement la solution est soumise à une agitation (figure III.2).

Avant de commencer l'irradiation du système hétérogène, ce dernier est gardé en agitation pendant une heure d'agitation à l'obscurité à fin de parvenir à l'équilibre d'adsorption. A la fin de cette période de contact, un échantillon est prélevé pour être analysé (temps initial). L'évolution de la dégradation photocatalytique du colorant est également suivie par l'analyse de la concentration du polluant organique dans les prélèvements effectués à des temps bien déterminés. Les échantillons prélevés sont filtrés sur filtres Millipore $0,45 \mu m$ et ensuite sont protégés jusqu'à l'analyse de la lumière par un emballage opaque. L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV-visible dans les minutes qui suivent le prélèvement.

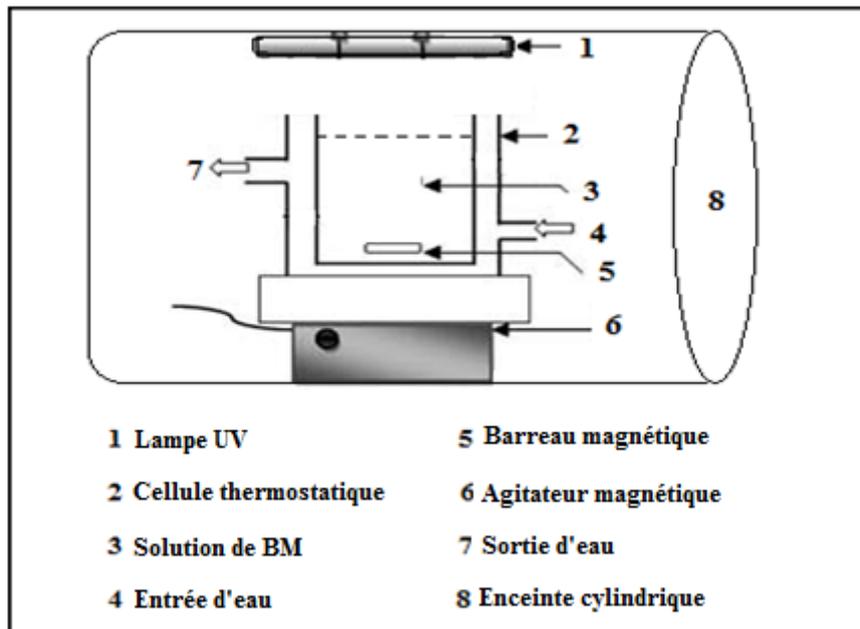


Figure III.2:Dispositif d'irradiation photochimique UV (longueur d'onde : 365 nm).

III.3.3.Couplage de l'oxydation anodique et de la photocatalyse

Réacteur Photoélectrocatalytique

Les expériences de la photoélectrocatalyse ont été effectuées dans le même réacteur d'oxydation anodique mais on a ajouté dans la solution à traiter une masse bien déterminée de TiO_2 et on a placé horizontalement au-dessus de cette solution une lampe UV à 365nm.

Avant de commencer la manipulation, la solution à traiter est maintenue en agitation pendant une heure à l'obscurité à fin de parvenir à l'équilibre d'adsorption. A la fin de cette période de contact, un échantillon est prélevé pour être analysé (temps initial). Après on impose une intensité de courant constante entre les électrodes et on allume au même temps la lampe UV. Des prélèvements à des intervalles de temps bien déterminés ont été effectués pour être analysés. Les échantillons prélevés sont filtrés sur filtres Millipore $0,45 \mu\text{m}$ et ensuite sont recouverts d'un emballage opaque jusqu'à l'analyse.

III.4. Techniques d'analyse

III.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible consiste à envoyer un rayon lumineux d'une longueur d'onde donnée au travers d'un échantillon et de déterminer la diminution d'intensité du rayon à l'aide d'un détecteur. Une diminution d'intensité indique que l'échantillon absorbe cette longueur d'onde. La fraction de l'intensité lumineuse qui passe à travers l'échantillon (I) par rapport à l'intensité du rayon incident (I_0) est appelée transmittance (T). Avec la transmittance, on peut calculer l'absorbance selon l'équation suivante (Mathieu ; 2016) :

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

Le spectrophotomètre utilisé dans ce travail est un SPECORD 200 (figure III.3) qui est piloté par un ordinateur utilisant le logiciel WINSPECT PLUS, et possédant une gamme spectrale de 190 nm à 1100 nm. La précision est de plus ou moins 1 nm et la reproductibilité est de 0,1 nm. Une cellule en quartz de 1 cm de côté a été employée. Les mesures des concentrations résiduelles obtenues après traitement ont été déterminées par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.



Figure III.3 : spectrophotomètre SPECORD 200

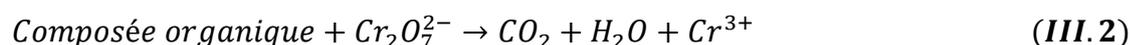
III.4.2. Mesure de la demande chimique en oxygène (Afnor, 1999)

La demande chimique en oxygène (DCO) constitue l'une des principales méthodes de détermination de la pollution organique globale d'une eau résiduaire ou naturelle. Son principe repose sur l'oxydation à chaud en milieu sulfochromique concentré des matières organiques de l'échantillon et sur le dosage du chrome hexavalent résiduel.

La DCO a été déterminée selon la méthode, présentée par (Thomas et Mazas, 1986), les substances organiques sont oxydées par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en

milieu fortement acide (H_2SO_4) et à ébullition sous reflux ($T=150^\circ C$) pendant 2 heures. En présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) comme catalyseur pour faciliter l'oxydation des composés aliphatiques et de sulfate de mercure ($HgSO_4$) comme agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le bichromate.

Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés. D'une manière simplifiée, on peut décrire la réaction d'oxydation comme suit :



Etablissement des courbes d'étalonnages de la DCO

L'étalonnage a été effectué à partir d'une solution mère d'acide benzoïque de 183 mg L^{-1} pour une DCO de 360 mg L^{-1} . Deux gammes d'étalonnage ont été utilisées pour déterminer la concentration de la matière organique dans les échantillons.

La 1^{ère} gamme $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ la DCO varie entre 30 et 150 mg L^{-1} .

Dans un tube propre, on introduit 3 mL de la solution acide (6,6 g de Ag_2SO_4 dans un 1 L de H_2SO_4), 2ml d'échantillon (ou d'eau ultra pur pour le blanc) et 1 mL de la solution de digestion ($2,4518 \text{ g L}^{-1} K_2Cr_2O_7 + 7,998 \text{ g L}^{-1} HgSO_4$). Après fermeture hermétique et homogénéisation, le tube est placé dans le réacteur pendant 2 heures.

L'excès de dichromate de potassium est déterminé par la mesure d'absorbance à 440 nm. La différence entre la quantité initiale de dichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique permet de déterminer la valeur de la DCO (Figure III.4).

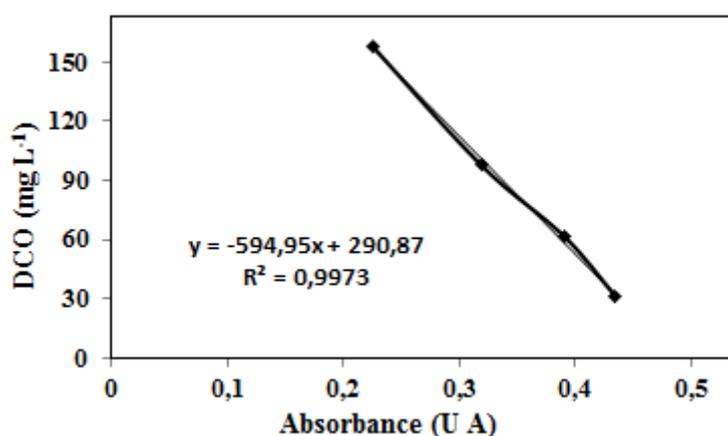


Figure III.4 : Courbe d'étalonnage de DCO (gamme $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)

La 2^{ème} gamme $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, la DCO varie entre 2 et 30 mg L^{-1} .

Le protocole de cette gamme diffère du précédent par la concentration de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($0,7355 \text{ g L}^{-1}$) et par le dosage spectrophotométrique final à 345 nm (Figure III.5).

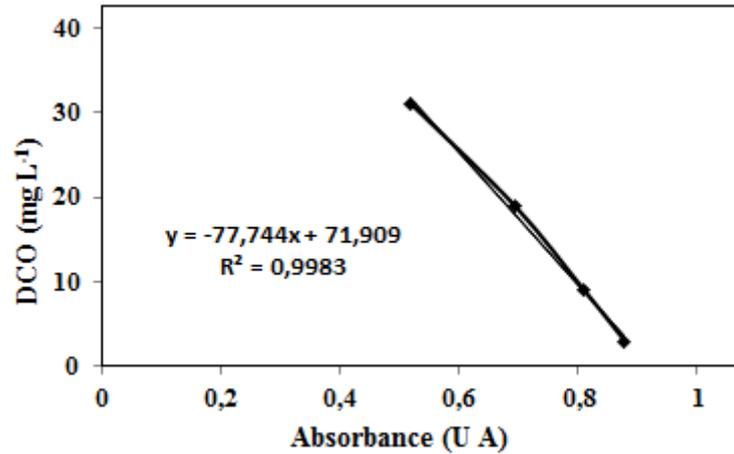


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage de la DCO (gamme $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)

III.4.3. L'efficacité instantanée du courant (EIC)

L'efficacité instantanée du courant (EIC) pour chaque solution traitée à un moment donné d'électrolyse, a été calculée à partir des valeurs de DCO, en utilisant la relation suivante :

$$EIC(\%) = \frac{(DCO_t - DCO_{t+\Delta t})FV}{8I\Delta t} \times 100 \quad (III.3)$$

Où

DCO_t et $DCO_{t+\Delta t}$ sont DCO (g dm^{-3}) aux instants t et $t + \Delta t$, respectivement

I : le courant appliqué (A)

F : constante de Faraday ($96\,487 \text{ C mol}^{-1}$)

V : le volume de la solution (dm^3), et 8 est la masse équivalente en oxygène (g équivalent^{-1}).

III.4.4. La consommation d'énergie (CE)

La consommation d'énergie (CE) en kWh (gDCO)⁻¹ pour l'oxydation électrochimique de la solution de BM peut être calculée selon l'équation V.2 (Brillas et Martínez-Huitle, 2015; Hesham et al., 2018) :

$$CE = \frac{IUt}{(\Delta DCO)V_s} \quad (III.4)$$

Où

I : le courant appliqué (A)

U : la tension de cellule (V)

t : le temps d'électrolyse (h)

V_s : le volume de solution (dm³), et ΔDCO est la décroissance en DCO (g dm⁻³).

III.4.5. Analyse chimique

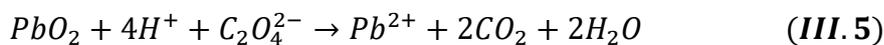
Détermination du pourcentage de dioxyde de plomb par titrage (Afnor, 1999) :

Réactifs

Les réactifs que nous avons utilisés dans les différentes analyses sont :

- L'oxalate de sodium (Na₂C₂O₄).
- L'acide perchlorique (HClO₄) 70 -72%.
- Le permanganate de potassium (KMnO₄) 0,1N.

Le PbO₂ est réduit par Na₂C₂O₄ en Pb²⁺ et l'excès de Na₂C₂O₄ sera titré en retour par le KMnO₄ selon les réactions suivantes:



Mode opératoire

On verse dans une fiole erlenmeyer de 350 mL une masse de 0,4 g de la poudre de l'électrode de PbO₂ à analyser et une masse de 0,268 g d'oxalate de sodium auxquelles on ajoute 20 mL d'eau distillée et 10 mL d'acide perchlorique et ensuite le tout est chauffé doucement jusqu'à dissolution complète de la masse noire. Après la dissolution complète on ajoute 40 mL d'eau distillée et on titre avec KMnO₄ jusqu'au virage de la couleur de la solution en rose, on note le volume V.

Le pourcentage de PbO₂ dans l'électrode est calculé selon la formule suivante :

$$\%PbO_2 = 119,6 - 2,99 \times V(KMnO_4) \quad (III.7)$$

Détermination du pourcentage de PbSO₄ par la méthode néphélométrique (Afnor, 1999) :

Principe

Les sulfates sont précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. Le précipité ainsi obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de Tween 20.

Réactifs

-Solution de chlorure de baryum stabilisée : Dissoudre 10 g de chlorure de baryum (BaCl₂.2H₂O) dans une fiole de 100 mL avec 20mL de la solution de Tween 20 puis compléter par l'eau bidistillée.

-Acide chlorhydrique 10%

- L'EDTA (Ethylène diamine tétra acétique acide) 5%.

-Acide acétique (CH₃COOH) 99, 9% et M = 60,05 g mol⁻¹ et d =1,05.

Etalonnage

L'étalonnage a été effectué à partir d'une solution de sulfate de sodium à 120 mg L⁻¹ de SO₄²⁻ (0,1775g L⁻¹). Des dilutions successives ont été effectuées pour établir la courbe d'étalonnage.

Mode opératoire

A la masse 0,5g de l'électrode, finement broyé, placée dans un bêcher de 150 mL on ajoute le mélange de solutions (40 mL d'EDTA et 2 mL d'acide acétique concentré). Le mélange obtenu est chauffé jusqu'à dissolution totale et après refroidissement on ajoute 5 mL de la solution d'acétate de baryum stabilisée et 1 mL d'acide chlorhydrique à 10%. La solution obtenue est transférée dans une fiole de 100 mL et ensuite complétée par de l'eau bidistillée jusqu'au trait de repère. Après une bonne agitation, la solution est laissée au repos pendant une heure. Après une nouvelle agitation les lectures des absorbances sont faites à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 650 nm.

III.4.6. Diffraction de Rayons X

La Diffractométrie de Rayons X (DRX) est l'une des techniques les plus répandues pour l'identification des minéraux cristallisés. L'analyse a été faite à l'aide d'un diffractomètre analytique de type PAN X'pert, équipé d'une anticathode de cuivre ($\text{CuK}_\alpha=1,5406 \text{ \AA}$). Le logiciel Fullprof Suite a été utilisé pour l'exploitation des diffractogrammes.

Calcul de la taille des cristallites

La taille des cristallites est déterminée généralement par la méthode de Scherrer en exploitant les raies des spectres de diffraction des rayons-X. Le calcul est basé sur l'équation suivante :

$$B = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} \quad (\text{III. 8})$$

$$D = \frac{0,94 \lambda}{B \cos\theta} \quad (\text{III. 9})$$

Avec :

B : largeur de la raie à mi- hauteur exprimée en radians

λ : longueur d'onde de l'anticathode (\AA)

k : constante (0,94).

D : taille des cristallites (\AA).

III.4.7. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie X à dispersion d'énergie

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour analyser la morphologie de surface de l'électrode à l'aide d'un appareil de modèle Hitachi S-4800. L'analyse élémentaire de l'échantillon a été réalisée par spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDXS) à l'aide d'un spectromètre Zeiss type EVO-HD avec un détecteur EDS : logiciel Oxford et Aztec. Les observations ont été effectuées en mode électrons secondaires pour une information topographique et en mode d'électrons rétrodiffusés pour souligner les contrastes chimiques. Les analyses chimiques sont semi-quantitatives. Les échantillons analysés étaient sous forme de poudre.

III.4.8. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est une mesure électrochimique basée sur une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué à l'échantillon. Pour obtenir un voltamogramme cyclique, le potentiel appliqué doit être varié suivant un cycle fermé. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ce type de voltamétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface et de composés chimiques à l'interface de l'électrode dans une solution.

Dans ce travail, les mesures de la voltamétrie cyclique ont été effectuées à 25 ± 1 °C avec une cellule classique à trois électrodes utilisant un poste de travail électrochimique (Biologic SP-200) contrôlé par ordinateur. L'électrode PbO_2 a été utilisée comme électrode de travail. Un fil de platine et une électrode de calomel saturée (ECS) ont été utilisés comme contre électrode et électrode de référence respectivement.

Résultats et discussions

Chapitre IV
Caractérisation

IV.1. Introduction

L'objectif principal de cette partie d'étude est d'étudier les propriétés électrochimiques de l'électrode positive PbO_2 de la batterie acide au plomb et les propriétés minéralogiques du semi-conducteur TiO_2 .

Pour cela, nous analyserons les propriétés de l'électrode de PbO_2 avant et après électrolyse par les différentes techniques d'analyse à savoir ; l'analyse chimique, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie X à dispersion d'énergie (EDS) et la voltamétrie cyclique (VC). Pour le semi-conducteur TiO_2 , on a utilisé la diffraction des rayons X pour déterminer les différentes formes allotropiques existantes dans l'échantillon étudié.

IV.2. L'électrode PbO_2

IV.2.1. Analyse chimique

Les concentrations de PbO_2 et de PbSO_4 dans l'électrode PbO_2 avant et après son utilisation en tant qu'anode dans l'électrolyse de la solution d'électrolyte support ($7,2 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2SO_4) sont indiquées dans le tableau IV.1. Les résultats obtenus (tableau IV.1) indiquent tout d'abord que l'électrode initiale de PbO_2 contient une faible quantité de PbSO_4 , ensuite qu'après son utilisation dans l'électrolyse de la solution d'électrolyte support ($7,2 \text{ g L}^{-1}$ Na_2SO_4) à 30 mA cm^{-2} sa concentration en PbO_2 augmente de 92,39% à 93,88% et celle de PbSO_4 diminue de 2,00% à 1,05%

Tableau IV.1. Résultats de l'analyse chimique de l'électrode PbO_2 avant et après électrolyse de la solution d'électrolyte support ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7,2 \text{ g L}^{-1}$, densité de courant = 30 mA cm^{-2} , pH libre et $T = 30^\circ \text{ C}$).

	PbO_2 (%)	PbSO_4 (%)
Avant électrolyse	92,39	2,00
Après électrolyse	93,88	1,05

IV.2.2. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie X à dispersion d'énergie

La microscopie électronique a été utilisée pour produire des images en haute résolution de la surface de notre échantillon de PbO_2 . La spectroscopie X à dispersion d'énergie a été appliquée à notre échantillon afin de réaliser une analyse multi-élémentaire semi-quantitative (en % massique ou en % atomique). Leur utilisation a permis de mieux appréhender la composition de notre électrode de PbO_2 .

La figure IV.1 montre la morphologie de la poudre de l'électrode PbO_2 avant (figure IV.1a) et après (figure IV.1b) son utilisation comme anode dans l'électrolyse de la solution d'électrolyte support ($7,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$).

L'image (figure IV.1a) montre que l'électrode de PbO_2 est formée de petits grains de PbO_2 assemblés entre eux, formant des agglomérats qui à leur tour forment des agrégats.

La poudre de l'électrode originale (figure IV.1a) était homogène et relativement uniforme. En revanche, après l'électrolyse de la solution d'électrolyte support ($7,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$) pendant 90 min à 30 mA cm^{-2} , la présence des cristaux sous forme de pyramide attribuée au $\beta\text{-PbO}_2$ est plus claire (figure IV.1b).

EDS est utilisé pour identifier les éléments chimiques présents dans la poudre d'électrode PbO_2 et leur contenu relatif. Les spectres donnés dans les figures IV.1c et d indiquent la présence de C, O et Pb dans la poudre d'électrode. Nous retrouvons les mêmes éléments chimiques observés dans les échantillons avant (figure IV.1c) et après (figure IV.1d) l'électrolyse. Cependant, les pourcentages atomiques ont varié (figures IV.1c, d). En effet, la stœchiométrie entre le plomb et l'oxygène passe de 1: 1,85 (avant l'électrolyse) à 1: 1,89 (après l'électrolyse).

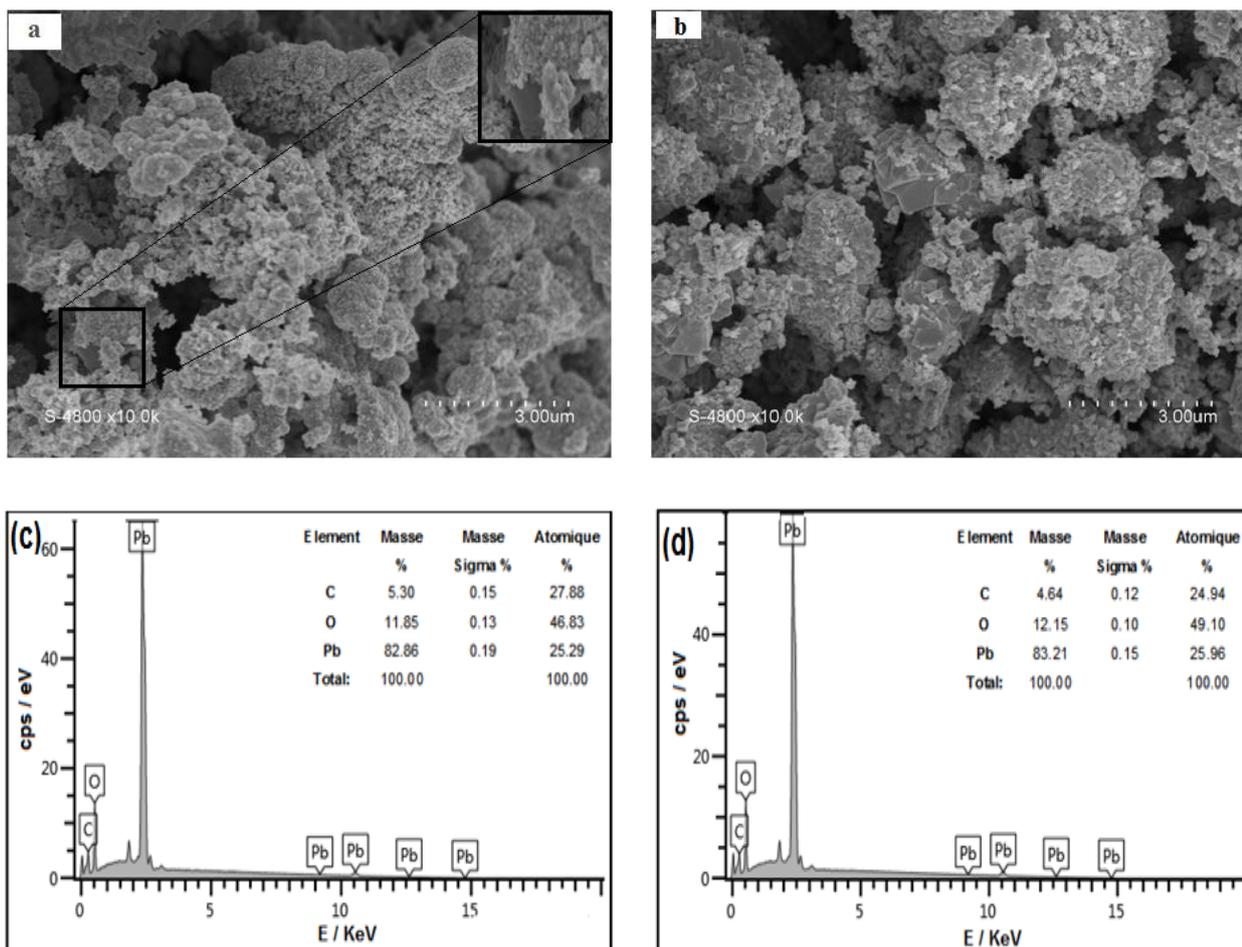


Figure IV.1 : Images MEB de l'électrode PbO_2 et spectres EDS: (a) image avant électrolyse de la solution d'électrolyte support et (c) son analyse EDS, (b) image après électrolyse de la solution d'électrolyte support et (d) son analyse EDS ($7.2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, densité de courant = 30 mA cm^{-2} , pH libre et $T = 30^\circ \text{ C}$).

IV.2.3. Diffraction des rayons X

Les principales phases cristallisées qui composent la poudre de PbO_2 sont identifiées par DRX (Figure IV.2). La figure IV.2 représente les diagrammes DRX de l'électrode PbO_2 avant et après l'électrolyse dans une solution électrolytique de support ($7,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$). Tous les pics enregistrés sont plus étroits et plus intenses, signe d'une bonne qualité structurale. L'examen des spectres de PbO_2 nous permet que les raies principales dans le modèle à $2\theta = 25,5^\circ, 32,0^\circ, 36,2^\circ, 49,2^\circ, 52,2^\circ, 59,0^\circ, 62,5^\circ$ et $67,0^\circ$ ont été assignés aux (110), (011), (020), (121), (220), (130), (310) et (022) plans, respectivement. Ce sont les pics essentiels de diffraction du $\beta\text{-PbO}_2$ tétragonal. Cependant, la présence de la phase $\alpha\text{-PbO}_2$ orthorhombique est confirmée par certains pics observés à $2\theta = 23,3^\circ, 28,6^\circ, 29,9^\circ, 34,3^\circ, 40,6^\circ$ et $65,1^\circ$, qui ont été attribués au (110), (111), (020), (021), (112) et (041) plans, respectivement.

Les valeurs de 2θ obtenues pour $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$ sont en bon accord avec les données standard JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard).

La comparaison des deux spectres DRX des figures IV.2a et b montrent que l'intensité du pic de $\alpha\text{-PbO}_2(111)$ diminue après l'électrolyse (figure IV.2b). La taille moyenne de grain des cristaux de PbO_2 des électrodes a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus fort en utilisant l'équation de Scherrer (Scherrer et al., 1918) et est égale à 19 nm.

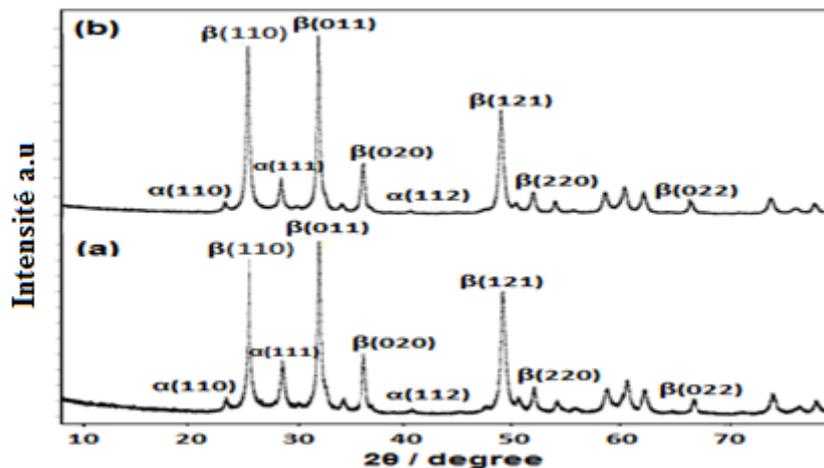


Figure IV.2: Spectres DRX de l'électrode PbO_2 : (a) avant et (b) après électrolyse de la solution d'électrolyte support ($7,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, densité de courant = 30 mA cm^{-2} , pH libre et $T = 30^\circ\text{C}$).

IV.2.4. Voltampérométrie cyclique de l'électrode PbO₂

Il est connu que l'utilisation d'un matériau d'anode à potentiel de dégagement d'oxygène élevé (PDO) est particulièrement souhaitable, car il peut diminuer la perte de puissance provoquée par la réaction d'évolution de l'oxygène. Les tests électrochimiques ont été réalisés dans un montage à trois électrodes constitué d'une électrode de travail PbO₂, d'une contre électrode en platine et d'une électrode de référence en calomel saturé. Les électrodes sont immergées dans une solution d'acide sulfurique de concentration 0,5 M. L'électrode de travail PbO₂ est testée en voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 20 mVs⁻¹ dans la région de potentiel entre 0,2 et 2,5 V. Les voltampérogrammes obtenus sont présentés dans la figure IV.3.

D'après la figure IV.3a on peut observer que l'PDO de l'électrode PbO₂ est de 1,51 V (par rapport à ECS) à 5 mA cm⁻². **Mo et al., (2015)** ont obtenu que les valeurs de PDO de l'électrode PbO₂ sur différents substrats dans une solution de Na₂SO₄ 0,03 M sont approximativement proches l'une de l'autre autour de 1,55 V (par rapport à ECS).

La figure IV.3b montre des voltamogrammes cycliques de 7,2 gL⁻¹ d'électrolyte support en l'absence et en présence de 20 mg L⁻¹ BM à 25 ° C à une vitesse de balayage de 20 mV s⁻¹. On peut voir que la présence de colorant BM n'apporte aucune différence au profil voltampérométrique de l'électrolyte support Na₂SO₄ seul (figure IV.3b). En effet, la courbe de polarisation obtenue dans la plage de potentiel de 0,2 à 2,5 V en présence de BM ne présente pas de nouveaux pics par rapport à celui observé avec l'électrolyte support seul. Cela pourrait être dû au fait que l'oxydation de BM sur la surface de l'électrode PbO₂ se produit à un potentiel très proche de celui de l'oxydation de l'électrolyte support Na₂SO₄. On peut également voir sur la figure IV.3b qu'en présence de colorant BM, la densité de courant au potentiel 2,4 V est inférieure à celle de l'électrolyte support seul. Ce résultat signifie que la présence du BM inhibe légèrement la vitesse cinétique de la réaction d'évolution de l'oxygène.

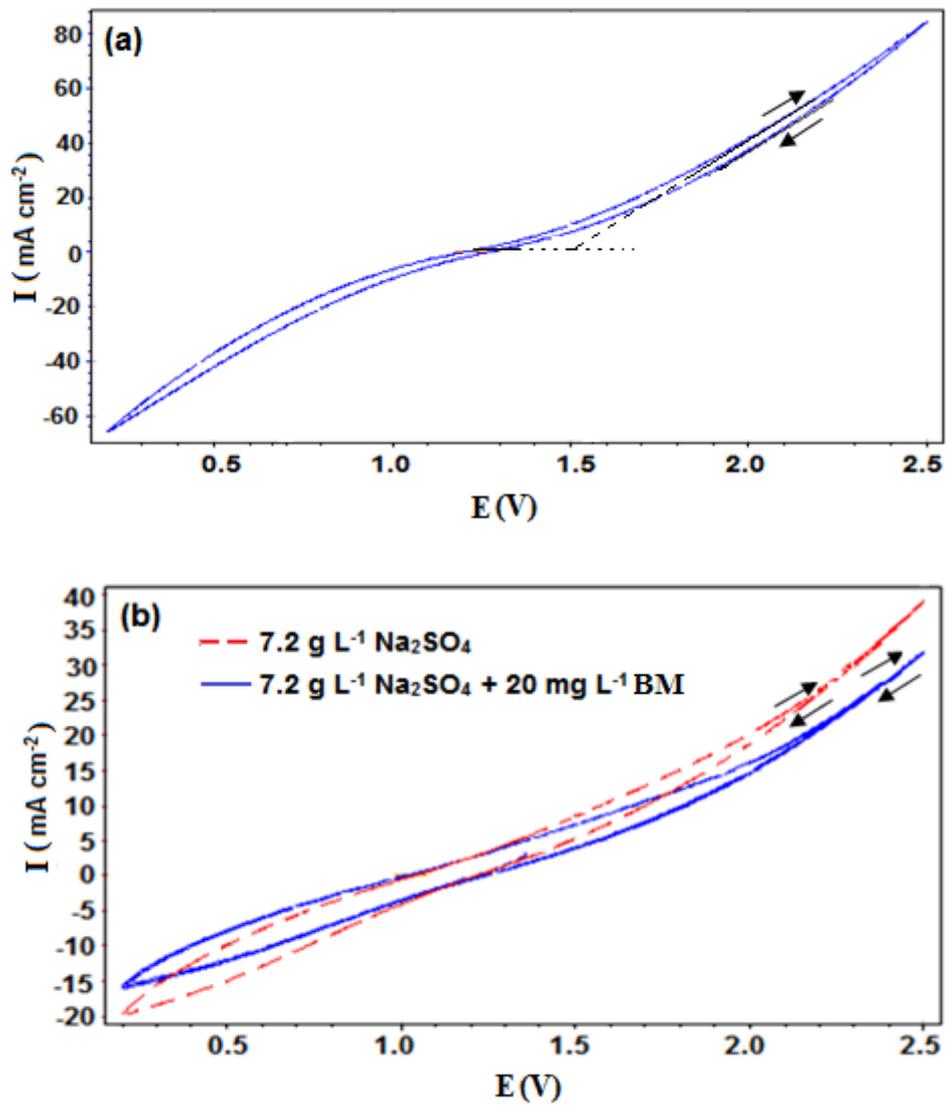


Figure IV.3: Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PbO_2 dans (a) solution de H_2SO_4 à 0,5 M, (b) $7,2 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 et $7,2 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ mg L}^{-1}$ BM à une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1} et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.2.5. Stabilité de l'électrode

IV.2.5.1. Stabilité de l'efficacité de l'électrode

Pour déterminer la stabilité de l'efficacité de l'électrode, nous avons testé 12 fois l'électrode PbO₂ dans des expériences électrolytiques de solution BM (100 mg L⁻¹ BM + 7,2 g L⁻¹ Na₂SO₄). Les résultats présentés dans le tableau IV.2 montrent que lors des premiers essais d'électrolyse, le pourcentage de décoloration augmente pour se stabiliser à partir de la quatrième électrolyse. Cette amélioration de taux de décoloration est probablement due à des changements dans les propriétés de l'électrode PbO₂. En effet, la comparaison des pics (figure IV.2) avant et après électrolyse montre que l'intensité de pic attribuée à β-PbO₂ (110) a augmenté et celle du pic attribué à α-PbO₂ (111) a diminué. Le calcul du rapport des surfaces de pics (S β-PbO₂/S α-PbO₂) a permis de confirmer cette constatation.

En effet, les valeurs de rapport calculées avant (3,52) et après (6,35) l'électrolyse montrent une augmentation de la valeur du rapport après l'électrolyse. Étant donné que l'électrode β-PbO₂ est plus efficace que l'électrode α-PbO₂ dans l'oxydation des molécules organiques, on peut dire que dans notre cas, la conversion de α-PbO₂ en β-PbO₂ est probablement l'une des raisons qui ont conduit à l'augmentation de l'efficacité de l'électrode. En outre, la comparaison des images MEB (figures IV.1a et 1b) supporte également l'hypothèse de la conversion de l'α-PbO₂ en β-PbO₂. En effet, l'image (b) correspondant à l'électrode après électrolyse montre une présence plus forte de grains de forme pyramidale (attribuée à β-PbO₂) que celle observée sur l'image (a).

D'autre part, la variation de la concentration des composants de l'électrode peut influencer les propriétés de l'électrode. Le tableau IV.1 montre qu'après électrolyse de la solution, les pourcentages de PbSO₄ et de PbO₂ dans l'électrode varient. L'augmentation du pourcentage de PbO₂ dans l'électrode (92,39% à 93,88%, tableau IV.1) résultant de la conversion de PbSO₄ en PbO₂ est probablement la deuxième cause d'augmentation de l'efficacité de l'électrode.

Tableau IV.2: Stabilité de l'électrode PbO₂ dans les expériences électrolytiques de la solution de BM ([BM] = 100 mg L⁻¹, [Na₂SO₄] = 7,2 g L⁻¹, densité de courant = 30 mA cm⁻², pH naturel, d = 1 cm et T = 30 ° C).

Nombre d'expérience	1	2	3	4 -12
Taux de décoloration (%)	81,24	89,35	94,60	95,39 – 95,55

IV.2.5.2. Test d'électrolyse accélérée.

La durée de vie est un facteur important qui limite l'application pratique d'une électrode (Qicheng et al., 2015). Ainsi, un test d'électrolyse accélérée a été réalisé en utilisant une électrode PbO_2 , cette dernière a été soumise à une densité de courant de 1 A cm^{-2} dans une solution de H_2SO_4 1M. La variation de la tension de la cellule (U) avec le temps d'électrolyse est représentée sur la figure IV.4 qui montre que pendant la période initiale, la tension de la cellule diminue de 3,8 à 3,5 V puis se stabilise pendant une longue période. Après 600 h, la tension de la cellule commence à augmenter rapidement et pendant une courte période (3 h) l'électrode est désactivée. Nous considérons que, pour une durée de vie égale à 600 h, l'électrode PbO_2 est relativement stable. Il est important de noter que la période d'essai comprend trois étapes : l'activation, la stabilisation et la désactivation. L'activation est responsable de l'amélioration de l'efficacité de la dégradation de colorant BM observée au cours des quatre premières électrolyses de la solution de BM (100 mg L^{-1} BM + $7,2 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2SO_4).

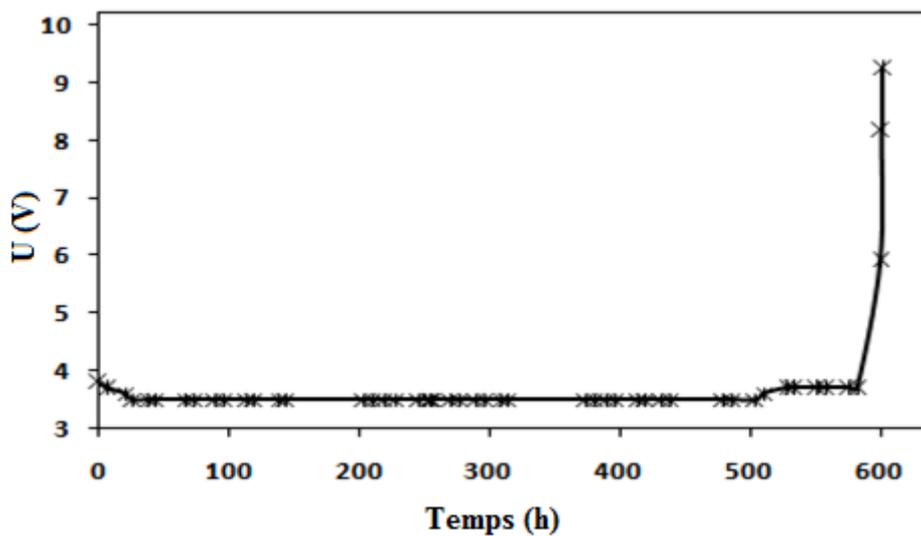


Figure IV.4 : Changement de la tension de la cellule avec le temps pendant le test d'électrolyse accélérée de l'électrode PbO_2 dans une solution de H_2SO_4 1 M à 1 A cm^{-2} et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.2.5.3.Effet du nombre de cycles

La stabilité de l'électrode a également été étudiée par la soumission de l'électrode à un balayage consécutifs d'un grand nombre de cycles dans une solution de Na_2SO_4 à $7,2 \text{ g L}^{-1}$ dans la plage de potentiel $0,2\text{-}2,4 \text{ V}$ à une vitesse de balayage de 40 mV s^{-1} . A partir de la figure IV.5, nous pouvons constater que la densité de courant enregistrée à $2,4 \text{ V}$ pour le premier cycle est d'environ $34,7 \text{ mA cm}^{-2}$. Après 100 cycles de balayage cyclique consécutif, la densité de courant diminue jusqu'à $34,2 \text{ mA cm}^{-2}$ et aussi après 230 cycles, la densité de courant diminue encore jusqu'à $33,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Alors, la perte d'intensité du courant après 230 cycles est seulement de $4,3\%$. On peut conclure que les résultats de balayage consécutifs montrent que cette électrode est relativement stable.

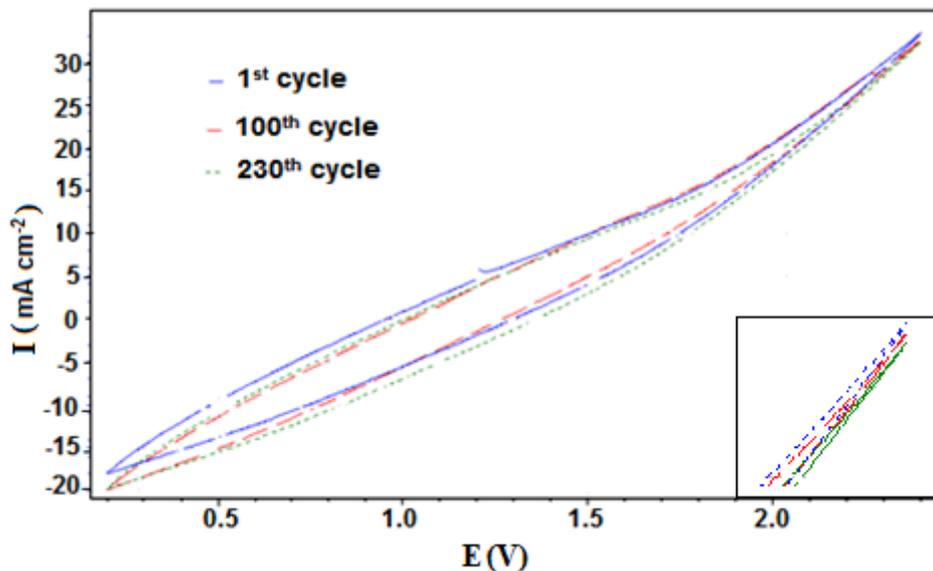


Figure IV.5 : Voltamogrammes cycliques de l'électrode PbO_2 pendant 230 cycles consécutifs dans la solution de $7,2 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 à une vitesse de balayage de 40 mV s^{-1} et $T = 20^\circ \text{ C}$.

IV.3. Semi-conducteur TiO₂

Dans le cas de TiO₂ la diffraction par rayons X est très utile car elle permet de déterminer la structure cristalline (anatase, rutile ou brookite). Le comportement cristallographique du semi-conducteur TiO₂ est caractérisé par des mesures de diffraction de rayon X comme le montre la figure IV.6. L'examen du spectre DRX de TiO₂ révèle les raies suivantes à $2\theta = 25,3 ; 37,7 ; 48,0 ; 55,1 ; 62,7 ; 70,4$ et $75,0$ qu'on a attribué aux plans (101), (004), (200), (105), (211), (118), (220) et (041) respectivement (JCPDS 00-004-0477). Ces pics indiquent seulement la présence de la phase cristalline anatase de TiO₂.

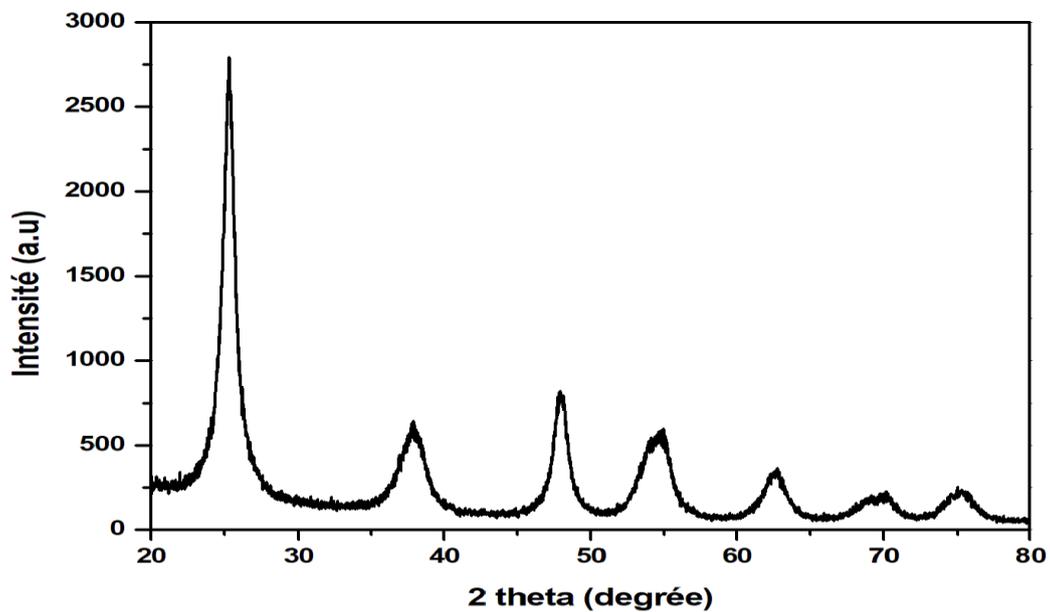


Figure IV.6 : Spectre DRX du semi-conducteur TiO₂-PC500

IV.4. Conclusion

Les principaux résultats de caractérisation de l'électrode PbO_2 et du semi-conducteur TiO_2 se résument par les points suivants :

- La caractérisation par MEB et DRX de l'électrode avant et après le test d'électrolyse a montré que l'électrode PbO_2 est essentiellement constituée de $\beta\text{-PbO}_2$ tétragonale et qu'après le test d'électrolyse, la phase $\beta\text{-PbO}_2$ la renforce encore.
- Le potentiel de dégagement d'oxygène de l'électrode PbO_2 est de 1,51 V (par rapport à ECS) à 5 mA cm^{-2}
- L'essai de durée de vie accélérée a indiqué que la durée de vie de l'électrode PbO_2 atteint 603 h quand l'intensité de courant est égale à 1 A.
- L'évaluation massique de la composition de semi-conducteur indique la présence de seulement de la phase cristalline de TiO_2 anatase.

Chapitre V
Electro-oxydation du
colorant BM

V.1.Introduction

Au cours des dernières années, des traitements électrochimiques efficaces pour la destruction des matières organiques réfractaires dans les eaux sont en cours de développement.

La technique la plus courante est l'oxydation anodique, où les solutions sont décontaminées lors de l'électrolyse par réaction directe des polluants avec $\cdot\text{OH}$ formé à la surface de l'anode par oxydation de l'eau. Généralement, le processus d'électro-oxydation dépend du matériau de l'anode. Dans ce travail, nous proposons d'étudier la faisabilité de la dégradation électrochimique d'un colorant BM sur l'électrode positive PbO_2 de la batterie acide- plomb. L'influence de certains paramètres opératoires tels que la densité de courant, la concentration, le pH initial, la température, la distance entre les électrodes et la vitesse d'agitation sur la décoloration et la minéralisation de la solution de BM a été étudiée.

V.2.Effet des paramètres expérimentaux sur la décoloration et la minéralisation de la solution de BM

Le procédé d'électro-oxydation, qui est simple dans son principe, fait, malgré tout, intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation.

V.2.1.Effet de la concentration du colorant BM

En raison du fait que les eaux usées industrielles impliquent généralement différentes concentrations de BM, il est très important, d'un point de vue pratique, d'étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur la performance du processus d'oxydation électrochimique dans l'élimination de polluants. C'est pourquoi nous avons étudié l'effet de la concentration dans une gamme relativement large (20-400 mg L^{-1}). Sur la figure V.1a, on peut observer que pour les différentes concentrations examinées, le pourcentage de décoloration augmente avec le temps. Pendant les 120 premières minutes, le taux de décoloration augmente rapidement et atteint respectivement 95,93%, 90,02%, 69,7%, 55,91% et 48,59% pour les concentrations initiales de 20, 50, 100, 200 et 400 mg L^{-1} . Après 240 min d'électrolyse, les pourcentages de décoloration obtenus pour les mêmes concentrations étudiées sont 99,79%, 99,69%, 98,19%, 89,11% et 78,99%, respectivement. Nous notons que le taux de décoloration diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en BM. La figure V.1b montre que la minéralisation de la solution de BM est plus difficile que sa décoloration. En effet, après 240 min d'électrolyse, les solutions de 20, 50, 100, 200 et 400 mg L^{-1} atteignent des taux de minéralisation de 99,45%, 97,21%, 90,20%, 78,05% et 62,67% respectivement. Les résultats peuvent être expliqués en supposant que la dégradation des molécules de BM survienne à la surface de l'électrode par

l'intermédiaire des radicaux hydroxyle. La quantité de ces derniers est déterminée par la surface de l'électrode utilisée. Plus la concentration du BM est grande plus le nombre de molécules de BM non dégradées est grand. **Qizhou et al., (2014)** interprète la diminution du taux de dégradation avec la concentration des substances organiques par le fait suivant : plus la concentration des substances organique est grande plus la quantité des sous-produits à la surface de l'électrode est grande. Plus la présence de ces sous-produits est forte plus le contact entre les substances organique et les sites actifs est empêché.

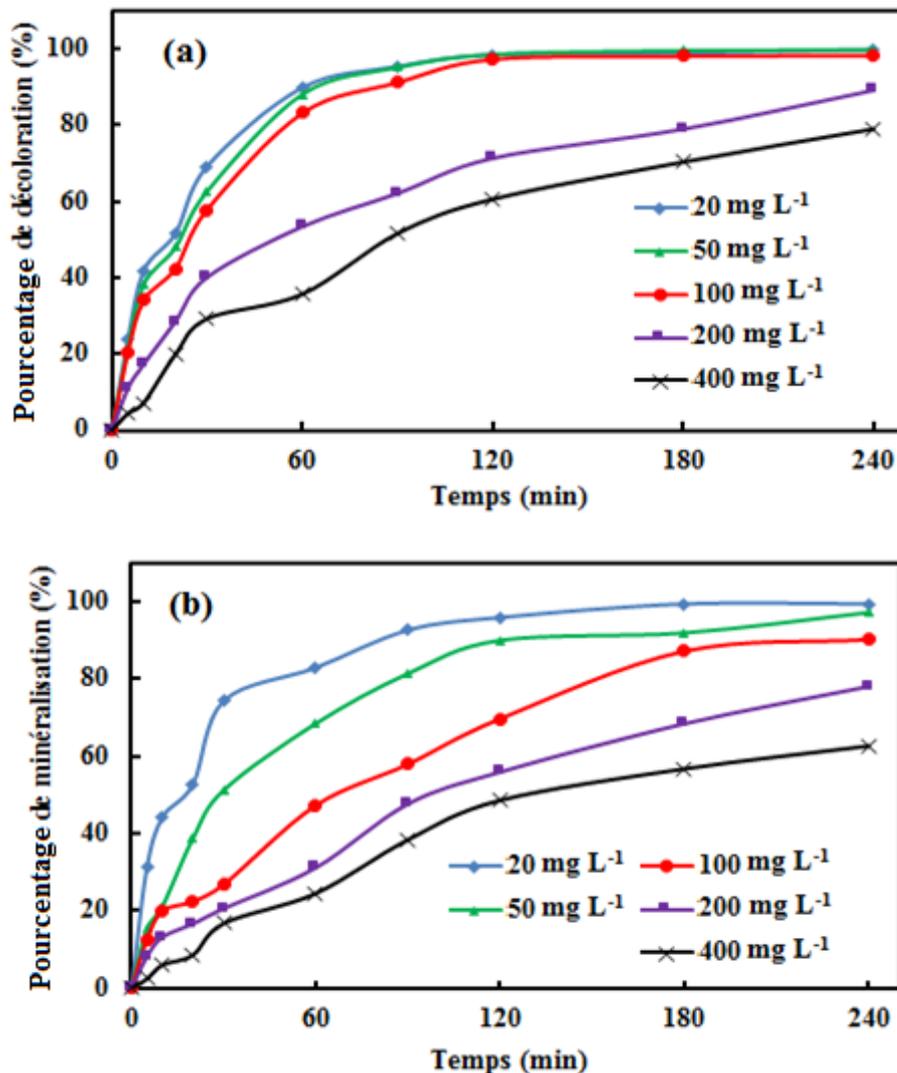
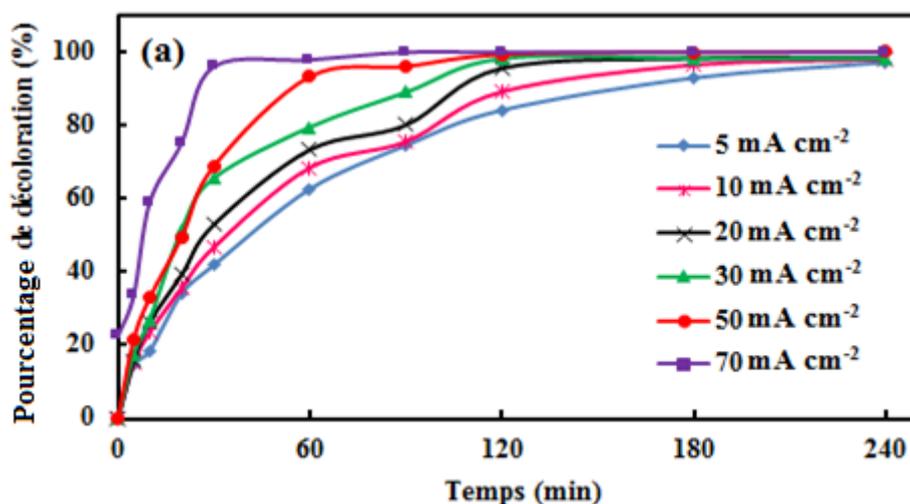


Figure V.1. Effet de la concentration initiale du BM sur les pourcentages (a) de décoloration et (b) de minéralisation avec le temps (densité de courant = 50 mA cm⁻², pH libre, [Na₂SO₄] = 2 g L⁻¹, d = 3,5 cm, vitesse d'agitation = 400 tr min⁻¹ et T = 30 °C).

V.2.2.Effet de la densité de courant

Pour étudier l'influence de la densité de courant sur les efficacités de dégradation et de minéralisation de la solution de BM, nous avons effectué des électrolyses de la solution BM sur l'électrode PbO₂ à différentes densités de courant (5, 10, 20, 30, 50 et 70 mA cm⁻²). On peut constater que les pourcentages de décoloration (figure V.2a) et de minéralisation (figure V.2b) augmentent avec l'augmentation de la densité de courant appliquée. On remarque que la décoloration est quasi-totale après 240 min et ceci pour toutes les densités de courant étudiées. La différence entre les efficacités de décoloration obtenues à différentes densités de courant est plus nette dans les phases initiales de traitement. En effet, après 60 min d'électrolyse, le pourcentage de décoloration atteint 62,62%, 68,46%, 73,3%, 79,51%, 93,29% et 96,02% à 5, 10, 20, 30, 50 et 70 mA cm⁻², respectivement. Ceci est probablement dû à l'augmentation du taux de formation des radicaux [•]OH avec la densité de courant. Le taux de décoloration (96,02%) obtenu avec une densité de 70 mA cm⁻² et une durée d'électrolyse de 30 min peut être approché en appliquant 50 mA cm⁻² pendant 60 min d'électrolyse. En effet, la comparaison des deux figures V.2a et b nous permet de dire que pendant le processus d'électrolyse, la décoloration et la minéralisation se produisent simultanément. Cette observation peut être expliquée par l'attaque non sélective de la plupart des molécules organiques par les radicaux [•]OH (Andreozzi et al., 1999). Nous notons également que le processus de décoloration est plus rapide que celui de la minéralisation (figures V.2a et b). Ce résultat s'explique par le fait que l'oxydation des acides carboxyliques (obtenus dans la dernière étape précédant la minéralisation) est plus lente que l'oxydation de la molécule mère et de ses dérivés.



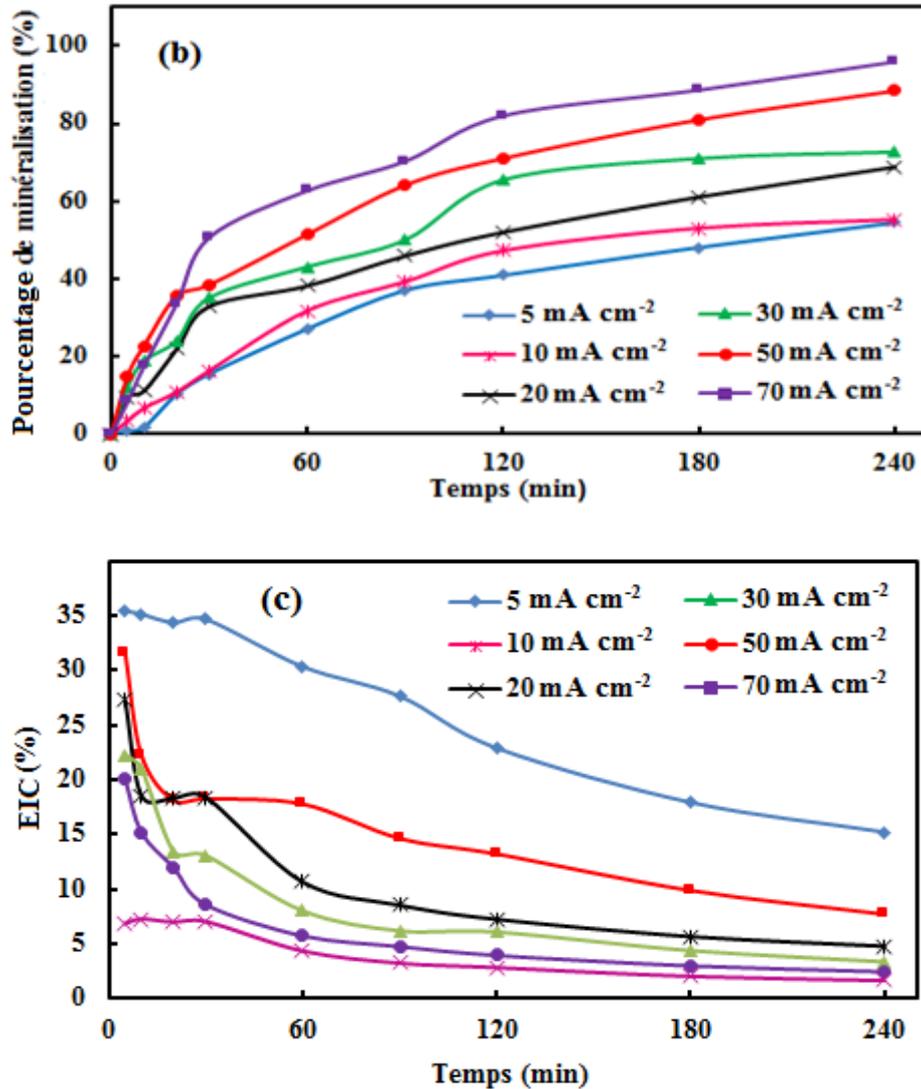


Figure V.2. Effet de la densité de courant sur le pourcentage (a) de décoloration, (b) de minéralisation et sur (c) l'efficacité instantanée du courant avec le temps ($[BM] = 100 \text{ mgL}^{-1}$; pH libre ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ g L}^{-1}$; $d = 3,5 \text{ cm}$; vitesse d'agitation = 400 tr min^{-1} et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les résultats de calcul de l'EIC à différentes densités ont été exprimés sous forme de dépendance $\text{EIC} = \text{fct}(\text{temps})$. Contrairement au pourcentage de décoloration et de minéralisation, l'EIC diminue avec l'augmentation de la densité de courant (figure V.2c), ce qui indique qu'une augmentation de la densité de courant entraîne une diminution du rendement en courant. Nous avons choisi 50 mA cm^{-2} comme densité de courant optimale, car la différence entre les résultats obtenus à 50 et 70 mA cm^{-2} est faible, et aussi parce que à une densité de 50 mA cm^{-2} , la décoloration et la minéralisation sont plus rapides que ceux obtenus avec des densités de courant inférieures à 50 mA cm^{-2} .

Sur la base des valeurs de DCO obtenues à différentes densités de courant (5, 10, 20, 30, 50 et 70 mA cm⁻²), la consommation d'énergie (CE) a été estimée. Le tableau V.1 présente la valeur de consommation d'énergie requise par volume de la solution traitée à différentes densités de courant. Comme on peut le constater, lors de l'électrolyse de la solution du colorant, la consommation d'énergie semble être proportionnelle à la densité de courant appliquée. Par exemple, elle passe de 16,98 à 26,40 kWh par dm³ de solution traitée lorsque la densité de courant passe de 30 à 50 mA cm⁻². Mais, elle passe de 26,40 à 76,42 kWh m³ lorsque la densité de courant passe de 50 à 70 mA cm⁻². On remarque que lorsqu'on augmente la densité de courant de 50 à 70 mA cm⁻² la consommation d'énergie augmente presque de trois fois. Cependant, l'augmentation de la densité de courant de 30 à 50 mA cm⁻² n'entraîne pas une consommation d'énergie très importante. Il semble que 50 mA cm⁻² est une valeur optimale.

Tableau V.1: Consommation d'énergie à différentes densités de courant

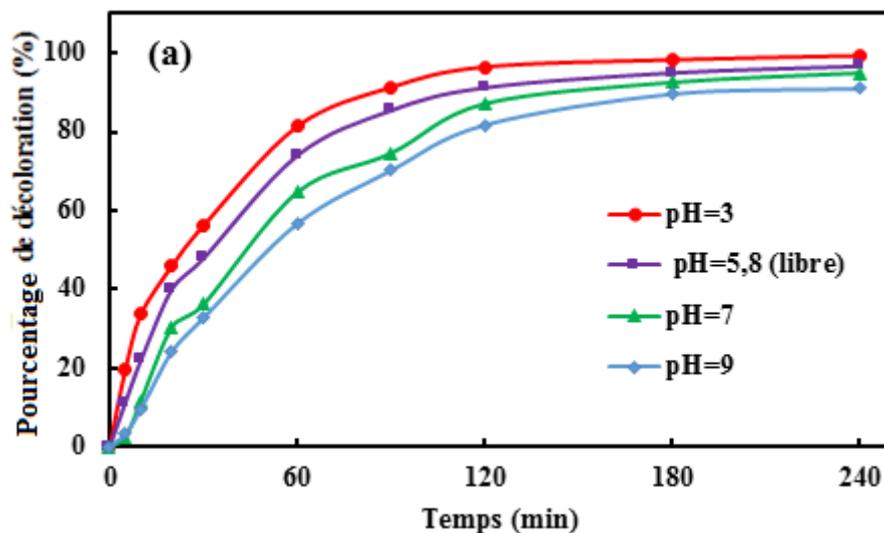
Densité de courant (mA cm ⁻²)	5	10	20	30	50	70
CE (kwh (gDCO) ⁻¹)	1,87	5,32	11,85	16,98	26,40	75,42

V.2.3. Effet du pH initial

Une fois que la concentration du colorant BM et la densité de courant ont été optimisées, il convient d'établir la valeur du pH pour lequel l'oxydation de colorant BM serait cinétiquement favorisée. Pour cela, des solutions aqueuses d'une concentration de 100 mg L⁻¹ en BM avec des valeurs du pH variant de 3 à 9 ont été étudiées.

Les valeurs de pH des solutions ont été ajustées en ajoutant des gouttes de H₂SO₄ et de NaOH. Des études antérieures ont montré que l'oxydation anodique des composés organiques est favorable en milieu acide (Giraldo et al., 2015 ; Bassuoni et al., 2017) . Cependant, d'autres

ont montré le contraire ; c'est-à-dire que l'oxydation anodique est favorisée en milieu alcalin (Kirk et al., 1985). Dans d'autres études, il a été constaté que l'effet du pH sur l'oxydation des composés organiques est négligeable (Xu et al., 2013). Les auteurs attribuent ces résultats contradictoires à la différence de nature des électrolytes, des composés organiques et des électrodes (Chen et al., 2006). L'effet du pH initial allant de 3 à 9 sur le pourcentage de décoloration et de minéralisation est illustré sur la figure V.3. Comme le montre la figure V.3a, après 240 min d'électrolyse, le pourcentage de décoloration dans le milieu acide (99,35% à pH3) est supérieur à ceux obtenus en milieu neutre (94,96% à pH 7) et en milieu alcalin (90,96% à pH 9). Nous observons également que l'effet du pH sur le pourcentage de minéralisation est similaire à celui de la décoloration du colorant BM mais légèrement moins prononcé (figure V.3b). Les résultats ont également montré que les pourcentages de décoloration et de minéralisation les plus élevés (99,35% et de 98,68% respectivement) ont été atteints à pH 3. Nos résultats indiquent que les taux de décoloration et de minéralisation sont légèrement plus efficaces en milieu acide. Nous expliquons la diminution du taux de décoloration avec l'augmentation du pH par le fait que l'augmentation du pH favorise la réaction de polymérisation des intermédiaires sur la surface de l'électrode qui conduit à la passivité partielle de l'électrode (Samet et al., 2006). De plus, le potentiel d'oxydation du radical hydroxyle est plus élevé dans les conditions acides (+2,85 V) que dans les conditions alcalines (+2,02 V) (Zhao et al., 2014).



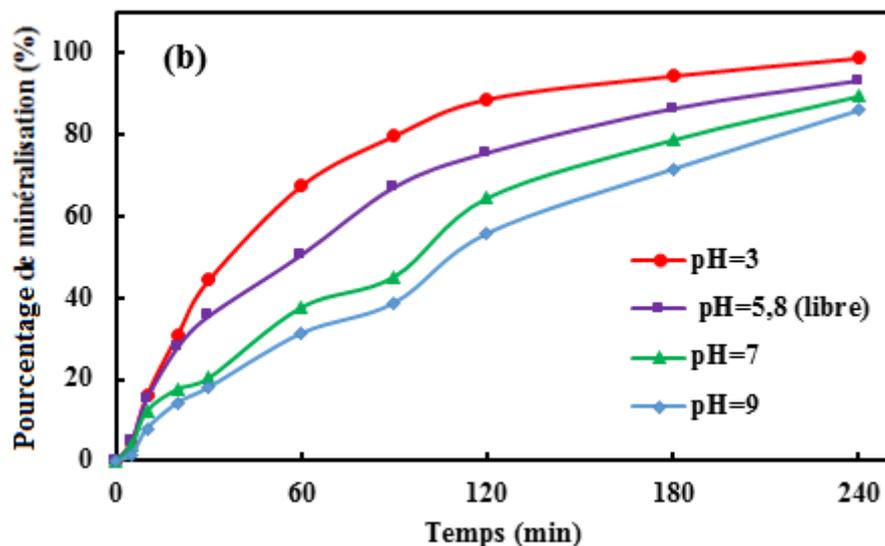


Figure V.3. Effet du pH sur le pourcentage (a) de décoloration et (b) de minéralisation avec le temps ($[BM] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; densité de courant = 50 mA cm^{-2} ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ g L}^{-1}$; $d = 3,5 \text{ cm}$; vitesse d'agitation = 400 tr min^{-1} et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

V.2.4.Effet de la concentration d'électrolyte support

Dans les POAE, le sulfate de sodium est couramment utilisé comme électrolyte support (Nidheesh et Gandhimathi, 2012; Eloy et al., 2017). Pour étudier l'effet de la concentration de l'électrolyte support sur le pourcentage de décoloration et de minéralisation, des expériences d'électrolyse à différentes concentrations comprises entre 2 et $12,8 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ont été préparées. Les résultats obtenus (figure V.4) montrent que l'effet de la concentration sur la décoloration et la minéralisation n'est pas important. Cependant, on a constaté que l'augmentation de la concentration de l'électrolyte support de 2 à $7,2 \text{ g L}^{-1}$ entraîne une légère augmentation du taux de décoloration et de minéralisation. Par contre, l'augmentation de la concentration de l'électrolyte support de $7,2$ à $12,8 \text{ g L}^{-1}$ entraîne une

régression légère des pourcentages de décoloration (de 99,35% à 98,81%) et de minéralisation (de 99,75% à 99,46%).

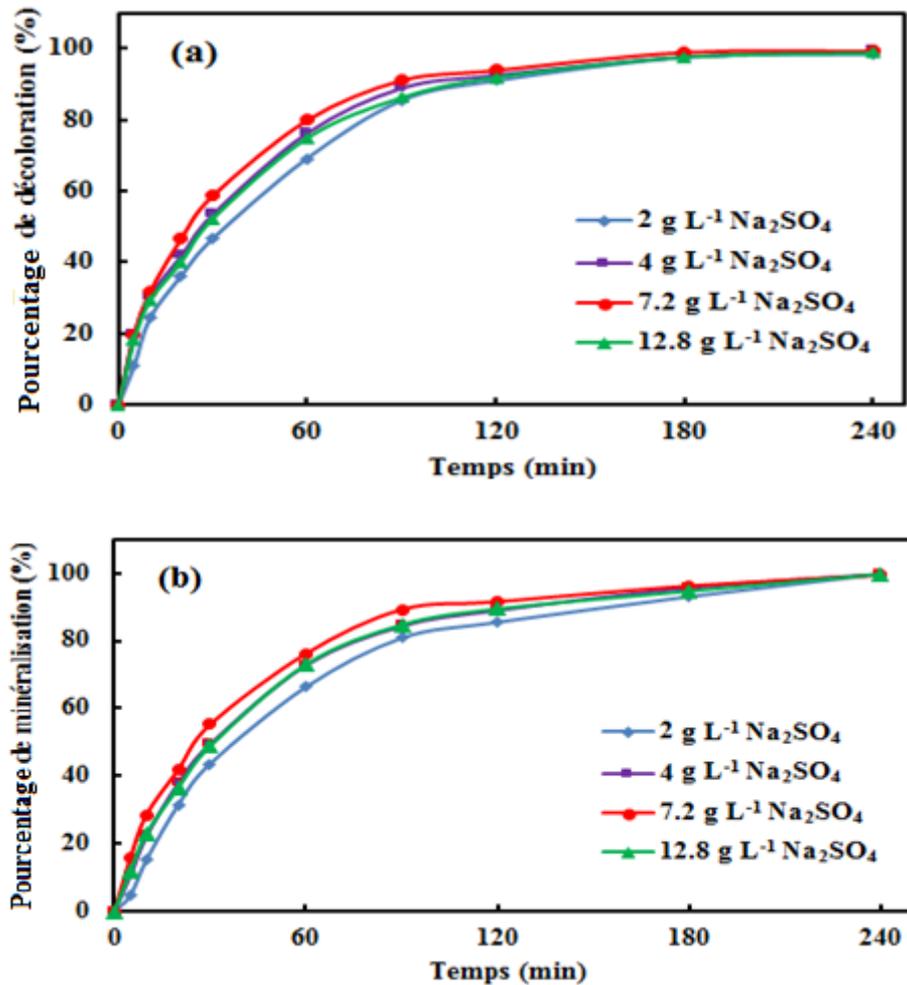
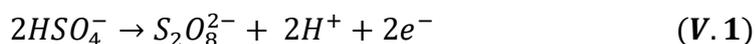


Figure V.4. Effet de la concentration d'électrolyte support (Na_2SO_4) sur le pourcentage (a) de décoloration et (b) de minéralisation avec le temps ($[\text{BM}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, densité de courant = 50 mA cm^{-2} , $\text{pH} = 3$, $d = 3,5 \text{ cm}$, vitesse d'agitation = 400 tr min^{-1} et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$)

Une explication logique a été donnée pour des résultats similaires par **Nidheesh et Gandhimathi, (2012)** et **Yao et al., (2013)**. En effet, l'augmentation de la concentration de Na_2SO_4 dans la gamme 2-7,2 g L^{-1} favorise la formation d'ions peroxodisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) par oxydation de HSO_4^- (Equation V.1). Les ions peroxodisulfate formés oxydent les molécules BM et améliorent donc l'élimination du BM. Cependant, augmenter encore la concentration de l'électrolyte de support jusqu'à 12,8 g L^{-1} renforce la consommation du radical hydroxyle suite à son piégeage par les ions SO_4^{2-} (équation V.2), et conduisant ainsi à la régression des pourcentages de décoloration et de minéralisation.

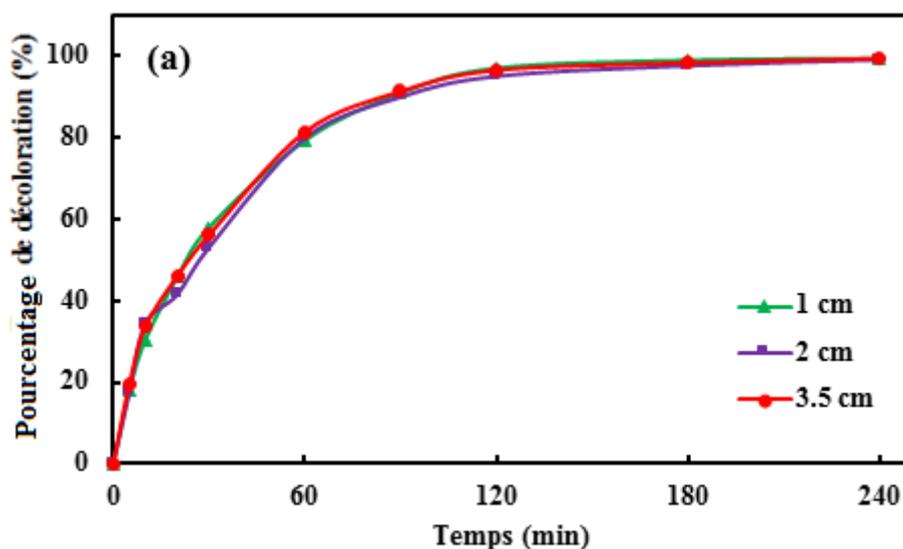




V.2.5.Effet de la distance entre les électrodes

La distance entre les électrodes est un autre paramètre qui pourrait influencer la dégradation électrochimique des composés organiques. Afin d'étudier l'effet de ce paramètre sur la décoloration et la minéralisation, trois distances différentes ont été testées (1, 2 et 3,5 cm).

Les résultats obtenus (figure V.5) montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les efficacités d'élimination obtenues avec les différentes distances étudiées. Cependant, la variation de la distance entre les électrodes a un effet sur la tension à appliquer. En effet, pour imposer la même valeur de la densité de courant et la maintenir constante pendant les expériences d'électrolyse pour les trois distances étudiées, il a fallu varier la tension appliquée (tableau V.2). L'augmentation de la tension est due à l'augmentation de la chute ohmique de l'électrolyte avec la distance entre les électrodes. Un résultat similaire a été rapporté par **Fockedey et Van Lierde, (2002)**.



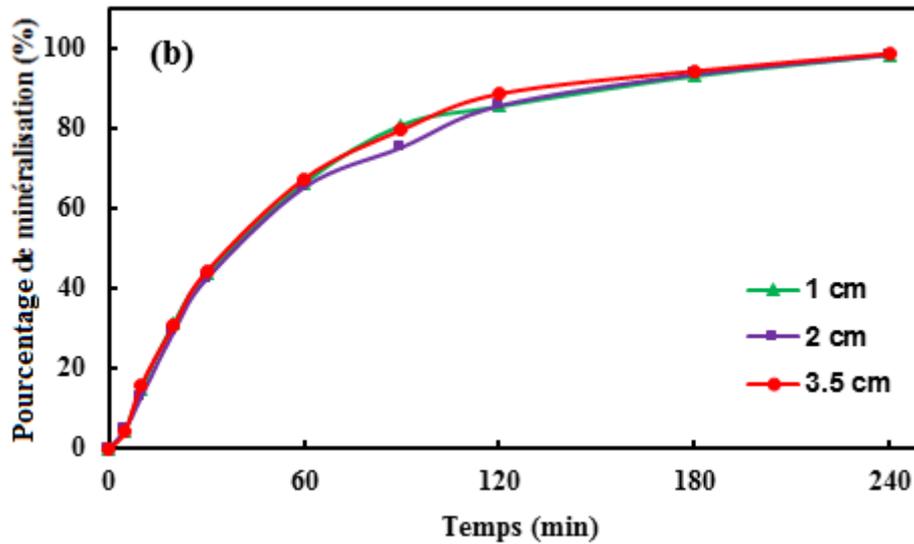


Figure V.5. Effet de la distance entre les électrodes sur les pourcentages (a) de décoloration et (b) de minéralisation avec le temps ($[BM] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 7,2 \text{ g L}^{-1}$; densité de courant = 50 mA cm^{-2} ; $\text{pH} = 3$; vitesse d'agitation = 400 tr min^{-1} et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

D'après le tableau V.2, nous constatons que pour imposer la même valeur de densité de courant, lorsque la distance entre les électrodes augmente, il est nécessaire d'augmenter la tension appliquée. Par conséquent, une augmentation de la distance entre les électrodes entraîne une augmentation de la consommation d'énergie (tableau V.2). Ainsi, pour éliminer BM, appliquer une distance de 1 cm est aussi efficace que 2 et 3,5 cm, et en plus, ça consomme moins d'énergie.

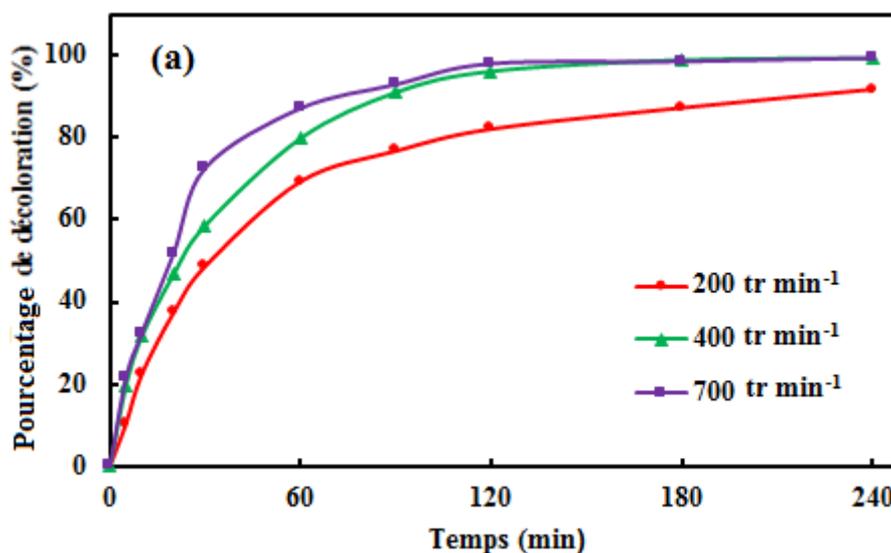
Tableau V.2 : Effet de la distance entre les électrodes

Distance (cm)	I (mA cm^{-2})	U (V)	CE ($\text{kwhg}_{\text{dco}}^{-1}$)
1	50	18,93	2,42

2	50	25,33	3,03
3,5	50	30,50	3,64

V.2.6.Effet de la vitesse d'agitation

Afin d'examiner l'effet de la vitesse d'agitation de la solution et donc du transfert de masse sur la dégradation électrochimique de BM, des expériences d'électrolyse ont été réalisées à différentes vitesses d'agitation (200, 400 et 700 tr min⁻¹). Comme indiqué sur la figure V.6a, le pourcentage de décoloration augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Après une période de 240 minutes, le pourcentage de décoloration atteint 91,84%, 99,35% et 99,49% lorsque la vitesse d'agitation est égale à 200, 400 et 700 tr min⁻¹ respectivement. A partir de la figure V.6a, on voit qu'une augmentation de la vitesse d'agitation de 200 à 400 tr min⁻¹ entraîne une augmentation significative du pourcentage de décoloration. Cependant, l'augmentation de la vitesse d'agitation de 400 à 700 tr min⁻¹ n'entraîne qu'une légère amélioration du taux de décoloration. Une tendance similaire avec le pourcentage de minéralisation a été observée (figure V.6b).



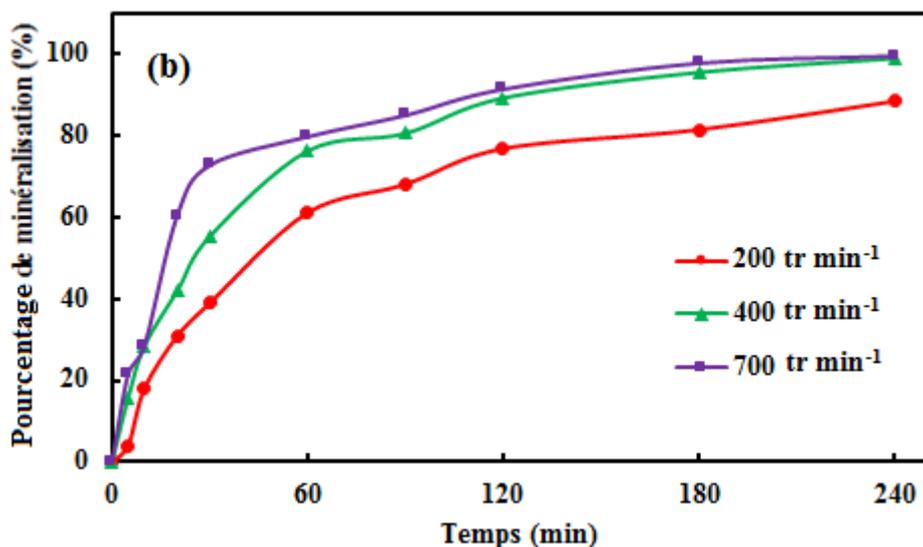


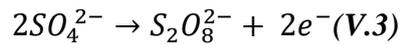
Figure V.6. Effet de la vitesse d'agitation sur (a) la décoloration et (b) la minéralisation ([BM] = 100 mg L⁻¹ ; [Na₂SO₄] = 7,2 g L⁻¹ ; densité de courant = 50 mA cm⁻² ; pH = 3, d = 1 cm et T = 30 °C).

Le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation améliore l'élimination du BM suggère que le processus de transfert de masse joue un rôle important dans l'électrodégradation du BM à l'électrode PbO₂. Des résultats similaires ont également été obtenus par **Bensalah et al.,(2009)** lors de l'oxydation d'eaux usées synthétiques contenant des colorants à différentes vitesses d'agitation.

V.2.7.Effet de la température

L'électrolyse de la solution de BM à 100 mg L⁻¹ sur l'anode PbO₂ à une densité de courant de 50 mA cm⁻² a été examinée à quatre températures différentes dans la plage de 20 - 50 °C. Comme on peut le voir sur les figures V.7a et b, les pourcentages de décoloration et de minéralisation augmentent avec l'augmentation de la température de la solution. Une décoloration complète de la solution a été obtenue pour les températures 30 °C, 40 °C et 50 °C après 120 minutes d'électrolyse. Cependant, pour la température 20 °C, la décoloration complète a nécessité 180 min d'électrolyse. La figure V. 7b montre qu'après 90 min d'électrolyse à 20, 30, 40 et 50 °C les taux de minéralisation sont égaux à 82,35 ; 89,28 ; 93,45 et 97,79% respectivement. La minéralisation complète de la solution du BM a été observée seulement pour la température 50 °C après 240 min d'électrolyse. On estime que l'effet de la

température sur l'oxydation électrochimique de BM est relativement faible. L'effet de la température sur l'oxydation avancée électrochimique a été interprété en termes d'effet par des ions électroréactifs (par exemple les peroxodisulfates) (**Panizza et Cerisola, 2008**). Il a été mentionné que le taux d'oxydation des composés organiques avec des ions peroxodisulfates augmente avec la température (**Hmani et al., 2012**). Certains peroxodisulfates peuvent être formés dans des solutions contenant des sulfates au cours de l'électrolyse à l'anode selon l'équation suivante :



De plus, l'augmentation de la température diminue la viscosité moyenne, et par conséquent favorise la vitesse de diffusion du matériau organique vers la surface de l'anode, conduisant ainsi à une augmentation de la dégradation de la matière organique (**Hmani et al., 2012**).

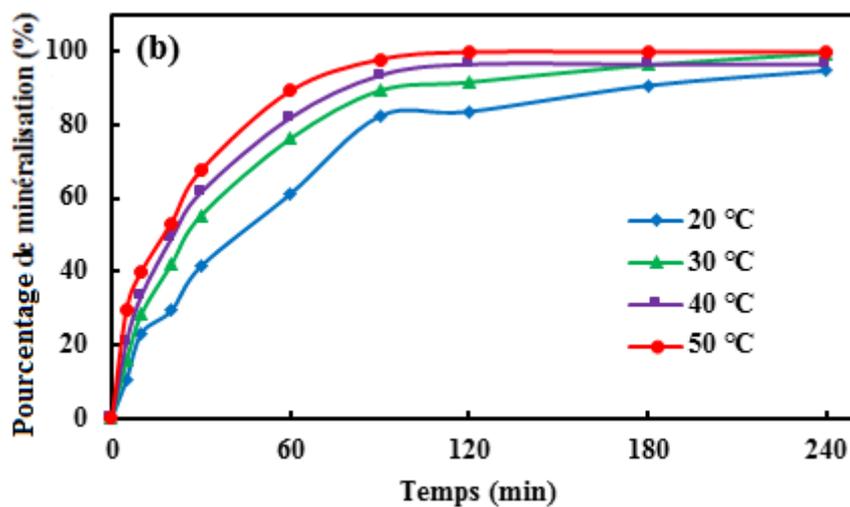
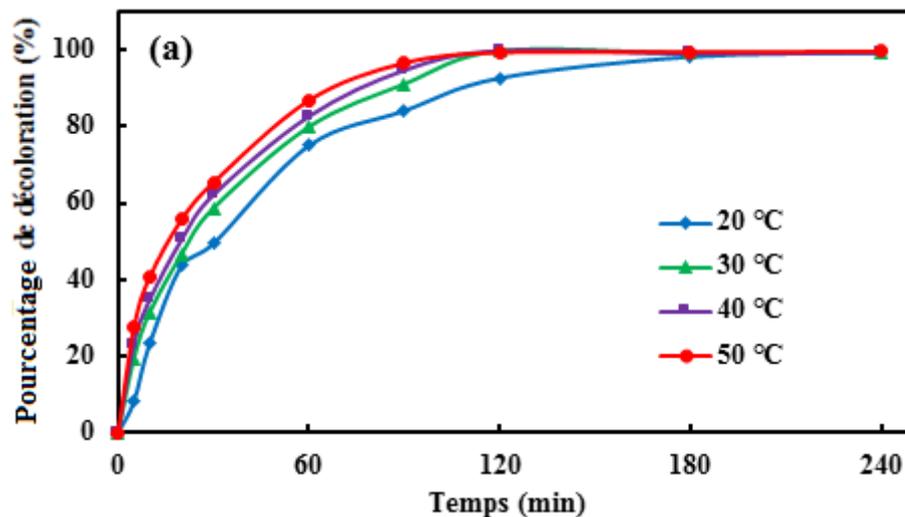


Figure V.7. Effet de la température sur (a) la décoloration et (b) la minéralisation ([BM] = 100 mg L⁻¹, [Na₂SO₄]=7.2 g L⁻¹, densité de courant = 50 mA cm⁻², pH = 3, vitesse d'agitation = 400 tr min⁻¹ et d = 1 cm).

V.3. Etude de la cinétique de minéralisation

Les radicaux hydroxyles sont des réactifs non sélectifs et extrêmement réactifs sur les composés organiques et sont, par conséquent non accumulatifs dans le milieu, puisqu'ils sont de très courte durée de vie qui est de l'ordre de quelques nanosecondes (Jacob, 1995). Ainsi, l'état quasi-stationnaire peut être appliqué à la concentration des radicaux hydroxyles et la réaction d'hydroxylation des colorants peut être assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre.



La vitesse de minéralisation du colorant BM est donnée par l'équation suivante :

$$V = \frac{-d [\text{DCO}]}{dt} = K_{abs(\text{DCO})}[\text{DCO}][\cdot\text{OH}] = K_{app(\text{DCO})}[\text{DCO}] \quad (\text{V. 5})$$

L'intégration de l'équation (V.6) donne :

$$\ln \frac{[\text{DCO}]_0}{[\text{DCO}]_t} = K_{app(\text{DCO})}t \quad (\text{V. 6})$$

Avec :

[DCO]₀ : la DCO initiale de la solution de BM

[DCO]_t : la DCO de la solution de BM à l'instant « t »

K_{app(DCO)} : la constante apparente de vitesse de la réaction de minéralisation du BM dont la cinétique est du pseudo premier ordre.

La détermination de la constante cinétique apparente du BM est faite à partir de la pente de la courbe ln([DCO]₀/[DCO]_t) = f(t) (figure V.8).

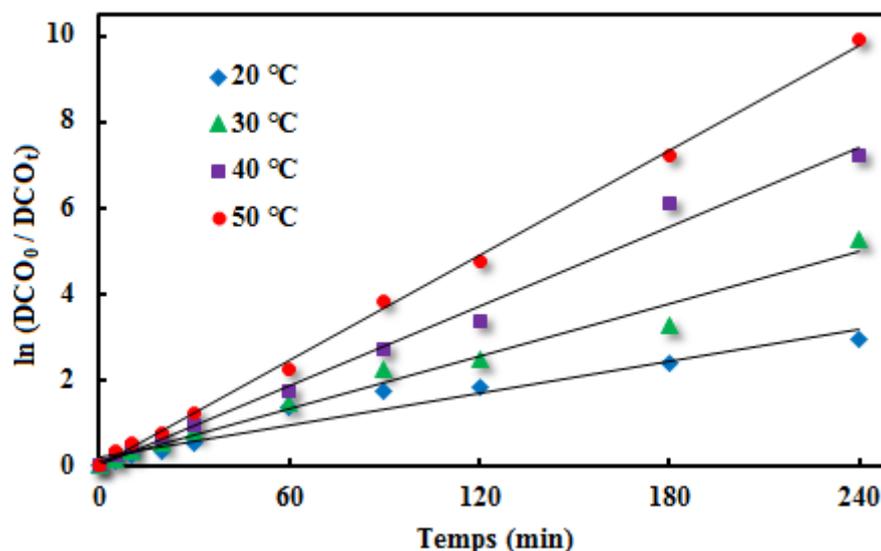


Figure V.8. Régression linéaire pour la minéralisation avec le temps à différentes températures ($[BM] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 7.2 \text{ g L}^{-1}$, densité de courant = 50 mA cm^{-2} , vitesse d'agitation = 400 tr min^{-1} et $d = 1 \text{ cm}$).

La figure V.8 montre clairement que le tracé du logarithme népérien du rapport $\text{DCO}_0/\text{DCO}_t$ en fonction du temps, donne pour toutes les températures des droites. Ce résultat montre que, quelle que soit la température, la réaction de minéralisation de ce colorant suit toujours une cinétique du pseudo-premier ordre. Donc, la constante apparente de vitesse représente la pente de chaque droite obtenue. Les valeurs de la constante apparente de vitesse de dégradation du BM à différentes températures sont rassemblées dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Effet de la température sur la cinétique de minéralisation de la solution du BM

Température (°C)	$K_{\text{app(DCO)}} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
20	0,0122	0,987
30	0,0218	0,983
40	0,0301	0,991
50	0,0413	0,998

Les résultats obtenus (Tableau V.3) montrent que la constante de vitesse augmente avec la température.

V.4. Conclusion

Les résultats de l'électro-oxydation du BM ont montré que l'électrode PbO_2 peut être utilisée comme anode efficace pour la dégradation et la minéralisation de la solution de BM. Les principales conclusions de l'étude d'électro-oxydation peuvent être résumées dans les points suivants :

- Les taux de décoloration et de minéralisation augmentent lorsque la concentration initiale du colorant et le pH diminuent.
- L'augmentation de la densité de courant et de la concentration de l'électrolyte support dans les gammes $5-50 \text{ mA cm}^{-2}$ et $2-7,2 \text{ g L}^{-1}$, respectivement, ont un effet positif sur la décoloration et la minéralisation de la solution.
- La consommation d'énergie augmente avec la distance entre les électrodes et avec la densité de courant.
- L'effet de la température sur la décoloration et la minéralisation est relativement faible.
- L'analyse cinétique a montré que la minéralisation suit une cinétique de pseudo-premier ordre et que la constante apparente de minéralisation augmente avec la température.

Enfin, le processus d'oxydation anodique est un processus écologique et efficace dans l'élimination des composés organiques toxiques et réfractaires des eaux contaminées par des polluants organiques. Cette étude a démontré que l'électrode positive PbO_2 de batterie plomb-acide peut être utilisée comme une anode efficace dans la dégradation électrochimique des polluants organiques.

Chapitre VI
Adsorption et
photocatalyse
hétérogène

VI.1. Introduction

L'adsorption des colorants sur la surface des semi-conducteurs, est un processus aussi important que le processus d'oxydation. En effet, l'adsorption du micropolluant sur le photocatalyseur est une étape préalable à sa dégradation, très importante pour le déroulement de la réaction de photodégradation. La première partie de ce travail se focalise sur les études préliminaires de l'adsorption du colorant BM sur le matériau $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ dans le but d'une part de caractériser les capacités d'adsorption et les états d'équilibre entre le polluant organique en solution et le solide et, d'autre part, d'évaluer les cinétiques de déplacement de ces équilibres. Dans la deuxième partie, ce processus d'adsorption sera complété par l'étude de la photodégradation de molécule organique sur le semi-conducteur $\text{TiO}_2\text{-PC500}$.

Le BM a été choisi comme polluant modèle à cause de sa représentativité d'une large gamme de molécules organiques rencontrées sur les sites pollués des zones industrielles, notamment l'industriedu textile.

VI.2. Etude spectrale du bleu de méthylène et du peroxyde d'hydrogène

VI.2.1. Etude spectrophotométrique du BM

Afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale nous avons effectué un balayage spectral UV-Visible dans le domaine 190 – 900 nm d'une solution du bleu de méthylène à une concentration de 4 mg L^{-1} et à un pH libre de 5,8 (figure VI.1).

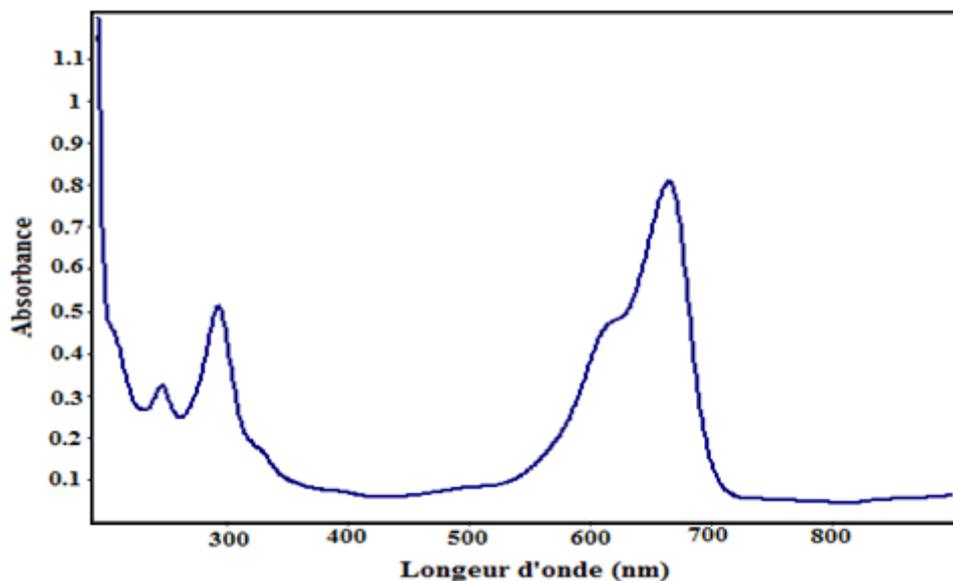


Figure VI.1 : Spectre d'absorption du Bleu de méthylène

Le spectre UV-visible enregistré dans le champ 190-900 nm présente quatre pics d'absorption aux longueurs d'onde 246, 290, 612 et 665 nm dont le dernier correspond à l'absorption maximale. Les deux pics à 246 et 290 nm sont attribués au cycle aromatique et les deux autres bandes à 612 et 665 nm peuvent être assignées à la présence de chromophores (groupe diméthylamino) (Shu-Ting et al., 2013). La variation du pH dans l'intervalle 3 - 9, n'a affecté ni l'allure du spectre d'absorption ni la position ou l'intensité des pics. La couleur de la solution n'a également subi aucun changement. Ces observations s'interprètent par la variation non significative des coefficients d'absorption des bandes et pics avec le pH. Ceci permet de suggérer la stabilité de la molécule du bleu de méthylène dans le domaine de pH étudié.

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage nous avons choisi la bande d'absorption la plus intense correspondant à 665nm.

VI.2.2. Etude spectrophotométrique du H₂O₂

Afin d'éviter des mesures d'absorption des bandes chevauchantes, nous avons enregistré le spectre d'absorption de la solution contenant du peroxyde d'hydrogène. Le spectre du peroxyde d'hydrogène dans le domaine de longueur d'onde 180 – 400 nm est présenté dans la figure VI.2.

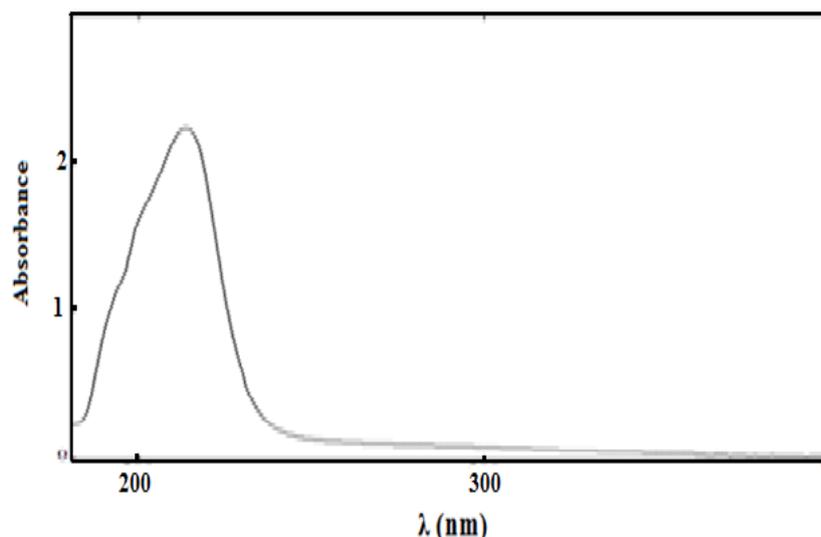


Figure VI.2 : Spectre du peroxyde d'hydrogène à pH libre

La comparaison des deux spectres (Figures VI.1 et VI.2) montre qu'il n'y a pas de chevauchement entre les bandes du H₂O₂ et du BM dont les maximums sont 210 et 665 nm respectivement. On conclue que la présence du peroxyde d'hydrogène ($\lambda_{\text{max}} = 210$ nm) dans la solution ne gêne pas les mesures d'absorbance de la solution du colorant BM ($\lambda_{\text{max}} = 665$ nm).

VI.3. Adsorption du bleu de méthylène sur TiO₂-PC500 à l'obscurité

L'adsorption à la surface du catalyseur est une étape initiale et primordiale à la réaction photocatalytique. Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation de notre colorant, nous avons d'abord commencé par l'étude de son adsorption sur le TiO_2 en poudre.

Afin d'optimiser le pouvoir adsorbant de TiO_2 , différents facteurs qui pourraient influencer l'adsorption ont été étudiées : la masse d'adsorbant, la concentration initiale en colorant, le temps de contacts nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de saturation de l'adsorbant, le pH, la présence des sels et la température. La cinétique d'adsorption a été également étudiée et analysée selon les modèles de Langmuir et Freundlich. Quelques paramètres thermodynamiques ont été déterminés.

VI.3.1. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption

VI.3.1.1. Etude de l'équilibre d'adsorption

La procédure consiste à mettre en contact une suspension du semi-conducteur TiO_2 -PC500 avec le colorant étudié (bleu de méthylène) et suivre la variation de la concentration du BM avec le temps jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption du BM sur les particules solides de TiO_2 . Pour ce faire, nous avons mis les grains de TiO_2 en contact de la solution de BM pendant 240 minutes avec les conditions opératoires suivantes :

$[\text{BM}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,8$ et $t = 240 \text{ min}$

Les résultats de l'évolution de la quantité adsorbée du BM sur TiO_2 avec le temps de contact, sont présentés dans la figure VI.3.

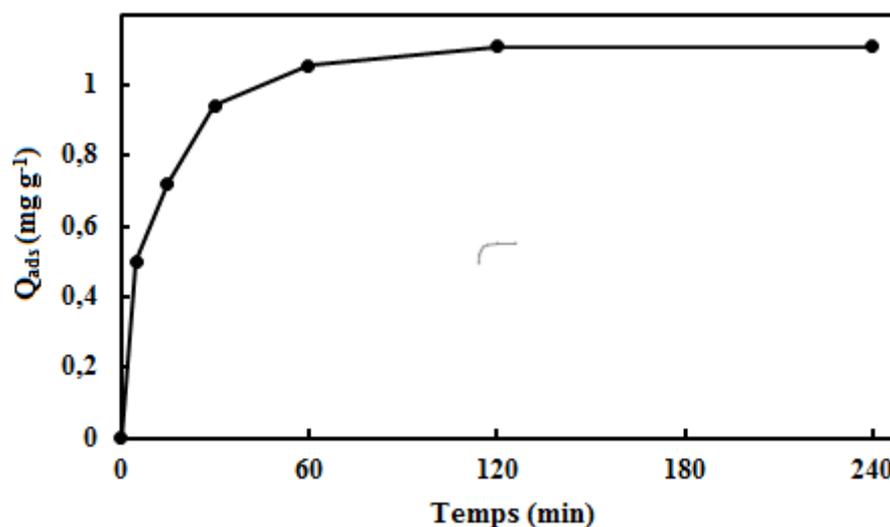


Figure VI.3 : Cinétique d'adsorption du colorant BM sur TiO₂ ([BM]= 20 mg L⁻¹ ;[TiO₂]= 1g L⁻¹ ;pH=5,8 et T= 30°C)

La figure VI.3 montre que la quantité adsorbée de BM par gramme de TiO₂ augmente avec le temps de contact pour atteindre un palier au bout d'environ 60 minutes. Ce palier indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. L'analyse de la courbe (figureVI.3) montre que l'adsorption se produit en deux étapes : une première rapide et une seconde plus lente. Ce résultat est observé pour tous les phénomènes d'adsorption. La rapidité de la phase initiale s'explique par l'échange d'ions à la surface de l'adsorbant en majorité libre (**Gupta et al., 2009 ; khelaifia et al., 2016**) et la lenteur de la vitesse de la seconde phase est due probablement à la saturation des sites responsables de la fixation des molécules par les grains de l'adsorbant (**Bouras, 2003 ; Jain et al., 2003 ; Merouani, 2011 ; Noha et al., 2017**).

VI.3.1.2. Effet de la masse d'adsorbant

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié l'adsorption du BM sur la poudre de TiO₂ à différentes masses de TiO₂. Pour étudier l'effet de la masse de TiO₂ sur le phénomène d'adsorption, nous avons fait varier la masse de TiO₂ tout en gardant le volume (100 mL) et la concentration (20 mgL⁻¹) constants.

La figure VI.4montre qu'en général la capacité d'adsorption du colorant diminue avec la masse de l'adsorbant. Cependant, on remarque que pour les quantités 0,05 et 0,1 g de TiO₂ dans 100 mLde la solution, la différence entre les capacités d'adsorption n'est pas significative. La

variation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant s'interprète par le fait suivant : pour une concentration donnée en BM, plus la masse de TiO_2 ajoutée est grande plus le nombre de sites d'adsorption est élevé ce qui donne lieu à une adsorption facile des espèces. Dans ce cas, à cause de la forte disponibilité de sites, le nombre de sites restant inoccupés serait grand. Par contre, pour une masse plus petite de l'adsorbant, le nombre de sites résultants est relativement plus faible et l'encombrement et la compétition entre les espèces vis-à-vis des sites ne permet pas à ces derniers de rester libres. Dans ce cas, le nombre de sites restant inoccupés est plus faible et correspondrait à une quantité plus grande d'espèces adsorbées par unité de masse de l'adsorbant. Nous considérons qu'une masse de 0,1 g de TiO_2 dans 100 mL correspondant à la concentration 1 g L^{-1} est une masse optimale. Cette masse optimale sera utilisée dans toutes les expériences ultérieures.

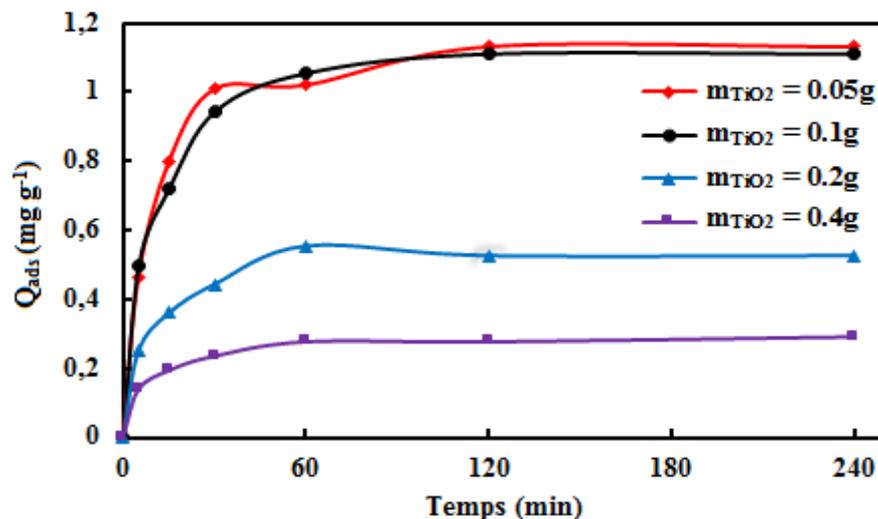


Figure VI.4 : Influence de la masse de l'adsorbant sur la rétention du BM par TiO_2 ($[\text{BM}] = 20\text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,8$ et $T = 30^\circ\text{C}$).

VI.3.1.3. Effet de concentration initiale du colorant

Pour étudier l'influence de la concentration du colorant BM sur leur fixation à la surface du matériau adsorbant TiO_2 , des essais ont été menés avec des concentrations variant de 2,5 à 20 mg L^{-1} . Les résultats montrent (figure VI.5) que la quantité adsorbée augmente avec la concentration du BM. Goswami et al., (2017) ont obtenu un résultat similaire au nôtre et ont interprété l'augmentation de la quantité adsorbée par la forte concentration initiale du colorant qui augmente la surface effective de contact avec l'adsorbant et qui favorise également la

diffusion et par voie de conséquence la force de transfert de masse de colorant vers l'interface, ce qui augmente la capacité d'adsorption.

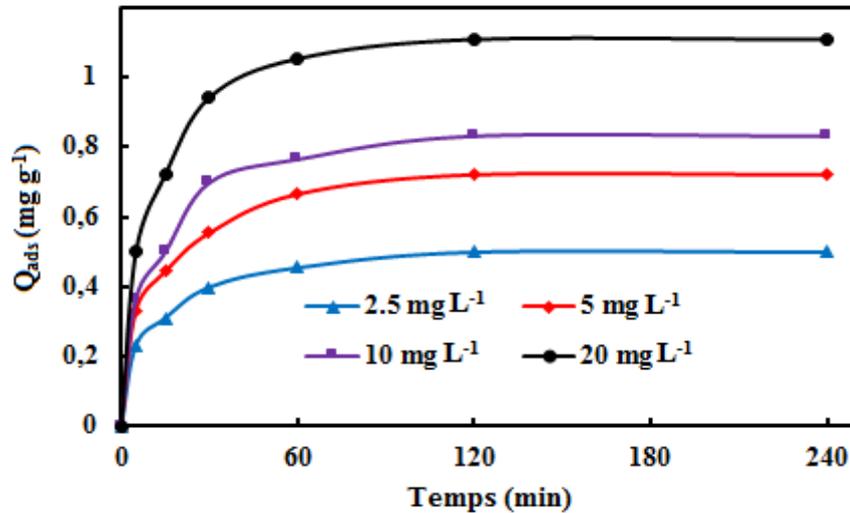


Figure VI.5 : Influence de la concentration initiale du colorant BM sur sa rétention sur TiO₂ ([TiO₂]= 1g L⁻¹ ; pH=5,8 et T= 30°C).

VI.3.1.4. Effet du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption des colorants puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant.

Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du colorant en variant le pH de 3 à 9 à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) ou de la soude (NaOH) selon le pH voulu. Sous ces conditions de pH, une masse de 0,1 g de l'adsorbant TiO₂ a été agitée dans 100 mL de la solution colorée à 20 mg L⁻¹ en BM.

Les résultats obtenus (figure VI.6) montrent que la variation de la quantité adsorbée du BM dans l'intervalle de pH = 3-7 est faible, par contre l'augmentation du pH de 7 à 9 conduit à une augmentation très sensible de la quantité adsorbée du BM sur la surface de TiO₂. Ce résultat peut être expliqué par le point de charge nulle (PCN) du TiO₂-PC500 qui est égal à 6,2 (Aguedach et al., 2008 ; Gummy et al., 2006). A un pH inférieur au PCN la charge de la surface des grains de TiO₂ est positive, donc les molécules du BM, qui est un colorant cationique, seront repoussées dont la conséquence sera une faible adsorption. Par contre aux valeurs de pH supérieures à celle du PCN, la surface des grains de TiO₂ est négative et son interaction avec les molécules du BM est forte et l'adsorption de ces dernières à la surface de TiO₂ serait importante. De plus en milieu basique, la concentration des ions H⁺ est très faible ce qui réduit considérablement la compétition des ions H⁺ avec les molécules de BM vis-à-vis des sites de la surface de l'adsorbant. Des résultats semblables ont été également mentionnés

dans les travaux de **Khalifaoui (2012)** et **Sakr et al., (2015)**. Suite aux résultats obtenus un pH égal à 9 sera appliqué dans la suite de l'étude.

Le taux de recouvrement peut être calculé à partir de la capacité d'adsorption et de la surface spécifique du TiO₂. Le tableau (VI.1) présente les valeurs calculées des taux de recouvrement à pH libre (5,8) et à pH 9. On remarque que le taux de recouvrement à pH 9 est beaucoup plus élevé qu'à pH libre. Cette différence entre les taux de recouvrement s'explique par le fait qu'à pH 9 la charge négative de la surface de TiO₂ est favorable à l'attraction des molécules de colorant cationique BM et par conséquent à l'adsorption de ce dernier par le TiO₂.

Tableau VI.1 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour l'adsorption du BM sur TiO₂-PC500.

	pH libre (5,8)	pH 9
Nombre de moles de substrat adsorbé (mole)	0,34 x 10 ⁻⁶	5,0 x 10 ⁻⁶
Surface spécifique de TiO ₂ (m ² g ⁻¹)	250	250
Masse de TiO ₂ en contact avec le BM (g)	0,1	0,1
Aire occupée par une molécule de BM (Å ²) (Brina et De Battisi, 1987)	120	120
Taux de recouvrement (%)	1,00	14,45

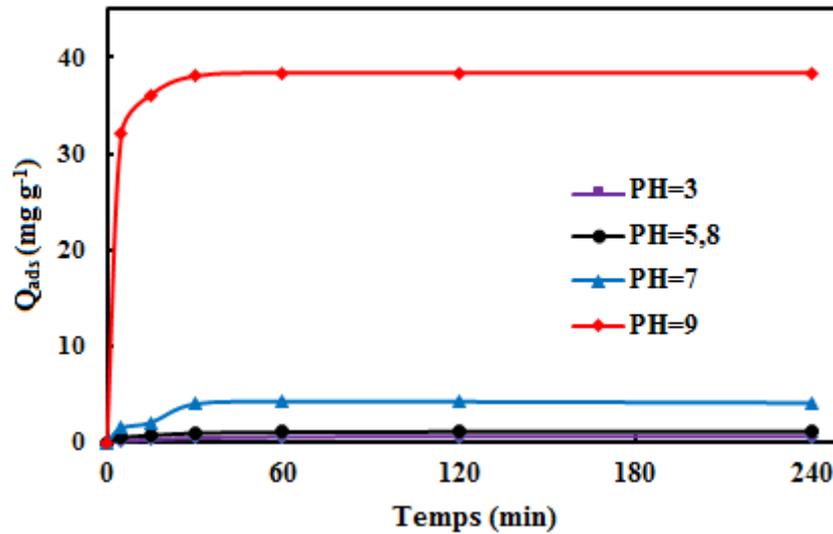


Figure VI.6 : Influence du pH de la solution sur la rétention du BM sur TiO₂ ([BM]= 20 mg L⁻¹ ; [TiO₂] = 1g L⁻¹ et T = 30°C).

VI.3.1.5. Influence des sels

Il est connu que les eaux naturelles et contaminées contiennent des ions organiques et inorganiques à des concentrations variables. Ce sont par exemple : NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, Na⁺, Ca²⁺ ... Ainsi dans le but de mieux comprendre l'effet de ces ions sur le processus de rétention du colorant sur TiO₂ en poudre, des tests d'adsorption ont été effectués, sur des solutions contenant des sels de cations Na⁺ (NaCl et Na₂SO₄) à 0,05M en contact des grains de TiO₂ pendant une durée de réaction de 240 minutes à pH = 9 et une température de 30°C.

Les résultats obtenus (figure VI.7) montrent que la présence des sels Na₂SO₄ et NaCl n'a aucun effet significatif sur la capacité de rétention du BM sur la surface de semi-conducteur TiO₂, ceci est probablement dû à la faible compétitivité des cations de sels. Des résultats similaires ont été obtenus par **Baghriche et al., (2006)** lors de leur étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur TiO₂ en présence de Na₂SO₄ et NaCl.

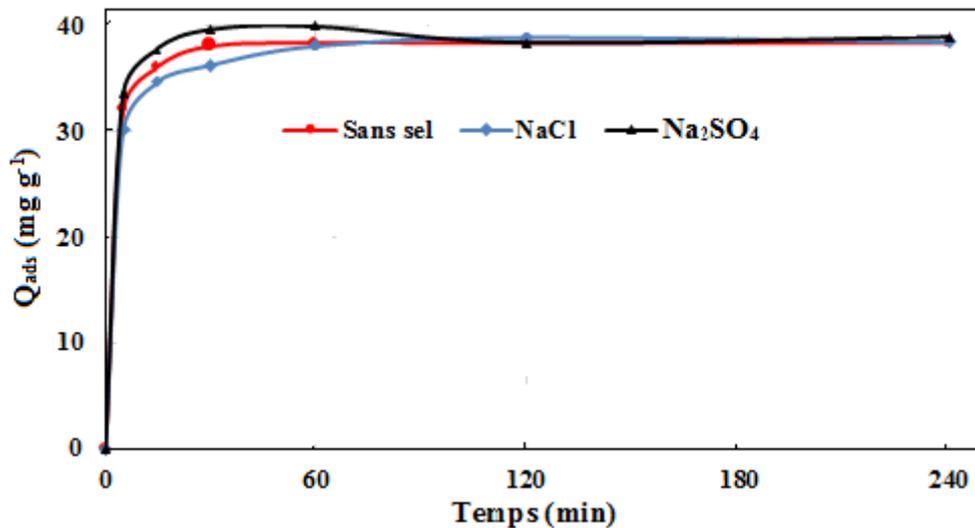


Figure VI.7 : Influence de la présence des sels sur la rétention du colorant BM sur TiO₂ ([BM]= 20 mg L⁻¹ ; [TiO₂]= 1g L⁻¹; pH=5,8 et T= 30°C).

VI.3.1.6. Influence de la température

L'effet de ce paramètre a été étudié expérimentalement dans l'intervalle 20 - 50 °C. Les essais ont été réalisés sur des mélanges de 100 mL de solutions de colorant à la concentration de 20 mg L⁻¹ en BM, avec des masses de 0,1 g de TiO₂ au pH optimal (pH=9). Durant l'expérience, ces mélanges ont été maintenus sous agitation constante.

L'effet de la température sur le processus d'adsorption est exprimé sur la figure VI.8. En effet, la figure VI.8 permet de remarquer que les allures des courbes de variation de la capacité d'adsorption au cours du temps à différentes températures (20. 30. 40 et 50°C) sont similaires et que la température a un effet positif sur l'adsorption du colorant consistant en l'augmentation de la capacité d'adsorption du colorant BM avec la température. On observe également que l'augmentation de la capacité d'adsorption devient de plus en plus moins sensible avec

l'augmentation de la température notamment dans l'intervalle 30-40°C. Ce résultat implique que l'adsorption du BM sur le TiO₂ est de nature endothermique.

L'effet de la température sur l'adsorption des colorants cationiques a été rapporté dans de nombreux travaux dont la plupart ont noté une influence positive de la température sur la capacité d'adsorption (Gürses et al., 2006 ; Doğan et al., 2007). Bentahar (2016) a interprété cette variation par l'amélioration de la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes de l'adsorbant par suite de la diminution de la viscosité de la solution avec la température.

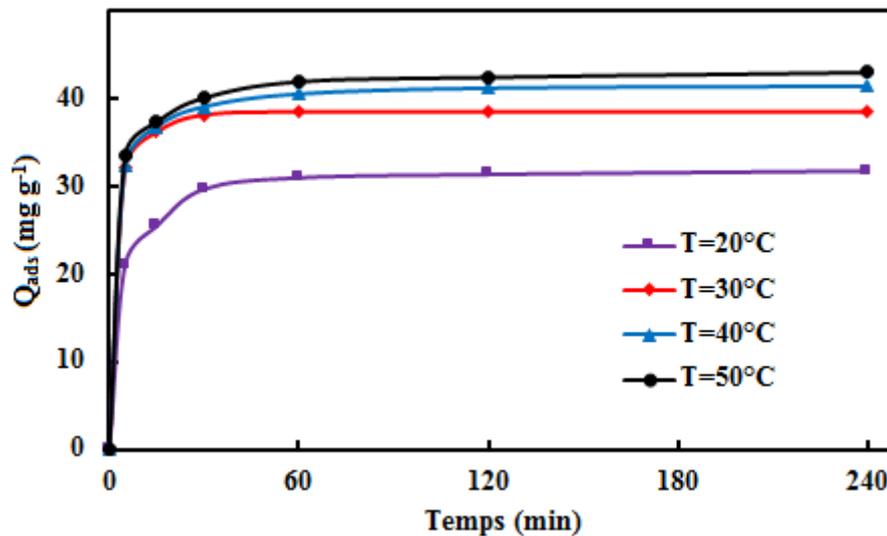


Figure VI.8 : Influence de la température sur la rétention du colorant BM sur TiO₂ ([BM]= 20 mg L⁻¹ ; [TiO₂]= 1g L⁻¹; pH=5,8 et T= 20-50°C).

VI.3.2. Cinétique d'adsorption

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Pour ce faire, nous avons utilisé dans cette étude différents modèles cinétiques tels que :

- La cinétique de pseudo-premier ordre exprimée par l'équation de Lagergren qui décrit le transfert de masse.
- La cinétique de pseudo-second ordre qui décrit le processus de chimisorption.
- La diffusion intra-particulaire qui décrit l'étape de contrôle par celle-ci.

VI.3.2.1. La cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à l'instant t et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est décrite par

l'équation de base ou l'équation de Lagergren et sa forme intégrée qui sont exprimées par les relations suivantes (Senthil et al., 2010).

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (VI.1)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (VI.2)$$

q_e : quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

t : temps de contact (min).

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont présentés dans la figure VI.9.

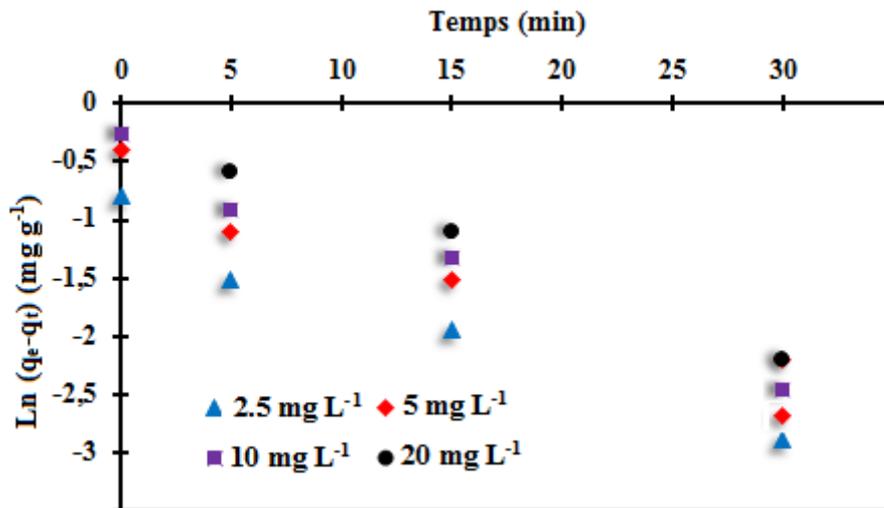


Figure VI.9 : Cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du bleu de méthylène sur TiO_2 ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,8$ et $T = 30^\circ\text{C}$).

VI.3.2.2. La cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle peut être représenté par l'équation de Blanchard (Senthil et al., 2010).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (VI.3)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad (VI.4)$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante du pseudo-second ordre k_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite de t/q_t en fonction de t . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure VI.10.

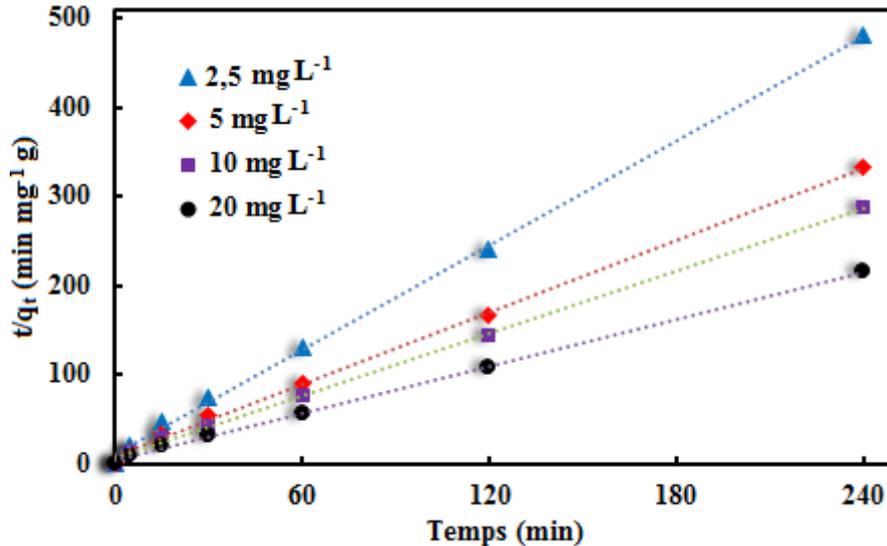


Figure VI.10 : Cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du bleu de méthylène sur TiO_2 ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,8$ et $T = 30^\circ\text{C}$).

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites est rassemblé dans les tableaux VI.1 et 2. Ces tableaux indiquent que les valeurs du coefficient de détermination (R^2) du modèle du pseudo-second ordre sont plus proches de un que ceux du modèle du pseudo-premier ordre. Les valeurs des quantités fixées à l'équilibre et déterminées expérimentalement sont plus proches de celles extrapolées des droites de la cinétique du pseudo second ordre que celles extrapolées des droites de la cinétique du premier ordre (tableaux VI.2 et 3). Donc on peut conclure que le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption du BM sur le catalyseur TiO_2 par rapport au modèle du premier ordre. Il peut être déduit aussi que le processus gouvernant l'adsorption du BM sur la surface de TiO_2 serait une chimisorption qui impliquerait des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette hypothèse a été avancée par plusieurs auteurs dans le cas d'une cinétique du pseudo-second ordre (Ioannou et Simitzis, 2009 ; Aarfane et al., 2014 ; Bei et al., 2015).

Tableau VI.2 : Constante cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du colorant BM sur TiO₂.

Cinétique de Pseudo premier ordre				
C₀ (mg L⁻¹)	q_e (Ex) (mg g⁻¹)	q_e (Cal) (mg g⁻¹)	k₁ (min⁻¹)	R²
2,5	0,4549	0,3816	0,0654	0,9662
05	0,6657	0,5409	0,0551	0,943
10	0,7656	0,7117	0,0771	0,9764
20	1,0541	0,9354	0,0714	0,9841

Tableau VI.3 : Constante cinétique d'adsorption du colorant BM sur TiO₂ par pseudo deuxième ordre.

Cinétique de Pseudo deuxième ordre				
C₀ (mg L⁻¹)	q_e (Ex) (mg g⁻¹)	q_e (Cal) (mg g⁻¹)	K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	R²
2,5	0,4549	0,5123	0,0228	0,9985
05	0,6657	0,7412	0,0661	0,9983
10	0,7656	0,8542	0,1078	0,9985
20	1,0541	1,1352	0,3010	0,9990

VI.3.2.3. Processus de diffusion intra-particulaire

Le modèle cinétique précédent décrit uniquement la diffusion dans la couche limite mais non la diffusion intra-particulaire. Pour mettre en évidence cette dernière, c'est-à-dire vérifier s'il y a une diffusion des molécules de l'adsorbat, à l'intérieur des pores de l'adsorbant, il faut appliquer l'équation de Srivastava (Srivastava et al., 2006).

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C_{lim} \quad (VI.5)$$

Où q_t est la quantité de BM adsorbée à l'instant t , k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particule ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) et C_{lim} est une constante qui représente l'épaisseur ou la résistance de la couche limite. La dépendance de q_t en fonction de $t^{1/2}$ devrait être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intraparticulaire est la seule étape de contrôle (Feng et al., 2017).

Les courbes de variation de q_t en fonction de $t^{1/2}$ (du modèle diffusion intra-particulaire) à différentes concentrations du colorant (figure VI.11) présentent des changements dans leurs évolutions au cours du processus d'adsorption, ceci correspond au mécanisme de diffusion des processus d'adsorption qui comprend généralement trois étapes :

- Une pente initiale plus raide, due à la diffusion rapide du substrat BM à travers la texture de l'adsorbant TiO_2 .
- La deuxième étape, plus modérée, est attribuée à la diffusion intra-particule de BM dans l'intérieur de semi-conducteur TiO_2 et est aussi l'étape de contrôle de la vitesse
- la troisième étape est l'étape la plus lente qui représente l'étape finale d'équilibre.

La constante de vitesse de diffusion intra-particulaire k_{id} et l'épaisseur de la couche limite C_{lim} sont calculées à partir de la deuxième région de diffusion intra-particulaire. Les valeurs calculées de R^2 à différentes concentrations pour la deuxième région (figure VI.11) sont très proches de l'unité (tableau VI.3). Ce résultat permet de conclure que l'étape qui contrôle le processus d'adsorption est l'étape de la diffusion intra-particulaire. Le tableau VI.4 montre que C_{lim} augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant. L'augmentation de la concentration du colorant conduit à l'interaction d'un nombre plus grand de molécules avec les sites actifs sur l'adsorbant et par conséquent une forte intensité d'adsorption (Noha et al., 2017).

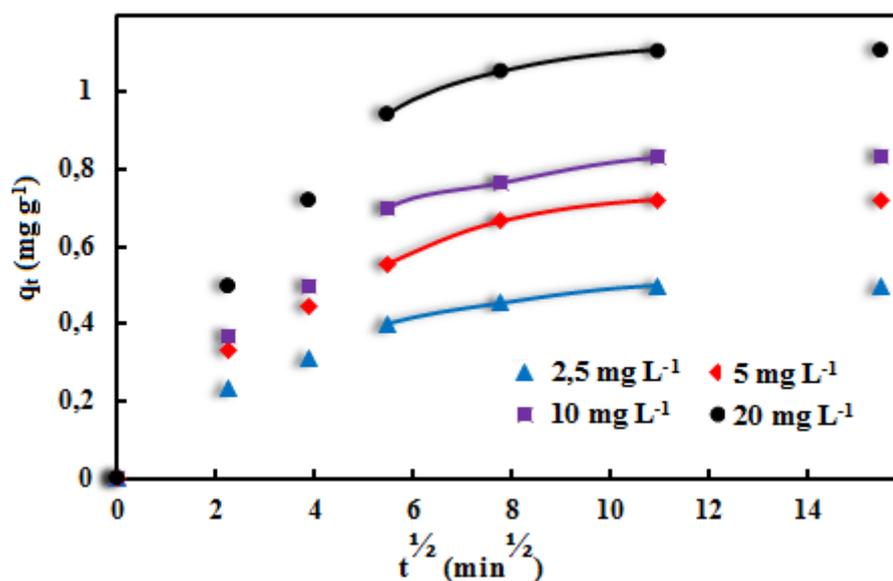


Figure VI.11 : Représentation graphique de l'équation de la diffusion du bleu de méthylène dans les pores des grains de TiO_2 .

Tableau VI.4 : Constante de diffusion intra-particulaire (K_{id}) et valeur limite de la couche de diffusion (C_{lim}) de BM dans les pores de TiO_2 -PC500

C_0 (mg L^{-1})	K_{id} (mg g min^{-1})	R^2	C_{lim} (mg g^{-1})
2,5	0,0179	0,9737	0,3067
05	0,0303	0,9998	0,3894
10	0,0241	0,9903	0,5716
20	0,0306	0,9970	0,7728

VI.3.3. Paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'énergie de Gibbs (équation VI.6) est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante et un terme entropique (ΔS) qui mesure le désordre dans l'interface solide-liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant. Une valeur négative de ΔH implique que le processus d'adsorption est exothermique, et le processus d'adsorption sera endothermique si ΔH est positive. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique de ΔG° et l'équation de Van'tHoff(Khan et al.,1995) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{VI. 6})$$

$$\Delta G = -RT\ln K_d \quad (\text{VI. 7})$$

Pour aboutir à l'équation d'Eyring:

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right)\frac{1}{T} \quad (\text{VI. 8})$$

ΔG : Représente l'énergie libre de Gibb. Une valeur négative de ΔG signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

K_d : constante de distribution de sorption ($K_d = q_e/C_e$)

R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T: température (K)

Le tracé de la courbe $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer ΔH (pente de la droite) et ΔS (ordonnée à l'origine).

La figure VI.12 représente la courbe $\ln K_d = f(1/T)$ pour l'adsorption du BM par le semi-conducteur. Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont présentés dans le tableau VI.4. La valeur positive de l'enthalpie standard de l'adsorption du BM sur TiO_2 confirme que le processus d'adsorption du BM sur TiO_2 est endothermique. Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en général inférieures à 80 kJ mol^{-1} alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre de 80 à 420 kJ mol^{-1} . Dans notre cas, la valeur de l'enthalpie est égale à $52.64 \text{ kJ mol}^{-1}$, ce qui signifie que l'adsorption du BM par semi-conducteur TiO_2 est de nature physique.

La valeur positive de ΔS° ($193.12 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) montre l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis du colorant (Weng et Pan, 2007). Les valeurs négatives de ΔG° (Tableau VI.5) indiquent que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur TiO_2 est spontanée. On remarque également que les valeurs de ΔG° diminuent avec l'augmentation de la température ce qui reflète l'effet positif de la température sur l'adsorption du BM.

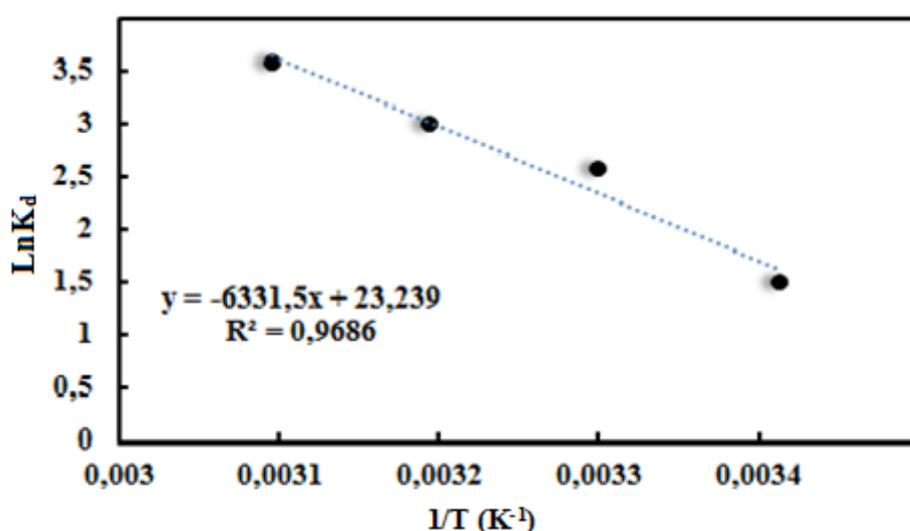


Figure VI.12 : Présentation de la régression linéaire à différentes températures pour l'adsorption du BM par TiO_2 .

Tableau VI.5 : Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur le TiO_2 à différentes températures.

	R^2	ΔH° (KJ mol^{-1})	ΔS° ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ΔG° (J mol^{-1})			
				20°C	30°C	40°C	50°C
TiO₂	0,968	52,64	193,12	-3968,25	-5899,41	-7830,57	-9761,73

VI.3.4. Isothermes d'adsorption du colorant

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. En général, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'affinité adsorbant/adsorbat et une idée sur l'énergie des liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant, et sur la capacité d'adsorption (Giles et al., 1960).

L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches). Toutes ces informations peuvent être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption (Ouazani et al., 2017).

Afin d'évaluer la quantité adsorbée du colorant BM, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée pour des concentrations allant de 2,5 à 20 mg L⁻¹. La courbe de la figure VI.13 traduit l'isotherme d'adsorption à 30°C.

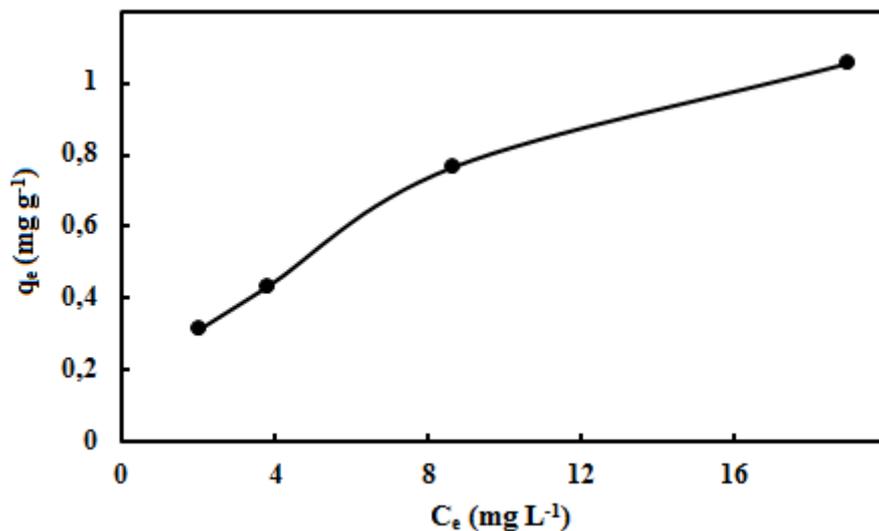


Figure VI.13 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,8$ et $T = 30^\circ\text{C}$).

La courbe indique qu'à mesure que la concentration initiale en colorant augmente, la quantité adsorbée augmente pour tendre vers une valeur limite correspondant à la quantité maximale adsorbée. La courbe q_e en fonction C_e (figure VI.13) implique que l'isotherme correspond à un type L selon la classification de Giles et coll (Giles et al., 1974).

Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus fréquemment utilisés pour étudier les données d'équilibre de l'adsorption. Dans le présent travail, ces deux modèles sont appliqués à l'étude des isothermes d'adsorption du BM par TiO_2 à température ambiante (30°C).

Modèle de Langmuir

L'isotherme d'adsorption Langmuir est basée sur simple principe où l'adsorption maximale correspond à une monocouche saturée de molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant qui suppose une surface d'adsorption homogène avec une énergie de liaison constante et aucune interaction entre les molécules d'adsorbat (**Imamoglu et Tekir, 2008; Abd El Hafez, 2016**). L'équation d'isotherme de Langmuir est présentée sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (VI.9)$$

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante (**Weber, 1963**) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (VI.10)$$

Avec C_e (mg L^{-1}) est la concentration à l'équilibre, q_e (mg g^{-1}) est la quantité adsorbée à l'équilibre, q_m (mg g^{-1}) est la quantité maximale adsorbée et K_L (L mg^{-1}) est la constante de Langmuir.

La droite est obtenue en traçant C_e/q_e en fonction de C_e permet d'obtenir les valeurs de K_L et q_m , à partir de l'intersection avec l'ordonnée a l'origine et la pente de la droite $C_e/q_e = f(C_e)$ respectivement.

Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est utilisée dans le cas de formation possible de plusieurs monocouches d'adsorption sur la surface. De plus, les sites sont hétérogènes et ont des énergies de fixation différentes (**Jiang et al., 2017**). L'équation d'isotherme de Freundlich est présentée sous la forme suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (VI.11)$$

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (VI.12)$$

Où ; K_f est une constante (fonction de l'énergie d'adsorption et de la température)

La valeur de $1/n_f$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbât. Une valeur de $1/n_f$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable (Tsai et al., 2005).

La représentation graphique de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ est une droite de coefficient directeur $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_f)$.

Discussion

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant une masse de l'adsorbant 0,1 g dans une solution colorée du BM de différentes concentrations allant de 2,5 à 20 mg g⁻¹. L'adsorbant et l'adsorbât ont été mis en contact pendant 1 heure sous une agitation constante à 30°C. Après l'analyse des échantillons et détermination des concentrations résiduelles, nous avons tracé, d'une part l'évolution de C_e/q_e en fonction de C_e selon le modèle de Langmuir et d'autre part, l'évolution de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures VI.14 et VI.15.

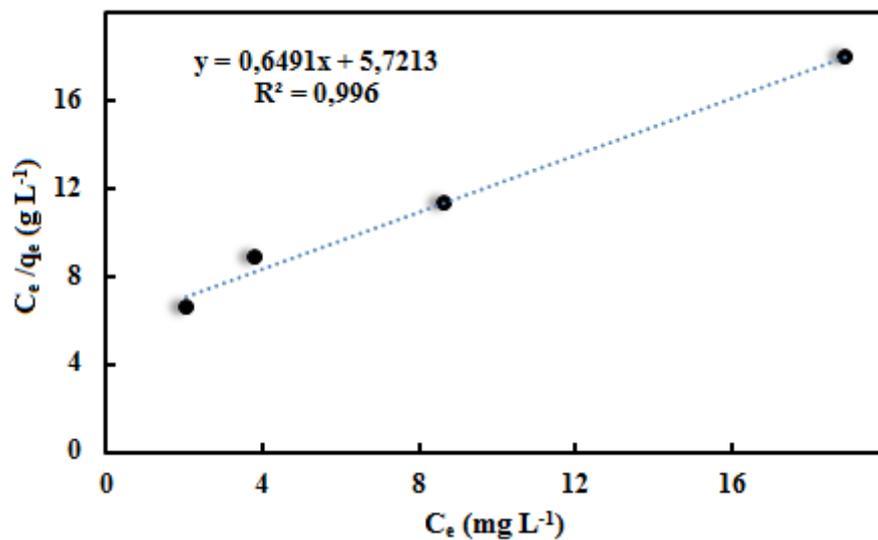


Figure VI.14 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir ([TiO₂]= 1g L⁻¹; pH=5,8 et 30°C).

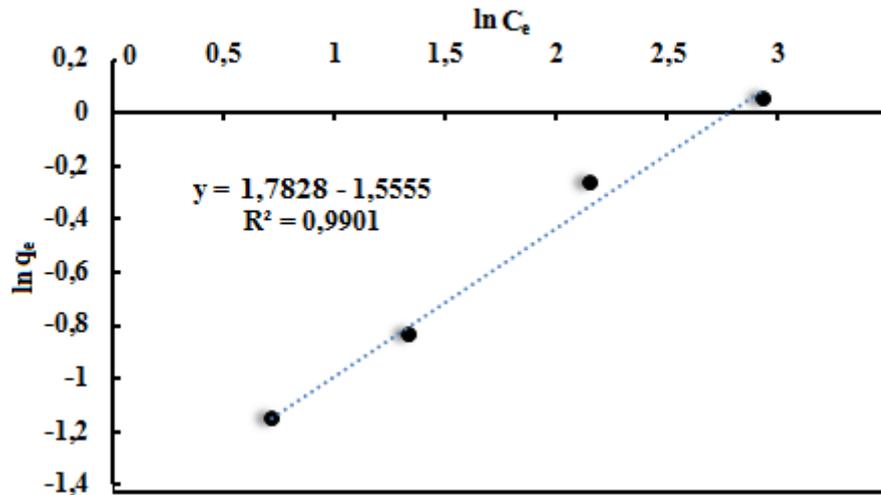


Figure VI.15 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich
 ([TiO₂]= 1g L⁻¹ ; pH=5,8 et T= 30°C).

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption nous ont permis de calculer par régression linéaire les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich (Tableau VI.6).

Tableau VI.6 : Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Modèles					
Langmuir			Freundlich		
q _m	K _L	R ²	1/n _f	K _f	R ²
1,5406	0,1135	0,996	1,7828	0,0729	0,990

D'après les résultats obtenus des deux modèles, on constate que le coefficient de détermination du modèle de Langmuir est supérieur à celui de Freundlich, et la valeur de 1/n_f, supérieure à l'unité signifie que l'adsorption selon le modèle de Freundlich est défavorable. La figure VI.16 montre l'ajustement comparatif de différentes isothermes avec les données d'équilibre tracées sous forme de dépendance de q_e en fonction de C_e à 30 °C. Cette figure confirme que l'isotherme de Langmuir est beaucoup mieux adaptée aux données expérimentales car les valeurs des capacités d'adsorption calculées (q_{ecal}) à partir du modèle du Langmuir sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (q_{exp}).

Le modèle de Langmuir a donné une bonne corrélation pour l'adsorption du colorant BM ce qui signifie que les sites d'adsorption présents à la surface sont énergétiquement homogènes et que l'adsorption se fait en monocouche. La nature homogène de la surface de $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ a été également déterminée dans des études antérieures (Bouanimba, 2014).

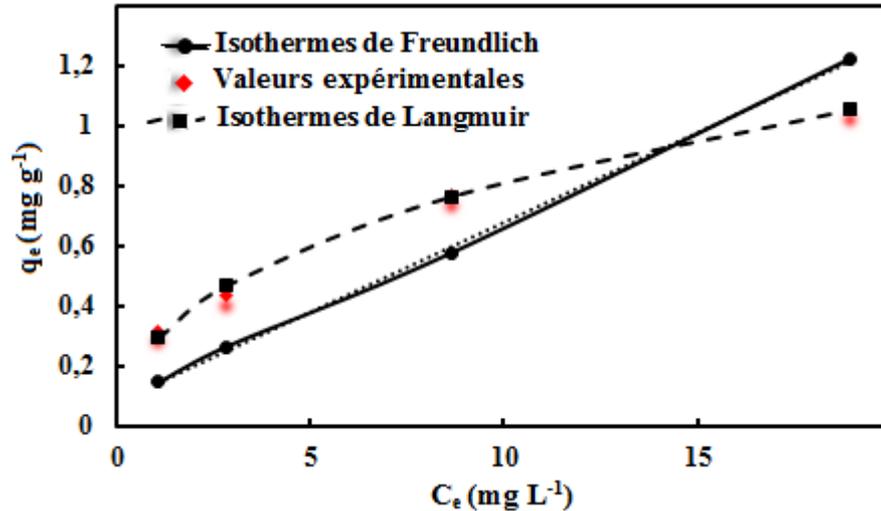


Figure VI.16 : Comparaison des isothermes d'adsorption du BM ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,8$ et $T = 30^\circ\text{C}$).

VI.4. Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène

VI.4.1. Photolyse directe de BM

Pour mettre en évidence l'importance du photocatalyseur TiO_2 dans des conditions de lumière UV pour la dégradation photocatalytique du polluant BM, des expériences de photolyse directe et de photocatalyse hétérogène ont été réalisées sous éclairage externe polychromatique ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) sur une solution de BM de concentration initiale 20 mg L^{-1} . Les résultats obtenus sont représentés par les courbes dans la figure VI.17.

Ainsi on remarque :

- Que l'irradiation de la solution en l'absence du photocatalyseur, conduit à une faible diminution de la concentration du colorant BM où le taux de décoloration atteint une valeur de 4,05%. A travers ce résultat, on remarque que l'efficacité de dégradation du BM par photolyse directe est faible.

- Qu'en présence de $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ et de lumière UV, le taux de décoloration est plus élevé et il est égal à 35,93%. Ces résultats confirment la présence de la nature photocatalytique de la réaction. En effet, les particules de TiO_2 sont à l'origine de cette activation qui, suite à l'absorption des radiations UV génèrent des espèces très réactives (les radicaux $\cdot\text{OH}$).

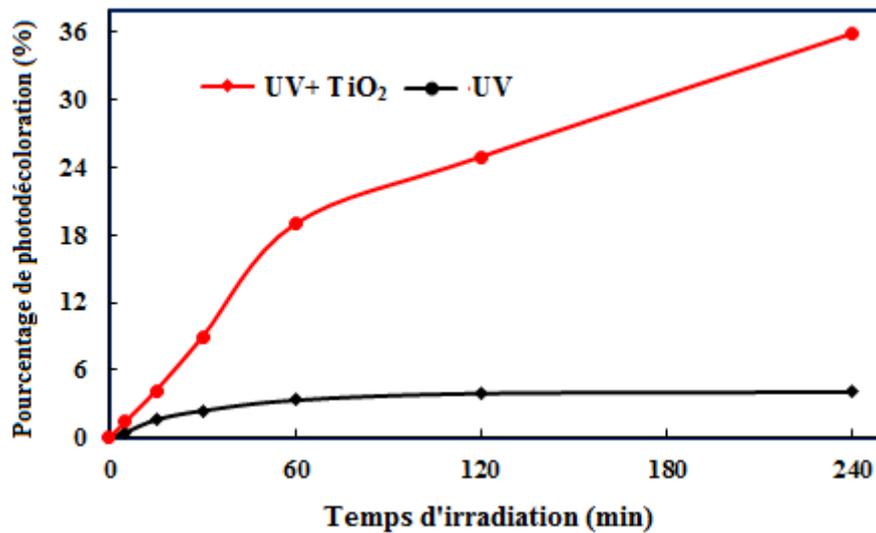


Figure VI.17 : Cinétiques de décoloration du colorant BM par la photolyse directe et par photocatalyse ($[BM] = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[TiO_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $pH = 5,8$; $T = 30^\circ\text{C}$ et temps de contact = 240 min).

VI.4.2. Position de la lampe

Les taux de photodégradation et photominéralisation du colorant BM ont été déterminés pour deux montages expérimentaux réalisés au laboratoire. Dans le premier montage, la source lumineuse est placée au-dessus de la solution à traiter (position horizontale) et dans le deuxième montage la source lumineuse est placée latéralement par rapport au réacteur de la solution à traiter (position verticale).

La figure VI.18 montre la variation des taux de décoloration et de minéralisation pour les deux positions de la lampe et ce dans les mêmes conditions opératoires telles que la concentration initiale du BM est 20 mg L^{-1} , pH libre, 1 g L^{-1} de TiO_2 et $T = 30^\circ\text{C}$.

Dans les deux cas (photodécoloration et photominéralisation), le premier montage, dans lequel la lampe est placée horizontalement au-dessus de la solution, donne des résultats légèrement meilleurs que ceux obtenus avec le deuxième montage où la lampe est placée du côté latéral du réacteur contenant la solution du BM.

On remarque qu'après 240 min de traitement, la position verticale donne des taux de photodécoloration et de photominéralisation égaux à 32,43 % et 29,40% respectivement, par contre, pour la position horizontale les taux de photodécoloration et photominéralisation sont 35,93% et 32,67%. Ces résultats nous conduisent à adopter le premier montage dans les études expérimentales ultérieures.

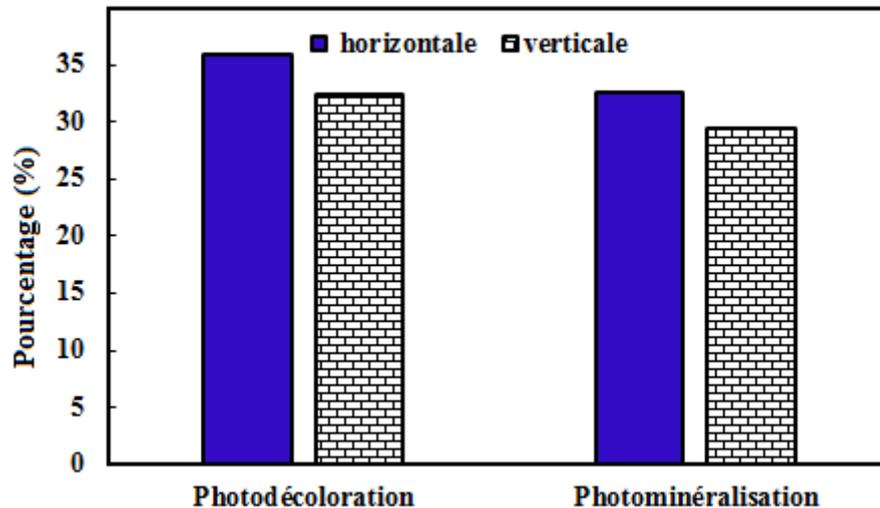


Figure VI.18 : Variation des taux de décoloration et de minéralisation pour les deux positions ([BM]= 20 mg L⁻¹ ; [TiO₂]= 1g L⁻¹ ; pH= 5.8 ; T= 30°C et temps de contact = 240 min).

VI.4.3. Aspect cinétique de la photodégradation du BM

VI.4.3.1. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique du colorant BM

Pour décrire les cinétiques de dégradation du colorant BM, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreux colorants, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un apparent (**Guettai et Ait Amar, 2005 ; Lair et al., 2008**).

L'étude cinétique de disparition du colorant BM en photocatalyse a été réalisée sur des solutions de concentrations initiales variant de 10 à 100 mg L⁻¹ en BM à pH libre.

La vitesse de dégradation photocatalytique est exprimée par la relation suivante :

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (VI.13)$$

Où

V : vitesse de dégradation photocatalytique (mg L⁻¹ min⁻¹).

k_{app} : constante apparente de dégradation (min⁻¹).

C : concentration en solution du colorant (mg L⁻¹).

t : temps d'irradiation (min).

L'intégration de cette équation (avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$) aboutit à l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} t \quad (VI.14)$$

Le traçage du $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{app} .

L'examen des courbes linéaires (figure VI.19) qui représentent le traçage du $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps à différentes concentrations initiales montre que la dégradation photocatalytique du BM suit effectivement une cinétique de premier ordre. Le tableau VI.7 regroupe les constantes apparentes de vitesse et les coefficients de détermination.

Tableau VI.7 : Valeurs des constantes apparentes de vitesse de dégradation du BM par photocatalyse.

[BM] (mg L ⁻¹)	10	20	50	100
$k_{app}(\text{min}^{-1})$	0,029	0,018	0,008	0,004
R^2	0,998	0,992	0,961	0,992

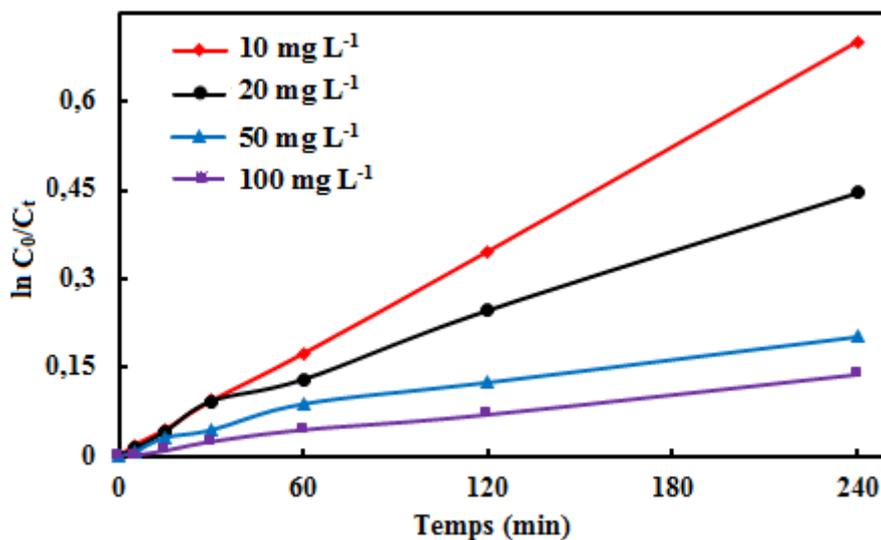


Figure VI.19 : Représentation de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation pour BM en présence de $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ($[\text{BM}] = 10\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,8$; $T = 30^\circ\text{C}$ et temps de contact = 240 min).

VI.4. 3. 2. Etude de modèle Langmuir-Hinshelwood

La vitesse globale de la dégradation photocatalytique sur une surface catalytique est donnée, en utilisant le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce modèle repose sur le fait que les molécules organiques avant leur dégradation photocatalytique vont s'adsorber suivant le modèle de Langmuir c'est-à-dire s'adsorbent à la surface du photocatalyseur (Zhao et al., 2007 ; Chung et al., 2009 ; Yu et al., 2010) comme décrit précédemment. On aboutit alors à une équation reliant la vitesse initiale à la concentration du substrat à l'équilibre, et dont l'expression de la vitesse initiale est donnée par l'équation suivante (Turchi et Ollis, 1990 ; Sarka, 2014) :

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \quad (VI.15)$$

Qui prend la forme linéarisée suivante :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_{LH}} \frac{1}{C_0} \quad (V.16)$$

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r} C_0 + \frac{1}{k_r K_{LH}} \quad (V.17)$$

Où :

V_0 : Vitesse de la réaction de dégradation de substrat qui est égale à $C_0 K_{app}$ ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) ;

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg L^{-1}) ;

C : Concentration du polluant (mg L^{-1}) ;

t : Temps d'irradiation (min) ;

k_r : Constante apparente de vitesse ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) ;

K_{LH} : Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation (L mg^{-1}).

K_{app} : Constante apparente de la réaction (min^{-1})

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de cette équation.

Le tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 du BM en présence de TiO_2 - PC500 est montré sur la figure VI.20. La courbe de la figure VI.20 montre une relation linéaire entre $1/k_{app}$ et C_0 . La pente de la droite obtenue correspond à $1/k_r$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $(1/k_r K_{LH})$.

L'obtention d'une droite de la fonction ($1/k_{app} = fct(C_0)$) indique que la réaction suit bien le modèle de L-H, qui est largement adopté par de nombreux chercheurs (Houas et al., 2001 ; Hachem et al., 2001 ; Parra et al., 2002 ; Qourzal et al., 2005 ; Rajeshwar et al., 2008). La photodégradation du colorant se produit donc essentiellement à la surface du dioxyde de titane. Le tableau VI.8 rassemble les valeurs de la constante apparente de vitesse (k_r) et de la constante d'équilibre d'adsorption K_{LH} observées pour le BM.

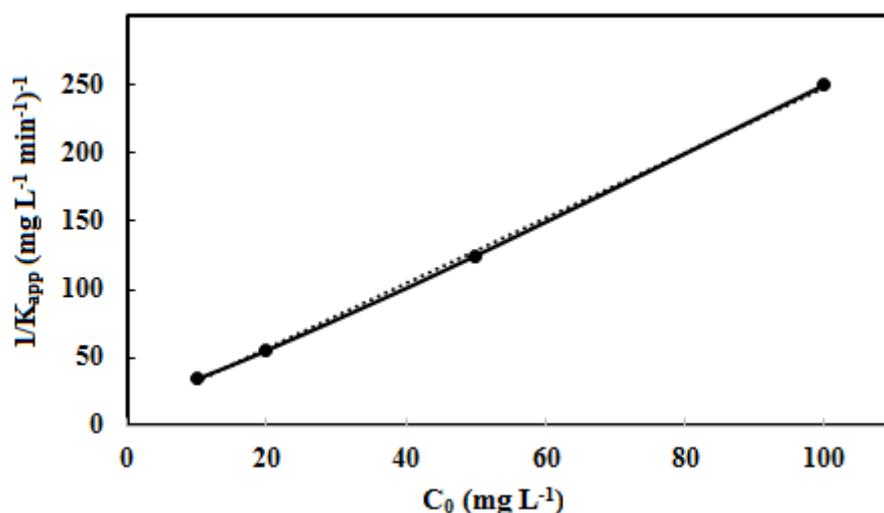


Figure VI.20 : Tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale du BM en présence de $TiO_2PC-500$: ($[BM]= 10-100$ mg L⁻¹, $[TiO_2]= 1$ g L⁻¹ ; pH= 5,8; T= 30°C et temps de contact = 240 min).

Tableau VI.8: Constante du modèle de Langmuir–Hinshelwood pour la photodégradation de BM en présence de $TiO_2-PC500$.

k_r (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	K_{LH} (L mg ⁻¹)	R^2
0,416	0,297	0,999

D'après les constantes des deux modèles d'adsorption et de photocatalyse, nous observons que K_{LH} (0,297 L mg⁻¹) est nettement supérieure à K_L (0,1135 L mg⁻¹, Tableau VI.5). Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, c'est-à-dire que la constante calculée sous irradiation K_{LH} est plus forte que K_L calculée à l'obscurité (Parraet al., 2001 ; Alahiane et al., 2013).

Pour expliquer cette différence entre les deux constantes K_L et K_{LH} plusieurs hypothèses ont été formulées. Ainsi, Alahiane et al., (2013) supposent que cette augmentation de K_{LH} est due à

une photoadsorption, et que la réaction de photodégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution, alors que **Xu et Langford, (2000)** supposent qu'il y aurait un changement des propriétés électroniques de la surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption. Une autre explication a été avancée par **Vulliet, (2002)**. Il s'agissait d'un phénomène de thermo adsorption. En effet, deux phénomènes peuvent engendrer une augmentation de la température à la surface du TiO₂ ; Le premier est dû à la recombinaison des électrons et des trous : le retour d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence s'accompagne d'une augmentation de la température très localisée et fugace mais relativement importante. Le second phénomène entraînant une augmentation de la température s'explique par le fait que les premières réactions d'oxydation induites essentiellement par les radicaux photogénérés ont des enthalpies très négatives.

VI.4. 3. 3. Détermination du taux de recouvrement θ

Le taux de recouvrement (θ) de la surface de TiO₂-PC500 peut être évalué par la relation suivante :

$$\theta = \frac{K C_0}{1+K C_0} \quad (VI. 18)$$

Où :

θ : le taux de recouvrement (%)

K : constante d'adsorption (L mg⁻¹)

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg L⁻¹) ;

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau VI.9 : Le taux de recouvrement (θ) de la surface de TiO₂-PC500 en fonction de la concentration initiale du BM

[BM](mg L⁻¹)	10	20	50	100
θ (%)	53,16	69,42	85,01	91,90

Le taux de recouvrement a été calculé en utilisant la constante d'adsorption déterminée selon le modèle de Langmuir. Les résultats présentés dans le tableau VI.9 confirment qu'effectivement le taux de recouvrement de la surface augmente considérablement avec la concentration initiale.

Ces résultats montrent que l'irradiation UV et la formation des espèces photogénérées n'influent pas sur la tendance de l'augmentation du taux de recouvrement avec la concentration.

VI.4.4. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique du colorant BM par TiO₂-PC500/UV

VI.4.4.1. Influence de la concentration du catalyseur (TiO₂-PC500)

L'oxyde de titane est considéré comme un candidat prometteur pour la destruction et l'élimination de divers confinements organiques dans l'eau (Abdel Messih et al., 2016). L'effet de sa concentration sur l'efficacité de la photocatalyse hétérogène a été étudié par de nombreux chercheurs (Benaissa, 2011; Etacheri et al., 2015; Conceição et al., 2016 ; Cuomo et al., 2016 ; Gorduk et al., 2017).

Afin d'éviter l'utilisation de l'excès de photocatalyseur TiO₂, il est essentiel de connaître sa concentration optimale pour atteindre une grande efficacité photocatalytique. A cet effet, l'influence de la concentration du photocatalyseur TiO₂-PC500 a été étudiée dans l'intervalle 0,5 - 4 g L⁻¹, et ce pour une concentration en substrat de 20 mg L⁻¹.

Les résultats obtenus (figure VI.21) montrent que l'augmentation de la concentration de TiO₂ de 0,5 à 1 g L⁻¹, favorise la photodécoloration et la minéralisation du BM. Il est bien connu que l'augmentation de la quantité de photocatalyseur augmente le nombre de sites actifs sur la surface du photocatalyseur, provoquant une augmentation du nombre de photons absorbés et par conséquent une production plus importante des radicaux [•]OH. L'augmentation de la concentration du TiO₂ conduit également à une augmentation du nombre de molécules de colorant adsorbées (Benaissa, 2011).

Lorsque la concentration de TiO₂ est égale à 2 g L⁻¹, le taux de photodécoloration régresse légèrement (figure VI.21a). Cependant, lorsqu'on augmente la concentration jusqu'à 4 g L⁻¹ l'efficacité de photodécoloration régresse sensiblement. Par contre, pour la photominéralisation, la régression de l'efficacité commence à partir de la concentration 2 g L⁻¹. Mais il faut souligner que l'augmentation de la concentration de 1 à 2 g L⁻¹ n'entraîne qu'une faible augmentation du taux de photominéralisation. Pour des raisons économiques et vue que la différence entre les taux de photodécoloration et entre les taux de minéralisation, obtenus avec 1 g L⁻¹ et 2 g L⁻¹ en TiO₂, n'est pas très significative (figure VI.21a et b), nous avons choisi pour la suite de l'étude une concentration en TiO₂ égale à 1 g L⁻¹. La concentration 1 g L⁻¹ a été considérée comme concentration optimale par un grand nombre de chercheurs (Haiba et al., 2013 ; Laid et al., 2014 ; Abou-Gamra et al., 2016 ; Nathália et al., 2017).

La variation des taux photodécoloration et de minéralisation avec la concentration du TiO₂ peut être expliquée, tout d'abord par l'augmentation du nombre de sites du photocatalyseur avec la concentration de TiO₂ mais lorsque cette dernière est très élevée, la surface globale des grains

devient importante pour constituer un écran à la radiation lumineuse incidente et par conséquent l'activité catalytique diminue.

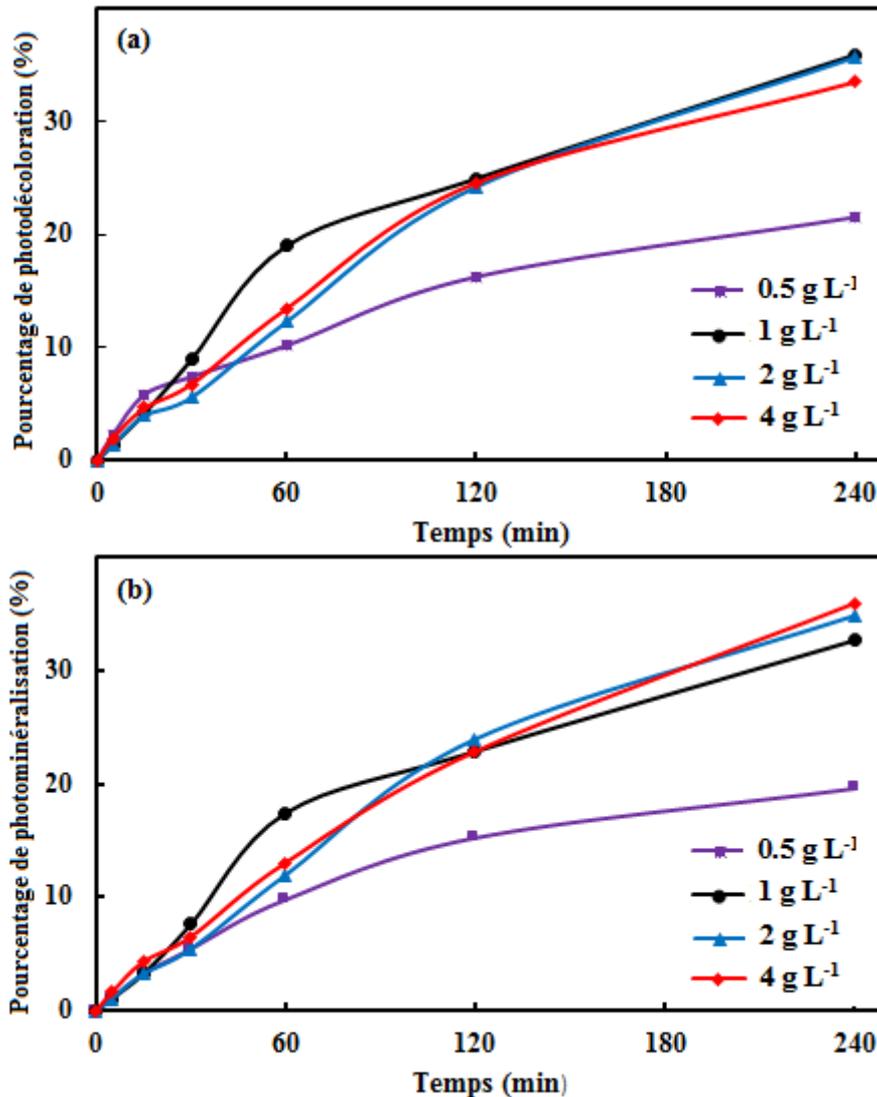


Figure VI.21 : Influence de la concentration du TiO₂-PC500 sur (a) le taux de décoloration et (b) de minéralisation: ([BM]= 20 mg L⁻¹; [TiO₂-PC500]= 0,5- 4 g L⁻¹;pH= 5,8et T=30°C).

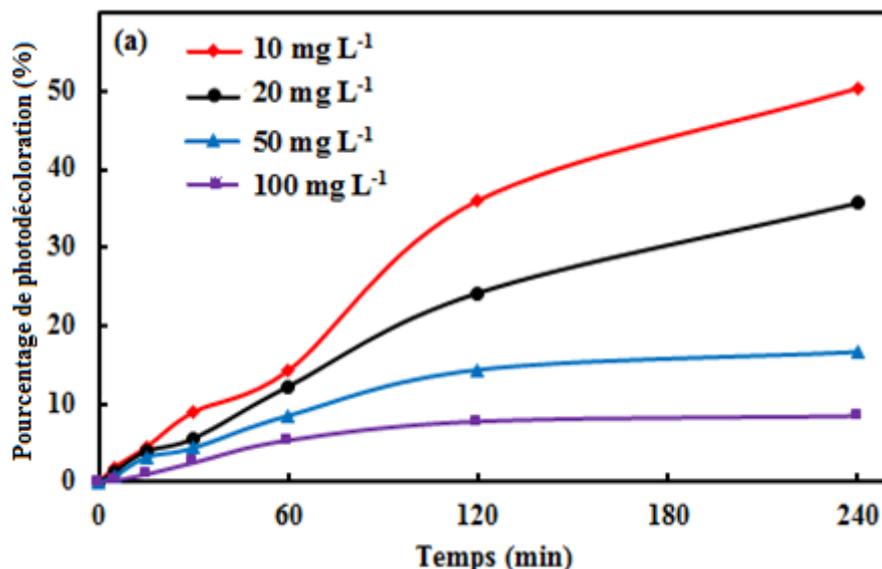
VI.4.4.2. Influence de la concentration du colorant BM

Le but de cet essai est d'analyser l'influence de la concentration initiale en colorant dans l'eau à traiter sur l'efficacité du procédé photocatalytique. En effet, comme une certaine quantité d'UV peut être absorbée par les molécules du colorant plutôt que par la surface du TiO₂, il est

clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en colorant (**Simon et al., 2008**).

L'étude cinétique de la réaction photocatalytique du colorant en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier la concentration initiale du colorant BM de 10 à 100 mg L⁻¹ tandis que d'autres variables sont maintenues constantes. La figure VI.22a rapporte les cinétiques de dégradation du colorant BM en présence de TiO₂-PC500 en suspension. Les courbes présentées dans la figure VI.22a montrent que l'efficacité de la photodécoloration diminue avec l'augmentation de la concentration en colorant. En effet, lorsqu'on augmente la concentration de 10 à 100 mg L⁻¹ l'efficacité de décoloration diminue de 50,39 à 8,48%.

A partir de la figure VI.22b on remarque la photocatalyse sur TiO₂-PC500 conduit à une réduction relativement importante de la DCO notamment aux faibles concentrations en BM. On a trouvé que l'efficacité de minéralisation diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant. Pour les concentrations initiales 10 et 100 mg L⁻¹ en BM les taux de réduction de la DCO sont 42,30 et 11,71 % respectivement. Plusieurs explications de ce comportement peuvent être envisagées. Premièrement, il est possible que la photogénération de trous h⁺ et/ou de radicaux [•]OH à la surface du catalyseur soit réduite à cause du recouvrement des sites actifs par le colorant. Une autre explication voudrait que l'absorption d'une quantité significative d'UV par les molécules de colorant plutôt que par la surface du TiO₂, diminue l'intensité du rayonnement absorbé au niveau du catalyseur, réduisant de ce fait l'efficacité de la réaction photocatalytique (**Mohamed et al., 2014**). On peut donc conclure que plus la concentration initiale en colorant est grande, plus la surface du catalyseur disponible pour absorber des radiations et photogénérer plus de trous h⁺ et/ou de radicaux [•]OH est faible.



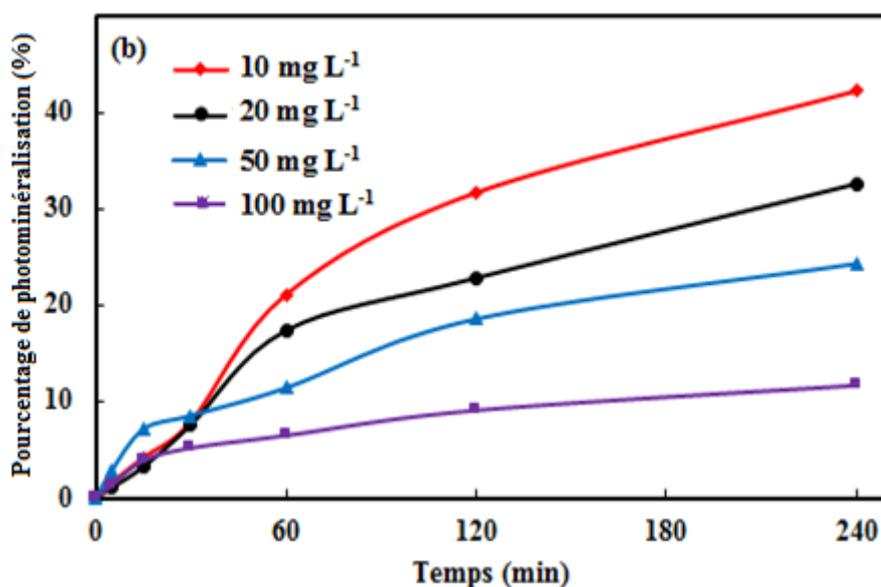


Figure VI.22 : Influence de la concentration du colorant BM sur (a) le taux de décoloration et (b) le taux de minéralisation ($[BM] = 10-100 \text{ mg L}^{-1}$; $[TiO_2PC-500] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $pH = 5,8$ et $T=30^\circ C$).

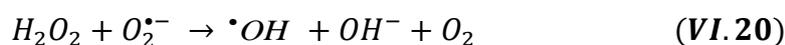
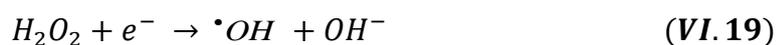
VI.4.4.3. Influence de la présence du peroxyde d'hydrogène

Il est connu que la photolyse du peroxyde d'hydrogène, génère des radicaux. Donc la présence de H_2O_2 pourrait contribuer à la dégradation du BM. Il serait donc intéressant de déterminer la concentration optimale de H_2O_2 . La figure VI.23 montre la variation des taux de photodécoloration et photominéralisation en fonction de la concentration en H_2O_2 .

Les résultats présentés dans la figure VI.23 montrent que les taux de photodécoloration et de photominéralisation du colorant BM augmentent avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 jusqu'à un optimum pour une concentration $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Ensuite, une augmentation supplémentaire de la concentration de H_2O_2 conduit à une diminution des taux de photodécoloration et de photominéralisation du colorant BM. On remarque que les taux de photodécoloration et de photominéralisation du colorant BM à 10^{-1} M en H_2O_2 sont inférieurs

à ceux obtenus avec 10^{-2} M. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs qui ont d'ailleurs signalé l'importance de l'effet de H_2O_2 sur la dégradation photocatalytique. (Muruganandham et Swaminathan, 2004; Senthilkumar et al., 2005; Aliouche, 2007).

Certains chercheurs (Malouki et al., 1995; Djebbar et al., 1998; Chatterjee et al., 2002; Daneshvar et al., 2003; Chen et al., 2004; Velegraki et al., 2006) attribuent l'accroissement du taux de photodécoloration à l'inhibition de la recombinaison électron-trou et également par la production de plus de radicaux $\cdot OH$ à la surface de TiO_2 selon les équations suivantes :



La photolyse de H_2O_2 donne lieu à la formation des radicaux $\cdot OH$ (équation VI.21) contribue également à la dégradation du colorant BM. Donc plus la concentration de H_2O_2 est grande plus la quantité des radicaux $\cdot OH$ est grande.



Cependant, un grand excès de réactifs, dans notre cas 0,1 M, peut avoir un comportement de facteur limitant, car H_2O_2 peut devenir un piège pour les radicaux hydroxyles (équation VI.22) et ainsi provoquer une diminution de la cinétique de dégradation de la matière organique. Le $HO_2\cdot$ produit à la réaction VI.22 entre également en compétition avec les composés organiques pour réagir avec les radicaux hydroxyles selon la réaction VI.23.



On peut conclure que l'ajout d'un accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron et par conséquent augmenter l'efficacité de la photocatalyse.

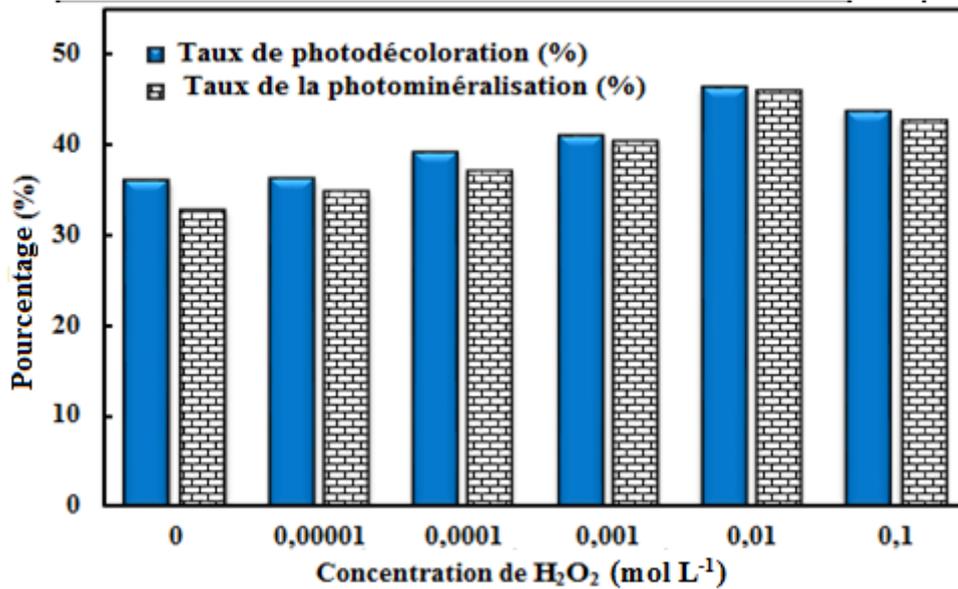


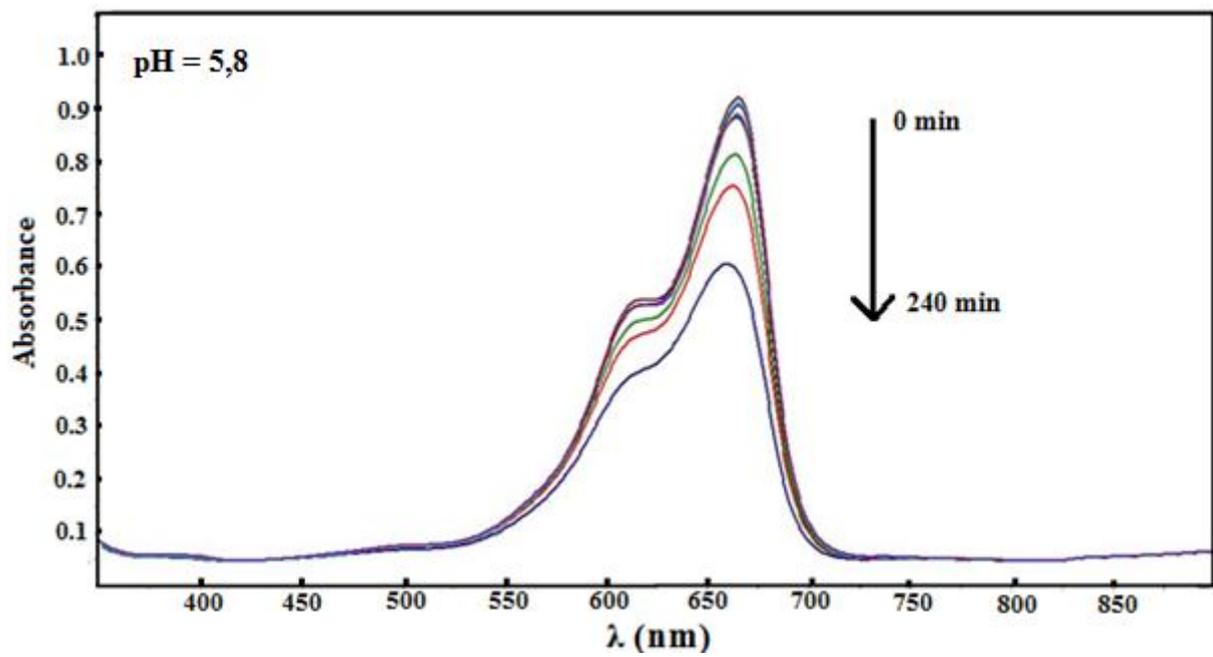
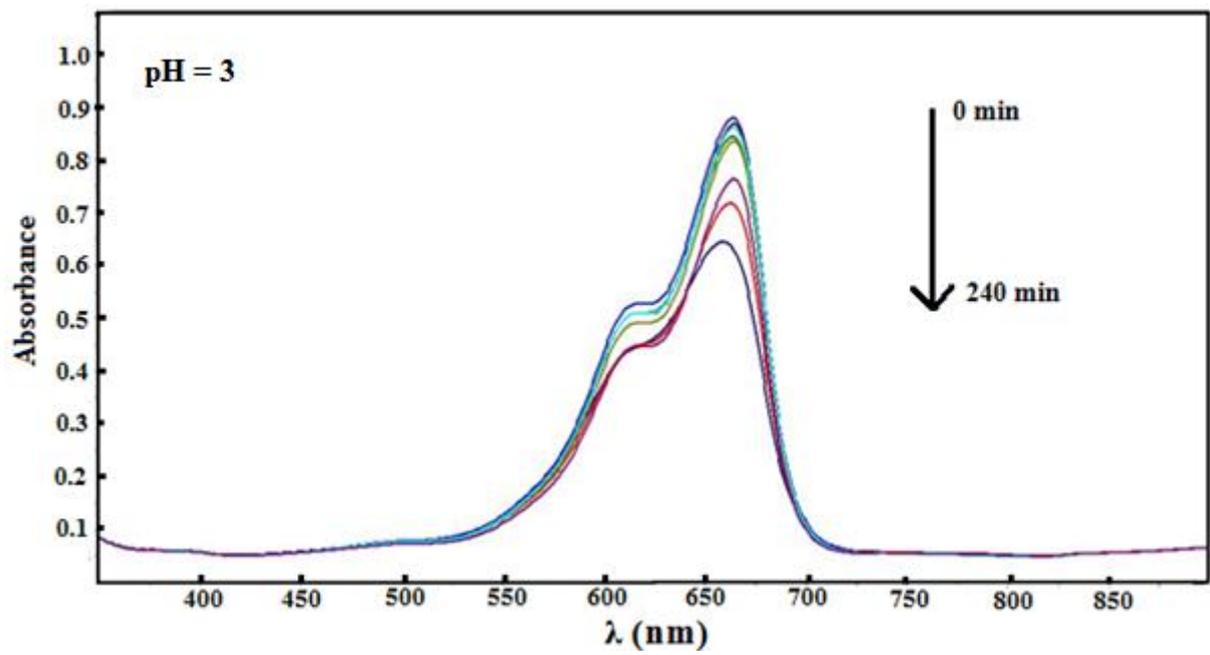
Figure VI.23 : Influence de l'ajout de H₂O₂ sur les taux de photodécoloration et de minéralisation ([BM]= 20 mg L⁻¹ ; [TiO₂-PC500]= 1 g L⁻¹ pH = 5,8 et T=30°C).

VI.4.4.4. Influence du pH

En raison du comportement amphotère de la plupart des oxydes des semi-conducteurs, l'influence du pH des suspensions sur la dégradation photocatalytique est importante (Saïen et al., 2007 ; Kasiri et al., 2008 ; Nezamzadeh-Ejhieh et al., 2010). D'ailleurs, la littérature (Piscopo, 2002) s'accorde à dire que la valeur du pH est de loin le facteur le plus influent dans le processus de photocatalyse UV/TiO₂. Pour ces raisons, des expériences ont été réalisées afin de chercher la valeur de pH où la réaction de décoloration est plus rapide.

Dans cette étude, l'effet du pH sur la photodégradation de BM a été examiné. Le pH initial du mélange réactionnel est ajusté à une valeur dans l'intervalle de 3 - 9 (C₀ = 20 mg L⁻¹ et une dose de TiO₂ de 1 g L⁻¹).

La photodécoloration de la solution du BM au cours du temps à différentes valeurs de pH est exprimée par la diminution progressive de l'absorbance (Figure VI.24). Les spectres enregistrés dans le domaine 350-900 nm et à différents pH montrent que la cinétique de photodécoloration à pH acide est moins rapide qu'à pH basique.



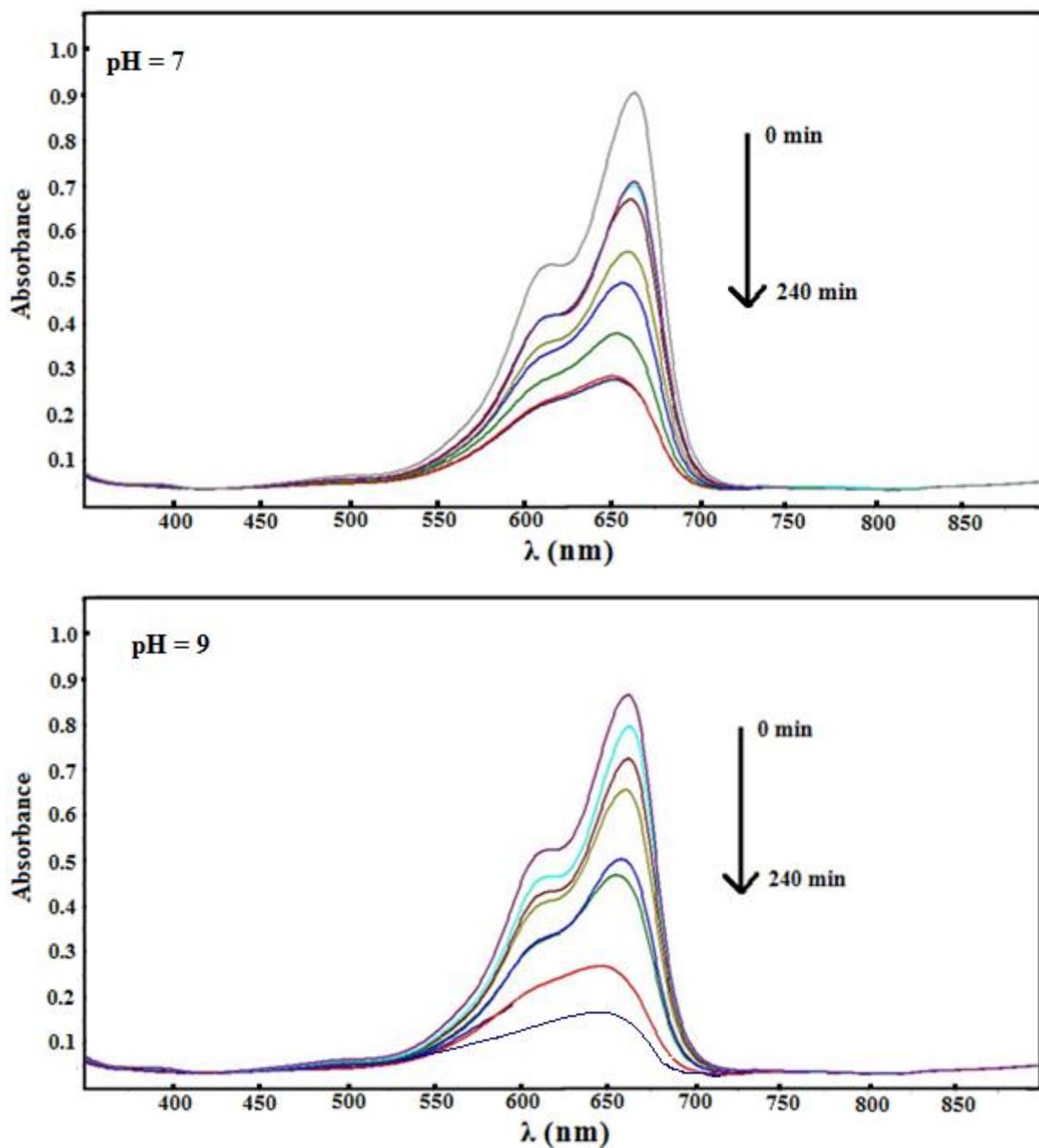


Figure VI.24 : Evolution du spectre d'absorption des solutions de bleu de méthylène à différents pH et sous irradiation UV à 365 nm et en présence de TiO_2 ($[\text{BM}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2\text{-PC500}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Ce résultat est indicatif du rôle significatif de la propriété de surface du photocatalyseur TiO₂ ; la propriété acide-base de la surface de l'oxyde métallique, très sensible à la variation du pH, a une influence considérable sur l'activité photocatalytique. L'effet du pH peut être expliqué sur la base du point de charge nulle de TiO₂(figure VI.25) (Lakshmi et al., 1995).

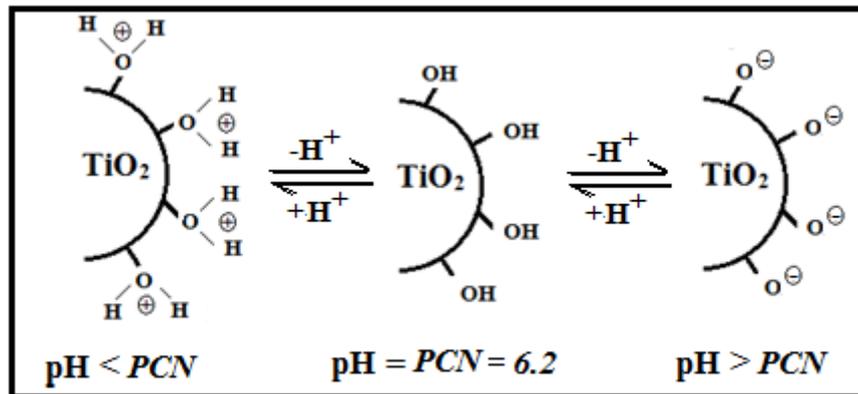
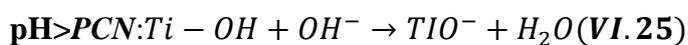


Figure VI.25 : Modification de la charge de surface du TiO₂ en fonction du pH (Tang et al., 1997).

D'une façon générale, lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur des fonctions chargées, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre le TiO₂ et ce composé. En effet, selon le point de charge nulle du solide, la charge superficielle de ce dernier dépend du pH. Ainsi, pour le TiO₂ où le PCN = 6,2 (Gumy et al., 2006 ; Aguedach et al., 2008) , la surface est chargée positivement pour des pH < 6,2, et négativement pour des pH > 6,2 (Zhao et al., 2004 ; Anandan et al., 2006 ; Alahiane et al., 2013) selon les équations suivantes :



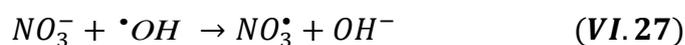
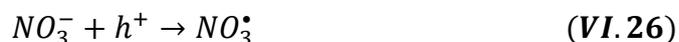
En effet, en milieu basique, une forte adsorption du colorant sur les particules de TiO₂ est observée et qui est due, probablement, à l'attraction électrostatique de la charge négative de TiO₂ et la charge positive du colorant puisque le BM est un colorant cationique. La diminution de la photodécoloration en milieu acide est due à la répulsion entre la charge positive du colorant BM et la charge positive de la surface des particules de TiO₂.

VI.4.4.5. Influence des sels

Il est connu qu'en plus des colorants eux même, les eaux usées de l'industrie du textile contiennent des sels dont la présence pourrait avoir un effet sur la dégradation photocatalytique du colorant. Étant donné que l'effet de Na^+ est négligeable (**Liu et al., 2012 ; Abdullah et al., 1990**). Des sels de sodium comportant différents anions à une concentration de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ont été ajoutés séparément dans la solution du BM. Les résultats de l'étude de l'influence de plusieurs types d'anions sur la photodégradation de BM sont décrits sur la figure VI.26.

On remarque quel'ajout de ces anions au milieu réactionnel, entraîne une diminution notable de la cinétique de disparition du BM.L'effet de la présence des anions sur la photodégradation et la photominéralisation est presque identique. On constate également que l'effet de la présence des carbonates sur l'efficacité de photodégradation est plus important que ceux observés avec les autres anions. L'inhibition de la dégradation du colorant BM au pH basique par les sels inorganiques décroît selon l'ordre suivant : Carbonate> sulfate> chlorure> nitrate. Ces résultats sont d'accord avecles résultats obtenus par**Guillard et al.,(2003)**.

D'après la littérature, ces effets peuvent s'interpréter par le piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ par les ions présents en solution(**Bahnemann et al., 1994 ; Guillard et al., 2003**).L'effet d'inhibition des ions NO_3^- sur la photodégradation et la photominéralisationpeut être expliqué par les réactions des trous positifs et des radicaux hydroxyles avec NO_3^- . Le trou positif se comporte avec l'ion NO_3^- comme un accepteur d'électrons (réactionVI.26)et les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont piégés également avec les ions NO_3^- (équation VI.27)(**Sökmen et Ozkan, 2002**) entraînant un prolongement de la durée d'élimination du colorant. En d'autres termes, l'effet retardé, qui est causé par NO_3^- est un exemple typique d'inhibition compétitive. Des résultats similaires ont été observés par quelques chercheurs (**Guillard et al., 2003 ; Liu et al., 2012 ; Lachheb et al., 2002 ; Guillard et al., 2005**).

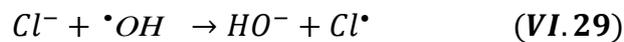


Plusieurs chercheurs ont constaté que la présence des ions chlorure diminue la concentration des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le milieu réactionnel (**Sclafani et al., 1990 ; Muhammad et Hamidi,**

2013 ; Chong et al., 2010). La diminution de la dégradation du colorant en présence d'ions chlorure est due aux phénomènes de piégeage des trous par l'ion chlorure. La réaction rapide des trous positifs avec certains anions tels que les chlorures a été également rapportée par d'autres chercheurs (**Abdullah et al., 1990 ; Buxton et al., 1988**) :



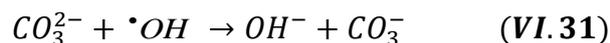
Certains chercheurs ont souligné que l'effet important d'inhibition des ions chlorure est également dû au piégeage des radicaux hydroxyle par les ions Cl^{-} (**Epling et Lin, 2002 ; Daneshvar et al., 2003**). Par ailleurs, la présence des ions chlorure peut conduire à la formation de composés organiques chlorés qui sont reconnues comme substances très nuisibles (**Kiwi et coll, 2000**).



Dans le cas de sel de sulfate, les ions sulfate sont immédiatement adsorbés à la surface de TiO_2 , entraînant ainsi une désactivation. Ces ions réagissent avec les trous positifs comme suit (**Low et al., 1991 ; Qourzal et al., 2007**) :



Dans le cas d'ions carbonate, l'effet inhibiteur s'explique par la compétition entre les carbonates et la molécule du BM vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Cette compétition est décrite par l'équation suivante (**Buxton et al., 1988 ; Doré, 1989 ; Guillard et al., 2003 ; Roland Kossonou et al., 2017**).



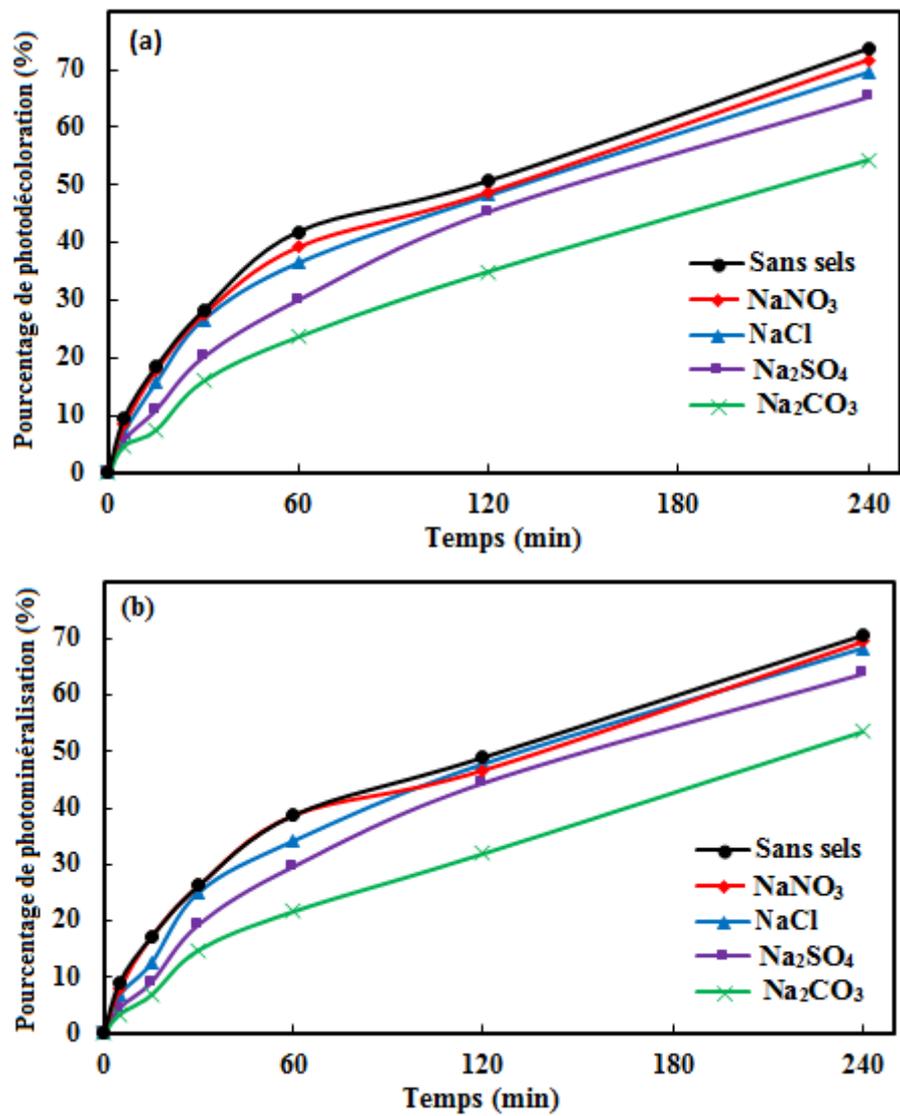


Figure VI.26 : Influence de la présence des sels de différents anions sur (a) le taux de décoloration et (b) le taux de minéralisation: ($[BM]= 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{sel}] = 0,05\text{M}$; $[\text{TiO}_2\text{PC-500}]= 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}= 9$ et $T=30^\circ\text{C}$).

VI.4.4.6. Effet du barbotage de l'air

Un ensemble d'expériences a été réalisé afin de déterminer l'effet de la concentration de l'oxygène, dissous dans la solution du BM, sur l'efficacité de dégradation photocatalytique du colorant étudié. La concentration de l'oxygène dissous pourrait être augmentée par le barbotage de l'oxygène dans la solution. A cet effet, différentes expériences ont été menées en appliquant différents débits de barbotage d'air dans la solution étudiée. La photodécoloration et la photominéralisation de la solution étudiée ont été examinées dans les trois cas suivants :

- ✓ Sans barbotage de l'air,
- ✓ Avec barbotage de l'air à faible débit (3 L min^{-1}),
- ✓ Avec barbotage de l'air à débit relativement élevé (5 L min^{-1})

Les résultats rassemblés dans le tableau VI.10 montrent que l'apport en oxygène à la solution influe fortement sur la cinétique de dégradation photocatalytique du colorant BM. On remarque que l'augmentation du débit de barbotage d'air entraîne une augmentation de la vitesse initiale de dégradation du BM. En effet, quand on applique un débit de 3 L min^{-1} la vitesse initiale augmente de 76,29% par rapport à celle observée sans barbotage d'air. Cependant, lorsque le débit est égal à 5 L min^{-1} , la vitesse initiale augmente de 80,85% par rapport à celle obtenue à 3 L min^{-1} . L'effet positif de l'augmentation de la concentration en O_2 sur la vitesse de dégradation d'un polluant organique a déjà été observé dans plusieurs études (**Turchi et Ollis, 1990; Alfano et al., 1997 ; Almquist et Biswas, 2001**). Le rôle d'oxygène est de s'adsorber sur la surface du TiO_2 et d'attraper les électrons passés à la bande de conduction, les empêchant ainsi de se recombiner avec les trous (**Zekri, 2012**).

Le transfert d'électrons de l'oxyde de titane à l'oxygène moléculaire est le processus primaire le plus lent du mécanisme de photocatalyse (**Gerischer et Heller, 1991**). Selon **Gerischer et Heller (1991)**, la réaction de l'oxygène adsorbé avec des électrons photo-générés à la surface de la particule d'oxyde de titane est relativement lente et peut être l'étape contrôlant la vitesse dans les réactions d'oxydation photocatalytique (**Almquist et Biswas, 2001**).

Tableau VI.10 : Vitesse initiale de dégradation du BM en fonction du débit de barbotage de l'air.

Débit (L min^{-1})	0	3	5
V_0 ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,881	1,232	2,111

VI.5. Conclusion

Ce chapitre est composé de deux grandes parties :

La première partie a porté sur l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur TiO_2 - PC500 en poudre. Les résultats obtenus montrent que :

- L'équilibre d'adsorption du BM sur le semi-conducteur TiO_2 est rapide avec un temps de contact égal à 60 minutes et qu'une masse de TiO_2 correspondant à une concentration 1 g L^{-1} est une masse optimale.
- La quantité de colorant adsorbée par gramme de TiO_2 augmente avec la concentration initiale du colorant et le pH. La quantité maximale adsorbée a été obtenue à pH 9.
- D'autre part, la présence des sels n'affecte ni la capacité ni la cinétique de rétention du BM sur TiO_2 .
- La température a un effet positif sur l'adsorption du BM par le catalyseur. La détermination du signe et de la valeur de l'enthalpie nous a permis de conclure que le processus d'adsorption du BM sur le TiO_2 est endothermique et qu'il est gouverné par la chimisorption. D'autre part les valeurs négatives de ΔG° confirment la spontanéité du processus d'adsorption.
- Le modèle cinétique le plus adapté pour la modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant BM sur le TiO_2 est le modèle du pseudo-second ordre. Deux modèles empiriques (modèle de Langmuir et modèle de Freundlich) ont été appliqués pour décrire le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène par TiO_2 . D'après les résultats obtenus, le modèle de Langmuir est le plus adapté pour décrire l'adsorption du colorant BM par TiO_2 . Cela signifie que les molécules du colorant sont alors adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant.

La seconde partie de ce chapitre consacrée à l'étude de la photocatalyse hétérogène UV/ TiO_2 semble donner des résultats intéressants pour le traitement des eaux résiduaires. La dégradation du BM par UV/ TiO_2 est toutefois fortement influencée par un certain nombre de facteurs et les principaux résultats peuvent être résumés comme suit:

- La photocatalyse s'est montrée plus efficace que la photolyse directe UV, dans le processus de décoloration sous éclairage externe polychromatique avec $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$.
- La position horizontale de la lampe est plus efficace en photodégradation et photominéralisation de la solution du BM que la position verticale de la lampe.

- La dégradation photocatalytique du BM suit effectivement une cinétique de premier ordre et l'approche cinétique a montré que le modèle de Langmuir Hinshelwood est mieux adapté à la description de nos résultats expérimentaux.
- La concentration optimale du photocatalyseur $\text{TiO}_2\text{PC-500}$ correspondant à l'efficacité maximale de photodégradation et de photominéralisation est égale à 1 g L^{-1} .
- Les taux de photodégradation et de photominéralisation diminuent lorsque la concentration du BM augmente.
- L'acidification du milieu réactionnel ralentit considérablement la disparition du BM alors que son alcalinisation l'accélère.
- Le barbotage de l'air et la présence de sels ont influencé les taux de la photodégradation et photominéralisation de la solution du BM, de sorte que les valeurs de ces taux ont augmenté avec le débit de barbotage de l'air et ont diminué en présence des sels.

L'ensemble des résultats fait ressortir que la photocatalyse sur TiO_2 peut être considérée comme méthode prometteuse pour le traitement des eaux usées.

Chapitre VII
Couplage de l'électro-
oxydation et de la
photocatalyse

VII.1. Introduction

La photo-électrocatalyse a reçu de plus en plus d'attention dans l'oxydation des polluants organiques. Elle a présenté un plus grand potentiel que la photocatalyse individuelle et le processus d'électro-oxydation. L'effet synergique entre la photocatalyse et l'électro-oxydation a été mis en évidence, ce qui a contribué à la grande efficacité de l'oxydation photo-électrocatalytique des polluants organiques. Dans ce travail, nous présenterons les résultats du procédé couplant l'électro-oxydation à la photocatalyse hétérogène sur TiO_2 d'un colorant cationique BM. La photoactivité de l'électrode PbO_2 par l'irradiation UV a été également étudiée. L'influence de nombreux facteurs tels que, pH, la concentration initiale du polluant et la densité de courant a été examinée.

VII.2. Effet de l'irradiation UV sur l'électrode PbO_2

L'électrode de PbO_2 a été utilisée essentiellement comme anode dans l'électro-oxydation des polluants organiques, mais puisque ce matériau est considéré comme un semi-conducteur, il se pourrait, qu'il possède des propriétés photocatalytiques.

Avant d'étudier la dégradation du BM par le couplage de l'électro-oxydation et la photocatalyse hétérogène sur TiO_2 , nous avons tout d'abord étudié l'effet de l'irradiation UV sur l'électrode PbO_2 . Pour cela, des expériences sur les deux systèmes (le système BM + PbO_2 à l'obscurité et le système BM + PbO_2 + UV) ont été conduites à pH libre, température 30 °C et une concentration initiale du BM de 100 mg L⁻¹. Afin de vérifier les propriétés photocatalytiques de l'électrode PbO_2 nous avons effectué, en plus des mesures mentionnées ci-dessus, la photolyse de la solution du BM avec une lampe UV. Les résultats de mesure de l'adsorption du BM sur PbO_2 , de photolyse de la solution du BM et de la photocatalyse de BM sur PbO_2 sont rassemblés sous forme de courbes dans la figure VII.1.

Les résultats obtenus (figure VII.1) indiquent globalement qu'à l'obscurité l'électrode PbO_2 a un effet de décoloration sur le BM, ceci est probablement dû à l'adsorption des molécules de BM à la surface de l'électrode. En absence de l'électrode de PbO_2 , la photolyse de la solution de BM produit une décoloration relativement faible. Cependant, en présence de l'électrode PbO_2 et une radiation UV la décoloration de la solution est plus importante. Ces résultats montrent que le PbO_2 possède des propriétés photocatalytiques et par conséquent pourrait contribuer doublement dans la décoloration de la solution du BM, par la voie électrochimique et la voie photocatalytique. On pourrait alors conclure que l'électrode PbO_2 est une photoanode.

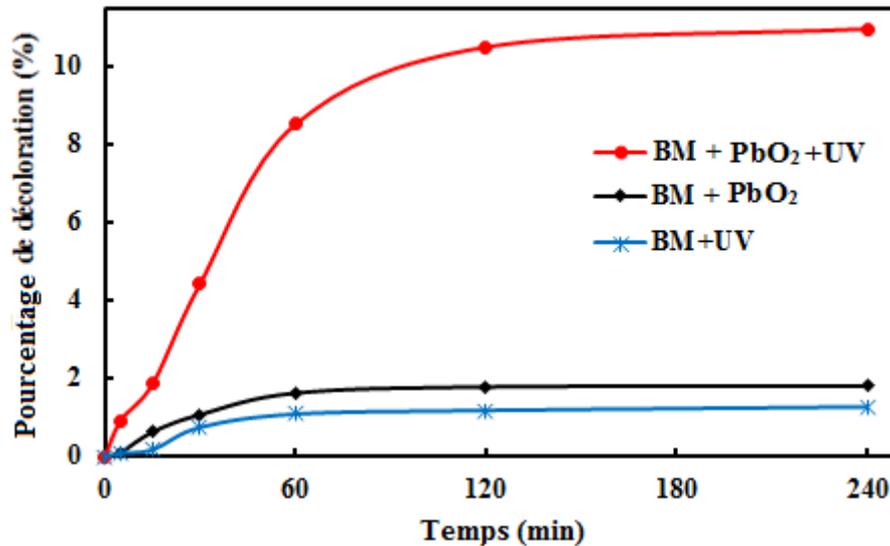


Figure VII.1 : Etude de l'effet de l'irradiation UV sur l'électrode PbO₂ ([BM] = 100 mg L⁻¹ et pH libre)

VII.3. Couplage de l'électro-oxydation avec la photocatalyse

Afin de concrétiser la faisabilité de la combinaison de l'électro-oxydation avec la photocatalyse, différents systèmes réactionnels ont été utilisés pour étudier la performance de la décoloration et de la minéralisation du BM par le couplage. Les conditions expérimentales ont été fixées comme suit : [BM] = 100 mg L⁻¹ ; I = 50 mA cm⁻² ; pH = 9. Les résultats illustrés dans la figure VII.2a montrent une cinétique de décoloration relativement rapide. Une décoloration complète de la solution du BM a été obtenue après 60 min de traitement. Cependant, la cinétique de minéralisation de la solution du BM à 100 mg L⁻¹ est moins rapide que celle de la décoloration et un taux de minéralisation de 100% n'a été obtenu qu'après 120 min de traitement (figure VII.2b).

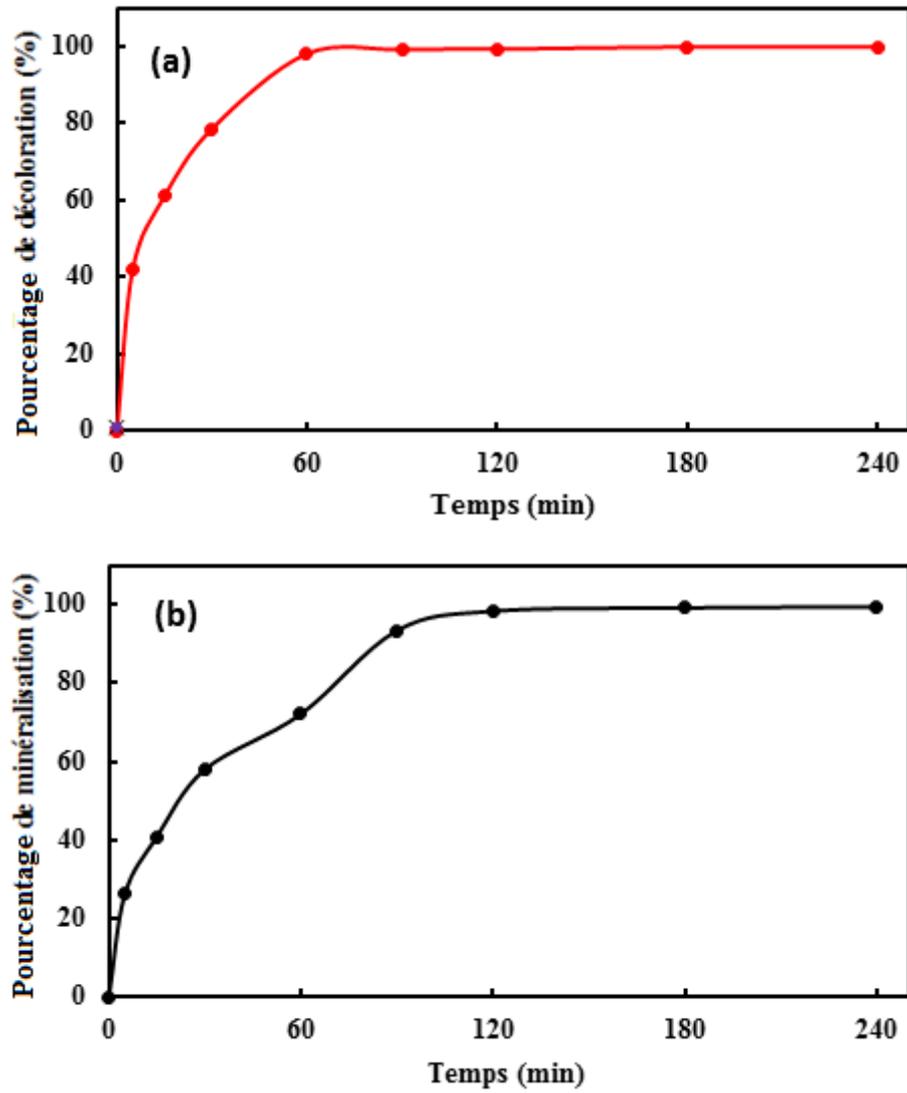
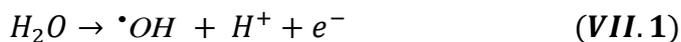


Figure VII.2 : Evolution des taux de (a) dégradation et de (b) minéralisation du BM par couplage de techniques ($[BM] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $I = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $\text{pH} = 9$ et Vitesse d'agitation = 400 tr min^{-1}).

VII.4. Effet de certains paramètres expérimentaux sur la dégradation du BM par le couplage de l'électro-oxydation et de la photocatalyse.

VII.4.1. Effet du pH

L'étude de l'effet du pH sur la dégradation du BM par le processus de couplage de l'électro-oxydation et de la photocatalyse a été menée sur une série de solutions de BM 100 mg L⁻¹ à différents pH : 3, 5, 7 et 9. Les résultats expérimentaux présentés dans la figure VII.3 montrent que l'effet du pH constaté est identique à celui observé dans la dégradation par photocatalyse. On a trouvé que les taux de dégradation et de minéralisation augmentent avec l'augmentation du pH. Les résultats montrent également que le milieu acide (pH 3 et 5,8) ne favorise pas la dégradation du colorant cationique BM. Par contre la dégradation est plus importante en milieu neutre et notamment en milieu basique. Les valeurs les plus élevées des taux de dégradation et de minéralisation (99,99 % et 99,77%) sont obtenues à pH 9. Nous interprétons ces résultats par la réaction de formation des radicaux hydroxyle (équation VII.1) qui est favorisée par le milieu basique. Par conséquent, une génération plus rapide de $\cdot\text{OH}$, en milieu basique, a accéléré la dégradation de colorant BM



L'attraction électrostatique, entre les grains de TiO₂ et les molécules du colorant cationique, en milieu basique, pourrait être une cause de l'amélioration des taux de décoloration et de minéralisation. En effet, en milieu basique la surface des grains de TiO₂ se charge négativement ce qui favorise l'adsorption des molécules du BM chargés positivement par le TiO₂.

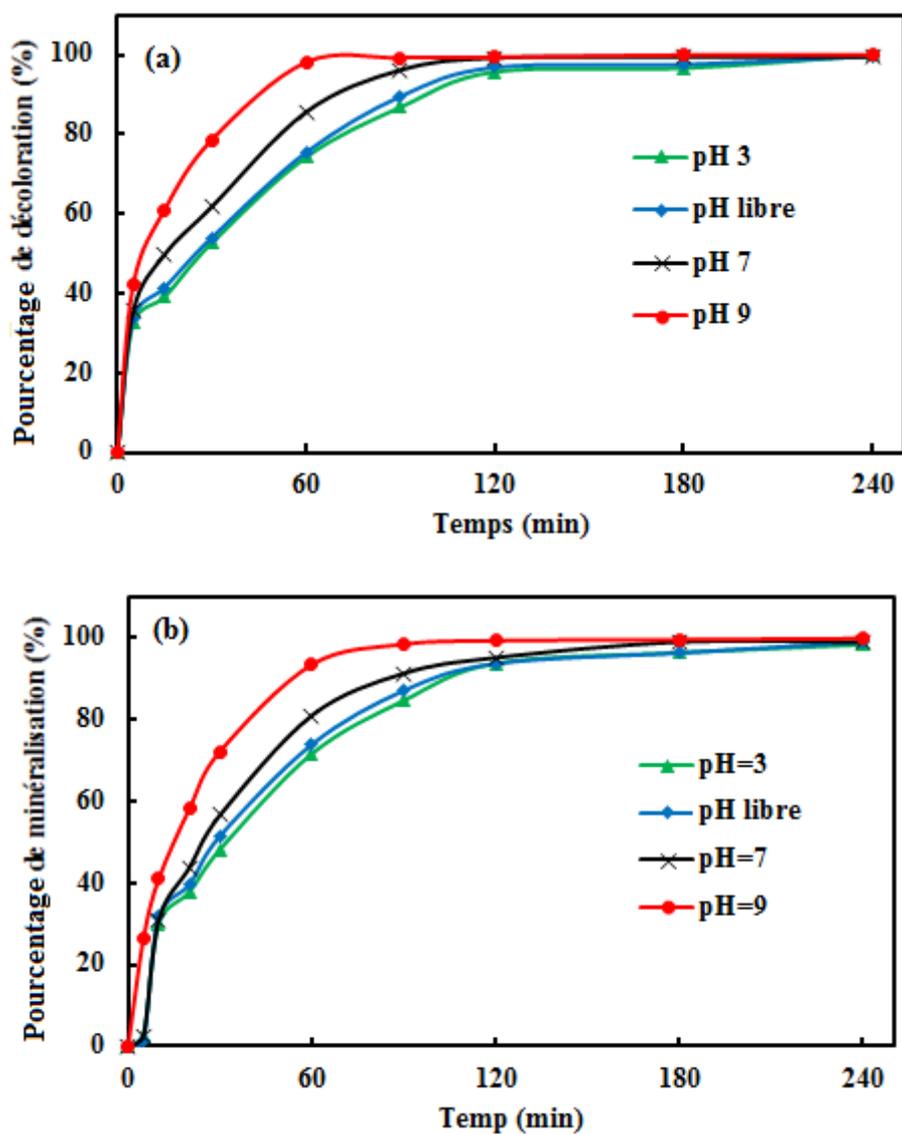


Figure VII.3. Effet du pH sur les taux (a) de décoloration du BM et (b) de minéralisation ([BM] = 100 mg L⁻¹ ; courant densité = 50 mA cm⁻² ; [Na₂SO₄] = 7,2 g L⁻¹ ; d = 3,5 cm, vitesse d'agitation = 400 tr min⁻¹ et T = 30 ° C).

VII.4.2. Influence de la densité de courant

En général la densité de courant traduit la vitesse de production des radicaux hydroxyles et par conséquent la vitesse de décoloration et de minéralisation du colorant BM. Afin de mettre en évidence l'effet de la densité de courant sur la décoloration et la minéralisation de la solution nous avons réalisé des expériences de couplage entre l'électro-oxydation et la photocatalyse à différentes densités de courant (5, 10, 20, 30, 50 et 70 mA cm⁻²). Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure VII.4.

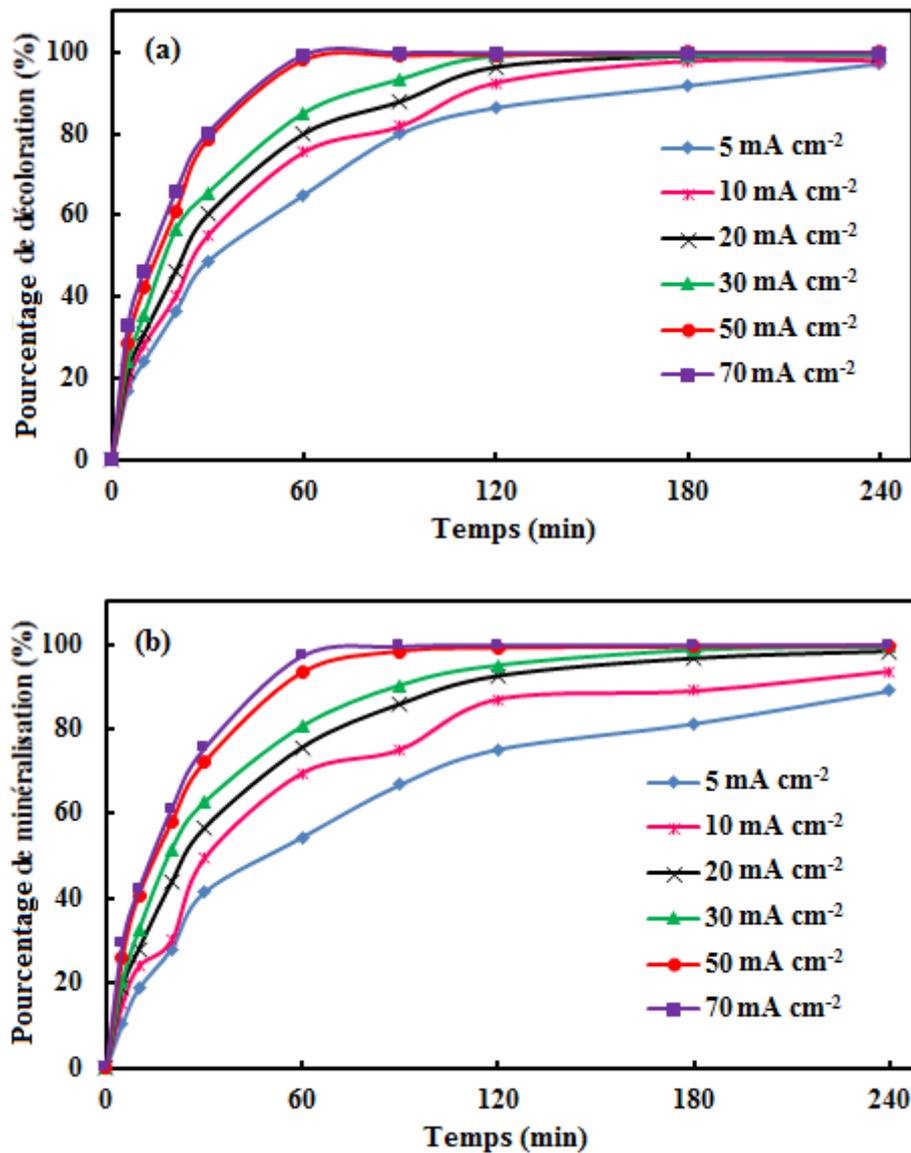


Figure VII.4. Effet de la densité de courant sur les taux (a) de décoloration et (b) de minéralisation du BM ([BM] = 100 mg L⁻¹ ; [Na₂SO₄] = 7,2 g L⁻¹ ; pH = 9 ; d = 3,5 cm ; vitesse d'agitation = 400 tr min⁻¹ et T = 30 ° C).

Un examen de la figure VII.4 permet de conclure qu'une nette tendance vers une augmentation de la puissance d'oxydation à mesure que la densité de courant augmente, car les taux de

formation des espèces actives sont certainement plus élevés à densité de courant plus élevée (Shi et al., 2005).

On remarque que lorsque la densité de courant augmente de 50 à 70 mA cm⁻², la vitesse de dégradation et de minéralisation n'augmente que très faiblement.

Ainsi, le bon choix de la densité de courant ouvre une grande possibilité d'atteindre la meilleure efficacité de dégradation et minéralisation tout en évitant les problèmes d'encrassement des électrodes fréquemment rencontrés (Chunyong et al., 2009).

Si on compare les résultats de l'effet de la densité de courant étudié dans la partie d'oxydation anodique avec ces résultats, on remarque une augmentation de l'efficacité de dégradation et de minéralisation avec le couplage de procédés par rapport à l'oxydation anodique, cette augmentation représente la contribution de la photocatalyse.

VII.4.3. Effet de la concentration initiale de BM

La concentration initiale du polluant organique à étudier est un facteur très important. Dans ce travail nous avons essayé de mettre en évidence l'influence de ce facteur sur l'élimination de BM par le procédé couplant la photocatalyse à l'électro-oxydation. Pour cela, nous avons choisi différentes concentrations (20, 50, 100, 200 et 400 mg L⁻¹).

La figure VII.5 montre que pour toutes les concentrations étudiées la dégradation de BM augmente avec le temps. Nous constatons également que l'efficacité de dégradation de BM diminue avec l'augmentation de la concentration du polluant. En effet, les taux de dégradation obtenus (figure VII.5a) après une durée de traitement de 240 min sont 99,94% ; 99,63% ; 99,99% ; 98,67% et 92,04% pour les concentrations 20, 50, 100, 200 et 400 mg L⁻¹ respectivement.

Aussi, la même tendance a été observée pour la minéralisation (figure VII.5b). En effet, après 240 min de traitement les taux sont 99,87% ; 99,77% ; 99,60% ; 89,57% et 82,10% pour les concentrations 20, 50, 100, 200 et 400 mg L⁻¹ respectivement.

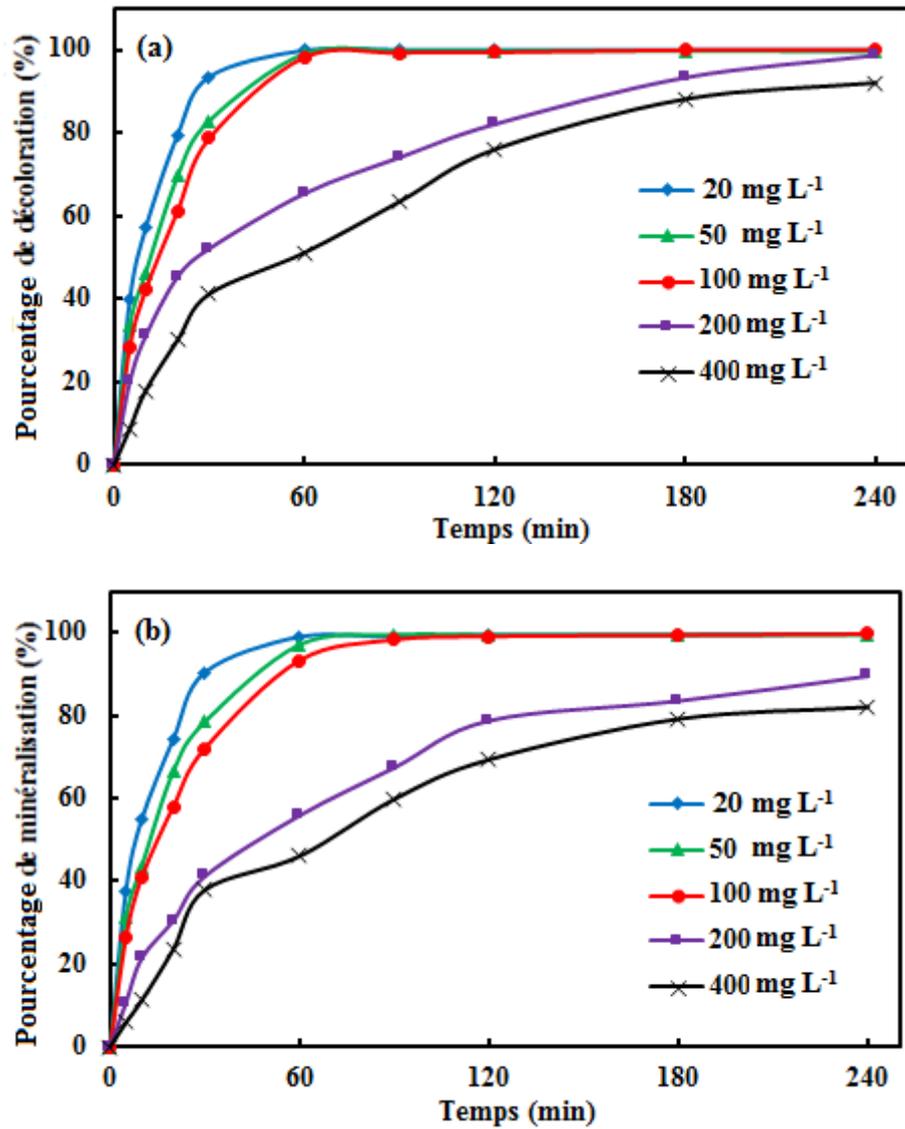


Figure VII.5. Effet de concentration initiale du BM sur (a) de décoloration et (b) de minéralisation (courant densité = 50 mA cm⁻²; [Na₂SO₄] = 7,2 g L⁻¹; pH = 9 ; d = 3,5 cm, vitesse d'agitation = 400 tr min⁻¹ et T = 30 ° C).

Qizhou et al., (2014) ont donné une interprétation à des résultats similaires comme suit : Sachant que la dégradation des molécules de BM a lieu à la surface de l'électrode par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles les résultats peuvent être expliqués par la formation des sous-produits à la surface de l'électrode et qui empêchent le contact entre les molécules du BM et les sites actifs. Plus la concentration du BM est grande plus la quantité des sous-produits, qui empêche le contact, est grande.

L'effet d'écran pourrait être un autre facteur qui a contribué à la diminution de l'efficacité de dégradation avec la concentration du BM. En effet, plus la concentration du BM est grande plus l'effet d'écran, constitué par les molécules du BM, est important, empêchant ainsi le passage du rayonnement lumineux jusqu'à la surface de TiO₂ (**Neelavannan et al., 2007**).

VII.5. Cinétique de dégradation

Pour décrire la cinétique de la dégradation du BM par l'association de la photocatalyse à l'électro-oxydation, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature (**Neelavannan et al., 2007 ; Wang et al., 2017**). La cinétique de la dégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation VII.2 :

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad \text{VII.2}$$

Avec :

V : Vitesse de dégradation (mgL⁻¹ h⁻¹)

k_{app} : Constante apparente de dégradation (h⁻¹)

C : Concentration du colorant (mgL⁻¹)

t : Temps d'irradiation (h)

L'intégration de cette équation avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$) aboutit à l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t}\right) = k_{app} t \quad \text{VII.3}$$

Le traçage de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{app} .

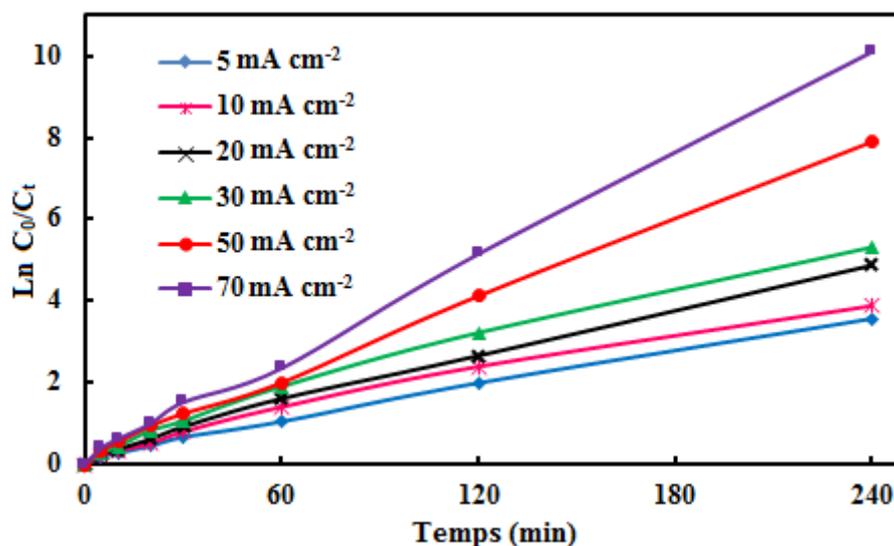


Figure VII.6.Régression linéaire pour la dégradation du colorant BM avec le temps par le couplage de l'électro-oxydation et la photocatalyse à différentes densités de courant ($[MB] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 9$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 7,2 \text{ g L}^{-1}$; $d = 3,5 \text{ cm}$; vitesse d'agitation = 400 tr min^{-1} et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les courbes cinétiques de dégradation de BM à différentes densités de courant sont illustrées sur la figure VII.6. Les droites obtenues confirment que la dégradation du colorant BM par le couplage suit une cinétique de pseudo premier ordre. L'analyse cinétique nous a permis de déduire les constantes apparentes (k_{app}) à différentes densités de courant. Comme le montre le tableau VII.1, la valeur de la constante de vitesse apparente (k_{app}) augmente avec la valeur de la densité de courant appliqué.

Tableau VII.1 : Constante de vitesse apparente de la dégradation de BM selon la cinétique de premier ordre avec l'anode de PbO_2 à $\text{pH} 9$ et $T = 30^\circ\text{C}$, et sous différentes densités de courant.

I (mA cm⁻²)	5	10	20	30	50	70
K_{app} (min⁻¹)	0,0146	0,0161	0,0199	0,0219	0,0321	0,0414
R²	0,99	0,98	0,99	0,98	0,99	0,99

VII.6. Comparaison des performances de techniques

La comparaison des efficacités des techniques de décoloration et de minéralisation est présentée dans la figure VII.7. On remarque que pour une durée de traitement de 120 min, la décoloration complète de la solution n'a été obtenue qu'avec le couplage de techniques. Pour la même durée de traitement, l'électro-oxydation et la photocatalyse donnent des taux de décoloration 81,70% et 18,57% respectivement.

La comparaison des efficacités de minéralisation exprimées par l'histogramme présenté dans la figure VII.7b montre également le même ordre d'efficacité que celui de décoloration : couplage de techniques (98,39%) > l'électro-oxydation (74,56%) > la photocatalyse (16,92%). La performance du couplage peut être expliquée par l'effet synergique entre la photocatalyse et l'électro-oxydation. La photoactivité de l'électrode PbO_2 , démontrée précédemment (section VII.2) a contribué dans l'amélioration de l'efficacité de dégradation du BM.

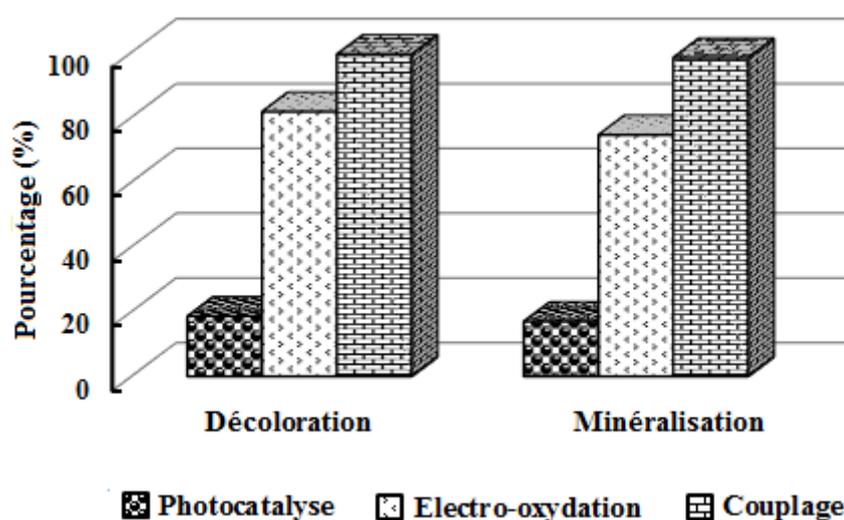


Figure VII.7 : Taux de décoloration et de minéralisation obtenus avec différentes techniques ([BM] = 100 mg L⁻¹ ; I = 50 mA cm⁻² ; pH = 9 et Vitesse d'agitation = 400 tr min⁻¹).

VII.7. Conclusion

L'électrode PbO_2 présente non seulement un excellent matériau pour l'électro-oxydation mais également, avec un degré moindre, pour la photocatalyse. La combinaison de l'électro-

oxydation avec la photocatalyse sur TiO_2 a montré des performances plus élevées pour la dégradation et la minéralisation du BM que celles des deux procédés appliqués séparément.

Les résultats de l'influence de certains paramètres expérimentaux, tels que le pH, la densité de courant et la concentration initiale du BM sur l'efficacité le couplage de l'électro-oxydation avec la photocatalyse peuvent être résumés dans les points suivants :

- L'effet du pH initial est important sur le taux de décoloration et de minéralisation. Le milieu basique de la solution est favorable pour la décoloration et la minéralisation.
- L'efficacité d'élimination du colorant BM augmente avec l'augmentation de la densité de courant dans l'intervalle 5-50 mA cm^{-2} .
- Les taux de dégradation du BM et de réduction de la DCO augmentent lorsque la concentration initiale du colorant BM diminue.

La dégradation du BM dans le processus couplant l'électro-oxydation à la photocatalyse suit une cinétique du pseudo-premier ordre.

Aussi le couplage de l'électro-oxydation à la photocatalyse pourrait également être appliqué à l'élimination des composés organiques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nos recherches ont porté sur la dégradation des molécules d'un colorant azoïque en solution aqueuse. Elles ont eu pour objectif d'étudier les performances de deux différents procédés d'oxydation avancée et leur couplage à savoir : un procédé électrochimique qui est l'électro-oxydation anodique et un procédé photochimique qui est la photocatalyse hétérogène pour la minéralisation de polluants organiques.

Ces procédés ont été appliqués à la dégradation et à la minéralisation des solutions aqueuses chargées de colorant BM.

Les résultats de l'étude de caractérisation des deux matériaux PbO_2 et TiO_2 utilisés dans l'électro-oxydation et dans la photocatalyse hétérogène respectivement se résument en les points suivants :

- La détermination de la concentration de PbO_2 dans l'anode de PbO_2 avant et après son utilisation dans une électrolyse, a montré que la concentration de PbO_2 dans l'électrode PbO_2 a augmenté légèrement et que les analyses par MEB et DRX ont montré clairement qu'une partie de $\alpha\text{-PbO}_2$ s'est transformée en $\beta\text{-PbO}_2$.
- Les voltamogrammes cycliques enregistrés ont révélé que l'électrode de PbO_2 a un potentiel de dégagement d'oxygène relativement élevé (1,51 V par rapport à ECS). D'autre part le test d'électrolyse accélérée a montré que l'électrode PbO_2 est assez stable (600 h).
- L'examen du spectre DRX de TiO_2 - PC500 a révélé la présence seulement de la phase cristalline anatase de TiO_2 .

L'étude de l'électro-oxydation des solutions de bleu de méthylène sur l'électrode positive PbO_2 de la batterie acide-plomb a dévoilé que cette dernière est très efficace comme anode. D'autre part, l'étude a montré également que la cinétique de dégradation est fortement influencée par les paramètres expérimentaux. L'augmentation de la densité de courant et de la concentration de l'électrolyte support dans les gammes $5\text{-}50 \text{ mA cm}^{-2}$ et $2\text{-}7,2 \text{ g L}^{-1}$, respectivement, ont un effet positif sur la décoloration et la minéralisation de la solution. Cependant, l'augmentation de la concentration initiale du colorant et du pH entraîne une diminution des taux de décoloration et de minéralisation. L'analyse cinétique a montré que la minéralisation suit une cinétique de pseudo-premier ordre et que la constante apparente de minéralisation augmente avec la température.

Les études d'adsorption du BM sur le TiO₂ - PC500 et de photocatalyse hétérogène des solutions de BM ont fait ressortir les points suivants :

- La rétention du colorant BM par le semi-conducteur TiO₂ est rapide avec un temps de contact égal à 60 minutes et qu'une masse de TiO₂ correspondant à une concentration 1g L⁻¹ est une masse optimale.
- La quantité de colorant adsorbée par gramme de TiO₂ augmente avec la concentration initiale du colorant et le pH. La quantité maximale adsorbée a été obtenue à pH 9 et la présence des sels n'affecte ni la capacité ni la cinétique de rétention du BM sur TiO₂.
- Le modèle cinétique le plus adapté à la modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant BM sur le TiO₂ est le modèle du pseudo-second ordre et que les molécules du colorant sont adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant (modèle de Langmuir).
- La photocatalyse s'est montrée plus efficace lorsque la lampe est en position horizontale par rapport au réacteur.
- La dégradation photocatalytique du BM suit effectivement une cinétique de premier ordre et l'approche cinétique a montré que le modèle de Langmuir Hinshelwood est mieux adapté à la description de nos résultats expérimentaux.
- L'acidification du milieu réactionnel ralentit considérablement la disparition du BM alors que son alcalinisation l'accélère.
- Le barbotage de l'air et la présence de sels ont influencé positivement les taux de la photodégradation et photominéralisation de la solution du BM.

Enfin, l'association de l'électro-oxydation sur l'électrode PbO₂ à la photocatalyse sur TiO₂ a montré des performances plus élevées pour la photodégradation et la photominéralisation de la solution de BM que celles des deux procédés appliqués séparément. Les taux de dégradation et de minéralisation obtenus par le couplage de procédés sont supérieurs à 99 et 98 % respectivement. Ce couplage est toutefois fortement influencé par un certain nombre de facteurs et les principaux résultats peuvent être résumés comme suit :

- Le milieu basique de la solution est favorable pour la décoloration et la minéralisation.
- L'efficacité d'élimination du colorant BM augmente avec l'augmentation de la densité de courant dans l'intervalle 5-50 mA cm⁻².
- Les taux de dégradation du BM et de réduction de la DCO diminuent lorsque la concentration initiale du colorant BM augmente.

Nous avons montré dans ce travail que le couplage de l'électro-oxydation et de la photocatalyse, qui mène à la dégradation et à la minéralisation quasi-totale, peut constituer une alternative intéressante pour le traitement des rejets textiles contenant des polluants organiques persistants et toxiques. Toutefois, le traitement d'un effluent réel issu de l'industrie textile peut être réalisé par le procédé électro-oxydation ou par la photocatalyse hétérogène ou encore plus efficacement par leur couplage.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

-A-

~~Aaron J. J. and Oturan M. A., (2001), New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media. Environmental applications, Turk. J. Chem., 25: 509–520.~~

Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K., Bensitel M., (2014), Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium), J. Mater. Environ. Sci., 5: 1927-1939.

Abd Elhafez S.E., Hamad H.A., Zaatout A.A., Malash g. M., (2016), Management of agricultural waste for removal of heavy metals from aqueous solution: adsorption behaviors, adsorption mechanisms, environmental protection, and techno-economic analysis, Environ. Sci. Pollut. Res., 24(2):1397-1415.

Abdel Messih M.F., Ahmed M.A., Ayman S., Samy S. Anis., (2017), Facile approach for homogeneous dispersion of metallic silver nanoparticles on the surface of mesoporous titania for photocatalytic degradation of methylene blue and indigo carmine dyes. J. Photochem. Photobiol. A, 335: 40-51.

Abdullah M., Low G .K .C., Matthews R. W., (1990), Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide, J. Phys. Chem., 94(17) : 6820–6825.

Abou-Gamra Z.M., Ahmed M.A., (2016), Synthesis of mesoporous TiO₂-curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye , J. Photochem. Photobiol. B, 160:134-41

Afnor , (1999) « la qualité de l'eau », tome II. NFT 90-102.

Aguedach A., Stephan B., Jean M., el kbir lhadi, (2008), Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on tio₂ coated on non woven paper with SiO₂ as a binder, J. Hazard. Mater., 150: 250–256.

Alahiane S., Qourzal S., El Ouardi M., Belmouden M., Assabbane A., Ait-Ichou Y., (2013), Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂), J. Mater. Environ. Sci., 4 (2): 239-250.

Alaton I. A., Balcioglu I. A., and Bahnemann D. W., (2002). Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes, *Water Res.*, 36(5) : 1143–1154.

Alfano O. M., Cabrera M. I. et al., (1997). Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack. *J. Catal.* 172(2) : 370-379.

Aliouche S., (2007). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, Thèse de doctorat, université Mentouri Constantine.

Almquist C. B. et Biswas P.,(2001). A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems, *Chem. Eng. Sci.*,56(11): 3421-3430.

Alvarez-Gallegos A., and Pletcher D., (1998), The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electro-synthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions. *Electrochim. Acta*, 44(5) : 853–861.

Ama O.M., Arotiba O.A., (2017), Exfoliated graphite/titanium dioxide for enhanced photoelectrochemical degradation of methylene blue dye under simulated visible light irradiation, *J. Electroanal. Chem.*, 803: 157-164.

Amalric L., Guillard C., Blanc-Brude P., Pichat P.,(1996), **Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties,** *Water Res.*, 30: 1137-1142.

Amat A. M., Arques A., Miranda M. A., Vincente R., and Segui S., (2007), Degradation of two commercial anionic surfactants by means of ozone and/or UV irradiation. *Environ. Eng. Sci.*, 24(6) : 790–794.

An T. C, Zhu X. H., Xiong Y.,(2002), Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor, *Chemosphere* 46: 897–903.

Anandan S., Vinu A., Venkatachalam N., Arabindoo B., Murugesan V., (2006), Photocatalytic activity of ZnO impregnated H β and mechanical mix of ZnO/H β in the degradation of monocrotophos in aqueous solution, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 256 (1-2) : 312-320.

Andersson S., Wadsley A.,(1966), Crystallographic Shear and Diffusion Paths in Certain Higher Oxides of Niobium, Tungsten, Molybdenum and Titanium, *Nature* 211: 581-583.

Andrade L.S., Rocha-Filho R.C., Bocchi N., Biaggio S. R., Iniesta J., García-García V, Montiel V., (2008), Degradation of phenol using Co- and Co, F-doped PbO₂ anodes in electrochemical filter-press cells. *J. Hazard. Mater.*, 153: 252–260.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., (1999), Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, 53: 51–59.

Arnaud P., (1990), *Cours de chimie organique*. 15^{ème} édition, Dunod.

Arslam I., Balcioglu A., (1999), Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes Pigments* 43: 95–108.

-B-

Bahnemann D.W., Cunningham J., Fox M.A., Pelizzetti E., Pichat P., Serpone N., R.G. Zepp, G.R. Helz D.G., (1994), Crosby (Eds.), *Photocatalytic treatment of waters, Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, New York: 261-316.

Baghriche O., Djebbar K., Sehili T., Rouag D. A., Bouchoul A., (2006), Kinetic study of methylene blue on activated charcoal: influence of pH and salts on retention capacity, *Asian J. Chem.*, 18 (3) : 2136-2144.

Banat F., Al-Asheh S., Al-Rawashdeh M., Nusair M., (2005), Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes, *Desalination*, 181: 225-232.

Barka N., (2008), L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Agadir, N°65, p40-65.

Barriot P., Danel V., (1999), *Intoxications aiguës en réanimation*; Groupe liaisons S.A. 2^{ème} édition

Bassuoni D.G., Hamad H.A., El-Ashtoukhy E-S.Z., Amin N.K., Abd El-Latif M.M., (2017), Comparative performance of anodic oxidation and electrocoagulation as clean processes for electrocatalytic degradation of diazo dye Acid Brown 14 in aqueous medium, *J. Hazard. Mater.*, 335 : 178–187

Beckman C., (1999). La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules, p: 28.

Beer R., Baumann M., Kielbassa A., (2006), *Pocket Atlas of Endodontics: staining the cavity with methylene blue*. Pocket Atlas of endodontics.

- Bei Z, Feng L., Tao W., Dejun S., Yujiang L.,** (2015), Adsorption of p nitrophenol from aqueous solutions using nanographiteoxide. *Colloids and Surfaces A. Phys.chem. Eng. Aspects*, 464: 78–88.
- Belhadj tahar N., Savall A.,** (1999), Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations. *J. Appl. Electrochem.*, 29: 277–283.
- Benaissa A.,** (2010-2011). Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Université Mentouri Constantine.
- Benitez F.J, Acero J.L., Real F.J.,** (2002), Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes, *Hazard J., Mater. B* 89: 51–65.
- Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir Ghedira L., Mosrati R.,** (2011), Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *J. Wat. Sci.*, 24 : 209-238.
- Bensalah N., Alfaro Q., Martínez-Huitle C.,** (2009), Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine A dye, *Chem. Eng. Sci.*, 149: 348–352.
- Bentahar Y.,** (2016), Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis.
- Bhowmick M., and Semmens M. J.,** (1994), Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air. *Water Res.*, 28(11): 2407–2415.
- Bolotin P.A., Baranovsky S.F., Evstigneev M.P.,** (2006), Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution, *Spectrochim. Acta, Part A*, 64: 693–697.
- Boualla N., Saad F. H., Hadj Hassan B., Derrich Z., Benziane A.,** (2012), Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. *Science Lib.*, 4 (120305): 2111-4706.
- Boufia-Chergui S., Oturan N., Khalaf H., and Oturan M. A.,** (2010), Parametric study on the effect of the ratio $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ on the photo-Fenton degradation of Basic Blue 41 cationic azo dye, *J. Environ. Sci. Health A*, 45(5): 622–629.
- Bouanimba N.,** (2014), Contribution à l'étude de l'élimination des composés organiques par adsorption et photocatalyse., Thèse de doctorat, Université - Constantine 1.
- Bouras O.,** (2003), Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Limoges.

Brillas E., Cabot P.L., Casado J., in: Tarr M. (Ed.), (2003), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, 235–304.

Brillas E., Bastida R. M., Llosa E., and Casado J.,(1995), Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for waste-water treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 142(6): 1733–1741.

Brillas E., Martínez-Huitle C., (2015), Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal., B*, 166–167:603–643.

Brown M.A., Devito S.C.,(1993), Predicting azo dye toxicity. *Crit.Rev.Environ.Sci.Technol.* 23: 249-324.

Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A. B.,(1988), Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH[•]/O⁻) in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 17(2): 513–886.

-C-

Castro-Beltrán A., Luque P. A., Garrafa-Gálvez H. E., Vargas-Ortiz R. A., Hurtado-Macías A., Olivas A., Almaral-Sánchez J. L., Alvarado-Beltrán C. G.,(2017), Titanium butoxide molar ratio effect in the TiO₂ nanoparticles size and methylene blue degradation, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. DOI10.1016/j.ijleo.2017.11.185.

Cenens J., Schoonheydt R. A.,(1988), Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension, *Clays Clay Miner*, 36: 214-224.

Cernigoj U., Stangar U. L., and Trebse P., (2007), Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.*, 75(3) : 229–238.

Chatterjee D., and Mahata A.,(2002), Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO₂ surface, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 153 (2002) 199–204.

Chen J., Liu M., Zhang J., Ying X., Jin L., (2004), Photocatalytic degradation of organic wastes by electrochemically assisted TiO₂ photocatalytic system, *J. Magn. Mater.*, 70 (1): 43–47.

Chen J.P., Wang L., (2004), Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. *Chemosphere*, 54: 397-404.

Chen X., Chen G.,(2006), Anodic oxidation of orange II on Ti/BDD electrode: Variable effects, *Sep. Purif. Technol.*, 48(1): 45–49.

Chitoure S.E., (1981), *Chimie des surfaces introduction à la catalyse*, 2eme édition.

Chitoure S.E., (1979), Chimie physique des phénomènes de surface.

Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C.,(2010),Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Res.*, 44: 2997-3027.

Chou W., Chih-Ta W., Chang C., Mei-Hui C., Yi- Ming K., (2011),Removal of color and codfromdyeingwastewater by pairedelectrochemicaloxidation,*Fresenius Environ. Bull.*, 20: 78–85.

Chung Y-C., Chen Y.C.,(2009). Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO₂ photocatalysis, *Environmental Chemistry Letters*. 7 (4): 347-352.

Colonna G. M., Tullio C., and Bruno M., (1999), Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, *Dyes Pigm.*, 41(3) : 211–220.

Comninellis C., (1992), Electrochemical treatment of wastewater containing phenol, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 70: 219-224.

Conceição D.S., Ferreira D.P., Prostota Y., Santos., Vieira Ferreira P.F., (2016),Photochemical behaviour of a new 1,2,3,4-tetrahydroxanthylum fluorescent dye with rhodamine-like structure in liquid media and adsorbed onto a TiO₂ photoresponsive substrate, *Dyes Pigm.*, 128: 279–288.

Cooper P.,(1995), *Colour in dyestuff effluent*, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press.

Cromer D.T., Herrington K.,(1955),The Structures of Anatase and Rutile, *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, 77: 4708-4709.

Culp S. J., Beland F.A. Heflich R.H.,(2002),Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mutat. Res.*, 506–507: 55–63.

Cuomo F., Venditti F., Cinelli G., Ceglie A., (2016), Lopez F., Olive mill wastewater (OMW) phenol compounds degradation by means of a visible light activated titanium dioxide-based photocatalyst, *Z. Phys. Chem.* 230: 1269–1280.

-D-

Daneshvar N.,Salari D., Khataee A .R.,(2003), Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters,*Journal of Photochemistryand Photobiology A: Chemistry*, 157(1): 111–116.

De Laat J., Gallard H., Ancelin S., Legube B.,(1999), Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV and Fe(II) or Fe(III)/ H₂O₂, *Chemosphere*, 39: 2693-2706.

DjebbarK., and Sehili T.,(1998), Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2,4dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide,*Pestic. Sci.*, 54, 269-276.

Diagne M., Oturan N., Oturan M. A., and Sir'és I., (2009), UV-C light-enhanced photo-Fenton oxidation of methyl parathion, *Environ. Chem. Lett.*, 7(3) : 261–265.

Doğan M., Özdemir Y. Alkan M.,(2007), Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite, *Dyes Pigments*, 75:701-713.

Donaldson John D., Grimes Susan M., Yasri Nael G., Wheals Brian., Parrick John and Errington William E.,(2002), Anodic oxidation of the dye materials methylene blue, acid blue 25, reactive blue 2 and reactive blue 15 and the characterization of novel intermediate compounds in the anodic oxidation of methylene blue, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77 : 756-760.

Dore M.,(1989), *Chimie des Oxydants et Traitement des Eaux. Technique et Documentation*, Editeur: Paris. Doc. Paris:Lavoisier.

Dutta K., Mukhopadhyaya S., Bhattacharjee S., Chaudhuri B.(2001), Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, *J. Hazard. Mater.*, B 84: 57–71.

-E-

Eckenfelder W., Bowers A. R., and Roth J. A., (1992), Chemical oxidation: Technologies for the nineties. In *Chemical oxidation: Technology for the nineties. Proceedings of the first international symposium*, Vanderbilt University, Nashville, TN. Edited by Lancaster, PA: Technomic Pub.

Edelahi M. C.,(2004). Contribution à l'étude de 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.

Eloy I-C., Maria D-B., Emma R., Ulises M- O., Jordi S., Brillas E., Pellicer E.,(2017), Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes, *Electrochim. Acta*, 244 : 199-208.

Epling G.A., Lin C.,(2002), Investigation of retardation effects on the titanium dioxide photodegradation system. *Chemosphere*, 46(6): 937–944.

Errais E.,(2011), Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, p75-86.

Etacheri V., Di Valentin C., Schneider J., Bahnemann D., Pillai S.C.,(2015), Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: advances in theory and experiments, *J. Photochem. Photobiol. C* 25: 1–29.

-F-

Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato S., and Blanco J., (1999), Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides, *Catalysis Today*, 54(2): 309–319.

Fdil F., Aaron J. J., Oturan N., Chaouch A., and Oturan M. A., (2003), Photochemical degradation of chlorophenoxyacetic herbicides in aqueous media, *Rev. Sci. Eau*, 16(1) : 123–142.

Feng J., Darren M. D., You-Lo H., (2017), Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels, *Carbohydrate Polymers*, 173: 286–294.

Fenyun Y., Chena S., Yuan C., (2008), Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 157: 79–87.

Fockedey E., Van Lierde A., (2002), Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three dimensional electrodes, *Water Res.*, 36: 4169–4175.

Freundlich H., (1906), An adsorption in solutions, *Physic-Chem*, 56: 385-471.

Fujishima A., Rao T. N., and Tryk D. A., (2000), Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 1(1) : 1–21.

-G-

Gandini D., Comminellis C., Tahar N.B., et Savall A., (1998), Electro-dépollution : Traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques, *Actualité Chimique*, 10 : 68-73.

Ganesh R., (1992), Fate of azo dye in sludges. Th :Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, p.193.

Gao L., Zhai Y., Ma H., Wang B., (2009), Degradation of cationic dye methylene blue by ozonation assisted with kaolin, *Appl. Clay Sci.* 46: 226–229.

Gerischer H., Heller A., (1991), The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles, *J. Phys. Chem.*, 95: 5261–5267.

Ghaly M. Y., H'artel G., Mayer R., and Haseneder R., (2001), Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study, *Waste Manage.*, 21(1): 41–47.

Giles C.H., D'Silva A.P., Easton I.A., (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation, *J. Colloid Interface Sci.* 47: 766–778.

Giles C.H., Macewan T. H, Smith D.,(1960),Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids,J. Chem. Soc. 3973-3993.

Giraldo A.L, Erazo-Erazo .D, Flórez-Acosta O .A, Serna-Galvis E. A. Ricardo, Torres-Palma A., (2015), Degradation of the antibiotic oxacillin in water by anodic oxidation with Ti/IrO₂ anodes: Evaluation of degradation routes, organic by-products and effects of water matrix components,Chem. Ing. Tech., 279: 103–114.

Gobi K., Mashitah M.D., Vadivelu V. M.(2011),Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. Chem. Ing. Tech., 171: 1246- 1252.

Gorduk S., Avciata O., Avciata U.(2017),Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation by non-peripherally tetra substituted phthalocyanine-TiO₂ nanocomposites,*Inorg. Chim. Acta*, 471:137–147.

Goswami M.,Prodeep P.,(2017),Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon, Journal of EnvironmentalChemical Engineering,5(4): 3508-3517.

Guettai N., Ait amar H.,(2005),Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension,Part II: kinetics study 185: 439–448.

Guillard C. H., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J., (2003)., Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂,J. Photochem. Photobiol., A : 158 27–36.

GuillardC.H.,PuzenatE., LachhebH., HouasA., and Herrmann J.,(2005),Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency, Int. J. photoenergy, 7 (1): 1-9.

Guivarch E.Z.,(2004), Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « électro- fenton » application à la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse de doctorat; Université de Marne-la-vallée.

Gumy D., Morais C., Bowen P., Pulgarin C., Giraldo S., Hajdu R., Kiwi J.,(2006), Catalytic activity of commercial of TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (e.Coli) under solar simulated light:Influence of the isoelectric point, Appl. Catal., A., 63: 76–84.

Gupta V. K., Rastogi A.,(2009), Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions, J. Hazard. Mater. 396: 402.

Gürses A., Dođar C., Yalçın M., Açıkyıldız M., Bayrak R., Karaca S., (2006),The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay,*J. Hazard. Mater.*, 131:217-228.

-H-

Hesham H., Doaa B., El-Sayed E., Nevin A., Mona A., (2018),Electrocatalytic degradation and minimization of specific energy consumption of synthetic azo dye from wastewater by anodic oxidation process with an emphasis on enhancing economic efficiency and reaction mechanism, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148: 501–512.

Hachem C., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M., (2001),*Dyes Pigments* 49: 117-125.

Haibao H., Dennis Y.C. Leung, Philip C.W. Kwong, Jing X., Lu Z.,(2013). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation,*Catal. Today*, 201: 189– 194.

Harrington T., and PletcherD.,(1999), The removal of low levels of organics from aqueous solutions using Fe(II) and hydrogen peroxide formed in situ at gas diffusion electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 146(8): 2983–2989.

HazimeR., Ferronato C., Fine L., Salvador A., Jaber F., and Chovelon J. M., (2012), Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO₂ and influence of alcohols on the degradation, *Appl. Catal. B Environ.*, 126 : 90–99.

Hellali S.,(2006), Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photon de lumière naturelle ou artificielle (UA-A/UV-B),Thèse de doctorat, Universite de Lyon.

Hermosilla D., Cortijo M., and Huang C. P., (2009), Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Sci. Total Environ.*, 407(11) : 3473–3481.

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

HerrmannJ.M., PichatP.,(1989), Chapter 8, N. Serpone & E. Pelizzetti, 217-250.

Hesham H., Doaa B., El-Sayed E., Nevin A.,(2018), Electrocatalytic degradation and minimization of specific energy consumption of synthetic azo dye from wastewater by anodic oxidation process with an emphasis on enhancing economic efficiency and reaction mechanism, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 148: 501–512.

He Y., Huang W., Chen R., Zhang W., Lin H., Li H.,(2015), Anodic oxidation of aspirin on PbO₂, BDD and porous Ti/BDD electrodes: Mechanism, kinetics and utilization rate, Sep. Purif. Technol., 156: 124–131.

Hmani E., Samet Y., Abdelhédi R., (2012), Electrochemical degradation of auramine-O dye at boron-doped diamond and lead dioxide electrodes, Diamond Relat. Mater., 30: 1–8.

Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J-M., (2001), Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, Appl. Catal., B 31: 145–157.

Hsing H. J., Chiang P. C., Chang E. E., and Chen M. Y., (2007), The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study, J. Hazard. Mater., 141(1) : 8–16.

Huang F., Chen L., Wang H., Yan Z.,(2010), Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, Chem. Eng. J., 162: 250–256.

Huang H., Leung Dennis Y.C., Kwong Philip C.W., Xiong J., Zhang L.,(2013), Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation, Catal. Today., 201: 189–194.

Huchon R.,(2006), Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon.

-I-

Ikehata K., and El-Din M. G., (2006), Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: A review. J. Environ. Eng. Sci., 5(2): 81–135.

Imamoglu M., Tekir O., (2008), Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, Desalination 228(1–3):108–113.

Indu M., Haran P., Illai S., Shok A., Gupta K., (2015), Batch and continuous flow anodic oxidation of 2,4-dinitrophenol: Modeling, degradation pathway and toxicity, J. Electroanal. Chem., 756:108–117.

Ioannou Z., Simitzis J.,(2009), Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solution on conventional and novel carbons, J. Hazard. Mater., 171: 954–964.

Irmak S., Erbatur O., and Akgerman A.,(2005), Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. J. Hazard. Mater., 126(1–3) : 54–62.

-J-

Robert A. Jacob PhD., F.A.C.N (1995), "The integrated antioxidant system", *Nutr. Res.*, 15 (5): 755- 766.

Jain A. K., Gupta V. K., Bhatnagar A. & Suhas, (2003), "A Comparative Study of Adsorbents Prepared from Industrial Wastes for Removal of Dyes", *Sep. Sci. Technol.*, 38 (2): 463–481.

Jayakumar G., Albert Irudayaraj A., Dhayal Raj A., (2017), "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Nickel Oxide Nanoparticles", *Mater. Today* 4 (11): 11690–11695.

Jiang F., Dinh Darren M., Hsieh Y-L., (2017), "Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels", *Carbohydr. Polym.* 173:286-294

-K-

Kaichouh G., Oturan N., Oturan M. A., El Kacemi K., and El Hourch A., (2004), "Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactions", *Environ. Chem. Lett.*, 2(1): 31–33.

Kaichouh G., Oturan N., Oturan M. A., El Hourch A., and El Kacemi K., (2008), "Mineralization of herbicides imazapyr and imazaquin in aqueous medium by Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes", *Environ. Technol.*, 29(5): 489–496.

Kang S. F., Liao C. H., and Hung H. P., (1999), "Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewaters in the presence of ultraviolet light and ferrous ions", *J. Hazard. Mater.*, 65(3) : 317–333.

Kang S. F., Liao C. H., and Po S. T., (2000), "Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology", *Chemosphere*, 41(8) : 1287–1294.

Kasiri M. B., Aleboye H., Aleboye A., (2008), "Degradation of acid blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst", *Appl. Catal. B: Environ.*, 84 : 9–15.

Kesraoui-Abdessalem A., Oturan N., Bellakhal N., Dachraoui M., and Oturan M. A., (2008). "Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron", *Appl. Catal. B Environ.*, 78(3–4) : 334–341.

Khalfaoui A., (2012). "Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants. Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux. Peaux d'Orange et de Banane", Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine.

Khan S.A., Rehman R., Khan M.A., (1995), "Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite", *Waste Manage.*, 15: 271-282.

Khelaifia F., Hazourli S., Nouacer S., Hachani R., Ziati M., (2016), "Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies", *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 114: 76-86.

Kim J. R., Kan E.,(2014),Heterogeneous photo-Fenton oxidation of methylene blue using CdS-carbon nanotube/TiO₂ under visible light, Journal of Industrial and Engineering Chemistry,21: 644-652.

Kirk D.W., Sharifian H., Foulkes F.R., (1985), Anodic oxidation of aniline for wastewater treatment, J. Appl. Electrochem., 15: 285.

Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V.,(2000),Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention during Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻),Env. Sci. Techn, 34: 2162-2168.

Klamerth N., Rizzo L., Malato S., Maldonado M. I., Ag'uera A., and Fern'andez- Alba A. R., (2010), Degradation of fifteen emerging contaminants at µg L⁻¹ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. Water Res., 44(2): 545–554.

Konstantinou K. I., AlbanisA.T.,(2003), Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways,Appl Catal B:Environ, 319-335.

Koparal A.S., Yavuz Y., Ogutveren U.B.,(2002),Electroadsorption of Acilan, Water Environ. Res. 6: 521–525.

-L-

Lachheb H., Puzenat E., HouasA., Ksibi M., ElalouiE., GuillardC. H., HerrmannJ.,(2002),Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, Appl. Catal., B: Environmental, 39: 75–90.

Lahkimi A., Oturan M.A., Oturan N., Chaouch M.,(2007), Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process, Environ. Chem. Lett. 5 : 35–39.

Lafi W. K., and Al-Qodah Z., (2006), Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions, J. Hazard. Mater., 137(1) : 489–497.

LaidN., BouanimbaN., Zouaghi R., and SehiliT., (2014), Study of the photocatalytic degradation of a cationic dye in aqueous solution by different types of catalysts,Sci. Technol.39 : 75- 82.

Lair A., Ferronato C., Chovelon J.M., Herrmann J.M.(2008),Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions,J. Photochem. Photobiol. A, 193:193–203.

Langmuir, (1916), Modelisation of Adsorption, Phy Rev, 6: 79-80.

LakshmiS., RenganathanR., FujitaS.,(1995),Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue, J. Photochem. Photobiol., A : Chemistry 88: 163-167.

Lau T. K., Chu W., and Graham N., (2007), Degradation of the endocrine disruptor carbofuran by UV, O₃ and O₃/UV, Water Sci. Technol., 55(12) : 275–280.

Lefrère J.J.,(2000), Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. JhonLibbeyEurotext.

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M.,(1993), Photochemical Processes for Water Treatment, Chem. Rev., 93: 671-698.

Le RouxH., GlasserL., (1997), Transferable potentials for the Ti-O system, J. Mater. Chem. 7: 843-851.

Liang C., Liu Y., Li K., Wen J., Xing S., Ma Z., Wu Y.,(2017),Heterogeneous photo-Fenton degradation of organic pollutants with amorphous Fe-Zn-oxide/hydrochar under visible light irradiation, Separation and Purification Technology.

Lide D.R., (2003),CRC Hanbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85th edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington.

Li J., Zheng L., Li L., Xian Y., Jin L.,(2007),Fabrication of TiO₂/Ti electrode by laser-assisted anodic oxidation and its application on photo-electrocatalytic degradation of methylene blue,J. Hazard. Mater. B, 139: 72–78.

Limousin G., Gaudet J-P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., and Krimissa M., (2007), Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Appl. Geochem. 22: 249-275.

Liou M. J., Lu M. C., and Chen J. N., (2004), Oxidation of TNT by photo-Fenton process. Chemosphere, 57(9) : 1107–1114.

Liu Y., Liu H., Ma J., LiJ., (2012), Investigation on electrochemicalproperties of ceriumdoped lead dioxideanode and application for elimination of nitrophenol,Electrochim. Acta, 56: 1352–1360.

Low G.K.-C., McEvoy S.R., Matthews R.W., (1991),Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms,Environ. Sci. Technol. 25: 460.

Low L.W., Teng T.T., Rafatullah M., Morad N., Azahari B.,(2013),Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. Sep. Sci. Technol., 48: 1688-1698.

Macias-Sánchez J., Hinojosa-Reyes L., Guzmán-Mar J. L., Peralta-Hernández J. M., and Hernández-Ramírez A.,(2011), Performance of the photo-Fenton process in the degradation of a model azo dye mixture, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 10(3) : 332–337.

Malouki M.A. Sehili T. and Boule P.,(1995), Photocatalytic oxidation of cresols on zinc oxide, *J. Toxicol. Environ. Chem.*, 55: 235-246.

Manahan S.E.,(1994), Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A.

Mansouri L.,(2010), Dégradation des matières organiques (colorants) en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés, Thèse de Magister, Université Badjimokhtar Annaba, p 23-27.

Martinez-Huitle C.A., Ferro S.,(2006), Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chem. Soc. Rev.* 35: 1324–1340.

Mathieu S.-J.,(2016), Développement d'un matériau Photocatalytique pour l'oxydation de Méthanol dans l'eau, Thèse de doctorat, Université laval,

Merouani D.-R.,(2011), Traitement de colorant azoïque et authraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de doctorat, Université abdelhamid ibn badis de mostaghanem.

Mestankova H., Mailhot G., Pilichowski J. F., Krysa J., Jirkovsky J., and Bolte M., (2004), Mineralisation of monuron photoinduced by Fe(III) in aqueous solution, *Chemosphere*, 57(10) : 1307–1315.

Mills A., and Le Hunte S.,(1997), An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 108(1) : 1–35.

Mills C., Bull R.J., Cantor K.P.,(1998), Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : *rapport d'un groupe d'experts. Maladies chroniques au. Canada*, 19(3): 103-115.

Mindt W.,(1969), *J. Electrochem. Soc.* 116 1076.

Mohamed R. M., Aazam N.,(2014), Ag/YVO₄ nanoparticles prepared by a hydrothermal method for photocatalytic degradation of methylene-blue dye, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20 (6): 4377-4381.

MoH., Tang Y., Wang X., Liu J., Kong D., Chen Y., Wan P., Cheng H., Sun T., Zhang L., Zhang M., Liu S., Sun Y., Wang N., Xing L., Wang L., Jiang Y., Xu X., Zhang Y., Meng X., (2015), Development of a Three-Dimensional Structured Carbon Fiber Felt/ β -PbO₂ Electrode and Its Application in Chemical Oxygen Demand Determination, *Electrochim. Acta*, 176: 1100–1107.

Morched H., Ammar S., Abdelhédi R., (2011), Electrochemical oxidation of 1,3,5-trimethoxybenzene in aqueous solutions at gold oxide and lead dioxide electrodes, *Electrochim. Acta*, 563: 785–3789.

Muhammad U., Hamidi A.- A.,(2013), Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water, *Environ. Sci.* 196-208.

Muruganandham M., Swaminathan M., (2004), Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 81: 439-457.

Muthukumar M., Halamadai K., Taruppiyah M., Bhaskar R., Aju G. (2007), Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions, *Sep. Sci. Technol.*, 55: 198–205.

-N-

Naib N.,(2006), Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.

Nathália P., Ferraz Francielle C. F. , Marcos., André E., Nogueira Alysson S., Martins Marcos R. V., Lanza Elisabete M., Assaf Yvan J. O., Asencios(2017), Hexagonal-Nb₂O₅/Anatase-TiO₂ mixtures and their applications in the removal of Methylene Blue Dye under various conditions. *Mater. Chem. Phys.*, 198: 331-340.

Nezamzadeh-Ejhih A., Hushmandrad S., (2010), Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst, *Appl. Catal., A, General* 388 : 149–159.

Nidhees P.V., Gandhimathi R., (2012), Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination*, 299: 1–15.

Noha A., El Essawy Safa M., Ali Hassan A., Farag Abdelaziz H. , Konsowa, Mohamed Elnouby, Hesham A. H., (2017), Green synthesis of graphene from recycled PET bottle wastes for use in the adsorption of dyes in aqueous solution, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 145:57–68.

Nordin N., SitiFathrita M.A., Riyanto, Othman M.R. (2013), Textile industries wastewater treatment by electrochemical oxidation technique using metal plate, *Int. J. Chem. Kinet.*, 8: 11403–11415.

-O-

Ortega-Liebana M. C., Sanchez-Lopez E., Hidalgo-Carrillo J., Marina, A., Marina, J. M., and Urbano F. J., (2012), A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis, *Appl. Catal. B-Environ.*, 127: 316–322.

Oturan M.A., Edelahi M.C., Oturan N., El Kacemi K., Aaron J.,(2010), Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process, *Appl. Catal., B: Environmental* 97 : 82-89.

Oturan M. A., Pinson J., Deprez D., and Terlain B., (1992), Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated $\bullet\text{OH}$ radicals, *New J. Chem.*, 16(6): 705–710.

Oturan M. A., and Pinson J., (1995), Hydroxylation by electrochemically generated $\bullet\text{OH}$ radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: Products and isomers' distribution. *J. Phys. Chem.*, 99(38): 13948–13954.

Oturan M. A., Peiroten J. L., Chartrin P., and Acher A. J., (2000), Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *Environ. Sci. Technol.*, 34(16): 3474–3479.

Oturan N., Panizza M., and Oturan M. A., (2009a), Cold incineration of chlorophenols in aqueous solution by electro-Fenton process, Effect of number and position of chlorine atoms on the degradation kinetics. *J. Phys. Chem. A.*, 113(41): 10988–10993.

Oturan N., Zhou M., and Oturan M. A., (2010b), Metomyl degradation by electro-Fenton and electro-Fenton like processes: A kinetics study of the effect of the nature and concentration of some transition metal ions as catalyst, *J. Phys. Chem. A.*, 114(39) : 10605–10611.

Ouazani F., Iddou A., Aziz A.,(2017). Adsorption isotherme du colorant industriel « noir bezaktiv » en solution aqueuse. *African Review of Science, Technology and Development*, 02 (01): 47-56.

Ozcan A., Sahin Y., Koparal A. S., and Oturan M. A., (2008a). Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process. Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye Basic Blue 3 in aqueous medium. *J. Electroanal. Chem.*, 616(1): 71–78.

-P-

Panizza M., Barbucci A., Ricotti R., Cerisola G., (2007), Electrochemical degradation of methyleneblue, *Sep. Purif. Technol.*, 54: 382–387.

Panizza M., and Oturan M. A., (2011), Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a carbon-felt cathode, *Electrochim. Acta*, 56(20): 7084–7087.

Panizza M., Cerisola G.,(2008), Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation, *J. Hazard. Mater.*, 153: 83–88.

Parra S., Olivero J., Pulgarin C., (2002), Relationships between physicochemical properties and photo reactivity of four biorecalcitrant phenyl urea herbicides in aqueous TiO₂ suspension, *Appl. Catal, B* 36 75-85.

Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S. M., Hamilton J., W. J., Byrne J. A., O'Shea K., Entezari M. H., and Dionisiou D. D., (2012), A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.*, 125 : 331–349.

Pelegri R.T., Freire S., Duran N., and Bertazzoli R., (2001), Photoassisted Electrochemical Degradation of Organic Pollutants on a DSA Type Oxide Electrode: Process Test for a Phenol Synthetic Solution and Its Application for the E1 Bleach Kraft Mill Effluent, *Environ. Sci. Technol.* 35: 2849-2853.

Pelizzetti E., and Schiavello M., (Eds) (1991), Photochemical Conversion and storage of solar Energy, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Perez-Moya M., Graells M., Castells G., Amigo J., Ortega E., Buhigas G., P´erez L. M., and Mansilla H. D., (2010), Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. *Water Res.*, 44(8): 2533–2540.

Pignatello J. J., (1992), Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 26(5): 944–951.

Pignatello J.J., Chapa G., (1994), Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and UV light, *Environ. Tox. Chem.*, 13: 423-427.

Pletcher D., Walsh F.C., (1993), *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed., Blackie Academic & Professional, London.

Prados M., Paillard H., Roche P., (1995), Hydroxyl radical oxidation processes for the removal triazine from natural water, *Ozone Sci. Eng.*, 17: 183-194.

Primo O., Rivero M. J., and Ortiz I., (2008), Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates, *J. Hazard. Mater.*, 153(1–2) : 834–842.

Pulgarin C., Adler N., Peringer P., et Cominellis C., (1994), Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Water Res.*, 28: 887-893.

Pupo Nogueira R. F., and Guimar˜aes J. R. (2000), Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system, *Water Res.*, 34(3) : 895–901.

Qicheng Q., Lizhang W., Jian S., Jierong J., and Ya L.,(2015), Properties of Fluoride-Doped β -PbO₂ Electrodes and their Electro-catalytic Activities in Degradation of Acid Orange II, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10: 10639 – 10650.

Qizhou D., Yijing X., Sun C., Weng M., Chen J., Wang J., Jianmeng C., (2014), Electrochemical degradation of levodopa with modified PbO₂ electrode: Parameter optimization and degradation mechanism, *Chem. Ing. J.*, 245: 359–366.

Qi X.H., Wang Z.H., Zhuang Y.Y., Yu Y., Li J.L.,(2005), Study on the photocatalysis performance and degradation kinetics of X-3B over modified titanium dioxide, *Hazard. Mater. B* 118: 219–225.

Qourzal S., Tamimi M., Assabbane A., Ait-Ichou Y.,(2005), Photocatalytic Degradation and Adsorption of 2-Naphthol on Suspended TiO₂ Surface in a Dynamic Reactor, *Colloid Interface Sci.* 286: 621-626.

Qourzal S., Tamimi M., Assabbane A., Ait-Ichou Y., (2007), TiO₂ Photocatalytic Mineralization of β -Naphthol: Influence of Some Inorganic Ions, Ethanol, and Hydrogen Peroxide, *Comptes Rendus Chimie*, 10:1187-1194

-R-

Rafatullaha M., Sulaimana O., Hashima R., Ahmad A.(2010), Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *J. Hazard. Mater.*, 177: 70–80.

Rager T., Geoffroy A., Hilfikera R., John Storey M. D.(2012), The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14: 8074–8082.

Rajeshwar K., Ibanez J.G.(1997), *Environmental electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement*, Academic Press, Londres, Angleterre, 776 p.

Rajeshwar K., Osugi M.E., Chanmanee W., Chenthamarakshan C.R., Zaroni M.V.B., Kajitvichyanuku P., Krishnan-Ayer R., (2008), Review: heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media, *J. Photochem. Photobiol. C*. 9: 15–36.

Recio F.J., Herrastia P., Sirés I., Kulak A.N., Bavykin D.V., Ponce-de-León C.W., Alsh F., (2011), The preparation of PbO₂ coatings on reticulated vitreous carbon for the electro-oxidation of organic pollutants, *Electrochimica Acta*, 56: 5158–5165.

Ricardo E., Goyes P., Silva-Agreto J., González I., Ricardo A., Palma T.,(2014), Comparative degradation of indigo carmine by electrochemical oxidation and advanced oxidation processes, *Electrochimica Acta*, 140: 427–433.

Rivera-Utrilla J., S´anchez-Polo M., Abdel Daiem M. M., and Ocampo-P´erez R., (2012), Role of activated carbon in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the UV/TiO₂/activated carbon system, *Appl. Catal. Environ.*, 126 : 100–107.

Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V.,(2000),Appl. Chemisorption of phenols and acids on TiO surface,Surf. Sci., 167: 51-58.

Rodrigo M. A., Michaud P. A., Duo I., Panizza M., Cerisola G., and Cominellis C., (2001), Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment, J. Electrochem. Soc., 148(5): 60–64.

Rosenfeldt E. J., Linden K. G., Canonica S., and Von-Gunten U., (2006), Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O and UV/H₂O₂, Water Res., 40(20) : 3695–3704.

-S-

Shao R., Sun L., Tang L., Chen Z.,(2013),Preparation and characterization of magnetic core-shell ZnFe₂O₄@ZnO nanoparticles and their application for the photodegradation of methylene blue, Chem. Ing. J. 217: 185–191.

Saien J., Soleymani A.R.,(2007),Degradation and mineralization of direct blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study,J.Hazard. Mater. 144 : 506–512.

Sakr F., Sennaoui A., Elouardi M., Tamimi M., Assabbane A., (2015),Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus), J. Mater. Environ. Sci. 6 (2) : 397-406.

Salehi M., Hashemipour H., Mirzaee M.,(2012),Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO₂ Nanopowder, Am. J. Environ. Eng., 2(1): 1-7.

Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A., IDRIS A.,(2011), Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination, 280: 1-13.

Samet Y., Agengui L., Abdelhédi R., (2010a), Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes, J. Electroanal. Chem., 650: 152–158.

Samet Y., Chaabane Elaoud S., Ammar S., Abdelhedi R.,(2006), Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO₂ anodes, J. Hazard. Mater., B138: 614–619.

Santé Canada, mars (1999), Chloration de l'eau, votre santé et vous.

Saqib M., Abu Tariq M., Faisal M., Muncer M., (2008), Desalination 219: 301–311.

Sarka P.(2014),Elaboration of photocatalytically active composite materials for environmental applications , Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.

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

ScherrerP., Gttinger N., Mathematisch-Physikalische Klasse.(1918),2:98.

SclafaniA., HerrmannJ.M.,(1996),Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.*, 100: 13655-13661.

SclafaniA., PalmisanoL., et Schavello M., (1990),Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion,*J. Phys. Chem.*, 94: 829-832.

Seck E. I., Doña-Rodríguez J. M., Fernández-Rodríguez C., González-Díaz O. M., Araña J., and Pérez-Peña J., (2012),Photocatalytic removal of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO_2 : Operational parameters optimization and toxicity studies,*Appl. Catal. B Environ.*,125 : 28–34.

SenthilKumaar S., et al. (2010).,Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions,*Desalination*. 261: 52–60.

Senthilkumaar S., Porkodi K., Vidyalakshmi R., (2005), Photodegradation of a textile dye catalyzed by sol-gel derived nanocrystalline TiO_2 via ultrasonic irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170: 225-232.

Shoure J.,(1990), Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre.

Silva M. R. A., Trovó A. G., and Nogueira R. F. P.,(2007), Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *J. Photochem. Photobiol. A*, 191(2–3): 187–192.

Silva M. R. A., Vilegas W., Zanoni M. V. B., and Pupo Nogueira R.,(2010), Photo- Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates, *Water Res.*, 44(12) : 3745–3753.

Simon J. C., Dauby B., Nonets.,(2008),Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/ TiO_2 sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *Revue Scientifique des ISILF n°22*.

Sire's I., Brillas E., Cerisola G., Panizza M., (2008), Comparative depollution of mecopropaqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes, *J. Electroanal. Chem.*, 613: 151–159.

Sivalingam G., Nagaveni K., Hegde M. Madras S., (2003), Giridhar; Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂, *Appl. Catal., B*, 45: 23–38.

Slasli M.A.,(2002), Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale, thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel.

Sokmen M., O'zkan A.,(2002), Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol., A*, 147(1): 77–81.

Song S., Fan. J, He. Z, Zhan. L, Liu.Z, Chena. J, Xinhua. X., (2010), Electrochemical degradation of azodye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/ SnO₂–Sb/PbO₂ electrodes, *Electrochim. Acta*, 55: 3606–3613.

Srivastava V.C., Swamy M.M., Malli D., Prasad B., et Mishra I.M.,(2006), Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, 272: 89-104.

Sudoh M., Kodera T., Sakai K., Zhang J. Q., and Koide K.,(1986), Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 19(6): 513–518.

Suárez L., Dong H., Pulgarin C., Sanjines R., Qiang Z., Kiwi J., (2016), Innovative photo-Fenton catalysis by PE-FeOx films leading to methylene blue (MB) degradation: Kinetics, surface properties and mechanism, *Appl. Catal., A: General* 519: 68–77.

Sukumaran V.S., Ramalingam A.,(2011), Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1: 69-72.

Sun Y., and Pignatello J. J., (1993a), Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron (3+)/hydrogen peroxide/UV. *Environ. Sci. Technol.*, 27(2): 304–310.

Tang X., Liu Y., (2016), Heterogeneous photo-Fenton degradation of methylene blue under visible irradiation by iron tetrasulphophthalocyanine immobilized layered double hydroxide at circumneutral pH, *Dyes and Pigments*. 134: 397-408.

-T-

- **Thomas O., Mazas N.,**(1986), La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués, *Analisis* 14 : 300-302.

Tomat R., and Vecchi E., (1971), Electrocatalytic production of OH radicals and their oxidative addition to benzene, *J. Appl. Electrochem.*, 1(3): 185–188.

Tong S. P., Chu Y. Q., Ma C. A., and Liu W. P., (2005), The degradation of acetic acid and nitrobenzene in water by O₃/UV. *Zhongguo Huanjing Kexue*, 25(3): 366–369.

Trapido M., Hirvonen A., Veressinina Y., Hentunen J., and Munter R., (1997), Ozonation, ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols, *Ozone Sci. Eng.*, 19(1): 75–96.

Trapido M., and Kallas J., (2000), Advanced oxidation processes for the degradation and detoxification of 4-nitrophenol, *Environ. Technol.*, 21(7) : 799–808.

Tsai W.T., Chang Y.M., Lai C.W., et Lo C.C.,(2005), Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth, *Appl. ClaySci.*, 29: 149-154.

Tu Y., Huang S., Sang J., Zou X., (2010), Preparation of Fe-doped TiO₂ nanotube arrays and their photocatalytic activities under visible light *Mater. Res. Bull.* 45: 224–229.

Turchi C. S., Ollis D. F.,(1990), Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal.* 122: 178–192.

Tzedakis T., Savall A., and Clifton M. J., (1989), The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: Batch and continuous processes, *J. Appl. Electrochem.*, 19(6) : 911–921.

-U-

Uddin T., Islam A., Mahmud S., Rukanuzzaman., (2009), Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *J. Hazard. Mater.*, 164: 53–60.

United States Geological Survey (USGS), (2006), Toxicity substances hydrology program, disponible sur le site Internet: <http://toxics.usgs.gov>.

-V-

Van Craeynest K., Van Langenhove H., and Stuetz R. M., (2004), AOPs for VOCs and odour treatment, In S. Parsons (Ed.), *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. 127 : 275-301

Vasconcelos V.M., Ponce-de-León C., Nava J.L., Lanza., M.R.V., (2015), Electrochemical degradation of RB-5 dye by anodic oxidation, electro-Fenton and by combining anodic oxidation electro-Fenton in a filterpressflow cell, *J. Electroanal. Chem.* 765: 179–187.

Velegraki T., Poulios I., Charalabaki M., Kalogerakis N., Samaras P., and Mantzavinos D., (2006), Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution, *Appl. Catal., B*, 62 (1-2): 159–168.

Velichenko A.B., Devilliers D.,(2007), Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide, *J. Fluorine Chem.*, 128: 269–276.

Vilar V. J. P., Rocha E. M. R., Mota F. S., Fonseca A., Saraiva I., and Boaventura R. A. R., (2011), Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale, *Water Res.*, 45(8) : 2647–2658.

Vlyssides A.G., Loizidou M, Karlis P.K., Zorpas A.A., Papaioannou D.,(1999), Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode, *J. Hazard. Mater.*, 70: 41–52.

Vulliet E.,(2002), Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie.

-W-

Wang A., Qu J., Ru J., Liu H., and Ge J., (2005), Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode, *Dyes Pigm.*, 65(3) : 227–233.

Wang H., Dong S., Chang Y., Faria J L., (2012), Enhancing the photocatalytic properties of TiO₂ by coupling with carbon nanotubes and supporting gold, *J. Hazard. Mater.*, 235–236: 230–236.

Wang Y., Yang F., Liu Z., Yuan L., Li G., (2015), Electrocatalytic degradation of aspen lignin over Pb/PbO₂ electrode in alkali solution, *Catal. Commun.*, 67: 49–53.

Weber J.R., Moriss J.C., (1963), Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, 89, 31-38.

Weber J.R.W.J., Vanvliet B.M.,(1980), Modelling and prediction of specific compounds adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents, *Water Res.* 14: 1719–28.

Weiss E., Groenen-Serrano K., Savall A.,(2008), A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron-doped diamond and lead dioxide anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 38: 329–337.

Weng C.H., et Y.F. Pan., (2007), Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay, *J. Hazard. Mater.*, 144 : 355-362.

Willmott N.J., Guthrie J., Nelson G.,(1998), The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 114: 38-41.

Wilson T.M.,(1907), On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin, *Am. J. Physiol.* 19: 647-670.

Winnacker K., Küchler L., (1968), *Traité de Chimie appliquée*, Tome 7 : Chimie organique, 3ème partie, Editions Eyrolles, Paris 5 : 165-166.

Wu C. H., and Chang C. L., (2006), Decolorization of reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems, *J. Hazard. Mater.*, 128(2-3) : 265-272.

-X-

Xie Y., Chen F., He J., Zhao J., and Wang H., (2000), Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe³⁺ and H₂O₂ under visible irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 136(3): 235-240.

Xu L., Guo Z., Lishun D., (2013), Anodic oxidation of azo dye C.I. Acid Red 73 by the yttrium-doped Ti/ SnO₂-Sb electrodes, *Front Sci. Ser.*, 3: 338-346.

Xu L., Li M., Xu W., (2015), Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb electrode with copper nanorods for AR 73 removal, *Electrochimica Acta*, 166: 64-72.

XU Y., LANGFORD C.H., (2000), Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 133:67-71.

-Y-

Yahiaoui I., Aissani-Benissad F., Fourcade F., Amrane A., (2012), Response surface methodology for the optimization of the electrochemical degradation of phenol on Pb/PbO₂ electrode. *Environ. Prog.*, 4: 515-523.

Yahiaoui I., Aissani-Benissad F., Fourcade F., Amrane A., (2013), Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture, *Chem. Ing. J.*, 221: 418-425.

Yao Y., Zhao C., Zhao M., Wang X., (2013), Electrocatalytic degradation of methylene blue on PbO₂-ZrO₂ nanocomposite electrodes prepared by pulse electrodeposition, *J. Hazard. Mater.*, 263: 726-734.

Yu C.-H., Wu C.-H., Ho T.-H., Andy Hong P.K., (2010), Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study, *Chem. Ing. J.* 158, 3: 578-583.

-Z-

Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.-F., (2009), Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Rev. Sci.*, 22:535-564.

Zawlotzki guivarch E.,(2004), Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse doctorat, Université de Marne-La-Vallée.

Zeng T., Yu X., Ye K., Qiu Z., Zhu Yi., Zhang Y.,(2015),BiPO₄ Film on FTO Substrates for Photoelectrocatalytic Degradation, Inorg. Chem. Commun., 58: 39-42.

Zekri M.(2012),Mise au point d'un réacteur photocatalytique pour la dépollution de l'eau, Thèse de doctorat, Univerite Paris Sud - Paris XI.

Zhang J., Hu F.-T., Liu Q.-Q., Zhao Xin, Liu S.-Q.,(2011), Application of heterogenous catalyst of tris(1,10)- phenanthroline iron(II) loaded on zeolite for the photo-Fenton degradation of methylene blue, Reac Kinet Mech Cat 103:299–310.

Zhang S., Wang D., Zhang S., Zhang X., Fan P.,(2013),Ozonation and carbon-assisted ozonation of methylene blue as model compound: Effect of solution pH, Procedia Environ. Sci. 18: 493 – 502.

Zhao D., Chen C, Wang Y., Ma W., Zhao J., Rajh T., Zang L., (2007),Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants under Visible Irradiation on Al(III)-Modified TiO₂ : Structure, Interaction, and Interfacial Electron Transfer, Environ. Sci. Tech.. 42(1): 308-314.

Zhao H., Xu S., Zhong J., Bao X.,(2004), Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems, Catal. Today 93-95: 857-861.

Zhao J., Chengzhu Z., Lu J., Caiju H., Shuchuan P., Tianhu C., (2014), Electro-catalytic degradation of bisphenol A with modified Co₃O₄/β-PbO₂/Ti electrode, Electrochim. Acta, 118: 169–175.

Zhou M., Särkkä H., Sillanpää M., (2011), A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes, Sep. Purif. Technol., 178:290–297.