

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

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

Année 2018

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT en SCIENCES

**Étude de la Dégradation de Polluants Organiques par des
Procédés d'Oxydation Avancée : Application à la
Photoélimination du Méthyl Orange en Milieu Aqueux**

Option :

Génie des Procédés

Par

Azeddine BOUARIOUA

Ingénieur en Génie Chimique

Magister en Génie de l'Environnement

DIRECTEUR DE THÈSE : **Mostefa ZERDAOUI**

Pr. Université BM-Annaba

DEVANT LE JURY

PRÉSIDENT :	TIFOUTI Lakhdar	Professeur	U. Annaba
EXAMINATEURS :	CHIHA Mahdi	MCA	U. Skikda
	MESSIKH Nabil	MCA	U. Skikda

**Étude de la Dégradation de Polluants Organiques par
des Procédés d'Oxydation Avancée : Application à la
Photoélimination du Méthyl Orange en Milieu Aqueux**

Dédicaces

*Je dédie ce travail aux membres de ma famille qui m'ont toujours soutenu
et aidé à réaliser mon rêve.*

À ma mère et mon père pour ses supports moraux et matériels

À ma femme pour sa patience, encouragement et soutien morale

À mes adorables enfants

À mes frères

À mes sœurs

À mes grandes mères

À mes oncles et toute ma famille

À mes enseignants de l'Université Badji-Mokhtar d'Annaba UBMA

À mes enseignants de l'École Nationale Polytechnique ENP d'Alger

À mes enseignants des niveaux Primaire, Moyen et Secondaire, W Jijel

À mes collègues de tous les cycles d'études

À tous les scientifiques et universitaires

À tous les chercheurs et chercheuses

À tous ceux et celles qui me sont chères

Avec toute mon affection

Azeddine

Remerciements

En premier lieu, je remercie **ALLAH Le Tout-Puissant** de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail. Tous remerciements à **ALLAH** qui ma ouvrir les portes de biens dans ma vie.

Le présent travail a été effectué au sein de l'Équipe de Procédés Catalytiques et Photocatalytiques (**EPCP**), Laboratoire de Génie de l'Environnement (**LGE**), Département de Génie des Procédés (**DGDP**) à la Faculté des Sciences de l'Ingéniorat de l'Université de Badji-Mokhtar Annaba (**UBMA**).

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au laboratoire **LGE** pour la fourniture des moyens matériels nécessaires à la réalisation de notre travail de recherche.

Je remercie profondément mon Enseignant et mon **Directeur de thèse**, Monsieur **ZERDAOUI Mostefa**, Professeur au **DGDP, UBMA**, de m'avoir accueilli dans l'**EPCP** qu'il dirigeait et d'avoir mis à ma disposition tous matériels nécessaires à la réalisation de ce travail. Je lui adressais mes remerciements pour le choix du thème de recherche, pour le grand intérêt qu'il a réservé à ce travail, pour ses idées scientifiques et ses grandes qualités humaines, ses orientations et remarques pointues, tout au long de cette étude. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je remercie chaleureusement mon Enseignant, mon Encadreur du Cycle Ingénieur et Magister, **Ex-Directeur** du **LGE**, Monsieur **TIFOUTI Lakhdar**, Professeur au **DGDP, UBMA**, pour tous l'efforts qui a développé pour le bien du laboratoire de recherche (**LGE**). J'ai beaucoup apprécié ses aides, ses idées scientifiques et ses grandes qualités humaines.

Je suis très reconnaissant à Messieurs les **Membres de Jury** pour l'honneur qu'ils m'ont fait et l'intérêt qu'ils ont manifesté en acceptant de juger cette thèse.

Je remercie vivement tous mes **Enseignants de Graduation et Post-Graduation** et tous les membres du laboratoire **LGE** ainsi tous les membres du **DGDP** pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de la réalisation de ce travail.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance aux **Chef du DGDP** et **Responsable de Post-Graduation** ainsi aux Pr. **SOLTANI Noureddine** et Pr. **Benabdessalem Mohamed** de l'**UBMA**, pour leurs aides.

Je remercie également le Docteur **Katrane Rachid**, Chef de Département de génie des procédés, et tous les membres de l'**Université de Bejaia**, pour la réalisation des analyses DRX et MEB.

J'adresse mes vifs remerciements à Docteur **ABDESSEMED Ala**, Responsable du Laboratoire d'Analyse et Contrôle de Qualité ainsi les membres du Centre de Recherche de Biotechnologie (**CRBT**) à Constantine pour la réalisation des analyses du carbone organique total et pour leurs morales.

Je ne saurais oublier de remercier, tous les enseignants de l'**Université Constantine 1**, les **Chercheurs** de l'unité de recherche en matériaux avancés (ex- **URTI**, unité de recherche en technologies industrielles) de Annaba, ainsi tous mes collègues qui ont contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Merci à tous, très sincèrement

Azeddine

Publications Internationales

[1] A. Bouarioua, M. Zerdaoui, Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant, Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 1565–1574.

[2] A. Bouarioua, M. Zerdaoui, Advanced oxidative elimination of methyl orange azo dye by various optimized processes (UV/TiO₂, UV/H₂O₂, and TiO₂/UV/H₂O₂): determination of performance conditions (Soumise pour publication dans: Journal of Advanced Oxidation Technologies).

TABLES DES MATIÈRES

Abstract	XIII
Résumé	XV
LISTE DES TABLEAUX	XIX
LISTE DES FIGURES	XXI
Introduction Générale	1
<u>CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	6
I.1 Introduction	7
I.2 Colorants.....	8
I.2.1 Définition	8
I.2.2 Généralités sur les colorants	8
I.2.3 Classification.....	9
I.2.4 Méthyl orange	11
I.2.5 Toxicité des colorants et réglementation	13
I.2.5.1 Toxicité des colorants synthétiques.....	13
I.2.5.2 Réglementation en vigueur	14
I.3 Nécessité de traiter les effluents colorés	16
I.3.1 Impacts environnementaux des colorants.....	17
I.3.2 Traitement des effluents colorés	18
I.3.2.1 Généralités.....	18
I.3.2.2 Méthodes de traitement conventionnelles physiques.....	19
I.3.2.3 Méthode physicochimique :	21
I.3.2.4 Méthodes biologiques	21
I.3.2.5 Méthodes chimiques.....	22
I.3.3 Conclusion	25
I.4 Procédés d'Oxydation Avancée	25
I.4.1 Généralités	25
I.4.2 Procédés radicalaires et réactivité	27
I.4.3 Présentation des POA.....	29

1.4.3.1	<i>Procédés d'oxydation avancée non photochimiques</i>	31
1.4.3.1.1	POA électrochimiques	31
1.4.3.1.2	POA en phase homogène	32
1.4.3.1.3	POA physiques.....	34
1.4.3.2	<i>Procédés d'oxydation avancée photochimiques</i>	35
I.5	Conclusion	40
	Références Bibliographiques	42
CHAPITRE II: PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE : État de l'Art et Applications		52
II.1	Définitions.....	53
II.2	Les matériaux semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.....	54
II.3	La photocatalyse hétérogène	57
II.4	Le photocatalyseur TiO ₂	58
II.5	Principes de base de la photocatalyse	59
II.6	Dégradation photocatalytique des polluants.....	62
II.7	Paramètres opératoires influençant l'efficacité de la photocatalyse	63
II.7.1	Le catalyseur.....	63
II.7.2	Le polluant.....	65
II.7.3	Le pH de la solution	66
II.7.4	L'intensité lumineuse	68
II.7.5	La température.....	68
II.7.6	Les agents oxydants	69
II.8	État de l'art de la La photocatalyse par TiO ₂	71
II.8.1	Historique et domaines d'application de la photocatalyse	71
II.8.2	Application de la photocatalyse pour la dégradation des colorants	72
II.8.3	Les réacteurs photocatalytiques	72
II.8.4	Systèmes d'irradiation du catalyseur	73
II.8.4.1	<i>Réacteurs photocatalytiques irradiés artificiellement</i>	73
II.8.4.2	<i>Réacteurs photocatalytiques solaires</i>	74
II.8.5	Les modes d'utilisation du catalyseur	74
II.8.5.1	<i>Photocatalyseur en suspension</i>	75
II.8.5.2	<i>Photocatalyseur immobilisé</i>	75

II.8.5.3	Techniques de déposition du catalyseur TiO_2	77
II.8.5.4	Techniques de trempage en solution	77
II.8.6	Systèmes d'écoulement des effluents pollués.....	78
II.8.7	Applications pour la dégradation des effluents colorés dans les photoréacteurs pilotes	78
	Références Bibliographiques	80

CHAPITRE III: ÉLIMINATION PHOTOCATALYTIQUE DU MÉTHYL ORANGE EN MODE BATCH.....96

III.1	Introduction	97
III.2	Matériels et méthodes	97
III.2.1	Matériels	97
III.2.2	Élaboration et caractérisation des films du TiO_2	97
III.2.3	Stabilité de l'adhérence des films immobilisés	100
III.2.4	Mesure de l'activité Photocatalytique	100
III.2.5	Cinétique de l'élimination du méthyl orange	100
III.2.6	Efficacité de l'élimination du méthyl orange	101
III.3	Réacteurs photocatalytiques utilisé en mode batch.....	102
III.4	Résultats et discussions	103
III.4.1	Élaboration des multicouches	103
III.4.2	Caractérisation des films immobilisés.....	104
III.4.2.1	Microstructure des films du TiO_2	104
III.4.2.2	Morphologie des films du TiO_2	105
III.4.2.3	Test de l'adhérence des films du TiO_2	106
III.4.3	Procédé UV/ TiO_2	107
III.4.3.1	Effets des paramètres opératoires	107
III.4.3.1.1	Effet de la concentration initiale du polluant	107
III.4.3.1.2	Effet du pH de la solution du polluant	110
III.4.3.1.3	Effet de la vitesse d'agitation de la solution du polluant.....	112
III.4.3.1.4	Effet de l'intensité lumineuse	114
III.4.3.1.5	Effet du nombre de couches du catalyseur.....	116
III.4.3.1.6	Effet des conditions opératoires globales sur l'élimination du MO.....	118
III.4.3.2	Reproductibilité des films du catalyseur.....	119
III.4.3.3	Photolyse de la solution du Méthyl Orange.....	121

III.4.3.4	Conclusion.....	121
III.4.4	Procédé UV/H ₂ O ₂	122
III.4.4.1	Effet de la concentration initiale du colorant.....	122
III.4.4.2	Effet de la concentration initiale du H ₂ O ₂	126
III.4.5	Procédé TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂	128
III.4.6	Comparaison des procédés UV, UV/TiO ₂ , UV/H ₂ O ₂ et TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ en mode batch.....	133
III.4.7	Conclusion	136
	Références Bibliographiques	138
CHAPITRE IV:ÉLIMINATION PHOTOCATALYTIQUE DU MÉTHYL ORANGE EN MODE CONTINU.....		142
IV.1	Introduction.....	143
IV.2	Matériels et méthodes	143
IV.2.1	Photocatalyseur utilisé.....	143
IV.2.2	Élaboration des films immobilisées du TiO ₂	143
IV.2.3	Mesure de l'activité Photocatalytique	143
IV.2.4	Cinétique de l'élimination du méthyl orange	144
IV.2.5	Efficacité de l'élimination du méthyl orange	144
IV.3	Réacteur photocatalytique utilisé en mode continu.....	145
IV.4	Résultats et discussions	146
IV.4.1	Élaboration des multicouches	146
IV.4.2	Procédé UV/TiO ₂	147
IV.4.2.1	Effets des paramètres opératoires	147
IV.4.2.1.1	Effet de la concentration initiale du polluant	147
IV.4.2.1.2	Effet du milieu acide de la solution du polluant	151
IV.4.2.1.3	Effet de débit de la solution du polluant.....	152
IV.4.2.1.4	Effet de l'intensité lumineuse des irradiations UV.....	155
IV.4.2.1.5	Effet de l'addition du H ₂ O ₂	157
IV.4.3	Conclusion	162
	Références Bibliographiques	164
	CONCLUSION GÉNÉRALE	165

ANNEXES 168

Annexe 1 : Spectre d'absorption UV-visible et courbe d'étalonnage du méthyl orange... 169

Annexe 2 : Carbone organique total (COT) des solutions du méthyl orange..... 170

ملخص

الهدف من هذا البحث وفق النمطين باتش والمستمر هو تحسين أداء أنظمة التحفيز الضوئي من حيث الكفاءة والسرعة لأكسدة الملوثات العضوية المقاومة للطرق التقليدية من خلال تحديد عوامل التشغيل المثلى التي تؤثر عليها، خصوصا عدد الطبقات المثبتة من المحفز الضوئي والنسبة المولارية (المؤكسد/الملوث).

في النظام باتش، تم تقييم أنظمة أكسدة متقدمة (الأشعة فوق البنفسجية مع بيروكسيد الهيدروجين (أ ف ب وب هـ)، الأشعة فوق البنفسجية مع ثاني أكسيد التيتانيوم (أ ف ب وب هـ)) اعتمادا على طبقات مسحوق ثاني أكسيد التيتانيوم المثبت على الصفائح الزجاجية، في أكسدة محفزة ضوئيا للملوث العضوي يرتقال الميثيل (ب م) باعتباره نموذج للملوثات العضوية. تم طلاء ثلاث طبقات مستقرة من مسحوق ثاني أكسيد التيتانيوم على الصفائح الزجاجية بواسطة تقنية سهلة هي الغمس في المحلول. أظهر تحليل حيود الأشعة السينية بنية بلورية أنتاج لطبقات المحفز. ازداد تبلور المحفز مع عدد الطبقات. أظهر تحليل مسح المجهر الإلكتروني طبقات مسامية من ثاني أكسيد التيتانيوم. الطلاء المتعدد زاد تغطية سطح الصفائح الزجاجية. أظهرت طبقات المحفز القابلية للتكرار والتصاق جيد مع الصفائح الزجاجية بعد اختبارات الانفصال وإعادة الاستخدام.

أثبتت هذه الدراسة أن التحلل الضوئي (ت ض) له تأثير ضعيف جداً على إزالة الملوث.

في طريقة الأشعة فوق البنفسجية مع ثاني أكسيد التيتانيوم (أ ف ب وب هـ)، تم تحقيق 39.9% من إزالة اللون و27.4% من تمعدن ب م (0.03 ميلي مولار) بعد 300 دقيقة من الإشعاع في وجود 54.9 ملغ من ث أ ت في الظروف العادية. تمت دراسة تأثير عوامل التشغيل (التركيز الأولي لمحلول الملون، سرعة التحريك، قوة الهيدروجين، كثافة الضوء، وعدد طبقات المحفز، على إزالة الملون ب م. في الظروف المثلى، ثلاث طبقات مثبتة من مسحوق ث أ ت (98.9 ملغ) وجدت نشطة بالتحفيز الضوئي لإزالة 98.9% من اللون وتمعدن 87.39% (ب م) بعد 60 دقيقة من التفاعل. إزالة الملون باستخدام ثلاث طبقات من المحفز المغلف في المفاعل الأمثل كانت أكثر فعالية وأسرع خمس مرات من تلك التي تستخدم طبقة واحدة في الظروف الابتدائية. بإمكان النظام المثبت تعويض نظام التعليق وتفادي عملية الفصل المكلفة.

أدت طريقة (أ ف ب وب هـ) بتركيز مثالي قدره 17.60 ميلي مولار من ب هـ (المقابل للنسبة المولارية [ب هـ]/[م] = 587) إلى 99.8% من إزالة اللون و87.79% من التمعدن بعد 60 دقيقة من زمن التفاعل ويمكن لكلا الطريقتين تحقيق تحقيق تقريباً نفس نسب إزالة الملون العضوي تحت ظروف التشغيل المثلى.

إن إضافة العامل المؤكسد (ب هـ) إلى محلول الملون بوجود ثلاث طبقات مثبتة من المحفز الضوئي يوفر مستقبل إلكتروني قوي جداً ويسرع إزالة الملوث. تحت ظروف التشغيل المثلى، أدت طريقة (أ ف ب وب هـ) مع الحد الأمثل من [ب هـ] بمقدار 10.57 ميلي مولار (المقابل للنسبة المولارية [ب هـ]/[م] = 352) وبوجود ثلاثة طبقات مثبتة من المحفز الضوئي (98.9 ملغ) إلى القضاء التام على اللون وتمعدن المكون العضوي بنسبة 88.99% وبحركية أكسدة سريعة لمدة 10 دقائق فقط من وقت التفاعل. وهكذا لإزالة الملون ب م تحت الظروف المثلى، كانت طريقة (أ ف ب وب هـ) أكثر كفاءة و6 مرات أسرع من الطريقتين (أ ف ب وب هـ) و(أ ف ب وب هـ) منفردتين.

في كلا النمطين باتش والمستمر، حركيات التفاعل لإزالة الملون بأنظمة التحفيز الضوئي وافقت بشكل جيد النموذج الحركي الأول للونغمير هينشالوود.

في نظام التدفق المستمر، تم عن طريق التحفيز الضوئي استكشاف إزالة اللون والتدهور والتمعدن لإزالة يرتقال الميثيل من المحلول المائي (0.09 ميلي مولار) عن طريق تطبيق طريقتي (أ ف ب وب هـ) و(أ ف ب وب هـ). تمت دراسة العوامل الرئيسية التي تؤثر على العمليات التحفيزية بما في ذلك التركيز الأولي للمركب المستهدف، الوسط الحامضي، معدل تدفق محلول الملون العضوي، شدة الضوء ومستقبل الإلكترون.

في ظل الظروف المثلى، تم تحقيق 93.86% من إزالة اللون، و81.8% من التدهور و80.03% من تمعدن الملون العضوي (ب م) بعد 120 دقيقة من تفاعل الأوكسدة باستخدام ثلاث طبقات مستقرة من المحفز إيفونيك أيروكسيد (749.16 ملغ) المثبتة على حلقات هلام السيليكا لراشيق.

في وجود ثلاثة طبقات من المحفز إيفونيك أيروكسيد (749.16 ملغ) المثبتة على الحلقات والتركيز الأمثل من بيروكسيد الهيدروجين (النسبة المولارية [ب هـ]/[ب م] = 0/352)، تم تحسين كل من إزالة اللون، التدهور والتعدن الضوئي للملون (ب م) إلى 98.94%، و87.02% و86.45% على التوالي، وتم تقليل الوقت اللازم لتفاعل إزالة الملون العضوي إلى 50% مقارنة بالحد الأمثل لطريقة (أ ف ب و ث أ ت) لوحدها.

الإنخفاض في المحتوى العطري يعكس تدهور الملون. يعكس التمدن المرتبط باختفاء إجمالي الكربون العضوي (إ ك ع) مستوى إزالة التلوث في محلول الملون. هاتين العمليتين قَدِمَتَا تقريبا نفس نسب التقدم المرتفعة. ومع ذلك، فقد كانتا بطيئتين مقارنة بعملية إزالة اللون بسبب تكوّن المركبات العضوية الوسيطة أثناء تأكسد هذا المركب العضوي وألوية هجوم جذور الهيدروكسيل على الروابط المزدوجة (نيتروجين = نيتروجين) للملون أزو التي فضلت عملية إزالة اللون مقارنة بصعوبة مهاجمة الجزء العطري في جزيء الملون العضوي.

على الرغم من التركيز العالي لمحلول الصبغة (0.09 ملي مولار)، فقد حسنت عوامل التشغيل المثلى للنظام المستمر عملية إزالة الملوث العضوي. لكن، وجود الحجم الميّن قلل من متوسط مدة بقاء الحجم الكلي لمحلول الملون داخل المفاعل الضوئي مما أعاق تسارعًا كبيرًا لهاته العملية.

استناداً إلى النتائج المحصل عليها في هذا العمل، فإن الحساب الكلي للمفاعل التجريبي الأمثل بنظام التدفق المستمر ضروري لتحقيق القضاء التام والسريع جداً على الملوثات العضوية من أجل الاستخدام المحتمل في النظام الصناعي.

كلمات مفتاحية: أنظمة الأوكسدة المتقدمة، أكسدة محفزة ضوئياً، تحفيز ضوئي متجانس، مفاعل التحفيز الضوئي، ثاني أكسيد التيتانيوم، إزالة، ملوث عضوي، ملون أزويك

Abstract

The aim of this research work in batch and continuous modes is to improve the performance of photocatalytic systems in terms of efficiency and rapidity to oxidize organic pollutants refractory to conventional methods by optimizing the operating parameters that influence this oxidation, in particular the layers number of the immobilized photocatalyst and the oxidant/pollutant molar ratio.

In batch mode, advanced oxidation processes (UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and TiO₂/UV/H₂O₂ based on layers of TiO₂ powder immobilized on glass substrate) were evaluated in the photocatalytic oxidation of methyl orange (MO) as a model organic pollutant. Three stable layers of TiO₂ powder were coated on glass substrate by facile dip-coating technique. XRD analysis showed anatase crystalline structure of catalyst films. The films crystallinity increased with the layers number. SEM analysis showed porous TiO₂ films. The multi-coating increased the coverage surface of glass support. The catalyst films showed well reproducibility and good adhesion to the support after the detachment and reuse tests.

This study indicated that photolysis has a very low effect on the elimination of pollutant.

In the UV/TiO₂ process, 39.9% of decolorization and 27.4% of mineralization of MO (0.03 mM) were achieved after 300 minutes of irradiation in the presence of 54.9 mg of TiO₂ Degussa P25 at initial conditions. The effects of operational parameters (the initial concentration of dye, the stirring speed, the hydrogen potential, the light intensity, and the number of catalyst layers, on the MO elimination) were investigated. At optimum conditions, three immobilized layers of TiO₂ powder (98.9 mg) were found photocatalytic active to decolorize 98.9% and mineralize 87.39% of MO after 60 minutes of reaction time. The MO elimination by the use of three coated layers of catalyst in the optimum reactor were more effective and 5 times faster than those with the use of one layer at initial conditions. The immobilized system may replace suspension mode and eliminate separation costs.

The UV/H₂O₂ process at optimum concentration of 17.60 mM H₂O₂ (corresponding to [H₂O₂]₀/[MO]₀ molar ratio of 587) has led to 99.8% discoloration and 87.79% mineralization of MO after 60 minutes of reaction time. UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ processes can provide almost the same dye removal percentages under optimum operational conditions.

The addition of the oxidizing agent (hydrogen peroxide) to the dye solution in the presence of three coated layers of photocatalyst (98.9 mg) provided a very powerful electron acceptor and accelerated the removal of the pollutant. Under optimum operating conditions, TiO₂/UV/H₂O₂ process at optimum [H₂O₂]₀ of 10.57 mM (corresponding to [H₂O₂]₀/[MO]₀ molar ratio of 352) and in the presence of 98.9 mg of coated layers of catalyst has completely eliminated the color of the MO and mineralized 88.99% of this dye with rapid oxidation kinetic of only 10 minutes of reaction time. Thus, under optimum conditions, TiO₂/UV/H₂O₂ system was found more efficient and 6 times faster than UV/TiO₂ or UV/H₂O₂ alone to eliminate MO.

In both batch and continuous modes, the reaction kinetics of the dye removal in the applied photocatalytic systems were followed the first order model.

In the continuous flow system, photocatalytic decolorization, degradation and mineralization were explored for the removal of methyl orange from aqueous solution (0.09 mM) by applying UV/TiO₂ and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. The main factors affecting the photocatalytic processes including the initial concentration of the target compound, the acidic medium, the flow rate of the dye solution, the light intensity and the electron acceptor were studied.

Under optimum conditions, 93.86% decolorization, 81.28% degradation and 80.03% mineralization of MO dye were achieved after 120 minutes of oxidation reaction by the use of three stable layers (749.16 mg) of TiO₂ P25 Evonik Aeroxide immobilized on silica gel Raschig rings.

In the presence of three coated layers of TiO₂ P25 Evonik Aeroxide and an optimum hydrogen peroxide concentration ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{MO}]_0$ molar ratio = 352), the photodecolorization, the photodegradation and the photomineralization of MO dye were improved to 98.94%, 87.02% and 86.45%, respectively, and the required time of the dye removal reaction was reduced to 50% compared to the optimum of UV/TiO₂ alone.

The decrease in the aromatic content reflects the degradation of the pollutant. The mineralization related to the disappearance of total organic carbon (TOC) reflects the cleanup level of the dye solution. These processes have provided almost the same percentages of progress. However, they were slow compared to the decolorization process due to the formation of organic intermediates during the photooxidation of the organic compound and the priority of the attack of hydroxyl radicals on the N = N bonds of the azo dye who favored the color removal process compared to the difficulty of attacking the aromatic part in the dye molecule.

Despite the high concentration of the dye solution (0.09 mM), the optimum operating parameters of the continuous system have improved the removal process of the organic pollutant. However, the existence of dead volume has reduced the average residence time of the total volume of the pollutant solution inside the photoreactor and consequently impeded a high acceleration of this process.

Based on the results findings by this work, a total calculation of the optimum continuous flow pilot reactor is essential to achieve total and very fast elimination of organic pollutants for possible application in a continuous flow industrial system.

Key words: Advanced oxidation processes; Catalytic oxidation; Photocatalytic oxidation; Heterogeneous photocatalysis; Photocatalytic activity; Photocatalytic reactor; Performance; Titanium dioxide; TiO₂; Immobilized layers; Elimination; Organic pollutant; Azo dye

Résumé

L'objectif de ce travail de recherche en régimes batch et continu est d'améliorer les performances des systèmes photocatalytiques en matière d'efficacité et de rapidité pour oxyder les polluants organiques réfractaires aux méthodes classiques en optimisant les paramètres de fonctionnement qui influencent cette oxydation, notamment le nombre de couches du photocatalyseur immobilisé et le rapport molaire oxydant/polluant.

En mode batch, des procédés d'oxydation avancés (UV/H₂O₂, UV/TiO₂, et TiO₂/UV/H₂O₂ basés sur des multicouches du TiO₂ poudre immobilisées sur des substrats en verre) ont été évalués dans l'oxydation photocatalytique du colorant azoïque méthyl orange (MO) en tant que polluant organique modèle. Trois couches stables du TiO₂ en poudre ont été déposées sur des substrats en verre par une technique facile de trempage en solution. L'analyse par DRX a montré une structure cristalline anatase des films du catalyseur. La cristallinité des films augmente avec le nombre de couches. L'analyse par MEB a montré des films poreux du TiO₂. L'immobilisation en multicouches augmente la couverture de la surface du support en verre. Les films du catalyseur ont montré une bonne reproductibilité et une bonne adhérence au support après les tests de détachement et de réutilisation.

Cette étude a indiqué que la photolyse avait un très faible effet sur l'élimination du MO.

Dans le procédé UV/TiO₂, 39.9% de décoloration et 27.4% de minéralisation du MO (0.03 mM) ont été obtenus en 300 minutes de réaction en présence de 54.9 mg du TiO₂ dans les conditions initiales. Les effets des paramètres opératoires (la concentration initiale en colorant, la vitesse d'agitation, le potentiel d'hydrogène, l'intensité lumineuse et le nombre de couches du catalyseur) sur l'élimination du MO ont été étudiés. Aux conditions optimales, trois couches immobilisées du TiO₂ en poudre (98.9 mg) ont été trouvées photocatalytiquement actives pour décolorer 98.9% et minéraliser 87.39% du MO en 60 minutes de réaction. L'élimination du MO en présence de trois couches immobilisées du catalyseur dans le réacteur optimal étaient plus efficaces et 5 fois plus rapides que ceux obtenus dans les conditions initiales en présence d'une monocouche. Le système immobilisé peut remplacer le mode en suspension et éliminer les coûts de séparation.

Le procédé UV/H₂O₂ à la concentration optimale de 17.60 mM d'H₂O₂ (correspondant au rapport molaire [H₂O₂]₀/[MO]₀ de 587) a conduit à 99.8% de décoloration et 87.79% de minéralisation du MO en 60 minutes de la réaction. Les deux procédés UV/TiO₂ et UV/H₂O₂ peuvent fournir presque les mêmes taux d'élimination du colorant dans les conditions opératoires optimales.

L'addition de l'agent oxydant (peroxyde d'hydrogène) au procédé UV/TiO₂ a fourni un accepteur d'électrons très puissant et elle a accéléré l'élimination du polluant. Le procédé TiO₂/UV/H₂O₂ en présence de trois couches immobilisées du photocatalyseur et une concentration optimale en H₂O₂ de 10.57 mM (correspondante au rapport molaire [H₂O₂]₀/[MO]₀ de 352) a éliminé complètement la couleur du MO et minéralisé 88.99% de ce

colorant avec une cinétique d'oxydation rapide de seulement 10 minutes. Ainsi, dans les conditions optimales, le système $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ a été trouvé plus efficace et 6 fois plus rapide que les procédés UV/TiO_2 ou $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ seuls pour éliminer le MO.

En régimes batch et continu, les cinétiques de la réaction d'élimination du colorant dans les systèmes photocatalytiques appliqués ont décrit bien le modèle du premier ordre.

Dans le système à flux continu, la décoloration, la dégradation et la minéralisation photocatalytique ont été explorées pour l'élimination du MO en solution aqueuse (0.09 mM) par application des procédés UV/TiO_2 et $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Les principaux facteurs affectant les processus photocatalytiques, y compris la concentration initiale du polluant, le milieu acide, le débit de la solution du colorant, l'intensité lumineuse et l'accepteur d'électrons ont été étudiés.

Dans les conditions optimales, 93.86% de décoloration, 81.28% de dégradation et 80.03% de minéralisation du colorant ont été obtenus en 120 minutes de la réaction d'oxydation par l'utilisation de trois couches stables du TiO_2 P25 Evonik Aeroxide (749.16 mg) immobilisées sur 330 anneaux de Raschig en gel de silice.

En présence du peroxyde d'hydrogène dans le rapport molaire optimal ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{MO}]_0 = 352$), la photodécoloration, la photodégradation et la photominéralisation du colorant ont été améliorées jusqu'à 98.94%, 87.02% et 86.45%, respectivement, et le temps requis de la réaction d'élimination du colorant a été réduit de moitié (50%) par rapport à l'optimum du procédé UV/TiO_2 seul.

La diminution de la teneur en aromatiques reflète la dégradation du polluant. La minéralisation liée à la disparition du carbone organique total (COT) reflète le niveau de dépollution de la solution du MO. Ces deux processus ont fourni presque les mêmes pourcentages d'avancement. Cependant, ils sont lents par rapport au processus de la décoloration dû à la formation d'intermédiaires organiques au cours de la photo-oxydation du composé organique et à la priorité de l'attaque des radicaux hydroxyles sur les liaisons $\text{N} = \text{N}$ du colorant azoïque qui a favorisé l'élimination de la couleur par rapport à la difficulté d'attaquer la partie aromatique dans la molécule du colorant.

Malgré la dose élevée de la solution du colorant (0.09 mM), les paramètres opératoires optimaux du système continu ont amélioré l'efficacité du processus d'élimination du polluant organique. Cependant, l'existence du volume mort a réduit le temps de séjour moyen du volume total de la solution du polluant à l'intérieur du photoréacteur et par conséquent a empêché une forte accélération de ce processus.

Sur la base des résultats de ces travaux, un calcul total du réacteur pilote optimal à flux continu est indispensable pour atteindre une élimination totale et très rapide des polluants organiques en vue d'application dans un système industriel à flux continu.

Mots clés : Procédés d'oxydation avancée ; Photocatalyse Hétérogène ; Réacteur photocatalytique ; Performance ; Films immobilisés ; TiO_2 ; Polluant organique ; Élimination

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Tableau I.2: Classification chimique des colorants.

Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants.

Tableau I.4 : Identification du Méthyl Orange.

Tableau I.5 : Caractéristiques physico-chimiques du Méthyl Orange.

Tableau I.6 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles liquides.

Tableau I.7 : Estimation des pertes dans l'effluent de différents colorants textiles.

Tableau I.8 : Avantages et inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles.

Tableau I.9 : Potentiel d'oxydation de quelques oxydants en milieu aqueux.

Tableau I.10 : Les entités réactives générées par les procédés d'oxydation avancée.

Tableau I.11 : Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux OH[•].

Tableau I.12 : Différentes classes des procédés d'oxydation avancée.

Tableau I.13: Génération du radical hydroxyle par des procédés photochimiques.

CHAPITRE II PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE État de l'Art et Applications

Tableau II.1: Énergie de la bande interdite (Gap) et longueur d'onde d'activation de divers photocatalyseurs.

Tableau II.2: Caractéristiques de quelques types du TiO₂.

Tableau II.3 : Traitement de quelques composés organiques dans des réacteurs photocatalytiques pilotes à base du TiO₂ déposé, y compris les conditions opératoires.

CHAPITRE III
ÉLIMINATION PHOTOCATALYTIQUE
DU MÉTHYL ORANGE EN MODE BATCH

Tableau III.1 : Quantités du TiO₂ fixées sur lames de verre après trois immobilisations successives.

Tableau III.2 : Quantités de TiO₂ attachées au support après n cycles d'utilisation.

Tableau III.3 : Efficacité de réutilisation des multicouches du TiO₂ pour la décoloration du MO.

Tableau III. 4 : Efficacités et rapidités de la photooxydation de 0.03 mM du méthyl orange (MO) par les procédés UV, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ et TiO₂/UV/ H₂O₂ dans les conditions optimales en mode batch.

CHAPITRE IV
ÉLIMINATION PHOTOCATALYTIQUE
DU MÉTHYL ORANGE EN MODE CONTINU

Tableau IV.1 : Quantités du TiO₂ fixées sur le support (330 anneaux de Raschig) après trois immobilisations successives.

ANNEXES

Tableau 1 : Carbone Organique Total (COT) des solutions initiales du méthyl orange.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I REUV BIBLIOGRAPHIQUE

Figure. I.1. Structure moléculaire du méthyl orange.

Figure I.2. Principaux procédés d'oxydation avancée.

CHAPITRE II PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE État de l'Art et Applications

Figure. II.1. Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.

Figure. II.2. Principaux processus qui se produisent sur une particule du semi-conducteur.

Figure. II.3. Structures cristallines des trois formes allotropiques les plus courantes du TiO₂.

Figure. II.4. Diagramme de la photominéralisation sous UV des composés organiques en présence du TiO₂.

Figure. II.5. Principales applications de la photocatalyse par TiO₂.

CHAPITRE III ÉLIMINATION PHOTOCATALYTIQUE DU MÉTHYL ORANGE EN MODE BATCH

Figure III.1. Schéma descriptif de l'immobilisation des films du TiO₂ P25 sur les substrats en verre par la procédure de trempage-tirage.

Figure III.2. Réacteur photocatalytique cylindrique à double enveloppe à base des films de TiO₂ P25 immobilisés sur lame de verre, utilisé pour l'élimination du méthyl orange en régime batch.

Figure III.3. Diagrammes de diffraction des rayons X des films du TiO₂ immobilisés sur les substrats en verre par la technique de trempage-tirage (Dip-coating).

Figure III.4. Images MEB des films poreux du TiO₂ en poudre montrant la morphologie des surfaces de 1 couche (a1, a2), 2 couches (b1, b2) et 3 couches (c1, c2) immobilisées sur les lames de verre par la technique de trempage-tirage (Dip-coating).

Figure III.5. Effet de la concentration initiale du MO sur l'efficacité de la décoloration dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche de TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, pH = 6.9, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 600 tr/min).

Figure III.6. Cinétique du premier ordre de la décoloration du MO pour différentes concentrations initiales dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche de TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, pH = 6.9, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 600 tr/min).

Figure III.7. Effet de la concentration initiale de la solution du MO sur l'efficacité de la minéralisation, après 300 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche de TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, pH = 6.9, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 600 tr/min).

Figure III.8. Effet du pH de la solution du MO sur l'efficacité de la décoloration dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche de TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, concentration initiale du MO = 0.03 mM, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 600 tr/min).

Figure III.9. Effet du pH de la solution du MO sur l'efficacité de la minéralisation, après 300 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche de TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, concentration initiale du MO = 0.03 mM, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 600 tr/min).

Figure III.10. Effet de la vitesse d'agitation de la solution sur l'efficacité de la décoloration du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche de TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, concentration initiale du MO = 0.03 mM, pH = 3, I = 17.25 W/m²).

Figure III.11. Effet de la vitesse d'agitation de la solution du MO sur l'efficacité de la minéralisation, après 300 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche de TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, [MO]₀ = 0.03 mM, pH = 3,

Figure III.12. Effet de l'intensité lumineuse sur l'efficacité de la décoloration du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche de TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, [MO]₀ = 0.03 mM, pH = 3, V_{ag} = 800 tr/min).

Figure III.13. Effet de l'intensité lumineuse sur l'efficacité de la minéralisation de la solution du MO, après 180 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche de TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, [MO]₀ = 0.03 mM, pH = 3, V_{ag} = 800 tr/min).

Figure III.14. Effet du nombre de couches du catalyseur sur l'efficacité de la décoloration du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch ([MO]₀ = 0.03 mM, pH = 3, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure III.15. Effet du nombre de couches du catalyseur sur l'efficacité de la minéralisation de la solution du MO, après 60 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch ([MO]₀ = 0.03 mM, pH = 3, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure III.16. Effet des conditions opératoires sur la décoloration et la minéralisation du MO, après 60 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch. [MO]₀ = 0.03 mM ;

conditions initiales (monocouche de TiO_2 en poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, pH = 6.9, $I = 17.25 \text{ W/m}^2$, $S = 600 \text{ tr/min}$) ; conditions optimales (Trois couches de TiO_2 en poudre déposées sur le verre = 98.9 mg, pH = 3, $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $S = 800 \text{ tr/min}$).

Figure III.17. Effet de la concentration initiale du MO sur l'efficacité de la décoloration en mode batch dans le procédé UV/ H_2O_2 ($[\text{MO}]_0$ (pH = 3), $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{MO}]_0 = 500$, $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $V_{\text{ag}} = 800 \text{ tr/min}$).

Figure III.18. Cinétique du premier ordre de la décoloration du MO en mode batch dans le procédé UV/ H_2O_2 pour différentes concentrations initiales du colorant ($[\text{MO}]_0$ (pH = 3), $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{MO}]_0 = 500$, $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $V_{\text{ag}} = 800 \text{ tr/min}$).

Figure III.19. Effet de la concentration initiale de la solution du MO sur l'efficacité de la disparition du COT, après 60 min d'irradiation dans le procédé UV/ H_2O_2 en mode batch ($[\text{MO}]_0$ (pH = 3), $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{MO}]_0 = 500$, $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $V_{\text{ag}} = 800 \text{ tr/min}$).

Figure III.20. Effet de la concentration initiale du H_2O_2 sur l'efficacité de la décoloration du MO dans le procédé UV/ H_2O_2 en mode batch. $[\text{MO}]_0 = (0.03 \text{ mM, pH } 3)$, $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $V_{\text{ag}} = 800 \text{ tr/min}$.

Figure III.21. Effet de la concentration initiale du H_2O_2 sur l'efficacité de la disparition du COT de la solution du MO, après 60 min d'irradiation dans le procédé UV/ H_2O_2 en mode batch. $[\text{MO}]_0 = (0.03 \text{ mM, pH } 3)$, $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $V_{\text{ag}} = 800 \text{ tr/min}$.

Figure III.22. Effet de la concentration initiale du H_2O_2 sur l'efficacité de la décoloration du MO en mode batch dans le procédé $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Trois couches de TiO_2 poudre déposées sur le verre = 98.9 mg, $[\text{MO}]_0 = (0.03 \text{ mM, pH } 3)$, $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $V_{\text{ag}} = 800 \text{ tr/min}$.

Figure III.23. Cinétique du premier ordre de la décoloration du MO en mode batch dans le procédé $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ pour différentes concentrations initiales de H_2O_2 . Trois couches de TiO_2 poudre déposées sur le verre = 98.9 mg, $[\text{MO}]_0 = (0.03 \text{ mM, pH } 3)$, $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $V_{\text{ag}} = 800 \text{ tr/min}$.

Figure III.24. Effet de la concentration initiale du H_2O_2 sur l'efficacité de la disparition du COT de la solution du MO en mode batch, après 10 min d'irradiation dans le procédé $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Trois couches de TiO_2 poudre déposées sur le verre = 98.9 mg, $[\text{MO}]_0 = (0.03 \text{ mM, pH } 3)$, $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $V_{\text{ag}} = 800 \text{ tr/min}$.

Figure III.25. Comparaison des taux finaux de décoloration et de minéralisation de 0.03 mM MO (pH 3) obtenus en mode batch par différents procédés (UV, UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 et $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) en 300, 60, 60 et 10 min de réaction, respectivement. Conditions opératoires optimales : $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $V_{\text{ag}} = 800 \text{ tr/min}$, Trois couches de TiO_2 poudre déposées sur le verre = 98.9 mg (pour UV/ TiO_2 et $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 17.60$ et 10.57 mM pour UV/ H_2O_2 et $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, respectivement.

CHAPITRE IV
ÉLIMINATION PHOTOCATALYTIQUE
DU MÉTHYL ORANGE EN MODE CONTINU

Figure IV.1. Réacteur photocatalytique tubulaire à base des films de TiO₂ P25 déposés sur des anneaux de Raschig et utilisé pour l'élimination du méthyl orange en mode continu.

Figure IV.2. Effet de la concentration initiale du MO sur l'efficacité de la décoloration dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, pH = 6.9, Débit = 12.66 mL/min, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.3. Cinétique du premier ordre de la décoloration du MO pour différentes concentrations initiales dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, pH = 6.9, Débit = 12.66 mL/min, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.4. Effet de la concentration initiale du MO sur l'efficacité de la dégradation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, pH = 6.9, Débit = 12.66 mL/min, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.5. Cinétique du premier ordre de la dégradation du MO pour différentes concentrations initiales dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, pH = 6.9, Débit = 12.66 mL/min, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.6. Effet de la concentration initiale de la solution du MO sur l'efficacité de la minéralisation, après 120 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, pH = 6.9, Débit = 12.66 mL/min, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.7. Effet du milieu acide de la solution du MO sur l'efficacité de décoloration et de dégradation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO]₀ = 0.09 mM, Débit = 12.66 mL/min, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.8. Effet du milieu acide (pH : 3) de la solution du MO sur l'efficacité de la minéralisation, après 120 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, Débit = 12.66 mL/min, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.9. Effet du débit de la solution du MO sur l'efficacité de la décoloration dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.10. Effet du débit de la solution du MO sur l'efficacité de la dégradation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.11. Effet du débit de la solution du MO sur l'efficacité de la minéralisation, après 120 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.12. Effet de l'intensité lumineuse des irradiations UV sur l'efficacité de la décoloration de la solution du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.13. Effet de l'intensité lumineuse des irradiation UV sur l'efficacité de la dégradation de la solution du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.14. Effet de l'intensité lumineuse des irradiation UV sur l'efficacité de minéralisation de la solution du MO, après 120 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.15. Effet de l'addition de H₂O₂ sur l'efficacité de la décoloration de la solution du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.16. Cinétique du premier ordre de la décoloration du MO en mode continu dans le procédé TiO₂/UV/H₂O₂ pour différentes concentrations initiales de H₂O₂ (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.17. Effet de l'addition de H₂O₂ sur l'efficacité de la dégradation de la solution du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.18. Cinétique du premier ordre de la dégradation du MO en mode continu dans le procédé TiO₂/UV/H₂O₂ pour différentes concentrations initiales de H₂O₂ (trois couches de TiO₂ poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

Figure IV.19. Effet de l'addition de H_2O_2 sur l'efficacité de la minéralisation de la solution du MO, après 60 min d'irradiation dans le procédé UV/ TiO_2 en mode continu (trois couches de TiO_2 poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, $[MO] = 0.09$ mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, $I = 65.85$ W/m², $V_{ag} = 800$ tr/min).

ANNEXES

Figure. 1. Spectre d'absorption UV-visible du méthyl orange dans l'eau ($C_0 = 0.03$ mM, chemin optique = 1 cm).

Figure. 2. Courbe d'étalonnage UV-visible du méthyl orange (chemin optique = 1 cm).

Introduction Générale

L'un des plus grands défis du 21^{ème} siècle est la disponibilité d'eau propre, abordable et en quantité suffisante pour répondre aux différents besoins que ce soit humains ou pour la fourniture des activités agricoles et industrielles, ainsi pour la production d'énergie et le développement durable. Vu ces besoins et l'augmentation de la population, la demande sur l'eau pure est en croissance continue. Pour assurer cette demande permanente, le traitement des eaux issues des activités industrielles pour leur réutilisation semble une alternative de grand intérêt. Cependant, la réutilisation des eaux traitées exige que ces eaux respectent les législations en vigueur. Étant donné que la plupart de ces activités génèrent des effluents chargés en polluants organiques très toxiques et peuvent causer un grand risque pour l'homme et l'environnement et beaucoup d'entre eux posent des problèmes toxicologiques considérables même à faible concentration. Les procédés physico-chimiques appliqués à l'élimination de ces polluants uniquement transfèrent le polluant d'une phase à l'autre ce qui provoque une pollution secondaire. Certains de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. D'où la nécessité du développement de procédés plus efficaces capables de dégrader les polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

Les progrès récents dans le traitement des polluants organiques des effluents industriels liquides ont conduit au développement des procédés d'oxydation très puissants, appelés « procédés d'oxydation avancée (POA) ». Ces technologies avancées ont montré leur potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et réfractaires. Les POA les plus puissants sont celles qui conduisent à la formation de radicaux hydroxyles (OH^*) qui ont un pouvoir oxydant très fort. L'efficacité des POA résulte de la génération " *in situ* " de ces espèces extrêmement réactifs. Ces radicaux sont capables de minéraliser la plupart des composés organiques. Parmi ces POA la photocatalyse occupe une importante place. En général, la lumière UV est utilisée en combinaison avec le photocatalyseur, pour générer une séparation de charge photoinduite conduisant à la création de paires électron-trou. Les trous agissent comme des accepteurs d'électrons, d'où l'oxydation des matières organiques se produit dans ces sites. Ces trous peuvent également conduire à la formation de radicaux hydroxyles qui sont également des oxydants efficaces capables de dégrader les matières organiques.

Les POA incluent des procédés d'oxydation non-photochimiques : électrochimiques (oxydation électrochimique, électro-Fenton), en phase homogène (peroxonation, procédé de Fenton), physique (sonochimie, radiolyse) ; des procédés photochimiques : photocatalyse hétérogène (UV/ TiO_2), photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2), photolyse de O_3 , photo-Fenton ou photocatalyse homogène, photo-peroxonation, photolyse de l'eau ; des procédés électriques et des procédés de décharge électrique, etc.

Parmi les procédés d'oxydation avancée, la photocatalyse hétérogène avec le dioxyde de titane (TiO_2) a fait l'objet de nombreuses études pour l'élimination de plusieurs types de matière organique dans l'eau sans aucune transformation toxique ou transfert à un autre environnement. Le dioxyde de titane est reconnu comme l'un des photocatalyseurs les plus prometteurs dans la purification de l'eau contaminée, grâce à sa stabilité physico-chimique à long terme, son fort pouvoir oxydant, son activité photocatalytique élevée, son faible coût et sa non toxicité et l'excellente inertie chimique et biologique.

Le photocatalyseur en mode suspension est très efficace pour éliminer les polluants organiques dans l'eau. Le système suspendu présente généralement une photoactivité élevée due à la surface spécifique relativement élevée pour le transfert de masse. Néanmoins, l'utilisation de suspensions aqueuses limite les applications pratiques en raison des problèmes de séparation des fines particules de TiO_2 . La taille micrométrique des particules rend difficile leur séparation de l'eau après utilisation, en particulier avec les eaux usées. La séparation et le recyclage du photocatalyseur peuvent prendre beaucoup de temps et génère un coût supplémentaire au processus d'élimination photocatalytique des polluants. D'autres inconvénients du mode en suspension sont la difficulté de leur application en système à flux continu et la formation d'agglomérats par des particules de TiO_2 , en particulier à des concentrations élevées, ce qui produit des contraintes au rayonnement du catalyseur. Tous ces inconvénients entraînent une réduction significative des avantages qui pourraient découler de ce processus. En conséquence, la filtration et la remise en suspension de la poudre de photocatalyseur pour plusieurs cycles devraient si possible être évitées dans tout processus de traitement des eaux polluées.

Le photocatalyseur immobilisé sur un support inerte peut être accepté car il pourrait aider à éliminer les processus coûteux de séparation de phases ainsi ces contraintes. Le TiO_2 peut être fixé sur divers substrats tels que des matériaux en verre, du quartz, de la silice, du gel de silice, de l'alumine, des céramiques, de l'acier inoxydable, de la fibre de verre, des zéolites, des matériaux polymères, etc. le verre est couramment utilisé comme substrat de revêtement en raison de sa transparence élevée au rayonnement UV, sa résistance aux températures de calcination élevées; inertie chimique avec les deux molécules de catalyseur et de polluants, le faible coût et la résistance aux environnements corrosifs.

Parmi les techniques d'immobilisation disponibles, la technique de trempage (dip-coating) est une procédure très simple qui offre de nombreux avantages, notamment son faible coût et la possibilité de faire varier les propriétés du film en changeant la composition de la solution. Même si la méthode d'immobilisation du TiO_2 est plus pratique et économique, il entraînerait une diminution de l'activité photocatalytique due à la diminution de la surface spécifique du catalyseur et les limites de transfert de masse des polluants à travers la surface du catalyseur, et le temps supplémentaire pour la dégradation des polluants par rapport au photocatalyseur en suspension. Face à ce défi, le maintien d'une grande surface spécifique dans la forme immobilisée du photocatalyseur par le billet des multicouches peut améliorer

son activité photocatalytique. Notre étude consiste, dans un premier temps, l'immobilisation des multicouches de catalyseur sur des substrats en verre par la technique de trempage, a examiné leurs activités photocatalytiques, leur stabilité et leur reproductibilité dans le processus de l'élimination du colorant.

Il est bien connu que l'activité du photocatalyseur TiO_2 est limitée, dans une certaine mesure, par des pertes d'énergie de rayonnement significatives dues au processus de recombinaison électron-trou. Alors que la voie souhaitable pour les espèces primaires (électrons et trous) est d'atteindre la surface et de générer d'autres espèces réactives efficaces (anion radicalaire superoxyde et radical hydroxyle), la majorité des électrons et des trous se recombinent dans le volume ou à la surface du catalyseur. Pour cette raison, les rendements quantiques (nombre de réactions chimiques primaires par photon absorbé) des processus photocatalytiques sont relativement faibles. Une des idées pour surmonter ce problème consiste à utiliser des accepteurs d'électrons efficaces qui capteront les électrons et inhiberont l'effet de recombinaison.

Le peroxyde d'hydrogène est considéré comme agent oxydant puissant et respectueux de l'environnement car il est composé uniquement d'atomes d'oxygène et d'hydrogène et pourrait favoriser la photocatalyse de deux manières. Premièrement, la réduction du H_2O_2 au niveau de la bande de conduction produirait des radicaux hydroxyles. Deuxièmement, l'auto-photoclivage direct par irradiation UV produirait également des radicaux hydroxyles. Ainsi, le peroxyde d'hydrogène peut être utilisé comme accepteur efficace des électrons et peut améliorer efficacement le processus photocatalytique. Visant à améliorer encore mieux les réactions photocatalytiques pour décolorer et dégrader les effluents liquides hautement colorés en assurant l'inhibition de l'effet de la recombinaison électron-trou, l'attention devrait être concentrée sur les avantages de la présence du H_2O_2 dans le système de la photocatalyse à base du TiO_2 .

D'après la littérature, il est bien connu que l'oxydation des colorants azoïques peut conduire à la formation d'intermédiaires plus toxiques que les composés initiaux. Une décoloration complète de la solution du colorant ne signifie pas que le colorant est complètement minéralisé et décontaminé. Pour cette raison, il est nécessaire d'évaluer le niveau de minéralisation induit par le processus de la photooxydation du polluant dans chacun des procédés appliqués.

Fondamentalement, l'efficacité et la rapidité sont essentiels pour réussir toute application d'intérêt pour éliminer les polluants organiques des rejets liquides. Ainsi, pour une élimination complète et rapide des polluants organiques en solutions aqueuses, il est nécessaire d'améliorer les performances des systèmes utilisés et de déterminer les paramètres optimaux, en particulier la consommation en agent oxydant.

Il est attendu que le régime à débit continu peut améliorer l'efficacité du processus de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Le mode à flux continu est approprié

pour des applications à échelle industrielle. À cet effet, il est recommandé d'investiguer les performances du photoréacteur à flux continu avec des multicouches de photocatalyseur immobilisé sur un support stable et adéquat dans l'élimination du polluant organique à une concentration élevée.

L'objectif général de cette thèse est d'améliorer l'élimination d'un polluant organique par oxydation photocatalytique à base du TiO_2 immobilisé dans les conditions de performance. Le colorant azoïque méthyl orange (MO) en solution aqueuse a été choisi comme composé modèle des polluants organiques des effluents liquides. L'élimination du MO a été déterminé au moyen de la décoloration, la dégradation et la disparition du carbone organique total (COT) de la solution du colorant. Pour cet objectif, nous avons testé deux types de photoréacteur pilote (réacteur en mode continu et l'autre en mode batch). Le premier est un réacteur cylindrique thermostaté à double enveloppe en verre à base des films de dioxyde de titane immobilisés sur des lames de verre. Le deuxième est un réacteur tubulaire thermostaté en verre à base des films de dioxyde de titane déposés sur des anneaux de Raschig. Cette étude vise l'optimisation des paramètres opératoires et l'effet en particulier du nombre de couches du catalyseur et l'addition du peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant sur l'efficacité du procédé UV/ TiO_2 ainsi l'évaluation de l'oxydation photocatalytique du colorant par le procédé UV/ H_2O_2 seul. Les cinétiques des réactions d'oxydation pour chaque procédé UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 et TiO_2 /UV/ H_2O_2 sont également étudiés. Un intérêt particulier dans cette étude est évoqué à la détermination du rapport molaire optimal oxydant/contaminant ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{MO}]_0$) pour chacun des procédés UV/ H_2O_2 et TiO_2 /UV/ H_2O_2 . En outre, cette thèse décrit le mécanisme du processus de la photooxydation pour mieux comprendre la destruction photocatalytique des molécules du composé organique dans la solution aqueuse.

Ce travail comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques, leurs classifications, toxicité et réglementations en vigueur ainsi les impacts environnementaux. Cette partie décrit aussi les différentes techniques de dépollution des eaux contaminées par les composés organiques : méthodes de traitement conventionnelles physiques, physicochimique, biologiques et chimiques ainsi une comparaison de ces avantages et inconvénients. Ce chapitre présente un descriptif de tous les procédés d'oxydation avancés avec explication de la réactivité du radical hydroxyle et du mécanisme réactionnel de l'oxydation pour chacun d'eux.

Le deuxième chapitre est consacré à la photocatalyse hétérogène, état de l'art et ces applications. Cette partie comporte les éléments suivants : les matériaux semi-conducteurs photocatalyseurs (théorie de la bande d'un semi-conducteur, principaux processus qui se produisent sur une particule du semi-conducteur, propriétés des photocatalyseurs) ; le photocatalyseur TiO_2 (propriétés et utilisations, principes de base de la photocatalyse) ; principes de base de la photocatalyse avec présentation du diagramme de la

photominéralisation sous UV des composés organiques en présence du TiO_2 ; les paramètres opératoires influençant l'efficacité de la photocatalyse.

Ce chapitre décrit la photocatalyse par TiO_2 en ce qui concerne l'historique et domaines d'application de la photocatalyse, l'application de la photocatalyse pour la dégradation des colorants, les réacteurs photocatalytiques, les systèmes d'irradiation du catalyseur, les modes d'utilisation du catalyseur (en suspension et immobilisé), pour le système immobilisé nous avons décrit : gamme de supports et les caractéristiques du support idéal, avantages et inconvénients de l'immobilisation, techniques de déposition du catalyseur TiO_2 . L'art de la photocatalyse par TiO_2 inclut aussi les différents systèmes d'écoulement des effluents pollués et les applications de la dégradation des effluents colorés dans les photocatalyseurs pilotes.

Dans les chapitres trois et quatre, nous présentons les résultats de l'élimination photocatalytique du MO en régimes batch et continu, respectivement. Une étude paramétrique a été effectuée en précisant les influences des principaux facteurs sur les réactions d'élimination, tels que : la concentration initiale de la solution du colorant, la vitesse d'agitation, le débit d'écoulement de la solution (en régime continu), le pH initial de la solution du MO, l'intensité lumineuse, et en particulier la quantité du catalyseur (en fonction du nombre de couches du TiO_2 fixés sur le support) et la concentration initiale du H_2O_2 . Tous ces paramètres sont optimisés et intégrés l'un dans l'autre. Les cinétiques de réaction photocatalytique sont comparé avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés sur des figures, discutés et comparés avec ceux publiés dans la littérature. Les taux d'élimination du colorant (décoloration, dégradation et minéralisation) et les cinétiques d'oxydation photocatalytiques obtenu par différent procédé (UV, UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 et TiO_2 /UV/ H_2O_2) sont aussi rapportés et comparés entre eux. Enfin, les processus de décoloration, dégradation et minéralisation du colorant azoïque sont comparés et discutés.

CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

Les colorants trouvent leur utilisation dans une large gamme des industries et elles sont d'une importance primordiale pour la fabrication des textiles [1]. Compte tenu à la fois du volume déchargé et de la composition chimique très complexe des effluents, les eaux usées générées par l'industrie textile sont considérées comme les plus polluantes parmi tous les secteurs industriels [2,3].

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856, que le jeune chimiste anglais William Henry Perkin, a synthétisé la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, et a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [4]. Depuis cette importante découverte de Perkin et la découverte de la fuchsine par Verguin, en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés et la synthèse des colorants industriels a connu une ampleur très remarquable.

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [5,6]. Ces rejets, composés de colorants, surfactants, suspensions solides, matières organiques, composés biocides, agents de dispersion et de mouillage, et métaux traces, sont toxiques pour l'homme et la plupart des organismes. En plus, l'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

La minéralisation totale des polluants organiques par la conversion complète des matières organiques en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques, est souvent indispensable. Cela dépend de la toxicité, la concentration et la nature des polluants à traiter [7]. Les colorants azoïques sont très difficiles à décomposer et entraînent souvent la pollution de l'eau et des problèmes environnementaux irrévocables [8]. Cependant, de nombreux sous-produits de dégradation peuvent être toxiques et ne peuvent donc pas être directement traités par des procédés biologiques. Il a aussi été très souvent observé que les polluants toxiques et/ou non biodégradables sont caractérisés par une haute stabilité chimique et par une forte difficulté à être totalement minéralisés [9].

L'insuffisance des procédés classiques qui ne peuvent pas pleinement satisfaire aux nouvelles normes de la purification des quantités importantes des effluents colorés après les différentes opérations de teinture et de lavage des textiles a conduit la recherche vers le développement des technologies écologiques plus efficaces que les procédés d'oxydation conventionnels pour traiter l'eau, ces nouvelles technologies sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancée (POA).

Cette revue bibliographique présente en premier temps les colorants et leurs classifications, ainsi leurs impacts sur l'homme et l'environnement et la nécessité de les traiter. Les techniques traditionnelles du traitement des eaux chargés en colorant sont évoqués. Les procédés d'oxydation avancée (POA) utilisés dans l'élimination des matières colorées présents dans les rejets industriels sont également présentés. Ces technologies avancées sont toutes basées sur la production d'un oxydant très fort ; le radical hydroxyle (OH^{\bullet}) qui possède un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ce chapitre présente les procédés d'oxydation avancée les plus fréquemment utilisés dans l'élimination des polluants organiques. Parmi eux, la photocatalyse hétérogène à base de TiO_2 , qui est utilisée dans le but d'une décoloration et minéralisation totale des polluants organiques des effluents liquides. L'oxydation photocatalytiques de ce type de contaminants sera l'objet d'une étude dans le prochain chapitre.

I.2 Colorants

I.2.1 Définition

Les colorants sont des composés chimiques colorés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [10-13]. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. Le colorant possède des groupements qui lui confèrent la couleur ; appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation ; appelés auxochromes. Ces derniers assurent la solubilité du colorant dans l'eau, ou établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer [10,13].

I.2.2 Généralités sur les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores [14]. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense (les groupements chromophores classés par intensité décroissante sont regroupés dans le **Tableau I.1**). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes [14]. Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (n électrons) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [10].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [15].

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

En outre et de manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [15,16].

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [17].

I.2.3 Classification

Les modes de classification des colorants synthétiques sont basés soit sur leur structure chimique (classification chimique), soit sur leur méthode d'application aux différents substrats : textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc. (classification tinctoriale) [15]. Le classement selon la structure chimique (**Tableau I.2**) repose principalement sur la nature du groupe chromophore, qui constitue le squelette responsable de la coloration de la molécule [12]. Cependant, la classe tinctoriale est une catégorie définie par les auxochromes (**Tableau I.3**) [15,17].

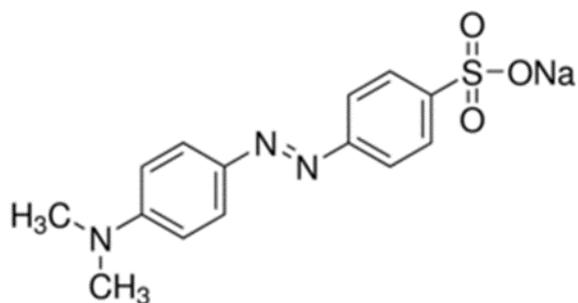
Tableau I.2: Classification chimique des colorants [12,13,18,19].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques, etc... ; - Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques ; - Constituent 50 % de la production mondiale des colorants ; - Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau ...etc.
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques ; - Forme générale dérivée de l'anthracène ; - Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino ; - Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge ; - Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo ; - Résistance remarquable aux traitements de lavage.
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique ; - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) ; - Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence ; - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ; - Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.

Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants [12,15,18,19].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Directs	-Capacité de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres ; -Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton) ; -Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
Colorants de cuve	-Insolubles dans l'eau ; -Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
Réactifs	-Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines ; -Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres ; -Solubles dans l'eau.
Colorants à mordant	-Présence d'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.
Basiques ou cationiques	-Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques) ; -Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres ; -Faible résistance à la lumière.
Acides ou anioniques	-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates ; -Affinité élevée aux fibres textiles ; -Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
Dispersés	-Très peu solubles dans l'eau ; -Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

I.2.4 Méthyl orange

**Figure. I.1.** Structure moléculaire du méthyl orange.

Le méthyl orange est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orange). Il est fréquemment utilisé comme indicateur du pH dans les titrages (dosages acido-basiques) en raison de leur changement de couleur clair et distinct.

Le méthyl orange est un colorant azoïque contenant un groupement fonctionnel azo ($-N=N-$) et des groupes chromophores $C=C$ (**Fig. I.1**). Il a été largement utilisé dans les industries des textiles, des produits alimentaires, du papier et du cuir. Cependant, la libération du MO ou d'autres colorants dans l'environnement cause de graves problèmes de pollution [20]. Cette étude a porté sur l'oxydation du méthyl orange (MO), un colorant azoïque typique. Car il est hydrolytiquement stable en milieu acide et contient le groupe para-diméthylamino qui active le groupe azo [21].

Le méthyl orange est très connu dans la littérature et est souvent choisi comme polluant organique model [8,20-44] dans les applications de la décoloration et/ou dégradation des contaminants. L'identification du méthyl orange et leurs caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans les **Tableaux (I.4 et I.5)**, respectivement.

Tableau I.4 : Identification du Méthyl Orange.

Identification	
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Autre nom (IUPAS)	Hélianthine, Orange III, Sodium 4-[(4-diméthylamino) phenyldiazenyl]-benzenesulfonate
Abréviation	MO
Masse moléculaire	327.33 g/mol
Numéro CAS	547-58-0

Tableau I.5 : Caractéristiques physico-chimiques du Méthyl Orange.

Propriétés physico-chimiques	
Aspect	Poudre
Couleur	Rouge (Acide) Orange (Basique)
Odeur	Inodore
Identification des dangers	Toxique
Solubilité	Solubilité dans l'eau (5 g/L à 20 °C)
	Insoluble dans les alcools
λ_{\max} (nm)	464-465 (Milieu basique)
	506-507 (milieu acide)

1.2.5 Toxicité des colorants et réglementation

1.2.5.1 Toxicité des colorants synthétiques

Les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [5]. Il est connu que les colorants azoïques et leurs produits dérivés présentent un effet cancérigène grave [45]. Le caractère électroattracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [46]. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [47]. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl) [48].

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [49]. Le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères [50]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [51]. Dans le cas du vert malachite, le traitement par voie biologique de ce type de polluant est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ [52].

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont

cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [53]. Il a été également établi que ces colorants provoquent des tumeurs à l'emplacement de leur application [54].

Les colorants xanthènes sont toxique pour plusieurs insectes [55]. Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation dépendante de la concentration des colorants [56], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique. Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère du colorant xanthène peut développer une réaction phototoxique lorsqu'elle est exposée à une quantité suffisante de la lumière d'une longueur d'onde appropriée [57].

1.2.5.2 Règlementation en vigueur

La politique environnementale est l'un des plus grands défis sociaux face aux pouvoirs publics et tous les secteurs de l'économie d'aujourd'hui. Il est également l'objet pour lequel le public est pleinement conscient, car il affecte directement son bien-être et sa santé. Depuis 1970, le souci de conserver l'environnement a commencé à donner naissance à une série d'initiatives communautaires [58]. Le traité de l'Union Européenne a amélioré l'environnement à une politique communautaire et non plus simplement à une action de la communauté. La politique communautaire en matière de l'environnement est définie par l'article 174 du traité instituant la Communauté Européenne. L'Union européenne (UE) définit les obligations que les activités industrielles et agricoles à fort potentiel de pollution doivent respecter. Il établit une procédure pour autoriser ces activités et fixe des exigences minimales à inclure dans tous les permis, notamment en ce qui concerne les polluants rejetés. L'objectif est de protéger ou réduire la pollution de l'atmosphère, de l'eau et du sol, afin que les quantités de déchets provenant des installations industrielles et agricoles assurent un niveau élevé de protection de l'environnement [58]. Ces règles sont définies dans la directive dite IPPC96/61/EC du 24 Septembre 1996, support pour la prévention et le contrôle intégrés de la pollution : IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control). La directive IPPC repose sur plusieurs principes : (1) une approche intégrée, (2) les meilleures techniques disponibles, (3) la flexibilité, et (4) la participation du public. Toutes les installations couvertes par la directive sont tenues d'obtenir une autorisation délivrée par les autorités des États membres de l'UE. À moins d'avoir un permis, ils ne sont pas autorisés à opérer. Cette autorisation comprend les complexes de prétraitement (les opérations telles que lavage, blanchiment, mercerisation) ou la teinture des fibres ou de textiles où la capacité du traitement est supérieure à 10 tonnes par jour. En 2001, 130 installations textiles qui ont dépassé 10 tonnes de capacité de traitement ont été rapportés. Les autorisations doivent être fondées sur le concept de "meilleures techniques disponibles" ou BAT 'best available techniques', défini par l'article 2(11) de la directive [58].

Les législations mondiales mettent davantage l'accent sur le recyclage des effluents d'eaux usées, qui est considéré comme une approche stratégique pour la gestion durable de l'eau pour répondre à la demande croissante en eau [58,59]. La présence de composés

organiques réfractaires dans les effluents des eaux usées est l'un des principaux obstacles au recyclage de l'eau [59].

L'industrie est confrontée au défi de satisfaire les exigences des législations de plus en plus strictes introduites par les gouvernements et les agences de réglementations pour assurer la conformité environnementale [58].

La législation environnementale de l'Union européenne (UE) s'est développée au cours des 30 dernières années et comprend aujourd'hui environ 300 actes juridiques et un grand nombre d'autres documents politiques pertinents pour la politique environnementale de l'UE. Cette politique définit la législation liée aux aspects environnementaux des procédés textiles en général et accorde une attention particulière aux émissions dans l'eau et dans l'air [58]. Ces dernières années, les polluants organiques dans l'eau sont de plus en plus l'un des principaux problèmes qui menacent la sécurité chimique de l'eau potable. Les normes sanitaires pour l'eau potable (GB5749-2006) fixent des normes de qualité supérieure pour la qualité de l'eau en milieu urbain. Face à la détérioration de la qualité de l'eau de source, le traitement conventionnel des eaux ne peut pas répondre pleinement aux nouvelles normes [60].

Le rejet des eaux colorées dans l'écosystème constitue une source dramatique de pollution esthétique, d'eutrophisation et de perturbations de la vie aquatique. Vu la préoccupation croissante du public à l'égard des composés colorés et à mesure que les normes environnementales internationales deviennent plus strictes (ISO 14001, octobre 1996), des systèmes technologiques d'élimination des polluants organiques ont été récemment développés pour convertir ces colorants organiques en composés inoffensifs [61,45].

Selon l'EPA (Agence de Protection de l'Environnement) 1998, l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [48]. D'après la législation européenne qui gère les colorants textiles, les colorants azoïques qui, par clivage réducteur d'un ou plusieurs groupes azoïques, peuvent libérer un ou plusieurs amines aromatiques, à des concentrations détectables, c'est-à-dire supérieures à 30 ppm dans les articles finis ou dans leurs parties teintées, ne peuvent pas être utilisés dans les textiles et les articles en cuir qui peuvent entrer en contact direct et prolongé avec la peau humaine ou la cavité buccale [58]. Le comité scientifique de la toxicité, de l'écotoxicité et de l'environnement (CSTEE) de l'Union Européenne, a confirmé que les risques cancérigènes présentés par les articles en tissu et en cuir teints au moyen de certains colorants azoïques sont préoccupants; par conséquent, pour protéger la santé humaine, l'emploi des colorants azoïques dangereux (en concentrations détectables, c'est-à-dire supérieures à 30 ppm), ainsi que la mise sur le marché de certains articles teints au moyen de ces colorants devraient être interdits [62].

L'Algérie a adapté une réglementation sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique géré par le "Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006" qui définit les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Les

valeurs limites des paramètres des rejets d'effluents liquides industriels des activités textiles sont représentés dans le **Tableau I.6** [63].

Tableau I.6 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles liquides [63].

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO ₅	mg/L	150	200
DCO	mg/L	250	300
Matière décantable	mg/L	0.4	0.5
Matière non dissoute	mg/L	30	40
Oxydabilité	mg/L	100	120
Permanganate	mg/L	20	25

I.3 Nécessité de traiter les effluents colorés

Les colorants textiles et autres colorants industriels constituent l'un des plus grands groupes de composés organiques pouvant contaminer la surface et les eaux souterraines, posant ainsi un grave problème environnemental [64]. Environ la moitié de la production mondiale de colorants textiles synthétiques (7×10^5 tonnes par an) sont des composés azoïques, qui ont un chromophore (-N = N-) dans leurs structures moléculaires. Environ 15% de la quantité totale de colorants produits sont perdus pendant le processus de synthèse et de teinture et se retrouvent dans les effluents [23,64,65]. Il est difficile pour la plupart des colorants synthétiques de se décomposer par un traitement commun dans une station de traitement biologique puisque les colorants synthétiques sont généralement des composés stables [64]. Par conséquent, la décoloration et la dégradation des colorants dans les eaux usées de textiles continue d'être problématique puisque ces colorants azoïques sont relativement résistants aux méthodes classiques de traitement biologique [23,66]. Ces composés colorés dans les effluents textiles sont habituellement détectés dans l'effluent et doivent être enlevés avant leur décharge dans les eaux des rejets car ces effluents colorés ont des effets toxiques sur l'écosystème, en particulier sur les micro-organismes et leur longue durée de dégradation dans l'environnement sont une cause de préoccupation [23]. En outre, les effluents des usines textiles sont devenus une préoccupation mondiale en raison de leur forte couleur qui les rend visibles même à de faibles concentrations, causant ainsi de graves problèmes esthétiques et de pollution au niveau des effluents textiles [66]. Les eaux usées industrielles colorées peuvent présenter des caractéristiques toxiques, cancérigènes, voire mutagènes et présenter ainsi un risque sérieux pour l'homme et les organismes aquatiques [67]. La plupart des colorants sont résistants à la biodégradation en raison de leurs exigences d'une conception qui résiste aux conditions d'oxydation et de réduction, le lavage et l'exposition à la lumière [68]. En outre, les colorants azoïques sont

plutôt résistants aux processus de biodégradation dans des conditions aérobies, de sorte que leur élimination ou dégradation est extrêmement importante pour atténuer l'impact dommageable sur le milieu aquatique [67].

I.3.1 Impacts environnementaux des colorants

L'industrie textile est un grand consommateur d'eau. Il est estimé que 378 milliards de litres d'eau par an sont utilisés dans divers procédés. Avec un volume total d'eaux usées d'environ 150 milliards de litres par an [67]. En dehors de l'industrie textile, les colorants sont largement utilisés dans notre vie quotidienne dans l'alimentation, le papier, le cuir, les cosmétiques, la photographie, les plastiques, les vêtements, les médicaments, l'électronique, l'imprimerie, le pétrole et d'autres industries [67,18,69,70]. Plus de 10,000 colorants sont utilisés dans l'industrie textile, cuir, papier, nourriture, pétrole, etc. [69-71]. Parmi les colorants, les colorants azoïques sont le groupe le plus important de colorants synthétiques dont la production annuelle mondiale est estimée à environ 500,000 tonnes et constituent également le groupe le plus abondant qui est rejeté dans le milieu aquatique soit en solution ou en suspension [67,69]. Il a été estimé qu'environ 280,000 tonnes de colorants sont déversés chaque année dans les effluents dans le monde [69]. La libération de ces colorants dans l'environnement provoque de graves problèmes écologiques même à faibles concentrations en colorant [71,72]. Les eaux usées textiles ont une forte coloration et une forte demande chimique en oxygène (COD). En outre, on sait que les colorants azoïques et leurs produits dérivés présentent un effet cancérigène sérieux [71]. Les colorants dans les eaux usées présentent un problème spécifique dû à leur toxicité, leur bioaccumulation et leur faible biodégradabilité. En raison de leur structure complexe et leur origine synthétique, ils sont difficiles à décolorer [73]. En outre, Les colorants ont un grand impact sur l'environnement :

1. Les colorants azoïques constituent une menace majeure pour les écosystèmes environnants en raison des risques sanitaires documentés liés à la toxicité et à la nature potentiellement cancérigène de ces polluants organiques [70]. La dégradation aérobie des colorants azoïques dans l'eau conduit à la formation d'amines aromatiques qui sont générées sous forme de sous-produits de dégradation partielle du traitement des eaux usées de colorants réactifs. Ces amines aromatiques constituent le groupe des contaminants les plus dangereux et peuvent causer la méthémoglobinémie [8]. En outre, ils sont plus toxiques dans la nature que les colorants originaux et ont des effets mutagènes, tératogène, cancérigènes [69,70,15].
2. Le cancérigène peut être le colorant lui-même, ou il peut être un métabolite du colorant. Pour les colorants insolubles dans l'eau, tels que les colorants solvants et colorants dispersés, le colorant est normalement le carcinogène. Ces colorants existent habituellement dans la forme azo tautomère. Pour les colorants hydrosolubles, c'est le métabolite du colorant qui est cancérigène [58,74].
3. En fonction de la concentration en colorant et la durée d'exposition, les colorants peuvent avoir des effets aigus/ou chroniques sur les organismes exposés [73].
4. La décharge de très faibles quantités de colorants (moins de 1 ppm pour certains colorants) est esthétiquement déplaisante, empêche la pénétration de la lumière, affecte la solubilité des gaz nuisant à la qualité des courants récepteurs et influence

considérablement le milieu de l'eau ainsi elle peut être toxique pour les organismes de la chaîne alimentaire, les organismes et la vie aquatique [75,76].

5. La demande chimique en oxygène (DCO) des colorants azoïques est très élevée par rapport à la demande biologique en oxygène (DBO), ce qui indique qu'ils ne sont pas facilement biodégradables. De plus, les colorants azoïques et leur produit de dégradation sont toxiques, mutagènes et cancérigènes dans la nature [69].
6. En raison de leur photostabilité et stabilité thermique, les colorants peuvent résister dans les milieux aquatiques pour des longues durées [73].
7. Les colorants possèdent une absorbance élevée. Par conséquent, même si les colorants sont présents en faibles quantités ils sont clairement visibles dans l'eau. Cette propriété des colorants limite le passage de la lumière dans l'eau et affecte directement la vie des phytoplanctons en montrant un effet négatif sur le processus de photosynthèse [69] des algues et des plantes aquatiques [73,15].
8. Les eaux usées provenant de la production de colorants présentent un problème environnemental très sérieux en raison de la nature esthétique du fait que la coloration est visible même dans une faible concentration de colorant. Bien que la présence de couleur dans l'eau ne semble pas avoir un effet négatif autre que l'esthétique. La couleur peut absorber et refléter la lumière du soleil entrant dans l'eau. En conséquence, les bactéries ne peuvent pas croître suffisamment dans l'eau et cela peut avoir un effet désastreux sur la chaîne alimentaire [70].

Les colorants même à des faibles concentrations ont des graves conséquences sur l'homme, l'environnement et tous les organismes vivants. Par conséquent, il est primordial d'éliminer les colorants des effluents industriels.

I.3.2 Traitement des effluents colorés

I.3.2.1 Généralités

Au cours des différentes étapes de synthèse et teinture, des quantités importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. L'estimation des pertes dans les effluents après fixation des différents colorants aux fibres de textile sont résumés dans le **Tableau I.7**.

Tableau I.7 : Estimation des pertes dans l'effluent de différents colorants textiles [77].

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 - 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 - 5
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 - 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 - 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 - 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 – 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 – 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

Ces rejets sont saturés en polluants organiques et présentent de forts taux de DCO (demande chimique en oxygène). Alors, ces effluents organiques sont toxiques et nécessitent des techniques de dépollution appropriées. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage ...) et/ou de traitements physiques assurant une séparation solide-liquide. La deuxième étape consiste à séparer les effluents les plus chargés pour les envoyer vers un prétraitement primaire (traitement physicochimique pour éliminer la pollution dissoute) [78]. Les effluents peu colorés sont envoyés vers un traitement secondaire qui va assurer la dépollution chimique afin d'atteindre les normes de rejets admissibles [78]. Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles [79,80], se divisent en trois types :

➤ **Physique**

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération,

➤ **Chimique**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂SO₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions,

➤ **Biologique**

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie,

La présence d'une matière organique non-biodégradable rend impossible l'élimination de la pollution organique résiduelle. Dans ce cas, de nouvelles techniques ont été développées dans ce sens (oxydation des matières récalcitrantes aux traitements biologiques et chimiques). Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancée (POA) semblent les plus performants [78,81].

1.3.2.2 Méthodes de traitement conventionnelles physiques

a) L'incinération

L'incinération est une méthode utilisée pour traiter les petites quantités d'effluents aqueux mais à forte concentration en polluant. Le procédé d'incinération est approprié pour traiter des effluents dont la Demande Chimique en Oxygène (DCO) est supérieure à 100 g/L. Ce procédé présente tout de même quelques désavantages importants car il nécessite des installations de taille importante, son coût énergétique est élevé, il est souvent accompagné de problèmes de corrosion. C'est aussi un procédé qui a été accusé de rejeter des sous-produits toxiques dans l'atmosphère, tels que les dioxines et les furannes [82]. Les

incinérateurs sont semblables à ceux utilisés pour le traitement des déchets solides [83]. Dans l'industrie textile, l'incinération a été utilisée pour le traitement des boues provenant des effluents [84].

b) L'adsorption sur charbon actif ou autres matériaux

L'adsorption sur charbon actif correspond au transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposé en quatre étapes :

- Étape 1 : transfert de la particule de l'eau à la couche limite,
- Étape 2 : déplacement de la particule dans la couche limite,
- Étape 3 : diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration,
- Étape 4 : adsorption sur un micropore.

L'adsorption est un traitement efficace pour fixer la matière organique, particulièrement quand la charge moléculaire est importante et la polarité est faible. Le charbon actif est utilisé pour traiter les phénols, les hydrocarbures, les pesticides, les métaux lourds, les agents tensioactifs. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs [85], pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH [86] et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. Alors, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. Le charbon actif après saturation doit être régénérer ou incinérer. De plus, cette technique non-destructive requiert des opérations onéreuses supplémentaires de post-traitement des déchets solides [87]. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des produits organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

c) Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [88], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [89]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [90]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [88], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

d) Osmose inverse

Si l'on applique à une solution aqueuse, en contact avec une membrane semi-perméable, une pression supérieure à la pression osmotique, de l'eau pure traverse alors la membrane. La perméabilité de la membrane peut être suffisamment petite pour permettre de filtrer quasiment toutes les impuretés, sels, ainsi que bactéries et virus [91]. L'osmose inverse est la plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [90,

92]. Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original [93].

1.3.2.3 Méthode physicochimique : Coagulation–floculation

Ce procédé physico-chimique est basé sur l'addition d'un coagulant aux espèces colloïdales ou solides en fine suspension qui va former des floccs chimiques en espèce plus visible et séparable avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [94]. Les coagulants inorganiques tels que l'alumine peuvent satisfaire la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [79,95]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. En outre, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

1.3.2.4 Méthodes biologiques

Les procédés par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants par l'utilisation des bactéries [96], les champignons [97], la phytoremédiation [98]. Ces techniques de la décomposition des composés organiques dans l'eau par les microorganismes sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, mais elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entrainerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies et anaérobies.

a) Traitement aérobie

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ces techniques ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants [99]. La diminution de coloration est essentiellement due à une adsorption sur les boues, plutôt qu'à la dégradation de la molécule de colorant. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants [100].

b) Traitement anaérobie

Contrairement à la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en DCO et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé [101]. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines [102]. Les méthodes de biotraitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau et Coll. [103], ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à envisager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

I.3.2.5 Méthodes chimiques

D'après la littérature, Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour [104] :

- (i) le traitement des substances organiques dangereuses présentes en faibles concentrations,
- (ii) en prétraitement avant des procédés biologiques,
- (iii) le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation,
- (iv) en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

En effet, cette technique est basée sur l'oxydation directe ou indirecte des polluants organiques par des réactifs oxydants comme l' O_3 , H_2O_2 , O_2 . Ces espèces chimiques sont capable de dégrader les composés organiques jusqu'au stade de la minéralisation. Parmi les réactifs les plus utilisés on peut citer [26,105-108] :

- Le peroxyde d'hydrogène : c'est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Le peroxyde d'hydrogène est utilisé dans de nombreux procédés soit directement ou avec un catalyseur. Cependant sans catalyseur il ne permet pas la dégradation de certains composés organiques. L'oxydation par H_2O_2 seul n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant, de par leur coût élevé, leur utilisation est inappropriée car très coûteuse.
- L'ozone : c'est un oxydant puissant qui présente l'avantage, comme le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène, de ne pas introduire d'éléments supplémentaires dans le milieu. En revanche il s'agit d'un gaz instable qui doit par conséquent être produit sur site. A pH basique, il peut produire des radicaux hydroxyles et donc être considéré comme un procédé d'oxydation avancée,

- L'oxygène : il est considéré comme un oxydant modéré et doux qui nécessite de gros investissements dans les installations, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi,
- Le chlore : oxydant moyennement fort et peu coûteux, il présente l'inconvénient d'être peu sélectif, il produit habituellement des sous-produits organochlorés (chloramines) cancérigènes. Hamada et Coll., ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium mais même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation,
- Le permanganate de potassium : c'est un oxydant puissant mais cher, qui fonctionne correctement dans une grande gamme de pH. Il se manipule difficilement et il ajoute du manganèse à l'eau traitée,
- Le plasma : est un procédé peu utilisé dans le traitement des effluents colorés.

Globalement on peut regrouper les avantages et les inconvénients des techniques conventionnelles utilisées dans le traitement des effluents organiques dans le **Tableau I.8**.

Tableau I.8 : Avantages et inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles [15].

Technique	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun, Chaux, FeCl ₃ , Polyélectrolytes.	- Équipements simples, - Décoloration relativement rapide.	- Formation de boues, - Adjonction de produits chimiques nécessaire, - Fonctionnement onéreux, - Coagulants non réutilisables, - Réduction spécifique de la couleur, - Peu d'information sur la réduction de DBO et DCO.
Filtration sur Membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	- Utilisation simple et rapide, - Pas d'addition de produits chimiques, - Faible consommation énergétique, - Réduction de la couleur, - Grands volumes traités.	- Investissement important, - Méthode sélective, - Encrassement rapide des membranes, - Pré et post traitements nécessaires.
Adsorption	Carbone activé, Silice.	- Réduction efficace de la couleur, - Technologie simple - Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.	- Investissement et coûts de fonctionnement élevés, - Méthode sélective, - Lente et limité en volume, - Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible, - Formation de boue.
Oxydation chimique	Ozone	- Traitement de gros volumes, - Diminution nette de la Coloration.	- Investissements et coûts de fonctionnement très élevés, - Efficacité limitée pour certains colorants, - Produits d'oxydation inconnus.
	Réactif de Fenton	- Décoloration rapide et efficace, - Opération simple, - Oxydant puissant.	- Coûts élevés, - Produits d'oxydation inconnus.
	Chloration		- Formation de sous produits de chloration (trihalométhane cancérogènes).
Réduction Chimique	Chlorure d'étain, hydrosulfite	Décoloration efficace des azoïques	- Formation d'amines aromatiques dangereuses. - Dégradation incomplète.
Procédés Biologiques	Aérobie	- Approprié pour les colorants insolubles,	- Spécifique à certains colorants, - Décoloration variable, - Grandes quantités de boue générées, - Besoins énergétiques Importants.
	Anaérobie	- Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction. - Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site.	- Produits de dégradation inconnus, - Beaucoup de produits toxiques non dégradés, - Nécessite des grands réservoirs d'aération.

I.3.3 Conclusion

Cette revue bibliographique montre d'une part la diversité des techniques de traitement des effluents issus des activités industrielles et d'autre part celle des polluants présents dans les eaux où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve presque dans tous les domaines et surtout dans le secteur textile. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire et lié à la santé publique car un grand nombre de ces colorants est toxique. Des études ont montré que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitement des eaux usées sont inefficaces et parfois non adaptés à la dépollution. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que de la supprimer. Par conséquent, il s'avère très important de mettre au point des méthodes plus performantes à l'abatement de la DCO de l'eau à traiter et la dégradation des molécules organiques présentes dans les effluents colorés jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation des sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation des produits cancérigènes. Les procédés présentés dans cette partie ne répondent pas à ces objectifs car ils sont pour la plupart non destructifs. Mais il existe d'autres techniques : les procédés d'oxydation avancée (POA) qui répondent à ces critères grâce à l'utilisation des oxydants très puissants capables de dégrader la matière organique non biodégradable. Ces espèces oxydantes possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces procédés d'oxydation avancée seront abordés dans la partie suivante.

I.4 Procédés d'Oxydation Avancée

I.4.1 Généralités

Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours de ces dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation de polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques correspondants sous forme d'acides minéraux. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés, pour une minéralisation totale des grosses quantités, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge. Ces procédés avancés permettent la destruction des polluants cibles et non pas la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou

de transfert de matière. Alors, elles ne génèrent pas de pollutions secondaires et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). En effet, ces méthodes fournissent une solution complète à l'abattement de la pollution aqueuse. De plus, elles présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température [109] et sont capables de traiter des débits et compositions variables. Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques. Toutes les TOA sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) [110], pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader pratiquement toutes les molécules organiques aussi réfractaires qu'elles soient jusqu'à leur minéralisation complète, comme nous le verrons plus loin. L'inconvénient de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend peu coûteuses.

La particularité de nombreux procédés d'oxydation avancées tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles. Alors, ces procédés ont en commun beaucoup de similitudes du fait de la participation de ces radicaux très réactifs dans la plupart des mécanismes. Les radicaux hydroxyles sont généralement considérés comme les espèces actives responsables de la destruction des polluants. Les cinétiques des réactions chimiques faisant intervenir de telles espèces semblent être du premier ordre par rapport à la concentration en radical hydroxyle et à celle du polluant. La constante du pseudo-premier ordre (k') est comprise entre 10^{-4} et 1 s^{-1} , alors que la concentration en radicaux hydroxyles pour ces procédés est de l'ordre de 10^{-10} – 10^{-12} mol/L. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer l'avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions avec OH^\bullet . Les radicaux libres HO_2^\bullet et leur base conjuguée $\text{O}_2^{\bullet-}$ sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles [111]. Le **Tableau I.9** résume les potentiels d'oxydation 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 l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3.03 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Le radical hydroxyle OH^\bullet ($E^\circ = 2.8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1.78 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2.07 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Il est d'autre part relativement non sélectif, et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques (i.e. constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^9 - $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [112,113]. Ce radical permet de minéraliser dans un temps court, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants plus classiques. Pour toutes ces raisons, l'oxydation par OH^\bullet a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancées.

Tableau I.9 : Potentiel d'oxydation de quelques oxydants en milieu aqueux [9,85,114,115].

Oxydant (pH 0)	E ⁰ (V/ENH)
Fluor (F ₂)	3.03
Radical hydroxyle (OH[•])	2.8
Oxygène atomique (O [•])	2.42
Ozone (O ₃)	2.07
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	1.78
Radical hydroperoxyde (HO ₂ [•])	1.70
Permanganate (MnO ₄ ⁻ /MnO ₂)	1.68
Chlore (Cl ₂)	1.36
Oxygène (O ₂)	1.23
Brome (Br ₂)	1.09
Iode (I ₂)	0.54

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence [15] :

- Ne pas induire de pollution secondaire,
- Ne pas être toxiques,
- Ne pas être corrosifs pour les équipements,
- Ne pas être sélectifs,
- Être les plus rentables possibles.

On comprend aisément pourquoi des oxydants puissants comme XeF, OF₂ et H₄RnO₆, ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leurs nocivités sous formes réduites et leur propension à former des trihalométhanes cancérigènes avec les matières organiques [116]. Ainsi, seuls les oxydants sans halogène ni métal et basés sur l'oxygène (OH[•], O, O₃ et H₂O₂) sont attractifs pour les traitements de l'eau. Les radicaux hydroxyles sont produits dans les POA pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophénols, phényles polychlorés, produits phytosanitaires et colorants [117,118].

I.4.2 Procédés radicalaires et réactivité

Les procédés d'oxydation avancée font l'objet d'un nombre considérable de travaux de recherche et de publications depuis le début des années 1980. Comme nous avons défini par avant, les procédés d'oxydation avancée sont des procédés qui conduisent à la génération in situ des radicaux hydroxyles (HO[•]) [110] extrêmement réactifs vis-à-vis de la plupart des composés organiques. Les principaux POA étudiés dans la littérature sont basés sur l'utilisation d'un oxydant comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène en association avec un agent d'activation comme le rayonnement UV, un sel de fer [109,119] ou utilisent des méthodes physiques pour générer des espèces radicalaires comme les faisceaux d'électrons, la radiolyse, les ultrasons,

Comme le radical hydroxyle est formé par tous les procédés d'oxydation avancée présentés dans le **Tableau I.10**, les étapes initiales d'oxydation des composés organiques et

minéraux seront identiques pour tous ces procédés si l'oxydation est initiée par le radical hydroxyle. Parallèlement à la génération de radicaux hydroxyle, d'autres espèces actives peuvent aussi être libérées dans le milieu comme les radicaux hydroperoxydes ($\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$) ou les espèces réductrices comme les électrons solvatés et les atomes d'hydrogène. Ces espèces autres que les radicaux hydroxyle peuvent aussi contribuer à la dégradation des composés ou avoir une influence sur les vitesses globales de réaction.

Tableau I.10 : Les entités réactives générées par les procédés d'oxydation avancée.

Procédés d'oxydation	Procédé	Entités réactives
Activation de O_3	$\text{O}_3 + \text{OH}^-$	$\text{O}_3, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_3, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$
	$\text{O}_3 + \text{UV}$	$\text{O}_3, \text{HO}^\bullet, h\nu, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$
	$\text{O}_3 + \text{Catalyseur solide}$	$\text{O}_3, \text{autres espèces...}$
Activation de H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$	$\text{HO}^\bullet, h\nu, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{\text{II}}$	$\text{HO}^\bullet, \text{Fe[IV]}, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}...$
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{HO}^\bullet, \text{Fe[IV]}, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}...$
	$\text{Fe}^{\text{III}} + \text{chélates} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe[IV]}, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}...$
	$\text{Fe}^{\text{II}} \text{ ou } \text{Fe}^{\text{III}} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$	$\text{HO}^\bullet, \text{Fe[IV]}, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}... h\nu$
Autres procédés	$\text{O}_2 + \text{catalyseur} + T \text{ élevée}$	$\text{R}^\bullet, \text{RO}_2^\bullet, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$
	$\text{TiO}_2 + \text{UV}$	$e^-, h^+, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$
	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$	$e^-, h^+, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$
	$\text{TiO}_2 + \text{catalyseur} + \text{UV}$	$e^-, h^+, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$
	Procédés électrochimiques	$\text{HO}^\bullet, \text{H}^\bullet$
	directs	$\text{HO}^\bullet, \text{H}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$
	Faisceau d'électrons	$\text{HO}^\bullet, \text{H}^\bullet, e^-$
	Ultrasons	$\text{HO}^\bullet, \text{H}^\bullet, e^-$
	Radiolyse	$\text{HO}^\bullet, \text{H}^\bullet, e^-$

Le radical hydroxyle est une espèce très réactive, possédant un électron non apparié. Il possède un caractère électrophile [120]. Il se trouve sous forme de OH^\bullet à pH acide et neutre. Le couple redox ($\text{OH}^\bullet, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène (Tableau I.9). Son absorption maximale est à 225 nm [112]. Les radicaux hydroxyles sont des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres), le coefficient de diffusion étant de l'ordre de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [121]. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production. Les radicaux hydroxyles ont une forte réactivité sur les composés organiques [122]. En milieu fortement alcalin (pH > 11.9), ils sont convertis en leur base conjuguée $\text{O}^{\bullet-}$ (Eq. I.1).

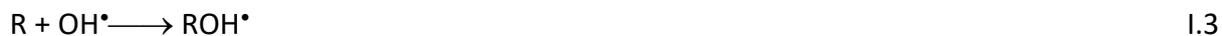


Donc, le radical hydroxyle OH^\bullet est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux sont susceptibles de réagir avec les molécules organiques et les dégrader par trois mécanismes différents (Eq. I.2-4) [9,123] :

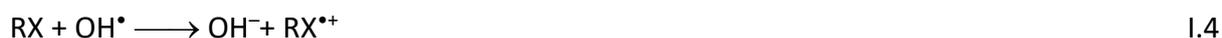
- Abstraction d'hydrogène ou (*déshydrogénation*) :



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



- Transfert d'électron (*oxydoréduction*) :



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (**Tableau I.11**) :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R^\bullet ,
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R^\bullet 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 recombiner entre eux.

Tableau I.11 : Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux OH^\bullet .

Réactions	Eq.
Initiation:	
$\text{RH} + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	I.2
Propagation:	
$\text{R}^\bullet + \text{R}'\text{H} \longrightarrow \text{RH} + \text{R}'^\bullet$	I.5
$\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ROO}^\bullet$	I.6
Terminaison:	
$\text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet \longrightarrow \text{R-R}$	I.7
$\text{R}^\bullet + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{R-OH}$	I.8
$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	I.9

I.4.3 Présentation des POA

Les effets des polluants sur la santé humaine et leur impacts écologiques ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus strictes ces dernières années [1] ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement des eaux tels que les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies avancées sont définies par Glaze et Coll. [110] comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements.

L'objectif de toute conception des POA est de générer et utiliser les radicaux libres hydroxyle (OH^\bullet) comme oxydant puissant pour détruire tout composé qui ne peut pas être oxydé par les oxydants classiques [124]. Ces POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Plusieurs méthodes sont utilisées pour générer ces radicaux hydroxyles (chimique, photochimique, électrochimique, photoélectrochimique, sonochimique, ...). Ces radicaux hydroxyles peuvent être produits par des procédés photochimiques et non photochimiques (Tableau I.12).

Tableau I.12 : Différentes classes des procédés d'oxydation avancée.

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Électrochimiques : Oxydation électrochimique Electro-Fenton	Photocatalyse hétérogène
En phase homogène : Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Photolyse de l'ozone (UV/O_3) Photo-peroxonation $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ Photo-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
Physiques : Sonochimie Radiolyse	Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) Photolyse de l'eau ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}$)

Actuellement, plusieurs types de procédés d'oxydation avancée ont vu le jour. La figure I.2. illustre les principaux POA utilisés.

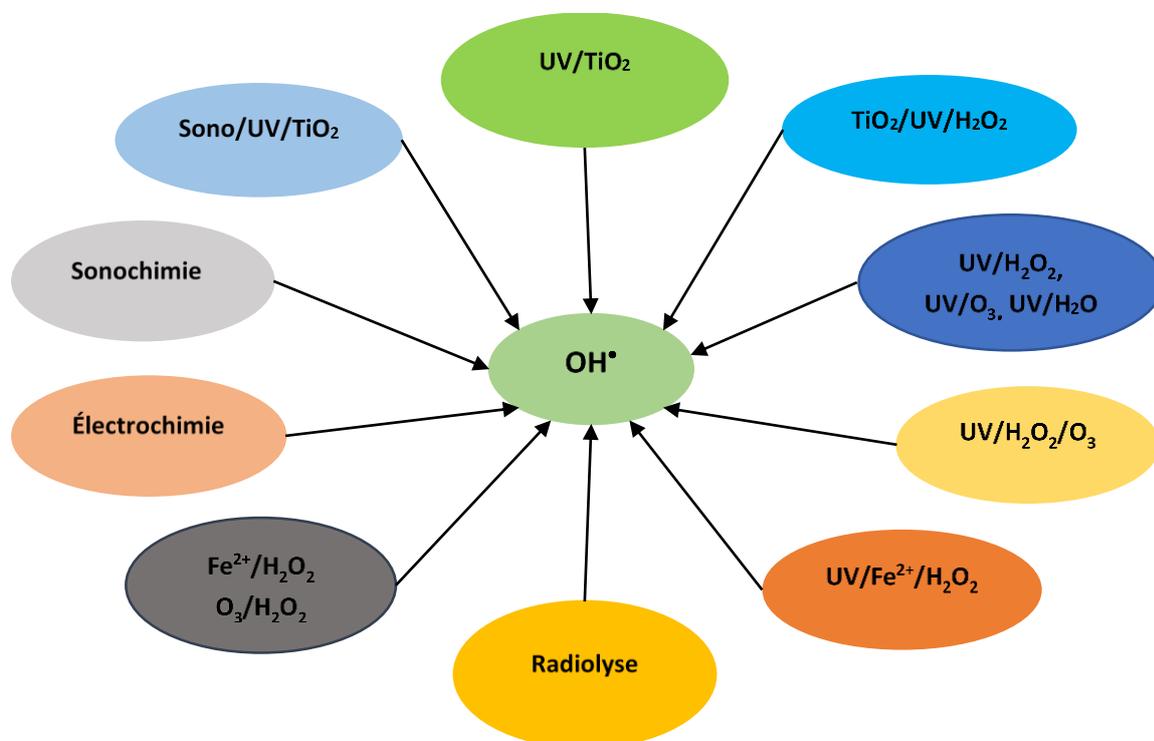


Figure I.2. Principaux procédés d'oxydation avancée.

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être utilisés pour :

- Oxyder des micropolluants organiques dans les unités de production d'eau potable. Le procédé O_3/H_2O_2 a ainsi été mis en œuvre à la fin des années 1980 pour oxyder des pesticides ;
- Augmenter la biodégradabilité ou diminuer la toxicité de la pollution organique dans les eaux usées industrielles avant un traitement biologique ;
- Décolorer des effluents industriels ;
- Oxyder totalement la pollution organique en CO_2 .

Les POAs présentent plusieurs avantages :

- ✓ Production in situ de radicaux réactifs ;
- ✓ Peu de produits chimiques utilisés ;
- ✓ Ils permettent de transformer les polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses ;
- ✓ Ils assurent une minéralisation complète et rapide de la majorité des polluants en CO_2 , H_2O et sels inorganiques ;
- ✓ Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération ;
- ✓ Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus ont des effets néfastes sur la santé.

I.4.3.1 Procédés d'oxydation avancée non photochimiques

I.4.3.1.1 POA électrochimiques

Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles en appliquant des oscillations de faibles intensités de courant électrique (<10 ampères) à un soluté contenant du peroxyde d'hydrogène [125].

Plusieurs facteurs peuvent affecter la vitesse de la réaction : la chaleur, le courant, la configuration des électrodes et leur composition. Un des grands avantages du processus électrochimique est que les électrons sont générés ou consommés par les électrodes, fournissant un réactif propre et aucune molécule nocive n'est générée par le processus. Néanmoins, ce processus présente certains inconvénients tels que son coût élevé par rapport aux autres processus, la nécessité d'avoir un effluent conducteur, et donc l'ajout d'un sel dans le cas où la solution à traiter ne présente pas une bonne conductivité. Les radicaux hydroxyles peuvent être générés en solution à traiter par électrochimie directe ou indirecte. Dans l'électrochimie directe (oxydation anodique), les radicaux hydroxyles sont générés directement à la surface d'une électrode telle que PbO_2 ou diamant dopé au bore (BDD) par l'oxydation de l'eau. Par contre l'électrochimie indirecte (procédé électro-Fenton) utilise la réaction de Fenton pour former ces radicaux (Eq. I.10-12) [126].



Les procédés d'oxydation électrochimiques sont utilisés dans l'élimination des polluants toxiques et persistants aux procédés biologiques et/ou physicochimiques (pesticides, herbicides, chlorophénols, colorants, antibiotiques, etc.) [126-129].

I.4.3.1.2 POA en phase homogène

❖ Ozonation (O₃)

L'ozone a été découvert en 1839 par C. F. Schombain. La réaction globale de formation est la suivante :



Par conséquent, une énergie de 34 kcal est nécessaire pour la production d'une mole d'ozone. Ce dernier est un gaz instable dans l'air qui se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (Eq. I.14) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Ainsi, son temps de demi-vie dans l'atmosphère est d'environ 12 h [130]. Toutefois sa décomposition est accélérée par l'augmentation de la température, ainsi qu'avec le taux de dilution de l'ozone dans l'air [131]. L'ozone constitue un oxydant très puissant ($E^\circ=2.07 \text{ V/ENH}$) ; il est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyle (Eq. I.15). En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (Eq. I.16). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres [132].



Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer [133], alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [134,135]. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques [136,137]. De plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O₃ dans l'eau : environ 0.1 mM à 293 K [138] et son transfert de masse est un facteur limitant.

❖ Peroxonation (O₃/H₂O₂)

Ce système combiné de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène est plus efficace que l'ozonation seule grâce aux radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, qui sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Eq.I.17) [139]. Le procédé combiné constitue une autre manière pour augmenter la production du radical

hydroxyle. Ce procédé peut être employé dans le cas où la réaction d'ozonation suit un régime cinétique lent. Ce procédé est influencé par de nombreux paramètres tels que la température et le pH. Il est évidemment affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O₃ ainsi que les réactions parasites consommant les OH[•] et le type de polluant [140].



❖ Procédé de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

La réaction de Fenton a été découverte pour la première fois par H.J.H. Fenton en 1894 [141] quand il a remarqué qu'il est possible d'activer H₂O₂ avec un sel ferreux et d'oxyder par la suite l'acide tartrique. Ce n'est que plus tard, en 1934, que Haber et Weiss [142] émettent l'hypothèse que l'agent oxydant, dans la réaction de Fenton, était le radical hydroxyle (OH[•]) généré par la décomposition catalytique de H₂O₂ en milieu acide.

La réaction de Fenton consiste à mélanger dans une solution acide, du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) avec un sel ferreux jouant le rôle de catalyseur (FeCl₂, FeSO₄·7H₂O, etc.). En présence de Fe²⁺, le peroxyde d'hydrogène se décompose en OH[•] et OH⁻ (Eq. I.11). Fe²⁺ peuvent aussi réagir avec les OH[•] pour donner OH⁻ (Eq. I.18). Les ions ferriques Fe³⁺ générés peuvent être réduits par réaction avec le H₂O₂ en excès pour former des ions ferreux Fe²⁺ et les radicaux HOO[•] (Eq. I.19). A leur tour, les radicaux HOO[•] peuvent réagir avec Fe³⁺ pour former O₂ (Eq. I.20), et HO₂⁻ (Eq. I.21).



La vitesse de réaction est limitée par le taux de génération du radical OH[•] qui est directement lié à la concentration de H₂O₂ et de fer en solution. En absence de composés organiques, le radical OH[•] généré continue à réagir lentement avec le peroxyde d'hydrogène (Eq. I.22). En revanche, en présence de composés organiques (RH), le radical hydroxyle peut former, par abstraction d'hydrogène, un radical R[•] (Eq. I.2).



La réaction de Fenton est affectée par la température et le pH. Elle est améliorée en augmentant la température, avec un effet plus prononcé à des températures autour de 20°C. À mesure que la température augmente au-dessus de 40 - 50°C la décomposition accélérée de H₂O₂ en oxygène et eau diminue l'efficacité d'utilisation du H₂O₂. En général la réaction de Fenton nécessite un faible pH [143]. Un pH <3 est important pour garder l'ion ferrique (Fe³⁺) en solution. Pour un pH compris entre 3 et 5, Fe³⁺ sera sous forme colloïdale dans la solution. Pour un pH au-dessus de 5, Fe³⁺ précipite sous forme de

$\text{Fe}_2(\text{OH})_3$ et décomposera le H_2O_2 en oxygène. D'autres inconvénients du procédé de Fenton concernant la nécessité d'apport constant en H_2O_2 , la régénération du catalyseur limitée et la sensibilité aux milieux contenant des anions [15,144].

I.4.3.1.3 POA physiques

❖ Sonochimie

La sonochimie est une technique basée sur les ultrasons dits de puissance, ces ultrasons constituent une source d'énergie distincte de celles très employées telles que la chaleur, la lumière et la pression, capable de modifier les réactivités chimiques.

Les effets chimiques de la sonication proviennent de la cavitation acoustique, à savoir la formation, la croissance et l'effondrement implosif des bulles dans un liquide, ce qui produit des environnements chimiques et physiques inhabituels. L'effondrement des bulles induit des conditions extrêmes localisées. Il a été rapporté que le contenu gazeux d'une cavité de collage atteint des températures aussi élevées que 5200 K et des pressions supérieures à 500 atm et environ 1900 K dans la région interfaciale entre la solution et la bulle de cavitation. Dans de telles conditions, les molécules piégées dans la bulle (vapeur d'eau, gaz et solutés vaporisés) peuvent être amenées à un état excité et se dissocier. En conséquence, des espèces réactives telles que OH^\bullet , HO_2^\bullet , H^\bullet et O sont créées à partir de la dissociation de H_2O et O_2 et de leurs réactions associées dans la bulle. Ces espèces actives peuvent se recombiner et réagir avec d'autres espèces gazeuses présentes dans la cavité ou diffuser à l'extérieur de la bulle où elles sont capables d'induire une transformation chimique. Dans ce cas, si des polluants organiques existent dans la phase liquide, ils vont réagir en fonction de leurs propriétés physico-chimiques : les substrats volatils seront pyrolysés au cœur de la bulle par les hautes températures alors que les substrats non volatils seront oxydés par les radicaux hydroxyle à l'interface bulle-liquide et dans la phase liquide (Eq. I.23) [145].



Au cours des dernières années, l'application principale des ultrasons a été dans la synthèse (organique, organométallique et inorganique), la chimie des polymères (dégradation, initiation et copolymérisation) et certains aspects de la catalyse. Depuis 1990, on s'intéresse de plus en plus à l'utilisation d'ultrasons pour détruire les contaminants organiques présents dans l'eau et/ou les eaux usées. La dégradation sonochimique présente des avantages comme la sécurité, la propreté et la conservation de l'énergie sans causer de pollution secondaire [146].

❖ Radiolyse

Le phénomène de radiolyse est observé pour la première fois en 1903 par F. Giesel [147] en irradiant de l'eau pure par les rayonnements α de radioéléments naturels. Ce phénomène concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnement ionisant avec le milieu liquide qu'il traverse. A l'échelle

microscopique, l'énergie est introduite dans le milieu de façon très hétérogène, et localement intense entraînant des ruptures de liaisons, d'où le terme « radiolyse ».

Une première tentative d'interprétation de la radiolyse de l'eau pure remonte à 1914 [148], date à laquelle Debiere a émis l'hypothèse de la dissociation de l'eau en atomes H^\bullet et en radicaux OH^\bullet sous l'influence des rayonnements.

En milieu aqueux, la radiolyse peut s'effectuer selon trois grandes étapes [149,150] :

- Etape physique : elle concerne le transfert d'énergie du rayonnement ionisant aux molécules d'eau.
- Etape physico-chimique : elle concerne les produits de l'étape physique, H_2O^+ (fonction ionisée), l'électron (e^-) et les molécules d'eau excitées notées H_2O^* . Cette étape a lieu entre 10^{-15} et 10^{-12} s.
- Etape de chimie hétérogène : Après 10^{-12} s, les premières espèces radiolytiques sont généralement toutes formées. Durant les 10^{-6} s suivantes, ces espèces diffusent dans la solution en réagissant entre elles suivant de nombreuses voies.

Les rayonnements peuvent être de nature différentes (photons, neutrons, électrons, particules chargées lourdes). Le rayonnement le plus couramment employé est le rayonnement gamma (γ) émis soit par le ^{60}Co (photon de 1.17 et 1.33 MeV), soit par le ^{137}Cs (photon d'environ 660 KeV). Ces rayonnements ionisent le solvant, en produisant très rapidement (quelques dizaines de nanosecondes) des espèces radicalaires [149]. Alors, ces espèces radicalaires sont formées par la rupture de la molécule d'eau (excitation électronique de H_2O ou phénomène d'ionisation) selon la réaction I.24 :



I.4.3.2 Procédés d'oxydation avancée photochimiques

Les procédés photochimiques d'oxydation avancée permettent la production des radicaux hydroxyles par la photolyse directe de l'eau (H_2O) (Eq. I.32), ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) (Eq. I.11, I.25-29) ou par l'excitation d'un semi-conducteur (Eq. I.30, I.31). Le **Tableau I.13** représente les méthodes les plus utilisées pour la génération du radical hydroxyle par les POAs photochimiques.

Tableau I.13: Génération du radical hydroxyle par des procédés photochimiques [9].

Procédés Photochimiques	Réactions	Longueur d'onde	Eq.
UV/H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow 2 \text{OH}^\bullet$	$\lambda < 300 \text{ nm}$	I.25
UV/O ₃	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow 2 \text{OH}^\bullet + \text{O}_2$	$\lambda < 310 \text{ nm}$	I.26
	$\text{O}_3 + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{HOO}^\bullet + \text{O}_2$		I.27
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^\bullet + \text{HOO}^\bullet$	$\lambda < 310 \text{ nm}$	I.28
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	$\lambda < 580 \text{ nm}$	I.11
UV/H ₂ O ₂ /Fe	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet + \text{H}^+$		I.29
UV/TiO ₂	$\text{TiO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$	$\lambda < 390 \text{ nm}$	I.30
	$\text{TiO}_2(h^+) + \text{OH}^-_{\text{ad}} \longrightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet_{\text{ad}}$		I.31

❖ Photolyse de l'eau (UV/H₂O)

Lorsque l'eau à l'état liquide est soumise à un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 185 nm, le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture homolytique de deux liaisons O-H et la génération du radical hydroxyle (Eq. I.32).



En raison de l'absorption de l'air, il est nécessaire de faire le vide dans les appareils travaillant à ces faibles longueurs d'ondes appelées généralement Ultraviolet du vide (Vaccum Ultraviolet (VUV)).

En absence d'autres réactifs, les radicaux primaires peuvent former du peroxyde d'hydrogène (Eq. I.9), et les radicaux hydrogène peuvent réagir avec le dioxygène pour former le radical hydroperoxyde (Eq. I.33).



Durant la photochimie, les photons sont également absorbés par des substrats, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ces molécules. Comme chaque substance a une longueur d'onde optimale de captation, le spectre solaire (290-800 nm) qui est constitué des ondes ultra-violettes (UV), visibles et infrarouges, se prête donc à une large gamme de substances chimiques, bien que les réactions photochimiques n'aient lieu que dans le domaine situé entre 200 et 700 nm [151-153].

❖ Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂)

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de

photolyse combinée). En effet, il se produit une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyle.

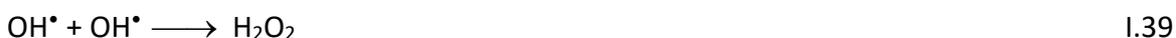
Des radiations de longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H_2O_2 , ce qui génère des radicaux hydroxyle, avec un rendement quantique de deux OH^\bullet formés par photon absorbé. Le taux de photolyse de H_2O_2 aqueux dépend du pH et augmente avec l'alcalinité du milieu, en raison du coefficient d'absorption moléculaire de l'anion peroxyde plus élevé à 253.7 nm [9]. Alors l'absorption des photons par le peroxyde d'hydrogène provoque son excitation électronique et la rupture de la liaison O–O formant deux radicaux hydroxyles (Eq. I.25) qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon les équations (I.22, I.35-39) [112].



Pour être efficace, ce procédé nécessite des longueurs d'ondes inférieures à 280 nm car le peroxyde d'hydrogène ne peut pas être photolysé à des longueurs d'ondes supérieures à 280 nm [154]. Ainsi, les eaux contenant des composés organiques peuvent absorber les rayonnements UV, d'où la nécessité d'augmenter la dose d'UV, ce qui augmente le coût du processus. Un coût supplémentaire est dû aux transport, stockage et manipulation du H_2O_2 . L'application de ce procédé est limitée aussi par les problèmes posés par les eaux usées troubles et la production des sous-produits inconnus [15,144].

❖ Photolyse de l'ozone (UV/O₃)

L'avantage du traitement avec l'ozone (O_3) est la production des radicaux hydroxyles qui peut également être augmentée au moyen du rayonnement ultraviolet (Eq. I.26, I.27, I.40, I.41). L'ozone présente un maximum d'absorption des radiations UV à 254 nm ce qui conduit à la production de puissants oxydants pour éliminer les polluants organiques et bactériens.



La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H_2O_2 (réaction I.39) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (réaction I.25). Ainsi l'irradiation UV accroît la

dégradation des polluants par formation des radicaux OH^\bullet . Alors, le procédé UV/ O_3 est plus efficace que UV/ H_2O_2 pour la génération des radicaux hydroxyles sous ultraviolet pour des concentrations égales en oxydants. Cette efficacité plus importante est due aussi au coefficient d'extinction molaire à 254 nm de O_3 ($3600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) qui est largement supérieure à celui de H_2O_2 ($18.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [109]. Ainsi, une dose UV ou une concentration de H_2O_2 plus importante sont nécessaires pour générer le même nombre de radicaux hydroxyles par UV/ H_2O_2 que par UV/ O_3 . L'efficacité du procédé UV/ O_3 dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [155]. Le procédé UV/ O_3 est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour l'élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires [156]. Ce couplage (UV/ O_3) a été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que les pesticides, les herbicides et les colorants. Mais les inconvénients de l'ozonation s'ajoutent les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop concentrée [157]. De plus, la dégradation plus lente que par les radicaux OH^\bullet , réactions limitées par le transfert de masse de O_3 , sous-produits d'oxydation inconnus et minéralisation incomplète [15,144]

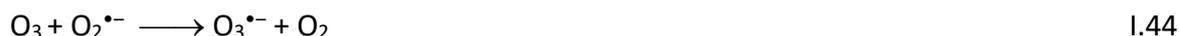
❖ Photo-peroxonation UV/ O_3 / H_2O_2

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène accélère la décomposition de l'ozone et assure une meilleure efficacité de génération des radicaux, en particulier le radical hydroxyle (OH^\bullet). L'équation globale de ce procédé est alors obtenue (Eq. I.40) :



Ce système combiné de UV/ O_3 et H_2O_2 produit des taux de conversion plus élevés que ceux de l'ozonation. Il peut être utilisé dans les cas où la réaction directe ozone-polluant suit un régime cinétique lent [158].

Dans le système UV/ O_3 / H_2O_2 , les voies de réaction menant à la génération des radicaux OH^\bullet sont résumées dans les équations (I.41-45) [9] :



Dans ce cas, Le peroxyde d'hydrogène dans l'eau se dissocie partiellement en espèce ionique (HO_2^-) selon la réaction I.41. Ce dernier, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone participent à la réaction et dégradent plus efficacement les composés organiques existants [159].

Ce système ne dépend pas de la transmission du rayonnement pour activer les molécules de O₃ ou H₂O₂ d'où son application pour le traitement des eaux troubles sans aucun problème. Le processus H₂O₂/O₃ a été étudié avec plusieurs composés, il donne un plus grand taux de dégradation. Avec plusieurs composés, la dégradation a présenté une relation gaussienne dont la vitesse de dégradation est augmentée avec la quantité de peroxyde, jusqu'à un point pour lequel la réaction est inhibée, parce que l'excès de H₂O₂ consomment le radical hydroxyle dans la réaction (I. 22) [160] :



Paillard et coll. [161] ont étudié la dégradation des herbicides (s-triazina) et ont constaté que la bonne relation (mg de peroxyde d'hydrogène/mg d'ozone) était d'environ 0.5.

Le procédé UV/H₂O₂/O₃ permet une réduction considérable du carbone et une minéralisation rapide des polluants. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variable, colorées ou troubles. Concernant le traitement des colorants de textile, très peu de références trouvées avec ce système. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.

❖ Photo-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂)

Le procédé Photo-Fenton est le plus étudié, par rapport au procédé Fenton. Ce procédé est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificielle. En présence d'un rayonnement UV ($\lambda > 300$ nm), l'efficacité du procédé de Fenton est fortement améliorée. Au cours du mécanisme de Fenton, les ions Fe³⁺ s'accumulent et les ions Fe²⁺ se consomment, la réaction de Fenton est par conséquent pratiquement stoppée (Eq. I.11). Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H₂O₂ (agent oxydant) et Fe²⁺(catalyseur) (Eq. I.11) couplé à l'irradiation UV/visible pour le traitement des eaux usées. L'irradiation UV/visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH[•] par réaction de Fenton d'une part (Eq. I.11), réduction du fer ferrique (Eq. I.44) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (Eq. I.25) d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H₂O₂ absorbe peu ces radiations. L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe²⁺ à partir de la photolyse du Fe³⁺ (Eq. I.44).



La vitesse de la photo-réduction de Fe³⁺ ainsi que la vitesse de production du radical OH[•] dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque catalyseur fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité. L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe³⁺ et H₂O₂ et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe²⁺ et/ou H₂O₂ augmente plus la quantité de OH[•] produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation de

colorant est important [162]. Etant donné que l'augmentation de $[H_2O_2]$ atteint une limite au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène consomme le radical hydroxyle selon la réaction I.22. Dans ce cas la production des radicaux hydroxyles est consommée par l'excès de H_2O_2 . Cet optimum définit le rapport des concentrations $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ présent dans la solution [163, 164].

Le procédé photo-Fenton a été étudié pour la dégradation de nombreux polluants notamment les substances biorécalcitrantes, comme par exemple les phénols [165], les pesticides [163] ainsi que les colorants [164]. Malgré que le procédé photo-Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, il présente les mêmes inconvénients à savoir :

- La génération de boues ferrugineuses,
- La nécessité de l'ajustement du pH ($2.8 < pH < 3$), l'addition dans la solution aqueuse, du catalyseur fer ferreux (Fe^{2+}) et de l'agent oxydant (H_2O_2) en concentrations bien définies.

La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption (UV/H_2O_2 , $UV/Fe^{2+}/H_2O_2$) ou des faibles solubilités de leurs réactifs (UV/O_3 , $UV/O_3/H_2O_2$). Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV (UV , UV/H_2O_2 , UV/O_3 , $UV/O_3/H_2O_2$), l'application reste limitée aux effluents textiles de faibles turbidités. Ainsi les procédés de photolyse homogène nécessitent de longues périodes de traitement. La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de dégradation restent non identifiés [15,144]. D'où la nécessité de développer un nouveau système d'oxydation avancé propre, stable et plus efficace. Pour ces raisons le choix est guidé vers la photocatalyse hétérogène, la nouvelle technologie plus performante dont le domaine d'application est en progression continu jusqu'à ce jour.

I.5 Conclusion

L'oxydation des polluants organiques par des procédés classiques demeure souvent partielle. Les procédés d'oxydation avancée sont des techniques alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques. Ces POA sont basés sur la production *in situ* des espèces radicalaires très puissantes, qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces espèces oxydantes sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Parmi les procédés d'oxydation avancée, la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur le dioxyde de titane, s'est révélée comme un moyen potentiel pour l'élimination des polluants présents dans l'eau et semble bien adaptée au traitement de la pollution organique. Cette technique s'appuie sur la génération du radical hydroxyle (OH^*) très réactif produit par l'excitation d'un semiconducteur (TiO_2) en présence d'une source de lumière naturelle ou artificielle (ultraviolette : UV) en phase aqueuse. Cet oxydant très puissant réagit avec la matière organique pour conduire à la dégradation totale de la matière organique présente dans ces effluents colorés. Cette performante méthode est relativement simple, rapide, stable et ne présente aucun danger de contaminations.

Actuellement, le procédé de la photocatalyse est considéré comme une filière de la chimie verte (technologie propre), il ne génère aucun sous-produit de dégradation. Cette nouvelle technologie est très souvent utilisée dans de nombreuses applications comme le

traitement des eaux contaminées, la purification de l'air et les systèmes autonettoyants, etc. Dans le prochain chapitre, nous présenterons le principe et l'art actuel de ce procédé.

Références Bibliographiques

- [1] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. M. Banat, R. Marchant, W. F. Smyth, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56 (2001) 81–87.
- [2] P. C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 289–302.
- [3] R. Reid, Go-green-a sound decision (part I), *J. Soc. Dyers Color.* (1996) 103–112.
- [4] *Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants*, 2003.
- [5] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. *VCH*, 1987.
- [6] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, *the society of dyers and colourists*, Oxford: Aden Press, 1995.
- [7] P. Patnaik, A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances, 2nd Ed., New York: Wiley (1999) 835–865.
- [8] S. Xie, P. Huang, J. J. Kruzic, X. Zeng, H. Qian, A highly efficient degradation mechanism of methyl orange using Fe-based metallic glass powders, *SCIENTIFIC REPORTS*, (2016) 10 pages.
- [9] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews* 93 (1993) 671–698.
- [10] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, *Culture et technique*, Nantes, 1993.
- [11] D. Sen, Reference book on chemical engineering, *New Age International (P) Ltd, Publishers, New Delhi*, 2005.
- [12] MSN encarta (http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761557540/colorants.html).
- [13] H. Djelal, M. Rigail, L. Boyer, Les effluents industriels et leur traitement, *Management & Avenir* : (2008) 275–288.
- [14] *Encyclopedia Universalis*, DVD, 2007 Version 12.
- [15] E. Z. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques, *Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée*, 2004.
- [16] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan, The (Penetrate Testing) PT dye molecular structure and its chromophoricluminescences mechanism, *15th World Conference on Non Destructive Testing*, 15-21 October 2000, Rome (<http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn105/idn105.htm>).
- [17] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere* 15 (1986) 479–491.
- [18] H. L. Needles, Textile fibers, dyes, finishes, and processes, *Noyes publications, New Jersey*, 1986.
- [19] J. J. Donzé, Colorants textiles, *Techniques de l'Ingénieur*, K 033, 2338.

- [20] T. Chen, Y. Zheng, J.M. Lin, G. Chen, Study on the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Water Using Ag/ZnO as Catalyst by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Ion-Trap Mass Spectrometry, *American Society for Mass Spectrometry* 19 (2008) 997–1003.
- [21] J. Oakes, P. Gratton, Kinetic investigations of the oxidation of Methyl Orange and substituted arylazonaphthol dyes by peracids in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1998) 2563–2568.
- [22] S. Al-Qaradawi, S. R. Salman, Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 161–168.
- [23] H. Zhu, R. Jiang, Y. Fu, Y. Guan, J. Yao, L. Xiao, G. Zeng, Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation, *Desalination* 286 (2012) 41–48.
- [24] A. N. Ökte, Ö. Yılmaz, Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO₂ supported ZSM-5, *Appl. Catal. B: Environ.* 85 (2008) 92–102.
- [25] P. Niu, J. Hao, Photocatalytic degradation of methyl orange by titanium dioxide decatungstate nanocomposite films supported on glass slides, *Colloid Surface. A.* 431 (2013) 127–132.
- [26] S. Haji, B. Benstaali, N. Al-Bastaki, Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 134–139.
- [27] L. Andronic, S. Manolache, A. Duta, Photocatalytic degradation of methyl orange: Influence of H₂O₂ in the TiO₂-based system, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8 (2008) 728–732.
- [28] K. Ouyang, S. Xie, X. Ma, Effect of key operational factors on decolorization of methyl orange by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO₂/CdS composite under simulated solar light irradiation, *Ceramics International* 39 (2013) 8035–8042.
- [29] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, Photocatalytic discolorization of Methyl Orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite, *Dyes and Pigments* 77 (2008) 327–334.
- [30] Y. Zhiyong, H. Keppner, D. Laub, E. Mielczarski, J. Mielczarski, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi, Photocatalytic discoloration of Methyl Orange on innovative parylene–TiO₂ flexible thin films under simulated sunlight, *Appl. Catal. B: Environ.* 79 (2008) 63–71.
- [31] D. Li, H. Zheng, Q. Wang, X. Wang, W. Jiang, Z. Zhang, Y. Yang, A novel double-cylindrical-shell photoreactor immobilized with monolayer TiO₂-coated silica gel beads for photocatalytic degradation of Rhodamine B and Methyl Orange in aqueous solution, *Separation and Purification Technology* 123 (2014) 130–138.
- [32] W. Shi, Q. Cheng, P. Zhang, Y. Ding, H. Dong, L. Duan, X. Li, A. Xu, Catalytic decolorization of methyl orange by the rectorite–sulfite system, *Catalysis Communications* 56 (2014) 32–35.
- [33] K. Pi, Q. Xiao, H. Q. Zhang, M. Xia, A. R. Gerson, Decolorization of synthetic Methyl Orange wastewater by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM, *Process Safety and Environmental Protection* 92 (2014) 796–806.
- [34] D. Ljubas, G. Smoljanić, H. Juretić, Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO₂ nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation, *Journal of Environmental Management* 161 (2015) 83–91.

- [35] K. Okitsu, K. Kawasaki, B. Nanzai, N. Takenaka, H. Bandow, Effect of carbon tetrachloride on sonochemical decomposition of methyl orange in water, *Chemosphere* 71 (2008) 36–42.
- [36] K. Ouyang, S. Xien, X. Ma, Effect of key operational factors on decolorization of methyl orange by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO₂/CdS composite under simulated solar light irradiation, *Ceramics International* 39 (2013) 8035–8042.
- [37] B. Zhang, Z. Wang, X. Zhou, C. Shi, H. Guo, C. Feng, Electrochemical decolorization of methyl orange powered by bioelectricity from single-chamber microbial fuel cells, *Bioresource Technology* 181 (2015) 360–362.
- [38] Z. Hua-yue, J. Ru, G. Yu-jiang, F. Yong-qian, X. Ling, Z. Guang-ming, Effect of key operational factors on decolorization of methyl orange during H₂O₂ assisted CdS/TiO₂/polymer nanocomposite thin films under simulated solar light irradiation, *Separation and Purification Technology* 74 (2010) 187–194.
- [39] F. Hashemzadeh, A. Gaffarinejad, R. Rahimi, Porous p-NiO/n-Nb₂O₅ nanocomposites prepared by an EISA route with enhanced photocatalytic activity in simultaneous Cr(VI) reduction and methyl orange decolorization under visible light irradiation, *Journal of Hazardous Materials* 286 (2015) 64–74.
- [40] J. Fan, Y. Guo, J. Wang, M. Fan, Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 904–910.
- [41] H. Ma, B. Wang, X. Luo, Studies on degradation of Methyl Orange wastewater by combined electrochemical process, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 492–498.
- [42] Z. Cheng, X. Quan, Y. Xiong, L. Yang, Y. Huang, Synergistic degradation of methyl orange in an ultrasound intensified photocatalytic reactor, *Ultrasonics Sonochemistry* 19 (2012) 1027–1032.
- [43] H. Zhao, G. Zhang, S. Chong, N. Zhang, Y. Liu, MnO₂/CeO₂ for catalytic ultrasonic decolorization of methyl orange: Process parameters and mechanisms, *Ultrasonics Sonochemistry* 27 (2015) 474–479.
- [44] L. Andronic, A. Duta, The influence of TiO₂ powder and film on the photodegradation of methyl orange, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 1078–1082.
- [45] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani, Photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode, *Journal of Hazardous Materials* 140 (2007) 257–263.
- [46] Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, *DEPA (Danish Environmental Protection Agency)*, 2000.
- [47] L. Rehn, Blasengeschwulste bei Fuschinarbeiten, *Arch. KlinChir* 50 (1895) 588–600.
- [48] Integrated Risk Information System, *EPA, Azobenzene CASRN 103-33-3*, may 1998.
- [49] R. D. Combes, R. B. Haveland-Smith, A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes, *Mutation Research* 98 (1982) 101–248.
- [50] S. J. Culp, F. A. Beland, R.H. Heflich, R. W. Benson, L. R. Blankenship, P. J. Webb, P. W. Mellick, R. W. Trotter, S. D. Shelton, K. J. Greenlees, M. G. Manjanatha, Mutagenicity and

carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mutation research* (506/507) (2002) 55–63.

[51] B. P. Cho, T. Yang, L. R. Blankenship, J. D. Moody, M. Churchwell, F. A. Beland, S. J. Culp, Synthesis and Characterization of *N*-Demethylated Metabolites of Malachite Green and Leucomalachite Green, *Chemical Research in Toxicology* 16 (2003) 285–294.

[52] W. Au, S. Pathak, C. J. Collie, T. C. Hsu, Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro, *Mutation Research* 58 (1978) 269–276.

[53] C. L. Jenkins, Textile dyes are potential hazards, *Arch. Environ. Health* 40 (1978) 7–12.

[54] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, Bladder cancer in workers of the dyeing industry, *Igaku No. Ayumi* 79 (1971) 2–421.

[55] J. R. Broome, M.F. Callaham, J.R. Heitz, Xanthene Dye-sensitized Photooxidation in the Black Imported Fire Ant, *Solenopsisrichteri*, *Environmental Entomology* 4 (1975) 883–886.

[56] J. R. Broome, M.F. Callaham, L.A. Lewis, C.M. Lander, J.R. Heitz, The Effects of Rose Bengal On the Imported Fire Ant, *SolenopsisRichteri* (Forel), *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 51 (1975) 117–121.

[57] J. D. Spikes, R. Straight, Sensitized photochemical processes in biological systems, *Annual Review of Physical Chemistry* 18 (1967) 409–436.

[58] R. M. Christie, Environmental aspects of textile dyeing, *Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England* 2007.

[59] J. Jing, M. Liu, V. L. Colvin, W. Li, W. W. Yu, Photocatalytic degradation of nitrogen-containing organic compounds over TiO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 351 (2011) 17–28.

[60] Z. Jin-hui, Research on UV/TiO₂ Photocatalytic Oxidation of Organic Matter in Drinking Water and Its Influencing Factors, *Procedia Environmental Sciences* 12 (2012) 445 – 452.

[61] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. M. Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 75–90.

[62] A. Benaissa, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tension actif, *Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine*, 2011.

[63] Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets industriels. *Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire*.

[64] Z. Hua-yue, J. Ru, G. Yu-jiang, F. Yong-qian, X. Ling, Z. Guang-ming, Effect of key operational factors on decolorization of methyl orange during H₂O₂ assisted CdS/TiO₂/polymer nanocomposite thin films under simulated solar light irradiation, *Separation and Purification Technology* 74 (2010) 187–194.

[65] W. Shi, Q. Cheng, P. Zhang, Y. Ding, H. Dong, L. Duan, X. Li, A. Xu, Catalytic decolorization of methyl orange by the rectorite–sulfite system, *Catalysis Communications* 56 (2014) 32–35.

[66] K. Ouyang, S. Xie, X. Ma, Effect of key operational factors on decolorization of methyl orange by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO₂/CdS composite under simulated solar light irradiation, *Ceramics International* 39 (2013) 8035–8042.

- [67] D. Ljubas, G. Smoljani, H. Jureti, Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO₂ nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation, *Journal of Environmental Management* 161 (2015) 83–91.
- [68] K. W. Pi, Q. Xiao, H. Q. Zhang, M. Xia, A. R. Gerson, Decolorization of synthetic Methyl Orange wastewater by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM, *Process Safety and Environmental Protection* 92 (2014) 796–806.
- [69] A. A. Pandit, R. A. Pawar, D. R. Shinde, Colloidal MnO₂ Catalysed Degradation of Two Azo Dyes Methyl Red and Methyl Orange from Aqueous Medium, *International Journal of Scientific & Engineering Research* 4 (2013) 1119–1122.
- [70] N. Koprivanac, H. Kusic, Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters, *Nova Science Publishers, Inc, New York*, (2009) 90 Pages.
- [71] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani, Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates, *Chemical Engineering Journal* 127 (2007) 167–176.
- [72] N. Koprivanac, H. Kusic, Hazardous organic pollutants in colored wastewaters, *Nova Science Publishers, New York*, (2009) 1–4.
- [73] A. R. Lang, Dyes and pigments: New Research, *Nova Science Publishers, New York*, (2009) 177.
- [74] R. M. Christie, Environmental aspects of textile dyeing, *CRC Press LLC & Woodhead publishing, R.U*, (2007) 150.
- [75] L. Andronic, A. Duta, The influence of TiO₂ powder and film on the photodegradation of methyl orange, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 1078–1082.
- [76] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 455–461.
- [77] J. R. Easton, The dye maker's view. In: Colour in dye house effluent, P. Cooper (Ed.), *The Society of Dyers and Colourists: Alden Press, Oxford, England*, (1995) 9–21.
- [78] G. Crini, P.M. Bado, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. *Presses Universitaires de Franche-Comté*, 2007.
- [79] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, *Water Research Commission* 1 (2000).
- [80] T. Kurbus, Y. M. Slokar, A. M. Le Marechal, The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphonedye: part II. *Dyes and Pigments* 54 (2002) 67–78.
- [81] A. Gaid, Traitement des eaux usées résiduelles, *Techniques de l'Ingénieur, C 5220*, 2008.
- [82] G. Mininni, A. Sbrilli, E. Guerriero, M. Rotatori, Dioxins and furans formation in pilot incineration tests of sewage sludge spiked with organic chlorine, *Chemosphere* 54 (2004) 1337–1350.
- [83] K. Lanouette, Treatment of phenolic wastes, *Chem. Eng.* 17 (1977) 99-106.
- [84] J. Masseli, N. Masseli, M. Burford, Simplifying textile waste pollution surveys and treatment, *Proc. S. Water Resour. Pollut. Contr. Conf.* 19 (1970) 37–48.

- [85] A. C. Raghavacharya, Colour removal from industrial effluents – a comparative review of available technologies, *Chem. Eng. World* 32 (1997) 53–54.
- [86] O. J. Hao, H. Kim, P. C. Chiang, Decolorization of wastewater, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30 (2000) 449–505.
- [87] G. McKay, G. Ramprasad, P. Mowli, Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials, *Water Res.* 21 (1987) 375–377.
- [88] J. S. Taylor, E. P. Jacobs, Water treatment membrane processes, *New York, McGraw-Hill* (70) 9 (1996) 1–9.
- [89] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 (1990) 257–277.
- [90] B. V. Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3733–3738.
- [91] C. Anselme, E. P. Jacobs, Water treatment membrane processes, *New York, McGraw Hill Mallevalle* (1996) 401–1087.
- [92] C. Binnie, M. Kimber, G. Smethurst, Basic Water Treatment, 3rd Edition, *Thomas Telford Ltd, London*, 2002.
- [93] G. R. Groves, C.A Buckley, Treatment of textile effluents by membrane separation processes. In Proc. 7th Int. Symp. on Fresh Water from the Sea, *ed. Eur. Fed. Chem. Eng.* 2 (1980) 249–57.
- [94] S. Papic, N. Koprivanac, A. L. C. Bozic, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 (2000) 352–358.
- [95] P. C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 289–302.
- [96] J. Wang, G. F. Liu, H. Lu, R. F. Jin, J. T. Zhou, T. M. Lei, Biodegradation of Acid Orange 7 and its auto-oxidative decolorization product in membrane-aerated biofilm reactor, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 67 (2012) 73–77.
- [97] B. Nowak, J. Pająk, M. Drozd-Bratkowicz, G. Rymarz, Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 65 (2011) 757–767.
- [98] X. D. Huang, Y. El-Alawi, J. Gurska, B. R. Glick, B. M. Greenberg, A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils, *Microchem. J.* 81 (2005) 139–147.
- [99] H. R. Hitz, W. Huber, R. H. Reed, The adsorption of dyes on activated sludge, *Journal of the society of dyers and colorists* 94 (1978) 71–76.
- [100] R. K. Sani, U. C. Banerjee, Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthiasp*, *Enzyme and microbial. Tech.* 24 (1999) 433–437.
- [101] U. Pagga, K. Taeger, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge, *Wat. Res.* 28 (1994) 1051–1057.

- [102] E. Weber, N. L. Wolfe, Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems, *Environ. Toxicol. Techn.* 6 (1987) 911–920.
- [103] M. C. Venceslau, S. Tom, J. J. Simon, Characterization of textile wastewaters- a review, *Envir. Techn.* 15 (1994) 917–929.
- [104] W. W. Eckenfelder, A. R. Bowers, J. A. Roth, eds, Chemical oxidation, *Technomic Publishing Company, Inc, Lancaster, PA*, (1992) 1–10.
- [105] H. Y. Shu, M. C. Chang, H. J. Fan, Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H₂O₂ process and optimization of operating parameters, *Journal of Hazardous Materials B113* (2004) 201–208.
- [106] P. B. L. Chang, T. M. Young, Kinetics of Methyl Tert-Butyl Ether Degradation and By-Product Formation During UV/Hydrogen Peroxide Water Treatment, *Water. Research.* 34 (2000) 2233–2240.
- [107] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, *Dyes Pigments* 36 (1998) 313–322.
- [108] Chloration de l'eau, votre santé et vous, *Santé Canada*, mars (1999).
- [109] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today* 53 (1999) 51–59.
- [110] W. H. Glaze, J. W. Kang, D. H. Chapin, The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Engineering* 9 (1987) 335–342.
- [111] B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. J. Arudi, A. B. Ross, Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 14 (1985) 1041–1100.
- [112] G. V. Buxton, C. L. Grennstock, W. P. Helman, A. B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH[•]/O₂^{•-}) in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry* 17 (1988) 513–759.
- [113] W. R. Haag, C. C. D. Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environmental Science and Technology* 26 (1992) 1005- 1013.
- [114] F. J. Beltran, Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies. In: Tarr MA, editor, *Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications*, New York: Marcel Dekker (2003) 1–75.
- [115] CRC Handbook of Chemistry and Physics (*CRC Handbook*), Editor-in-chief: D.R. Lide, *CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C*, 85th edition, 2003.
- [116] J. J. Rook, Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treatment and Examination* 23 (1974) 234–243.
- [117] J. J. Pignatello, Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science and Technology* 26 (1992) 944–951.
- [118] E. Guivarch, M. A. Oturan, Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ? Application du procédé électro-Fenton, *L'actualité chimique* N° 277-278 (2004) 65–69.
- [119] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 219–256.

- [120] A. Imamura, K. Hirao, A molecular orbital approach to the electrophilicity of H and OH radicals, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 52 (1979) 287–292.
- [121] M. Gratzel, Kinetics and catalysis in microheterogeneous systems, 1991.
- [122] E. J. Land, M. Ebert, Pulse radiolysis of aqueous phenol, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1181–1190.
- [123] M. C. Edelahi, Contribution à l'étude de la dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer : application aux herbicides phénylurées, *Thèse de Doctorat Université de Marne-La-Vallée*, 2004.
- [124] A. Al-Kdasi, A. Idris, K. Saed, C. T. Guan, Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – a review, *Global Nest: The Int. J.* 6 (2004) 222–230.
- [125] R. J. Scudato, J. R. Chiarenzelli, Electrochemical Preoxidation of PCBs and VOCs in Suspended Site Water and Sediments, Presented at the *pacific Basin Conference in Hazardous Waste, Kuala Lumpur* (1996).
- [126] M. A. Oturan, N. Oturan, M. C. Edelahi, F.I. Podvorica, K.E. Kacemi, Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 127-135.
- [127] A. Dirany, I. Siras, N. Oturan, M. A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere* 81 (2010) 594–602.
- [128] S. Raghu, C.W. Lee, S. Chellammal, S. Palanichamy, C. A. Basha, Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents - a comparative approach, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 748-754.
- [129] H. Wang, J. L. Wang, The cooperative electrochemical oxidation of chlorophenols in anode-cathode compartments, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 44-50.
- [130] W. K. Wei, Use of ozone in the treatment of water for potable purposes, *Wat. Sci. Technol.* 18 (1986) 95–108.
- [131] S. W. Benson, A. E. Jr. Axworthy, Implications of data on the gas phase decomposition of ozone, *Advances in Chemistry Series* 21 (1959) 398–404.
- [132] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art, *Wat. Res.* 34 (2000) 366–377.
- [133] E. G. Solozhenko, N. M. Soboleva, V. V. Goncharuk, Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation, *Water Research* 29 (1995) 2206–2210.
- [134] M. Tzitzzi, D. V. Vayenas, G. Lyberatos, Pretreatment of textile industry wastewaters with ozone, *Wat. Sci. Tech.* 28 (1994) 151–160.
- [135] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S. N. Kaul, A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, *Wat. Res.* 35 (2001) 2129–2136.
- [136] A. Yediler, D. Lienert, M. Koch, A. Kettrup, Appropriate technologies for minimization of environmental impact from industrial wastewater – textile industry, a case study, *Volkswagen Foundation, Germany, Final report AZ.: II/72* 146, 1999–2001.
- [137] A. B. C. Alvares, C. Dlaper, S. A. Parsons, Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters—a review, *Env. Techn.* 22 (2001) 409–427.

- [138] D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics, 79e Ed*, Cleveland (OH): Chemical Rubber Co (1999) 8–86.
- [139] J. Staehelin, J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology* 16(1982) 676–680.
- [140] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *Journal of Hazardous Materials* 92 (2002) 33–50.
- [141] H. J. H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *Journal of the Chemical Society* 65 (1894) 899–910.
- [142] F. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salt, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical* 147 (1934) 332–351.
- [143] Y. S. Jung, W. T. Lim, P. Joo-Yang, K. Young-Hun, Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation, *Environmental technology* 30 (2009) 183–190.
- [144] D. R. Merouani, Traitement de colorant azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée, *Thèse de Doctorat, Universités Lille1 et Abdelhamid Ibn Badis*, 2011.
- [145] H. Ferkous, O. Hamdaoui, S. Merouani, Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry* 26 (2015) 40–47.
- [146] P. Chowdhury, T. Viraraghavan, Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – a review, *Science of The Total Environment* 407 (2009) 2474–2492.
- [147] F. Giesel, Ueber den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium, *European Journal of Inorganic Chemistry* 36 (1903) 342.
- [148] C. Ferradini, J. P. Jay-Gerin, La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité, *Canadian journal of chemistry* 77 (1999) 1542–1575.
- [149] G. Louit, Développement de sondes fluorescentes du radical hydroxyle : caractérisation et modélisation de la réactivité de molécules dérivées de la coumarine avec HO[•], *Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay* (2005).
- [150] D. Swiatla-Wojcik, G. V. Buxton, Modeling of radiation spur processes in water at temperatures up to 300 degree, *The Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 11464–11471.
- [151] A. Leifer, The kinetics of environmental aquatic photochemistry: theory and practice, *Crystal Research and Technology* 24 (1989) 732–732.
- [152] M. Jarosiewicz, J. Szychliński, L. Piszczek, Rendement quantique de la photolyse du nitrométhane, *Journal of Photochemistry* 29 (1985) 343–351.
- [153] S. C. Bouafia, R. Alloune, Advanced oxidation process for wastewater treatment : Principle and applications, *Review of Renewable Energies* (2007) 163–170.
- [154] O. Autin, J. Hart, P. Jarvis, J. MacAdam, S. A. Parsons, B. Jefferson, Comparison of UV/H₂O₂ and UV/TiO₂ for the degradation of metaldehyde: kinetics and the impact of background organics, *Water Research* 46 (2012) 5655–5662.
- [155] R. Saulea, E. Brillas, Mineralization of aniline and 4-chlorophenol acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light, *App. Cat. B: Environ.* 29 (2001) 135–145.
- [156] J. Hoigné, Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and

advanced oxidation process, *The Handbook of Environmental Chemistry, Quality and treatment of drinking water II*, 5C (1998) 83–141.

[157] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. J. Hazard Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *J. Hazard. Mat.* 92 (2002) 33-50.

[158] C. D. Adams, P. A. Scanlan, N. S. Secrist, Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone, *Environ. Sci. & Technol.* 28 (1994) 1812–1818.

[159] S. Staehelin, J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. & Technol.* 16 (1982)676–681.

[160] E. Chamarro, A. Marco, J. Prado, S. Esplugas, Tratamiento de aguas y aguas residuales mediante utilización de procesos de oxidación avanzada, *Química & Industria*, ½, *Sociedad Chilena de Química* 1 (1996) 28–32.

[161] H. Paillard, R. Brunet, M. Doré, Conditions optimales d'application du système oxydant ozone-peroxyde d'hydrogène, *Wat. Res.* 22 (1988) 91–103.

[162] S. F. Kang, C. H. Liao, S. T. Po, Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology, *Chemosphere* 41 (2000) 1287–1294.

[163] F. Fdil, J. J. Aaron, N. Oturan, A. Chaouch, M. A. Oturan, Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxy alcanoniques en milieux aqueux, *Rev. Sci. Eau.* 16 (2003) 123–142.

[164] Z. Huaili, P. Yunxia, X. Xinyi, Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 457–464.

[165] W. Gernak, T. Krutzler, A. Glaser, S. Malato, J. Caceres, R. Bauer, A. A. R. Fernandez, Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere* 50 (2003) 71–78.

CHAPITRE II: PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE
État de l'Art et Applications

II.1 Définitions

Catalyseur

Le catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction chimique sans paraître participer à cette réaction et sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Cela implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse [1].

Catalyse

La catalyse est l'action par laquelle un catalyseur accélère une réaction chimique par sa seule présence, sans apparaître dans le bilan réactionnel, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. La catalyse est homogène quand les substances réagissantes et le catalyseur forment une seule phase, hétérogène dans le cas où l'ensemble forme plusieurs phases. Le catalyseur est utilisé en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Notons qu'un catalyseur, s'il accélère une réaction, ne peut rien contre la thermodynamique. Il ne catalysera aucune réaction thermodynamiquement défavorable.

Catalyse hétérogène

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène. Généralement, lorsqu'un catalyseur solide est mis en contact avec des réactifs en phase gazeuse ou liquide on parle de la catalyse hétérogène.

La photocatalyse hétérogène est un cas particulier de la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de composés organiques sur le semi-conducteur car il s'agit de la première étape essentielle au déroulement de la réaction photocatalytique. Afin de mieux comprendre les étapes qui

suivent l'adsorption, il apparaît intéressant de faire quelques rappels concernant la nature et la structure des oxydes semi-conducteurs dont fait partie le dioxyde de titane (TiO_2), qui est le catalyseur privilégié des réactions photocatalytiques.

II.2 Les matériaux semi-conducteurs utilisés en photocatalyse

La dégradation naturelle des polluants organiques dans l'environnement par photolyse directe est un processus très lent. Ainsi est venue l'idée de mettre en place des méthodes de dépollution utilisant le rayonnement UV et des espèces actives photoinduites capables de générer des réactions de dégradation oxydante efficaces et rapides. Les semi-conducteurs ont été utilisés pour accélérer le processus de la photodécomposition des polluants organiques. Par coutume, le processus et les semi-conducteurs correspondants utilisés sont appelés photocatalyse et photocatalyseurs, respectivement.

Selon la théorie de la bande de la physique des états solides sur la formation d'un cristal à partir d'un grand nombre d'atomes ou de molécules, les orbitales d'électrons d'un niveau d'énergie similaire se combinent pour former une bande dite d'énergie [2].

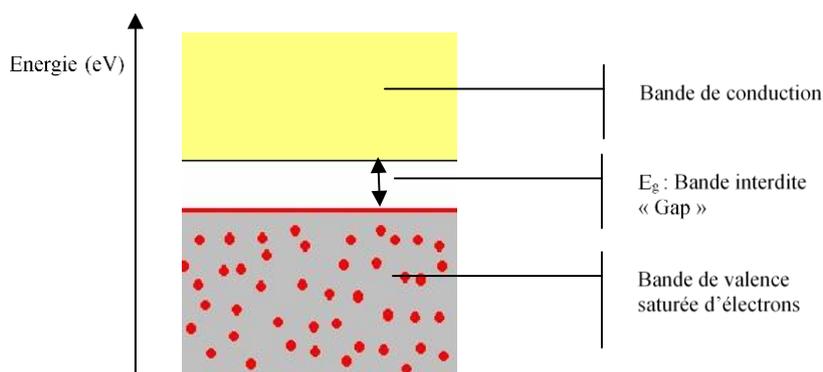


Figure. II.1. Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.

Les électrons dans les semi-conducteurs ont une caractéristique importante : ils n'ont pas des niveaux d'énergie discrets ; ils présentent des bandes avec une énergie continue. La structure électronique des matériaux solides peut être décrite en termes de niveaux d'énergie des électrons très proches qu'ils pouvant former un continuum de bandes d'énergie car les niveaux d'énergie des orbitales électroniques dans une bande sont continus. Les électrons peuvent se déplacer facilement dans une bande si elles ne sont pas complètement occupées. Ainsi les orbitales atomiques ou moléculaires avec différents niveaux d'énergie forment des bandes d'énergie différentes, la bande de valence (l'état d'énergie occupé le plus élevé) et la bande de conduction (l'état inoccupé le plus bas). Les semi-conducteurs (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , etc.) peuvent agir comme sensibilisateurs pour les processus d'oxydoréduction induits par la lumière en raison de leur structure électronique, qui se caractérise par une bande de valence remplie (BV) et une bande de conduction vide (BC) (**Figure II.1**). Les deux bandes sont séparées par un intervalle d'énergie propre à chaque semi-conducteur appelée la bande gap (E_{bg}) ou énergie gap (E_g).

Les semi-conducteurs ont une bande gap de l'ordre de 0.2 – 4 eV ". Sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière) les électrons peuvent se déplacer de la bande saturée vers la bande vide des niveaux d'énergie des électrons [2]. Par conséquent, lorsque le semi-conducteur est irradié par une source lumineuse suffisante dont l'énergie est égale ou supérieure à celle de sa bande gap ($h\nu \geq E_{bg}$), le photon est absorbé et un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), donnant lieu à la formation d'une paire électron-trou [3]. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou (la **figure II.2** illustre les principaux processus qui se produisent sur une particule de semi-conducteur). L'énergie nécessaire à l'excitation électronique dépend des caractéristiques particulières des semi-conducteurs. La largeur de la bande interdite (Gap) du photocatalyseur détermine quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc quelle énergie lumineuse) le semi-conducteur pourra absorber [4] : il faut avoir $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation $\lambda \geq hc/E_g$ (h étant la constante de Planck et c étant la vitesse de la lumière). Le **tableau II.1** donne les énergies de la bande gap et les longueurs d'onde d'activation pour certains semi-conducteurs.

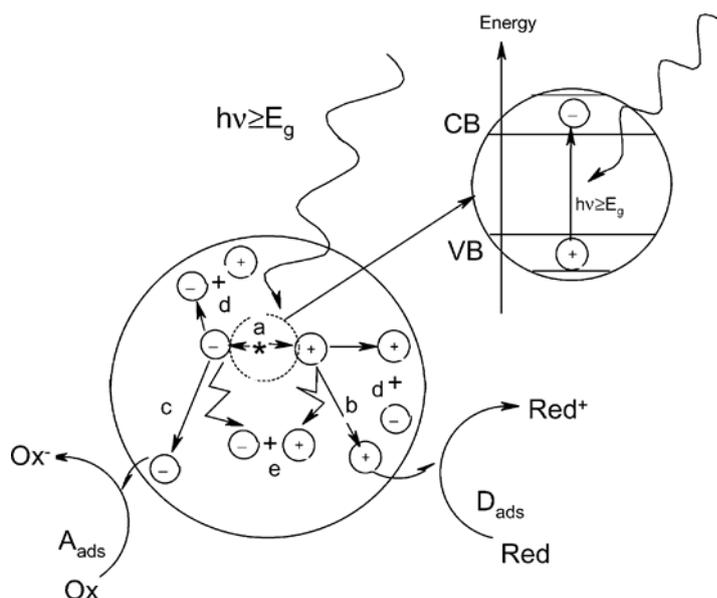


Figure. II.2. Principaux processus qui se produisent sur une particule du semi-conducteur : génération d'électrons-trous (réaction a). À la surface, les trous photogénérés peuvent oxyder un donneur d'électrons D (réaction b) et les électrons photogénérés peuvent réduire un accepteur d'électrons A (réaction c)). La recombinaison électron-trou peut se produire à la surface (réaction d) ou en solution (réaction e)) [5].

La photocatalyse fait partie des procédés d'oxydation avancée (POAs) qui ont émergé depuis quelques décennies dans le traitement et la purification de l'eau. Parmi les POAs, la photocatalyse apparaît comme l'une des plus simples méthodes, capable de produire des espèces actives, pour conduire à la minéralisation des composés organiques, y compris les

colorants [6-9]. Dans les réactions de photocatalyse, les semi-conducteurs jouent les rôles de catalyseurs, et donc ne sont pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photocatalyseurs ». Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes [10,11] :

- Être photoactif,
- Être en mesure d'être excité en présence d'UV ou de lumière visible, Capable d'adsorber les réactifs sous activation photonique efficace ($h\nu \geq E_g$),
- Être biologiquement et chimiquement inerte,
- Être photostable et non photocorrosif,
- Être peu couteux et non toxique.

Pour qu'un semi-conducteur soit photochimiquement actif, le potentiel redox, des trous photogénérés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux OH^\bullet , pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ [12].

Tableau II.1: Énergie de la bande interdite (Gap) et longueur d'onde d'activation de divers photocatalyseurs [12,13].

Photocatalyseur	Bande Gap (eV)	λ_{bg} (nm)	Photocatalyseur	Bande Gap (eV)	λ_{bg} (nm)
Si	1.1	1127	α - Fe_2O_3	3.1	400
WSe ₂	1.2	1033	ZnO	3.2	388
Fe ₂ O ₃	2.2	564	TiO ₂ (Anatase)	3.2	388
GaP	2.3	540	BaTiO ₃	3.3	375
CdS	2.4	517	SrTiO ₃	3.4	365
WO ₃	2.7	459	SnO ₂	3.5	354
TiO ₂ (rutile)	3.0	413	ZnS	3.7	335

Plusieurs matériaux semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO₂, ZnO, ZnS, BaTiO₃, WO₃, GaP, Fe₂O₃ et CdS [13]. Des semi-conducteurs solides (oxydes et sulfures) : ZnO, CeO₂, CdS, ZnS, etc. peuvent être utilisés comme photocatalyseurs. Mais par rapport au dioxyde de titane leur activité photocatalytique est moindre [14]. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO₂ une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique [13]. L'oxyde de zinc (ZnO) a fait l'objet d'intérêt dès les années 1970. ZnO a des propriétés fondamentales attractives, une large bande interdite, une grande énergie de liaison d'excitation, une structure géométrique hexagonale compacte et non toxique [15], mais il ne résiste pas aux solutions acides [16] et il est moins stable que TiO₂ en phase liquide [17]. D'autres semi-conducteurs absorbent quant à eux une grande partie du spectre de la lumière solaire mais ils sont dégradés durant leur utilisation au cours des cycles photocatalytiques. Le dioxyde de titane (TiO₂) est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en

photocatalyse hétérogène en raison de sa grande efficacité à minéraliser les polluants organiques.

En plus de la faible énergie d'activation du TiO_2 , un autre aspect intéressant de ce semi-conducteur est le caractère amphotère de leurs surfaces. En fonction du pH, une variation de la charge superficielle peut être observée. En l'absence d'eau, la surface d'un oxyde métallique est caractérisée par la présence d'atomes métalliques de faible coordinence impliquant une acidité de Lewis. En milieux aqueux, les molécules d'eau sont adsorbées à la surface de l'oxyde métallique (TiO_2) et se combinent avec ces sites métalliques (M) pour créer des groupements hydroxyles $\equiv\text{M-OH}$ donnant le caractère amphotère du TiO_2 . Les points de charge nulle (pH_{pcn}) du TiO_2 (rutile ou anatase) sont autour de 6.2 – 7,0 [18]. Cela signifie qu'à un pH en dessous de cette valeur, les groupes $\equiv\text{M-OH}$ seront protonés, chargeant positivement la surface et permettant l'adsorption des molécules ou des surfaces chargées négativement. En revanche, au-delà du pH_{pcn} , les groupes alcool sont déprotonés, la charge négative à la surface permet l'adsorption des espèces chargées positivement. Le TiO_2 présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine du pH. Il a permis entre autres de conduire la dégradation d'un certain nombre de molécules les plus divers et notamment des colorants [19,20]. Le dioxyde de titane (TiO_2) est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle, en raison de la faible énergie nécessaire à son activation ($E_{\text{bg}} = 3.2 \text{ eV}$). Ce semi-conducteur est stable (en milieu acide et basique), complètement insoluble dans l'eau, les acides dilués ou solvants organiques communs, et moins coûteux que d'autres catalyseurs tels que ZnO , Fe_2O_3 , CdS ou ZnS . Ce photocatalyseur peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé [21].

II.3 La photocatalyse hétérogène

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930 [22]. Il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur [23]. La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface d'un catalyseur solide. Si le processus de photoexcitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photoréaction catalysée. Alors, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur.

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs dioxydes métalliques à large bande interdite, sous l'influence des travaux de Fujishima et Honda [24]. Vers le milieu des années 80, l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photocatalytique. En 1977 Frank et Bard [25] ont été les premiers qui ont examiné les possibilités qu'offre TiO_2 pour décomposer le cyanure dans l'eau et ont de ce fait, suscité l'intérêt de son utilisation pour des applications environnementales. Un des enjeux de ce début de millénaire est la gestion de l'eau et de l'air. La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution. On présentera dans ce chapitre le dioxyde de titane comme photocatalyseur, les

principes et le mécanisme de la photocatalyse hétérogène, ainsi que les applications actuellement développées avec le TiO_2 .

II.4 Le photocatalyseur TiO_2

TiO_2 est important dans une large gamme d'applications commerciales, en tant que pigment dans certains produits tels que les peintures, les dentifrices et les crèmes solaires en raison de sa forte couleur blanche et aussi de diverses applications telles que la partition de l'eau, l'autonettoyage, la stérilisation, l'antibuée, la lithographie, la dégradation des composés organiques et la prévention de la corrosion des métaux [26].

L'un des matériaux les plus utilisés avec une activité photocatalytique élevée est le dioxyde de titane (TiO_2) [27]. Des applications plus récentes du TiO_2 comme matériau photocatalyseur et photoactif ont impliqué divers domaines. De nombreux travaux ont été réalisés sur la décomposition photocatalytique de composés organiques relativement petits, soit en phase gazeuse, soit en phase liquide [28]. En effet, parmi les photocatalyseurs étudiés, le TiO_2 a été le plus influent, il est utilisé dans de nombreuses applications en raison de plusieurs avantages [27,29-31]: ses fortes capacités d'oxydation pour la décomposition des polluants organiques, absorption du rayonnement UV et solaire, transparence à la lumière visible, photostabilité, activité photocatalytique élevée, excellente stabilité chimique, thermique et mécanique, la superhydrophilicité, longue durabilité, facilité d'utilisation, faible température d'utilisation, faible consommation d'énergie, insolubilité dans l'eau dans la plupart des conditions environnementales et empêchement de la formation de sous-produits indésirables, nature biologique inoffensif, non toxicité, biologiquement et chimiquement inerte, et la résistance à la corrosion et aux différentes conditions expérimentales.

TiO_2 appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20^e siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb, très toxiques. La production actuelle du TiO_2 dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où il joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules) [32].

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques cristallines [31]. Parmi ces formes cristallines, quatre polymorphes sont trouvés dans la nature : anatase (structure tétragonale), brookite (structure orthorhombique), rutile (structure tétragonale) et TiO_2 (B) (structure monoclinique). Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile : TiO_2 (II) (structure similaire au PbO_2) et TiO_2 (H) (structure hollandite) [29,32].

Les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes sont représentées par la figure II.3. Les structures du rutile, de l'anatase et de la brookite peuvent être discutées en termes de (TiO_2^{6-}) octaèdres [29]. Chaque octaèdre est une structure TiO_2^{6-} centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane [32]. Les trois structures cristallines diffèrent par la distorsion de chaque octaèdre et par les motifs d'assemblage des chaînes octaédriques. La structure anatase peut être considérée comme étant construite à

partir d'octaèdres reliés par leurs sommets, en rutile, les bords sont reliés, et en brookite, les deux sommets et les bords sont connectés (**Figure II.3**) [29].

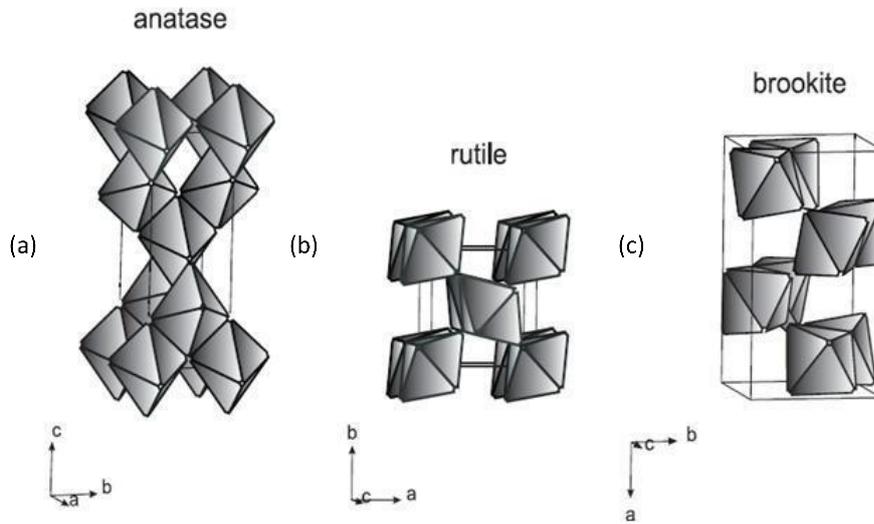


Figure. II.3. Structures cristallines des trois formes allotropiques les plus courantes du TiO₂ : anatase (a), rutile (b), et brookite (c) [29].

Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti⁴⁺, tétravalents, et les anions O²⁻, bivalents [33]. Le rutile est la phase la plus stable à toutes les températures et pressions jusqu'à 60 kbars. Cinétiquement, l'anatase est stable, c'est-à-dire sa transformation en rutile à température ambiante est très lente et que la transformation ne se produit pratiquement pas. À l'échelle macroscopique, la transformation atteint une vitesse mesurable pour TiO₂ en masse à T > 600 °C [29].

La brookite n'est pas utilisée en photocatalyse car elle est peu stable. Par contre, l'anatase et le rutile sont utilisés dans cette technologie, malgré que la phase rutile est plus stable, l'anatase restant la forme la plus active pour cette application. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée au niveau du fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile [29,32]. De plus, il existe également des études qui affirment qu'un mélange d'anatase (70-80%) et de rutile (30-20%) est plus actif que l'anatase pur. Le comportement du photocatalyseur commercial TiO₂ Degussa P25, constitué d'un état amorphe avec un mélange d'anatase et de rutile dans une proportion approximative de 80/20, est pour beaucoup de réactions plus actives que les deux phases cristallines pures [29]. L'activité augmentée résulte de l'efficacité accrue de la séparation électron-trou due à la nature multiphase des particules. Un autre photocatalyseur TiO₂ commercial, Sachtelbem Hombikat UV 100, d'anatase pur, présente une photoréactivité élevée due à une vitesse rapide de transfert interfacial d'électrons [29].

II.5 Principes de base de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la

photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électrons/trous et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédés de catalyse hétérogène [34] :

1. Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur,
2. Adsorption d'au moins d'un réactif,
3. Réactions en phase adsorbée,
4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finals,
5. Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel les réactifs sont adsorbés [32].

La seule différence avec la catalyse conventionnelle est le mode d'activation du catalyseur dans lequel l'activation thermique est remplacée par une activation photonique [32,34]. La réaction photocatalytique se produit dans la phase adsorbée (étape n° 3). Le mode d'activation ne concerne pas les étapes 1, 2, 4 et 5, bien que la photoadsorption et la photodésorption des réactifs, principalement l'oxygène, existent [34].

La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur. L'absorption d'un photon d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (typiquement $\lambda < 387$ nm, pour la phase anatase par exemple) [21], séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit le transfert d'un électron de la bande de valence à celle de conduction (Figure. II.4 et Eq. II.1). Il y a alors formation d'un trou positif (lacune électronique) (h^+) sur la bande de valence (Eq. II.1) [17]. La formation de paires électron/trou (e^-/h^+) à la surface du semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique [32].

Photoexcitation [10,31] :



Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction du métal, peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'un ion superoxyde radicalaire $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Eq. II.2) [21].

Ionosorption de l'oxygène [10,31]:



L'ion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ peut réagir avec H_2O pour donner OH^\bullet , OH^- et O_2 , comme il est montré sur les réactions suivantes (Eq. II.3 et 4 [21,31]) :



Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capables d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé, en radical OH^\bullet selon les réactions suivantes [21] (Eq. II.5 et 6 [31]) :



D'autres réactions ont été largement postulées :

Ionisation de l'eau (Eq. II.7) et Protonation des superoxydes (Eq. II.8) [10,31] ;



Union de deux radicaux hydroperoxydes pour former l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène (Eq. II.9) et la réaction entre ce dernier avec le superoxyde pour former le radical hydroxyle, l'ion OH^- et l'oxygène (Eq. II.10) [31].



Le radical hydroperoxyde formé en (8) a également une propriété de balayage comme O_2 ainsi le doublement du prolongement de la durée de vie du photo-trou (Eq. II.11 et 12) [10] :



L'oxydation et la réduction peuvent avoir lieu à la surface du photocatalyseur semi-conducteur photoexcité (Figures II.3 et II.4). La recombinaison entre l'électron et le trou se produit sauf si l'oxygène est disponible pour balayer les électrons pour former des superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$), sa protonation forme le radical hydroperoxyde (HO_2^\bullet) et subséquemment H_2O_2 [10].

Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) (Figures II.3 et II.4) selon les réactions suivantes (Eq. II.13 et 14 [32]) :



Les molécules qui s'adsorbent à la surface du TiO_2 peuvent être des polluants organiques ou minéraux, mais aussi des molécules d'eau, des ions hydroxydes, 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 OH^\bullet entre autres capables d'oxyder les polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité, voire en solution. Cependant, la faible durée de vie des OH^\bullet due à leur très forte réactivité incite la majorité des auteurs à penser que ces oxydations par les OH^\bullet ont lieu en surface du TiO_2 [32].

Une grande partie des paires électrons-trous se recombinent et produisent ainsi de la chaleur (Eq. II.15) [17,21], ce qui diminue le rendement quantique [21]. Cependant, beaucoup de travaux sont consacrés à l'obtention d'un TiO_2 dopé caractérisé par un large

spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse avec TiO_2 peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie [21].



II.6 Dégradation photocatalytique des polluants

Les supports de charges, h_{BV^+} et e_{BC^-} , peuvent se recombiner, ou h_{BV^+} peut être éliminé par des espèces oxydantes (par exemple, H_2O , OH^- , composés organiques), et e_{BC^-} , par la réduction des espèces (par exemple O_2) dans la solution. Ces combinaisons conduisent principalement à la formation des radicaux hydroxyles (OH^*) ainsi que des anions de radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$) et les radicaux hydroperoxydes (HOO^*) sur la surface du TiO_2 , qui sont capables de détruire une large variété de composés organiques (toxiques et non toxiques) et agents biologiques selon les réactions (II.16, 17 et 18) [31]. Le radical hydroxyle (OH^*) est un agent oxydant très fort (potentiel redox standard +2,8 V) qui peut oxyder la plupart des colorants azoïques en produits minéraux [35].

Alors la dégradation photocatalytique des molécules peut se faire selon deux différents mécanismes [13,31] :

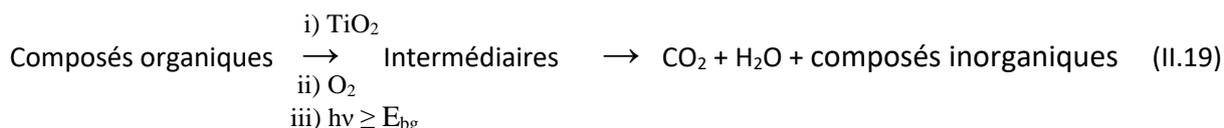
(i) Réaction directe de la molécule adsorbée avec la paire ($e_{\text{CB}^-}/h_{\text{VB}^+}$) par une réaction d'oxydoréduction (ex. photosensibilisation) selon les réactions II.16 et 17.



(ii) Réaction de la molécule avec en général un radical hydroxyle (Eq. II.18) ou une espèce oxygénée formée lors de la réaction de l'eau et de l'oxygène adsorbées avec la paire ($e_{\text{CB}^-}/h_{\text{VB}^+}$).



TiO_2 a été largement utilisé comme photocatalyseur pour des porteurs de charges induisant ainsi des processus réducteurs et oxydants, respectivement. Généralement, la réaction photocatalytique aérobie assistée par le dioxyde de titane (ΔG négative) est l'inverse d'une réaction de photosynthèse [10]. Les composés inorganiques sous forme de sels inorganiques [36] ou d'acides minéraux correspondants des substituants non métalliques sont formés comme sous-produits [10]. La voie principale de photominéralisation (c'est-à-dire la décomposition des composés organiques) réalisée en solution aérée peut être facilement résumée par la réaction suivante [29] :



Le mécanisme de la dégradation photocatalytique sous UV des composés organiques en présence du TiO_2 est illustré dans la **figure II.4**.

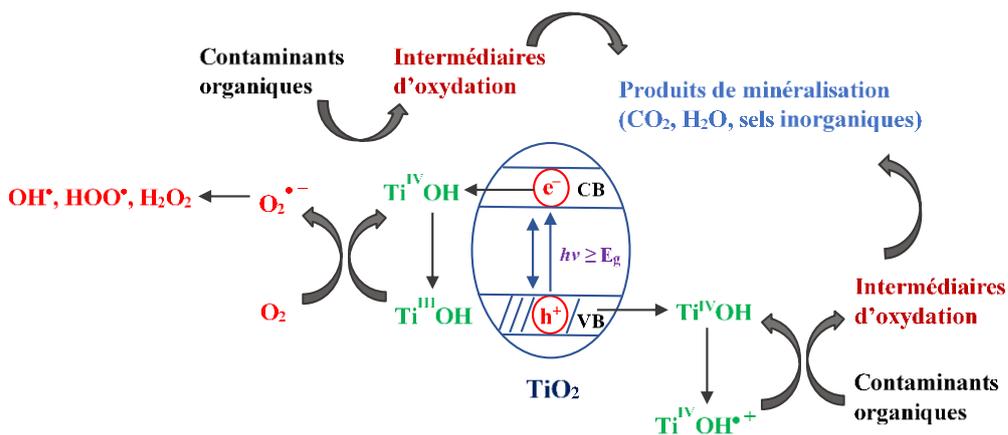


Figure. II.4. Diagramme de la photominéralisation sous UV des composés organiques en présence du TiO_2 [10,29,31,36].

II.7 Paramètres opératoires influençant l'efficacité de la photocatalyse

Comme tous les autres procédés, la photocatalyse hétérogène est influencée par un grand nombre de facteurs (pH, concentration en catalyseur, concentration initiale en polluant, flux lumineux, ions en solution, cristallinité du catalyseur ...). Cependant, l'interaction de ces facteurs n'est pas toujours facile à prendre en compte. La recherche des conditions optimales d'élimination des polluants est ainsi relativement complexe car dépendante des différents facteurs cités ci-dessus.

Les réactions photocatalytiques dépendent d'une multitude de variables opératoires sont la quantité du photocatalyseur, la longueur d'onde de lumière et la distribution de l'intensité lumineuse, le temps d'irradiation, la concentration en agents oxydants (comme l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène, ... etc.), la concentration initiale du réactif, la charge, le pH, le débit et la température. Les effets des principaux paramètres opératoires sur la performance du processus sont présentés dans les sections suivantes.

II.7.1 Le catalyseur

a) Caractéristiques propres à la phase du TiO_2

La vitesse de dégradation des polluants peut varier en fonction des caractéristiques du catalyseur utilisé ; ces caractéristiques de phase (dimension particulaire, taille des agrégats, phase cristalline anatase/rutile, point isoélectrique, surface spécifique, etc. ...) étant liées au mode de préparation du TiO_2 (à partir de TiCl_3 ou TiCl_4 , température, durée du traitement...). Ceci affecte directement la capacité de formation des espèces oxydantes en surface et les interactions entre le TiO_2 et les produits organiques.

Il existe une forte différence de photoactivité entre le rutile et l'anatase en faveur de cette dernière. Pour le rutile, il a été montré que la vitesse de recombinaison électron-trou était beaucoup plus élevée, donc un effet défavorable pour la dégradation

photocatalytique des composés organiques [37]. L'efficacité supérieure de la phase anatase pourrait également être due [38] :

- À un niveau de Fermi légèrement plus élevé,
- À un degré supérieur d'hydroxylation (nombre de groupements hydroxyles à la surface du catalyseur qui favorise l'adsorption d'O₂).

Comme le catalyseur peut être utilisé sous différentes formes (poudres, grains, revêtements) en solution ou immobilisé sur des surfaces différentes selon le type de substrat : le verre, l'acier inoxydable, le tissu, etc.). Parmi les paramètres physico-chimiques importants, les petites tailles des particules du catalyseur présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse et donc favorisent les interactions photons/catalyseur/polluants. D'autre part, elles offrent des grandes surfaces spécifiques qui peuvent augmenter les interactions catalyseur/polluants. Dans ce cas, la vitesse de réaction entre les (e⁻) et les (h⁺) avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires électron/trou (e⁻/h⁺) [16]. Donc l'augmentation de la surface spécifique des particules du TiO₂ permet également d'améliorer les performances du catalyseur et d'accroître l'efficacité de la photocatalyse, d'où la nécessité du développement des nanomatériaux à base du TiO₂ pour assurer une grande photoréactivité du catalyseur [11].

Plusieurs poudres commerciales disponibles du TiO₂ ont été utilisées dans différents travaux de recherche (**Tableau II.2**) [39]. Le photocatalyseur Degussa P25 (80% d'anatase et 20% de rutile) est le plus utilisé et il présente dans la majorité des cas une capacité d'oxydation plus forte par rapport au second, Millénium PC500 (100% d'anatase). Notons que ce dernier a été mis au point pour atteindre une surface spécifique beaucoup plus importante que Degussa P25 (la surface spécifique du PC500 est six fois celle du P25 (**Tableau II.2**)) et donc favoriser le phénomène d'adsorption. Cependant, PC500 contient plus de cristallites que celle de P25 ce qui rend le transfert des électrons vers la surface moins facile que pour le P25 [40] et l'absorption de la lumière par ce dernier est mieux que par PC500 [41]. De plus, certaines particules individuelles de P25 sont un mélange de l'état amorphe avec la phase anatase ou avec la phase rutile, et que certaines particules, qui sont principalement des anatases, sont couvertes par une couche mince de rutile. L'activité photocatalytique de cette forme mixte de dioxyde de titane est rapportée comme étant supérieure aux activités de l'un ou l'autre des phases cristallines pures [42]. Dans les rares cas où PC500 se montre le plus efficace, ceci est relié à sa très grande surface spécifique qui conduit à une capacité d'adsorption plus forte [43]. Sampaio et Coll. [44], ont indiqué que le catalyseur TiO₂ d'anatase pur est plus actif que le catalyseur TiO₂ Aeroxide P25 dans la photodégradation du phénol lorsque ces photocatalyseurs sont immobilisés sur des anneaux et utilisés en premier cycle. Mais l'activité du TiO₂ de la phase anatase diminuait avec le nombre de cycles d'utilisation. Un autre photocatalyseur puissant, comme nous l'avons discuté au paragraphe II.4, le Hombikat UV 100 (100 % anatase) à une grande photoactivité due à sa grande surface spécifique (plus de 250 m² g⁻¹) qui a un effet intensif sur leur activité photocatalytique. Malgré cette surface spécifique importante, ce dernier photocatalyseur a montré une photoactivité inférieure à celle de la forme mixte du TiO₂, pour dégrader en mode suspension le 4-Nitrophenol [45].

Tableau II.2: Caractéristiques de quelques types de TiO₂ [39].

Type de TiO ₂	Phase cristalline	BET (m ² /g)	Taille des particules (nm)	pH _{pcn}
Degussa P25	Anatase-Rutile (80-20)	56	25-35	7.0
Degussa P25 TN90	Anatase-Rutile (80-20)	90	<100	7.0
Millénium. PC10	Anatase 100 %	10	70	5.7
Millénium. PC50	Anatase 100 %	50	20-30	6.8
Millénium. PC500	Anatase 100 %	335	5-10	6.2
Millénium. S5-300A	Anatase 100 %	280	30-60	7.0

La majorité des études publiées sur la comparaison de la phase TiO₂, montre que la poudre commerciale TiO₂ Degussa P25 (80% anatase et 20% rutile) est la plus efficace en matière de la dégradation des polluants organiques [42,46].

b) Masse du catalyseur

Le taux de réaction photocatalytique est fortement influencé par la concentration du photocatalyseur. Les réactions photocatalytiques hétérogènes montrent une augmentation proportionnelle de la photodégradation avec la quantité du catalyseur [10]. L'augmentation de cette quantité est synonyme de l'augmentation de la surface à illuminer, conduisant à un plus grand nombre de sites actifs (électron-trou), donc une plus grande quantité de OH^{*} et donc une meilleure efficacité attendue [38]. Soit dans les photoréacteurs statiques ou en suspensions, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du catalyseur dans le système en raison d'une plus grande surface irradiée disponible pour l'adsorption et la dégradation [47]. Cependant, au-delà d'une certaine masse (correspond à l'absorption complète des photons provenant de la source lumineuse par le TiO₂), la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du photocatalyseur, ce qui entraîne l'existence d'une masse optimale [13,38]. Pour des masses de catalyseurs plus élevées, une possible agglomération des particules apparaît et la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au cœur du réacteur ce qui affecte le rendement photocatalytique de la réaction [10,13,38]. Cette limite est fonction des propriétés du catalyseur, de l'intensité lumineuse, de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales [13,38,47]. Généralement, dans n'importe quelle application photocatalytique, la concentration optimale du photocatalyseur doit être déterminée, afin d'éviter l'excès de catalyseur et d'assurer l'absorption totale de photons efficaces [10,13,38].

II.7.2 Le polluant

a) Nature du polluant

Les molécules organiques qui peuvent adhérer efficacement à la surface du photocatalyseur seront plus susceptibles à l'oxydation directe. Ainsi, la dégradation photocatalytique des composés aromatiques dépend du groupe substituant [10]. Il est

rapporté que le nitrophénol est un adsorbant très fort et se dégrade plus rapidement que le phénol. Dans la dégradation des chloroaromatiques, le phénol monochloré se dégrade plus rapidement que les éléments di- ou tri-chloré. En général, les molécules avec un groupe accepteur d'électrons tels que le nitrobenzène et l'acide benzoïque s'adsorbent significativement dans le noir par rapport à ceux avec des groupes donneurs d'électron [10]. À faible concentration en polluant organique, l'oxydation photocatalytique dépend de l'efficacité photonique. Toutefois, à des concentrations élevées de substrat, l'efficacité photonique diminue et la surface du dioxyde de titane devient saturée conduisant à la désactivation du catalyseur [10].

Pour les colorants, les rendements de la photodécomposition dépendent étroitement des structures moléculaires et des groupes fonctionnels de ces polluants [11]. Il a été revu que le degré d'ionisation en solution aqueuse a une grande influence sur le rendement de photodégradation des colorants, le colorant cationique à caractère basique se dégrade plus que le colorant anionique à caractère acide [11].

Deux autres paramètres sont pris en compte [11] :

- (i) La réactivité chimique des groupements fonctionnels des molécules cibles avec les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), il est supposé que le paramètre principal soit la différence de potentiel redox entre le groupement fonctionnel du colorant et celui de l'oxydant OH^\bullet (2.8 eV/ENH).
- (ii) L'adsorption ou non du colorant à la surface du photocatalyseur, la constante d'adsorption est favorisée par la fonction carboxylique substituée sur les noyaux benzéniques.

b) Concentration du polluant

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations [13]. Dans un domaine restreint de concentration de polluant, la vitesse de réaction est généralement proportionnelle à la concentration initiale des polluants organiques, ce qui correspond à une cinétique d'ordre 1. Ceci est en accord avec le modèle simple de Langmuir-Hinshelwood si les solutions sont suffisamment diluées et/ou l'adsorption du composé organique est très faible, dans ce modèle, l'étape déterminante correspond à la réaction d'une molécule adsorbée avec une espèce réactive tel qu'un radical OH^\bullet ou le trou (h^+) [13].

II.7.3 Le pH de la solution

Le pH de la solution est un des facteurs les plus importants en photocatalyse [38]. Ce paramètre est important dans les réactions photocatalytiques qui se déroulent sur les surfaces particulières, puisqu'il détermine les propriétés de charge de la surface du photocatalyseur et la taille des agrégats qu'il forme [10]. Alors, le pH du milieu présente une influence profonde sur la charge de surface du TiO_2 et leur capacité d'adsorption [48].

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de photodégradation des colorants est une tâche très difficile en raison de ses multiples rôles [35].

Premièrement, il est lié à l'état d'ionisation de la surface selon les réactions suivantes [10,13, 48] :



où TiOH est le groupe 'titanol' de la surface.

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle point de charge nulle (pH_{pcn}) ou point isoélectrique (PIE) [13]. Le pH_{pcn} du TiO_2 est en fonction de leur nature, il est compris approximativement entre 6 et 7 (Tableau II.2).

En milieu aqueux et à pH acide ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcn}}$), la surface du TiO_2 est protonée : chargée positivement (TiOH_2^+) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcn}}$), la surface est déprotonée : chargée négativement (TiO^-) et attire les cations [10,13]. Lorsque le pH est proche du pH_{pcn} , TiO_2 possède une charge presque nulle et les phénomènes de répulsion électrostatique entre les particules sont plus faibles, ce qui favorise le phénomène d'agrégation qui peut limiter la transmission et l'absorption de la lumière [13,38]. La surface spécifique de TiO_2 est diminuée et l'efficacité de dégradation du polluant peut être abaissée [38].

Le changement du pH peut ainsi influencer l'adsorption des molécules du polluant sur la surface de TiO_2 , une étape importante pour l'oxydation photocatalytique [35].

Deuxièmement, les radicaux hydroxyle peuvent être formés par la réaction entre les ions hydroxydes (OH^-) et les trous positifs (h^+). Les trous positifs sont majoritaires et considérés comme des espèces principales d'oxydation à faible pH, alors que les radicaux hydroxydes sont considérés comme des espèces prédominantes à pH neutre ou supérieur au pH_{pcn} [35]. Il a été statué que dans une solution alcaline, OH^\bullet est plus facile à générer par oxydation lorsque les ions hydroxydes sont plus disponibles à la surface du TiO_2 , donc l'efficacité du processus est logiquement améliorée [35]. Il est à noter que, dans une solution alcaline, il existe une répulsion coulombienne entre la surface chargée négativement du photocatalyseur et les anions hydroxydes. Ce fait pourrait empêcher la formation de OH^\bullet et diminuer ainsi la photo-oxydation des polluants [35].

Troisièmement, il faut noter également que les particules du TiO_2 ont tendance à s'agglomérer sous un état acide et que la surface disponible pour l'adsorption du colorant et l'absorption du photon serait réduite [35].

Le mécanisme de la réaction photocatalytique en présence du TiO_2 consiste en une réaction radicalaire initiée par la lumière UV [35]. Le mécanisme peut dépendre de la capacité du composé organique d'être adsorbé à la surface du catalyseur. L'étendue de cette adsorption dépend de nombreux facteurs, et l'un d'entre eux est la charge de ce composé organique. Il est trouvé que dans la dégradation photocatalytique, Le taux d'adsorption sur TiO_2 non modifié est plus élevé pour les polluants avec une charge positive (cationique) que

pour ceux ayant une charge négative (anionique). Comme la charge dépend du pH d'une solution donnée, il est clair que les deux facteurs, le pH et la nature du polluant en particulier, influencent l'activité photocatalytique [35].

Globalement, l'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portées par TiO_2 , l'état ionique des molécules de polluant, l'adsorption du polluant et la concentration en radicaux hydroxyles produit. L'ensemble de ses propriétés dépendent de pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur [11].

II.7.4 L'intensité lumineuse

La vitesse de réaction photocatalytique dépend largement de l'absorption des irradiations par le photocatalyseur. Plusieurs études ont révélé une augmentation du taux de dégradation avec l'augmentation de l'intensité lumineuse pendant la dégradation photocatalytique. La nature ou la forme de la lumière n'affecte pas le chemin de la réaction photocatalytique [10].

Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activité photocatalytique et influent donc directement sur la vitesse de réaction. À faible irradiation, les paires (e^-/h^+) sont consommées plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison d'où une relation linéaire (le trou est l'espèce limitante dans le cas du TiO_2). À irradiation plus forte, les phénomènes de recombinaison consomment plus rapidement les charges que les réactions en surface, car la vitesse de formation des paires (e^-/h^+) devient trop importante. À très forte irradiation, la vitesse est alors indépendante de l'irradiation et on atteint un plateau [17].

Il a été établi qu'en photocatalyse, la vitesse de réaction est proportionnelle à l'intensité du rayonnement (I_0) [13,47,49]. La relation entre l'intensité lumineuse et la constante cinétique de dégradation k , s'exprime selon l'équation suivante :

$$K = k' I_0^\alpha \quad (\text{II.22})$$

où k' est une constante de proportionnalité.

Il est souvent rapporté dans la littérature que la valeur de l'exposant α varie en fonction de la puissance lumineuse reçue par le catalyseur [13,16,47,49] :

- Pour des intensités inférieures à 200 W/m^2 , l'équation (II.22) tends à être du premier ordre ;
- Pour des intensités supérieures, α tend vers 0.5 ;
- Pour des intensités très supérieures, α tend vers 0.

II.7.5 La température

Des études expérimentales sur la dépendance de la vitesse de réaction de la dégradation des composés organiques avec la température ont été réalisées depuis les années 1970 [10]. Autre que l'activation photonique du photocatalyseur, le système photocatalytique ne nécessite pas d'apport énergétique sous forme de chaleur [16,17,47], car sa contribution à

l'excitation électronique du TiO₂ est inutile. Cependant, la température agit sur les propriétés d'adsorption et de désorption des composés à la surface du catalyseur et sur la mobilité des porteurs de charges [17]. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre 15 °C et 80 °C [17,47] : à basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitante, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorable à haute température [17]. D'une manière générale, le système photocatalytique fonctionne à température ambiante et le refroidissement est nécessaire seulement lorsque des lampes de hautes intensités sont utilisées [47]. En effet, l'augmentation de température améliore la recombinaison des charges et le processus de désorption des réactifs adsorbés, ce qui entraîne une diminution de l'activité photocatalytique. Ceci est conforme à l'équation d'Arrhenius, pour laquelle la constante apparente de vitesse (K_{app}) devrait augmenter linéairement avec $\exp(-1/T)$ [10].

II.7.6 Les agents oxydants

Des études ont montré que les agents oxydants ont une grande influence sur la dégradation photocatalytique des colorants [34,50-55]. Il a été souligné que le principal problème pratique dans le processus photocatalytique qui utilise le TiO₂ comme photocatalyseur est la recombinaison indésirable des électrons-trous, qui, en l'absence d'accepteur ou de donneur d'électrons, est extrêmement efficace et représente donc la principale étape de gaspillage d'énergie, limitant ainsi le rendement quantique réalisable. Il a été montré que l'ajout des accepteurs d'électrons irréversibles au système de réaction inhibe la recombinaison électron-trou [11,35].

Parmi les accepteurs d'électrons qui peuvent également réduire cette recombinaison, le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), le persulfate d'ammonium S₂O₈(NH₄)₂, et le bromate de potassium (KBrO₃) [11,35]. L'ajout de ces accepteurs d'électrons améliorerait le taux de dégradation des polluants organiques de plusieurs façons [11] :

- (i) Par transfert d'électrons de la bande de conduction vers H₂O₂, S₂O₈(NH₄)₂, et KBrO₃,
- (ii) En induisant une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles en solution,
- (iii) En générant d'autres espèces oxydantes afin d'accélérer l'oxydation des composés intermédiaires.

Plusieurs auteurs ont affirmé que H₂O₂ et S₂O₈²⁻ ont été bénéfiques pour la photooxydation des colorants de différents groupes chimiques, y compris les colorants azoïques [35]. Les radicaux intermédiaires (SO₄^{•-} et OH[•]) formés à partir de ces oxydants par des réactions avec les électrons photogénérés peuvent exercer une double fonction : comme oxydants forts eux-mêmes et comme collecteurs d'électrons, inhibant ainsi la recombinaison électron-trou à la surface du semi-conducteur selon les équations suivantes [35] :





Les expériences de la photocatalyse ont montré que la décoloration et la dégradation des colorants sur le photocatalyseur TiO₂ ont atteint le maximum à une dose optimale d'H₂O₂. Cependant, à un dosage plus élevé du H₂O₂ au-delà de l'optimum, la décoloration et la dégradation des colorants ont diminué. Ceci s'explique par le fait que les radicaux très réactifs (OH[•]) et les trous de la bande de valence pourraient être consommés par le H₂O₂ lui-même comme indiqué dans les réactions (II.28-30) [35,52,56]. Sans oublier, en même temps, le fait de la recombinaison radicalaire comme réaction compétitive, comme décrit dans la réaction (II.31) [8,35].



Comme OH[•] et h_{BV}⁺ sont des oxydants forts pour les polluants organiques, la décoloration et la dégradation photocatalytiques des colorants seront inhibées lorsque H₂O₂ est en excès. En outre, H₂O₂ peut être adsorbé sur des particules du TiO₂ pour modifier leurs surfaces et ensuite diminuer son activité photocatalytique [35,57].

II.8 État de l'art de la photocatalyse par TiO₂

II.8.1 Historique et domaines d'application de la photocatalyse

La photoactivité du dioxyde de titane a été décrite pour la première fois en 1921 par Carl Renz [58] où il a évoqué le changement de couleur de composés organiques en présence du TiO₂ irradié par de la lumière naturelle. Quelques années plus tard, en 1929, Keidel [59] a observé la décomposition de certains additifs dans les peintures en présence du TiO₂ illuminé. L'oxydation du CO sur ZnO irradié a été étudiée pour la première fois par Doerffler et Hauffe en 1964 [60].

En 1970, La photocatalyse hétérogène a été étudiée à Lyon par Formenti et Teichner [61] où ils ont montré l'efficacité de ce procédé pour l'oxydation partielle des alcanes et des hydrocarbures oléfiniques. En 1972, ces auteurs ont publié leurs travaux concernant la dégradation photocatalytique partielle de paraffines, de cétones et d'aldéhydes en présence du TiO₂ [62].

En 1972, Fujishima et Honda [24] ont démontré le fractionnement de l'eau par photocatalyse à la surface d'électrode du TiO₂. En 1983, Fox et Chen [63] ont étudié l'oxydation photocatalytique des amines aliphatiques en utilisant le TiO₂ en suspension. Par la suite, la photocatalyse par TiO₂ a été appliquée pour la dégradation de divers polluants organiques [10,11,14,28,31,34,39,40,44-46], les composés organiques les plus traités sont les pesticides [64-67], les insecticides [68], les acides carboxyliques et polycarboxyliques [69-73], les phénols et ses dérivés aromatiques [74-82], les composés azotés [83,84], les composés chlorés [85-87], les composés soufrés [88-90] et les colorants qui sont la classe ciblée comme modèle des polluants organiques. Cette classe serait explicitée dans le paragraphe suivant.

La photocatalyse est également utilisée dans la désinfection des eaux pour l'élimination des bactéries, des virus et des champignons [91-100]. Ainsi, elle peut être utilisée pour l'élimination des surfactants [101-105] et des métaux lourds [106-110].

Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement : la purification de l'air intérieur et extérieur par l'élimination de plusieurs composés organiques volatils (COVs) ou gazeux inorganique (NO_x, SO_x, CO, H₂S) [111], les plus traités sont les oxydes d'azote atmosphériques (NO_x) qui provoquent des pluies acides [112-114], l'élimination des odeurs [115-121], l'application dans les revêtements auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.) [122-125]. La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer [126-129], la production d'hydrogène [24,130,131], la réduction du CO₂ [132] et la synthèse de composés organiques [133,134]. La photocatalyse hétérogène est actuellement utilisée pour l'élimination des contaminants émergents comme les polluants pharmaceutiques [135-138]. Les principales applications de la photocatalyse par TiO₂ sont illustrées sur la **figure II.5**.

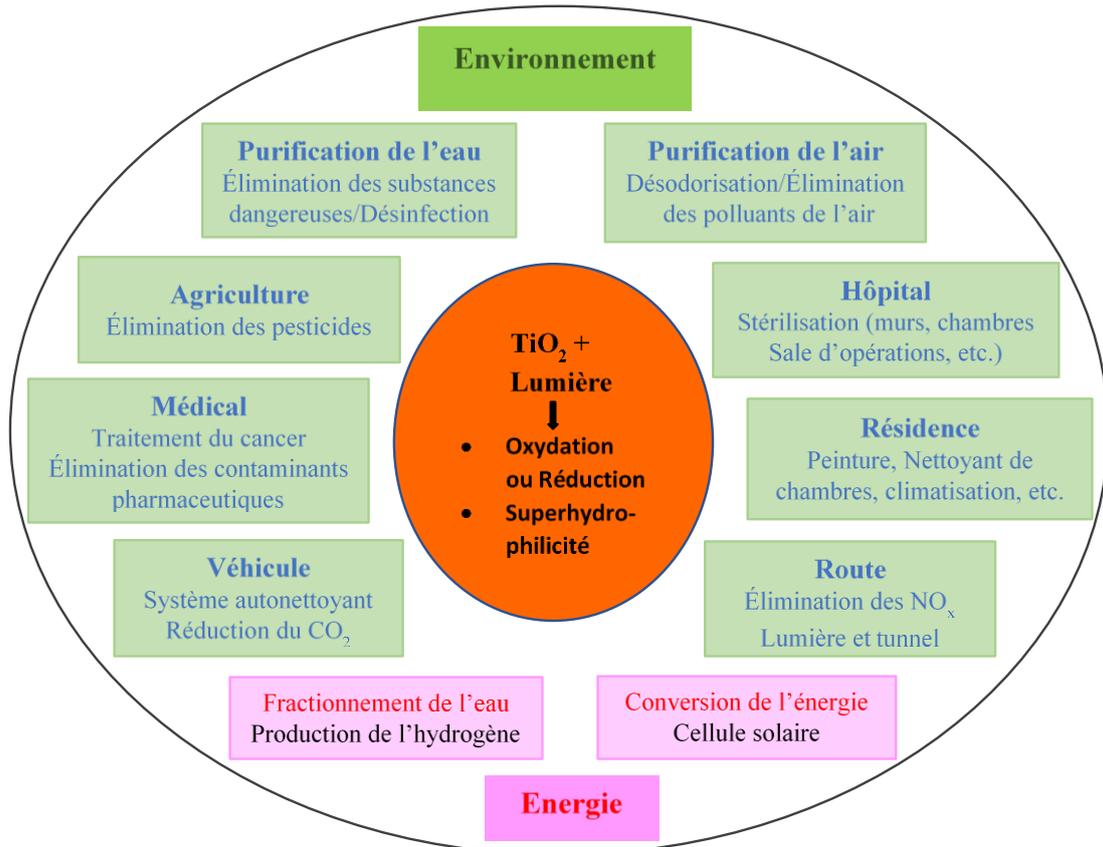


Figure. II.5. Principales applications de la photocatalyse par TiO_2 [30,139-141].

II.8.2 Application de la photocatalyse pour la dégradation des colorants

La dégradation photocatalytique des polluants organiques y compris la photodégradation et/ou la photodécoloration des effluents colorés est très connue dans la littérature. Il y a des dizaines de travaux de recherche pour ce domaine d'application [6-9,19,35,38,47,48,50-56,142-160]. Par l'application de la photocatalyse hétérogène à base de TiO_2 , les colorants sont susceptibles d'être complètement oxydés en CO_2 , H_2O et composés inorganiques (sels inorganiques ou acides minéraux).

II.8.3 Les réacteurs photocatalytiques

Depuis l'avènement de la photocatalyse, les chercheurs ont mis en évidence la possibilité de dégrader jusqu'à minéralisation complète de nombreux polluants. Il a aussi été prouvé que, certains effluents industriels, colorants, lixiviats ou effluents agricoles, pouvaient être traités dans une certaine mesure (réduction du carbone organique total [161], réduction de la toxicité [162], augmentation de la biodégradabilité [163]), en laboratoire dans le but d'une minéralisation complète des polluants réfractaires en CO_2 , acides inorganiques et eau [164]. Cependant, malgré l'efficacité reconnue de cette technique, il n'existe à ce jour que peu de réacteurs pilotes capables de traiter des débits d'effluents importants [165]. Donc, il est

nécessaire de développer de nouveaux réacteurs photocatalytiques efficaces qui respectent trois conditions majeures [32,49] :

- Une bonne irradiation du catalyseur pour assurer une génération optimale d'espèces radicalaires très réactives ;
- Une surface de catalyseur accessible à l'effluent pollué la plus importante possible par unité de volume du réacteur ;
- L'emploi d'un catalyseur supporté supprimant l'étape de séparation finale, coûteuse en temps et en énergie.

La mise au point d'un catalyseur pour une utilisation industrielle est un problème plus complexe. En effet, la nature hétérogène du phénomène, et la nécessité d'éclairer le catalyseur ajoutent des contraintes supplémentaires aux problématiques habituelles du génie chimique : diffusion de la lumière, transfert de matière et turbulence, vitesse de réaction, homogénéité de l'effluent à traiter, minimisation des volumes morts, etc. Un réacteur efficace devra être capable de fournir, en plus de tous les requis d'un réacteur chimique classique, une quantité suffisante de catalyseur activé, c'est-à-dire irradié par la lumière [166].

II.8.4 Systèmes d'irradiation du catalyseur

Différents types de réacteurs photocatalytiques ont été développés dans divers laboratoires. Nous allons tenter de récapituler les principales géométries connues à ce jour dans ce domaine. Les principaux réacteurs qui ont été traités sont les réacteurs éclairés artificiellement et les réacteurs solaires, encore plus prometteurs en matière de consommation d'énergie.

II.8.4.1 Réacteurs photocatalytiques irradiés artificiellement

De nombreuses équipes travaillent en laboratoire avec des réacteurs photocatalytiques utilisant des photons UV provenant de lampes. Si les réacteurs diffèrent par des détails de construction (taille, fonctionnement batch ou recirculation, matériaux, etc.), ils sont toutefois généralement conçus selon deux géométries distinctes.

- Les réacteurs à irradiation radiale (lampe plongeante centrale) comme les réacteurs, dits annulaires, qui possèdent une ou des lampes plongeantes à l'intérieur du réacteur. La solution irradiée circule autour de la source lumineuse. Les parois du réacteur sont généralement réfléchissantes ou recouvertes d'un matériau photocatalytique ;
- Les réacteurs à irradiation externe, Ils utilisent des sources lumineuses situées à l'extérieur du fluide à traiter, autour du corps du réacteur. Les parois doivent alors être le plus transparent possible à la lumière et ne pas absorber le rayonnement à la longueur d'onde émise par les lampes ;
- Autres systèmes modifiés et développés, citons par exemple le réacteur photocatalytique fontaine de Puma et al. [167], où la solution à traiter est mélangée au catalyseur TiO_2 en poudre, dispersée en une lame d'eau très fine et éclairée par des lampes situées au-dessus de la fontaine. Citons aussi le réacteur à disque

tournant développé par Dionysiou et al. [168], qui permet la formation d'une couche mince de fluide à la surface d'un disque rotatif éclairé et enduit du TiO_2 .

II.8.4.2 Réacteurs photocatalytiques solaires

La génération artificielle de photons UV pour la dégradation de polluants aqueux est l'élément le plus coûteux en énergie lors du fonctionnement d'unités de traitement photocatalytique et rend ce type de traitement coûteux par rapport à d'autres techniques d'oxydation [31]. C'est pourquoi le soleil peut être utilisé comme source gratuite d'énergie lumineuse [169,170]. Différents modèles de réacteurs solaires ont été développés depuis une vingtaine d'années. On peut les regrouper dans quatre catégories.

- Photoréacteur avec concentrateur en auge parabolique ou Parabolic Trough Reactor (PTR), les rayons solaires sont collectés et concentrés de 30 à 50 fois par un miroir parabolique, puis dirigés vers un tube en verre où circule l'effluent en écoulement de type piston. La solution à traiter est irradiée par ce flux lumineux concentré. C'est avec des réacteurs de ce type, qu'ont été installées les premières unités, grandeur nature, de traitement photocatalytique solaire à Almeria (Espagne) et à Albuquerque (USA) [165].
- Photoréacteur à lit fixe et à flux ruisselant ou Thin Film Fixed Bed Reactor (TFFBR), C'est l'un des premiers réacteurs non concentrateurs à avoir été développé. Il peut donc utiliser les photons UV provenant de la lumière directe ou diffuse. Le TFFBR est constitué d'une plaque inclinée plane ou en escalier à la surface de laquelle ruisselle une mince lame d'eau à traiter. Le catalyseur est supporté sur la plaque et éclairé par le rayonnement solaire [32].
- Photoréacteur à collecteur de composé parabolique ou Compound Parabolic Collector Reactor (CPC Reactor), le photoréacteur à collecteurs paraboliques (CPCR), est un bon compromis entre le collecteur non-concentrateur et le concentrateur à auge parabolique. Le collecteur d'un CPCR consiste en deux miroirs semi-circulaires mis côte à côte, prolongés sur leur bord externe par une extension parabolique dont la ligne focale se situe à la connexion des deux demi-cercles, là où se trouve le tube de verre où a lieu la réaction photocatalytique [49].

Dans les photocatalyseurs solaires, lorsque l'écoulement du fluide s'effectue en régime turbulent, l'avantage est d'assurer un transfert de masse efficace et le maintien en suspension du catalyseur dans le cas de l'utilisation du TiO_2 en poudre. Mais quel que soit le régime du fluide, lorsque les irradiations des réacteurs solaires arrivants perpendiculairement à la surface réfléchissante peuvent être utilisées, il nécessite un système de suivi de la position du soleil qui présente ainsi un investissement important, de plus, sa maintenance génère un coût supplémentaire [49].

II.8.5 Les modes d'utilisation du catalyseur

Comme nous l'avons déjà souligné, le catalyseur le plus employé est le dioxyde de titane TiO_2 . Il peut être utilisé soit sous forme de poudre et mis en suspension directement dans l'effluent à traiter, soit sous forme de films immobilisés sur un support.

II.8.5.1 Photocatalyseur en suspension

Pratiquement et en règle générale, les catalyseurs en suspension sont plus efficaces en raison de la grande surface du catalyseur et de la limitation de transfert de masse meilleure par rapport au système immobilisé. Alors, la surface de contact du catalyseur en suspension avec l'effluent à traiter est supérieure à celle du catalyseur supporté, ce qui favorise le transfert de matière de la solution vers le catalyseur [171-174]. Cependant, plusieurs problèmes sont rencontrés lors de l'application de ce mode [31,155,171-181].

- La faible efficacité d'utilisation de la lumière du photocatalyseur suspendu. Ceci est attribué à la forte atténuation de l'intensité des rayons lumineux. Il a été rapporté que moins de 1% de la lumière UV ou environ 20% de la lumière visible pénètre réellement à une profondeur de 0.5 m sous la surface de l'eau ;
- L'utilisation des suspensions nécessite une étape supplémentaire à la fois longue et coûteuse en énergie pour la séparation et le recyclage du catalyseur difficile à mettre en œuvre (particules très fines),
- Le post-traitement entraîne également une perte de catalyseur ;
- La faible capacité d'adsorption et le volume de la solution irradiée est limité par l'effet d'écran dû à la fois aux molécules dissoutes et aux grains du TiO₂ en suspension ;
- La formation d'agrégats rapide dans les suspensions en particulier à hautes concentrations, ce qui provoque une limitation du transfert de masse et d'énergie ;
- La difficulté de l'application de cette méthode pour les systèmes à débit continu.

II.8.5.2 Photocatalyseur immobilisé

Afin de s'affranchir tous les problèmes rencontrés dans l'utilisation du catalyseur en suspension, des efforts continus sont développés et plusieurs travaux ont abouti à l'immobilisation du TiO₂ sur une large gamme de supports tels que les matériaux en verre (plaques, anneaux de raschig, perles, borosilicates, tiges, tubes, murs de réacteur), quartz, silice, gel de silice, acier inoxydable, céramique, alumine, argiles d'alumine, charbon actif, tissu en fibre de verre ou en fibres de silices, zéolites, matières polymères, membranes céramiques ou semi-perméables, billes, capsules imperméables, oxydes de terres rares, magnésie, pierre, cellulose, papier, etc. [182-206].

À partir de la littérature, les critères de satisfaction pour un matériau de support idéal de catalyseur sont [53,192,195,207] :

- a. Être transparent ou au moins permettre à certains rayons UV de le traverser et être chimiquement inerte ou non réactif aux molécules polluantes, à ses intermédiaires et au système aqueux environnant ;
- b. Résister à l'attaque des radicaux oxydants pendant l'irradiation de la lumière ;
- c. Assurer une forte adhérence aux particules de catalyseur c'est-à-dire favoriser des fortes liaisons physico-chimiques de surface avec les particules du TiO₂ sans réduire la réactivité du dioxyde de titane ;
- d. Offre une surface spécifique élevée et une forte affinité d'adsorption vis-à-vis des polluants (composés organiques ou inorganiques) à dégrader. Ce critère réduit ou élimine les produits intermédiaires produits lors de la dégradation photocatalytique

- tout en augmentant encore les taux de transfert de masse et les processus pour une photodégradation efficace ;
- e. Permettre à une réaction photocatalytique de procéder avec une cinétique acceptable ;
 - f. Maintenir une stabilité catalytique adéquate à long terme ;
 - g. Empêcher la lixiviation au TiO_2 pendant l'irradiation de la lumière ;
 - h. Permettre une récupération rapide et facile du photocatalyseur et sa réutilisation avec ou sans régénération ;
 - i. Être chimiquement inerte.

Il est très connu dans la littérature que le verre est couramment utilisé en photocatalyse comme substrat de revêtement en raison de son niveau élevé de transparence aux irradiation UV, d'une bonne adhérence pour supporter le TiO_2 sans réduction de leur activité photocatalytique, de la grande résistance à haute température de calcination; de sa propriété chimique inerte avec le catalyseur et les molécules de polluants, ainsi leur faible coût et la grande résistance aux environnements corrosifs [192,208-210].

L'immobilisation du TiO_2 présente les avantages suivants [181,207] :

- Efficacité d'utilisation des radiations relativement élevée par rapport au photocatalyseur TiO_2 en suspension.
- Facilité de réutilisation du catalyseur qui réduirait le coût opérationnel lorsqu'il est utilisé pour des applications pratiques à grande échelle.
- Minimisation de la perte de catalyseur.
- Disponibilité d'un temps de contact plus long du photocatalyseur avec les polluants à dégrader.
- Facilité de l'application de ce mode pour les systèmes à flux continu.

Le système immobilisé a également ses propres inconvénients, en effet les principaux problèmes que l'on rencontre lorsqu'on utilise TiO_2 supporté sont [31,181] :

- Une diminution de la surface spécifique du catalyseur, qui induit la diminution du transfert de polluant de l'effluent vers le catalyseur ;
- Besoin de diverses techniques appropriées impliquant des procédures et des équipements bien définis, contrairement à la suspension de la poudre du TiO_2 qui est disponible dans la forme « prêt à être utilisé » ;
- Des effets répulsifs de la silice supportant le TiO_2 sur certains composés ionisés ;
- Un relargage du TiO_2 dans la phase liquide ;
- Détachement des particules de catalyseur faiblement attachés au support pendant le processus de réaction et la perte partielle du rendement photocatalytique du film du TiO_2 .

Dans l'ensemble, les avantages de l'immobilisation du TiO_2 l'emportent sur les inconvénients mentionnés ci-dessus et ont donc attiré les chercheurs partout dans le monde pour se concentrer sur la conception de procédures simples mais efficaces pour déposer TiO_2 sur un substrat approprié [181]. Le développement de réacteurs photocatalytiques industriels passera par la mise au point de catalyseurs supportés plus robustes et développant ainsi une grande surface spécifique [31].

II.8.5.3 Techniques de déposition du catalyseur TiO_2

L'activité photocatalytique du TiO_2 dans les régions spectrales UV est fortement dépendante de la méthode de préparation [172,211]. Plusieurs méthodes ont été développées et utilisées pour immobiliser le dioxyde de titane sur le support approprié, ces techniques permettent d'obtenir des films de catalyseur supporté pour éventuelle application en photocatalyse, les méthodes physiques et chimiques les plus couramment utilisées comprenant : docteur lame (doctor blade [158,212,213], revêtement par pulvérisation (spray coating) et revêtement par centrifugation (spin coating) [214], dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapour deposition (CVD)) [215], dépôt de pyrolyse par pulvérisation (spray pyrolysis deposition (SPD)) [211,174], décomposition des précurseurs organiques (organic precursor decomposition) et technique de sérigraphie (screen printing techniques) [172], méthodes sol-gel (sol-gel (SG)) [209,216] et sol-gel modifiée [188], technique de trempage en solution (dip-coating technique (DCT)) [184,187,193,217], Oxydation anodique (anodic oxidation) [218], oxydation par plasma électrolytique (plasma electrolytic oxidation) [219], pulvérisation magnétron (magnetron sputtering) [220], pulvérisation cathodique (sputtering) [185], électrodéposition (electrodeposition) [221], Méthode d'autoassemblage électrostatique couche-par-couche (electrostatic layer-by-layer self-assembly method) [55], Dépôt par électrophorèse (electrophoresis deposition) [222], dépôt par ablation laser pulsée (pulsed laser deposition (PLD)) [223],

Parmi les techniques d'immobilisation disponibles, la technique de trempage en solution (dip-coating) est une procédure très simple à mettre en œuvre en raison de l'utilisation des équipements simples, elle offre de nombreux avantages par rapport à d'autres, y compris son faible coût et la haute uniformité des films produits, leur facilité où le substrat est immergé dans une solution ou suspension de catalyseur puis retiré à une vitesse bien définie sous une température contrôlée et des conditions atmosphériques, ainsi que la possibilité de faire varier les propriétés des films en changeant la composition de la solution [224]. En outre, la stœchiométrie et la haute homogénéité des films produits peuvent être contrôlées [225].

En plus d'une activité catalytique supérieure, les photocatalyseurs doivent être facilement régénérés et récupérés de manière à répondre aux exigences des applications pratiques [55]. Pour éviter l'utilisation de précurseurs coûteux du TiO_2 dans la forme de sol-gel [182]. La technique de trempage-tirage à base du TiO_2 commerciale en poudre peut être facilement utilisée comme procédure optimale, rapide et moins énergétique pour la production en série de films minces du TiO_2 avec des propriétés stables et reproductibles. Le dépôt par trempage en solution est connu par la production des films de forte adhérence et bonne activité photocatalytique due à une bonne porosité de la surface des films. Le bon choix des conditions de dépôt du film mince peut produire des films mécaniquement stables et de haute qualité.

II.8.5.4 Techniques de trempage en solution

Une des méthodes les plus simples de dépôt de particules sur un substrat reste la technique de trempage dans une suspension de nanoparticule. Elle permet, dans ce cas, un dépôt sur toutes les surfaces accessibles du substrat. Cependant les conditions de formation d'un film structuré par cette technique dite de dip-coating doivent être bien maîtrisées pour

obtenir une homogénéité du dépôt [226]. Dans ce cas, Le support est immergé dans la suspension de nanoparticules du TiO₂ puis retiré lentement, à une vitesse constante, afin de former une couche uniforme. Plusieurs trempages peuvent être envisagés pour augmenter la quantité du catalyseur à déposer sur le substrat et obtenir dans ce cas des multicouches du TiO₂. Les films de catalyseur déposés sont mécaniquement instables, ils nécessitent des calcinations d'une heure à trois heures à des températures comprises entre 450 et 500 °C pour obtenir des matériaux catalyseurs cristallins fortement adhérents au support. Cette technique est largement documentée et comme nous avons cité précédemment dans le paragraphe **II.8.5.2**, de nombreux supports ont été utilisés jusqu'à présent avec cette technique de dépôt. Parmi ces supports, le verre, qui est le plus utilisé en raison de ses propriétés favorables très attractives.

II.8.6 Systèmes d'écoulement des effluents pollués

Les réacteurs photocatalytiques utilisés dans le traitement des eaux sont généralement classés en deux catégories, En fonction de l'état déployé des photocatalyseurs : (1) des réacteurs avec des particules de photocatalyseur suspendues et (2) des réacteurs avec photocatalyseur immobilisés sur un support inerte [227]. Le premier nécessite une unité supplémentaire de séparation en aval pour la récupération de particules de photocatalyseur tandis que le dernier permet une opération continue. Alors, le système d'écoulement des effluents suit la configuration du réacteur photocatalytique. Deux modes de réacteur existent à savoir le mode batch et le mode continu. Étant donné que pour une application d'intérêt à l'échelle industrielle, les opérations en mode continu sont les plus favorables.

Les réacteurs photocatalytiques à flux continu utilisés sont le photoréacteur à lit fixe à plaque plate [228] ou tubulaire en acier inoxydable [229], photoréacteur tubulaire avec TiO₂ immobilisé sur des plaques de verre ou sur un tube en verre [230,224], réacteur photocatalytique à disque rotatif [231], photoréacteur à double coque cylindrique avec monocouche du TiO₂ immobilisé sur des perles de gel de silice [156], photoréacteur annulaire triphasé [232]. Il existe d'autres systèmes à flux continu comme le photoréacteur à lit fluidisé [233] et le photoréacteur à lit emballé [234].

II.8.7 Applications pour la dégradation des effluents colorés dans les photoréacteurs pilotes

Plusieurs recherches ont ciblé la dégradation des polluants organiques y compris les rejets industriels colorés par applications de la photocatalyse dans divers types de réacteurs à base de dioxyde de titane immobilisé sur des supports appropriés. Le **tableau II.3** illustre les conditions de ces applications ainsi les résultats obtenus.

Tableau II.3 : Traitement de quelques composés organiques dans des réacteurs photocatalytiques pilotes à base de TiO₂ déposé, y compris les conditions opératoires.

Composé organique	Réacteur Mode utilisés	Catalyseur/Support Source de lumière	Résultats obtenus	Référence
Rhodamine B (RhB): (2.5-12.5 mg L ⁻¹ , 1200 mL)	Photoreacteur cylindrique à double coque, Flux continu (10- 90 mL min ⁻¹)	TiO ₂ anatase (82 g, 118 m ² g ⁻¹) /Perles de gel de silice (19200), Lampe UV (10 W, λ _{max} : 365 nm) Intensité moyenne : 10 W m ⁻²	Décoloration de 90.4% de RhB (10 mg L ⁻¹) au bout de 12 h. Dégradation de RhB (87.8%-91.0%) pour des débits de (10 à 50 mL min ⁻¹) et 88.3% pour un débit de 90 mL min ⁻¹ . 49.6% d'élimination des TOC après 12 h d'irradiation. Le réacteur a une performance répétable.	[156]
Phénol : (20 mg L ⁻¹ , 50 mL)	Photoreacteur cylindrique en verre rempli de 9 anneaux raschig, Flux continu (25 mL min ⁻¹)	TiO ₂ Aéroxyde P25 (EP), TiO ₂ anatase (poudre (SA) et sol gel (SG), Lampe UV (1500 W) Intensité lumineuse : 50 W m ⁻²	Conversions de phénol après 240 min de 46%, 56% et 68% pour SG, 53%, 65%, 72% pour EP et 75%, 86% et 90% pour SA, ont été obtenus en utilisant une, deux ou trois Couches, respectivement. Les anneaux revêtus de EP sont les plus stables.	[44]
C.I. Acid Red 27 (AR27): 2 L	Photoreacteur tubulaire à flux continu : 4 tubes en quartz (80 cm), chacun rempli de 3 plaques de verre. Flux (15- 43 mL min ⁻¹)	TiO ₂ Degussa P-25 (50 ± 15 m ² g ⁻¹ , 21 nm) / Plaques de verre (1.5 x 2.5 cm ²), 4 Lampe UV à mercure à basse pression (30 W, UV-C, λ _{max} : 254 nm) Intensité variable : 18.8-58.5 W m ⁻²	L'élimination de AR27 a diminué avec l'augmentation du débit de 43 à 15 mL min ⁻¹ . La dégradation de AR27 est plutôt lente que la décoloration. L'augmentation de l'intensité lumineuse de 18,8 à 58.5 W m ⁻² augmente la décoloration de 25 à 42% et la dégradation de 13 à 28%.	[230]
Imazalil (IMZ) fongicide Fruitgard-IS-7.5 (25 mg L ⁻¹ , 300 mL)	Photoreacteur tubulaire à flux continu 300 mL : 2 tubes cylindriques concentriques : Flux (90 L h ⁻¹)	TiO ₂ Evonik (P25, P90 et EST 1023t) /support inerte : Verre borosilicate, brique réfractaire et mousse d'alumine (~ 110 m ² g ⁻¹). 4 Tubes fluorescents (15 W, λ _{max} : 365 nm, 9 mW)	La conversion de IMZ était supérieure à 96% dans tous les cas après 2h d'irradiation. Pour tous les catalyseurs, le traitement thermique à 450 °C a entraîné une plus grande photoactivité par rapport aux systèmes 105 °C. le meilleur photocatalyseur : Evonik P25/Verre borosilicate.	[235]
Méthyl orange (0.05 to 0.0125 mM)	Photoreacteur cylindrique statique (200 mL), Mode batch	TiO ₂ Degussa P-25 (50 m ² g ⁻¹ , 30 nm, 0.01 g L ⁻¹) /Plaques de verre, 3 Lampe : tubes à lumière noire F18W/T8 (Philips), (UV-A, λ _{max} : 365 nm).	Le traitement thermique augmente la rugosité de surface des films minces. Le meilleur film recuit à 500 °C (sans fissures, pores plus élevés, petits grains. Bonne efficacité de dégradation du MO à pH entre 4.4 et 6.25.	[236]

Références Bibliographiques

- [1] J.R.H. Ross, *Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications*, Oxford, UK, (2012).
- [2] J. Chen, *Advanced oxidation technologies: Photocatalytic treatment of wastewater*, Wageningen university, Netherlands, UK, (1997).
- [3] A. E. Cassano, O. M. Alfano, Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catal. Today*. 58, 2–3 (2000) 167–197.
- [4] M. A. Fox, M. T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chemical Review*. 93 (1993) 341–357.
- [5] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 108 (1997) 1-35.
- [6] G. Liu, T. Wu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, Photoassisted degradation of dye pollutants. Irreversible degradation of alizarin red under visible light radiation in air-equilibrated aqueous TiO₂ dispersions, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2081–2087.
- [7] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 145–157.
- [8] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 1–14.
- [9] B. Damardji, H. Khalaf, L. Duclaux, B. David, Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II Photocatalytic degradation of a textile azo dye, *Applied Clay Science*. 45 (2009) 98–104.
- [10] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12.
- [11] N. Hadj Salah, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, *Thèse de doctorat, Universités Mentouri Constantine–Grenoble*, 2012.
- [12] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. ACM. Beenackers, Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2001) 102–116.
- [13] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), *Thèse de doctorat, Université de Lyon*, 2012.
- [14] J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*. 53 (1999) 115–129.
- [15] I. Ozerov, A. V. Bulgakov, D. Nelson, R. Castell, M. Sentis, W. Marine, ZnO ablation by UV laser (193 nm): Nanoaggregates in gaseous state, *J. Phys IV*. 108, 1 (2003) 37–40.
- [16] F. BOSCH, Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mesostructurées à base de TiO₂ Anatase, *Thèse de doctorat, Université de Montpellier II*, 2004.

- [17] G. Carre, Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes. Application au traitement de l'air et eaux textiles auto-décontaminants, *Thèse de doctorat, Université de Strasbourg*, 2013.
- [18] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 494–500.
- [19] J. T. Spadaro , L. Isabelle , V. Renganathan, Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation, *Environ. Sci. Technol.* 28, 7 (1994) 1389–1393.
- [20] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber, Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions, *J. Photochem. Photobiol. A : Chemistry.* 157 (2003) 47–53.
- [21] S. Hammami, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, *Thèse de doctorat, Universités Tunis El Manar–Université Paris-Est*, 2008.
- [22] N. Serpone, A.V. Emeline, Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis, *International Journal of Photoenergy.* 4 (2002) 91–131.
- [23] N. Serpone, A. Salinaro, Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. part I: suggested protocol. *Pure & Appl. Chem.* 71, 2 (1999) 303–320.
- [24] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature.* 238 (1972) 37–38.
- [25] S. N. Frank, A. J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders, *Journal of Physical Chemistry.* 81, 15 (1977) 1484–1488.
- [26] R. Fagan, D. E. McCormack, D. D. Dionysiou, S. C. Pillai, A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (2016) 2–14.
- [27] J. Domaradzki, M. Mazur, K. Sieradzka, D. Wojcieszak, B. Adamiak, Photocatalytic properties of Ti–V oxides thin films, *Journal of Physical Chemistry. Optica Applicata*, XLIII, 1 (2013) 153–162.
- [28] T. Minabe, D.A. Tryk, P. Sawunyama, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds, *J. Photoch. Photobiol. A: Chemistry* 137 (2000) 53–62.
- [29] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Journal of Physical Chemistry. Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177.
- [30] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *J. Photoch. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 169–189.
- [31] H. Zangeneh, A.A.L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa, Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: a comparative review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26 (2015) 1–36.

- [32] R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médiats) : application à la conception d'un photoréacteur pilote, *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1*, 2006.
- [33] Rabah Azouani, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, *Thèse de doctorat, Université Paris 13*, 2009.
- [34] J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115–129.
- [35] U. G. Akpan, B. H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review, *Journal of Hazardous Materials*. 170 (2009) 520–529.
- [36] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews*. 93 (1993) 671–698.
- [37] K. M. Schindler, M. Kuns, Charge-Carrier Dynamics in TiO₂ Powders, *Journal of Physical Chemistry*. 94, 21 (1990) 8222–8226.
- [38] H. Chenini, Étude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène, *Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine*, 2009.
- [39] D. Gumy, S.A. Giraldo, J. Rengifo, C. Pulgarin, Effect of suspended TiO₂ physicochemical characteristics on benzene derivatives photocatalytic degradation, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 19–29.
- [40] F. Thevenet, O. Guaitella, J.M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 58–68.
- [41] M. El Madani, C. Guillard, N. Pérol, J.M. Chovelon, M. El Azzouzi, A. Zrineh, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 70–76.
- [42] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts, *Journal of Solid State Chemistry* 92, 1 (1991) 178–190.
- [43] V.N.H. Nguyen, R. Amal, D. Beydoun, Photocatalytic reduction of selenium ions using different TiO₂ photocatalysts, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 5759–5769.
- [44] M. J. Sampaio, C. G. Silva, A.M.T. Silva, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura, J. L. Faria, Photocatalytic activity of TiO₂-coated glass raschig rings on the degradation of phenolic derivatives under simulated solar light irradiation, *Chem. Engin. J.* 224 (2013) 32–38.
- [45] D. Chen, A. K. Ray, Photodegradation kinetics of 4-Nitrophenol in TiO₂ suspension, *Wat. Res.* 32, 11 (1998) 3223–3234.
- [46] G. Balasubramanian, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, I. Baudin, J. M. Lainé, Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water, *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 73–84.

- [47] K. M. Mezughi, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants in water over nanoscale powdered titanium dioxide, *PhD Thesis, University of Bradford*, 2010.
- [48] A. N. Ökte, Ö. Yılmaz, Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO₂ supported ZSM-5, *Appl. Catal. B: Environ.* 85 (2008) 92–102.
- [49] G. P. Atheba, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé, *Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine*, 2009.
- [50] M. Saquiba, M.A. Tariqa, M. Faisala, M. Muneer, Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Desalination* 219 (2008) 301–311.
- [51] L. Andronic, S. Manolache, A. Duta, Photocatalytic Degradation of Methyl Orange: Influence of H₂O₂ in the TiO₂-Based System, *J. Nanoscience and Nanotechnology* 8 (2008) 728–732.
- [52] K. Ouyang, S. Xie, X. Ma, Effect of key operational factors on decolorization of methyl orange by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO₂/CdS composite under simulated solar light irradiation, *Ceramics International*. 39 (2013) 8035–8042.
- [53] Y. Zhiyong, H. Keppner, D. Laub, E. Mielczarski, J. Mielczarski, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi, Photocatalytic discoloration of Methyl Orange on innovative parylene –TiO₂ flexible thin films under simulated sunlight, *Appl. Catal. B: Environ.* 79 (2008) 63–71.
- [54] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite, *Dyes and Pigments*. 77 (2008) 327–334.
- [55] P. Niu, J. Hao, Photocatalytic degradation of methyl orange by titanium dioxide-decatungstate nanocomposite films supported on glass slides, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 431 (2013) 127–132.
- [56] N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, N. S. Tabrizi, Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor, *J. Colloid Interf. Sci.* 295 (2006) 159–164.
- [57] K. Tanaka, T. Hisanaga, K. Harada, Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 48 (1989) 155–159.
- [58] C. Renz, Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren (Light reactions of the oxides of titanium, cerium and earth-acids), *Helvetica Chimica Acta* 4 (1921) 961–968.
- [59] E. Keidel, Die Beeinflussung der Lichtecktheit von Teerfarblacken durch Titanweiss [Influence of titanium white on the fastness to light of coal-tar dyes], *Farben Zeitung* 34 (1929) 1242–1243.
- [60] W. Doerffler, K. Hauffe, Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces, *Journal of Catalysis* 3 (1964) 156–170.
- [61] M. Formenti, F. Juillet, S. J. Teichner, Photo-oxydation ménagée des paraffines et oléfines sur l'anatase à température ambiante, *CR Acad. Sci.* 270C (1970) 138–141.

- [62] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner, Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins, *Chemical Technology* 1 (1971) 680–686.
- [63] M. A. Fox, M. J. Chen, Photocatalytic formylation of primary and secondary amines on irradiated semiconductor powders, *Journal of the American Chemical Society* 105 (1983) 4497–4499.
- [64] J. M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernández-Alba, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catalysis today* 54 (1999) 353–367.
- [65] J. M. Herrmann, C. Guillard, Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters, *C. R. Acad. Sci. Série IIc. Chemistry* 3 (2000) 417–422.
- [66] A. Marinas, C. Guillard, J. M. Marinas, A. Fernández-Alba, A. Agüera, J. M. Herrmann, Photocatalytic degradation of pesticide–acaricide formetanate in aqueous suspension of TiO₂, *Appl. Catal. B: Environ.* 34 (2001) 241–252.
- [67] S. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 86 (2005) 309–348.
- [68] A. Topalov, D. Molnár-Gábor, B. Abramovic, S. Korom, D. Pericin, Photocatalytic removal of the insecticide fenitrothion from water sensitized with TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 160 (2003) 195–201.
- [69] V. Gandhi, M. Mishra, P.A. Joshi, Titanium dioxide catalyzed photocatalytic degradation of carboxylic acids from waste water: a Review, *Materials Science Forum* 712 (2012) 175–189.
- [70] M. I. Franch, J. Peral, X. Domènech, R. F. Howe, J. A. Ayllón, Aluminium(III) adsorption: A soft and simple method to prevent TiO₂ deactivation during salicylic acid photodegradation, *Chem. Commun.* 14 (2005) 1851–1853.
- [71] M. I. Franch, J. A. Ayllón, J. Peral, X. Domènech, Photocatalytic degradation of short-chain organic diacids, *Catalysis Today* 76 (2002) 221–233.
- [72] A. Assabane, Y. A. Ichou, H. Tahiri, C. Guillard, J.M. Hermann, Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania: Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1,2,4-benzene tricarboxylic acid), *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000) 71–87.
- [73] D. S. Muggli, L. Ding, Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 181–194.
- [74] D. W. Chen, A.K. Ray, Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Res.* 32 (1998) 3223–3234.
- [75] U. Stafford, K. A. Gray, P. V. Kamat, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: the effect of varying TiO₂ concentration and light wavelength, *Journal of catalysis* 167 (1997) 25–32.
- [76] K. Wang, Y. Hsieh, M. Chou, C. Chang, Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, *Appl. Catal. B: Environ.* 21 (1999) 1–8.

- [77] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface, *Appl. Surf. Sci.* 167 (2000) 51–58.
- [78] N. Bouanimba, R. Zouaghi, N. Laid, T. Sehili, Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts, *Desalination* 275 (2011) 224–230.
- [79] Y. Ku, R.M. Leu, K.C. Lee, Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Research* 30, 11 (1996) 2569–2578.
- [80] A. A. Khodja, T. Sehili, J.F. Pilichowski, P. Boule, Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 141 (2001) 231–239.
- [81] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, Photocatalytic degradation of organic contaminants: halophenols and related compounds, *Heterogen. Chem. Rev.* 3 (1996) 77–104.
- [82] M. A. Barakat, J.M. Tseng, C.P. Huang, Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds, *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 99–104.
- [83] G.K.C. Low, S. R. McEvoy, R. W. Matthews, Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 460–467.
- [84] S. Kim, W. Choi, Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH₃)_nNH_{4-n}⁺ (0 < n < 4) in TiO₂ Suspension: The Role of OH Radicals, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 2019–2025.
- [85] W. F. Jardim, S.G. Moraes, M.M.K. Takiyama, Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: toxicity of intermediate, *Water Reserch* 31 (1997) 1728–1732.
- [86] V. B. Manilal, A. Haridas, R. Alexander, G.D. Surender, Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: toxicity of photodegradation products, *Water Research* 26 (1992) 1035–1038.
- [87] V. Puddu, H. Choi, D. D. Dionysiou, G. L. Puma, TiO₂ photocatalyst for indoor air remediation: Influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation, *Appl. Catal. B: Environ.* 94 (2010) 211–218.
- [88] K. Demeestere, J. Dewulf, B.D. Witte, H.V. Langenhove, Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: Parameter study and reaction pathways, *Appl. Catal. B: Environ.* 60 (2005) 93–106.
- [89] M. Sökmen, D.W. Allen, A.T. Hewson, M.R. Clench, Photocatalytic oxidative degradation of 2-methylthiophene in suspensions of TiO₂: identification of intermediates and degradation pathways, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 141 (2001) 63–67.
- [90] R. L. Ziolli and W. F. Jardim, Photochemical transformations of water-soluble fraction (WSF) of crude oil in marine waters: A comparison between photolysis and accelerated degradation with TiO₂ using GC-MS and UVF, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 155 (2003) 243–252.

- [91] T. Saito, T. Iwase, J. Horie, T. Morioka, Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutants streptococci, *J. Photochem. Photobiol B: Biology* 14 (1992) 369–379.
- [92] A. G. Rincón, C. Pulgarin, Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 263-284.
- [93] A. G. Rincón, C. Pulgarin, Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure Escherichia coli and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 99-112.
- [94] A. K. Benabbou, Z. Derriche, C. Felix, P. Lejeune, C. Guillard, Photocatalytic inactivation of Escherichia coli: Effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation, *Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 257-263.
- [95] S. Malato, J. Blanco, D.C. Alarcón, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak, Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors, *Catalysis today* 122 (2007) 137-149.
- [96] C. Sichel, M. de Cara, J. Tello, J. Blanco, P. Fernández-Ibáñez, Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi: Fusarium species, *Appl. Catal. B: Environ.* 74 (2007) 152-160.
- [97] D. Gumy, A.G. Rincon, R. Hajdu, C. Pulgarin, Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study, *Solar Energy* 80 (2006) 1376–1381.
- [98] T. H. Bui, C. Felix, S. Pigeot-remy, J. M. Herrmann, P. Lejeune, C. Guillard, Photocatalytic inactivation of wild and hyper-adherent E. coli strains in presence of suspended or supported TiO₂. Influence of the Isoelectric point, of the particle size and of the adsorptive properties of titania, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 11 (2008) 510.
- [99] C. Guillard, T.H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, P. Lejeune, Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis, *Comptes Rendus Chimie* 11 (2008) 107-113.
- [100] S. Pigeot-Rémy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J.C. Lazzaroni, D. Atlan, C. Guillard, Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets, *Appl. Catal. B: Environ.* 104 (2011) 390-398.
- [101] Y. Y. Eng, V. K. Sharma, A. K. Ray, Photocatalytic degradation of nonionic surfactant, Brij 35 in aqueous TiO₂ suspensions, *Chemosphere* 79 (2010) 205–209.
- [102] R. Zhang, L. Gao, Q. Zhang, Photodegradation of surfactants on the nanosized TiO₂ prepared by hydrolysis of the alkoxide titanium, *Chemosphere* 54 (2004) 405–411.
- [103] E. Pelizzetti, C. Minero, H. Hidaka, N. Serpone, Photocatalytic Processes for Surfactant degradation. Photocat. Purific. Treatm. of Water and Air, *Elsevier Science Publishers* (1993) 261–273.
- [104] H. Hidaka, J. Zhao, K. Nohara, K. Kitamura, Y. Satoh, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed mineralization of non-ionic, cationic and anionic surfactants at TiO₂/H₂O interfaces, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, *Elsevier Science Publishers* (1993) 251–259.

- [105] P. Hegedűs, E. Szabó -Bárdos, O. Horváth, K. Horváth, P. Hajós, TiO₂-Mediated Photocatalytic Mineralization of a Non-Ionic Detergent: Comparison and Combination with Other Advanced Oxidation Procedures, *Materials* 8 (2015) 231–250.
- [106] T. Saito, T. Iwase, J. Horie, T. Morioka, Chromium (VI) removal using nano-TiO₂/chitosan film in photocatalytic system *Int. J. Environment and Waste Management* 16 (2015) 55–70.
- [107] P. Karthik, R. Vinoth, S. G. Babu, M. Wen, T. Kamegawa, H. Yamashita, B. Neppolian, Synthesis of highly visible light active TiO₂-2-Naphthol surface complex and its application in photocatalytic chromium (VI) reduction, *RSC Adv.* 50 (2015) 1–28.
- [108] M. I. Litter, Mechanisms of removal of heavy metals and arsenic from water by TiO₂-heterogeneous photocatalysis, *Pure Appl. Chem.* 2015.
- [109] K. Osathaphan, K. Ruengruehan, R.A. Yngard, V.K. Sharma, Photocatalytic Degradation of Ni(II)-Cyano and Co(III)-Cyano Complexes, *Water Air Soil Pollut.* (2013) 224:1647.
- [110] F. A. Harraz, O. E. Abdel-Salam, A. A. Mostafa, R. M. Mohamed, M. Hanafy, Rapid synthesis of titania–silica nanoparticles photocatalyst by a modified sol–gel method for cyanide degradation and heavy metals removal, *Journal of Alloys and Compounds* 551 (2013) 1–7.
- [111] T. Ibusuki, K. Takeuchi, A Review on Photocatalysis for Air Treatment: From Catalyst Development to Reactor Design, *Journal of Molecular Catalysis* 88 (1994) 93–102.
- [112] T. Ibusuki, K. Takeuchi, Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis, *Journal of Molecular Catalysis* 88 (1994) 93–102.
- [113] N. Negishi, K. Takeuchi, T. Ibusuki, Surface structure of the TiO₂ thin film photocatalyst, *Journal of Materials Science* 33 (1998) 5789–5794.
- [114] N. Bowering, G.S. Walker, P.G. Harrison, Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 208–216.
- [115] C. Guillard, T.H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, P. Lejeune, Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis, *Comptes Rendus Chimie* 11 (2008) 107–113.
- [116] P. Yaron, Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 448–460.
- [117] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis, *Catalysis today* 63 (2000) 363–369.
- [118] D. F. Ollis, Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* 3 (2000) 405–411.
- [119] O. d'Hennezel, D. F. Ollis, Trichloroethylene-Promoted Photocatalytic Oxidation of Air Contaminants, *Journal of Catalysis* 167 (1997) 118–126.
- [120] M. L. Sauer, M. A. Hale, D. F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chlorocarbon mixtures in air, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 88 (1995) 169–178.
- [121] J. Peral, D.F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics

for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation, *Journal of Catalysis* 136 (1992) 554–565.

[122] T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, J. Kiwi, Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 244 (2006) 160–167.

[123] S. S. Madaeni, N. Ghaemi, Characterization of self-cleaning RO membranes coated with TiO₂ particles under UV irradiation, *Journal of Membrane Science* 303 (2007) 221–233.

[124] X. Ding, S. Zhou, L. Wu, G. Gu, J. Yang, Formation of supra-amphiphilic selfcleaning surface through sun-illumination of titania-based nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 2554–2561.

[125] J. Rathouský, V. Kalousek, M. Kolář, J. Jirkovský, P. Barták, A study into the self-cleaning surface properties-The photocatalytic decomposition of oleic acid, *Catalysis Today* 161 (2011) 202–208.

[126] R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota, A. Fujishima, Photokilling of malignant cells with ultra-fine TiO₂ powder, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 1268–1273.

[127] R. Cai, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, Increment of photocatalytic killing of cancer cells using TiO₂ with the aid of superoxide dismutase, *Chem. Lett.* (1992) 427–430.

[128] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, Selective killing of a single cancerous T24 cell with TiO₂ semiconducting microelectrode under irradiation, *Chem. Lett.* (1995) 185–186.

[129] J. Bogdan, J. Pławińska-Czarnak, J. Zarzyńska, Nanoparticles of Titanium and Zinc Oxides as Novel Agents in Tumor Treatment: a Review, *Nanoscale Research Letters* (2017) 12:225.

[130] S. Sato, J.M. White, Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalyst, *Chem. Phys. Lett.* 72 (1980) 83–86.

[131] A. Kudo, Photocatalysis and solar hydrogen production, *Pure Appl. Chem.* 79 (2007) 1917–1927.

[132] A. Crake, K. C. Christoforidis, A. Kafizas, S. Zafeiratos, C. Petit, CO₂ capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO₂/MOF nanocomposites under UV–vis irradiation, *Appl. Catal. B: Environ.* 210 (2017) 131–140.

[133] J. S. Hubbard, J. P. Hardy, G. E. Voecks, E. E. Golub, Photocatalytic synthesis of organic compounds from CO and water: Involvement of surfaces in the formation and stabilization of products, *Journal of Molecular Evolution* 2 (1973) 149–166.

[134] K. Schoumacker, C. Geantet, M. Lacroix, E. Puzenat, C. Guillard, J. M. Herrmann, Photocatalytic synthesis of thio-organic compounds: case study of propan-1-thiol, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 152 (2002) 147–153.

[135] S. Teixeira, R. Gurke, H. Eckert, K. Kühn, J. Fauler, G. Cuniberti, Photocatalytic degradation of pharmaceuticals present in conventional treated wastewater by nanoparticle suspensions, *J. Environ. Chem. Engin.* 4 (2016) 287–292.

- [136] M. K. Arfanis, P. Adamou, N. G. Moustakas, T. M. Triantis, A. G. Kontos, P. Falaras, Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes, *Chem. Engin. J.* 310 (2017) 525–536.
- [137] O. Gimeno, J. F. García-Araya, F. J. Beltrán, F. J. Rivas, A. Espejo, Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes, *Chem. Engin. J.* 290 (2016) 12–20.
- [138] J. Choi, H. Lee, Y. Choi, S. Kim, Seok. Lee, Seun. Lee, W. Choi, J. Lee, Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications, *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 8–16.
- [139] A. O. Ibhadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts* 3 (2013) 189–218.
- [140] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2664–2672.
- [141] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1–21.
- [142] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. M. Herrmann, 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: Environ.* 39 (2002) 75–90.
- [143] S. Ong, O. Min, L. Ho, Y. Wong, Comparative Study on Photocatalytic Degradation of Mono Azo Dye Acid Orange 7 and Methyl Orange under Solar Light Irradiation, *Water Air Soil Pollut.* 223 (2012) 5483–5493.
- [144] D. Ljubas, G. Smoljanić, H. Juretić., Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO₂ nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation, *Journal of Environmental Management* 161 (2015) 83–91.
- [145] M. Janus, A. W. Morawski, New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition, *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 118–123.
- [146] M. R. Sohrabi, M. Ghavami, Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1235–1239.
- [147] M. A. Nawi, S. Md. Zain, Enhancing the surface properties of the immobilized Degussa P-25 TiO₂ for the efficient photocatalytic removal of methylene blue from aqueous solution, *Applied Surface Science* 258 (2012) 6148–6157.
- [148] J. Kasanen, J. Salstela, M. Suvanto, T. T. Pakkanen, Photocatalytic degradation of methylene blue in water solution by multilayer TiO₂ coating on HDPE, *Applied Surface Science* 258 (2011) 1738–1743.

- [149] H. Huang, D.Y.C. Leung, P.C.W. Kwong, J. Xiong, L. Zhang, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation, *Catalysis Today* 201 (2013) 189–194.
- [150] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 183–194.
- [151] K. Sahel, N. Perol, F. Dappozze, M. Bouhent, Z. Derriche, C. Guillard, Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5), *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 212 (2010) 107–112.
- [152] T. Chen, Y. Zheng, J.M. Lin, G. Chen, Study on the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Water Using Ag/ZnO as Catalyst by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Ion-Trap Mass Spectrometry, *American Society for Mass Spectrometry* 19 (2008) 997–1003.
- [153] S. Al-Qaradawi, S. R. Salman, Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 161–168.
- [154] H. Zhu, R. Jiang, Y. Fu, Y. Guan, J. Yao, L. Xiao, G. Zeng, Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation, *Desalination* 286 (2012) 41–48.
- [155] A. N. Ökte, Ö. Yılmaz, Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO₂ supported ZSM-5, *Appl. Catal. B: Environ.* 85 (2008) 92–102.
- [156] D. Li, H. Zheng, Q. Wang, X. Wang, W. Jiang, Z. Zhang, Y. Yang., A novel double-cylindrical-shell photoreactor immobilized with monolayer TiO₂-coated silica gel beads for photocatalytic degradation of Rhodamine B and Methyl Orange in aqueous solution, *Separation and Purification Technology* 123 (2014) 130–138.
- [157] Z. Hua-yue, J. Ru, G. Yu-jiang, F. Yong-qian, X. Ling, Z. Guang-ming, Effect of key operational factors on decolorization of methyl orange during H₂O₂ assisted CdS/TiO₂/polymer nanocomposite thin films under simulated solar light irradiation, *Separation and Purification Technology* 74 (2010) 187–194.
- [158] L. Andronic, A. Duta, The influence of TiO₂ powder and film on the photodegradation of methyl orange, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 1078–1082.
- [159] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani, Photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode, *Journal of Hazardous Materials* 140 (2007) 257–263.
- [160] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 158 (2003) 27–36.
- [161] A. Piscopo, D. Robert, J.V. Weber, Comparison between the reactivity of commercial and synthetic TiO₂ photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 139 (2001) 253–256.
- [162] K. D. Zoh, T. S. Kim, J. G. Kim, K. H. Choi, Degradation of parathion and the reduction of acute toxicity in TiO₂ photocatalysis, *Water. Sci. Technol.* 52 (2005) 45–52.

- [163] W. Li, H. Xing, L. Liu, Enhancing Biodegradability of Dye Wastewater in the Packed-Bed Reactor with the Novel Photocatalyst, *IEEE* 978-1-4244-4713-8 (2010).
- [164] D. Robert, B. Dongui, J. V. Weber, Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO₂ aqueous suspension, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 156 (2003) 195–200.
- [165] D. Bahnemann, Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar Energy* 77 (2004) 445–459.
- [166] A. K. Ray, A. A.C.M. Beenackers, Development of a new photocatalytic reactor for water purification, *Catalysis Today* 40 (1998) 73–83.
- [167] G. L. Puma, P. L. Yue, A novel fountain photocatalytic reactor: model development and experimental validation, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 2733–2744.
- [168] D. D. Dionysiou, G. Balasubramanian, M. T. Suidan, A. P. Khodadoust, I. Baudin, J. M. Laîné, Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water, *Water Research* 34 (2000) 2927–2940.
- [169] J. I. Ajona, A. Vidal, The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results, *Solar Energy* 68 (2000) 109–120.
- [170] M. Y. Ghalya, J. Y. Faraha, A. M. Fathy, Enhancement of decolorization rate and COD removal from dyes containing wastewater by the addition of hydrogen peroxide under solar photocatalytic oxidation, *Desalination* 217 (2007) 74–84.
- [171] M. Noorjahan, M. Pratap Reddy, V. Durga Kumari, B. Lavédrine, P. Boule, M. Subrahmanyam, Photocatalytic degradation of H-acid over a novel TiO₂ thin film fixed bed reactor and in aqueous suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 156 (2003) 179–187.
- [172] M. E. Simonsen, H. Jensen, Z. Li, E. G. Søgaard, Surface properties and photocatalytic activity of nanocrystalline titania films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 200 (2008) 192–200.
- [173] D. Gumy, A.G. Rincon, R. Hajdu, C. Pulgarin, Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study, *Solar Energy* 80 (2006) 1376–1381.
- [174] J. Dostanić, B. Grbić, N. Radić, S. Stojadinović, R. Vasilić, Z. Vuković, Preparation and photocatalytic properties of TiO₂-P25 film prepared by spray pyrolysis method, *Applied Surface Science* 274 (2013) 321–327.
- [175] A. Rachel, M. Subrahmanyam, P. Boule, Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 301–308.
- [176] Y. Zhiyong, H. Keppner, D. Laub, E. Mielczarski, J. Mielczarski, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi, Photocatalytic discoloration of Methyl Orange on innovative parylene–TiO₂ flexible thin films under simulated sunlight, *Appl. Catal. B: Environ.* 79 (2008) 63–71.
- [177] M. J. Sampaio, C. G. Silva, R.R.N. Marques, A.M.T. Silva, J. L. Faria, Carbon nanotube–TiO₂ thin films for photocatalytic applications, *Catal. Today* 161 (2011) 91–96.

- [178] M.D.L.M. Ballari, O. M. Alfano, A. E. Cassano, Mass transfer limitations in slurry photocatalytic reactors: experimental validation, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 4931–4942.
- [179] D. El-Mekkawi, H. R. Galal, Removal of a synthetic dye “Direct Fast Blue B2RL” via adsorption and photocatalytic degradation using low cost rutile and Degussa P25 titanium dioxide, *J. Hydro-environ. Res.* 7 (2013) 219–226.
- [180] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O’Neill, Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 160 (2003) 185–194.
- [181] S. Singh, H. Mahalingam, P. K. Singh, Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: a review, *Appl. Catal. A: Gen.* 462–463 (2013) 178–195.
- [182] M. Noorjahan, M. Pratap Reddy, V. Durga Kumari, B. Lavédrine, P. Boule, M. Subrahmanyam, Photocatalytic degradation of H-acid over a novel TiO₂ thin film fixed bed reactor and in aqueous suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 156 (2003) 179–187.
- [183] J. M. Valtierra, J. G. Servín, C. F. Reyes, S. Calixto, The photocatalytic application and regeneration of anatase thin films with embedded commercial TiO₂ particles deposited on glass microrods, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 3600–3608.
- [184] A. Rachel, M. Subrahmanyam, P. Boule, Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 301–308.
- [185] M. E. Simonsen, H. Jensen, Z. Li, E. G. Sjøgaard, Surface properties and photocatalytic activity of nanocrystalline titania films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 200 (2008) 192–200.
- [186] M. P. Seabra, R. R. Pires, J. A. Labrincha, Ceramic tiles for photodegradation of Orange II solutions, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 692–702.
- [187] A. Löfberg, T. Giornelli, S. Paul, E. B. Richard, Catalytic coatings for structured supports and reactors: VOx/TiO₂ catalyst coated on stainless steel in the oxidative dehydrogenation of propane, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 692–702.
- [188] Y. Chen, D. D. Dionysiou, TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: the role of Degussa P-25 in modified sol–gel methods, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 255–264.
- [189] G. Balasubramanian, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, I. Baudin, J. M. Laîné, Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water, *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 73–84.
- [190] S. Singh, H. Mahalingam, P. K. Singh, Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: a review, *Appl. Catal. A: Gen.* 462–463 (2013) 178–195.
- [191] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, Photocatalytic decomposition of leather dye: comparative study of TiO₂ supported on alumina and glass beads, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 153–159.
- [192] A. Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S. Abdul Rashid, Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review, *Appl. Catal. A: Gen.* 389 (2010) 1–8.

- [193] M. J. Sampaio, C. G. Silva, A.M.T. Silva, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura, J. L. Faria, Photocatalytic activity of TiO₂-coated glass raschig rings on the degradation of phenolic derivatives under simulated solar light irradiation, *Chem. Eng. J.* 224 (2013) 32–38.
- [194] L.L.P. Lim, R. J. Lynch, S. I. In, Comparison of simple and economical photocatalyst immobilization procedures, *Applied Catalysis A: General* 365 (2009) 214–221.
- [195] G. L. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J. G. Collin, Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper, *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 209–219.
- [196] M. Hosokawa, K. Yukimitsu, Treatment of waste fluids with titania particles, *Patent JP* 63042793 A2 880223 (1988).
- [197] A. K. Ray, Design, modelling and experimentation of a new large-scale photocatalytic reactor for water treatment, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 3113–3125.
- [198] M. A. Anderson, S. Tunesi, Q. Xu, Degradation of organic chemicals with titanium ceramic membranes, *US* 5035784 A 910730 (1991).
- [199] R. B. Henderson, M. K. Robertson, Fluid purification by photodegradation of organic pollutants and microorganisms, *EP* 3063301 A1 890308 (1989).
- [200] A. Sirisuk, C.G. Hill Jr, M.A. Anderson, Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings, *Catalysis Today* 54 (1999) 159–164.
- [201] F. Miano, E. Borgarello, Method for the Heterogeneous Catalytic Photodegradation of Pollutants, *Patent EP* 417847 A1 910320 (1991).
- [202] M. C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, N. Durán, H. D. Mansilla, Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO₂ and ZnO, *Chemosphere* 41 (2000) 1193–1197.
- [203] S. Horikoshi, N. Watanabe, H. Onishi, H. Hidaka, N. Serpone, Photodecomposition of nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO₂ immobilized fiberglass cloth, *App. Catal. B: Environ.* 37 (2002), 117–129.
- [204] S. Horikoshi, N. Watanabe, H. Onishi, H. Hidaka, N. Serpone, Photodecomposition of nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO₂ immobilized fiberglass cloth, *App. Catal. B: Environ.* 37 (2002), 117–129.
- [205] J. Feitz, B. H. Boyden, T. D. Waite, Evaluation of two solar pilot scale fixed-bed photocatalytic reactors, *Water Research* 34 (2000) 3927–3932.
- [206] A. Danion, J. Disdier, C. Guillard, F. Abdelmalek, N. Jaffrezic-Renault, Characterization and study of a single-TiO₂-coated optical fiber reactor, *Appl. Catal. B: Environ.* 52 (2004) 213–223.
- [207] R. L. Pozzo, M. A. Baltanás, A. E. Cassano, Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art, *Catalysis Today* 39 (1997) 219–231.
- [208] A. Mills, N. Elliott, G. Hill, D. Fallis, J. R. Durrant, R. L. Willis, Preparation and characterisation of novel thick sol–gel titania film photocatalysts, *Photochem. Photobiol. Sci.* (2003) 591–596.
- [209] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 160 (2003) 185–194.

- [210] J. M. Valtierra, J. G. Servín, C. F. Reyes, S. Calixto, The photocatalytic application and regeneration of anatase thin films with embedded commercial TiO₂ particles deposited on glass microrods, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 3600–3608.
- [211] L. Andronic, A. Duta, TiO₂ thin films for dyes photodegradation, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6294–6297.
- [212] A. I. Kontos, I. M. Arabatzis, D. S. Tsoukleris, A. G. Kontos, M. C. Bernard, D. E. Petrakis, P. Falaras, Efficient photocatalysts by hydrothermal treatment of TiO₂, *Catal. Today* 101 (2005) 275–281.
- [213] I. M. Arabatzis, S. Antonaraki, T. Stergiopoulos, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, M. C. Bernard, P. Falaras, Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 149 (2002) 237–245.
- [214] S. C. Leen, J. H. Lee, T. S. Oh, Y. H. Kim, Fabrication of tin oxide film by sol–gel method for photovoltaic solar cell system, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 75 (2003) 481–487.
- [215] S. Seifried, M. Winterer, H. Hahn, Nanocrystalline Titania Films and Particles by Chemical Vapor Synthesis, *Chem. Vap. Depos.* 6 (2000) 239–244.
- [216] K. J. Hwang, J. W. Lee, W. G. Shim, H. D. Jang, S. I. Lee, S. J. Yoo, Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles prepared by sol–gel method for methylene blue degradation, *Advanced Powder Technology* 23 (2012) 414–418.
- [217] N. Barati, M.A. Faghihi Sani, H. Ghasemi, Z. Sadeghian, S.M.M. Mirhoseini, Preparation of uniform TiO₂ nanostructure film on 316L stainless steel by sol-gel dip coating, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8328–8333.
- [218] H. Li, J. Wang, K. Huang, G. Sun, M. Zhou, In-situ preparation of multi-layer TiO₂ nanotube array thin films by anodic oxidation method, *Materials Letters* 65 (2011) 1188–1190.
- [219] J. He, Q. Luo, Q. Z. Cai, X. W. Li, D. Q. Zhang, Microstructure and photocatalytic properties of WO₃/TiO₂ composite films by plasma electrolytic oxidation, *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 242–248.
- [220] V. Senthilkumar, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, Preparation of anatase TiO₂ thin films for dye-sensitized solar cells by DC reactive magnetron sputtering technique, *Thin Solid Films* 519 (2010) 991–994.
- [221] T. V. Nguyen, H. C. Lee, M. A. Khan, O. B. Yang, Electrodeposition of TiO₂/SiO₂ nanocomposite for dye-sensitized solar cell, *Solar Energy* 81 (2007) 529–534.
- [222] H. Chang, H. T. Su, W. A. Chen, K. D. Huang, S. H. Chien, S. L. Chen, C. C. Chen, Fabrication of multilayer TiO₂ thin films for dye-sensitized solar cells with high conversion efficiency by electrophoresis deposition, *Solar Energy* 84 (2010) 130–136.
- [223] H. Lin, A. K. Rumaiz, M. Schulz, D. Wang, R. Rock, C. P. Huang, S.I. Shah, Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films, *Mater. Sci. Eng. B* 151 (2008) 133–139.
- [224] M. R. Espino-Estévez, C. Fernández-Rodríguez, O. M. González-Díaz, J. A. Navío, D. Fernández-Hevia, J. M. Doña-Rodríguez, Enhancement of stability and photoactivity of TiO₂

coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters, *Chem. Engin. J.* 279 (2015) 488–497.

[225] H. S. Jahromi, H. Taghdisian, S. Afshar, S. Tasharrofi, Effects of pH and polyethylene glycol on surface morphology of TiO₂ thin film, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1991–1996.

[226] M. Grandcolas, Étude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques, *Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg*, 2009.

[227] M. N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, *Water Research* 44 (2010) 2997–3027.

[228] V. Vaiano, O. Sacco, D. Pisano, D. Sannino, P. Ciambelli, From the design to the development of a continuous fixed bed photoreactor for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater, *Chemical Engineering Science* 137 (2015) 152–160.

[229] R. Alcántara, L. Canoira, R. Conde, J. M. Fernández-Sánchez, A. Navarro, Automation of a fixed-bed continuous-flow reactor, *Journal of Automatic Chemistry* 16 (1994) 187–193.

[230] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani, Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates, *Chem. Engin. J.* 127 (2007) 167–176.

[231] D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, I. Baudin, J. M. Laîné, Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor, *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 259–269.

[232] M. A. Aguado, S. Cervera-March, J. Giménez, Continuous photocatalytic treatment of mercury(II) on titania powders. kinetics and catalyst activity, *Chemical Engineering Science* 50 (1995) 1561–1569.

[233] M. M. Bello, A. A. Abdul Raman, M. Purushothaman, Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment: a review of the major design and operational parameters, *Journal of Cleaner Production* 141 (2017) 1492–1514.

[234] I. Mesquita, L. C. Matos, F. Duarte, F. J. Maldonado-Hódar, A. Mendes, L. M. Madeira, Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 237–238 (2012) 30–37.

[235] D. E. Santiago, M.R. Espino-Estévez, G. V. González, J. Araña, O. González-Díaz, J.M. Doña-Rodríguez, Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO₂ photoreactor, *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) 1–9.

[236] L. Andronic, A. Duta, The influence of TiO₂ powder and film on the photodegradation of methyl orange, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 1078–1082.

**CHAPITRE III: ÉLIMINATION PHOTOCATALYTIQUE
DU MÉTHYL ORANGE EN MODE BATCH**

III.1 Introduction

Ce chapitre décrit les procédures expérimentales utilisées dans cette thèse pour effectuer un traitement d'oxydation photocatalytique du méthyl orange (MO) en régime batch. Ce colorant est un composé modèle des polluants organiques des effluents liquides qui constituent une source de pollution dangereuse pour les êtres vivants. Pour réaliser ces études d'élimination du colorant, un photoréacteur à double enveloppe en verre sous agitation avec catalyseur immobilisé en multicouches minces sur des plaques de verre a été construit à l'échelle de laboratoire. Les illustrations de ces réacteurs sont présentées. Les réactifs expérimentaux, procédures et toutes les techniques analytiques liées à cette étude sont également décrits. Les résultats expérimentaux avec les courbes, les graphes et les tableaux relatifs sont aussi présentés. Les résultats des expériences sont également commentés et enfin une conclusion des résultats obtenus est également jointe à ce chapitre.

III.2 Matériels et méthodes

III.2.1 Matériels

Les matériaux ont été obtenus à partir des sources suivantes et ont été utilisés comme Reçu. Le méthyl orange poudre ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, poids moléculaire $327.34 \text{ g mol}^{-1}$) a été utilisé comme modèle de polluants organiques. Le dioxyde de titane poudre : Degussa P25 (99.9 % du TiO_2 , structure cristalline de phase anatase pure d'une surface spécifique de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et une taille moyenne des particules de 30 nm) a été utilisé comme semi-conducteur photocatalyseur pour évaluer son activité photocatalytique à oxyder les polluants organiques. L'éthanol (C_2H_5OH , 96 % Vol) et l'acétone (C_3H_6O , 99.5%), ont été utilisés pour désinfecter le support. L'acide nitrique (HNO_3) a été utilisé pour ajuster le pH de la suspension du dépôt. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30%) a été utilisé comme agent oxydant pour l'accélération de la photooxydation du polluant.

III.2.2 Élaboration et caractérisation des films du TiO_2

Les lames de verre fabriquées par Citoglas d'une surface de 7.5 cm^2 (25 mm x 30 mm) ont été ultrasoniquées pendant 15 min dans un bain à ultrasons (Fungilab), avec successivement de l'eau distillée produit localement par un distillateur (Gesellschaft für laborthechnik), de l'acétone et de l'éthanol, pour éliminer les impuretés des substrats. Ensuite, ils ont été séchés à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et pesés avant tout revêtement en utilisant une balance numérique pour déterminer le poids initial du substrat.

Le film a été préparé en suspendant 3 g de la poudre du TiO_2 dans 60 mL du mélange méthanol/eau 30/70% (p/p), qui a été ultrasoniqué pendant 15 minutes pour obtenir une meilleure dispersion des particules du TiO_2 dans la suspension. Ceci a été suivi par l'ajout d'acide nitrique dilué (0.1 N) pour ajuster le pH de la suspension à pH 3 (à l'aide du pH-mètre HANNA) afin d'obtenir une forte adhérence entre le TiO_2 et le support [1]. Par conséquent,

on s'attend à ce qu'il y ait une attraction électrostatique entre les deux surfaces qui améliorera l'adhésion [1,2]. La suspension totale a été vigoureusement agitée pendant 1 h pour empêcher l'agrégat des particules du TiO₂ et assurer sa dispersion totale [3]. Comme précaution, l'agitation vigoureuse de la suspension a été maintenue jusqu'à l'étape de dépôt pour éviter la reproduction de la sédimentation.

Le film nanocristallin a été immobilisé sur les substrats en verre par une technique facile de revêtement par trempage-tirage dite dip-coating (**Fig. III.1**). Le substrat a été trempé dans la solution de dépôt pendant 1 min, puis retirée manuellement afin de former un dépôt stable du film du TiO₂. Le film a été séché à température ambiante pendant 12 h puis chauffé dans un four digital (Protherm Laboratory Furnaces) à 500 ° C pendant 2 h pour sécuriser l'adhésion entre le film du TiO₂ et le substrat en verre [1], et aussi pour éliminer tous les composants organiques du film. Après, le film revêtu a été lavé à l'eau distillée pour éliminer les particules du TiO₂ non attachées de la surface de support et séché à l'ambient pendant 6 h et dans l'étuve (Heraeus) pendant 15 min ; Après cela, les échantillons ont été pesés pour déterminer la quantité de la poudre du TiO₂ déposée sur le substrat.

La procédure d'immobilisation par trempage-tirage a été répétée plusieurs fois pour obtenir des multicouches de la poudre du TiO₂ avec augmentation de la quantité de catalyseur supporté. Des échantillons suffisants de chaque nombre de couches étaient préparé pour compléter les expériences. La quantité du TiO₂ immobilisé a été calculée pour déterminer le poids total du catalyseur déposé sur le substrat. Et ensuite déterminer la densité de dépôt (masse du catalyseur déposé par unité de surface du substrat) et la densité cumulée de chaque nombre de couches.

L'analyse par diffraction à rayons X (DRX) a été effectuée sur un diffractomètre poudre de type PaNalytical (X'Pert PRO MPD) équipé d'un détecteur (X'Celerator detector), utilisant des rayons X de type Cu K α ($\lambda = 0.154$ nm, 40 kV, 30 mA, Gamme 2θ (20-80°) ; données d'enregistrement à pas de taille 0.017°, 6.985 s/étape). L'observation de la morphologie des films immobilisés ont été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type (FEI QUANTA 200 FEG).

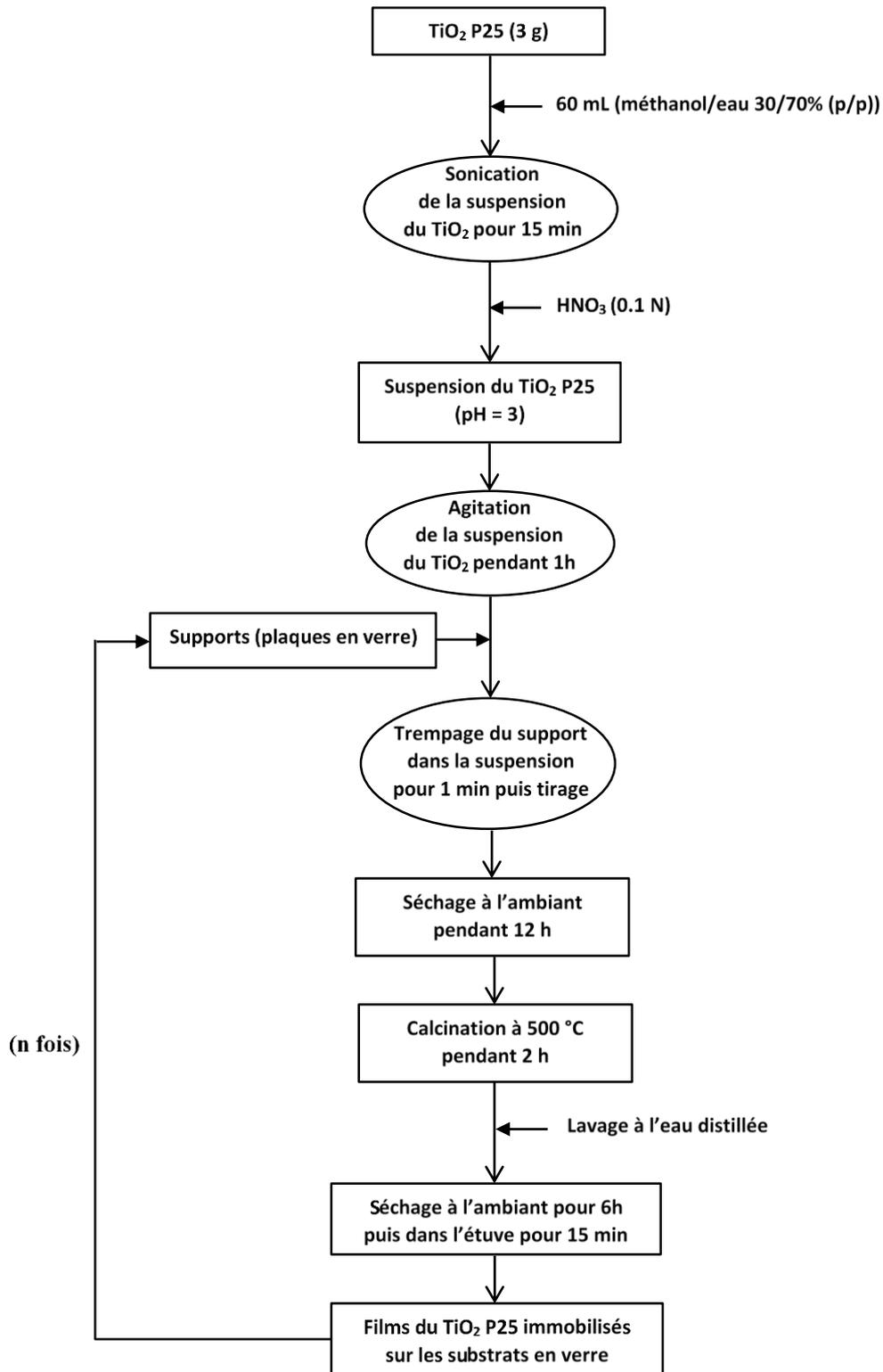


Figure III.1. Schéma descriptif de l'immobilisation des films du TiO₂ P25 sur les substrats en verre par la procédure du trempage-tirage.

III.2.3 Stabilité de l'adhérence des films immobilisés

L'adhérence forte des dépôts au support est essentielle pour réussir les applications des films de TiO₂. Si l'adhérence des couches du TiO₂ n'est pas stable, une partie de TiO₂ peut se libérer facilement du support et agit comme des particules du TiO₂ en suspension [4].

Les tests de stabilité de l'adhérence ont été effectués pour évaluer la résistance des films de catalyseur au détachement en laissant les échantillons à l'intérieur du réacteur sous agitation pendant plusieurs cycles de 10 h sous les mêmes conditions utilisées dans le processus photocatalytique, après cela ils sont lavés avec de l'eau distillée pour éliminer les particules du TiO₂ non attaché du support puis séchés à l'ambiante pendant 5 h et puis dans l'étuve pendant 15 min. Enfin, les échantillons des films du TiO₂ ont été pesés pour déterminer la quantité du TiO₂ détachée du support.

III.2.4 Mesure de l'activité Photocatalytique

L'activité photocatalytique des films du TiO₂ a été évaluée par moyens de la décoloration et la minéralisation de la solution aqueuse du MO. Les mesures de la photodécoloration du colorant ont été faites par le suivi de la variation de son absorption au cours du temps de la réaction, qui a été surveillée sur un spectrophotomètre UV-visible (Biochrom Lightwave II de l'Angleterre). La longueur d'onde maximale (λ_{\max}) représente la bande d'absorption maximale de la solution du colorant. λ_{\max} a été expérimentalement obtenu pour chaque concentration initiale du MO utilisée dans le test de la photodécoloration, par exemple λ_{\max} qui correspond à la couleur de cette solution été 465 nm et 506 nm pour pH 6.9 (pH naturel) et pH 3 (pH acide), respectivement.

L'efficacité de l'élimination du MO (%) pour λ_{\max} correspondante a été déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Élimination (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

où C_0 est la concentration initiale du MO et C représente la concentration du MO après les "t" minutes d'irradiation UV.

III.2.5 Cinétique de l'élimination du méthyl orange

La cinétique de la réaction d'élimination du MO est comparée avec le modèle cinétique du premier ordre exprimé comme suit :

$$\frac{d[C]}{dt} = -K [C] \quad (\text{III.2})$$

Après une intégration définie, l'équation devient :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = K t \quad (\text{III.3})$$

où K est la constante de vitesse du modèle du premier ordre (min^{-1}), C_0 est la concentration initiale du MO et C est la concentration du MO au temps spécifique t (min). Puisque la valeur de R^2 (coefficient de détermination) de la courbe de $\ln(C_0/C)$ par rapport à t est supérieur à 0.95, les données expérimentales suivent bien le modèle du premier ordre.

Les constantes de vitesse apparentes du premier ordre ont été déterminées pour chaque expérience, selon le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood, et utilisées comme des mesures de l'activité photocatalytique des films du TiO_2 .

III.2.6 Efficacité de l'élimination du méthyl orange

L'efficacité de l'élimination du méthyl orange en matière de décoloration et de minéralisation de la matière organique est liée au taux d'avancement de ces processus.

Les taux de la décoloration sont donnés par les équations suivantes :

$$\text{Décoloration (\%)} = \frac{A_0(465 \text{ nm}) - A(465 \text{ nm})}{A_0(465 \text{ nm})} \times 100 \quad (\text{III.4})$$

Où (A_0) est l'absorbance initiale du MO (voir l'annexe 1) et (A) représente l'absorbance du MO à l'instant (t) pour les longueurs d'onde correspondantes.

D'après la littérature, il est bien connu que l'oxydation des colorants azoïques peut conduire à la formation d'intermédiaires, plus toxiques que les composés initiaux. Une décoloration complète de la solution du colorant ne signifie pas que le colorant est complètement minéralisé et décontaminé. Pour cette raison, il a été nécessaire d'évaluer le niveau de minéralisation induit par le procédé de la photocatalyse à base de l'UV pour chacun des systèmes appliqués (UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 et TiO_2 /UV/ H_2O_2).

L'analyse du carbone organique total (COT) est plus précise et appropriée pour évaluer la minéralisation et la décontamination des eaux polluées contenant des composés organiques, car elle prend en compte tous les métabolites résiduels carbonés. Le COT évalue directement le niveau de pollution d'une solution aqueuse [5].

Le taux de la disparition du COT est donné par l'équation suivante :

$$\text{Élimination du COT (\%)} = \frac{\text{COT}_0 - \text{COT}}{\text{COT}_0} \times 100 \quad (\text{III.5})$$

où COT_0 est la quantité du carbone organique total présente dans la solution initiale du MO (voir l'annexe 2) et COT représente la quantité du carbone organique totale présente dans la solution du MO après les " t " minutes d'irradiation UV.

Le carbone organique total a été déterminé par l'analyseur TELEDYNE TEKMAR TOC Torch.

III.3 Réacteur photocatalytique utilisé en mode batch

Les tests photocatalytiques en mode batch ont été effectués dans un réacteur cylindrique en verre à double enveloppe thermostaté et ouvert avec diamètre interne de 7.5 cm et longueur de 19.5 cm (**Fig. III.2**). L'échantillon du catalyseur immobilisé était situé à 20 mm du bas de double enveloppe et fixé au sommet de celui-ci par un support en acier inoxydable. Le réacteur à double enveloppe a été recouvert d'une boîte en bois fabriquée au laboratoire et fermée pour concentrer les photons lumineux vers la surface de la solution de colorant à l'intérieur du réacteur et également pour éviter les risques de rayonnement. L'irradiation a été effectuée à l'aide de trois lampes ultraviolettes artificielles avec double tube de 15 W (Vilber Lourmat de la France). Pour le procédé UV/TiO₂ seulement, trois lampes UV ($\lambda_{\max} = 365$ nm) ont été utilisées [6-9]. Cependant, pour les procédés UV/H₂O₂ et TiO₂/UV/H₂O₂, trois lampes UV ($\lambda_{\max} = 254$ nm) ont été utilisées [7,8,10]. Il a été rapporté que bien que les particules du TiO₂ soient activées à des longueurs d'onde < 380 nm [7] et que H₂O₂ ne peut pas être photolysé à des longueurs d'onde supérieures à 280 nm [7,11] et permet toujours l'activation du TiO₂ [7]. Les trois lampes UV ont été fixées séparément sur les côtés internes de la boîte en bois autour et parallèle à la double enveloppe de la même distance (d) de 2-20 cm. L'intensité des irradiations UV (I) a été mesurée par un radiomètre UV (VLX-3W de Vilbert Lourmat) à la même distance du centre de la lampe telle qu'elle est adoptée dans le réacteur. La réduction de la distance entre la lampe UV et la double enveloppe peut augmenter l'intensité lumineuse.

La solution aqueuse du méthyl orange (0.25 L et concentration connue) a été préparée avec de l'eau distillée au pH naturel 6.9 puis transférée dans le réacteur à double enveloppe contenant l'échantillon du TiO₂ immobilisé ou stockée à l'obscurité.

Les expériences photocatalytiques ont été effectuées à la température de 23 °C. La solution du colorant a été agitée magnétiquement à une vitesse d'agitation (V_{ag}) dans l'obscurité pendant 30 minutes pour assurer l'équilibre adsorption-désorption de la solution du MO et les films de catalyseur [12,13]. Au cours de la réaction, la concentration du MO a été surveillée par la mesure de l'absorption de la solution en utilisant le spectrophotomètre à UV-visible (Biochrom Lightwave II).

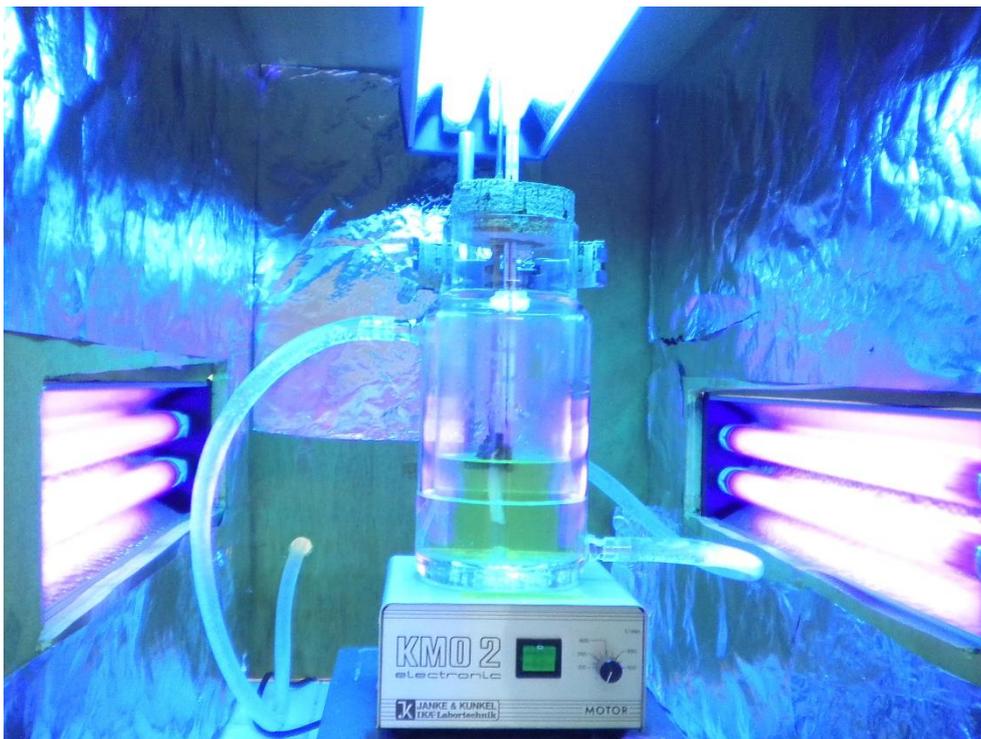


Figure III.2. Réacteur photocatalytique cylindrique à double enveloppe à base des films du TiO_2 P25 immobilisés sur lame de verre, utilisé pour l'élimination du méthyl orange en mode batch.

III.4 Résultats et discussions

III.4.1 Élaboration des multicouches

La procédure d'immobilisation de la poudre du TiO_2 est reproductible et la quantité de films élaborés avec 3 couches du TiO_2 (**Tableau III.1**) montre un poids croissant de films avec l'augmentation du nombre de couches. Dans le cas de films jusqu'à 3 couches (**Fig. III.3**), une bonne adhérence avec une forme stable a été observée après le test de lavage. Cependant, dans le cas d'échantillons du TiO_2 revêtus de 4 couches, une masse importante du TiO_2 supporté a été détaché du support. Pour 15.3 mg du TiO_2 déposée sur la masse cumulée de 3 couches stables (98.9 mg), 14.95 mg du catalyseur ont été détachés du support (7.47 mg, 4.35 mg et 3.13 mg) après trois tests de lavage successifs, respectivement. Il n'y avait pas d'adhésion suffisante entre le substrat et les particules du catalyseur pour assurer une nouvelle couche stable. Ainsi, la quatrième couche ne peut pas être utilisée comme une couche stable dans l'application de la dégradation et la décoloration photocatalytique du polluant pour plusieurs cycles.

La désagrégation des particules est plus susceptible de se produire lorsque l'épaisseur des films du TiO_2 augmente. Cette perte de particules du TiO_2 par l'état de désagrégation a été prouvée par Sampaio et al. [14]. L'augmentation forte de l'épaisseur des films du TiO_2 a provoqué une sursaturation du support de verre par la poudre du catalyseur, ce qui conduit

à diminuer l'attraction électrostatique entre les deux surfaces des particules du TiO₂ et le support, d'où une faiblesse de l'adhérence entre elles.

Tableau III.1 : Quantités du TiO₂ fixées sur lames de verre après trois immobilisations successives.

Nombre de couches	Masse du TiO ₂ fixée sur le support (mg)	Masse cumulée (mg)	Masse cumulée/Surface (mg cm ⁻²)
1	54.9	54.9	7.32
2	22.4	77.3	10.31
3	21.6	98.9	13.19

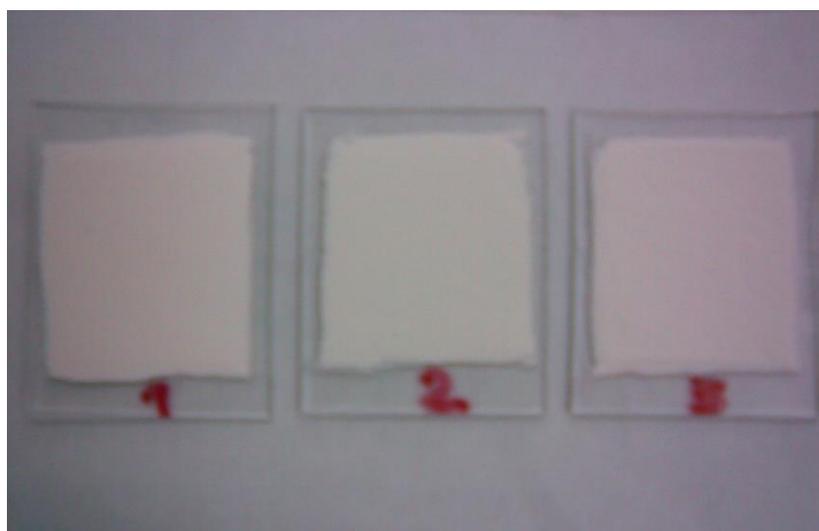


Figure III.3. Films du TiO₂ immobilisés sur les substrats en verre par la technique de trempage-tirage.

III.4.2 Caractérisation des films immobilisés

III.4.2.1 Microstructure des films du TiO₂

Les diagrammes DRX des films du TiO₂ immobilisés sur les substrats en verre sont représentés sur la **figure III.4**. On constate que les pics de diffraction observés dans les films du TiO₂ (1, 2 et 3 couches) sont conformes aux données de la phase anatase pure (carte JCPDS N°. 21-1272), qui a une structure cristalline avec un système cristallin tétragonal. Il a été constaté que la structure cristalline du catalyseur a été conservée en dépit de plusieurs calcinations dans le procédé de dépôt de multicouche ; par conséquent, une bonne activité photocatalytique est attendue des échantillons de catalyseurs utilisés. On constate également qu'aucun autre pic caractéristique correspondant aux impuretés possibles est observé dans les diagrammes DRX. En outre, on observe clairement une augmentation significative de l'intensité dans les pics DRX avec l'augmentation du nombre de couches, ce qui indique une cristallinité accrue des films du TiO₂ avec l'augmentation de l'épaisseur. Ainsi, une bonne activité photocatalytique est attendue dans l'application d'élimination du colorant.

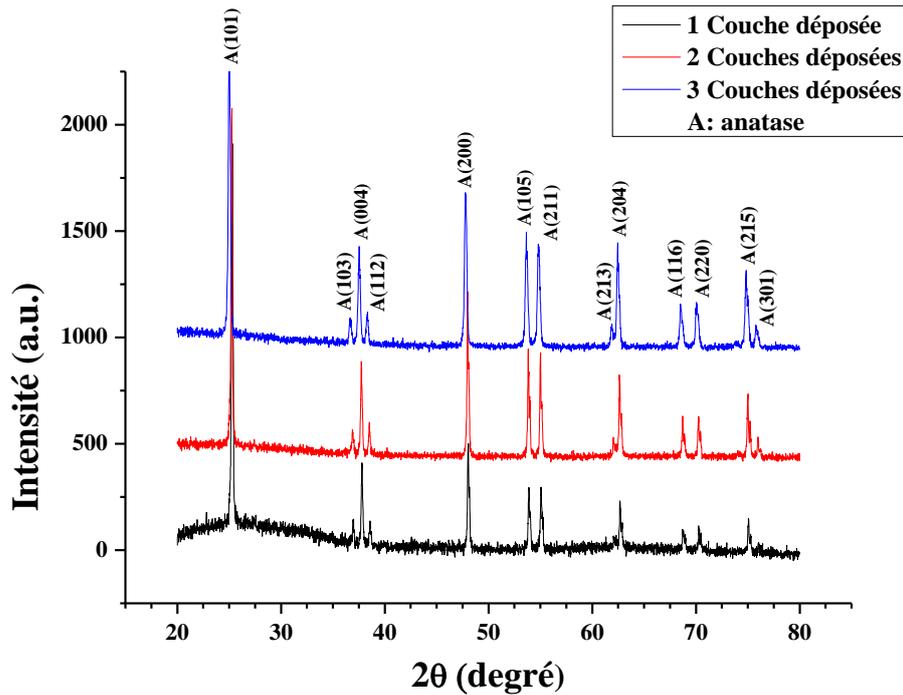


Figure III.4. Diagrammes de diffraction des rayons X des films du TiO₂ immobilisés sur les substrats en verre par la technique de trempage-tirage.

III.4.2.2 Morphologie des films du TiO₂

La **figure III.4** montre des images du microscope électronique à balayage (MEB) des films poreux du TiO₂. La morphologie de la monocouche de la poudre du TiO₂ immobilisée (**Fig. III.5a**) montre évidemment de grandes microfissures dues à un revêtement incomplet du substrat par les particules de catalyseur. On peut constater que depuis le deuxième dépôt, les surfaces des films déposés sont presque couvertes par de petits agglomérats poreux de particules sphériques avec moins de microfissures (**Fig. III.5 (b et c)**). Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Chang et al. [15]. Les phénomènes d'agglomération sont causés par la taille sphérique des particules solides du TiO₂ et la nature similaire de pâte de la suspension de la poudre du TiO₂ dans le procédé de déposition par trempage-tirage, qui favorise la formation d'agrégats de particules et empêche la distribution des particules du TiO₂ sous une forme régulière de dépôt. Il est attendu une légère diminution de la surface disponible en raison de l'aggrégation des particules [16]. De même, Sohrabi et Ghavami [17] ont rapporté que le TiO₂ à une forte concentration de dépôt, il augmente le taux de dégradation des colorants par l'augmentation de nombre de particules du TiO₂, ce qui augmente le nombre de photons absorbés et le nombre des molécules du colorant adsorbées. Cependant, il provoque l'aggrégation des particules du TiO₂, ce qui peut entraîner une diminution du nombre de sites actifs en surface du catalyseur, une augmentation de l'opacité et par conséquent une diminution de la diffusion de la lumière à travers les particules du TiO₂.

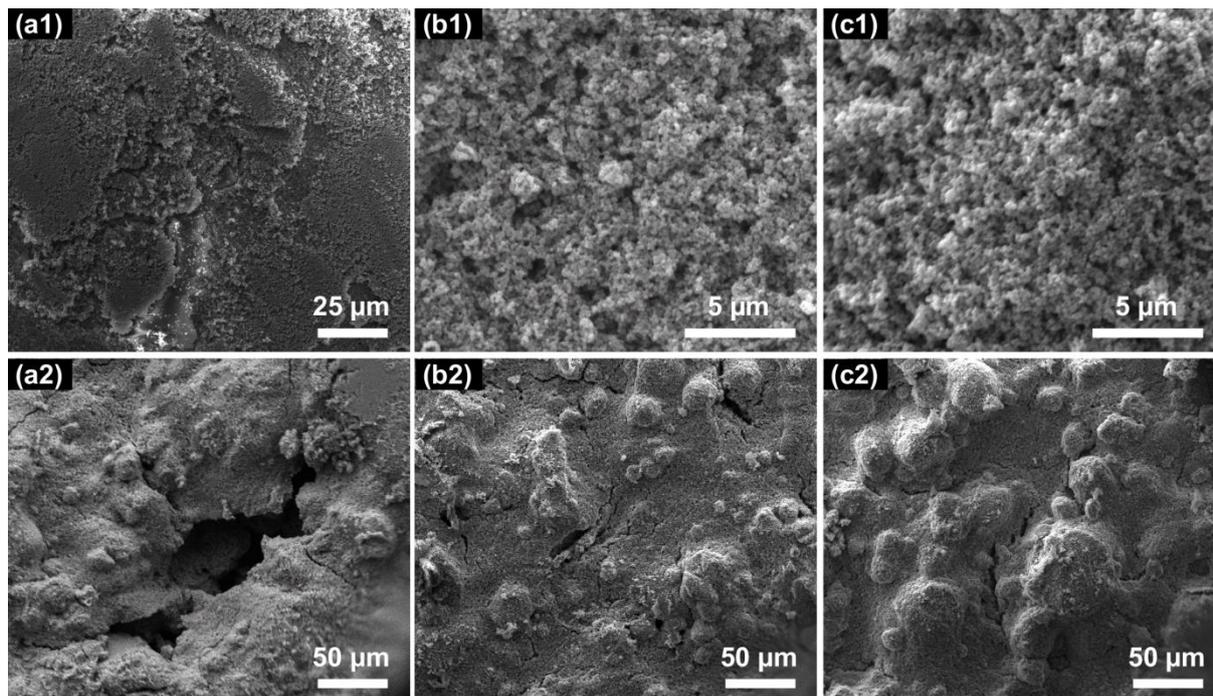


Figure III.5. Images MEB des films poreux du TiO_2 en poudre montrant la morphologie des surfaces de 1 couche (a1, a2), 2 couches (b1, b2) et 3 couches (c1, c2) immobilisées sur les lames de verre par la technique de trempage-tirage.

III.4.2.3 Test de l'adhérence des films du TiO_2

La stabilité de l'adhérence des multicouches du catalyseur TiO_2 a été testée à travers leurs réutilisations pendant 12 cycles de réaction, chaque cycle a pris 5 h. Les résultats sont présentés dans le **tableau III.2**. On peut voir que les dépôts de 1, 2 et 3 couches ne présentent aucun détachement après 2, 4, 6 cycles de réutilisation, respectivement. Par conséquent, la monocouche était plus stable que les multicouches et la résistance des couches au détachement diminuée lorsque l'épaisseur des films du TiO_2 a augmenté. Pour le catalyseur supporté, les masses de détachement de 1, 2 et 3 couches après leur utilisation pendant 12 cycles de réaction étaient de 0.09, 0.13, 0.18 mg correspondant aux pourcentages de détachement de 0.16%, 0.17%, 0.18%, respectivement. Ainsi, aucun détachement significatif n'a été observé après réutilisation et les pertes de masse du support ont été négligées par rapport aux poids frais des couches déposées, qui étaient respectivement de 54.90, 77.30, 98.90 mg de 1, 2 et 3 couches. Ainsi, le catalyseur immobilisé a montré des films stables avec une bonne adhérence malgré leur réutilisation pendant 12 cycles de réaction.

Tableau III.2 : Quantités du TiO₂ attachées au support après n cycles d'utilisation.

Nombre de couches	Masse du TiO ₂ fixée sur le support (mg)	Masse totale du TiO ₂ attachée au support après n cycles d'utilisation (mg)						Détachement du TiO ₂ après 12 cycles de réaction	
		2 cycle	4 cycle	6 cycle	8 cycle	10 cycle	12 cycle	Masse (mg)	Pourcentage (%)
1	54.90	54.90	54.90	54.90	54.88	54.85	54.81	0.09	0.16
2	77.30	77.30	77.30	77.28	77.25	77.21	77.17	0.13	0.17
3	98.90	98.90	98.87	98.85	98.81	98.77	98.72	0.18	0.18

III.4.3 Procédé UV/TiO₂

III.4.3.1 Effets des paramètres opératoires

III.4.3.1.1 Effet de la concentration initiale du polluant

L'étude de la dépendance de l'efficacité de l'élimination du polluant avec leur concentration initiale est importante du point de vue de l'application [2]. Les concentrations initiales du méthyl orang utilisées dans cette étude sont 0.015, 0.03, 0.045 et 0.06 mM. Un volume de 0.25 L de chaque concentration initiale du MO a été traité sur la monocouche du catalyseur immobilisé de 54.9 mg dans les conditions initiales (pH naturel de la solution de 6.9, intensité lumineuse faible (I) de 17.25 W/m², vitesse d'agitation (V_{ag}) de 600 tr/min).

L'adsorption du MO sur la monocouche du TiO₂ dans l'obscurité a révélé les pourcentages de décoloration du colorant de 1.7%, 2.8% et 2.8% après 15, 30 et 45 minutes, respectivement. Ainsi, l'équilibre adsorption-désorption du MO a été atteint en 30 min dans ce travail. Comme le montre la **figure III.6**, les décolorations du MO obtenue après 5 h d'irradiation étaient de 68.5%, 39.9%, 23.1% et 20.4% pour les concentrations initiales de 0.015, 0.03, 0.045 et 0.06 mM, respectivement. La **figure III.8** montre des taux de minéralisation du MO au moyen de la disparition du carbone organique total. Par rapport au processus de la décoloration du colorant, la minéralisation était plus lente. Les taux de disparition du COT obtenue après 5 h d'irradiation étaient de 54.9%, 27.4%, 14.7% et 10.1% pour les concentrations initiales de 0.015, 0.03, 0.045 et 0.06 mM, respectivement. Ainsi, l'augmentation de la concentration initiale du colorant a inhibé leur décoloration et minéralisation. Un comportement similaire a été observé pour la cinétique de décoloration du colorant du modèle de premier ordre (**Fig. III.7**), dans laquelle la valeur de la constante de vitesse diminue de 0.0033 à 0.0008 min⁻¹ lorsque la concentration du colorant augmente de 0.015 à 0.06 mM. Cette diminution de l'efficacité de l'élimination avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution du colorant est expliquée par l'augmentation du nombre de molécules du colorant adsorbées sur la surface du photocatalyseur par rapport à la non-augmentation à la fois de la quantité du catalyseur et de l'intensité lumineuse. Dans ce cas, le nombre de paires électrons-trous photogénérées et donc les radicaux hydroxyles ont été

maintenus constants et le nombre effectif de radicaux hydroxyles pour la décoloration et la minéralisation du colorant a diminué, entraînant une diminution de l'élimination du colorant [18]. Ainsi, pour surmonter cette faiblesse il faut augmenter l'intensité lumineuse et spécialement le nombre d'espèces adsorbées sur la surface du catalyseur par le biais d'une surface élevée fournie par le catalyseur. Des temps d'irradiation plus longs sont nécessaires pour obtenir le même niveau d'élimination du colorant, ce qui augmente le coût du processus. Niu et Hao [8] ont travaillé sur la dégradation photocatalytique du méthyl orange sur des films de nanocomposite de dioxyde de titane-décaturungstate supportés sur des lames de verre. Ils ont rapporté que la décoloration complète du MO peut être atteinte à des concentrations initiales faibles inférieures à 10 mg L^{-1} . Mais pour les concentrations initiales plus élevées, les pourcentages de décoloration diminuent rapidement et l'élimination du MO n'a pas pu atteindre un niveau satisfaisant. Les résultats montrent également qu'à des hautes concentrations, l'efficacité de la décoloration diminue en raison de l'effet de dépistage de la lumière par le colorant lui-même où les photons lumineux sont absorbés par les molécules de colorant et empêchés d'atteindre la surface du photocatalyseur. Une autre raison est que, dans les conditions constantes, le nombre des radicaux hydroxyles générés en solution est fixé, ce qui entraîne un faible pourcentage de décoloration des colorants à haute concentration du MO. Hadjltaief et al. [19] ont étudié la dégradation de différentes concentrations initiales du vert de méthyle sur les catalyseurs ZnO/TiO_2 supportés, l'efficacité de la dégradation a diminué à mesure que la concentration du colorant dans les solutions initiales augmentait. Les auteurs ont indiqué que, à des concentrations de colorant trop élevées, une plus grande quantité de molécules du colorant adsorbe sur la surface du catalyseur bloquant les sites actifs du photocatalyseur, réduisant ainsi l'absorption des photons et leur interaction avec les sites actifs et donc inhibant le processus de la dégradation photocatalytique du polluant.

En outre, l'augmentation de la concentration du colorant conduit à l'absorption d'une grande fraction des irradiations UV par les molécules du colorant dans la solution d'eau, au lieu d'être absorbée par les sites actifs du catalyseur. Ökte et Yılmaz [4] ont également trouvé une diminution de l'efficacité de la décoloration du MO en présence de 0.28% yttrium-40% TiO_2 -ZSM-5 avec une augmentation de la concentration du MO de 1.63 à 32.7 mg L^{-1} et ont indiqué que ce comportement a été causé par les sites actifs bloqués du photocatalyseur supporté, ce qui a réduit l'interaction des photons avec ces sites. Zhu et al. [2] ont étudié l'effet de la concentration initiale du MO sur la décoloration photocatalytique en présence de 0.5 g L^{-1} TiO_2/ZnO /chitosan NTFs à pH naturel. Le pourcentage de décoloration a été remarquablement diminué lorsque la concentration initiale du colorant a été augmentée, en particulier lorsque la concentration initiale de colorant variait de 15 à 20 mg L^{-1} . L'explication de ce changement était que lorsque la concentration initiale du méthyl orange augmentait, la longueur du trajet des photons entrant dans la solution a diminué. Le contraire s'est produit à une concentration plus faible, et ainsi augmenté le nombre de photons absorbés par le catalyseur.

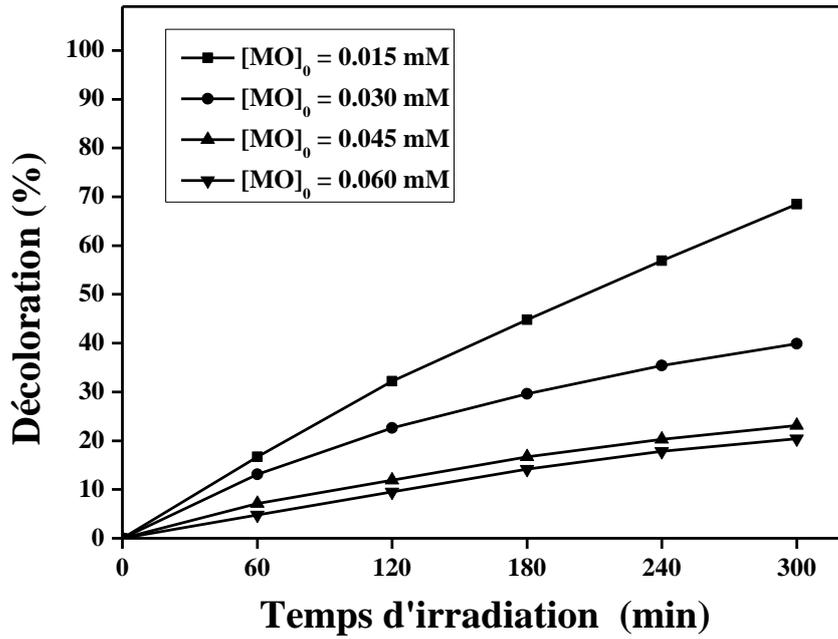


Figure III.6. Effet de la concentration initiale du MO sur l'efficacité de la décoloration dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche du TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, pH = 6.9, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 600 tr/min).

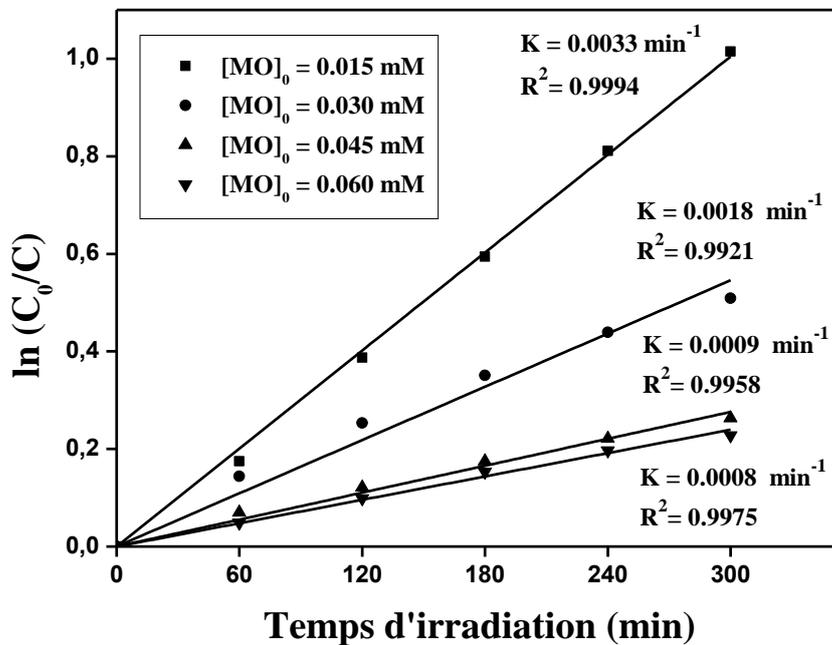


Figure III.7. Cinétique du premier ordre de la décoloration du MO pour différentes concentrations initiales dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche du TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, pH = 6.9, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 600 tr/min).

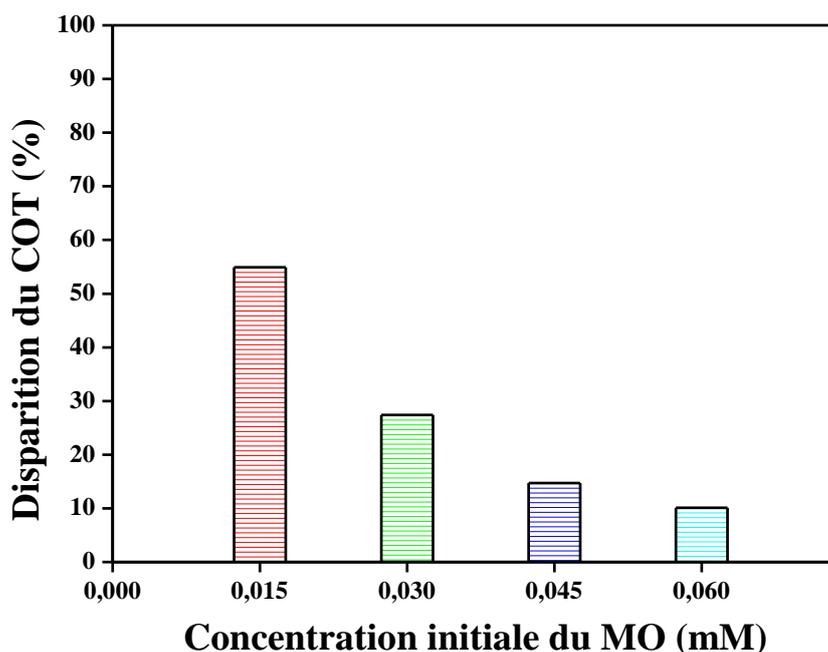


Figure III.8. Effet de la concentration initiale de la solution du MO sur l'efficacité de la minéralisation, après 300 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche du TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, pH = 6.9, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 600 tr/min).

III.4.3.1.2 Effet du pH de la solution du polluant

Généralement, les eaux usées des industries textiles ont une large gamme de valeurs de pH. Habituellement, le pH joue un rôle important dans les caractéristiques des colorants des eaux usées et c'est l'un des paramètres les plus importants qui influencent les procédés de photo-oxydation [2].

L'effet du pH de la solution sur l'efficacité des procédés de photodécoloration et de photominéralisation du méthyl orange a été étudié dans la gamme du pH de 3-11. La **figure III.9** montre le pourcentage du MO décoloré et La **figure III.10** montre le pourcentage du COT du MO disparu à différentes valeurs du pH après 5 h de réaction. La photodécoloration et la photominéralisation du MO, respectivement, ont été diminuées de 69.4% et 57.49% à 15,8% et 7.84% lorsque le pH augmente de 3 à 13, respectivement. On peut voir que la minéralisation du colorant était plus lente que leur décoloration en raison de la formation des produits organiques intermédiaires durant le processus de la photooxydation du colorant. Comme le montre ces figures, l'effet du pH peut être divisé en trois gammes, la première gamme du pH est acide de 3 à 5, elle représente la gamme à haute efficacité de décoloration et de minéralisation de 69.4% et 57.49% à 58.7% et 46.67%, respectivement, la deuxième gamme du pH de 7 à 9 avec des taux de décoloration et minéralisation de 38.8% et 26.78% à 36,3% et 24.39%, respectivement, et la troisième gamme du pH est alcaline de

11 à 13, elle représente la gamme à faible efficacité de décoloration et minéralisation de 20.7% et 12.75% à 15.8% et 7.84%, respectivement. Ces résultats sont en accord avec la littérature rapportée par Ökte et Yılmaz [4]. Les auteurs ont expliqué le rôle du pH sur la décoloration photocatalytique du MO par le pH du point de charge nulle (pH_{pcn} 6.8) de TiO_2 , on s'attend à ce que les réactions de surface suivantes se produisent à différentes valeurs du pH :



où $TiOH$ est le groupe "titanol" de la surface. Donc, il est raisonnable de s'attendre à ce que les charges électriques du colorant et de la surface du photocatalyseur déterminent l'étendue de l'adsorption. À $pH < pH_{pcn}$, les forces d'attraction entre la surface du TiO_2 chargée positivement et le MO chargée négativement favorisent l'adsorption. Au contraire, à $pH > pH_{pcn}$, la surface du TiO_2 est chargée négativement et les forces répulsives entre la surface de TiO_2 et le MO conduisent à une adsorption faible [4]. Alors, en raison de la charge négative du colorant (MO) et de la charge variable de la surface du TiO_2 , les valeurs du pH acides facilitent l'élimination du MO par rapport aux valeurs du pH alcalines.

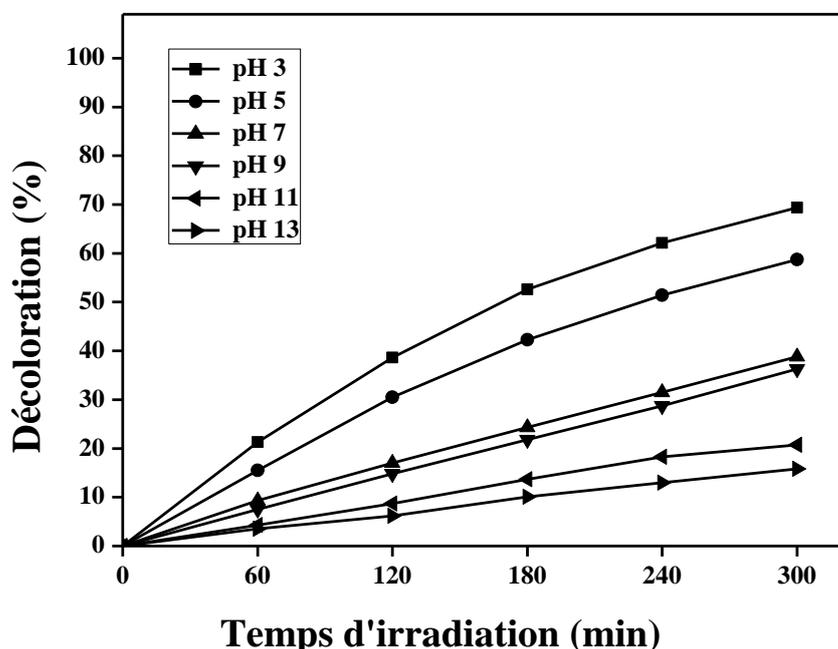


Figure III.9. Effet du pH de la solution du MO sur l'efficacité de la décoloration dans le procédé UV/ TiO_2 en mode batch (monocouche du TiO_2 poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, concentration initiale du MO = 0.03 mM, $I = 17.25 W/m^2$, $V_{ag} = 600 tr/min$).

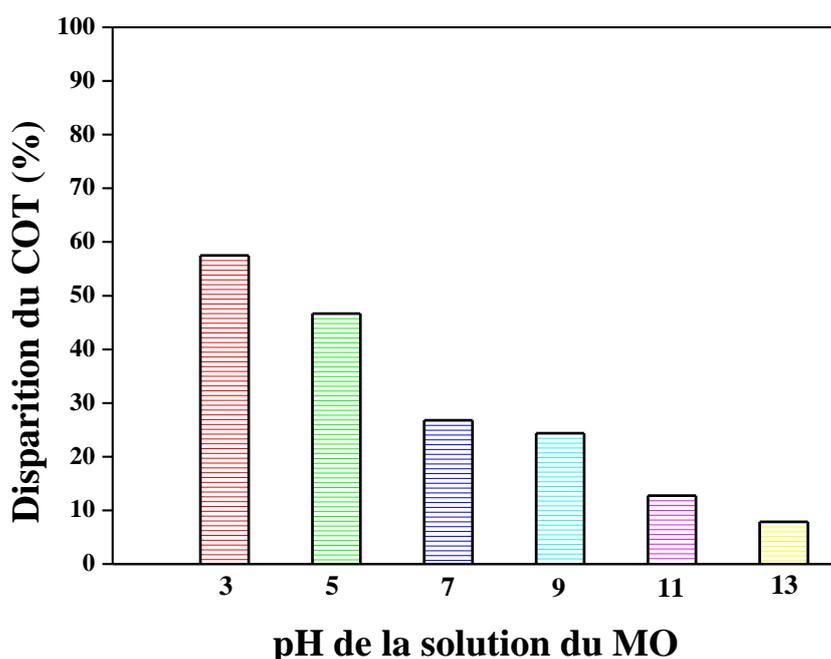


Figure III.10. Effet du pH de la solution du MO sur l'efficacité de la minéralisation, après 300 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche du TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, concentration initiale du MO = 0.03 mM, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 600 tr/min).

III.4.3.1.3 Effet de la vitesse d'agitation de la solution du polluant

La vitesse d'agitation de la solution du polluant est un facteur important dans le processus photocatalytique en raison de son rôle pour assurer un bon contact entre les molécules du polluant et les particules du catalyseur durant la réaction de la photoélimination du polluant. Les **figure III.11** et **III.12** montrent l'effet de la vitesse d'agitation (V_{ag}) de la solution sur les efficacités de la décoloration et la minéralisation du MO, respectivement. Les résultats indiquent que la décoloration et la minéralisation ont été augmentées de 23.3% et 12.29% à 79.5% et 66.57%, respectivement, lorsque la vitesse d'agitation a augmenté de 200 tr/min jusqu'à la valeur optimale de 800 tr/min, puis la décoloration et la minéralisation ont diminué à 56.3% et 45.23%, respectivement, lorsque la vitesse d'agitation a augmenté de 800 tr/min à 1000 tr/min. Le processus de la photominéralisation est lent par rapport à la photodécoloration du MO. On peut mentionner que la vitesse d'agitation élevée de la solution est essentielle pour assurer suffisamment d'interaction possible entre les molécules du colorant et les particules du catalyseur et ainsi promouvoir les chances pour qu'ils se rencontrent. Cependant, l'agitation vigoureuse plus élevée a provoqué la formation du vortex qui a réduit le contact entre la solution du colorant et la surface totale du catalyseur immobilisé. Par conséquent, les phénomènes de vortex peuvent diminuer l'efficacité du processus d'élimination du colorant.

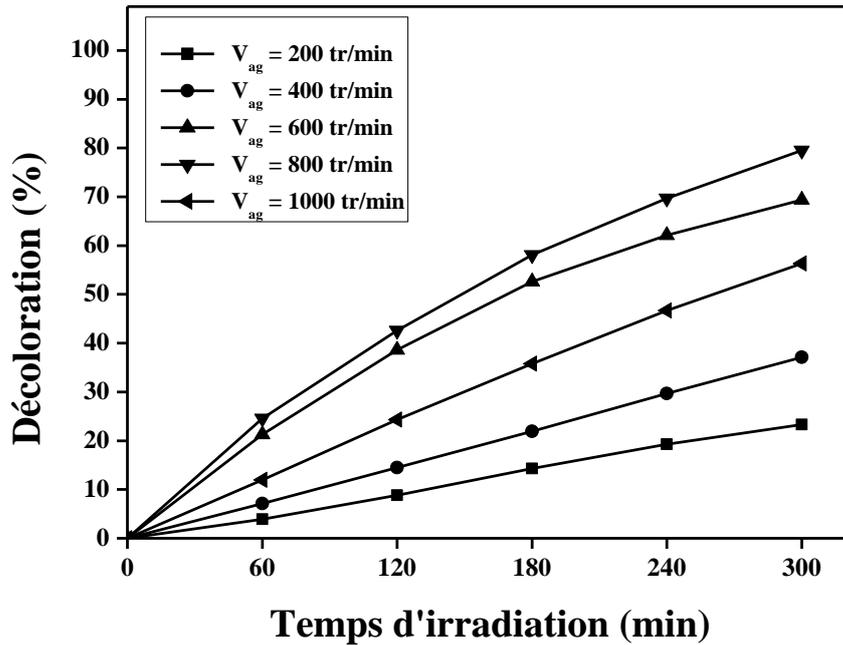


Figure III.11. Effet de la vitesse d'agitation de la solution sur l'efficacité de la décoloration du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche du TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, concentration initiale du MO = 0.03 mM, pH = 3, I = 17.25 W/m²).

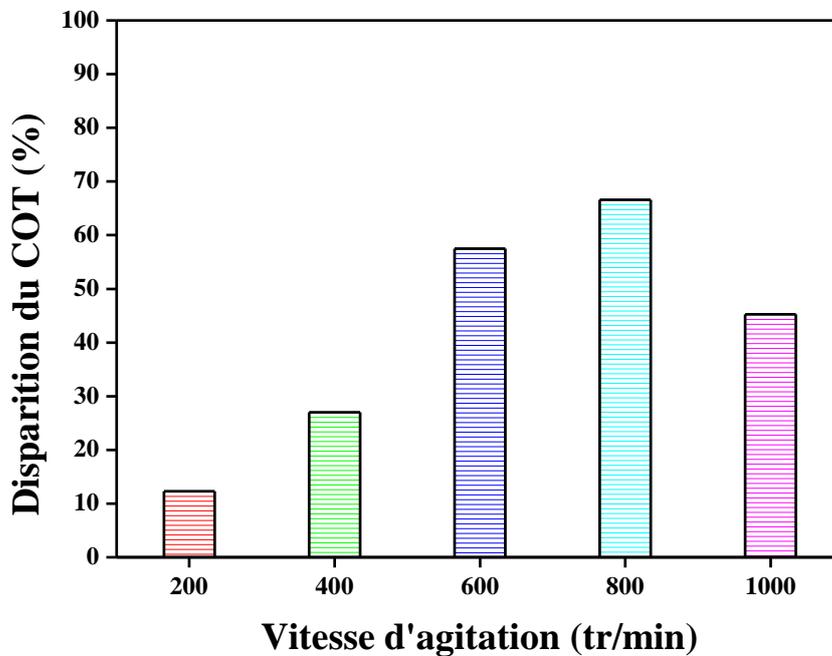


Figure III.12. Effet de la vitesse d'agitation de la solution du MO sur l'efficacité de la minéralisation, après 300 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche du TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, [MO]₀ = 0.03 mM, pH = 3, I = 17.25 W/m²).

III.4.3.1.4 Effet de l'intensité lumineuse

L'intensité de la lumière UV est principalement changée en changeant la position des lampes UV [20,21]. Fondamentalement, l'efficacité de la dégradation augmente avec l'intensité du rayonnement UV, de sorte que l'intensité lumineuse élevée améliorera l'excitation des particules de photocatalyseur pour générer les paires électrons-trous. Les trous décomposent les contaminants adsorbés à la surface du photocatalyseur et oxydent l'eau pour former les radicaux libres. En outre, l'augmentation des radicaux hydroxyles dégrade les contaminants dans la solution [21].

L'influence de l'intensité lumineuse des irradiations UV (I) sur la décoloration et la minéralisation du MO a également été étudiée dans la gamme de 17.25 à 65.85 W/m² en modifiant la distance entre la lampe UV et la solution du colorant. Les résultats des **figures III.13** et **III.14** montrent que la décoloration du MO est plus rapide que leur minéralisation. En 180 minutes de réaction, la décoloration et la minéralisation du MO ont été augmentées de 58.1% et 45.09% à 74.1% et 62.16%, respectivement, lorsque l'intensité lumineuse a augmenté de 17.25 à 30.96 W/m² et ont augmenté jusqu'à 97.6% et 85.67%, respectivement, lorsque l'intensité lumineuse atteint 65.85 W/m². Ainsi, l'augmentation totale de la décoloration et la minéralisation du colorant est de 39.5% et 40.58%, ce qui correspond à une augmentation de l'intensité lumineuse de 48.6 W/m². On constate que la forte augmentation de l'intensité lumineuse a amélioré l'efficacité du processus d'élimination du colorant et a accéléré ce processus de 300 min à 180 min. Ces augmentations considérables de décoloration et minéralisation du MO ont confirmé que l'activité photocatalytique du TiO₂ comme catalyseur immobilisé était fortement influencée par l'intensité lumineuse des irradiations UV. Malgré les agglomérats, les multicouches du catalyseur n'ont pas provoqué aucune limitation remarquable de transfert des photons lumineux UV. L'intensité lumineuse élevée de 65.85 W/m² a fourni un nombre suffisant de photons à absorber par le catalyseur et donc la génération des paires électrons-trous et la production des radicaux hydroxyles a été maintenue plus élevée et, par conséquent, l'élimination du colorant a été beaucoup augmentée. Le même effet positif de l'intensité lumineuse des irradiations UV sur la dégradation du colorant a été rapporté par Behnajadi et al. [20]. Cette étude a montré que l'intensité lumineuse joue un rôle important dans la décoloration et la dégradation de l'acide rouge 27 (AR 27) où l'augmentation de l'intensité lumineuse de 18.8 à 58.5 W/m² a augmenté la décoloration de 25 à 42% et la dégradation de 13 à 28% pour 80 cm de longueur de photoréacteur. Aussi, Gaya et Abdullah [22] ont également signalé que la vitesse de réaction photocatalytique dépend largement de l'absorption des irradiations par le photocatalyseur. Les auteurs ont déclaré que la dégradation du polluant augmente avec l'augmentation de l'intensité lumineuse pendant la dégradation photocatalytique.

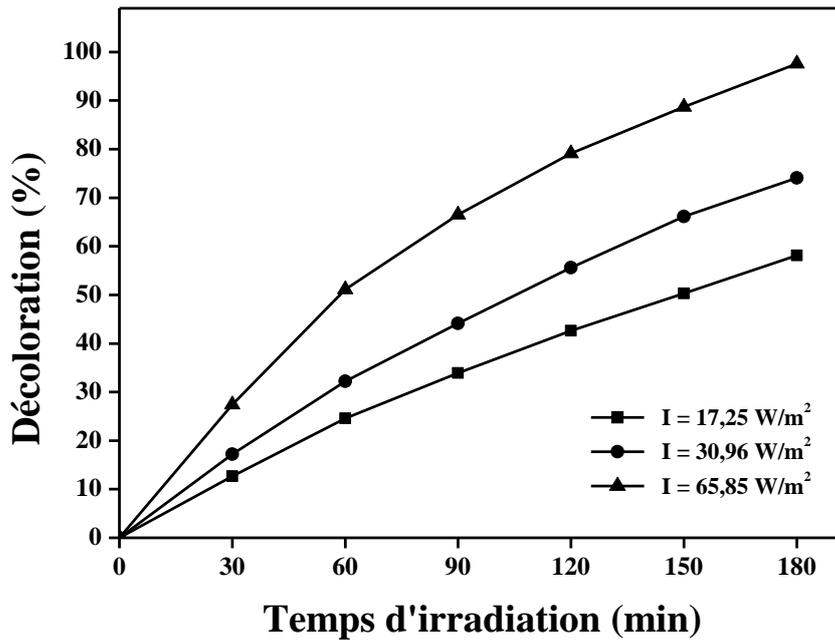


Figure III.13. Effet de l'intensité lumineuse sur l'efficacité de la décoloration du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche du TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, [MO]₀ = 0.03 mM, pH = 3, V_{ag} = 800 tr/min).

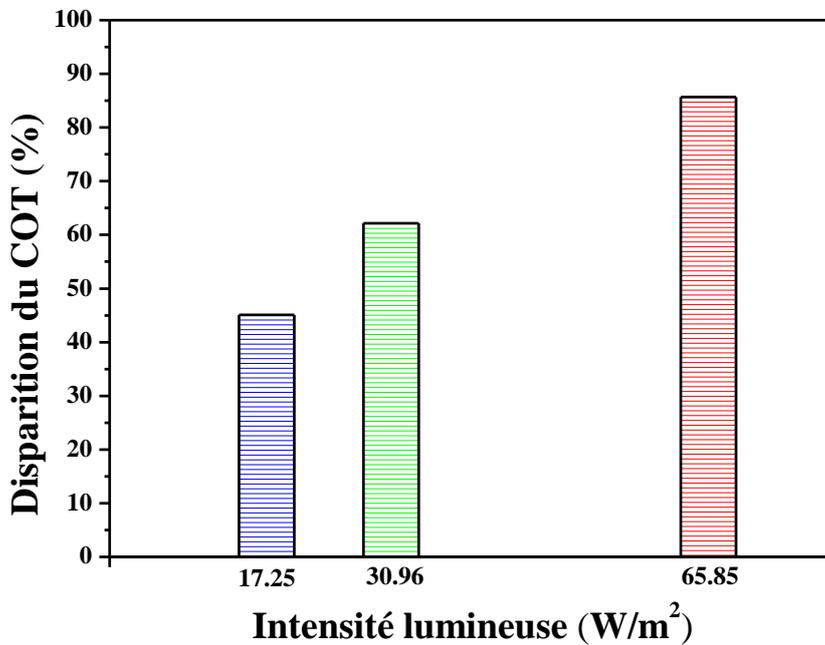


Figure III.14. Effet de l'intensité lumineuse sur l'efficacité de la minéralisation de la solution du MO, après 180 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch (monocouche du TiO₂ poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, [MO]₀ = 0.03 mM, pH = 3, V_{ag} = 800 tr/min).

III.4.3.1.5 Effet du nombre de couches du catalyseur

La vitesse de la réaction photocatalytique est fortement influencé par la concentration du photocatalyseur [22]. On sait que les réactions photocatalytiques hétérogènes montrent une augmentation proportionnelle de la photodégradation avec la quantité du catalyseur immobilisée. Généralement, dans n'importe quelle application photocatalytique donnée, la concentration optimale du catalyseur doit être déterminée, afin d'éviter l'excès du catalyseur et d'assurer l'absorption totale de photons efficaces. En effet, une diffusion de lumière défavorable et une réduction de la pénétration de la lumière dans la solution sont observées avec l'excès du photocatalyseur déposé [22].

L'effet du nombre de couches du catalyseur a été étudié dans la décoloration et la minéralisation du MO par le procédé UV/TiO₂ aux conditions optimales et les résultats sont présentés sur les **figures III.15** et **III.16**. On peut voir que la minéralisation du MO est lente par rapport à leur décoloration. Dans ces processus photocatalytiques, le dépôt d'une couche sur la monocouche du TiO₂ a augmenté la quantité du TiO₂ déposée de 54.9 mg à 77.3 mg et la décoloration et la minéralisation du MO de 51.1% et 40.51% à 77.38% et 65.47%, respectivement, après 60 minutes d'irradiation. Le dépôt de la troisième couche a également augmenté autant la quantité du TiO₂ déposée de 77.3 mg à 98.9 mg et la décoloration et la minéralisation du MO de 77.38% et 65.47% à 98.9% et 87.39%, respectivement, dans la même période du temps. Le dépôt de deux couches sur la monocouche du TiO₂ a augmenté la décoloration et la minéralisation du MO et a diminué le temps correspondant de la réaction de 180 min à 60 min. Ainsi, le dépôt des multicouches a beaucoup amélioré l'efficacité du processus d'élimination du polluant et a accéléré 3 fois ce processus. Donc, le processus photocatalytique efficace pour éliminer le colorant présent dans la solution de l'eau nécessite une quantité suffisante du catalyseur doit être supporté en utilisant un système de multicouches. En outre, ces résultats ont confirmé absolument le résultat attendu auparavant (voir pics DRX sur la **figure III.4**) concernant l'activité photocatalytique élevée de trois couches du catalyseur en raison de la cristallinité élevée des films du TiO₂. On peut considérer que les multicouches du TiO₂ sont photocatalytiquement actives à l'élimination du MO dans le réacteur optimal. Sampaio et al. [7] ont indiqué que les conversions finales du phénol atteintes après 240 min sont de 75%, 86% et 90%, en utilisant une, deux et trois couches, respectivement. Ainsi, la meilleure efficacité photocatalytique des films du TiO₂ dans l'élimination du phénol est obtenue avec trois couches du TiO₂ anatase.

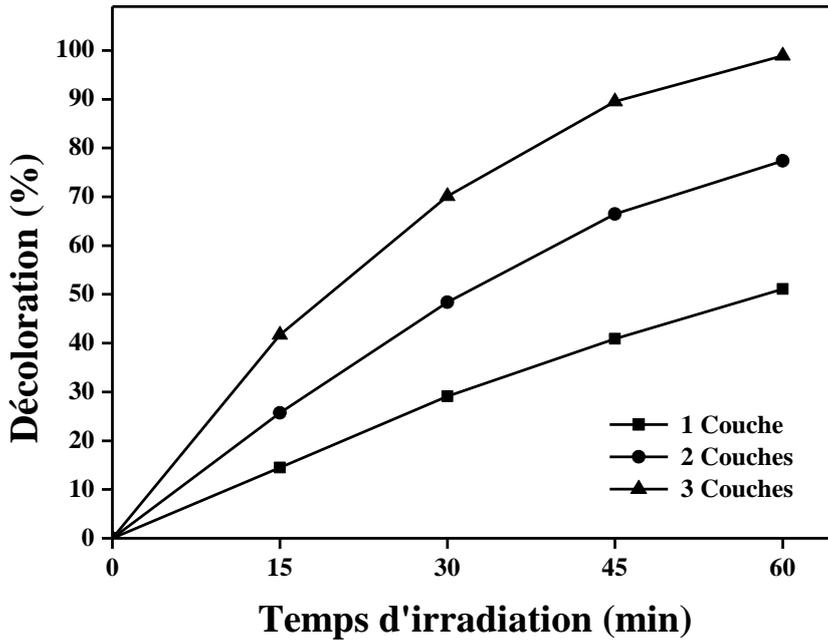


Figure III.15. Effet du nombre de couches du catalyseur sur l'efficacité de la décoloration du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch ([MO]₀ = 0.03 mM, pH = 3, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

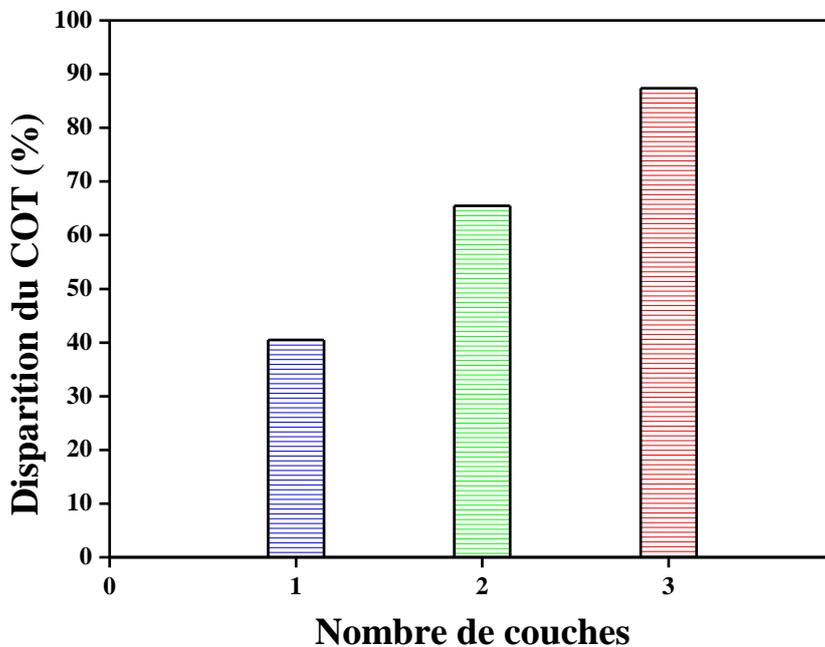


Figure III.16. Effet du nombre de couches du catalyseur sur l'efficacité de la minéralisation de la solution du MO, après 60 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch ([MO]₀ = 0.03 mM, pH = 3, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

III.4.3.1.6 Effet des conditions opératoires globales sur l'élimination du MO

La décoloration et la minéralisation de 0.03 mM du MO ont été étudiées dans deux cas, les conditions initiales et optimales (une monocouche et trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur le verre de 54.9 et 98.9 mg, potentiel d'hydrogène de 6.9 et 3, intensité lumineuse des irradiation UV de 17.25 et 65.85 W/m², vitesse d'agitation de 600 et 800 tr/min, respectivement). Les résultats de la minéralisation sont présentés avec ceux de la décoloration pour montrer la différence entre ces processus. Comme il apparaît sur la **figure III.17**, l'optimisation des conditions opératoires a augmenté la minéralisation et l'élimination de la couleur de 27.4% et 39.9% à 87.39% et 98.9%, respectivement, et réduit le temps nécessaire à cette élimination de 300 min à 60 min. La décoloration et la minéralisation du colorant ont été beaucoup améliorées dans les conditions optimales. Ainsi, le système UV/TiO₂ était plus efficace et plus rapide dans les conditions opératoires optimales dont l'oxydation photocatalytique du colorant était plus efficace et 5 fois plus rapide dans les conditions optimales que ce lui dans les conditions initiales. Par rapport au procédé de la décoloration du MO, la minéralisation était plus lente dans les deux cas, le système UV/TiO₂ initial et optimal résultants en des niveaux finaux de la décoloration supérieur à ceux de la minéralisation. Cette lenteur est due à la formation de produits organiques intermédiaires durant l'oxydation des molécules du colorant. La même différence entre la décoloration et la minéralisation du MO a été explorée par de nombreux auteurs. Trabelsi et al. [23] ont étudié la décoloration et la dégradation photocatalytique solaire du méthyl orange à base du TiO₂ immobilisé. Les auteurs ont rapporté que 92% de la décoloration et 70% de la minéralisation du MO (concentration initiale de 0.015 g/L) ont été obtenus en 360 min d'irradiation UV. Les auteurs ont indiqué que la formation d'intermédiaires organiques par l'oxydation peut influencer sur la valeur du COT dans la solution irradiée et que les valeurs du COT diminuent lentement parce que les intermédiaires organiques sont profondément oxydés en CO₂. De plus, la réduction ralentie du COT est peut-être due au fait que les produits organiques intermédiaires tels que les acides carboxyliques sont plus difficiles à oxyder que leur composé parent (colorant azoïque dans ce cas). L'oxydation complète se déroule à une vitesse de réaction beaucoup plus lente [23]. Ljubas et al. [24] ont étudié la décoloration et la minéralisation du méthyl orange par l'utilisation de nanoparticules du TiO₂ (1500 mg/L) activées par rayonnement solaire. La décoloration totale de la solution a été réalisée en 30 à 60 minutes, tandis que l'élimination du COT était comprise entre 60 et 90%. En comparaison avec le processus de la décoloration, la minéralisation est plus lente. Les auteurs ont rapporté que les produits de dégradation des colorants sont certainement encore présents dans la solution. Pour leur élimination totale, la période d'exposition au rayonnement devrait être prolongée. Une efficacité inférieure dans l'élimination de la teneur en COT était attendue parce que les intermédiaires développés entrent en compétition avec les molécules du colorant parent (MO) au cours du processus de la dégradation. De plus, la lenteur de la minéralisation du colorant après un certain temps peut s'expliquer par la difficulté à convertir les atomes (N) des colorants en composés azotés oxydés, ce qui implique que le plus grand nombre de groupes azo dans la molécule du colorant ralentit le

processus de la minéralisation. Ainsi, la nécessité d'éliminer totalement la formation des produits de dégradation, ce qui peut être important vis-à-vis de l'écotoxicité [24].

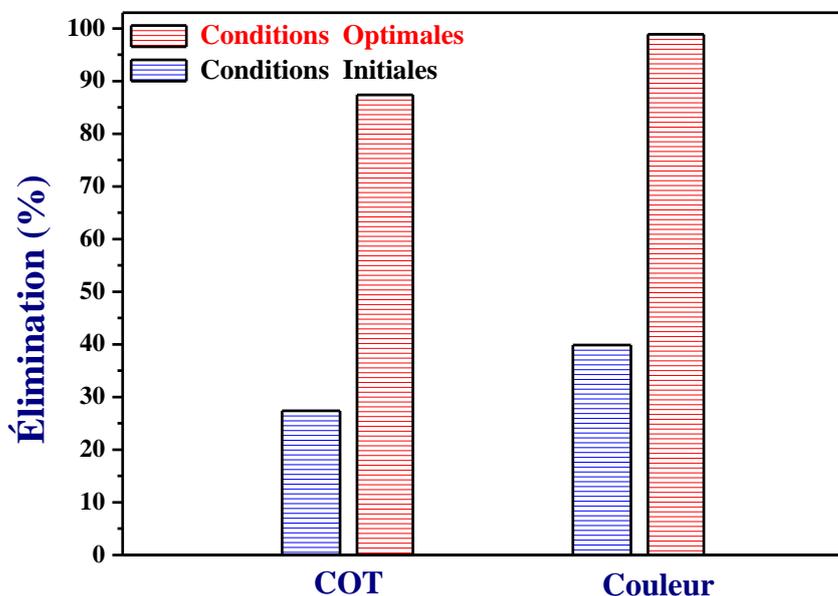


Figure III.17. Effet des conditions opératoires sur la décoloration et la minéralisation du MO, après 60 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode batch. [MO]₀ = 0.03 mM ; conditions initiales (monocouche du TiO₂ en poudre déposée sur le verre = 54.9 mg, pH = 6.9, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 600 tr/min) ; conditions optimales (Trois couches de TiO₂ en poudre déposées sur le verre = 98.9 mg, pH = 3, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

III.4.3.2 *Reproductibilité des films du catalyseur*

La stabilité mécanique et la réutilisation des films sont des propriétés essentielles pour une application réaliste d'un réacteur photocatalytique structuré [25]. La stabilité dans les performances de recyclage du catalyseur est un facteur important pour une application pratique [26].

Afin d'évaluer la reproductibilité des films de TiO₂, des tests de réutilisation pour cinq cycles de 3 h ont été réalisés dans le même réacteur expérimental dans les conditions opératoires optimales (solution pH 3, vitesse d'agitation de 800 tr/min, haute intensité lumineuse de 65.85 W/m²) en utilisant des échantillons de différents nombres de couches supportées du catalyseur. Comme on peut le voir dans le **tableau III.3**, les activités des films immobilisés après 5 cycles de réutilisation ont légèrement diminué, résultants en les pourcentages de décoloration du méthyl orange (49.63%, 74.53%, 95.95%) par rapport à ceux des films frais de (51.1%, 77.38%, 98.9%), ce qui a entraîné des diminutions faibles de l'activité photocatalytique de 1.47%, 2.85%, 3.95% pour 1, 2 et 3 couches de catalyseur

déposé, respectivement. La perte d'efficacité de décoloration a augmenté avec le nombre de couches déposées et elle est due à l'encrassement des films du TiO₂ [27]. Le phénomène d'encrassement de la surface du catalyseur est causé par la formation de sous-produits et leur accumulation dans les cavités et sur les sites actifs de surface du catalyseur [4]. Cet encrassement apparaît clairement à la surface des échantillons du TiO₂ réutilisés dans des couleurs jaunes semblables à la couleur spécifique du MO et empêche le contact entre les particules de catalyseur et les molécules du colorant. Bien que cet obstacle technique, les résultats ont montré clairement une légère diminution de la décoloration du MO après cinq cycles de réutilisation et aussi une très faible perte de décoloration du MO entre deux cycles successifs (varie entre 0.34% et 0.77%). Ainsi, la réutilisation des films du TiO₂ pour cinq cycles de réaction n'affectait pas la décoloration du MO à grande échelle. Par conséquent, les films du TiO₂ comme catalyseur sont reproductibles dans le processus de photoélimination du MO.

Malgré que le photocatalyseur a conservé son activité après plusieurs cycles, il est recommandé de traiter l'encrassement de la surface du catalyseur pour réduire plus le temps nécessaire à l'élimination du colorant et aussi pour régénérer l'activité du catalyseur et activer leur propriété super-hydrophile. Pour étudier cette possibilité lors de la régénération des échantillons du catalyseur après leur utilisation pendant cinq cycles, un simple test de régénération a été effectué par lavage des échantillons à l'eau distillée en tant que solution peu coûteuse et appropriée qui ne perturberait pas les propriétés physico-chimiques du catalyseur. Comme le montre le **tableau III.3** dans la dernière colonne, les décolorations du MO obtenue après test de régénération sont 51.1%, 75.95% et 97.34% pour 1, 2 et 3 couches, respectivement. On constate que la monocouche du TiO₂ a récupéré 100% de sa photoactivité initiale. Cependant, les 2 et 3 couches ont récupéré 98% et 97% de leur photoactivité initiale, respectivement. On peut considérer que le test de régénération est efficace pour traiter l'encrassement du photocatalyseur.

Tableau III.3 : Efficacité de réutilisation des films du TiO₂ pour la décoloration du MO.

Nombre de couches	Masse cumulée/ Surface (mg cm ⁻²)	Décoloration du MO après réutilisation (%)					Décoloration du MO après le test de régénération (%)
		Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5	
1	7.32	51.10	50.76	50.41	50.03	49.63	51.10
2	10.31	77.38	76.68	75.98	75.26	74.53	75.95
3	13.19	98.90	98.20	97.47	96.72	95.95	96.04

III.4.3.3 *Photolyse de la solution du Méthyl Orange*

La solution du MO (0.03 mM, 0.25 L) a été exposée aux irradiations ultraviolettes pendant 5 h. On a constaté que dans les conditions initiales (solution naturelle de pH 6.9, faible intensité lumineuse de 17.25 W/m^2 , vitesse d'agitation de 600 tr/min), seulement 2.45% du MO ont été décolorés et seulement 1.13% du MO ont été minéralisés. Cependant, aux conditions opérationnelles optimales (solution de pH 3, haute intensité lumineuse 65.85 W/m^2 , vitesse d'agitation de 800 tr/min) ; 29.07% du MO ont été décolorés et 13.62% du MO ont été minéralisés. Haji et al. [11] a rapporté que 26% du MO ont été décomposés après 4 h d'exposition aux irradiations UV lorsqu'ils ont traité 20 mL de la solution du MO (0.078 mM) sous des lampes UV avec une intensité lumineuse de $1586 \mu\text{W cm}^{-2}$. Il est bien connu dans la littérature que la photolyse est le système le plus lent pour l'élimination des colorants.

III.4.3.4 *Conclusion*

Trois couches immobilisées du catalyseur TiO_2 ont été préparées par une technique facile de trempage-tirage (dip-coating) et caractérisées par les analyses DRX et MEB. Les films de TiO_2 ont été produits d'une forme fixe et stable de phase anatase pure avec une structure cristalline augmentée avec le nombre de couches. Pendant la procédure de déposition en multicouche, le support en verre a été couvert progressivement par des films poreux des particules de TiO_2 . Les films ont été trouvés mécaniquement stables et reproductibles dans le procédé de la photodécoloration du méthyl orange.

L'élimination du Méthyl orange par la photolyse seule est très lente. L'étude cinétique de la photodécoloration du méthyl orange dans le procédé UV/ TiO_2 a montré une réaction du premier ordre. Le processus de la minéralisation du méthyl orange a été trouvé lent par rapport au processus de la décoloration, en raison de la formation des intermédiaires organiques qui ont ralenti la minéralisation du colorant.

La décoloration et la minéralisation photocatalytique du MO ont été influencées par les paramètres opératoires. L'augmentation de la concentration initiale du MO a abaissé les efficacités de photodécoloration et de photominéralisation et a ralenti la cinétique de la réaction d'élimination du colorant. La vitesse d'agitation optimale de 800 tr/min de la solution du polluant a augmenté légèrement la décoloration et la minéralisation du méthyl orange. Le milieu acide, en particulier le pH 3 de la solution, a significativement augmenté la décoloration et la minéralisation du MO. L'intensité lumineuse UV élevée de 65.85 W/m^2 a considérablement augmenté la décoloration et la minéralisation du colorant à 97.6% et 85.67%, respectivement, et réduit le temps de réaction de 5h à 3 h. Trois couches déposées du catalyseur TiO_2 ont fortement amélioré l'élimination du MO par l'augmentation de la photodécoloration et la photominéralisation du MO à 98.9% et 87.39%, respectivement, et la réduction du temps de la réaction de photooxydation de 3h à 1 h. Ainsi, globalement, les conditions opératoires optimales et l'utilisation de trois couches immobilisées du catalyseur

TiO₂ ont accéléré la réaction d'élimination du méthyl orange 5 fois par rapport aux conditions opératoires initiales en présence d'une monocouche supportée. Les multicouches du TiO₂ déposées ont été trouvées photocatalytiquement actives pour décolorer et minéraliser le méthyl orange et le système immobilisé a été trouvé reproductible et a offert un avantage remarquable de la surface spécifique élevée obtenu par l'immobilisation d'une grande quantité du catalyseur sur une petite surface du support. Cet avantage a accéléré intensivement la réaction d'élimination du colorant. Le catalyseur immobilisé peut remplacer le mode en suspension et résoudre les problèmes des coûts du post-traitement, de la séparation et d'agrégats.

En conclusion, le procédé optimal UV/TiO₂ avec trois couches du catalyseur supporté a été trouvé plus efficace dans l'élimination du MO et 5 fois plus rapide que le procédé UV/TiO₂ appliqué dans les conditions opératoires initiales avec une seule couche déposée du catalyseur.

III.4.4 Procédé UV/H₂O₂

III.4.4.1 Effet de la concentration initiale du colorant

L'utilisation d'un réactif oxydant tel que H₂O₂ est nécessaire pour accélérer le processus d'élimination du colorant. Il a été rapporté que la présence du H₂O₂ dans des solutions exposées à une irradiation UV de longueur d'onde inférieure à 280 nm provoque la génération des radicaux hydroxyles (OH[•]) selon l'équation suivante [28] :



Donc, on pense que dans ce cas, les radicaux (OH[•]) ont été générés par la photolyse des molécules du H₂O₂ et, par conséquent, ces radicaux ont oxydé les molécules de colorant conduisant à des composés intermédiaires et finalement à la décoloration et à la dégradation complète de la solution. D'où, la vitesse de réaction a été considérablement augmentée lorsque H₂O₂ a été ajouté à la solution de colorant qui a été soumise à des irradiations UV [28].

L'effet de la concentration initiale du colorant, allant de 0.015 mM à 0.06 mM, sur les efficacités de la décoloration et la minéralisation du MO dans le procédé UV/H₂O₂, a été étudié à pH acide 3. Le dosage initial du H₂O₂ ajouté a été ajusté ([H₂O₂]₀/[MO]₀ = 500), afin de fournir suffisamment de radicaux hydroxyles pendant toute la réaction [29]. Les **figures III.18** et **III.20** montrent les variations de décoloration et de minéralisation du MO, respectivement, en fonction du temps de la réaction pour quatre concentrations initiales du colorant utilisées. Les taux finaux de décoloration et de minéralisation ont été diminués à mesure que la concentration initiale du colorant augmentait. 95.8% et 83.77%, 73.9% et 61.93%, 67.2% et 55.2%, 54.3% et 42.13%, de la décoloration et de la minéralisation du MO, respectivement, ont été réalisés en 60 min de réaction, pour les concentrations initiales de 0.015, 0.03, 0.045 et 0.06 mM, respectivement. Il est observé que pour toutes les

concentrations initiales du MO étudiées dans le procédé UV/H₂O₂, la minéralisation du colorant est lente par rapport à sa décoloration.

On peut observer sur la **figure III.19** que la réaction de décoloration peut être considérée du premier ordre pour toutes les concentrations initiales étudiées. Les constantes de vitesse K obtenues confirment les taux de décoloration obtenus sur la **figure III.18**. Le K le plus élevé (0.0514 min⁻¹) pour la concentration initiale la plus faible (0.015 mM) représente la cinétique la plus rapide par rapport aux autres valeurs (0.0233, 0.0189 et 0.0136 min⁻¹) pour 0.03, 0.045 et 0.06 mM du colorant, respectivement.

La progression de la réaction d'oxydation des molécules organiques en solution dépend de la quantité des radicaux hydroxyles produits par la photolyse du H₂O₂ et consommés par cette solution. Lorsque la concentration du H₂O₂ est constante, la forte dose de polluant consomme plus de radicaux hydroxyles dont leur production est constante. En outre, a forte concentration du polluant, un grand nombre de molécules est présente dans la solution, ce qui réduit à la fois l'absorption des photons lumineux et la production de radicaux OH* très réactifs et leurs interactions avec les molécules du colorant en solution. Pour ces raisons, la photooxydation du colorant (MO) était lente en présence des fortes doses de polluant. Par conséquent, l'augmentation de la concentration initiale en colorant a diminué la décoloration et la minéralisation du MO.

Plusieurs travaux publiés supporté l'effet négatif de la concentration croissante du colorant. Haji et al [11] ont étudié l'effet de la concentration initiale du MO allant de 1.46 x 10⁻⁵ à 9.27 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ sur la dégradation du MO lorsque le colorant a été traité par UV/H₂O₂ en maintenant [H₂O₂]₀ constant à 4.58 x 10⁻² mol L⁻¹. Les auteurs ont indiqué que le temps requis pour obtenir une conversion spécifique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Il a été rapporté que le comportement de l'élimination lente du colorant avec un dosage croissant du colorant a été expliqué par le fait que l'orsque la concentration du colorant augmentait, la solution devenait moins perméable à l'irradiation UV. En conséquence, les irradiations UV reçues par les molécules du H₂O₂ ont diminué, conduisant à une diminution de la concentration des radicaux hydroxyles générés. Seyedsalehi et al. [29] ont constaté que l'efficacité d'élimination du colorant Acid Orange 7 par le system UV/ H₂O₂ était réduite de 72% à 63% lorsque sa concentration initiale était augmentée de 25 à 75 mg/L. Les auteurs ont indiqué que la production de radicaux hydroxyles reste constante dans les conditions opératoires constantes, par conséquent, en augmentant la concentration du polluant, les radicaux seront consommés et par conséquent l'efficacité du procédé diminuera. Manikandan et al. [30] ont évalué le procédé UV/H₂O₂ pour la dégradation de l'acid orange 7. Les auteurs ont rapporté que la vitesse de dégradation du colorant diminuée avec l'augmentation de sa concentration initiale (100 à 500 mg/L). Les doses élevées de polluant consomment plus de radicaux hydroxyles dont la production est constante. Ils ont indiqué qu'une concentration du colorant trop élevée pourrait être défavorable à la pénétration de la lumière UV et donc diminuer la vitesse de la

réaction d'élimination de ce colorant. Aussi, deux travaux publiés ont rapporté la même raison possible de ce comportement [31,32]. Les auteurs sont d'accord sur le fait qu'à forte concentration du colorant, la pénétration des photons entrant dans la solution diminue et que la solution devient de plus en plus imperméable à l'irradiation UV, ce qui réduit l'efficacité de la photo-oxydation du colorant.

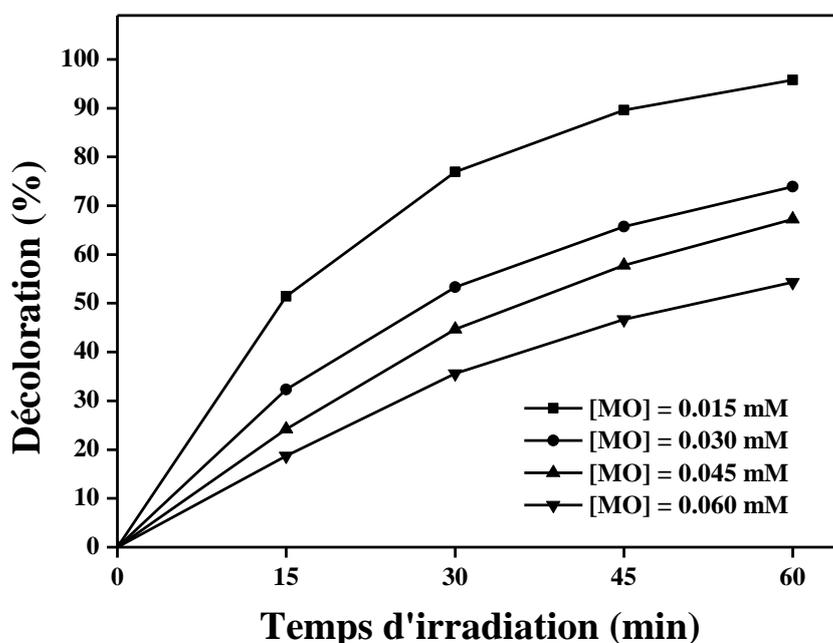


Figure III.18. Effet de la concentration initiale du MO sur l'efficacité de la décoloration en mode batch dans le procédé UV/H₂O₂ ([MO]₀ (pH = 3), [H₂O₂]₀/[MO]₀ = 500, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

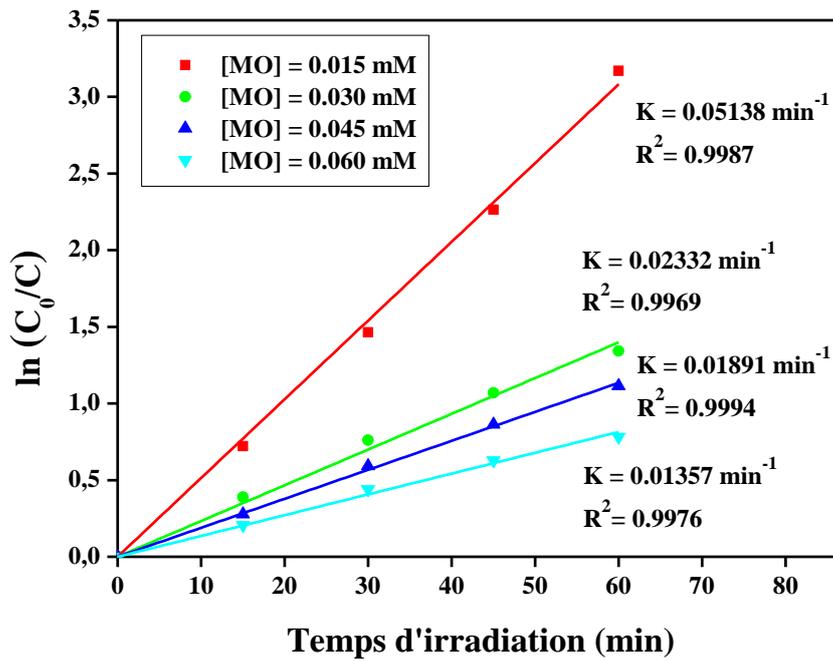


Figure III.19. Cinétique du premier ordre de la décoloration du MO en mode batch dans le procédé UV/H₂O₂ pour différentes concentrations initiales du colorant ([MO]₀ (pH = 3), [H₂O₂]₀/[MO]₀ = 500, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

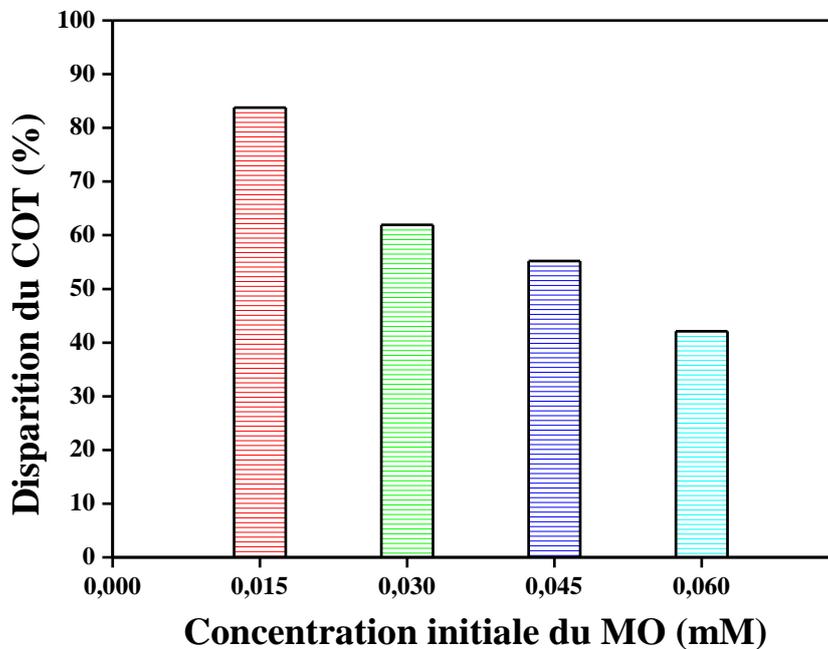


Figure III.20. Effet de la concentration initiale de la solution du MO sur l'efficacité de la disparition du COT, après 60 min d'irradiation dans le procédé UV/H₂O₂ en mode batch ([MO]₀ (pH = 3), [H₂O₂]₀/[MO]₀ = 500, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

III.4.4.2 Effet de la concentration initiale du H₂O₂

Dans l'objectif d'étudier l'effet de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène sur l'efficacité de l'élimination du méthyl orange, cinq solutions différentes du H₂O₂ (10.57, 17.60, 24.63, 35.14 et 43.88 mM) ont été préparées pour être ajoutées à la concentration initiale du MO (0.03 mM, pH 3). Les expériences ont été réalisées dans le même réacteur photocatalytique optimal utilisé dans le procédé UV/TiO₂. Les **figures III.21** et **III.22** montrent que lorsque [H₂O₂]₀ augmente de 10.57 mM à 17.60 mM, les efficacités de décoloration et de dégradation du colorant, respectivement, ont été légèrement augmentées de 94.1% et 82.71% à 99.8% et 87.79% en 60 minutes de la réaction d'élimination. Cependant, lorsque [H₂O₂]₀ a été encore augmenté au-delà de 17.60 mM, les efficacités de décoloration et de dégradation du colorant ont été diminuées. Les taux de décoloration et de dégradation obtenus, respectivement, étaient de 90.3% et 78.41%, 86.2% et 74.32%, 81.5% et 68.95% pour 24.63, 35.14 et 43.88 mM de [H₂O₂]₀, respectivement.

Dans la présente étude, l'optimum de [H₂O₂]₀ qui a conduit à une décoloration et dégradation élevée du colorant, a été estimé à 17.60 mM correspondant à un rapport molaire [H₂O₂]₀/[MO]₀ de 587. De nombreux auteurs ont confirmé le fait qu'un optimum de [H₂O₂]₀ existait pour obtenir une élimination élevée des colorants. Haji et al [11] ont trouvé un rapport molaire [H₂O₂]₀/[MO]₀ de 590 pour la décoloration du méthyl orange par le procédé UV/H₂O₂. Shu et al [28] ont rapporté que le rapport optimal [H₂O₂]₀/[colorant]₀ pour la décoloration de l'acide noir 1 par le procédé UV/H₂O₂ était de 500 à 800. Initialement, l'augmentation de [H₂O₂]₀ a augmenté la production de radicaux hydroxyles, selon la réaction (8) et, par conséquent, la décoloration et la dégradation du colorant augmente. Cependant, l'augmentation supplémentaire de [H₂O₂]₀ a probablement favorisé la réaction de production des radicaux hydroperoxydes (HO₂[•]) moins oxydante que les radicaux hydroxyles (OH[•]). Les radicaux hydroperoxydes sont formés par l'excès des molécules du H₂O₂ selon la réaction suivante [21] :



Par suite, l'excès du H₂O₂ pourrait conduire à la consommation des oxydants actifs (radicaux hydroxyles (OH[•])) par la réaction (10) autre que la réaction d'élimination du colorant et, par conséquent, réduire le taux de cette réaction [9]. Vaez et al [3] ont rapporté l'existence d'une concentration optimale de [H₂O₂]₀ qui conduit à des taux importants de décoloration et de dégradation du colorant. Ils ont indiqué que le peroxyde d'hydrogène peut augmenter le taux de formation des radicaux hydroxyles de deux façons. Premièrement, la réaction de réduction de H₂O₂ à la bande de conduction produirait des radicaux hydroxyles (**Eq. II.25**). Deuxièmement, l'auto-décomposition du H₂O₂ par irradiation produirait également les radicaux hydroxyles.

Bouanimba et al [33] ont constaté que la décoloration du BPB a été améliorée par l'ajout d'une faible dose du H_2O_2 et retardée lorsque le surdosage était utilisé, en raison de la formation des radicaux hydroperoxydes moins réactifs.

En général, l'efficacité de l'élimination du colorant augmente jusqu'à ce qu'une concentration optimale en H_2O_2 soit atteinte. Mais à haute concentration, H_2O_2 peut agir comme un piège des trous de la bande de valence et des radicaux hydroxyles.

Comme remarque importante des données du procédé de la photooxydation du colorant par UV/ H_2O_2 , le processus de minéralisation du MO était plus lent que la décoloration. Le même comportement a été trouvé par Mohey El-Dein et al. [34] où une minéralisation lente du colorant azoïque Reactive Black 5 a été obtenue dans laquelle 50% minéralisation et 100% décoloration ont été réalisés en 300 min d'irradiation UV en présence de 90 mM d' $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$.

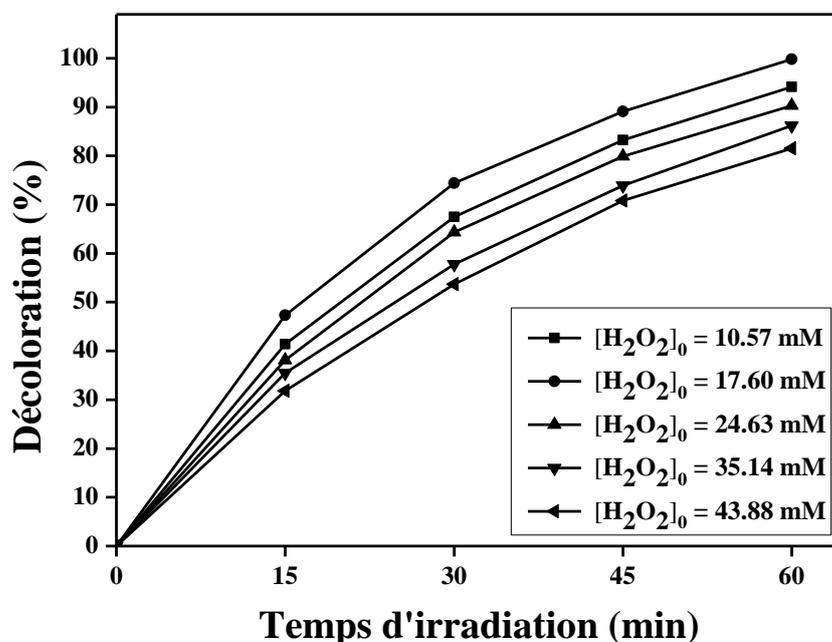


Figure III.21. Effet de la concentration initiale du H_2O_2 sur l'efficacité de la décoloration du MO dans le procédé UV/ H_2O_2 en mode batch. $[\text{MO}]_0 = (0.03 \text{ mM}, \text{pH } 3)$, $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $V_{\text{ag}} = 800 \text{ tr/min}$.

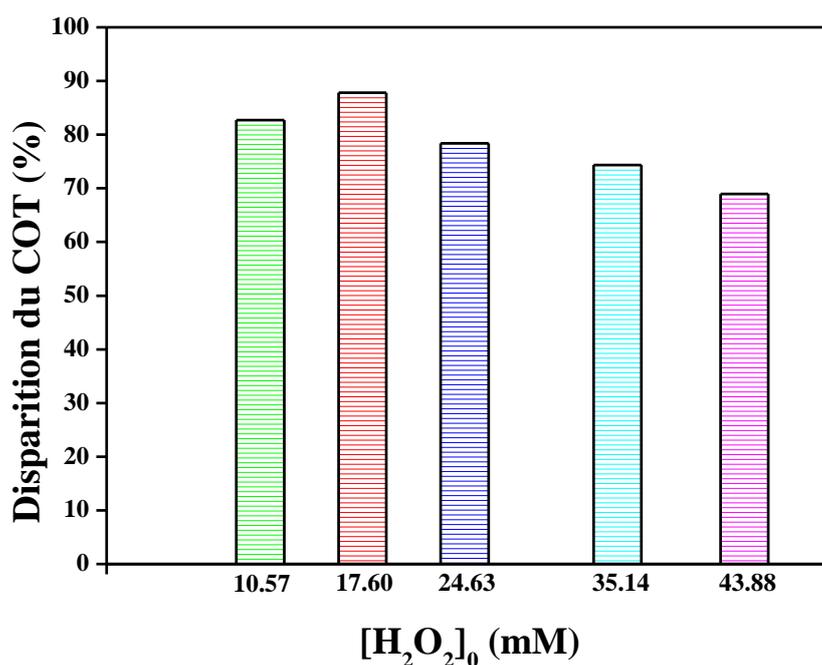


Figure III.22. Effet de la concentration initiale du H_2O_2 sur l'efficacité de la disparition du COT de la solution du MO, après 60 min d'irradiation dans le procédé UV/ H_2O_2 en mode batch. $[MO]_0 = (0.03 \text{ mM}, \text{pH } 3)$, $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $V_{ag} = 800 \text{ tr/min}$.

III.4.5 Procédé $TiO_2/UV/H_2O_2$

L'optimisation des paramètres opératoires (solution pH 3, trois couches immobilisées de la poudre du TiO_2 de 98.9 g, forte intensité lumineuse (I) de 65.85 W/m^2 , vitesse d'agitation (V_{ag}) de 800 tr/min) a intensément amélioré la décoloration et la dégradation du MO. Dans laquelle 98.9% et 87.39% de décoloration et de dégradation du colorant, respectivement, ont été réalisées en 60 minutes dans les conditions optimisées après un processus lent dont seulement 39.9% et 27.4%, respectivement, ont été réalisées en 300 minutes de la réaction dans les conditions initiales (voir les **figures III.6, III.8, III.15 et III.16**). En dépit de ce résultat, l'élimination du MO par l'utilisation du procédé UV/ TiO_2 seul nécessite plus d'amélioration pour atteindre un niveau satisfaisant de traitement pratique efficace des eaux usées sous irradiations UV, surtout en termes de rapidité.

Les agents oxydants ont une grande influence sur les réactions de dégradation photocatalytiques des colorants [35].

Le problème pratique dans l'utilisation du TiO_2 en tant que photocatalyseur est la recombinaison indésirable des électrons-trous, qui, en l'absence de l'accepteur ou de donneur d'électrons approprié, est extrêmement efficace et représente donc la principale étape de gaspillage d'énergie, limitant ainsi le rendement quantique réalisable. Ils ont donc

estimé que, la stratégie pour inhiber la recombinaison électron-trou est d'ajouter des accepteurs d'électrons irréversibles au système de réaction [35].

L'addition du H_2O_2 pourrait fournir un accepteur d'électrons et accélérer l'élimination du MO. Ainsi, pour rendre la décoloration et la dégradation du MO plus rapide et tester l'effet de l'accepteur d'électrons sur le procédé UV/ TiO_2 dans les conditions opératoires optimales, des expériences ont été menées à différentes concentrations du H_2O_2 allant de 5.29 à 17.6 mM avec le maintien à la fois de la quantité du catalyseur à 98.9 mg et la concentration du colorant à 0.03 mM.

Comme on peut le voir à partir des données des **figures III.23** et **III.25**, la décoloration et la dégradation du MO ont atteint 90.22% et 79.21%, respectivement, en seulement 10 min de la réaction lorsque 5.29 mM du H_2O_2 ont été ajoutés à la solution du colorant en présence d'échantillon de trois couches déposées du TiO_2 . L'échantillon de photocatalyseur utilisé avec l'addition de 10.57 mM du H_2O_2 présente l'activité photocatalytique la plus élevée ; la décoloration et la dégradation du MO ont atteint 100% et 88.99%, respectivement, en seulement 10 min de réaction. Ce résultat indiquait une efficacité maximale en peu de temps par rapport au procédé UV/ TiO_2 sans H_2O_2 où 98.9% et 87.39% de décoloration et de dégradation du MO sont obtenues, respectivement, en 60 minutes de la réaction. Ceci est attribuable au H_2O_2 facilitant la génération des radicaux hydroxyles, qui sont des agents oxydants puissants pour promouvoir efficacement la photoélimination du colorant [39]. Cependant, une augmentation supplémentaire de la concentration du H_2O_2 ajouté au-delà de 10.57 mM a empêché l'élimination du colorant, résultant en des taux de décoloration et de minéralisation de 93.9% et 82.89%, 86.7% et 75.69%, respectivement, pour 14.09 et 17.6 mM H_2O_2 , respectivement.

Les constantes de vitesse K obtenues sur la **figure III.24** ont suivi le même comportement que les rendements de décoloration obtenus sur la **figure III.23** résultant du K le plus élevé de 0.2834 min^{-1} pour la concentration initiale optimale du H_2O_2 (10.57 mM), ce qui représente la cinétique la plus rapide par rapport aux autres qui ont atteint des valeurs inférieures de 0.226 , 0.1888 et 0.1698 min^{-1} pour des doses de 14.09, 5.29 et 17.6 mM de H_2O_2 ajoutées, respectivement. On peut conclure que l'addition du H_2O_2 avec une concentration optimale de 10.57 mM a fortement amélioré l'efficacité de l'élimination du MO et accéléré 6 fois ce processus. Mais, l'addition du H_2O_2 au-delà de la valeur optimale a diminué l'efficacité de l'élimination du colorant.

De nombreux travaux publiés rapportent des résultats similaires. De nombreux auteurs ont étudié l'effet de l'addition de H_2O_2 sur la décoloration et la dégradation photocatalytique des colorants. Niu et Hao [12] ont étudié et expliqué l'effet de l'addition du H_2O_2 sur le rendement de la photooxydation du colorant. Les auteurs ont indiqué que l'effet de la dégradation amélioré devrait être attribué à l'augmentation de l'efficacité de la séparation des paires électron-trou et la concentration des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) générés par les réactions du H_2O_2 avec les électrons photogénérés ou par la photolyse directe du H_2O_2 .

L'addition d'un accepteur d'électrons irréversible H_2O_2 capture l'électron de la bande de conduction et favorise la séparation électron-trou. Cela signifie que le nombre disponible des trous et le temps de survie peuvent être augmentés et un pourcentage de la dégradation plus élevé est obtenu dans un temps relativement court. De plus, le radical hydroxyle produit (OH^\bullet) est un oxydant très fort et joue un rôle dominant dans le processus photocatalytique de certains colorants. Par conséquent, l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) facilitera la décoloration et la dégradation du MO [8]. Ouyang et al. [36] ont rapporté que la décoloration du MO par le composite MWCNT/ TiO_2 /CdS, dans l'échantillon avec 4 mmol/L du H_2O_2 ajoutée, a atteint environ 94.4% en 80 minutes, au lieu de 70.4% sans ajout de H_2O_2 . L'échantillon utilisé avec l'addition de 10 mmol/L de H_2O_2 présentait l'activité photocatalytique la plus élevée ; la décoloration du MO a atteint environ 98.3% en 80 min. Pour une concentration du H_2O_2 égale à 30 mmol/L, la décoloration du MO a diminué à 72.4% après 80 minutes d'irradiation, ce qui était similaire à la décoloration photocatalytique sans H_2O_2 . Huang et al. [37] ont rapporté pour la décoloration photocatalytique de la solution du méthyl orange par un catalyseur déposé sur la zéolite naturelle (TiO_2 modifié avec le Pt), une addition optimale de 1.2 mM du H_2O_2 apparaissait lorsque la concentration du H_2O_2 variait de 0.4 à 2 mM. Zhiyong et al. [38] a également rapporté que l'addition de 1 mM d' H_2O_2 à la solution du méthyl orange en présence du photocatalyseur TiO_2 P25 en suspension (0.5 g/l) et irradié par le soleil provoquait une décoloration totale du MO en 1 heure. Zhang et al [39] ont étudié l'effet du dosage du H_2O_2 sur la décoloration du méthylène par le procédé TiO_2 /UV/ H_2O_2 , ils ont trouvé une augmentation remarquable de la constante de vitesse dans la gamme de concentration du H_2O_2 (0 à 100 mg L^{-1}). Seule une faible augmentation a été observée dans la constante de vitesse lorsque le dosage du H_2O_2 a été augmenté à 200 mg L^{-1} et il n'y avait pratiquement aucun changement dans la constante de vitesse lorsque le dosage du H_2O_2 était supérieur à 200 mg L^{-1} . Il y avait une dose optimale du H_2O_2 , à laquelle les effets de l'élimination des colorants sur le photocatalyseur TiO_2 atteignaient le maximum. À une dose élevée du H_2O_2 au-delà de l'optimum, les effets de décoloration et de dégradation des colorants ont diminué. C'est parce que les radicaux OH^\bullet très réactifs et les trous de la bande de valence pourraient être consommés par le H_2O_2 lui-même comme indiqué dans les équations (III.10-12) [39]. En même temps, la recombinaison radical-radical comme réaction concurrentielle doit être prise en compte, comme décrit dans l'équation (13) [39].



Comme OH^\bullet et h_{BV}^+ sont des oxydants forts pour les polluants organiques, la décoloration et la dégradation photocatalytiques des colorants seront diminuées dans les conditions

d'excès du H_2O_2 . En outre, H_2O_2 peut être adsorbé sur les particules du TiO_2 pour modifier leurs surfaces et par la suite diminuer son activité photocatalytique [35].

Une autre remarque a été observée dans cette expérience est que dans les quatre procédés d'élimination du COT, le processus de minéralisation était plus lent que la décoloration. Ainsi, les taux finaux de la disparition du COT sont inférieurs à ceux de la décoloration finale. Ainsi, plus de temps de minéralisation est nécessaire pour atteindre le même taux spécifique de décoloration. La raison possible de cette lenteur est le fait que lorsque les concentrations initiales du colorant augmentent, la formation d'espèces intermédiaires augmente également et, par conséquent, l'efficacité de minéralisation diminue. De nombreux auteurs ont soutenu cette lenteur et expliqué les raisons possibles de ce fait. Tseng et al. [40] ont étudié l'influence du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation et la minéralisation du monochlorobenzène (MCB) au cours du procédé UV/ TiO_2 . En présence du catalyseur TiO_2 et la dose optimale du H_2O_2 , les expériences ont montré qu'une décoloration complète du MCB a été observée dans les 120 minutes d'irradiation. Cependant, dans les mêmes conditions, l'efficacité de minéralisation était d'environ 87.4% après 240 min du temps d'irradiation. Les auteurs ont indiqué que le COT est éliminé avec le temps d'irradiation en parallèle avec la dégradation du MCB. Cependant, il convient de noter que sous irradiation UV et en présence de diverses concentrations initiales de l'accepteur d'électrons, l'élimination complète de la couleur du MCB s'est produite dans les 120 minutes alors que le COT résiduel était encore observé. Ce phénomène impliquait la présence probable d'intermédiaires organiques transitoires dans le système photocatalytique [40]. Kulkarni et Thakur [41] ont rapporté qu'une décoloration complète et seulement 65% de minéralisation du colorant azoïque Navy blue HE2R 1 (0.025 mmol/L de concentration initiale) ont été obtenus en 1h par le procédé UV/ TiO_2 / ZnO / H_2O_2 avec un optimum $[H_2O_2]_0$ de 0.375 g/250 ml de solution. Les auteurs ont indiqué que la réduction des valeurs du COT de la solution du colorant traitée indique la minéralisation des molécules du colorant avec l'élimination de la couleur [41]. Zhang et al [37] ont rapporté que le temps d'élimination du COT était plus long que le temps de décoloration dans le processus d'oxydation du bleu de méthylène. Les auteurs ont indiqué que ce résultat pourrait correspondre au fait que les molécules du colorant sont décomposées en composés de plus bas poids moléculaire et que les intermédiaires contribuent encore au COT de la solution du colorant. L'émergence du plateau de minéralisation indique que l'oxydation totale est en voie d'achèvement, ce qui correspond à l'oxydation des produits les plus stables [39]. Yaman et Gündüz [42] ont étudié la décoloration et la minéralisation du C.I. Reactive Red 141 dans l'eau par procédé d'oxydation hétérogène. Ils ont rapporté que la décoloration du colorant textile diazo résulte de la destruction de la liaison $N = N$ avec l'addition de radicaux OH^\bullet . La minéralisation du colorant est l'oxydation totale des produits intermédiaires en CO_2 et H_2O et elle est plus lente que l'élimination de la couleur en raison de la priorité de l'attaque de OH^\bullet sur les liaisons $N = N$ [42]. La même explication peut être donnée dans le cas d'un composé azoïque comme le méthyl orange qui contient une liaison $N = N$ dans sa structure moléculaire.

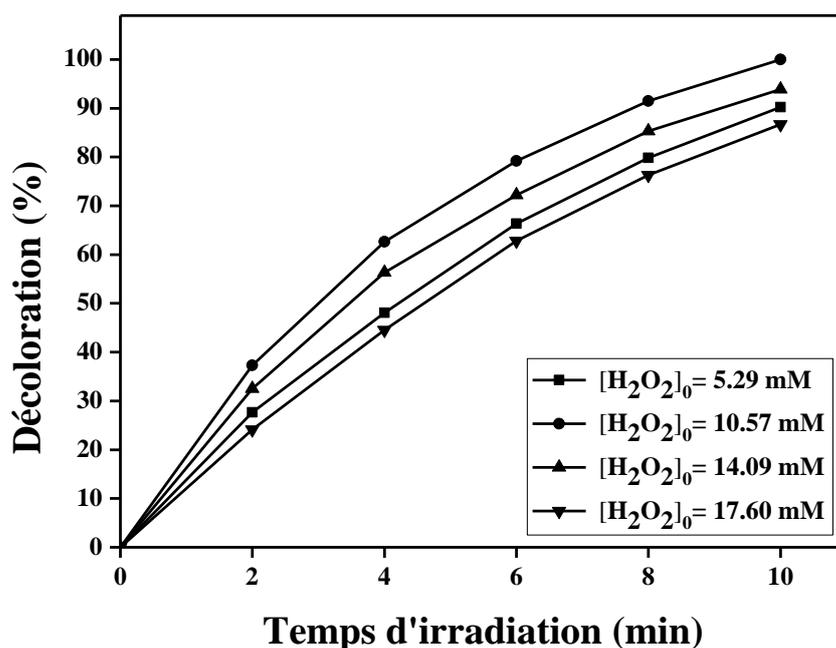


Figure III.23. Effet de la concentration initiale du H₂O₂ sur l'efficacité de la décoloration du MO en mode batch dans le procédé TiO₂/UV/H₂O₂. Trois couches du TiO₂ poudre déposées sur le verre = 98.9 mg, [MO]₀ = (0.03 mM, pH 3), I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min.

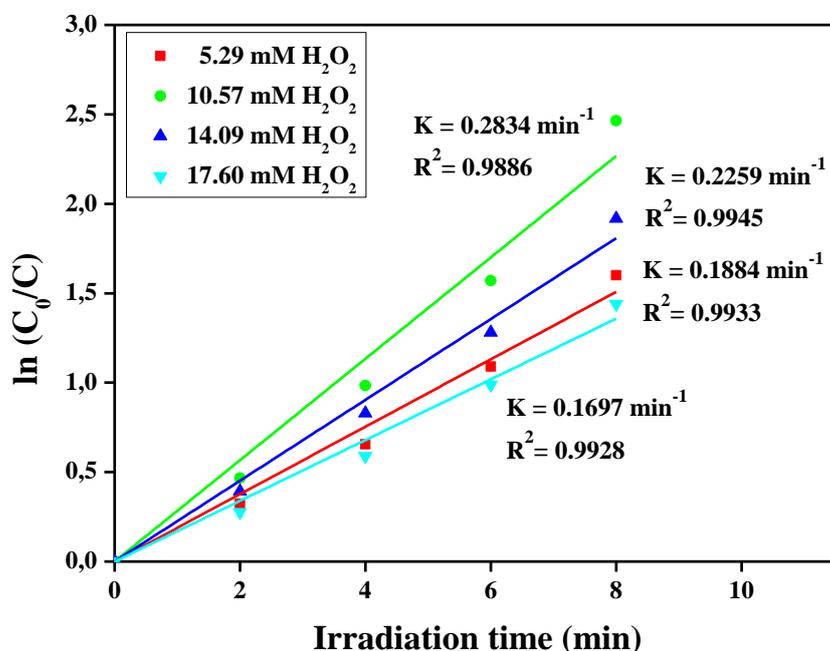


Figure III.24. Cinétique du premier ordre de la décoloration du MO en mode batch dans le procédé TiO₂/UV/H₂O₂ pour différentes concentrations initiales du H₂O₂. Trois couches du TiO₂ poudre déposées sur le verre = 98.9 mg, [MO]₀ = (0.03 mM, pH 3), I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min.

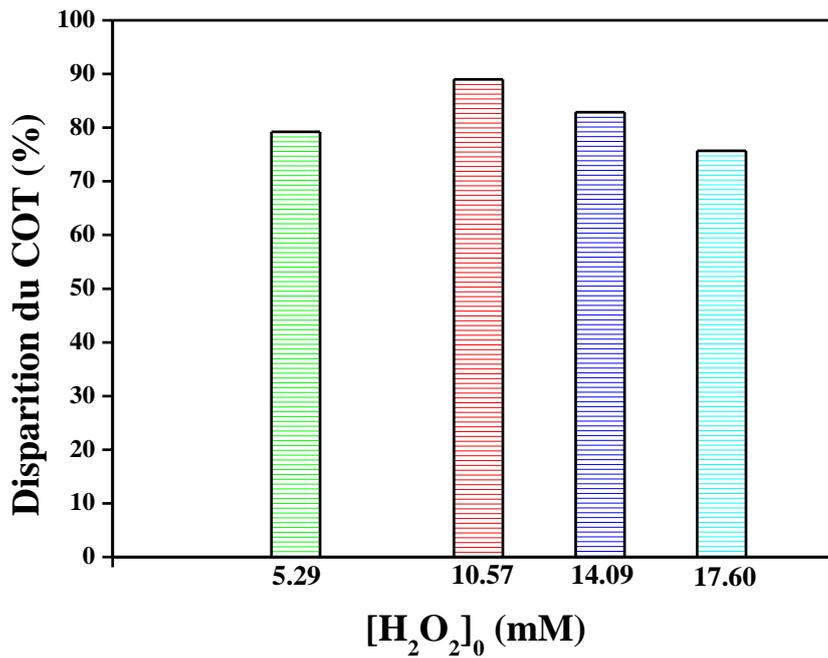


Figure III.25. Effet de la concentration initiale du H_2O_2 sur l'efficacité de la disparition du COT de la solution du MO en mode batch, après 10 min d'irradiation dans le procédé $TiO_2/UV/H_2O_2$. Trois couches du TiO_2 poudre déposées sur le verre = 98.9 mg, $[MO]_0 = (0.03$ mM, pH 3), $I = 65.85$ W/m², $V_{ag} = 800$ tr/min.

III.4.6 Comparaison des procédés UV, UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 et $TiO_2/UV/H_2O_2$ en mode batch

Les pourcentages finaux de décoloration et de minéralisation du MO obtenus par divers procédés (UV, UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 et $TiO_2/UV/H_2O_2$) dans les conditions opératoires optimales en mode batch sont présentés sur le **tableau III. 4** et la **figure III.26**.

Tableau III. 4 : Efficacités et rapidités de la photooxydation de 0.03 mM du méthyl orange (MO) par les procédés UV, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ et TiO₂/UV/ H₂O₂ dans les conditions optimales en mode batch.

Procédé	Conditions optimales	Efficacité de décoloration (%)	Efficacité de minéralisation (%)	Temps de réaction (min)
UV	[MO] ₀ (pH3), I = 65.85 W/m ² , V _{ag} = 800 tr/min	29.07	13.62	300
UV/TiO₂	[MO] ₀ (pH3), TiO ₂ déposées sur le verre = 98.9 mg, I = 65.85 W/m ² , V _{ag} = 800 tr/min,	98.9	87.39	60
UV/H₂O₂	[MO] ₀ (pH3), [H ₂ O ₂] ₀ = 17.60 mM, I = 65.85 W/m ² , V _{ag} = 800 tr/min	99.8	87.79	60
TiO₂/UV/H₂O₂	[MO] ₀ (pH3), TiO ₂ déposées sur le verre = 98.9 mg, [H ₂ O ₂] ₀ = 10.57 mM, I = 65.85 W/m ² , V _{ag} = 800 tr/min	100	88.99	10

En comparaison des efficacités de ces systèmes, l'utilisation de la lumière UV sans catalyseur TiO₂ et sans agent oxydant H₂O₂ pour l'élimination du colorant, représente le processus le moins efficace et le plus lent qui a décoloré et minéralisé, respectivement, seulement 29.07% et 13.62% en 5 h de réaction. Ainsi, la photolyse seule n'est pas capable de minéraliser le MO, même si la solution du polluant a été laissée exposée à la lumière UV pendant une période longue de temps.

Le processus UV/TiO₂ a beaucoup amélioré l'élimination du MO par l'augmentation des taux de décoloration et de minéralisation de 39.9% et 27.4% à 98.9% et 87.39%, respectivement, et la réduction du temps de la réaction de 5h à 1 h. Malgré cet avancement considérable, les pourcentages élevés de décoloration et minéralisation du colorant et la période du temps de la réaction très réduite, restent relativement loin des objectifs souhaités pour atteindre une élimination complète et rapide du colorant. En outre, l'élimination du MO à une concentration critique du H₂O₂ (17.60 mM) dans le procédé UV/H₂O₂ a donné des meilleurs résultats en matière des efficacités de décoloration et de minéralisation de 99.8% et 87.79%, respectivement, en seulement 1 heure de réaction. Significativement, la décoloration et la dégradation du MO, respectivement, étaient similaires dans les deux cas (98.9%, 99.8%) et (87.39%, 87.79%) pour UV/TiO₂ et UV/H₂O₂, respectivement, ce qui indique que les deux procédés sont capables de fournir presque les mêmes niveaux d'élimination du colorant dans la même période du temps de la réaction dans le même réacteur optimal.

Jusqu'à présent, les résultats acceptables obtenus par les procédés UV/TiO₂ et UV/H₂O₂ nécessitaient plus d'avancement pour rendre le temps de la réaction photocatalytique plus rapide pour une élimination complète du MO. Pour atteindre cet objectif, une combinaison du photocatalyseur avec l'agent oxydant a été effectuée. On constate que par rapport à UV/TiO₂ et UV/H₂O₂ seul, TiO₂/UV/H₂O₂ en présence de 10.57 mM du H₂O₂ et 98.9 mg de TiO₂ fixé a donné une meilleure élimination de 10 mM du MO (100% décoloration et 88.99% minéralisation), en seulement 10 minutes de réaction. Niu et Hao [8] ont rapporté que dans les expériences menées à différentes concentrations du H₂O₂ allant de 2.5 à 20 mM et utilisé pour dégrader 20 mg/L du MO, plus de 96.00% du MO a été dégradé en 30 min en présence de 20 mM de H₂O₂ et seulement 84.09% en l'absence du H₂O₂ en 60 minutes. Autin et al [7] ont rapporté que, pour la dégradation de 1 mg L⁻¹ de métaldéhyde par 1.2 mg L⁻¹ du TiO₂ ou 8 mM du H₂O₂, les cinétiques de photodégradation ont révélé des valeurs presque similaires pour les procédés UV/TiO₂ et UV/H₂O₂ indiquant que les deux procédés sont capables de fournir les mêmes niveaux de réaction dans les conditions optimales.

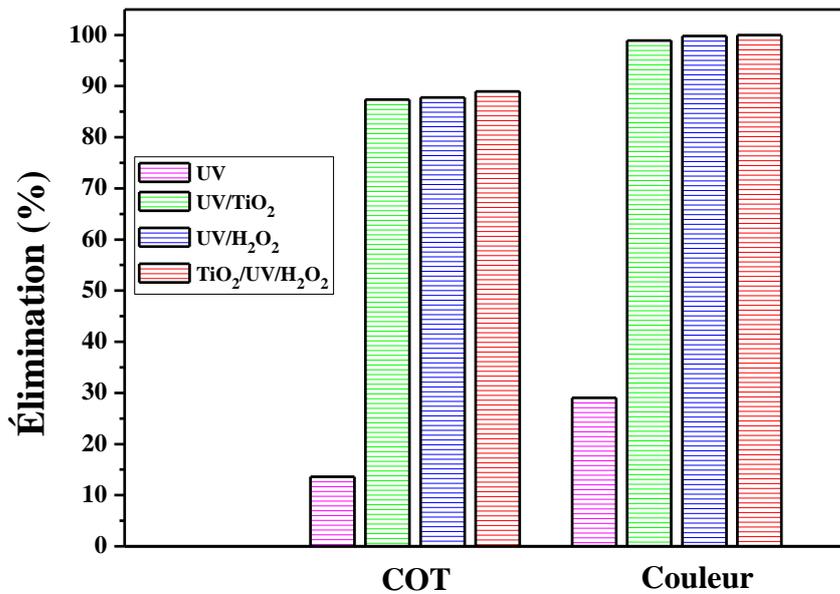


Figure III.26. Comparaison des taux finaux de décoloration et de minéralisation de 0.03 mM MO (pH 3) obtenus en mode batch par différents procédés (UV, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ et TiO₂/UV/H₂O₂) en 300, 60, 60 et 10 min de réaction, respectivement. Conditions opératoires optimales : $I = 65.85 \text{ W/m}^2$, $V_{ag} = 800 \text{ tr/min}$, Trois couches du TiO₂ poudre déposées sur le verre = 98.9 mg (pour UV/TiO₂ et TiO₂/UV/H₂O₂), $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 17.60$ et 10.57 mM pour UV/H₂O₂ et TiO₂/UV/H₂O₂, respectivement.

III.4.7 Conclusion

La décoloration et la minéralisation du colorant azoïque le méthyl orange (MO) en solution aqueuse en tant que composé organique modèle ont été étudiées en mode batch par trois procédés d'oxydation avancée (UV/TiO₂, UV/H₂O₂ et TiO₂/UV/H₂O₂). Pour tous les procédés appliqués, la photominéralisation était plus lente que le procédé de photodécoloration en raison de la formation de produits intermédiaires organiques par l'oxydation des molécules du colorant ; la priorité de l'attaque de OH^{*} sur les liaisons N = N du colorant azoïque (MO) qui favorisait le processus d'élimination des couleurs ; ainsi le nombre élevé des groupes azoïques dans la molécule du colorant qui ont ralenti le processus de minéralisation.

Le procédé UV/TiO₂ dans le réacteur optimal a été jugé efficace pour décolorer 98.9% et dégrader 87.39% du méthyl orange en 60 minutes de réaction grâce à des couches immobilisées, stables et reproductibles qui offrent un avantage remarquable d'une surface spécifique élevée de catalyseur fixé sur une petite surface du support. Cet avantage a amélioré considérablement la réaction d'élimination du colorant. L'oxydation photocatalytique du colorant par le système UV/TiO₂ était 5 fois plus rapide dans les conditions optimales que dans les conditions initiales.

Dans le procédé UV/H₂O₂, une concentration optimale du H₂O₂ de 17.60 mM (correspondante à un rapport molaire [H₂O₂]₀/[MO]₀ de 587) a conduit à 99.8% décoloration et 87.79% minéralisation du MO en 60 minutes du temps de la réaction.

Dans les procédés UV/TiO₂ et UV/H₂O₂, Les cinétiques de la réaction de photooxydation du MO étaient bien décrites par le modèle du premier ordre. Dans les conditions opératoires optimisées, les deux procédés UV/H₂O₂ et UV/TiO₂ peuvent fournir presque les mêmes efficacités d'élimination du colorant.

L'addition du H₂O₂ au procédé UV/TiO₂ dans les conditions opératoires optimales a fortement amélioré la photodécoloration et la photominéralisation du méthyl orange et réduit le temps nécessaire à l'élimination de ce colorant. Ce résultat a également été confirmé par les constantes de vitesse K : (0.0018, 0.0233 et 0.2834 min⁻¹) des procédés d'oxydation avancée utilisés (UV/TiO₂, UV/H₂O₂ et TiO₂/UV/H₂O₂), respectivement.

L'addition du peroxyde d'hydrogène en tant qu'agent oxydant à la concentration optimale de 10.57 mM H₂O₂ (correspondante au rapport molaire [H₂O₂]₀/[MO]₀ de 352) à 98.9 mg de trois couches immobilisées du photocatalyseur TiO₂ a conduit à la décoloration totale et la minéralisation de 88.99% de méthyl orange avec une cinétique d'oxydation rapide de seulement 10 minutes de réaction. Ainsi, dans les conditions optimales, l'élimination du MO par l'utilisation du procédé combiné (TiO₂/UV/H₂O₂) était plus efficace et 6 fois plus rapide que celle obtenu par l'utilisation de l'UV/TiO₂ ou UV/H₂O₂ seul. Par conséquent, l'optimisation des paramètres opérationnels a amélioré de manière intensive les performances du système TiO₂/UV/H₂O₂.

On peut conclure qu'en général, la technique appropriée qui devrait être appliquée pour éliminer la pollution de l'eau et des eaux usées dépendre de l'efficacité, la rapidité du procédé et les facteurs opératoires.

Les procédés UV/TiO₂, UV/H₂O₂ et TiO₂/UV/H₂O₂ peuvent être appliqués dans le réacteur optimal pour éliminer le colorant (MO) dans le milieu aqueux en tant que composé modèle de polluants organiques. Cependant, en matière d'efficacité et de rapidité, TiO₂/UV/H₂O₂ reste le système le plus approprié pour cette application.

Les résultats obtenus de ces applications faciles et efficaces devraient encourager des futures recherches dans un réacteur pilote en mode de flux continu qui serait plus approprié pour être appliqué dans un système du traitement industriel pour l'élimination totale des polluants organiques.

Références Bibliographiques

- [1] M. E. Simonsen, H. Jensen, Z. Li, E. G. Sjøgaard, Surface properties and photocatalytic activity of nanocrystalline titania films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 200 (2008) 192–200.
- [2] H. Zhu, R. Jiang, Y. Fu, Y. Guan, J. Yao, L. Xiao, G. Zeng, Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation, *Desalination* 286 (2012) 41–48.
- [3] M. Vaez, A. Z. Moghaddam, N. M. Mahmoodi, S. Alijani, Decolorization and degradation of acid dye with immobilized titania nanoparticles, *Process. Saf. Environ. Protect.* 90 (2012) 56–64.
- [4] A.N. Ökte, Ö. Yılmaz, Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO₂ supported ZSM-5, *Appl. Catal. B: Environ.* 85 (2008) 92–102.
- [5] M. Kulkarni¹, P. Thakur, Photocatalytic Degradation of Real Textile Industrial Effluent under UV Light Catalyzed by Metal Oxide Nanoparticles, *Nepal Journal of Science and Technology* 15 (2014) 105–110.
- [6] A. Riga, K. Soutsas, K. Ntampeglitis, V. Karayannis, G. Papapolymerou, Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes, *Desalination*. 211 (2007) 72–86.
- [7] Olivier Autin, Julie Hart, Peter Jarvis, Jitka MacAdam, Simon A. Parsons, Bruce Jefferson, Comparison of UV/H₂O₂ and UV/TiO₂ for the degradation of metaldehyde: Kinetics and the impact of background organics, *Water Research*. 46 (2012) 5655–5662.
- [8] P. Niu, J. Hao, Photocatalytic degradation of methyl orange by titanium dioxide-decatungstate nanocomposite films supported on glass slides, *Colloid Surf. A*. 431 (2013) 127–132.
- [9] Luminita Andronic, Simona Manolache, Anca Duta, Photocatalytic degradation of methyl orange: Influence of H₂O₂ in the TiO₂-based system, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 8 (2008) 728–732.
- [10] M.A. Barakat, J.M. Tseng, C.P. Huang, Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*. 59 (2005) 99–104.
- [11] S. Haji, B. Benstaali, N. Al-Bastaki, Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 134–139.
- [12] J. Dostanić, B. Grbić, N. Radić, S. Stojadinović, R. Vasilić, Z. Vuković, Preparation and photocatalytic properties of TiO₂-P25 film prepared by spray pyrolysis method, *Appl. Surf. Sci.* 274 (2013) 321–327.
- [13] L. Andronic, A. Duta, TiO₂ thin films for dyes photodegradation, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6294–629.
- [14] M. J. Sampaio, C. G. Silva, A.M.T. Silva, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura, J. L. Faria, Photocatalytic activity of TiO₂-coated glass raschig rings on the degradation of phenolic derivatives under simulated solar light irradiation, *Chem. Eng. J.* 224 (2013) 32–38.

- [15] H. Chang, H.T. Su, W.A. Chen, K.D. Huang, S.H. a Chien, S.L. Chen, C.C. Chen, Fabrication of multilayer TiO₂ thin films for dye-sensitized solar cells with high conversion efficiency by electrophoresis deposition, *Solar Energy* 84 (2010) 130–136.
- [16] J. M. Valtierra, J. G. Servín, C. F. Reyes, S. Calixto, The photocatalytic application and regeneration of anatase thin films with embedded commercial TiO₂ particles deposited on glass microrods, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 3600–3608.
- [17] M. R. Sohrabi, M. Ghavami, Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 1235–1239.
- [18] J. Kaur, S. Singhal, Heterogeneous photocatalytic degradation of rose bengal: effect of operational parameters, *Physica B* 450 (2014) 49–53.
- [19] H. B. Hadjitaief, M. Ben Zina, M. E. Galvez, P. Da Costa, Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay supported ZnO–TiO₂ catalysts, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 315 (2016) 25–33.
- [20] M. A. Behnajadi, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani, Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass, *Chem. Eng. J.* 127 (2007) 167–176.
- [21] H. Zangeneh, A.A.L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa, Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using modified titanium dioxide: a comparative study, *J. Ind. Eng. Chem.* 26 (2015) 1–36.
- [22] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9 (2008) 1–12.
- [23] H. Trabelsi, G. P. Atheba, O. Hentati, Y. D. Mariette, D. Robert, P. Drogui, M. Ksibi, Solar Photocatalytic Decolorization and Degradation of Methyl Orange Using Supported TiO₂, *J. Adv. Oxid. Technol.* 19 (2016) 79–84.
- [24] D. Ljubas, G. Smoljani, H. Jureti, Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO₂ nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation, *Journal of Environmental Management* 161 (2015) 83–91.
- [25] M.R. Espino-Estévez, C. Fernandez-Rodríguez, O.M. Gonzalez-Díaz, D. Fernandez-Hevia, J.M. Dona-Rodríguez, Enhancement of stability and photoactivity of TiO₂ coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from water, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 488–497.
- [26] Q. Wang, X. Chen, K. Yu, Y. Zhang, Y. Cong, Synergistic photosensitized removal of Cr(VI) on amorphous TiO₂ under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 246–247 (2013) 135–44.
- [27] A.K. Leghari Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. Zhang, Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO₂ photocatalyst, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 781–791.
- [28] Hung-Yee Shu, Ming-Chin Chang, Huan-Jung Fan, Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H₂O₂ process and optimization of operating parameters, *J. Hazard. Mater. B.* 113 (2004) 201–208.

- [29] M. Seyedsalehi, S. Mousavian, S. Eslamian, M. H. Shahmoradi, Removal efficiency of (AO7) Acid Orange 7 color using the advanced oxidation of modified UV/H₂O₂ with zero-valent iron, *Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences* 4 (2015) 140–149.
- [30] P. Manikandan, P. N. Palanisamy, R. Ramya, D. Nalini, Evaluation of UV/H₂O₂ advanced oxidation process (AOP) for the degradation of acid orange7 and basic violet 14 dye in aqueous solution, *International Journal of Emerging Technologies in Computational and Applied Sciences* 9 (2014) 148–151.
- [31] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *Chemosphere* 55 (2004) 129–134.
- [32] E. Basturk, M. Karatas, Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂O₂ process, *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry* 299 (2015) 67–72.
- [33] N. Bouanimba, R. Zouaghi, N. Laid, T. Sehili, Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts, *Desalination* 275 (2011) 224–230.
- [34] A. Mohey El-Dein, J.A. Libra, U. Wiesmann, Kinetics of decolorization and mineralization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV light, *Water Science and Technology* 44 (2001) 295–301.
- [35] U.G. Akpan, B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 520–529.
- [36] Ke Ouyang, Shan Xie, Xiao'ou Ma, Effect of key operational factors on decolorization of methyl orange by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO₂/CdS composite under simulated solar light irradiation, *Ceramics International* 39 (2013) 8035–8042.
- [37] Qian Zhang, Chaolin Li, Ting Li, Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photo flux UV/TiO₂/H₂O₂ process, *Chem. Engin. J.* 217 (2013) 407–413.
- [38] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite, *Dyes and Pigments* 77 (2008) 327–334.
- [39] Y. Zhiyong, H. Keppner, D. Laub, E. Mielczarski, J. Mielczarski, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi, Photocatalytic discoloration of Methyl Orange on innovative parylene –TiO₂ flexible thin films under simulated sunlight, *Appl. Catal. B: Environ.* 79 (2008) 63–71.
- [40] D.H Tseng, L.C. Juang, H.H. Huang, Effect of Oxygen and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene in TiO₂ Aqueous Suspension, *International Journal of Photoenergy* (2012) 1–9.
- [41] M. Kulkarni¹, P. Thakur, Photocatalytic Degradation and Mineralization of Reactive Textile Azo Dye Using Semiconductor Metal Oxide Nano Particles, *Intern. J. Engin. Research and General. Sci.* 2 (2014) 245–254.

[42] C. Yaman, G. Gündüz, A parametric study on the decolorization and mineralization of C.I. Reactive Red 141 in water by heterogeneous Fenton-like oxidation over FeZSM-5 zeolite, J. Envir. Health Sci. and Engin. 13 : 7 (2015) 1–12.

**CHAPITRE IV: ÉLIMINATION PHOTOCATALYTIQUE
DU MÉTHYL ORANGE EN MODE CONTINU**

IV.1 Introduction

Pour surmonter les faibles rendements des méthodes de dégradation par lots, des réacteurs photocatalytiques à flux continu ont été proposés et sont devenus les systèmes les plus prometteurs pour le traitement des eaux [1]. En même temps, les technologies à flux continu sont apparues comme des alternatives au traitement par lots et leur mise en œuvre dans les stratégies d'intensification des processus est également cruciale pour la chimie durable [2].

Pour atteindre ces objectifs et optimiser un système pilote pour éventuelles applications à grande échelle pour le traitement des effluents liquides chargés en polluants organiques, ce chapitre décrit les procédures expérimentales utilisées dans cette thèse pour effectuer en mode continu, un traitement d'oxydation photocatalytique du méthyl orange (MO) comme composé modèle des polluants organiques. Un photoréacteur tubulaire en verre avec catalyseur supporté sur des anneaux de Raschig a été construit à l'échelle de laboratoire pour l'élimination du polluant. Les illustrations de ce photoréacteur sont présentées. Les réactifs expérimentaux, procédures et techniques d'analyses liées à cette étude sont également décrits. Les résultats expérimentaux avec les courbes, les graphes et les tableaux relatifs sont aussi présentés. Les résultats des expériences sont également commentés et enfin une conclusion résumant tous les résultats obtenus est également jointe à ce chapitre.

IV.2 Matériels et méthodes

IV.2.1 Photocatalyseur utilisé

Le dioxyde de titane : TiO₂ P25 Evonic Aeroxide (plus de 99.5 % du TiO₂, nanopoudres de taille moyenne de 21 nm) a été fourni par Sigma-Aldrich et utilisée comme semi-conducteurs photocatalyseurs pour évaluer son activité photocatalytique à oxyder les polluants organiques. Ce matériau a été utilisé comme reçu.

IV.2.2 Élaboration des films immobilisés du TiO₂

Le dépôt de trois couches du TiO₂ P25 Evonik Aeroxide sur le support a été réalisé par la même procédure de trempage-tirage utilisée dans le mode batch. Cette technique est expliquée dans la partie III.1.2 et schématisée sur la **figure III.1**. Le support (330 anneaux de Raschig) a une surface totale de 259.182 cm² et un volume total de 32.3976 cm³ (chaque anneau (5 mm (Diamètre) x 5 mm (Longueur)) a une surface de 78.54 10⁻² cm² et un volume de 98.1747 10⁻³ cm³).

IV.2.3 Mesure de l'activité Photocatalytique

L'activité photocatalytique des films du TiO₂ a été évaluée par moyens de la décoloration, de la dégradation et de la minéralisation de la solution aqueuse du MO. Les mesures de la photodécoloration et la photodégradation du colorant ont été faites par le suivi de la

variation de son absorption au cours du temps de la réaction, qui a été surveillée sur spectrophotomètre UV-visible. La longueur d'onde maximale (λ_{\max}) représente la bande d'absorption maximale de la solution du colorant. λ_{\max} a été expérimentalement obtenu pour chaque concentration initiale du MO utilisée dans le test de la photoélimination.

L'efficacité de l'élimination du MO (%) pour λ_{\max} correspondante a été déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Élimination (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

où C_0 est la concentration initiale du MO et C représente la concentration du MO après les "t" minutes d'irradiation UV.

IV.2.4 Cinétique de l'élimination du méthyl orange

Les cinétiques de la réaction d'élimination (décoloration et dégradation) du MO sont comparées avec le modèle cinétique du premier ordre. Les constantes de vitesse apparentes du premier ordre ont été déterminées pour chaque expérience, selon le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood, et utilisées comme des mesures de l'activité photocatalytique des films du TiO_2 .

IV.2.5 Efficacité de l'élimination du méthyl orange

L'efficacité de l'élimination du méthyl orange en matière de décoloration et de dégradation de la matière organique est liée au taux d'avancement de ces processus.

Les taux de la décoloration et de la dégradation sont donnés par les équations suivantes :

$$\text{Décoloration (\%)} = \frac{A_0(465 \text{ nm}) - A(465 \text{ nm})}{A_0(465 \text{ nm})} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{Dégradation (\%)} = \frac{A_0(271 \text{ nm}) - A(271 \text{ nm})}{A_0(271 \text{ nm})} \times 100 \quad (\text{IV.3})$$

Où (A_0) est l'absorbance initiale du MO et (A) représente l'absorbance du MO à l'instant (t) pour les longueurs d'onde correspondantes.

Le méthyl orange a révélé deux pics d'absorption UV-visible dans l'eau (voir l'annexe 1), d'où deux longueurs d'ondes d'absorption maximales (271 nm et 465 nm). L'absorbance à 465 nm est due à la couleur de la solution du colorant (transition $n \rightarrow \pi^*$ dans $-\text{N}=\text{N}-$) et elle est utilisée pour surveiller la décoloration du colorant [3-5]. L'absorbance à 271 nm représente la teneur en aromatiques du MO et la diminution de l'absorbance à 271 nm indique la dégradation de la partie aromatique du colorant [4-6]. Notant que λ_{\max} varie en fonction du pH de la solution du polluant que ce soit pour la décoloration ou pour la dégradation. Á pH naturel de 6.9, λ_{\max} est de 465 nm (décoloration) et de 271 nm (dégradation).

Le taux de la disparition du COT est donné par l'équation suivante :

$$\text{Élimination du COT (\%)} = \frac{\text{COT}_0 - \text{COT}}{\text{COT}_0} \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

où COT_0 est la quantité du carbone organique total présente dans la solution initiale du MO et COT représente la quantité du carbone organique totale présente dans la solution du MO après les "t" minutes d'irradiation UV.

La décoloration, la dégradation et la minéralisation du colorant (%) ont été utilisées comme indicateurs pour évaluer et comparer les performances photocatalytiques du catalyseur immobilisé dans l'élimination du colorant (MO).

IV.3 Réacteur photocatalytique utilisé en mode continu

Les essais en mode continu ont été réalisés dans le réacteur photocatalytique tubulaire en verre thermostaté et ouvert d'un volume de 101.7875 cm^3 (1.8 cm (Diamètre interne) x 40 cm (Longueur)). Ce photoréacteur est présenté sur la Figure III.3.

Le réacteur tubulaire est rempli de 330 anneaux de Raschig (5 mm (L) x 5 mm (D)) en gel de silice, immobilisés par des films du TiO_2 P25 Evonic Aeroxide obtenu toujours par la même technique de trempage-tirage utilisée précédemment. Le volume du vide à l'intérieur du tube après remplissage est de 62 mL. Le réacteur tubulaire a été recouvert de la même boîte en bois que celle utilisée pour la couverture du réacteur à double enveloppe. L'irradiation a été effectuée dans les mêmes conditions ainsi qu'utilisées en mode batch. La solution du méthyl orange est pompée à l'aide d'une pompe péristaltique de type "MASTERFLEX".

La solution aqueuse du méthyl orange (0.5 L et concentration connue) a été préparée avec de l'eau distillée au pH naturel 6.9 puis stockée à l'obscurité.

Les expériences photocatalytiques ont été effectuées à la température de $23 \text{ }^\circ\text{C}$. La solution du colorant a été transférée dans le photoréacteur tubulaire. L'équilibre adsorption-désorption entre la solution du MO et les films du catalyseur a été atteint dans l'obscurité pendant 30 minutes.



Figure IV.1. Réacteur photocatalytique tubulaire à base des films du TiO_2 P25 déposés sur des anneaux de Raschig et utilisé pour l'élimination du méthyl orange en mode continu.

IV.4 Résultats et discussions

IV.4.1 Élaboration des multicouches

L'immobilisation du TiO_2 P25 Evonik Aeroxide est reproductible et la quantité des films préparés avec 3 couches de la poudre du catalyseur (**Tableau IV.1**) montre un poids croissant des films avec l'augmentation du nombre de couches. Les films du catalyseur jusqu'à 3 couches sont très stables et présentent de fortes adhérences au support (anneaux de Raschig en gel de silice) après test de détachement par lavage à l'eau distillée.

Tableau IV.1 : Quantités du TiO₂ fixées sur le support (330 anneaux de Raschig) après trois immobilisations successives.

Nombre de couches	Masse du TiO ₂ fixée sur le support (mg)	Masse cumulée du TiO ₂ fixée sur le support (mg)	Masse cumulée/Surface du support (mg/cm ²)
1	445.11	445.11	1.7174
2	192.10	637.21	2.4585
3	111.95	749.16	2.8905

IV.4.2 Procédé UV/TiO₂

IV.4.2.1 Effets des paramètres opératoires

IV.4.2.1.1 Effet de la concentration initiale du polluant

L'étude de l'influence de la concentration initiale du polluant sur l'efficacité de la décoloration, la dégradation et la minéralisation a été effectuée dans le photoréacteur en régime continu. Les concentrations initiales du méthyl orange utilisées dans cette étude sont 0.015, 0.03, 0.06 et 0.09 mM. Un volume de 0.5 L de chaque concentration initiale du MO a été traité sur trois couches du catalyseur immobilisées de 749.16 mg dans les conditions opératoires initiales (pH naturel de la solution de 6.9, débit d'écoulement de la solution du colorant de 12.66 mL/min, intensité lumineuse faible (I) de 17.25 W/m², vitesse d'agitation (V_{ag}) de 800 tr/min). L'adsorption du MO sur les films du TiO₂ dans l'obscurité a révélé des pourcentages stables après 30 minutes. Ainsi, l'équilibre adsorption-désorption du MO a été atteint à 30 min dans ce travail. Comme le montre les **figures IV.2 et IV.4**, les taux de décoloration et de dégradation de MO obtenues après 120 min d'irradiation, étaient de (93.2% et 77.21%), (88.46% et 72.07%), (76.46% et 60.96%), (61.3% et 47.39%), respectivement, pour les concentrations initiales de 0.015, 0.03, 0.06 et 0.09 mM, respectivement. Un comportement similaire du modèle du premier ordre a été observé pour les cinétiques de la décoloration et la dégradation du colorant (**Fig. IV.3 et IV.5**), dans lesquelles les valeurs de la constante de vitesse diminuent, respectivement, de (0.0214 et 0.0127) min⁻¹ à (0.0077 et 0.0050) min⁻¹ lorsque la concentration du colorant augmente de 0.015 à 0.09 mM. De même pour la minéralisation du colorant montrée sur la **figure IV.6**, les taux de disparition du COT obtenue après 120 min d'irradiation étaient de 69.01%, 64.05%, 55.85% et 45.07% pour les concentrations initiales de 0.015, 0.03, 0.06 et 0.09 mM, respectivement. Ainsi, l'augmentation de la concentration initiale du colorant a diminué à la fois leur décoloration, dégradation et minéralisation. Comme expliqué auparavant, la diminution de l'efficacité de l'élimination avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution du colorant est expliquée par l'augmentation du nombre de molécules du colorant adsorbé sur la surface du photocatalyseur par rapport à la conservation à la fois de la quantité de catalyseur et de l'intensité lumineuse. Dans ce cas, le nombre de paires électrons-trous photogénérés et donc les radicaux hydroxyles ont été maintenus constants

et le nombre effectif des radicaux hydroxyles pour l'élimination du colorant a diminué, entraînant une diminution de l'élimination du colorant. Ainsi, pour surmonter cette faiblesse et éviter les temps d'irradiation plus longs, il faut optimiser les paramètres opératoires tels que le pH, le débit d'écoulement de la solution et spécialement l'intensité lumineuse.

En comparaison des deux processus la décoloration et la dégradation pour différentes concentrations initiales du MO, les taux de dégradation sont toujours inférieurs à celles de la décoloration après les mêmes périodes de la réaction. Ainsi, la dégradation est toujours moins rapide que la décoloration. Behnajadi et al. [3] ont travaillé sur la dégradation photocatalytique du C.I. Acid Red 27 (AR27) dans un photoréacteur tubulaire à débit continu avec des films du dioxyde de titane supportés sur des surfaces planes en verre. Ils ont trouvé que la dégradation du contenu aromatique AR27 est plutôt plus lente que leur décoloration. Les auteurs ont expliqué ce résultat par la formation d'intermédiaires, résultant de la dégradation photocatalytique de l'AR27, qui contient encore des anneaux aromatiques. Cette tendance a été aussi observée par Soutsas et al. [6]. Les chercheurs ont montré que la dégradation de quatre colorants commerciaux, à savoir Remazol Red RR, Remazol Yellow RR, Procion Crimson H-exl et Procion Yellow H-ex dans un réacteur photocatalytique cylindrique Pyrex agité avec TiO_2 en suspension était plus lente que la décoloration de ces composés. Ils ont indiqué que lorsque les concentrations initiales des colorants augmentent, l'efficacité de la dégradation diminue, à mesure que la formation d'espèces intermédiaires augmente.

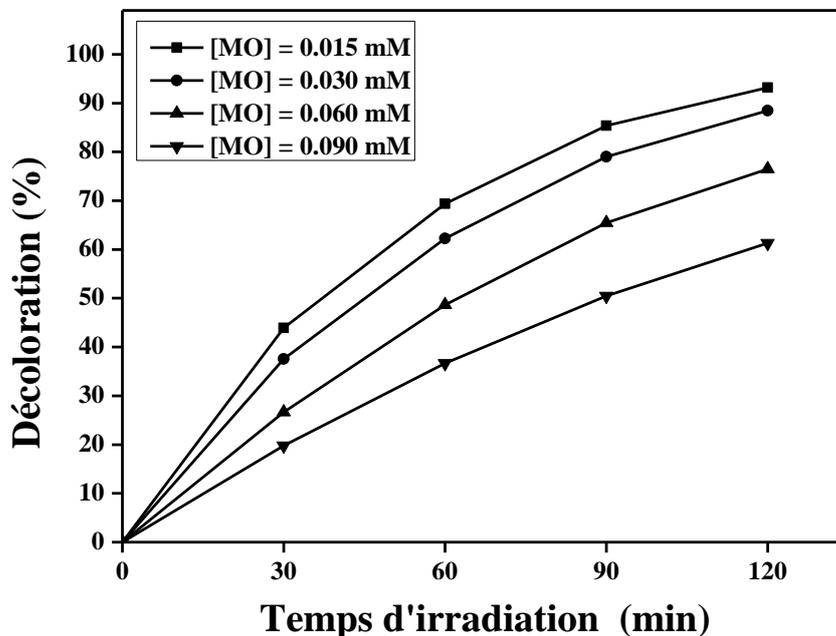


Figure IV.2. Effet de la concentration initiale du MO sur l'efficacité de la décoloration dans le procédé UV/ TiO_2 en mode continu (trois couches du TiO_2 en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, pH = 6.9, Débit = 12.66 mL/min, $I = 17.25 \text{ W/m}^2$, $V_{\text{ag}} = 800 \text{ tr/min}$).

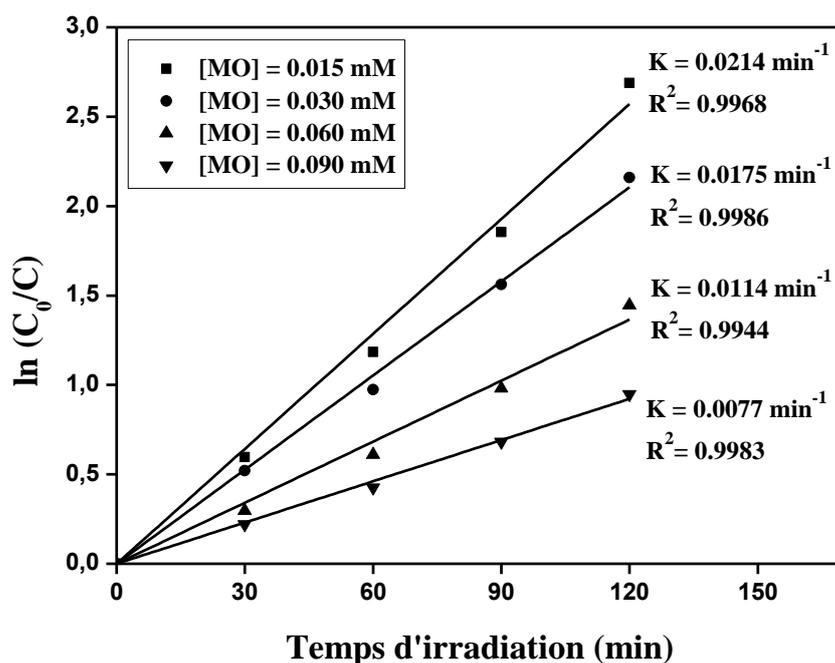


Figure IV.3. Cinétique du premier ordre de la décoloration du MO pour différentes concentrations initiales dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, pH = 6.9, Débit = 12.66 mL/min, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

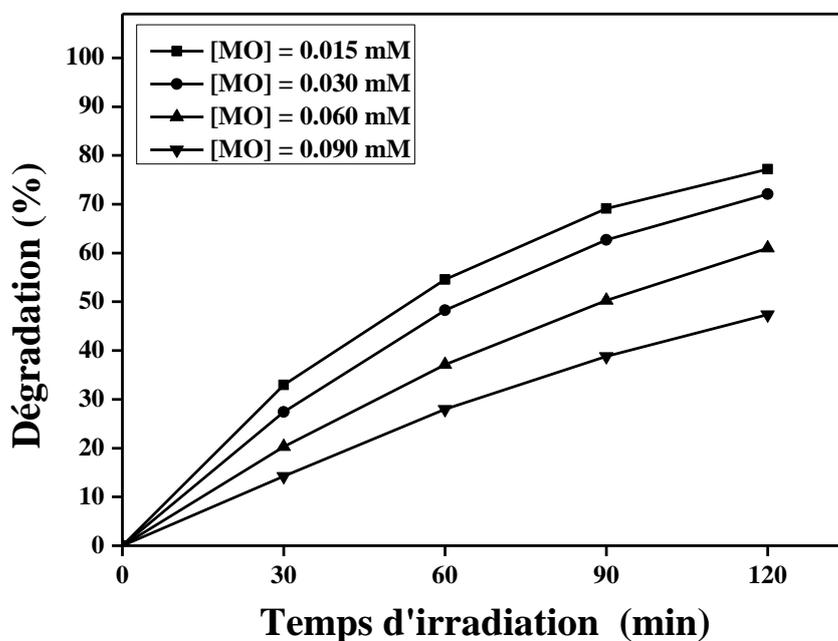


Figure IV.4. Effet de la concentration initiale du MO sur l'efficacité de la dégradation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330

anneaux de Raschig = 749.16 mg, pH = 6.9, Débit = 12.66 mL/min, $I = 17.25 \text{ W/m}^2$, $V_{ag} = 800 \text{ tr/min}$).

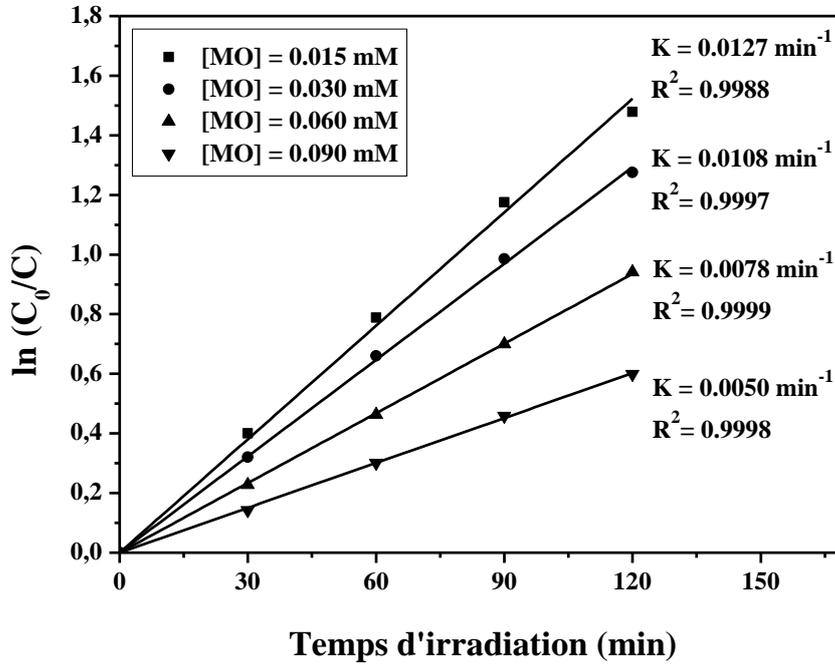


Figure IV.5. Cinétique du premier ordre de la dégradation du MO pour différentes concentrations initiales dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, pH = 6.9, Débit = 12.66 mL/min, $I = 17.25 \text{ W/m}^2$, $V_{ag} = 800 \text{ tr/min}$).

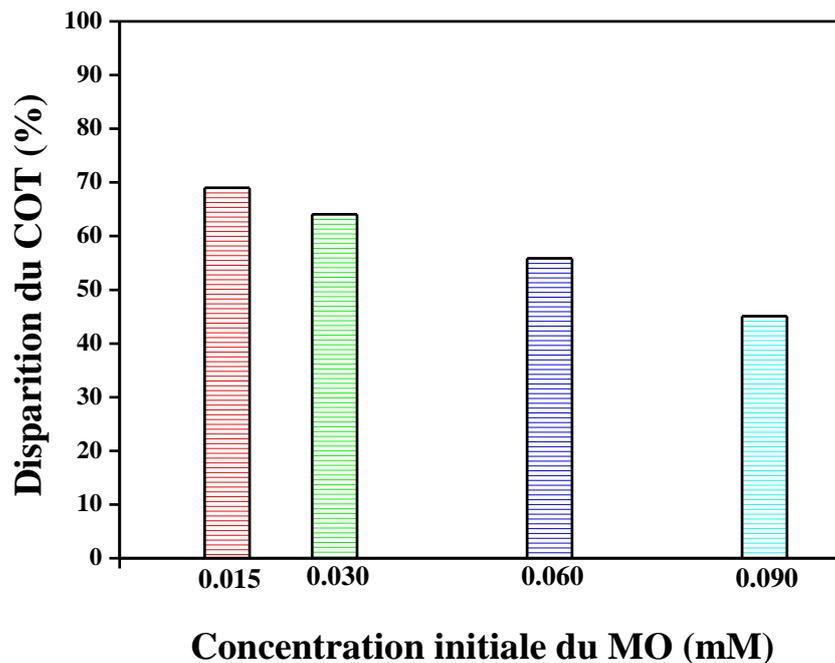


Figure IV.6. Effet de la concentration initiale de la solution du MO sur l'efficacité de la minéralisation, après 120 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, pH = 6.9, Débit = 12.66 mL/min, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

IV.4.2.1.2 Effet du milieu acide de la solution du polluant

L'effet du milieu acide (pH 3) de la solution sur l'efficacité de la photodécoloration, la photodégradation et la photominéralisation de 0.09 mM du méthyl orange a été étudié. La **figure IV.7** montre les pourcentages du MO éliminé en matière de la décoloration et la dégradation après 120 min de la réaction. La **figure IV.8** montre les pourcentages du COT du MO disparu après 120 min de la réaction. Les taux de décoloration du MO sont supérieurs à ceux de dégradation et de minéralisation.

Les résultats obtenus à pH acide sont meilleurs que ceux obtenus à pH naturel. Lorsque le pH de la solution du colorant diminue de 6.9 à 3, la photodécoloration, la photodégradation et la photominéralisation du MO augmentent de 61.3%, 47.39% et 45.07% à 72.62%, 60.24% et 58.93%, respectivement. Le milieu acide a amélioré l'efficacité du processus de l'élimination du polluant. Étant donné que les charges électriques du colorant et de la surface du photocatalyseur déterminent l'étendue de l'adsorption. À pH = 3 (pH < p*H*_{pcn} (point de charge nulle du TiO₂ = 6.8)), les forces d'attraction entre la surface du TiO₂ chargée positivement et le MO chargé négativement favorisent l'adsorption. Donc, il est raisonnable de s'attendre à ce que la décoloration, la dégradation et la minéralisation du polluant sont favorisées à pH = 3.

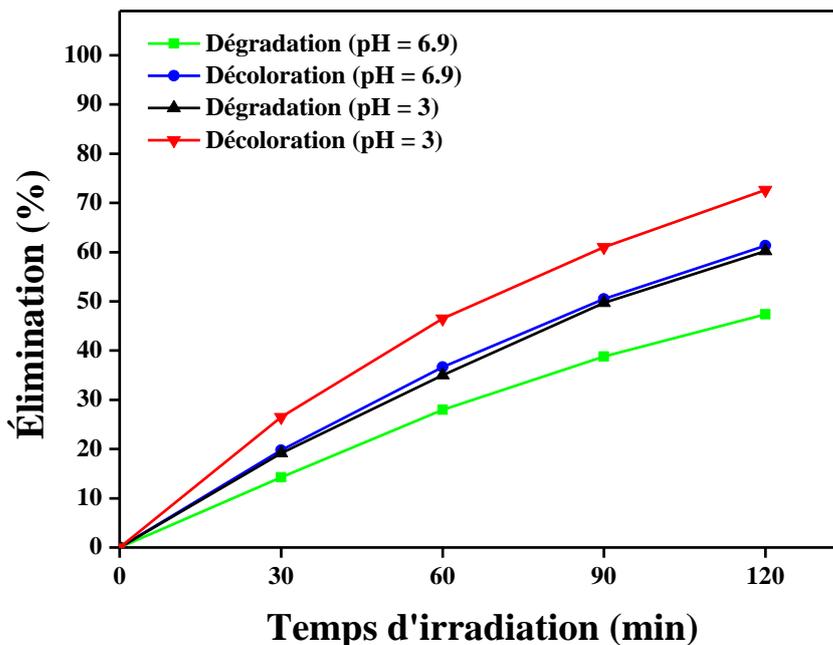


Figure IV.7. Effet du milieu acide (pH : 3) de la solution du MO sur l'efficacité de décoloration et de dégradation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ en

poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, $[MO]_0 = 0.09$ mM, Débit = 12.66 mL/min, $I = 17.25$ W/m², $V_{ag} = 800$ tr/min).

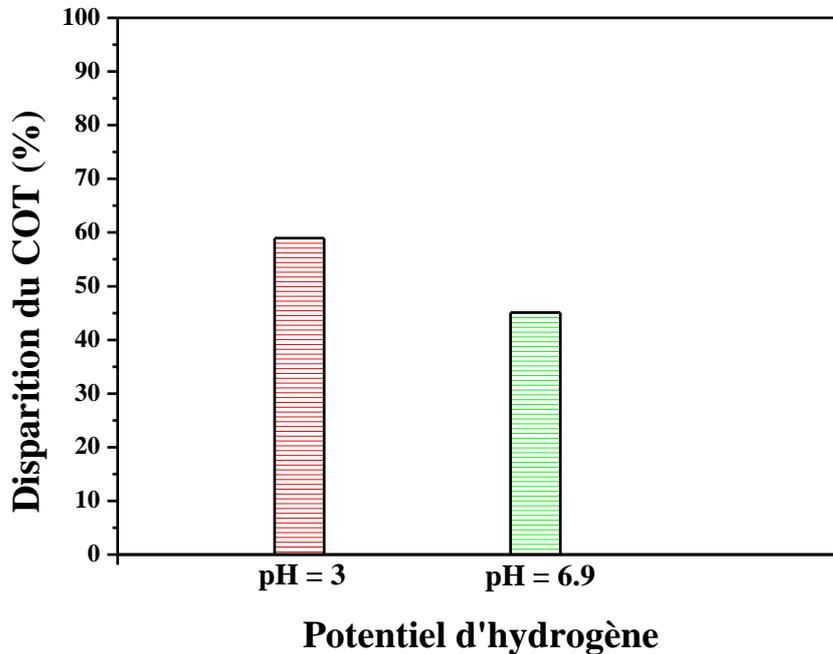


Figure IV.8. Effet du milieu acide (pH : 3) de la solution du MO sur l'efficacité de la minéralisation, après 120 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, $[MO] = 0.09$ mM, Débit = 12.66 mL/min, $I = 17.25$ W/m², $V_{ag} = 800$ tr/min).

IV.4.2.1.3 Effet du débit de la solution du polluant

L'effet de débit d'écoulement de la solution du polluant sur l'efficacité de la décoloration, la dégradation et la minéralisation du MO examiné par le procédé de la photocatalyse UV/TiO₂ est présenté sur les **figures IV.9, IV.10 et IV.11**, respectivement.

Les résultats indiquent que, premièrement, pour tous les débits ajustés, les taux de la dégradation du MO sont toujours inférieurs à ceux de la décoloration. Deuxièmement, lorsque le débit croît de 12.66 à 27.55 mL/min, l'efficacité de l'élimination du MO décroît, résultant en les diminutions des taux de décoloration et de dégradation de 72.62% à 61.9% et de 60.24% à 48.31%, respectivement. De même pour la minéralisation du colorant, le taux de la disparition du COT diminue de 58.93% à 46.89%, lorsque le débit de la solution du MO croît de 12.66 à 27.55 mL/min. Ceci est expliqué par la diminution du temps de séjour du colorant à l'intérieur du photoréacteur d'où un contact plus court des molécules du polluant avec les particules du catalyseur. Le même résultat est obtenu par Behnajadi et al. [3] lorsqu'ils ont étudié l'effet du débit sur l'efficacité de la décoloration et de la dégradation. Ils

ont trouvé que l'élimination du AR27 diminue avec l'augmentation du débit. Les chercheurs ont expliqué ce résultat par la diminution du temps de séjour du réactif dans le réacteur.

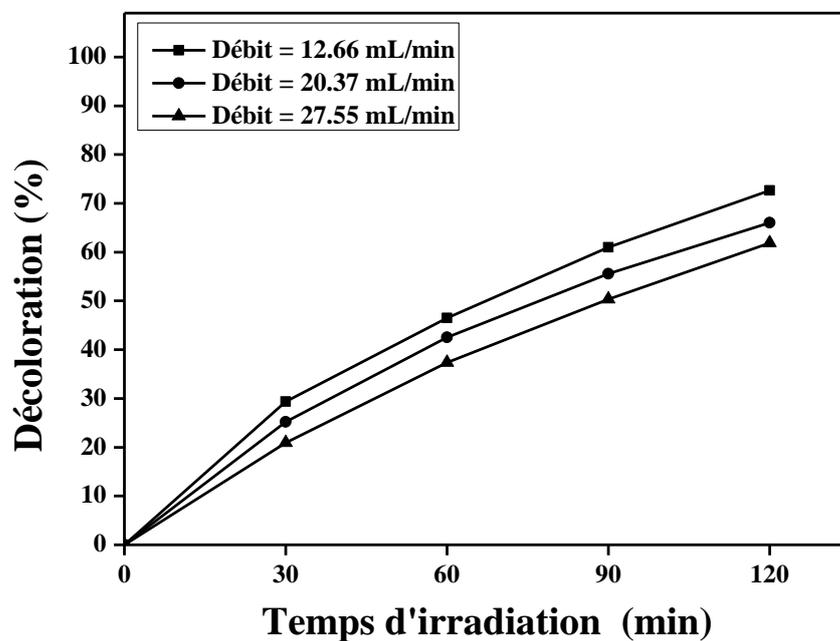


Figure IV.9. Effet du débit de la solution du MO sur l'efficacité de la décoloration dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

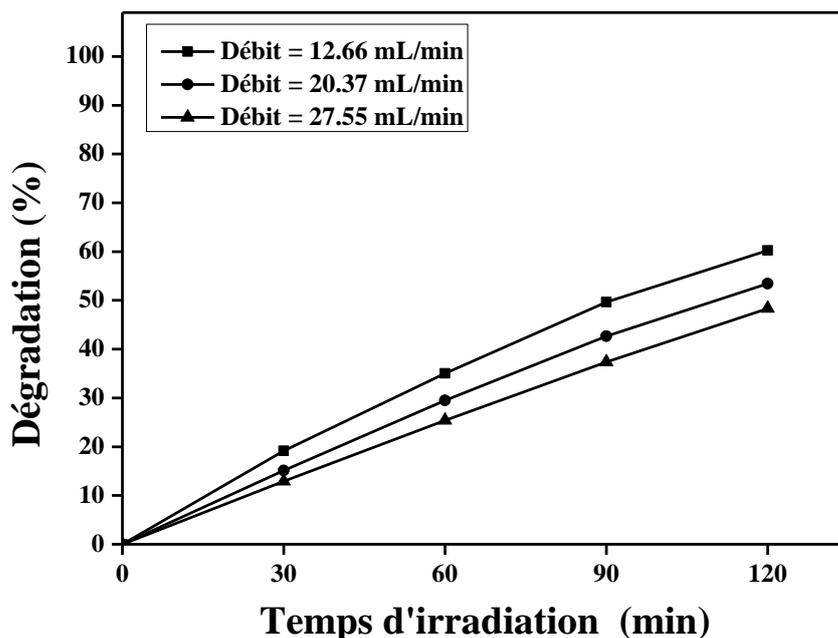


Figure IV.10. Effet du débit de la solution du MO sur l'efficacité de la dégradation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

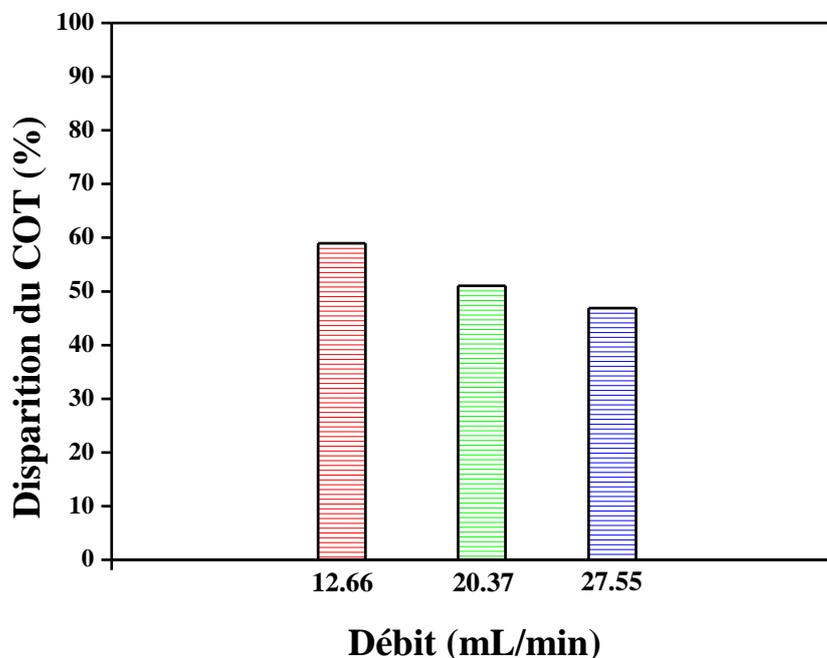


Figure IV.11. Effet du débit de la solution du MO sur l'efficacité de la minéralisation, après 120 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, I = 17.25 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

IV.4.2.1.4 Effet de l'intensité lumineuse des irradiations UV

La décoloration, la dégradation et la minéralisation de 0.09 mM du méthyl orange aux conditions optimisées du potentiel d'hydrogène (pH = 3) et du débit de 12.66 mL/min ont été étudiées dans le procédé UV/TiO₂ à différentes intensités lumineuses et présentées sur les **figures IV.12, IV.13 et IV.14**, respectivement.

L'augmentation de l'intensité lumineuse de 17.25 à 65.85 W/m² augmente la décoloration de 72.62% à 93.86%, la dégradation de 60.24 à 81.28% et la minéralisation de 58.93% à 80.03%, après 120 min de réaction. Les résultats montrent que l'intensité lumineuse UV est un paramètre très important et peut améliorer significativement le processus d'élimination du colorant et que la vitesse de réaction photocatalytique dépend largement de l'absorption des irradiations par le photocatalyseur. Ainsi, l'amélioration de l'élimination du polluant à l'intensité lumineuse élevée de 65.85 W/m² est due au nombre élevé de photons fourni et absorbés par le catalyseur et donc la génération des paires électrons-trous et la production des radicaux hydroxyles ont été maintenues plus élevées.

La dégradation et la minéralisation du colorant par le système UV/TiO₂ étaient plus lentes que leur décoloration. Cette lenteur est due à la formation de produits intermédiaires organiques par l'oxydation des molécules du colorant. Le même résultat a été rapporté par Trabelsi et al. [7] où ils ont étudié la décoloration et la dégradation photocatalytique solaire du méthyl orange sur le TiO₂ supporté. Les auteurs ont indiqué que les valeurs du COT diminuent lentement parce que les intermédiaires organiques formés par oxydation contribuent toujours au carbone organique total de la solution irradiée du polluant.

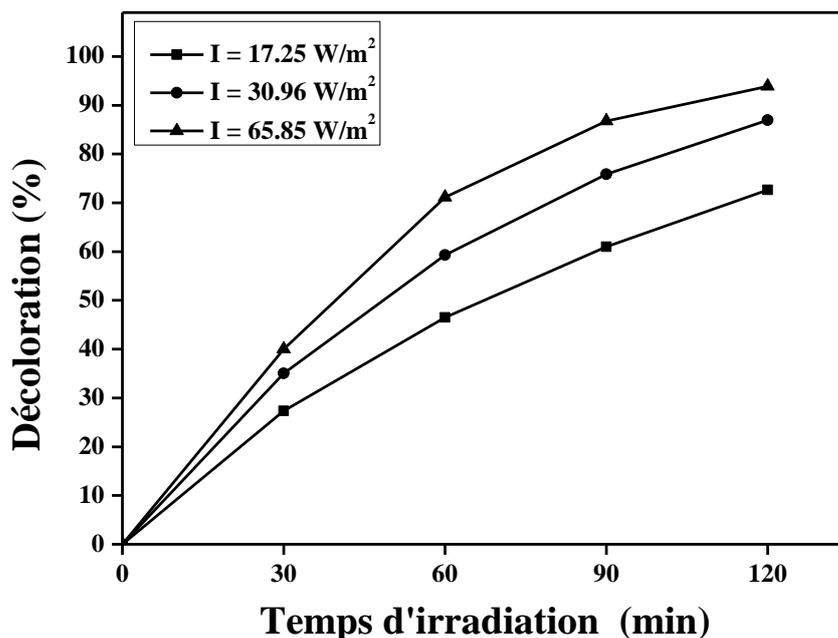


Figure IV.12. Effet de l'intensité lumineuse des irradiations UV sur l'efficacité de la décoloration de la solution du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, V_{ag} = 800 tr/min).

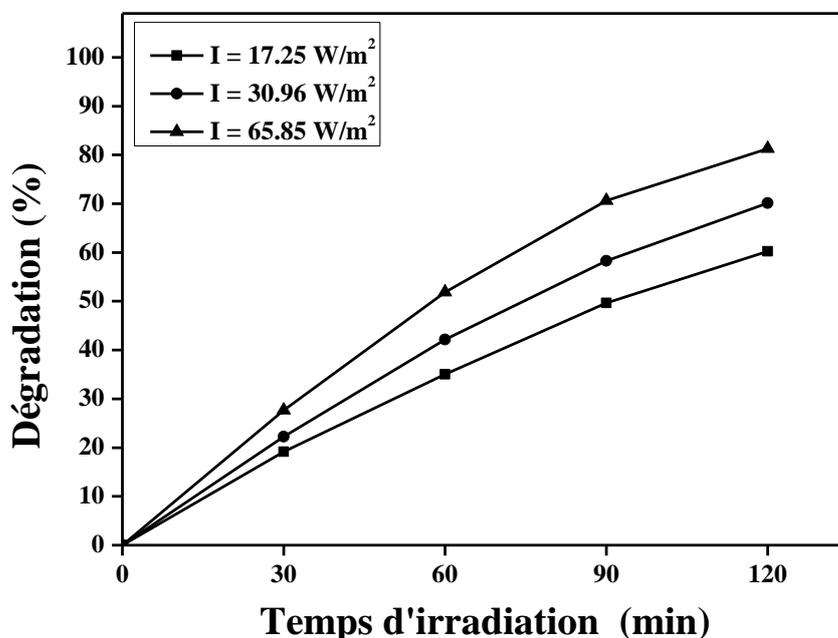


Figure IV.13. Effet de l'intensité lumineuse des irradiation UV sur l'efficacité de la dégradation de la solution du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, V_{ag} = 800 tr/min).

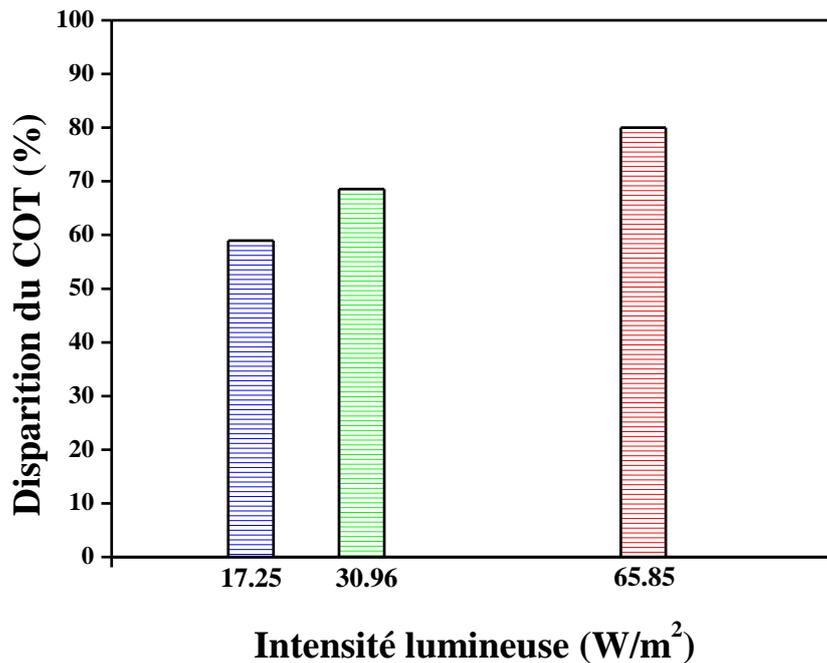


Figure IV.14. Effet de l'intensité lumineuse des irradiation UV sur l'efficacité de minéralisation de la solution du MO, après 120 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, V_{ag} = 800 tr/min).

IV.4.2.1.5 Effet de l'addition du H₂O₂

L'addition du peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant fournit un accepteur d'électrons et accélère l'élimination du polluant. Ainsi, pour rendre la décoloration, la dégradation et la minéralisation du MO (0.09 mM) par le procédé UV/TiO₂ plus rapide, des expériences ont été réalisées à différentes concentrations de H₂O₂ allant de 19.54 à 39.01 mM dans les conditions opératoires optimales (pH = 3, débit = 12.66 mL/min et I = 65.85 W/m²).

Les résultats exprimés sur les **figures IV.15, IV.17 et IV.19** montrent que la décoloration, la dégradation et la minéralisation du MO (0.09 mM) ont atteint 89,82% 76.06% et 74.76%, respectivement en 60 min de la réaction lorsque 19.54 mM du H₂O₂ ont été ajoutés à l'échantillon du TiO₂ de trois couches immobilisées. L'échantillon du photocatalyseur utilisé avec l'addition de 31.68 mM du H₂O₂ d'un rapport ([H₂O₂]₀ /TiO₂ = 352) présentait l'activité photocatalytique la plus élevée ; la décoloration, la dégradation et la minéralisation du MO ont atteint 98.94%, 87.02 et 86.45%, respectivement après 60 min d'irradiation UV. Ces rendements sont plus élevés dans un temps réduit par rapport au procédé UV/TiO₂ sans H₂O₂, résultant en 93.86%, 81.28% et 80.03% (voir **Fig. IV.12, 13 et 14**) de décoloration, de dégradation et de minéralisation du MO, respectivement, en 120 min d'irradiation UV. Ceci est attribuable au H₂O₂ facilitant la génération des radicaux hydroxyles, qui sont des agents oxydants puissants pour promouvoir efficacement la photoélimination du colorant.

Cependant, une augmentation supplémentaire du dosage du H₂O₂ ajouté jusqu'à 39.01 mM a empêché l'élimination du MO, ce qui a donné des rendements de décoloration, de dégradation et de minéralisation de 93.46%, 81.61% et 79.91%, respectivement.

À partir des résultats expérimentaux représentés sur les **figures IV.17 et IV.19**, il est constaté que pour toutes les doses du H₂O₂ ajoutées, les taux de dégradation de la partie aromatique du colorant obtenues par mesurer de l'absorbance à 271 nm (Eq. 5) et les taux de minéralisation du MO obtenues par analyse du COT (Eq. 6) sont presque les mêmes.

Les constantes de vitesse K obtenues sur les **figures IV.16 et IV.18** confirment les progressions de décoloration et de dégradation, respectivement. Les cinétiques les plus rapides de décoloration (0.0599 min⁻¹) et de dégradation (0.0334 min⁻¹) sont obtenues pour la concentration optimale du H₂O₂ (31.68 mM). Les cinétiques les moins rapides de (0.0396 min⁻¹ et 0.0344 min⁻¹) pour la décoloration et de (0.0261 min⁻¹ et 0.0227 min⁻¹) pour la dégradation, sont obtenues pour les doses de 19.54 mM et 39.01 mM du H₂O₂, respectivement. Ces constantes de vitesses montrent que la photodécoloration du MO est toujours le processus le plus rapide qui délivre des rendements plus élevés par rapport à la photodégradation.

On peut conclure que l'addition du H₂O₂ avec une concentration optimale de 31.68 mM a fortement amélioré l'efficacité de décoloration, de dégradation et de minéralisation du MO et réduit le temps nécessaire à leur élimination. L'effet amélioré de l'élimination devrait être attribués à l'augmentation de l'efficacité de la séparation électron-trou et à la concentration des radicaux hydroxyles (OH•) générés par les réactions du H₂O₂ avec les électrons photogénérés ou la photolyse directe du H₂O₂. L'addition d'un accepteur d'électrons irréversible H₂O₂ capture l'électron de la bande de conduction et favorise la séparation électron-trou. Cela signifie que le nombre disponible et le temps de survie des trous peuvent être augmentés et des pourcentages d'élimination plus élevés sont obtenus dans un temps relativement court. De plus, le radical hydroxyle produit (OH•) est un oxydant très fort et joue un rôle dominant dans le processus photocatalytique de l'élimination des colorants. Par conséquent, l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles (OH•) facilitera l'élimination rapides du MO. Mais, l'addition du H₂O₂ au-delà de la valeur optimale a inhibé l'efficacité de l'élimination du colorant. C'est parce qu'à une dose du H₂O₂ au-delà de l'optimum, les radicaux OH• très réactifs et les trous de la bande de valence pourraient être consommés par le H₂O₂ lui-même d'où les effets de la décoloration, la dégradation et la minéralisation du colorant ont diminué.

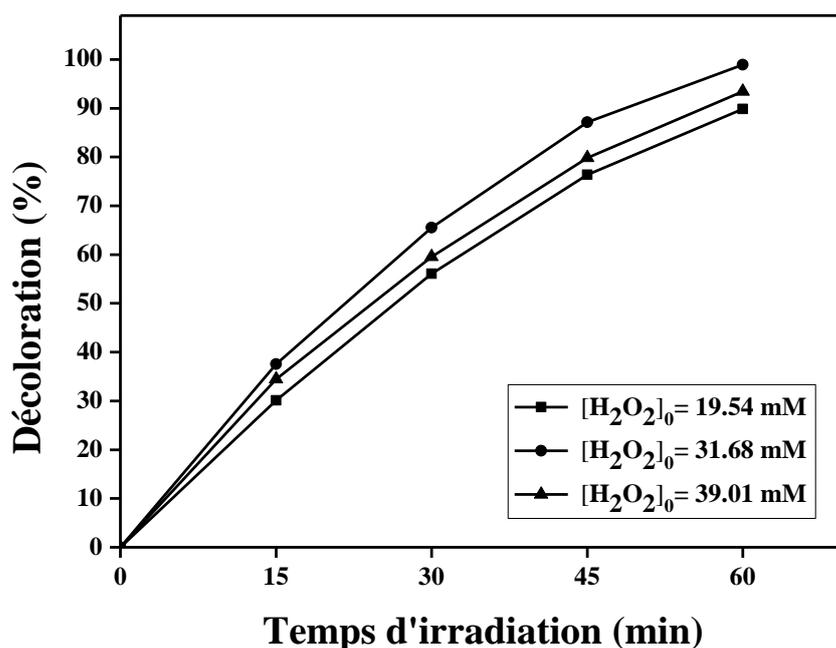


Figure IV.15. Effet de l'addition du H₂O₂ sur l'efficacité de la décoloration de la solution du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

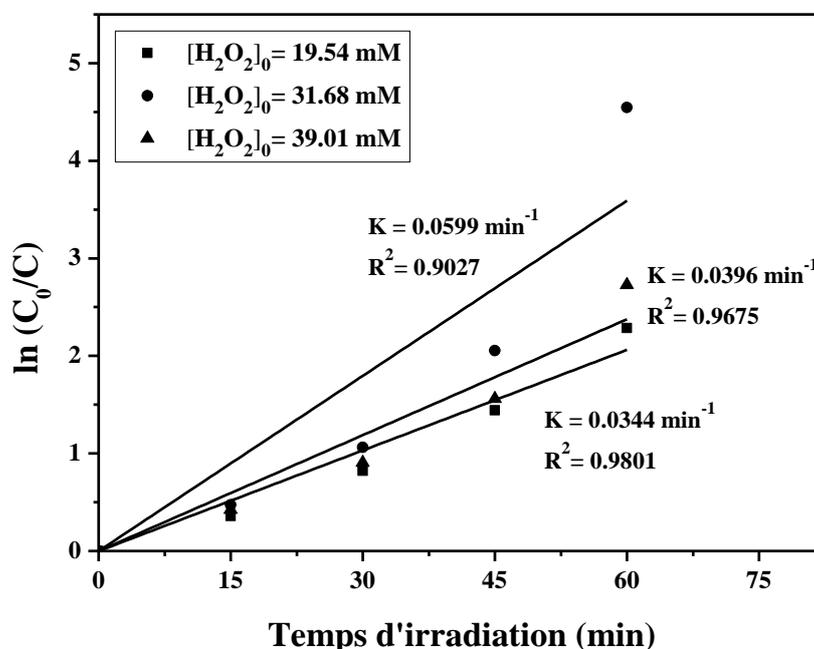


Figure IV.16. Cinétique du premier ordre de la décoloration du MO en mode continu dans le procédé TiO₂/UV/H₂O₂ pour différentes concentrations initiales en H₂O₂ (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

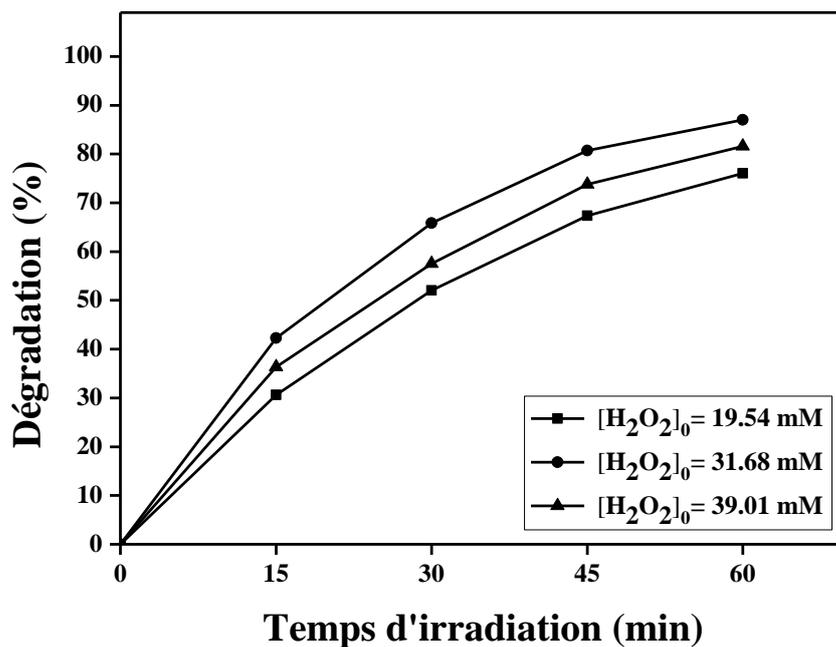


Figure IV.17. Effet de l'addition du H₂O₂ sur l'efficacité de la dégradation de la solution du MO dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches du TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

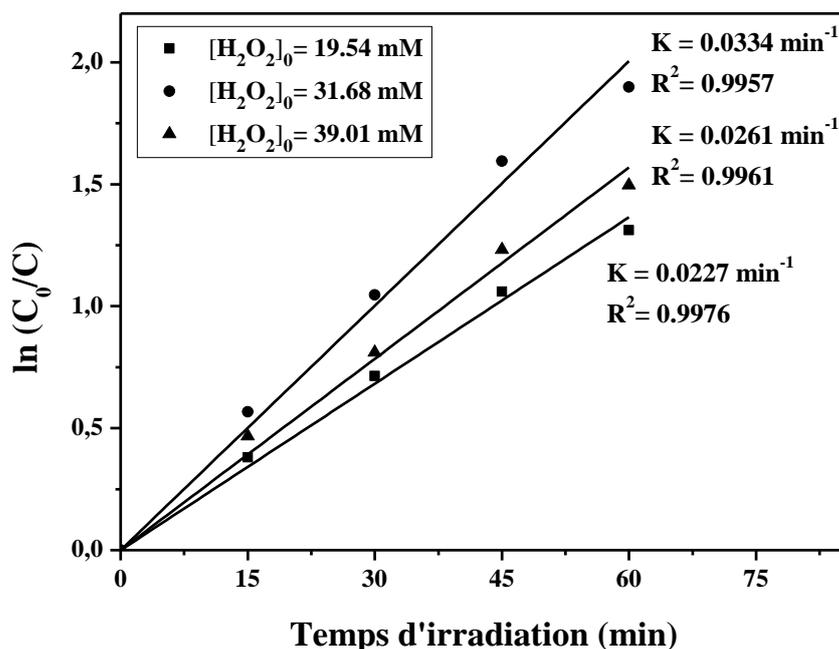


Figure IV.18. Cinétique du premier ordre de la dégradation du MO en mode continu dans le procédé TiO₂/UV/H₂O₂ pour différentes concentrations initiales en H₂O₂ (trois couches de TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

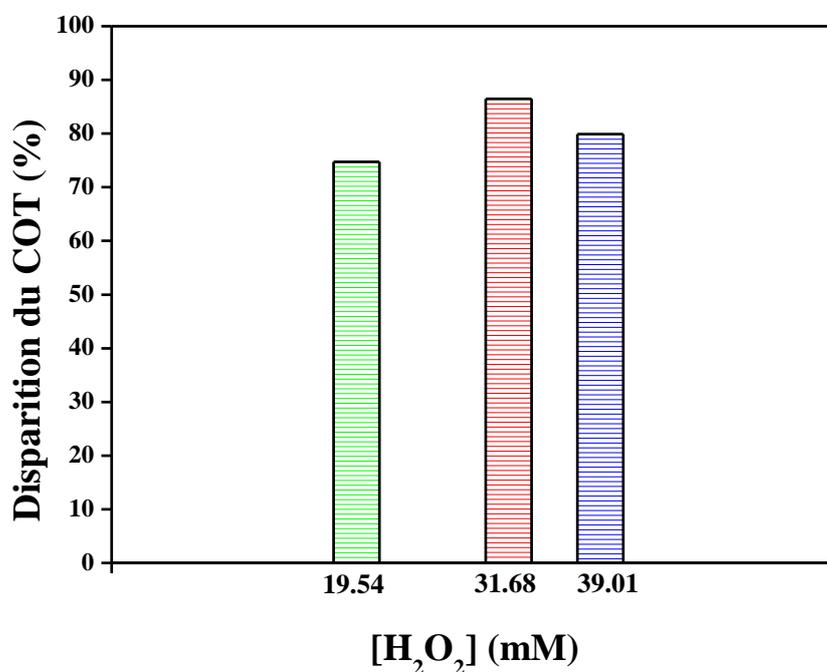


Figure IV.19. Effet de l'addition de H₂O₂ sur l'efficacité de la minéralisation de la solution de MO, après 60 min d'irradiation dans le procédé UV/TiO₂ en mode continu (trois couches de TiO₂ en poudre déposées sur 330 anneaux de Raschig = 749.16 mg, [MO] = 0.09 mM, pH = 3, Débit = 12.66 mL/min, I = 65.85 W/m², V_{ag} = 800 tr/min).

IV.4.3 Conclusion

L'optimisation des conditions opératoires à savoir le milieu acide ($\text{pH} = 3$), le débit d'écoulement de 12.66 mL/min et l'intensité lumineuse élevée de 65.85 W/m² ont amélioré la décoloration, la dégradation et la minéralisation du méthyl orange (0.09 mM) dans le réacteur photocatalytique continu en présence de trois couches immobilisées et stables de TiO₂ P25 Evonik Aeroxide (749.16 mg). En régime continu, le procédé UV/TiO₂ dans le réacteur optimal est efficace pour décolorer 93.86%, dégrader 81.28% et minéraliser 80.03% du MO en 120 minutes du temps d'irradiations UV. En raison de la formation de produits intermédiaires organiques par l'oxydation des molécules du colorant, les processus de photodégradation et de photominéralisation du MO étaient plus lents que le processus de photodécoloration.

Par rapport à UV/TiO₂ seul, l'addition du peroxyde d'hydrogène dans un rapport optimal ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{MO}]_0 = 352$) et dans les conditions opératoires optimales a amélioré la décoloration, la dégradation et la minéralisation du méthyl orange jusqu'à 98.94%, 87.02% et 86.45%, respectivement, et a réduit le temps nécessaire à la réaction d'oxydation du colorant de moitié (de 2heures à 1heure).

Les cinétiques de la réaction d'oxydation dans les procédés UV/TiO₂ et TiO₂/UV/H₂O₂ appliqués en mode continu étaient bien décrites par le modèle du premier ordre et les constantes de vitesses des deux procédés confirment les efficacités de décoloration et de dégradation du MO. En présence de 749.16 mg du photocatalyseur déposé du TiO₂, l'addition d'une concentration optimale (31.68 mM) du peroxyde d'hydrogène en tant qu'agent oxydant à la solution du MO (0.09 mM) a conduit à des taux élevés de décoloration, de dégradation et de minéralisation du colorant avec une cinétique d'oxydation relativement rapide. Ainsi, dans les conditions optimales, l'élimination du polluant par l'utilisation du procédé combiné (TiO₂/UV/H₂O₂) était plus efficace et 2 fois plus rapide que celle obtenu par l'utilisation du procédé UV/TiO₂.

En réalité, par rapport au mode batch, le système continu a pour but d'améliorer l'efficacité de l'élimination du polluant organique et d'accélérer ce processus pour éventuelle application à grande échelle. Cette étude en mode continu a ciblé le traitement du MO (500 mL, 0.09 mM) au lieu de (0.25 L, 0.03 mM) étudiées en régime batch. Cependant, par rapport au régime batch, cette application en régime continu n'a pas pu fournir une forte accélération du processus de la photoélimination du polluant malgré l'augmentation significative à la fois de la quantité du catalyseur (749.16 mg ou lieu 98.9 mg) et la surface du support (259.182 cm² ou lieu de 7.5 cm²). Ceci est dû pratiquement au problème du volume mort existé qui a empêché une forte accélération du processus de traitement photocatalytique du polluant. Ce volume mort est le principal inconvénient du système continu et il est souvent rencontré dans les systèmes à flux continu. Le volume mort de la solution du polluant est le volume qui, à un temps donné n'est pas exposé aux irradiations. Le volume de travail (volume de la solution irradiée) est le volume du vide

(volume du lit) à l'intérieur du photoréacteur tubulaire rempli des anneaux de Raschig (mesuré à 62.5 mL). En raison de la recirculation de la solution du polluant à travers le photoréacteur tubulaire et vu que le volume de travail est inférieur au volume total de cette solution (500 mL), à chaque instant d'irradiations, il existe un volume mort. Par conséquent, le temps de réaction mesuré n'est pas le temps du séjour de la solution totale du polluant dans le volume de travail.

D'autres inconvénients de cette application sont remarquables telle que les pertes de la photoactivité du catalyseur, causés par la partie des particules du TiO_2 fixés sur les parois internes du support (anneaux de Raschig). Cette partie est isolée des irradiations UV et elle n'est pas considérée par la masse totale active du catalyseur dans le processus de la photoélimination du colorant. Comme on peut citer d'autres problèmes liés directement aux obstacles de la diffusion de la lumière UV à travers la surface du catalyseur. Ces obstacles sont créés par les différentes positions des anneaux de Raschig à l'intérieur du photoréacteur tubulaire qu'ils n'ont pas permis l'absorption totale des photons lumineux par les particules du catalyseur. En outre, les passages préférentiels de la solution à travers le photoréacteur tubulaire de haut en bas n'ont pas permis le contact des molécules du colorant avec toutes les particules du catalyseur.

Tous les problèmes pratiques rencontrés dans cette application devraient être pris en considération et bien étudiés lors de la construction et la conception d'un nouveau photoréacteur pilote destiné aux applications de l'élimination totale et rapide des polluants organiques à grande échelle.

Références Bibliographiques

- [1] S. Chang, X. Yang, Y. Sang, H. Liu, Highly efficient photocatalysts and continuous flow photocatalytic reactors for degradation of organic pollutants in wastewater, *Chemistry - An Asian Journal* 11 (2016) 2352–71.
- [2] K.F. Jensen, B.J. Reizman, S.G. Newman, Tools for chemical synthesis in microsystems, *Lab Chip* 14 (2014) 3206–3212.
- [3] M. A. Behnajadi, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani, Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass, *Chem. Eng. J.* 127 (2007) 167–176.
- [4] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV–H₂O₂ process, *Dyes and Pigments* 62 (2004) 271–277.
- [5] N.M. Mahmoodi, M. Arami, N.Y. Limaee, N.S. Tabrizi, Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst, *Chem. Eng. J.* 112 (2005) 191–196.
- [6] K. Soutsas, V. Karayannis, I. Poulios, A. Riga, K. Ntampeglitis, X. Spiliotis, G. Papapolymerou, Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes, *Desalination* 250 (2010) 345–350.
- [7] H. Trabelsi, G. P. Atheba, O. Hentati, Y. D. Mariette, D. Robert, P. Drogui, M. Ksibi, Solar Photocatalytic Decolorization and Degradation of Methyl Orange Using Supported TiO₂, *J. Adv. Oxid. Technol.* 19 (2016) 79–84.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail de recherche en mode continu et batch est d'améliorer les performances des systèmes avancés de photooxydation des polluants organiques en matière d'efficacité et de rapidité en optimisant les paramètres opératoires qu'ils influencent, notamment le nombre de couches du photocatalyseur immobilisé et le rapport molaire oxydant/polluant.

Les paramètres opératoires ont un grand effet sur les performances des procédés photocatalytiques, ils peuvent augmenter leurs efficacités et accélérer leurs cinétiques. Les principaux facteurs sont la vitesse d'agitation, le débit d'écoulement de la solution en régime continu, le pH, et en particulier la quantité du catalyseur mis en réaction avec les molécules du polluant et l'intensité lumineuse qui assure la quantité suffisante des photons lumineux responsable de l'activation optimale du photocatalyseur. Alors, ces paramètres doivent être optimisés et réunis ensemble. Quand tous ces optimums se rencontrent, on atteint le rendement optimal du processus photocatalytique.

Le système immobilisé de multicouches du photocatalyseur sur une surface limitée du support est un grand avantage pour augmenter la quantité du catalyseur et son activité photocatalytique. Les trois couches immobilisées ont été stables et reproductibles dans l'application de l'élimination du méthyl orange.

En mode batch, le procédé UV/TiO₂ dans le réacteur optimal a été jugé efficace pour décolorer 98.9% et dégrader 87.39% du méthyl orange en 60 minutes d'irradiation UV. Le procédé UV/H₂O₂ à la concentration optimale de 17.60 mM d'H₂O₂ (correspondante à un rapport molaire [H₂O₂]₀/[MO]₀ de 587) a conduit à 99.8% décoloration et 87.79% dégradation du MO en 60 minutes d'irradiations UV. Les cinétiques de la réaction dans les procédés UV/TiO₂ et UV/H₂O₂ ont décrit bien le modèle du premier ordre et les deux procédés ont fourni presque les mêmes taux d'élimination du colorant dans les conditions opératoires optimales.

L'addition de l'agent oxydant (peroxyde d'hydrogène) au procédé UV/TiO₂ a fourni un accepteur d'électrons très puissant et elle a accéléré l'élimination du polluant. En présence de trois couches immobilisées du photocatalyseur TiO₂ (98.9 mg) et d'une concentration optimale du H₂O₂ (10.57 mM) (correspondante au rapport molaire [H₂O₂]₀/[MO]₀ de 352), le procédé TiO₂/UV/H₂O₂ a éliminé totalement la couleur du méthyl orange et a dégradé 88.99% de ce colorant avec une cinétique de photooxydation rapide de seulement 10 minutes. Ainsi, dans les conditions optimales, le système TiO₂/UV/H₂O₂ était plus efficace et 6 fois plus rapide que les procédés UV/TiO₂ ou UV/H₂O₂ seuls pour éliminer le MO.

En régime continu, les conditions opératoires optimisées (pH acide, le débit minimal d'écoulement et l'intensité lumineuse élevée) ont amélioré la photodécoloration et la photodégradation continue du méthyl orange (0.09 mM) en présence de trois couches

immobilisées et stables du TiO₂ P25 Evonik Aeroxide (749.16 mg). En régime continu, le procédé UV/TiO₂ dans le réacteur optimal est efficace pour décolorer 93.86%, dégrader 81.28% et minéraliser 80.03% de ce colorant en 120 minutes d'irradiations UV.

En présence du peroxyde d'hydrogène dans un rapport optimal ($[H_2O_2]_0/[MO]_0 = 352$), la photodécoloration, la photodégradation et la photominéralisation du méthyl orange ont été améliorées jusqu'au 98.94%, 87.02% et 86.45%, respectivement, et le temps nécessaire de la réaction d'élimination du colorant a été réduit à 50% par rapport à l'optimum de l'UV/TiO₂ seul.

Les cinétiques de la réaction d'élimination dans les procédés appliqués (UV/TiO₂ et TiO₂/UV/H₂O₂) ont décrit bien le modèle du premier ordre. En raison de la formation de produits intermédiaires organiques par l'oxydation des molécules du colorant, la dégradation et la minéralisation du MO par les systèmes (UV/TiO₂ et TiO₂/UV/H₂O₂) étaient lentes par rapport au processus de décoloration.

Malgré la concentration importante de la solution du colorant (0.09 mM), les paramètres opératoires optimaux ont amélioré l'efficacité du processus d'élimination du polluant organique en régime continu. Cependant, cette application a rencontré des problèmes pratiques qui ont empêché une forte accélération de ce processus. La difficulté principale dans le régime continu est l'existence du volume mort qui a réduit le temps du séjour moyen du volume total de la solution du polluant dans le photoréacteur. Ce volume mort est dû au volume du photoréacteur tubulaire petit par rapport au volume de la solution du polluant. Comme il existe d'autres problèmes créés, d'une part, par les particules du photocatalyseur fixées sur les parois internes du support, cette partie isolée aux photons lumineux est considérée comme une perte de l'activité photocatalytique de la masse totale du catalyseur immobilisée sur le support, et d'une autre part, par le positionnement des anneaux de Raschig (support) distribués à l'intérieur du photoréacteur tubulaire qui n'a pas permis aux particules du photocatalyseur d'absorber tous les photons lumineux des irradiations UV.

Alors, en pratique il y a beaucoup de problèmes qui il faut prendre en considération lors de la fabrication et la modélisation d'un photoréacteur pilote optimal à savoir le volume de travail optimal du réacteur par rapport au volume total de la solution du polluant à traiter pour minimiser au maximum le volume mort produit par la nature du système continu, le débit d'écoulement qui permet le bon compromis temps du séjour maximal et volume mort minimal ainsi la géométrie adéquate des supports du photocatalyseur pour assurer une photoactivité maximale de toutes les particules du catalyseur. En outre, le positionnement optimal des supports dans le photoréacteur pour absorber le maximum des photons lumineux et l'ajustement du passage de la solution à traiter le photoréacteur afin de favoriser le contact total entre les molécules du polluant et les particules du photocatalyseur.

Les résultats acceptables fournis par l'application des procédés UV/TiO₂ et TiO₂/UV/H₂O₂ peuvent nous ouvrir une fenêtre aux futurs développements de la recherche basée sur le calcul total du réacteur pilote optimal à flux continu qui serait plus approprié d'être appliqué dans les systèmes industriels pour éliminer les polluants organiques en totalité et le plus rapidement possible.

ANNEXES

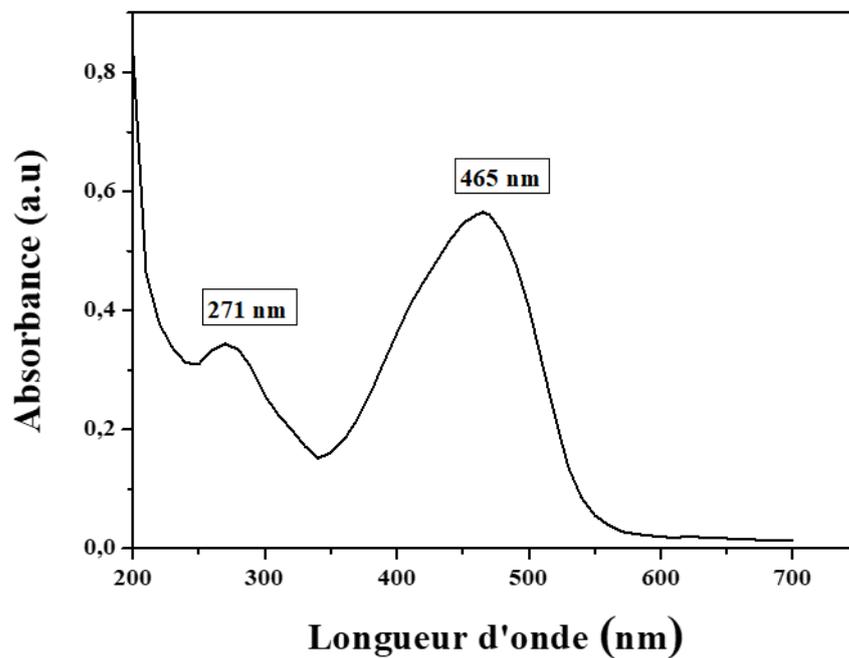
Annexe 1 : Spectre d'absorption UV-visible et courbe d'étalonnage du méthyl orange

Figure. 1. Spectre d'absorption UV-visible du méthyl orange dans l'eau ($C_0 = 0.03$ mM, chemin optique = 1 cm).

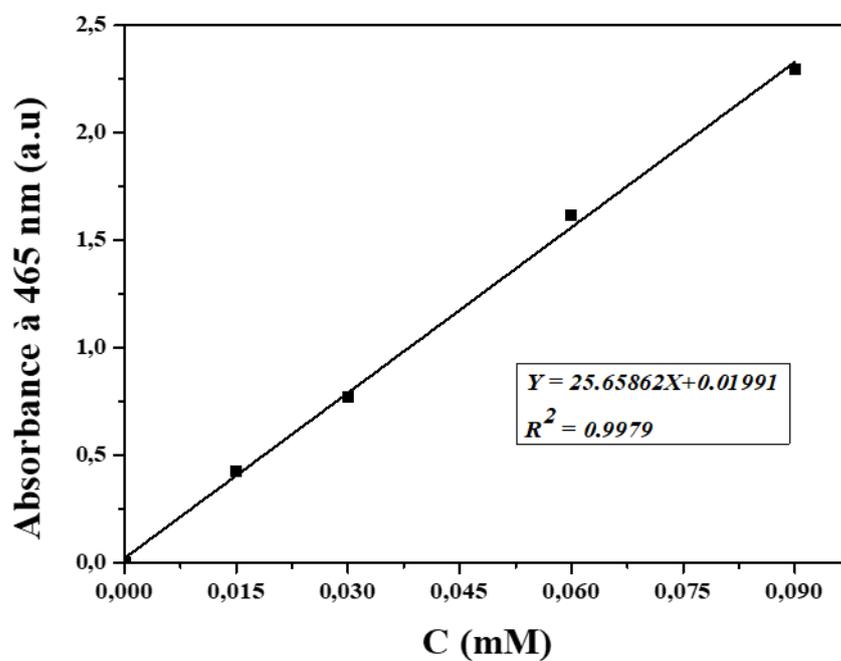


Figure. 2. Courbe d'étalonnage UV-visible du méthyl orange (chemin optique = 1 cm).

Annexe 2 : Carbone organique total (COT) des solutions du méthyl orange**Tableau 1** : Carbone Organique Total (COT) des solutions initiales du méthyl orange.

[MO]₀ (mM)	0.015	0.03	0.045	0.06	0.09
COT₀ (mg C/L)	3.1678	6.3065	9.2064	12.2753	17.0814