

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University  
Université Badji Mokhtar – Annaba  
Faculté de Technologie



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

Département Génie des Procédés

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

### Doctorat Troisième Cycle

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés

Par :

**BENDJAMA Meriem**

Thème :

## Enlèvement des Contaminants Emergents en Solutions Aqueuses par Ultrasons en Combinaison avec des Procédés Innovants d'Oxydation

Thèse soutenue le 27 Juillet 2023 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	BECHIRI Ouahiba	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	HAMDAOUI Oualid	Prof	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
04	GUECHI El-Khamsa	Prof	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
05	KERBOUA Kaouther	MCA	Ecole Supérieure de Technologies Industrielles - Annaba	Examineur
06	MEROUANI Slimane	Prof	Université Constantine 3	Examineur

# "إزالة الملوثات المتواجدة في المحاليل المائية عن طريق الموجات فوق الصوتية بالاشتراك مع عمليات الأكسدة المبتكرة"

الملخص:

تمت دراسة عمليات الأكسدة المتقدمة الهجينة المستخدمة في تحلل الملوثات العضوية المتمردة في الماء على نطاق واسع في السنوات الأخيرة. خلال هذا العمل ، تم التحقق أولاً من إمكانات التحفيز الضوئي بوساطة ثنائي أكسيد التيتان  $TiO_2$  في وجود أيونات البريودات ( $IO_4^-$ ) واليودات ( $IO_3^-$ ) تجاه إزالة الملون الكاتيوني سافرانين (Safranin O) من المحاليل المائية. كينيتيكا ، تحسنت سرعة التدهور الأولية بشكل كبير ، من 0,295 إلى 12,07 مجم/ل/دقيقة في وجود البريودات وإلى 0,765 مجم/ل/دقيقة مع اليودات. تم فحص أداء الأنظمة الثلاث ، أي UV /  $TiO_2$  ،  $UV / TiO_2 / IO_4^-$  و  $UV / TiO_2 / IO_3^-$  ، تحت ظروف مختلفة مثل التركيز الأولي للملون ، كمية المحفز الضوئي ، جرعة المؤكسد ، درجة حرارة المحلول ، حموضة الوسط و تأثير الغازات المذابة. تم العثور على تحلل أمثل عند التركيز المنخفض للملوث مع كميات قليلة من المحفز (0,4 جم/ل). أدت الزيادة المستمرة في تركيز المواد المؤكسدة على مدى النطاقات المدروسة إلى تحسين تفاعل النظام مع عدم ظهور تأثير سلبي للجرعات الزائدة. بدت جميع الأنظمة غير حساسة للتغيرات الطفيفة في درجة الحرارة في نطاق 15-45 درجة مئوية ، وأظهرت تأثيراً قوياً بتغير الأس الهيدروجيني الأولي للمحلول حيث زادت معدلات التحلل بشكل متناسب مع قيم الأس الهيدروجيني حتى القيمة 10 وانخفضت بعد ذلك في وجود و غياب أيونات البريودات. في المحاليل المحتوية على اليودات ، كان الوسط الحمضي أكثر ملاءمة. لوحظ وجود تأثير سلبي طفيف على نجاعة الإزالة الضوئية في المحاليل المشبعة بالنيتروجين أو الأرجون في وجود البريودات ( $UV / TiO_2 / IO_4^-$ ) واليودات ( $UV / TiO_2 / IO_3^-$ ) ، مع تحسين طفيف تحت التهوية خلال النظام الكلاسيكي ( $UV / TiO_2$ ). علاوة على ذلك ، تم استخدام مجموعة متنوعة من المواد العضوية وغير العضوية لتوضيح سلوك الأكسدة في المياه الطبيعية. كشفت النتائج عن تأثير سيئ لشوارد الكلور المتواجدة بتركيز عالي في مياه البحر وانخفاض في نسبة تحلل الملون في المياه المعدنية نتيجة لوجود النترات و البيكاربونات عند أكثر من 1 ممول. عند التركيز العالي ، وجد أن البنية المعقدة والإمتصاص القوي لحمض الدبال على سطح  $TiO_2$  ضاراً على هدم الملوث. من أجل تحديد الأنواع التفاعلية المشاركة في التدمير الضوئي ل ملون

السفرانا ، كان من الضروري إجراء دراسة باستعمال مثبطات مناسبة، وقد وجد أن  $O_2^-$  وأنواع اليود التفاعلية (RISs) هي الأنواع المسؤولة عن تفكك الأصباغ. من ناحية أخرى ، تم استخدام مزيج من الموجات فوق الصوتية (تردد الموجات فوق الصوتية العالية أي 600 كيلو هرتز) والتحفيز الضوئي للتخلص من الملون في وجود وغياب الأيونات المؤكسدة. أظهرت النتائج تأثيرات تآزرية ضئيلة في كلتا الحالتين. أخيرًا ، تم تتبع تمعدن المادة العضوية. تم قياس نضوب المادة العضوية مع مرور الوقت باستخدام تحليل الكربون العضوي الكلي (TOC). على الرغم من الإزالة السريعة للون محلول الصبغة في وجود المؤكسدات ، تمت إزالة الكربون العضوي الكلي بشكل أسرع من خلال المعالجة التحفيزية التقليدية.

كلمات مفتاحية: التحلل ، ملون السفرانا ،  $UV / TiO_2 / IO_3^-$  ،  $UV / TiO_2 / IO_4^-$  ،  $UV / TiO_2$  ، العوامل التجريبية ، المصفوفات المائية ، التحفيز الضوئي الصوتي ، التمعدن.

## « Enlèvement des Contaminants Emergents en Solutions Aqueuses par Ultrasons en Combinaison avec des Procédés Innovants d'Oxydation »

### Résumé :

La pollution de l'eau constitue un problème d'actualité dans le monde entier. L'industrie textile et agroalimentaire contribuent largement à la contamination des eaux naturelles particulièrement par les effluents colorés. Au fait de la persistance et la toxicité de ces composés synthétiques, un traitement adéquat doit être mis en œuvre. Dans le présent travail, la photocatalyse à base de  $\text{TiO}_2$  a été appliquée pour traiter une solution aqueuse de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  du colorant cationique, Safranine O (SO). La dégradation photocatalytique a été intensifiée par l'intégration des anions  $\text{IO}_4^-$  et  $\text{IO}_3^-$  en premier lieu, et par le couplage aux ultrasons de hautes fréquences (600 kHz), en second lieu. L'implication des anions oxyhalogènes a considérablement accélérée la cinétique de dégradation surtout en présence du periodate, tel que les vitesses initiales de dégradation ont été passées de  $0,295 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  par le procédé UV/ $\text{TiO}_2$ , à  $12,07 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  et  $0,765 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  en présence de periodate et iodate respectivement. L'efficacité de ces traitements a été ensuite évaluées par une variété des paramètres expérimentaux comme : la concentration initiale du colorant et du photocatalyseur, la quantité des oxydants ajoutée, la température et le pH du mélange et la saturation par des gaz dissous. Les résultats obtenus ont montré une haute performance des trois procédés avec des faibles quantités en  $\text{TiO}_2$  et dans des solutions colorées moins concentrées. De plus, l'augmentation de la quantité des anions a été bénéfique surtout à moins de 100 mM. L'effet de la température a été peu significatif dans les trois traitements, alors que la variation du pH du milieu a significativement affecté l'oxydation. La décoloration a été meilleure aux pH élevés dans les solutions pauvres et contenant du periodate tandis que le milieu acide a été plus favorable pour le procédé UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ . Le rôle des gaz dissous dans l'élimination du polluant a été examiné par la saturation par argon, azote et par l'air. L'efficacité du traitement a été sensible aux atmosphères limitées en oxygène avec une mineure influence positive de l'aération sur le système classique. L'effet de la composition de l'eau a été aussi testée par l'ajout de quelques minéraux et de substances organiques. L'effet inhibiteur des ions nitrites a été le plus drastique mais une légère amélioration a été observée à faible teneur en bicarbonate en absence des anions oxyhalogènes. Un impact similaire a été observé en ajoutant de l'acide humique et de tensioactifs (Tween 80 et Triton X-100). La dégradation a été également effectuée dans l'eau minérale et l'eau de mer. Le taux de dégradation a reculé de manière plus prononcée dans l'eau de mer. En outre, la méthode de piègeurs appliquée pour identifier les espèces actives efficaces dans l'enlèvement de SO a montré que la dégradation a été accomplie par voie radicalaire où le radical  $\text{O}_2^-$  et les radicaux

d'iode ont été le responsable majeur. Dans le couplage sonophotocatalytique assisté par la présence de periodate et iodate, le polluant a été principalement détruit par photocatalyse assistée. En effet, l'effet synergétique a été nulle avec ou sans anions oxyhalogènes. Dernièrement, La déplétion du carbone organique a été évaluée par l'analyse COT dont les résultats ont révélé une minéralisation plus rapide durant le procédé photocatalytique classique.

**Mots clés :** Dégradation, Safranine O, procédé UV/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, paramètres expérimentaux, matrices d'eau, sonophotocatalyse, minéralisation.

## « Removal of emerging contaminants in aqueous solutions by ultrasound in combination with innovative oxidation processes »

### Abstract :

Hybrid advanced oxidation processes employed to degrade recalcitrant organic pollutants in water have been widely examined in recent years. In the present work, the potential of  $\text{TiO}_2$ -mediated photocatalysis in the presence of the periodate ( $\text{IO}_4^-$ ) and iodate ( $\text{IO}_3^-$ ) anions toward Safranin O (SO) removal from aqueous solutions was firstly investigated. Kinetically, the initial degradation rates were substantially enhanced, from  $0.295$  to  $12.07 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  in the presence of periodate and to  $0.765 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  with iodate. The performance of the three systems, i.e., UV/ $\text{TiO}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$  and UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ , was examined under different conditions such as initial dye concentration, photocatalyst loading, periodate dosage, initial solution pH, temperature and dissolved gases. The SO degradation was found to be maximized at low concentration of pollutant at the optimum loading of catalyst ( $0.4 \text{ g L}^{-1}$ ). The continuous increasing in oxidants concentration over the studied ranges improved the system reactivity with no overdose effect. All systems seemed to be insensitive to minor variations in temperature in the range of  $15\text{--}45 \text{ }^\circ\text{C}$ , and showed a strong dependence on initial solution pH where the degradation rates increased proportionally with pH values up to pH 10 and decreased afterwards through periodate and classical processes. In iodate-containing solutions, the acid media was more favorable. A slight negative effect on the photocatalytic removal yield was noted under either aeration, nitrogen or argon atmospheres in the presence of periodate (UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$ ) and iodate (UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ ), with minor enhancement under aeration for the classical system (UV/ $\text{TiO}_2$ ). Furthermore, a variety of organic and inorganic substances was employed to clarify the behavior of different processes in natural waters. The findings revealed a bad impact of chloride excess in seawater and a decline in SO degradation in mineral water as a result of  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{HCO}_3^-$  presence at more than  $1 \text{ mM}$ . At high concentration, the heterogeneity and the strong adsorption of humic acid on  $\text{TiO}_2$  surface were found harmful on SO decay. In order to determine the reactive species involving in photo-destruction of SO, a scavenger study was necessary. It was found that  $\text{O}_2^{\cdot-}$  and reactive iodine species (RISs) were the responsible species of dye degradation. In the other hand, the combination of sonolysis (high ultrasounds frequency i.e.  $600 \text{ kHz}$ ) and photocatalysis was employed for SO elimination in the presence and absence of periodate and iodate. The findings exhibited negligible synergistic effects in both cases. Finally, the mineralization of the organic substrate was monitored. The depletion of organic matter with time was measured using total organic carbon (TOC) analysis. Despite the

rapid decolorization of the dye solution in the presence of oxidants, a TOC removal efficiency was found faster by the conventional photocatalytic treatment.

**Keywords:** Degradation, Safranin O, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup> process, experimental parameters, water matrices, sonophotocatalysis, mineralization.

# Dédicace

*A mes parents*

*A ma sœur*

*A mes deux frères*

*A ma nièce*

*A mes neveux*

*A vous ... je dédie ce travail ♥*

## Remerciement

Je tiens tout d'abord rendre à grâce à **Allah** Le Tout Puissant pour ses bénédictions, sa miséricorde et la force qu'il m'a donné tout au long de ces années.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie d l'Environnement (LGE) au département de Génie des Procédés à l'Université de Badji Mokhtar/Annaba, sous la direction du professeur **Hamdaoui Oualid**.

Je tiens d'abord à remercier mon encadrant **M. Hamdaoui Oualid** pour m'avoir accueilli dans son équipe, encadré et pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sous sa direction. Je vous remercie pour toutes les expériences réalisées, les explications et lumière que vous m'avez apportée.

J'exprime mon profond remerciement à **M. Ferkous Hamza** maitre de conférences à l'université Badji Mokhtar/Annaba, pour son aide précieuse et les efforts qu'il a fournis durant ma présence dans le laboratoire (LGE).

J'adresse toutes mes reconnaissances à tous les membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont à tous mes collègues du département de Génie des procédés chacun par son nom pour la bonne humeur et pour les bons moments que nous avons a passés ensemble.

A la fin, je tiens à remercier tout le personnel du département de Génie des Procédés de l'université Badji Mokhtar/Annaba, qu'ils soient enseignants, secrétaires, ingénieurs ou agents.

## Liste des figures

### Chapitre I

**Figure I-1:** La forme géométrique d'anatase (a) et du rutile (b).

**Figure I-2:** La particule de  $\text{TiO}_2$  et le mécanisme photocatalytique

**Figure I-3:** variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en polluant à l'équilibre.

**Figure I-4:** La fleur du Safran (*Crocus sativus*).

### Chapitre II

**Figure II-1:** Schéma du photoréacteur utilisé dans cette étude.

**Figure II-2:** Variation de la concentration de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$ , sous la lumière UV (365 nm) et sous le système UV/ $\text{TiO}_2$ . (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure II-3:** Variation des spectres UV-Vis d'une solution de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Safranine O lors du traitement photocatalytique en fonction de temps. (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure II-4:** L'effet de la concentration initiale de Safranine O sur sa dégradation par le procédé photocatalytique. (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure II-5:** La vitesse initiale de dégradation photocatalytique du colorant en fonction de sa concentration initiale variée dans l'intervalle ( $5 - 40 \text{ mg L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure II-6:** L'effet de la concentration initiale du  $\text{TiO}_2$  sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure II-7:** La vitesse initiale de dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en fonction de concentration initiale du  $\text{TiO}_2$  variée dans l'intervalle ( $0,01 - 3 \text{ g L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure II-8:** La variation de vitesse initiale de dégradation de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en fonction de la température de la solution. (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$  et  $\text{pH} \sim 6$ )

**Figure II-9:** Effet du pH de solution sur l'efficacité d'élimination du colorant ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) après 30 min du traitement photocatalytique. (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$  et  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ).

**Figure II-10:** Effet des gaz dissous sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure II-11:** Effet de l'ajout du  $\text{Cl}^-$  en diverses concentrations sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure II-12:** Figure I-16: Effet de l'ajout du sulfate en diverses concentrations sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>). (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

**figure II-13:** Effet de l'ajout de nitrites en diverses concentrations sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>). (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

**Figure II-14:** Effet des hydrogénocarbonates en diverses concentrations sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>). (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup> et T = 25°C ±2).

**Figure II-15:** Effet d'acide humique en différentes concentrations sur la dégradation de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par le procédé photocatalytique. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

**Figure II-16:** Effet de Tween 80 en différentes concentrations sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>). (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

**Figure II-17:** Effet de Triton X-100 en différentes concentrations sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>). (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

**Figure II-18:** Dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) dans l'eau distillée, l'eau minérale et l'eau de mer. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup> et T = 25°C ±2).

**Figure II-19:** L'effet piègeur d'acide ascorbique (0 – 1 mM) sur l'élimination de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par photocatalyse. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

**Figure II-20:** Effet piègeur de dichromate (0 – 1 mM) sur l'élimination de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par photocatalyse. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

**Figure II-21:** L'effet piègeur d'oxalate (100 mM) sur l'élimination de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par photocatalyse. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

**Figure II-22:** L'effet piègeur du méthanol (0-10 mM) sur l'élimination de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par photocatalyse. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

**Figure II-23:** L'effet piègeur de benzoquinone (0 – 1 mM) sur l'élimination de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par photocatalyse. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

**Figure II-24:** L'effet piègeur de sodium azide (0 – 10 mM) sur l'élimination de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par photocatalyse. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

### Chapitre III

**Figure III-1:** L'effet de l'ajout de periodate en différents systèmes sur la variation de la concentration de SO au cours de temps. (Conditions opératoires : C<sub>0,SO</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T = 25°C et pH~6).

**Figure III-2:** Effet de la concentration initiale de SO sur sa dégradation sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T = 25°C et pH~6).

**Figure III-3:** Dépendance de la vitesse initiale de dégradation de SO sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> à sa concentration initiale. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure III-4:** Effet de la concentration initiale de TiO<sub>2</sub> sur la dégradation de SO sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. (Conditions opératoires : [SO] = 10 mg L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure III-5:** Dépendance de la vitesse initiale de dégradation de SO sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> à la concentration du photocatalyseur. (Conditions opératoires : [SO] = 10 mg L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure III-6:** Effet de la concentration de periodate sur l'efficacité d'enlèvement de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) après 15 min sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T= 25°C et pH~6).

**Figure III-7:** Effet de la température sur la dégradation de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure III-8:** Effet de pH initial de solution sur l'efficacité de dégradation de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) 5 min sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure III-9:** Effet des gaz dissous sur la dégradation de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure III-10:** Effet de NaCl en diverses concentrations (0 - 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure III-11:** Effet de sulfate en diverses concentrations (0 - 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure III-12:** Effet de nitrite en diverses concentrations (0 - 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure III-13:** Effet de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en diverses concentrations (0 - 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure III-14:** Effet d'acide humique en diverses concentrations (0 - 20 mg L<sup>-1</sup>) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure III-15:** Effet de Tween 80 en diverses concentrations (0 - 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6.

**Figure III-16:** Effet de Triton X-100 en diverses concentrations (0 - 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6.

**Figure III-17:** Effet des matrices naturelles sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH naturel.

**Figure III-18:** Effet piègeur d'acide ascorbique en diverses concentrations (0 - 1 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6.

**Figure III-19:** Effet piègeur de dichromate en diverses concentrations (0 – 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6.

**Figure III-20:** Effet piègeur d'oxalate en diverses concentrations (0 – 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6.

#### Chapitre IV

**Figure IV-1:** L'oxydation de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) sous différents systèmes en présence d'iodate (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>). (Conditions opératoires : C<sub>0,SO</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure IV-2:** L'effet de la concentration initiale du colorant sur sa dégradation photocatalytique en présence de 0,15 mM d'iodate. ([TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T= 25°C et pH~6).

**Figure IV-3:** L'effet de la concentration initiale du TiO<sub>2</sub> sur la dégradation photocatalytique de SO en présence d'iodate. (C<sub>0,SO</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [IO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

**Figure IV-4:** L'effet de la concentration d'iodate (0,1 – 5 mM) sur la dégradation de SO par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. (C<sub>0,SO</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T= 25°C et pH~6).

**Figure IV-5:** La dépendance de la vitesse initiale de dégradation de SO à la concentration d'iodate (0,1 - 5 mM). (C<sub>0,SO</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T= 25°C et pH~6).

**Figure IV-6:** L'effet de la température du liquide réactionnel sur la dégradation de SO par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. (C<sub>0,SO</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM et pH~6).

**Figure IV-7:** L'effet de pH initial sur l'efficacité de dégradation de SO par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. (C<sub>0,SO</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup> et T= 25°C).

**Figure IV-8:** L'effet des gaz dissous sur la dégradation photocatalytique de SO en présence d'Iodate. ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-9:** L'effet de  $\text{Cl}^-$  en diverses concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ . ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-10:** L'effet de  $\text{SO}_4^-$  en diverses concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$  (0,15 mM). ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-11:** L'effet de  $\text{NO}_2^-$  en diverses concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$  (0,15 mM). ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-12:** L'effet de  $\text{HCO}_3^-$  en diverses concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ . ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

**Figure IV-13:** L'effet de l'ajout d'acide humique à différentes concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ . ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-14:** L'effet de Tween 80 en différentes concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ . ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-15:** L'effet de Triton X-100 en différentes concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ . ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-16:** L'effet des matrices naturelles d'eau sur la cinétique de dégradation de SO par le procédé UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ . ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

**Figure IV-17:** Effet piègeur d'Acide Ascorbique en diverses concentrations (0 - 1 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'Iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-18:** Effet piègeur de Dichromate en diverses concentrations (0 - 1 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'Iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-19:** Effet piègeur d'Oxalate en diverses concentrations (0 - 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'Iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-20:** Effet piègeur de Benzoquinone en diverses concentrations (0 - 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'Iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-21:** Effet piègeur du Méthanol en diverses concentrations (0 - 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'Iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-22:** Effet piègeur du Sodium Azide en diverses concentrations (0 - 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'Iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Figure IV-23:** Effet piègeur du Phénol en diverses concentrations (0 - 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'Iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

## Chapitre V

**Figure V-1:** Sonoréacteur utilisé dans cette étude.

**Figure V-2:** Détermination de la puissance acoustique à 600 kHz pour un volume de 200 mL à diverses puissances électriques.

**Figure V-3:** Evolution des spectres UV-Visible de la solution de SO durant le traitement ultrasonore. (Conditions opératoires :  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \sim 6$ ,  $f = 600 \text{ kHz}$  et  $P = 120 \text{ W}$ ).

**Figure V-4:** Dégradation sonochimique de SO sous différentes puissances acoustiques. (Conditions opératoires :  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \sim 6$  et  $f = 600 \text{ kHz}$ ).

**Figure V-5:** L'effet de l'ajout de  $\text{TiO}_2$  sur l'efficacité de dégradation sonochimique de SO à différentes puissances (40, 80 et 120 W). (Conditions opératoires :  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \sim 6$  et  $f = 600 \text{ kHz}$ ).

**Figure V-6:** L'effet de l'ajout du periodate/iodate sur la dégradation de SO par US (20 - 120 W). (Conditions opératoires :  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = [\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \sim 6$  et  $f = 600 \text{ kHz}$ ).

**Figure V-7 :** Evolution de la concentration de SO sous les systèmes : US, US/ $\text{TiO}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2$  et US/UV/ $\text{TiO}_2$ . (Conditions opératoires :  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \sim 6$ ,  $f = 600 \text{ kHz}$  et  $P_{ac} = 80 \text{ W}$ ).

**Figure V-8 :** Dégradation de SO par photocatalyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse en présence de : **(a)** periodate et **(b)** iodate. (Conditions opératoires :  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = [\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \sim 6$ ,  $f = 600 \text{ kHz}$  et  $P_{ac} = 80 \text{ W}$ ).

**Figure V-9 :** Minéralisation de SO aqueuse durant les procédés : UV/ $\text{TiO}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$ , UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$  et US (600 kHz, 120 W). (Conditions opératoires :  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = [\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

## Liste des tableaux

### Chapitre I

**Tableau I-1:** La génération des  $\cdot\text{OH}$  par les différents procédés d'oxydation avancés.

**Tableau I-2:** Potentiel d'oxydation  $E^0(\text{V})$  de quelques oxydants.

**Tableau I-3:** L'énergie de bande interdite et la longueur d'onde d'activation des différents photocatalyseurs à base des semi-conducteurs.

**Tableau I-4:** Les caractéristiques du  $\text{TiO}_2$  commercial.

**Tableau I-5:** Principaux groupes chromophores et auxochromes.

**Tableau I-6:** colorants azoïques révélés carcinogènes et/ou mutagènes.

**Tableau I-7:** Quelques propriétés physico-chimiques de Safranine O.

### Chapitre II

**Tableau II-1 :** les produits chimiques et les appareils utilisés.

**Tableau II-2 :** Effet de l'ajout de  $\text{SO}_4^{2-}$  sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de SO.

**Tableau II-3:** Principales caractéristiques de l'eau minérale et de l'eau de mer utilisées dans cette étude.

**Tableau II-4 :** Contribution des différentes espèces réactives à la dégradation photocatalytique de SO.

### Chapitre III

**Tableau III-1:** Nouveaux produits utilisés dans cette étude et leurs fournisseurs.

**Tableau III-2:** L'évolution de la vitesse initiale de dégradation de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) à différentes concentrations de periodate.

**Tableau III-3:** La contribution des différentes espèces réactives à la dégradation photocatalytique de SO par le système  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$ .

### Chapitre IV

**Tableau IV-1:** nouveaux produits utilisés dans ce chapitre.

**Tableau IV-2:** La dépendance de la vitesse initiale de dégradation de SO à sa concentration initiale.

**Tableau IV-3:** Dépendance de la vitesse initiale de dégradation de SO par le système  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ , à la concentration de  $\text{TiO}_2$ .

**Tableau IV-4 :** Contribution de différents espèces réactives à la dégradation de SO par le procédé  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ .

**Tableau V-1:** Puissances acoustiques déterminées à différentes puissances électriques.

## Table des matières

Listes des figures	I
Listes des tableaux	VII
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
Références bibliographiques.....	4

### **Chapitre I : Mise au point bibliographique**

I. Mise au point bibliographique .....	5
I.1 Introduction.....	5
I.2 Les procédés d'oxydation avancés.....	5
I.3 Les radicaux libres .....	7
I.4 La photocatalyse hétérogène.....	8
I.4.1 Avantages .....	9
I.4.2 Applications .....	9
I.4.3 Les étapes clés en photocatalyse .....	9
I.5 Les photocatalyseurs.....	10
I.5.1 Catégories des photocatalyseurs .....	10
I.6 Photocatalyse hétérogène à base de TiO <sub>2</sub> .....	11
I.6.1 Le dioxyde de titane .....	11
I.6.2 Mécanisme réactionnel.....	14
I.6.3 Adsorption : model de Langmuir-Hinshelwood .....	15
I.7 Les colorants synthétiques.....	17
I.7.1 Définition.....	17
I.7.2 Applications des colorants .....	18
I.7.3 Classification des colorants synthétiques .....	19
I.7.4 Impacts environnementaux des colorants.....	20
I.8 La Safranine O.....	23
I.9 Conclusion .....	24

### **Chapitre II: la dégradation de la Safranine O par le procédé photocatalytique classique**

II. La dégradation du Safranin O par le procédé photocatalytique classique .....	25
II.1 Introduction.....	25

II.2	Matériels et méthodes .....	26
II.3	Résultats et discussion .....	28
II.3.1	Dégradation photocatalytique de SO par différents systèmes .....	28
II.3.2	Effet des paramètres opératoires .....	30
II.3.3	Effet des additifs.....	43
II.3.4	Effet des matrices réelles .....	55
II.3.5	Etude des piègeurs .....	58
II.4	Conclusion .....	65
	<b><u>Chapitre III: Dégradation de SO par photocatalyse hétérogène en présence de periodate</u></b>	
III.	Dégradation de SO par photocatalyse hétérogène en présence de periodate .....	67
III.1	Introduction.....	67
III.2	Matériels et protocole expérimental .....	67
III.3	Résultats et discussion .....	68
III.3.1	Dégradation de SO en présence de periodate sous différents systèmes .....	68
III.3.2	Effet des paramètres opératoires .....	70
III.3.3	Effet des additifs.....	84
III.3.4	Effet des matrices réelles .....	94
III.3.5	Etude des piègeurs .....	96
III.4	Conclusion .....	105
	<b><u>Chapitre IV: Dégradation photocatalytique de SO en présence d'iodate</u></b>	
IV.	Dégradation photocatalytique de SO en présence d'iodate.....	107
IV.1	Introduction.....	107
IV.2	Matériels et protocole expérimental .....	107
IV.3	Résultats et discussion .....	108
IV.3.1	Dégradation de SO en présence d'iodate sous différents systèmes.....	108
IV.3.2	Effet des paramètres opératoires .....	109
IV.3.3	Effet des additifs.....	120
IV.3.4	Effet de matrices d'eau .....	130
IV.3.5	Etude des piègeurs .....	132
IV.4	Conclusion .....	140
	<b><u>Chapitre V: Dégradation sonophotocatalytique de SO</u></b>	
V.	Dégradation sonophotocatalytique de SO .....	142
V.1	Introduction.....	142

V.2	Matériels et protocole expérimental .....	143
V.3	Résultats et discussion .....	144
V.3.1	Caractérisation du Sonoréacteur : Méthode calorimétrique .....	144
V.3.2	Dégradation de SO par US : effet de la puissance acoustique .....	146
V.3.3	Dégradation par sonophotocatalyse (US/UV/TiO <sub>2</sub> ).....	154
V.3.4	La dégradation sonophotocatalytique assistée (US/UV/TiO <sub>2</sub> /oxydant).....	156
V.3.5	Minéralisation .....	159
V.4	Conclusion .....	161
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>		<b>163</b>
<b>Références.....</b>		<b>166</b>
<b>Annexe</b>		

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'eau se définit par toute modification en ses caractéristiques ayant un caractère nuisible pour les usages humains, la faune et la flore. Cette pollution provient principalement des rejets urbains, agricoles et industriels. La présence de certaines substances dans les effluents industriels peut, même à dose infinitésimale, être dangereuse pour la vie aquatique et pour l'homme à long terme. Chaque année, les activités textiles, de tannerie et d'impression consomment plusieurs tonnes de teintures et de pigments pour colorer divers produits. En raison de l'inefficacité des procédés, environ de 200 000 tonnes de ces substances ont été perdues dans l'environnement sans le moindre traitement [1]. Leur nature xénobiotique rend ces composés résistants à la biodégradation et persistants dans les milieux naturels où ils peuvent séjourner pendant des années. En effet, le traitement de ces effluents est devenu une priorité. Du fait de la composition très variable de ces eaux et à cause de la toxicité de cette classe des produits, la plupart des méthodes classiques s'avère insuffisante et conduit souvent à des pollutions secondaires.

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA) [2][3][4]. Ces techniques apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale des polluants toxiques et bio-récalcitrants. Ils reposent sur la formation *in situ* des radicaux libres ( $\cdot\text{OH}$ ) capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques.

La photocatalyse hétérogène, en tant que procédé d'oxydation avancés (POA), représente une alternative extrêmement prometteuse par rapport aux techniques de traitements conventionnels. Elle a l'avantage d'être relativement peu onéreuse et facile à mettre au point. Ce procédé est basé sur l'utilisation d'un matériau semi-conducteur et d'une source d'énergie inépuisable, à savoir la lumière. Sous l'action des irradiations lumineuses à la surface d'un catalyseur, des paires électrons-trous se forment en favorisant des réactions d'oxydoréductions menant à la dégradation des polluants adsorbés et/ou à la génération des radicaux libres puissants qui contribuent à leur tour à la décomposition des composés organiques présents à

proximité de la particule solide ou dans la phase liquide. Parmi des dizaines de photocatalyseurs, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le plus couramment utilisé au vue de sa réactivité, abondance, et à sa haute résistance à la corrosion.

Toutefois, la décoloration par le procédé photocatalytique classique présente certains inconvénients, par exemple le temps de contact est relativement long. Cela exige de relever un nombre de défis soit par la communauté académique ou par les industriels pour accentuer la performance de ce traitement. Dans ce cadre, l'amélioration de la cinétique de dégradation a été l'intérêt de plusieurs recherches où elles proposent tant de solutions à savoir : le développement de nouveaux photocatalyseurs [5], la modification de la structure des catalyseurs courants [6] ou les supporter [7] voire les combiner à d'autres matériaux [8], l'ajout des oxydants pour intensifier la formation des espèces radicalaires et assurer la séparation des charges ( $e^-$ ,  $h^+$ ) [9][10][11].... Malgré sa simplicité à mettre en œuvre et son efficacité vis-à-vis des contaminants réfractaires, la photocatalyse assistée par les oxydants à base d'iode a été peu relatée dans la littérature.

Ce manuscrit s'intéresse à l'exploitation du procédé photocatalytique classique seul et assisté par la présence du periodate et iodate pour éliminer de l'eau un colorant synthétique qui appartient à la famille quinone imine : « la safranine O ». Il est réparti en cinq chapitres principaux commençant par des introductions et terminant par des conclusions.

Le premier chapitre est une revue bibliographique qui met en lumière les différents procédés d'oxydations avancés et leurs mécanismes en focalisant sur la photocatalyse hétérogène : avantage, applications et étapes clé et les différents photocatalyseurs utilisés. Les diverses classes de colorants synthétiques ont été ensuite citées ainsi que leur impact sur l'environnement. Une dernière partie concerne le colorant modèle choisis « la Safranine O » et présente son danger sur la santé humaine et ses applications.

Les trois chapitres suivants discutent la dégradation du colorant par les différents procédés photocatalytiques proposés comme suit :

- Le deuxième chapitre étudie la décoloration par le procédé classique UV/ $\text{TiO}_2$  ;
- Le troisième chapitre étudie la décoloration par le procédé hybride UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$  ;
- Le quatrième chapitre étudie la décoloration par le procédé hybride UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ .

Dans chacun de ces chapitres, une étude paramétrique a été d'abord abordée en examinant l'incidence de plusieurs facteurs opérationnels sur le rendement du procédé comme : la concentration initiale du colorant et du  $\text{TiO}_2$ , la dose d'anion hoxyhalogène, la température et le pH du mélange réactionnel ainsi que l'effet des gaz dissous. Dans la seconde partie, la dégradation a été opérées en ajoutant une variété d'additifs minéraux et organiques d'un côté, et dans des autres matrices d'eaux à savoir l'eau de mer et l'eau minérale de l'autre côté, et ça pour but d'élucider leur influence sur l'efficacité du traitement. Une dernière partie porte sur l'étude des piègeurs afin de déterminer les espèces réactives les plus effectives dans la décomposition de la molécule cible.

Le couplage sonophotocatalytique et la minéralisation font essentiellement l'objet du cinquième ou plutôt du dernier chapitre. Après effectuer la dégradation de Safranine O par l'action des ultrasons (600 KHz) sous différents systèmes : US seuls (40 – 120 W), US/ $\text{TiO}_2$  (40, 80 et 120 W) et US/oxydant (40 – 120 W), on a combiné les deux procédés : sonochimique et photocatalytique, et évalué la performance du couplage envers l'enlèvement du colorant, en absence et en présence de periodate et iodate.

Une dernière étape a été nécessaire concernant l'évaluation de la minéralisation du composé organique durant tous les procédés individuels étudiés, associée par des interprétations pour les résultats obtenus.

A la fin de ce travail, les points principaux retenus de différents chapitres sont résumés dans la conclusion générale.

## Références bibliographiques

- [1] C. J. Ogugbue and T. Sawidis, "Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonas hydrophila* Isolated from Industrial Effluent," *Biotechnol. Res. Int.*, vol. 2011, 2011.
- [2] J. A. Garrido-cardenas and A. Agüera, "Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends," *Int. J. Environ. Res. Public Heal.*, vol. 17, no. 170, 2020.
- [3] T. Mandal, S. Maity, D. Dasgupta, and S. Datta, "Advanced oxidation process and biotreatment : Their roles in combined industrial wastewater treatment," *Desalination*, vol. 250, no. 1, pp. 87–94, 2010.
- [4] M. A. Oturan and J. Aaron, "Advanced Oxidation Processes in Water / Wastewater Treatment : Principles and Applications . A Review," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 3389, no. December 2017, 2014.
- [5] V. G. Dileepkumar *et al.*, "NaFeS<sub>2</sub> as a new photocatalytic material for the degradation of industrial dyes," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 4, p. 104005, 2020.
- [6] A. Iwaszuk and M. Nolan, "material with visible light absorption and charge carrier separation," *Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 6670–6677, 2013.
- [7] S. S. Naik, S. J. Lee, T. Begildayeva, Y. Yu, and H. Lee, "Pulsed laser synthesis of reduced graphene oxide supported ZnO / Au nanostructures in liquid with enhanced solar light photocatalytic," *Environ. Pollut.*, vol. 266, p. 115247, 2020.
- [8] Y. Huang *et al.*, "Low temperature synthesis and photocatalytic properties of highly oriented ZnO / TiO<sub>2</sub> - x N<sub>y</sub> coupled photocatalysts," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 123–124, pp. 9–17, 2012.
- [9] Q. Zhang, C. Li, and T. Li, "Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux UV / TiO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process," *Chem. Eng. J.*, vol. 217, pp. 407–413, 2013.
- [10] W. K. Choy and W. Chu, "The use of oxyhalogen in photocatalytic reaction to remove o-chloroaniline in TiO<sub>2</sub> dispersion," *Chemosphere*, vol. 66, no. 11, pp. 2106–2113, 2007.
- [11] Y. Wang and C. S. Hong, "Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions," *Water Res.*, vol. 33, no. 9, pp. 2031–2036, 1999.

# CHAPITRE I

## I. Mise au point bibliographique

### I.1 Introduction

La protection de l'environnement, et notamment de l'eau, demeure un enjeu économique et politique fondamental. Avec le développement accéléré de l'industrie dans tous les secteurs, la consommation de l'eau a ainsi augmenté soit pour le cheminement des matières premières dans les usines, pour le refroidissement ou comme matière première. Cependant, des quantités énormes de ces eaux usées sont évacuées dans le milieu naturel sans le moindre traitement. Par ailleurs, les effluents contenant des colorants synthétiques nécessitent un traitement spécifique vu leur résistance aux remédiations conventionnelles. Le rejet de ces polluants constitue une vraie menace à la santé humaine et pose des problèmes pour le fonctionnement de l'écosystème. Parmi toutes les techniques de dépollution possibles des effluents contaminés, les processus d'oxydation avancés (AOP) ont montré leur potentiel de destruction totale des polluants organiques récalcitrants en phase aqueuse. Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . La photocatalyse hétérogène, l'un de ces procédés, présente l'avantage d'oxyder de très nombreux contaminants de l'eau tels que les engrais, les pesticides, les colorants, les molécules pharmaceutiques ... jusqu'à leur minéralisation complète. A l'heure actuelle, le photocatalyseur le plus efficace est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) qui nécessite une activation dans le domaine UV-A.

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique détaillée sur les procédés d'oxydation avancés (AOP), les radicaux libres qui se forment *in situ*, le procédé de photocatalyse hétérogène et les colorants synthétiques en prenant la safranine O comme modèle. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité du traitement des eaux contaminées par les colorants synthétiques.

### I.2 Les procédés d'oxydation avancés

La notion 'procédés d'oxydation avancés' a été établie par W. H. Glaze *et al* en 1987 [1]. Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des méthodes du traitement physico-chimique hautement efficaces pour détruire une large gamme de polluants en suspension ou en solution.

Ils sont complémentaires aux techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif et osmose inverse. Leur principe se base sur la production et l'utilisation *in-situ* des espèces oxydantes généralement les radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) (2,8 V). Ces derniers induisent une série de réactions avec la substance cible jusqu'à sa minéralisation complète en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et acides minéraux (si le polluant contient un halogène dans sa structure).

Les POA comportent une large variété de procédés de dégradation qui peuvent être subdivisés en quatre catégories selon la source utilisée pour la génération des  $\cdot\text{OH}$  (**Tableau I-1**):

- Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ) ;
- Procédés photocatalytiques en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) et/ou hétérogène ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ;
- Procédés d'oxydation sonochimique ;
- Procédés d'oxydation électrochimique.

Pour l'instant, l'application de ces techniques par les traiteurs des eaux usées ou des effluents industriels à grande échelle reste limitée aux systèmes  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ , compte tenu de leur efficacité vis-à-vis l'enlèvement des polluants récalcitrants mieux que d'autres méthodes de purification, ainsi qu'ils sont faciles à mettre en œuvre. Cependant, le coût des réactifs et d'installation pour ces procédés reste relativement élevé. La photocatalyse hétérogène présente l'avantage de dégrader les plus persistants polluants dans l'eau par la présence d'un photocatalyseur généralement le dioxyde de titane, et une source de lumière (UV artificiels ou solaires). De plus, les produits du traitement photocatalytique sont toxiques, ce qui le fait un procédé attractif et promoteur pour la décontamination des eaux usées voire les eaux destinées à la consommation humaine.

**Tableau I-1:** La génération des  $\cdot\text{OH}$  par les différents procédés d'oxydation avancés.

Procédés d'oxydation avancés		Mécanisme réactionnel
Oxydation chimique	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$ (I-1)
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot$ (I-2)

<b>Photocatalyse homogène</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	$H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2 \cdot OH$	(I-3)
	O <sub>3</sub> /UV	$O_3 + h\nu \longrightarrow \cdot O + O_2$	(I-4)
		$O_2 + H_2O \longrightarrow H_2O_2$	(I-5)
		$H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2 \cdot OH$	(I-6)
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	$Fe(OH)^{2+} + h\nu \longrightarrow Fe^{2+} + \cdot OH$	(I-7)
		$H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2 \cdot OH$	(I-8)
<b>Photocatalyse hétérogène</b>	TiO <sub>2</sub> /UV	$TiO_2 + h\nu \longrightarrow TiO_2 + h^+ + e^-$	(I-9)
		$TiO_2(h^+) + \cdot OH_{(ad)} \longrightarrow TiO_2 + \cdot OH_{(ad)}$	(I-10)
		$TiO_2(e^-) + H_2O_2 \longrightarrow TiO_2 + \cdot OH + \cdot OH$	(I-11)
<b>Sonochimie</b>	Sous l'effet des ultrasons (US)	$H_2O \longrightarrow H^+ + \cdot OH$	(I-12)
		$\cdot OH + \cdot OH \longrightarrow H_2O_2$	(I-13)
<b>Oxydation électrochimique</b>	La décharge électrolytique de l'eau à la surface de l'électrode (M)	$H_2O + M \longrightarrow M(\cdot OH) + H^+ + e^-$	(I-14)

### I.3 Les radicaux libres

La notion 'radicaux libres' est connue des chimistes depuis les années 30. Un radical libre peut être défini par toute espèce chimique (atome ou molécule) contenant un ou plusieurs électrons non appariés (célibataires) qui leurs confèrent une grande réactivité. La formation de ces radicaux se fait généralement par transferts monoélectroniques ou par une scission homolytique d'une liaison covalente.

Les radicaux dérivés de l'oxygène sont les plus reconnus en traitement des eaux comme les  $\cdot OH$  (radical hydroxyle),  $O_2^{\cdot -}$  (anion superoxyde),  $HO_2^{\cdot}$  (radical hydroperoxyde), ... le radical hydroxyle est l'oxydant le plus puissant après le Fluor (F) comme le montre le **Tableau I-2**. Il est composé d'une atome d'oxygène et d'hydrogène, et possède un électron célibataire sur son orbitale externe. Il a un caractère électrophile [2]. Son pK<sub>a</sub> est de 11,9 dans le couple  $\cdot OH/O^-$ , il se trouve sous forme de  $\cdot OH$  à pH acide et neutre. Parmi ses caractéristiques chimiques : un acide faible, il absorbe la lumière maximale à 225 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 370 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> à 260 nm [3], son coefficient de diffusion étant de l'ordre de 2×10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> [4] ... L'action

oxydante non sélective de ces radicaux sur les polluants organiques conduit à leur minéralisation complète dans la quasi-totalité des cas.

L'anion superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ) est un radical moins important dans l'initiation des réactions d'oxydation, mais qui joue un rôle indispensable en minéralisation entière des composés organiques [5]. Il est dérivé de l'oxygène par réduction monovalente. Les radicaux superoxydes peuvent se générer par méthodes biologiques et chimiques (photochimiques, électrochimiques ...). Ils sont largement appliqués pour la synthèse des composés organiques et pour la destruction des contaminants nocifs dans l'eau. Cependant, Les radicaux hydroxyles sont plus réactifs que les  $O_2^{\bullet-}$  suite à la forte nucléophilicité de ces derniers [6]. L'interaction entre l'anion superoxyde radicalaire et les trous générés sur la surface de  $TiO_2$ , peut donner un nouveau radical très puissant ; l'oxygène singulet  $^1O_2$  [7].

**Tableau I-2:** Potentiel d'oxydation  $E^0(V)$  de quelques oxydants [8].

Oxydant	$E^0 (V)$
F	3,06
$\bullet OH$	2,8
$O_3$	2,07
$H_2O_2$	1,77
$HO_2^{\bullet}$	1,70
$MnO_4^-$	1,67
$ClO_2$	1,50
$Cl_2$	1,36
$O_2$	1,23
I (Iode)	0,54

#### I.4 La photocatalyse hétérogène

En 1836, le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius a inventé le concept 'catalyse' une adaptation grecque qui signifie « dissolution, décomposition » [9]. D'un point de vue énergétique, un catalyseur peut réduire l'énergie d'activation d'une réaction chimique en changeant les états intermédiaires et accélère ainsi la réaction. Toutefois, la catalyse est applicable seulement aux

réactions thermodynamiquement possibles, i.e., la variation d'énergie de Gibbs pour ces réactions est négative ( $\Delta G < 0$ ). L'activation du catalyseur se fait généralement par chaleur ou par l'ajout d'un agent chimique.

La photocatalyse peut être définie comme la réaction initiée par la photoabsorption d'un matériau solide appelé « photocatalyseur » sans se dégrader lui-même. Contrairement à la catalyse, la réaction photocatalytique procède même pour les transformations chimiques dont le changement d'énergie de Gibbs est positif ( $\Delta G > 0$ ). La photocatalyse, comme mentionné préalablement, fait partie des POA qui se basent sur la production des entités chimiques très réactives. La photocatalyse hétérogène présente l'avantage d'oxyder une large gamme des contaminants dans l'eau tels que : les colorants, les engrais, les pesticides, les médicaments, ... jusqu'à minéralisation totale.

#### I.4.1 Avantages

- Le fonctionnement à température et pression ambiantes ;
- La haute stabilité et le faible coût du catalyseur ;
- La minéralisation complète sans restrictions de sélectivité ;
- La possibilité d'utiliser la lumière solaire.

#### I.4.2 Applications

- Traitement des eaux ;
- Thérapie photodynamique (anti-cancer) [10][11];
- Stérilisation ;
- Purification de l'air ;
- Auto-nettoyage ;
- Conversion de l'énergie solaire [12];
- Désodorisation.

#### I.4.3 Les étapes clés en photocatalyse

Comme en catalyse hétérogène, la photocatalyse hétérogène peut être décrite à travers 5 étapes réactionnelles : (i) transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur; (ii) adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur photoactivé; (iii) photo-réactions de surface ; (iv)

désorption ; (v) transfert des produits réactionnels du photocatalyseur vers la phase fluide. La grande différence entre catalyse hétérogène et photocatalyse hétérogène réside dans l'étape (iii) qui au lieu d'être activée thermiquement nécessite l'absorption d'un photon pour pouvoir initier des réactions d'oxydo-réduction en surface avec notamment la production d'espèces radicalaires.

## I.5 Les photocatalyseurs

Le principal verrou de la photocatalyse concerne les propriétés photochimiques du photocatalyseur ; un catalyseur qui s'active en absorbant des photons (énergie lumineuse) pour induire des réactions d'oxydoréduction sur sa surface. En photocatalyse homogène, les réactifs et le photocatalyseur sont en même phase, tel que l'ozone est le photocatalyseur le plus couramment utilisé. En photocatalyse hétérogène, les polluants sont dissous dans la matrice aqueuse et le photocatalyseur est présenté sous forme solide.

### I.5.1 Catégories des photocatalyseurs

- *Photocatalyseurs à base de semi-conducteur :*

Les semi-conducteurs doivent leur nom à leur résistivité qui prend des valeurs intermédiaires entre la résistivité des isolants et celle des conducteurs, comprise entre  $10^{-22}$  et  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  (Ge, Si, Ga, ...). Les semi-conducteurs utilisés comme photocatalyseurs sont généralement des oxydes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ...) ou sulfures ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , ...). La réactivité de ces matériaux est basée sur leur activation à travers l'absorption des irradiations naturelles ou bien artificielles dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Le **tableau I-3** présente les différents photocatalyseurs à base des semi-conducteurs et leurs énergies de bande interdite voire les longueurs d'onde d'activation pertinentes.

**Tableau I-3:** l'énergie de bande interdite et la longueur d'onde d'activation des différents photocatalyseurs à base des semi-conducteurs [13].

Semi-conducteur	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde ( $\lambda = \text{nm}$ )
GaAs	1,4	887
CdSe	1,7	730
CdO	2,1	590
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,2	565
GaP	2,3	540

<b>CdS</b>	2,5	497
<b>WO<sub>3</sub></b>	2,8	443
<b>TiO<sub>2</sub></b>	3,2	390
<b>ZnO</b>	3,2	390
<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	3,3	375
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	3,4	365
<b>ZnS</b>	3,7	336
<b>SnO<sub>2</sub></b>	3,9	318

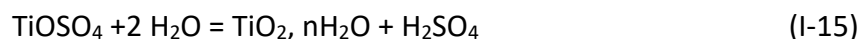
- *Photocatalyseurs à base des points quantiques ;*
- *Photocatalyseurs à base des matériaux stratifiés 2D ;*
- *Photocatalyseurs plasmoniques.*

## I.6 Photocatalyse hétérogène à base de TiO<sub>2</sub>

### I.6.1 Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est incorporé à des nombreux produits de la vie quotidienne, comme les cosmétiques, les dentifrices et diverses formulations pharmaceutiques, mais aussi les peintures ou les matériaux de construction. Il se trouve aussi dans des produits alimentaires (biscuits, bonbons, ...), indiqué sur les étiquettes par TiO<sub>2</sub> ou E171. Le dioxyde de titane ou oxyde de titane (IV) est un composé d'oxygène et de titane de formule TiO<sub>2</sub> présent dans la nature, et fabriqué industriellement. Cet élément a été découvert en 1791 à partir de l'ilménite par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne. Ses sources minérales les plus importantes sont l'ilménite (45 % TiO<sub>2</sub>) et le rutile (95% TiO<sub>2</sub>), fournies majoritairement par les gisements situés en Australie et en Afrique Du Sud. L'ilménite est le minerai de titane le plus utilisé pour la production de dioxyde de titane, qui se fait par deux procédés différents :

- **Le procédé sulfate** : procédé discontinu développé depuis 1916. L'attaque sulfurique de l'ilménite conduit à la production du sulfate de titanyle qui est hydrolysé, lavé et séché :

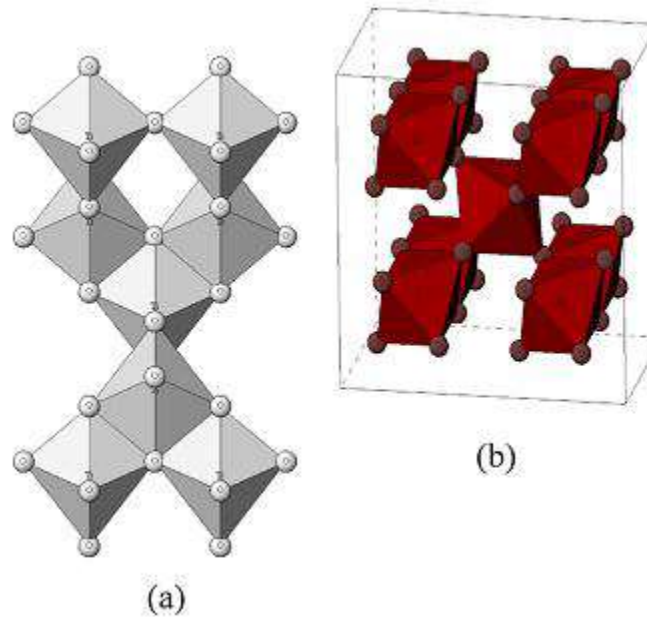


- **Le procédé chlore** : procédé continu plus récent (1934). Après une attaque du minerai au chlore gazeux, on obtient du  $\text{TiCl}_4$  qui est oxydé à haute température ( $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ ) en  $\text{TiO}_2$  et en chlore (qui est recyclé) :



Le  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur de type N, qui possède des propriétés optiques, électroniques et physicochimiques particulières. En outre, il est abondant sur la terre, de faible coût, stable thermiquement et inerte chimiquement, de faible toxicité, résistant à la corrosion et possédant un fort pouvoir oxydant. Ces caractéristiques rendent le dioxyde de titane utile pour une large gamme d'application notamment en photocatalyse hétérogène, application photovoltaïque, stockage d'énergie ...etc.

La réactivité photocatalytique de ce matériau dépend principalement de sa structure. Le  $\text{TiO}_2$  existe dans la nature sous forme de minéral et il se présente dans les conditions ambiantes en plusieurs phases cristallines stables: rutile, anatase, brookite, la hollandite ( $\text{TiO}_2(\text{H})$ ), le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , la ramsdellite ( $\text{TiO}_2(\text{R})$ ) et la columbite isotype à  $\alpha\text{-PbO}_2$  (ou  $\text{TiO}_2\text{-II}$ , columbite). Le rutile et l'anatase sont les deux phases cristallines les plus répandues et ont une réactivité photocatalytique. La **Figure I-1** présente les configurations géométriques d'anatase et du rutile. Le  $\text{TiO}_2$  est amorphe à moins de  $350\ ^\circ\text{C}$ , à partir de cette température, la structure anatase se forme. Le rutile est le matériau le plus abondant dont la structure est la plus stable, obtenue à plus de  $800\ ^\circ\text{C}$ . Dans ces deux structures cristallines, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lui-même entouré de trois atomes de titane. Chaque octaèdre est une structure  $\text{TiO}_6$  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. La structure des différents  $\text{TiO}_2$  diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres  $\text{TiO}_6$ , qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets. Dans le cas du rutile, les octaèdres d'oxygène  $\text{TiO}_6$  sont reliés entre eux par des arêtes et des sommets.



**Figure I-1:** La forme géométrique d'anatase (a) et du rutile (b).

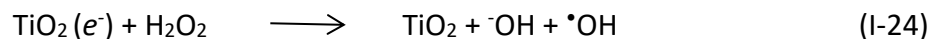
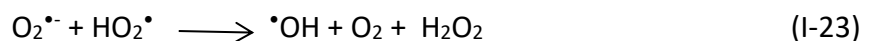
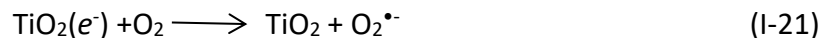
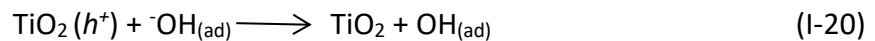
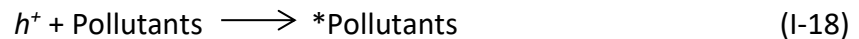
En photocatalyse hétérogène, l'anatase est la forme la plus active. Cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée (i) au niveau de fermi un peu plus élevé, (ii) à la faible capacité d'adsorption de l'oxygène et (iii) à un plus fort degré d'hydroxylation de l'anatase par rapport au rutile [14][15][16]. Cependant, Le mélange à base de l'anatase et du rutile a approuvé une activité meilleure en comparant à celle d'anatase ou du rutile purs. Les photocatalyseurs commerciaux à base de  $\text{TiO}_2$  et certains de leurs caractéristiques sont donnés sur le **tableau I-4**.

**Tableau I-4:** Les caractéristiques du  $\text{TiO}_2$  commercial [17].

Nom commercial	Fournisseur	Composition anatase/rutile (%)	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Taille moyenne de la particule (nm)
<b>P25 Aeroxide</b>	Evonik®	81,3 % anatase 18,7 % rutile	52	25,8 anatase 27,4 rutile
<b>UV100</b>	Hombikat®	100% anatase	330	9,1
<b>PC500</b>	Cristal Global Companies	100 % anatase	345	10,4
<b>S5-300A</b>	Cristal Global Companies	100 % anatase	330	7,9

### I.6.2 Mécanisme réactionnel

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur la photo-activation d'un catalyseur. Lorsqu'un semi-conducteur est irradié par des photons d'énergie ( $h\nu$ ) supérieure ou égale à celle de la bande d'interdite  $E_G$  ( $h\nu \geq E_G$ ), le solide passe à son état excité en absorbant du photon efficace. Un électron migre donc de l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO) de la bande de valence (BV) à l'orbitale non occupée la plus basse énergie (LUMO) de la bande de conduction (BC) créant un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) et un site de réduction (électron  $e^-$ ) : c'est ce qu'on appelle la formation de paires électron/trou (**équation I-9**) qui sont à l'origine des réactions d'oxydo-réduction en surface du semi-conducteur. Ces paires électron-trou peuvent se recombiner suite à l'attraction électrostatique qui subissent les deux charges pour libérer de la chaleur, ou migrer à la surface du semi-conducteur. Les espèces adsorbées (polluants organiques ou minéraux, molécules d'eau, des ions hydroxyles, ou de l'oxygène dissout) peuvent être oxydées ou réduites en réagissant avec des trous ou des électrons respectivement, ce qui résulte la formation des radicaux organiques ou minéraux, suivant les **équations (I-18 - I-24)**.



Ces entités radicalaires sont capables de détruire et minéraliser les polluants les plus persistants qui se trouvent adsorbés sur la surface du photocatalyseur, à sa proximité ou en solution.

Cependant, le phénomène de recombinaison des paires  $e^-/h^+$  affecte négativement l'efficacité photocatalytique surtout pour la dépollution de l'eau, et est considéré comme l'inconvénient majeur du procédé. Cette recombinaison peut être évitée par le transfert, le piégeage, la séparation des charges vers des niveaux d'énergies intermédiaires (défauts de structure, de surface...). Le piégeage des électrons photo-induits par l'ajout d'un accepteur d'électron, e. i.

l'oxygène,  $H_2O_2$ , les ions inorganiques..., peut avoir plusieurs effets (i) piéger un grand nombre d'électrons et limiter ainsi leurs réactions avec les trous, (ii) générer plus de radicaux et d'espèces oxydantes, (iii) augmenter le taux d'oxydation des composés intermédiaires et (iv) éviter les problèmes causés par une faible concentration en oxygène [18].

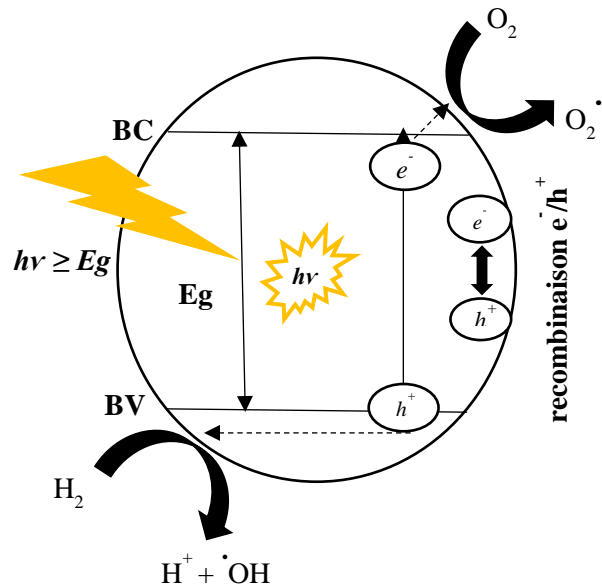


Figure I-2: La particule de  $TiO_2$  et le mécanisme photocatalytique

### I.6.3 Adsorption : model de Langmuir-Hinshelwood

Comme il a été déjà mentionné, l'étape d'adsorption est une étape déterminante dans le processus photocatalytique. Le processus d'adsorption peut être défini comme l'interaction entre une molécule, un ion (adsorbat) et la surface d'un solide (photocatalyseur). Selon l'énergie de liaisons adsorbat-surface formées, on distingue deux types d'adsorption :

- *Physisorption* ; résulte d'une interaction physique électrostatique entre l'adsorbat et l'adsorbant de type Van der Waals. Les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général inférieure à 40 kJ/mol.
- *Chimisorption* ; résulte de l'établissement d'une liaison chimique de type covalente dont l'énergie de liaison dépasse 40 KJ/mol.

Généralement, la vitesse d'adsorption en photocatalyse hétérogène s'adapte souvent à une loi typique d'un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce modèle a été employé pour la

première fois par Ollis [19] pour décrire des réactions liquide-solide. Une telle loi n'est obtenue que dans le cas où l'équilibre d'adsorption est atteint et maintenu durant tout le processus photocatalytique. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est fondé sur les hypothèses suivantes : (i) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité, (ii) un site n'adsorbe qu'une seule molécule, (iii) la surface est recouverte par une seule monocouche, (iv) la réaction d'adsorption est réversible, (v) la surface est énergétiquement homogène, (vi) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique  $v$  est proportionnelle au taux de recouvrement  $\theta$  de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur :

$$v = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad (I-25)$$

La quantité de substrat adsorbé à l'équilibre  $Q_e$  dépend de la concentration en solution à l'équilibre  $C_e$  :

$$Q_e = \frac{KQ_{\max} C_e}{1 + KC_e} \quad (I-26)$$

Le taux de recouvrement  $\theta$  s'écrit :

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} = \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad (I-27)$$

L'expression de la vitesse s'écrit donc :

$$v = \frac{k KC_e}{1 + KC_e} \quad (I-28)$$

$v$  : vitesse de la réaction ( $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) ;

$\theta$  : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat ;

$k$  : constante cinétique de dégradation ( $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) ;

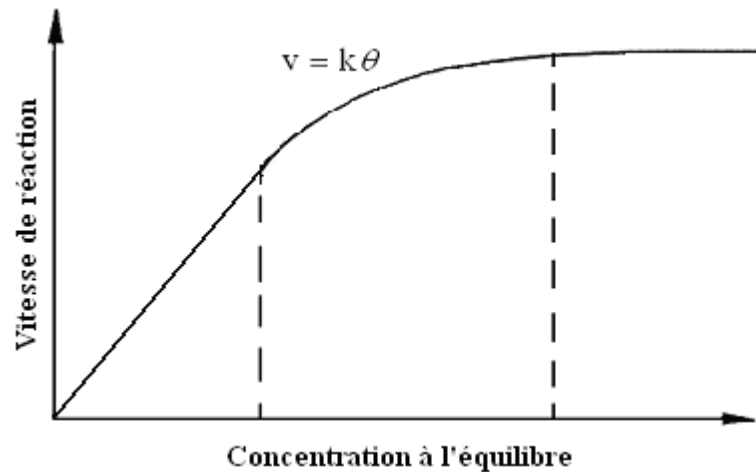
$K$  : constante d'adsorption du substrat ( $\text{L mmol}^{-1}$ ) ;

$C_e$  : concentration à l'équilibre du polluant ( $\text{mmol L}^{-1}$ ).

Pour de faibles concentrations en polluants et lorsque la valeur de la constante d'adsorption est très petite,  $KC_e$  est négligeable devant 1 et la vitesse de réaction devient ainsi directement proportionnelle à la concentration en polluant. La réaction est alors du premier ordre, elle s'écrit :

$$v = K'C_e \text{ tel que } K' = kK \quad (I-29)$$

Pour de grandes concentrations en polluants,  $KC_e \gg 1$ , la vitesse de réaction tend vers la constante  $k$ , elle est maximale et d'ordre zéro [20][21].



**Figure I-3:** variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en polluant à l'équilibre [21].

## I.7 Les colorants synthétiques

### I.7.1 Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. Cette propriété de teindre résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense.

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans le **tableau I-5**.

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène). Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [22].

**Tableau I-5:** Principaux groupes chromophores et auxochromes [23].

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

### 1.7.2 Applications des colorants

Les colorants sont des matières indispensables dans l'industrie en divers domaines, parmi-les :

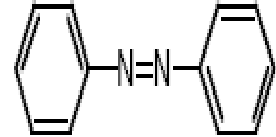
- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ; de décoration ; de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ... ;
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

### 1.7.3 Classification des colorants synthétiques

La classification des colorants la plus courante est basée sur leur structure chimique. Selon la nature du groupe chromophore, les colorants se répartissent en plusieurs catégories:

#### - Les colorants azoïques

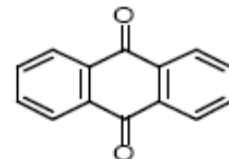
Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Toutefois, 10-15 % des quantités initiales de ces matières sont estimées perdues pendant les procédures de teinture et sont rejetées sans prétraitement dans les effluents.



Ils sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Exemple : Rouge Congo.

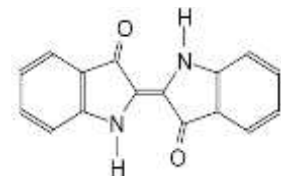
#### - Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Exemple : Disperse Blue 56.



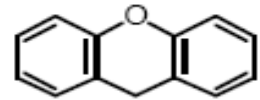
#### - Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



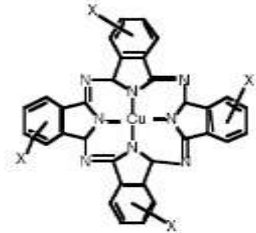
#### - Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



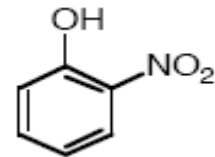
#### - Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



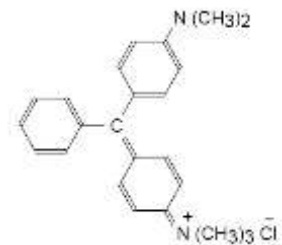
#### - Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).



#### - Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. Exemple: C.I. Basic Green 4.



### 1.7.4 Impacts environnementaux des colorants

#### - Dangers à court terme

- a) *Eutrophisation* : correspond à un déséquilibre écologique lié à des apports trop importants en phosphore (y compris sous forme de phosphate PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) et en azote (nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Ces apports entraînent une explosion du développement des végétaux aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans

le milieu naturel. En quantités importantes, ces ions minéraux peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable [24]. De plus, leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes de cours d'eau et des eaux stagnantes.

- b) *Sous-oxygénation* : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [25] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau à 25° C.
- c) *Couleur-turbidité, odeur* : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau provoque l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et coloration anormales. Willmott *et al.* [26] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/l. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmissions de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

- **Dangers à long terme**

- a) *La persistance*: un polluant est persistant s'il résiste aux dégradations biologiques naturelles. Ainsi, les colorants synthétiques font partie des polluants persistants. Cette persistance est étroitement liée avec leur réactivité chimique :
  - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
  - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
  - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
  - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- b) *Bioaccumulation*: Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en

substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

c) *Cancer*: Pourtant la plupart des colorants ne sont pas directement toxiques, les effets mutagène, tératogène ou cancérigène peuvent apparaître après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation e. i. amine cancérigène pour les azoïques [27], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [28]. Plusieurs cas peuvent être distingués [29]:

- Colorant toxique à l'origine qui devient plus toxique après métabolisation;
- Colorant toxique à l'origine qui perd sa toxicité après dégradation;
- Colorant non toxique à l'origine qui reste non toxique après métabolisation;
- Colorant non toxique à l'origine qui devient très toxique après métabolisation.

L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg L<sup>-1</sup> en colorant azoïque dans l'eau potable, d'après la DEPA (2000) [29]. Le **tableau I-6** donne quelques exemples des colorants azoïques avec leur effet cancérigène et/ou mutagène.

**Tableau I-6:** colorants azoïques révélés carcinogènes et/ou mutagènes [29].

Colorants azoïques	Effet carcinogène et/ou mutagène
Soudan I : mono azoïque	Carcinogène et mutagène
Soudan II	Carcinogène
Soudan III diazoïque	Carcinogénicité non évaluée
Soudan IV	Mutagène
Rouge de Para	Mutagène et carcinogène
Colorants azoïques à base de benzidine : vert direct 1 ; noir direct 38 ; rouge direct 17 ; rouge direct 28 ; bleu direct 2.	Carcinogènes
Bleu disperse 373 ; violet disperse 93 et orange disperse 37.	Très carcinogènes et mutagènes
N,N-diméthyl-4-aminobenzène et N-méthyl-4-aminoazobenzène	Très carcinogènes et mutagènes
Rouge de méthyle et Jaune de méthyle	Très mutagènes
Bleu disperse 291	Mutagène

3-méthyl-diaminoazobenzène	Carcinogène
Orange de méthyle	Mutagène
Acide violet 7	Carcinogène et mutagène

## I.8 La Safranine O

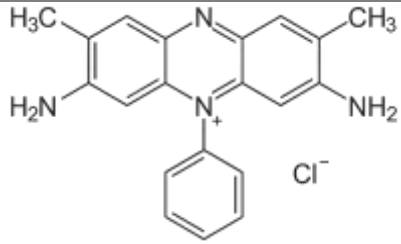
La couleur du safran ; une épice obtenue à partir des stigmates de la fleur de *Crocus sativus* (**Figure I-4**), a été l'inspiration pour nommer ce colorant. Du terme safran vient le nom de safranine. Cela est dû à la grande similitude entre la couleur du safran et la coloration fournie par ce colorant. Il est également appelé diméthyle safranine, safranine T (A et Y), gossypimine ou rouge basique 2. Son nom scientifique est chlorure de 3,7-diamino-2,8-diméthyl-5-phényl-phénazîn-5-ium, et sa formule chimique est  $C_{20}H_{19}N_4Cl$ .



**Figure I-4:** La fleur du Safran (*Crocus sativus*).

La safranine O est un colorant cationique monochromatique, qui appartient à la classe des quinone-imines (**Tableau I-7**). Ce colorant est largement utilisé à des fins de contre-coloration, par exemple, comme méthode métachromatique pour colorer les noyaux en noir, le cytoplasme en vert grisâtre, le collagène vert et le cartilage, la mucine et les granules de mastocytes en orange rougeâtre [30]. La safranine O est également employée comme colorant textile pour teindre le coton mordancé, les fibres libériennes, la laine et la soie, ... comme colorant alimentaire dans l'aromatization et la coloration des bonbons et des biscuits, aussi pour teindre le tanin, le cuir et le papier [31]. Cependant, la présence de ce colorant dans les eaux usées aurait des effets néfastes sur l'environnement marin au vue de sa persistance et sa nature cancérigène [32][33].

**Tableau I-7:** Quelques propriétés physico-chimiques de Safranine O.

<b>Structure chimique</b>	
<b>Masse molaire</b>	350,85 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Longueur d'onde maximale</b>	518 nm
<b>Solubilité dans l'eau</b>	50 g L <sup>-1</sup> à 20 °C

## I.9 Conclusion

Ce chapitre bibliographique a permis de donner un aperçu des différents procédés d'oxydation avancés comme méthodes tendance pour la dépollution de l'eau. Ces procédés se caractérisent par la mise en œuvre des radicaux puissants notamment les radicaux hydroxyles. D'après la source de formation de ces espèces oxydantes, quatre catégories des POA sont distinguées : procédés chimiques en phase homogène, la photocatalyse homogène et hétérogène, la sonochimie et l'électrochimie. Après, une attention particulière a été apportée sur la photocatalyse hétérogène : historique, avantages, application, mécanisme et les photocatalyseurs les plus couramment utilisés. Cette technologie est essentiellement optée pour le traitement des eaux, thérapie photodynamique et pour la conversion de l'énergie solaire. Une dernière partie a été portée de manière détaillée sur les colorants synthétiques et leurs impacts sur l'environnement. Ces composés, y compris la safranine O, présentent un sérieux danger pour l'humain et l'écosystème au fait de leur cancérogénicité et toxicité. Par conséquent, le procédé photocatalytique s'avère un traitement adéquat pour éliminer ces substances récalcitrantes de l'eau.

# CHAPITRE II

## II. La dégradation de Safranine O par le procédé photocatalytique classique

### II.1 Introduction

La photocatalyse est considérée comme procédé tendance pour le traitement des effluents industriels, et qui a prouvé son efficacité envers une large gamme des polluants organiques. Le terme « photocatalyse » est apparu pour la première fois en 1911 dans un journal allemand par L. Burner and J. Kozak qui ont étudié la photo dégradation d'acide oxalique en présence du sel d'Uranium [34]. Bien que, le dioxyde de titane n'a été utilisé comme photocatalyseur qu'en 1977 par S. N. Frank et A. J. Bard pour l'oxydation photocatalytique des cyanures et sulfites [35]. La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancés (POA) basé sur la production des espèces oxydantes très puissantes comme les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . Ce procédé a été largement appliqué pour l'élimination des divers polluants en phase aqueuse, notamment les colorants synthétiques qui constituent une menace sur la santé humaine au vue de leur effet cancérigène. La Safranine O est parmi ces pigments, utilisé particulièrement pour la coloration biologique en histologie et cytologie [36].

Ce premier chapitre est consacré pour l'étude du traitement d'une solution aqueuse de Safranine O par le procédé photocatalytique classique en présence de suspension de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. Plusieurs facteurs peuvent influencer l'efficacité du traitement par UV/ $\text{TiO}_2$ . Pour cela, La dégradation de SO a été examinée en faisant varier les différents paramètres opérationnels : la concentration initiale du colorant, la masse du photocatalyseur, la température, le pH du liquide réactionnel et gaz dissous. Comme la composition des effluents colorés peut accélérer ou inhiber leur décoloration, à savoir les sels et la matière organique, Quatre sels ont été examinés à différentes concentrations voire l'acide humique et les tensioactifs comme matières organiques. Ensuite, la dégradation a été évaluée dans l'eau minérale et l'eau de mer en exploitant les résultats obtenus précédemment pour interpréter le comportement du système dans les matrices d'eau étudiées. En outre, Afin de déterminer les espèces oxydantes qui ont efficacement contribué à la destruction du colorant, une étude des piègeurs a été effectuée. Finalement, les résultats principaux sont résumés dans une brève conclusion.

## II.2 Matériels et méthodes

Les expériences sont réalisées dans un réacteur cylindrique en verre équipé d'une double enveloppe (capacité 500 mL) et muni d'un barreau d'agitation magnétique. L'irradiation lumineuse est fournie par une lampe UV artificielle qui émet à 365 nm, fixée au centre du réacteur 3 cm au-dessus du fond. Les différents éléments du montage réactionnel utilisé sont illustrés sur la **figure II-1**. Un volume de solution constant de 200 mL est adopté pour toutes les expériences. Les solutions de Safranine O (SO) sont préparées à 10 mg L<sup>-1</sup> avec l'eau ultra-pure pour effectuer des analyses COT (carbone organique total), et avec l'eau distillée pour le reste des essais. Le TiO<sub>2</sub> est ensuite ajouté à la solution. En obscurité, le mélange est mis sous agitation modérée pendant 30 min jusqu'à aboutir à l'équilibre adsorption/désorption du colorant sur la surface du photocatalyseur. Après cette durée, la lampe est allumée et la dégradation photocatalytique du polluant est ainsi initiée. Les aliquotes ont été prélevés dans un intervalle de temps prédéterminé. Après une étape de centrifugation (30 min, 1000 tr/min) afin de séparer les particules de TiO<sub>2</sub> de solution, les échantillons sont prêts pour le dosage spectrophotométrique qui consiste à suivre l'évolution de la concentration du colorant au cours du procédé. La température est maintenue constante au cours des manipulations par le refroidissement de l'enveloppe, et contrôlée à l'aide d'un thermocouple immergé dans la solution. Le pH initial du liquide réactionnel est ajusté en utilisant NaOH et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en concentrations adéquates. L'ensemble des produits chimiques et des appareils utilisés ainsi que les fournisseurs correspondants, sont rassemblés dans le **tableau II-1**.

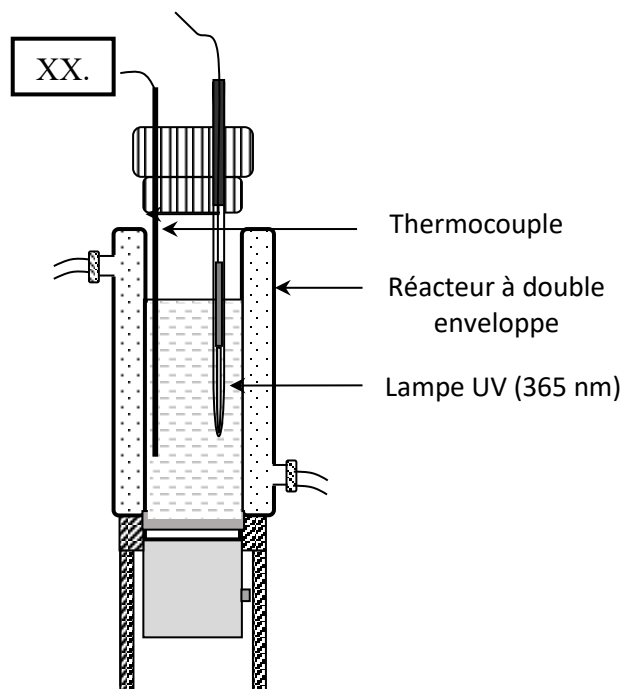


Figure II-1: Schéma du photoréacteur utilisé dans cette étude.

Tableau II-1 : les produits chimiques et les appareils utilisés.

Produit	Fournisseur	N°CAS
Safranine O	Fluka (India)	477-73-6
Dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) Degussa P-25	Evonik	718467
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Sigma-Aldrich, 98%	1310-73
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Sigma-Aldrich, 95-97%	7664-93-9
Chlorure de sodium (NaCl)	Scharlau	7647-14-5
Sulfate de sodium (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Sigma-Aldrich	7757-82-6
Nitrite de sodium (NaNO <sub>2</sub> )	Sigma-Aldrich	7632-00-0
Hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO <sub>3</sub> )	Fluka	144-55-8
Acide humique (AH)	Sigma-Aldrich	1415-93-6
Tween 80	Fluka	9005-64-6
Triton X-100	Sigma	9002-93-1
Acide ascorbique	AnalaR Normapur	50-81-7
Dichromate de potassium (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	Prolabo	26-776-290

Oxalate de sodium (NaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Windsor Laboratories	62-76-0
Méthyl-p-Benzoquinone	Aldrich	553-97-9
Sodium azide (NaN <sub>3</sub> )	Sigma-Aldrich	26628-22-8
Méthanol	Sigma-Aldrich	67-56-1
<b>Appareils</b>	<b>Fabricant</b>	
Spectrophotomètre UV-Visible	biochrom	
Analyseur COT	UniTOC membraPure	
Centrifugeuse		

## II.3 Résultats et discussion

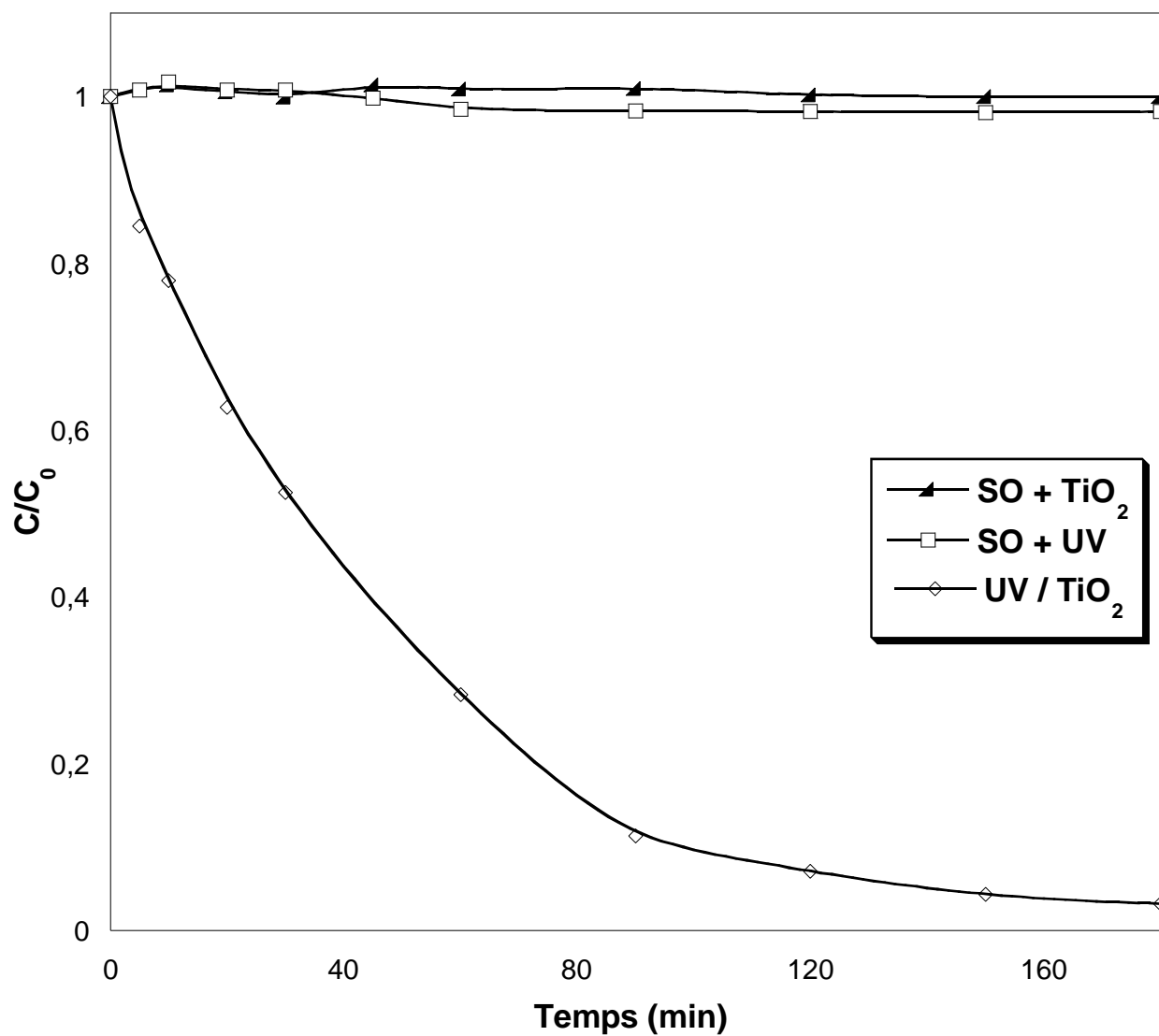
### II.3.1 Dégradation photocatalytique de SO par différents systèmes

La dégradation de Safranine O (SO) par photocatalyse hétérogène à base de différents photocatalyseurs a été déjà étudiée [37][38][39]. Pour but d'examiner l'aptitude du système UV/TiO<sub>2</sub> de purifier une solution aqueuse de 10 mg L<sup>-1</sup> de Safranine O, plusieurs expériences ont été effectuées dans des conditions naturelles de température et de pH. Des essais préliminaires (**Figure II-2**) montrent que la quantité du polluant ne se change pas au cours de temps sous UV seul et en présence du TiO<sub>2</sub> en obscurité.

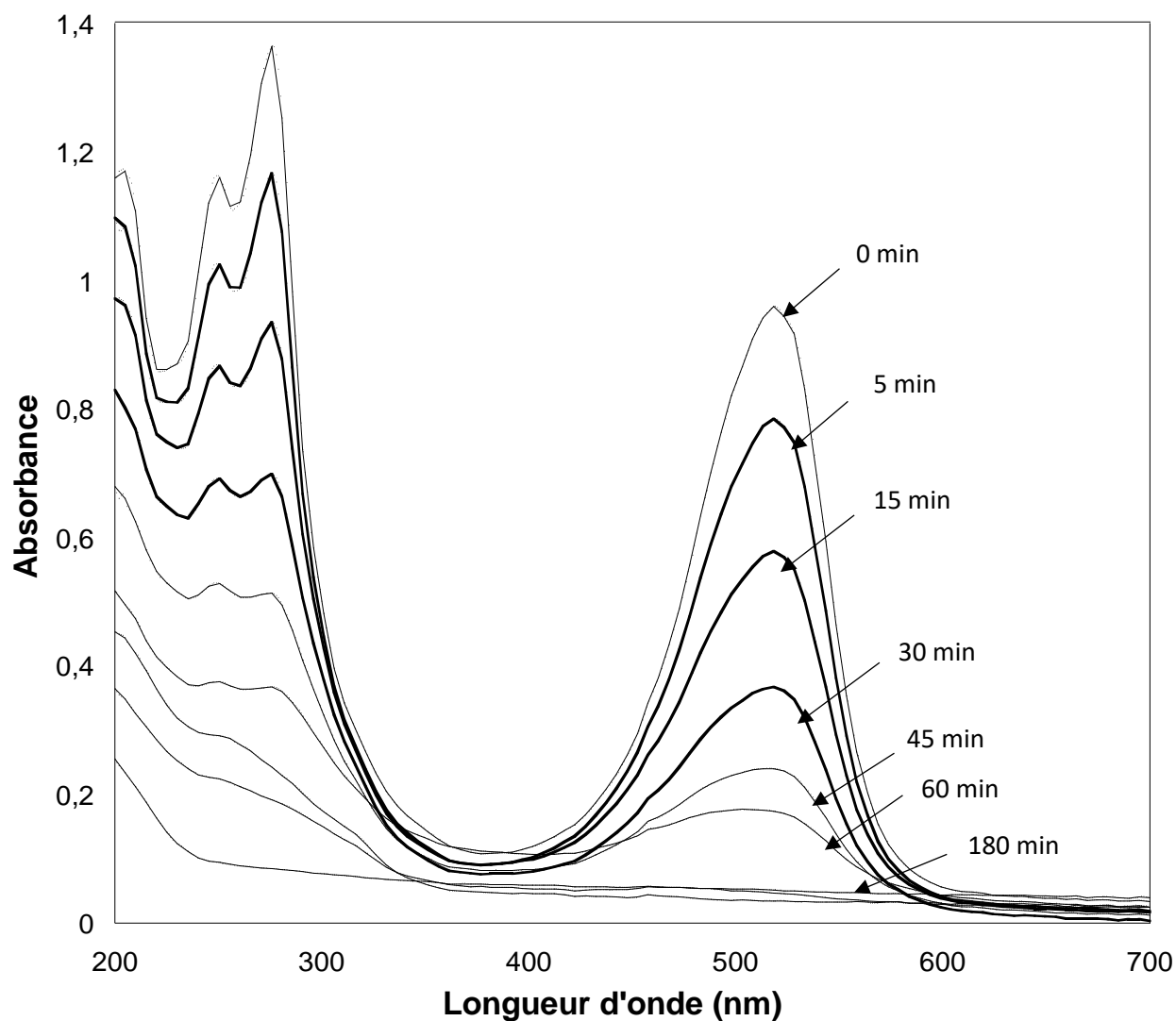
Sous le système UV/TiO<sub>2</sub>, la concentration du colorant diminue exponentiellement avec le temps jusqu'à la disparition totale après 3 h indiquant la dégradation complète de la molécule de SO par l'action photocatalytique. Après seulement 30 min, plus de 47 % de la quantité initiale du colorant est dégradée.

La **figure II-3** présente la variation du spectre UV-Vis enregistré juste avant et pendant le traitement photocatalytique d'une solution aqueuse de safranine O (SO) en fonction de temps d'irradiation, dans les mêmes conditions qu'au-dessus. D'après cette figure, le spectre de la solution initiale (0 min) est constitué de deux bandes d'absorption caractéristiques : la première apparaît dans le domaine visible avec  $\lambda_{\max} = 519$  nm, et qui correspond au groupement chromophore dans la molécule de SO. La seconde bande est celle du cycle aromatique qui absorbe au domaine UV, maximalement à  $\lambda_{\max} = 277$  nm. On peut clairement observer la diminution graduelle de ces bandes avec le temps jusqu'à avoir des paliers après 3 h sous le

système UV/TiO<sub>2</sub>. Ces résultats peuvent être attribués à la dissociation des liaisons N-N et/ou C-N de la molécule du polluant et au clivage du cycle aromatique par l'attaque des radicaux libres.



**Figure II-2:** Variation de la concentration de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de TiO<sub>2</sub>, sous la lumière UV (365 nm) et sous le système UV/TiO<sub>2</sub>. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).



**Figure II-3:** Variation des spectres UV-Vis d'une solution de 10 mg L<sup>-1</sup> de Safranine O lors du traitement photocatalytique en fonction de temps. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

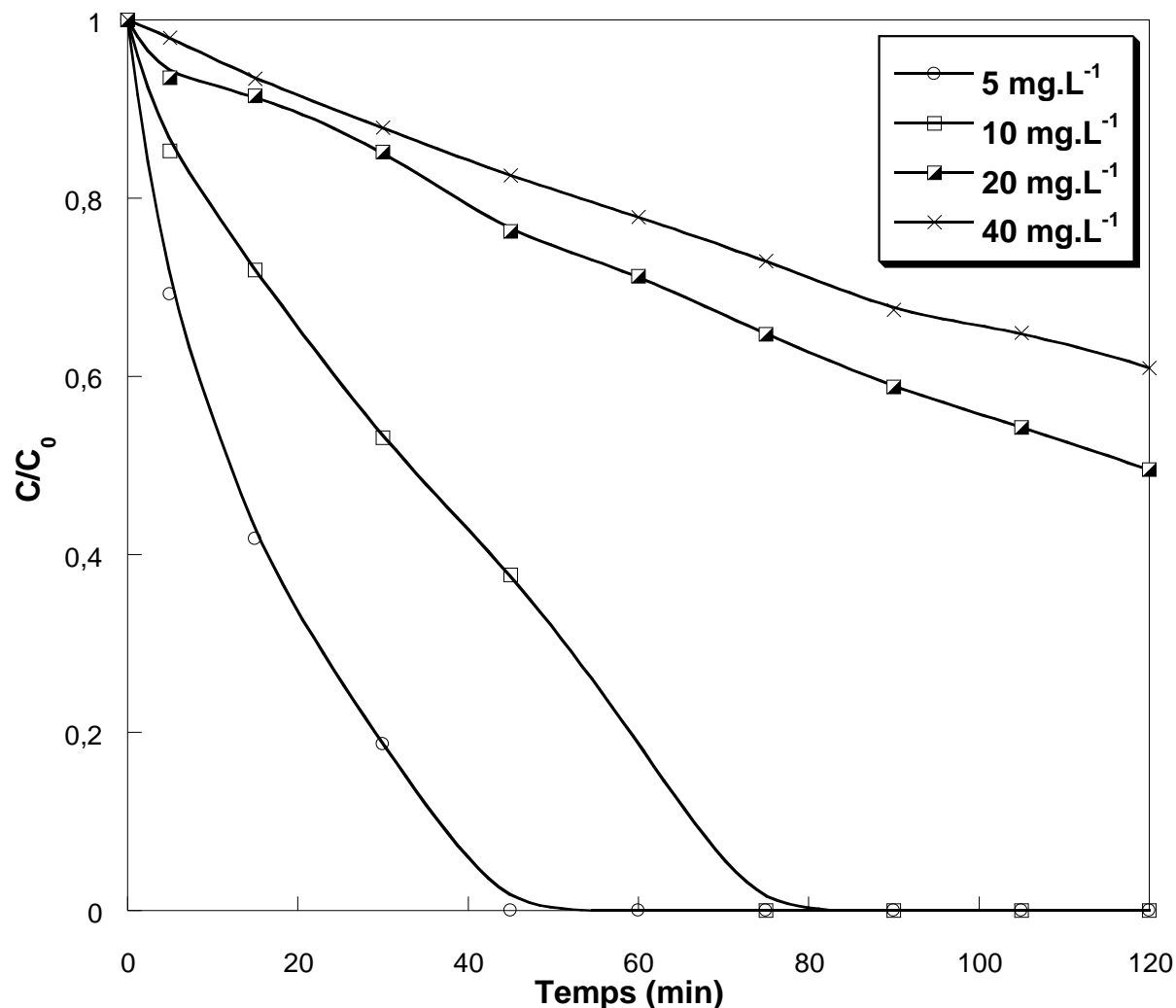
### II.3.2 Effet des paramètres opératoires

L'efficacité du traitement photocatalytique peut être fortement affectée par les conditions expérimentales. Pour but d'étudier l'effet de quelques paramètres sur la dégradation photocatalytique de SO, une série d'expériences en mode batch a été effectuée en variant à chaque fois le paramètre à examiner et en fixant les autres.

### II.3.2.1 Effet de la concentration initiale du colorant

La teneur en polluant est un paramètre déterminant en photocatalyse dont la performance peut être diminuée dans le cas des fortes concentrations. Afin d'examiner l'effet de ce paramètre sur l'efficacité de dégradation photocatalytique de SO, des solutions initiales sont préparées aux différentes concentrations dans l'intervalle (5 – 40 mg L<sup>-1</sup>). Les manipulations sont effectuées en présence de 0,4 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> en maintenant la température constante à 25 °C et le pH de la solution à sa valeur naturelle (6,4). **Figure II-4** présente l'évolution de C/C<sub>0</sub> au cours de temps de réaction tel que : C<sub>0</sub> est la concentration initiale de SO, et C sa concentration à l'instant t. La quantité du colorant éliminée par le procédé photocatalytique diminue avec l'augmentation de concentration selon la **figure II-4**. Après une demie heure, 81,3 %, 46,91 %, 14,82 %, et 12,13 % sont dégradées respectivement pour les solutions de 5, 10, 20 et 40 mg L<sup>-1</sup>.

La dépendance de la vitesse de dégradation à la concentration initiale du colorant est également étudiée dans le même intervalle, et les résultats obtenus sont donnés sur la **figure II-5**. Cette figure montre que r<sub>0</sub> accroît de 0,16 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> à 0,3 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> lorsque la concentration passe de 5 à 40 mg L<sup>-1</sup>. Des observations similaires ont été rapportées par E. Vulliet *et al* [40] et S. Bekkouche *et al* [41].

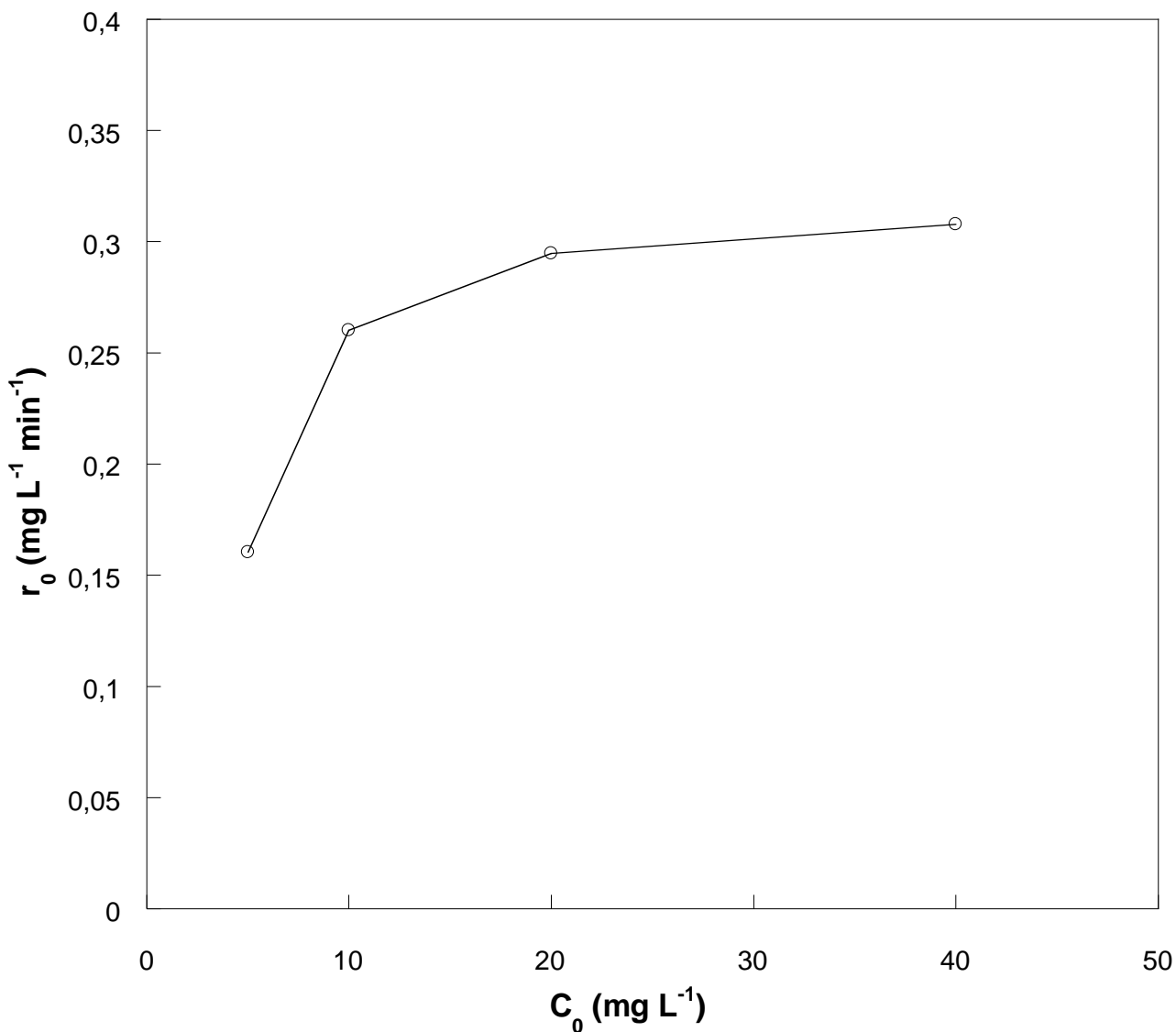


**Figure II-4:** L'effet de la concentration initiale de Safranine O sur sa dégradation par le procédé photocatalytique. (Conditions opératoires:  $[TiO_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

Il convient de noter que la vitesse initiale d'élimination du polluant a été déterminée graphiquement par tracer la tangente au point  $t=0$  sur la courbe dont l'équation est  $f(t) = C_{SO,t}$ , où la pente est la valeur de  $r_0$ . Malgré la linéarité des profils  $\ln(C/C_0)$  en fonction de temps a été vérifiée, la constante de vitesse de dégradation se change avec la concentration du départ du colorant.

L'explication possible de ce comportement est qu'à mesure que la concentration du polluant modèle augmente, de plus en plus de molécules du composé sont adsorbées à la surface du photocatalyseur, par conséquent, les besoins en surface du catalyseur pour la dégradation augmentent également. De plus, les quantités relatives de  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{O}_2^{\cdot-}$  générées sur la surface du

Le catalyseur n'augmentent pas tant que l'intensité de la lumière, le temps d'irradiation et la concentration du catalyseur restent les mêmes, ainsi, l'efficacité du traitement se réduit automatiquement en élevant la teneur en colorant.

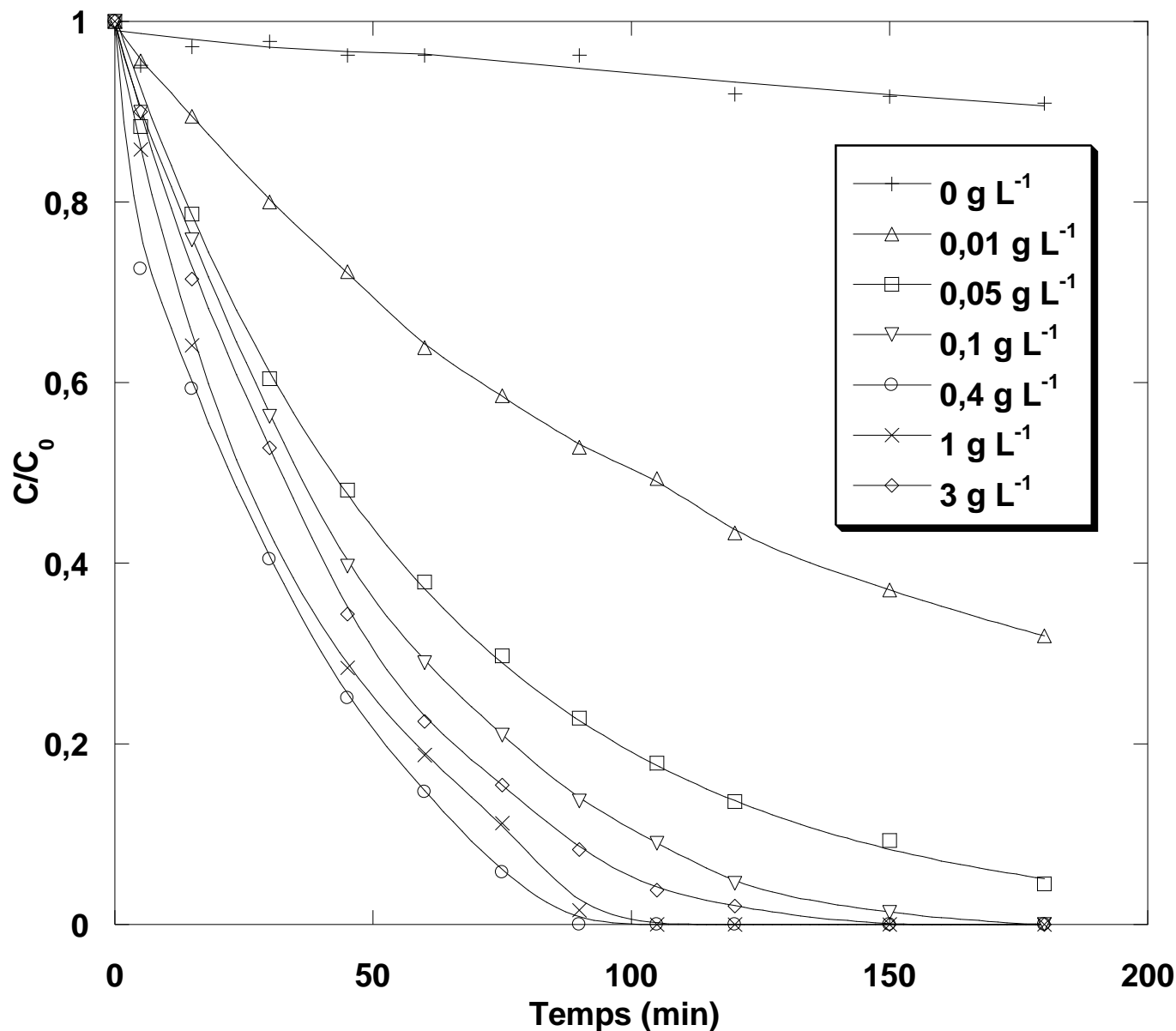


**Figure II-5:** La vitesse initiale de dégradation photocatalytique du colorant en fonction de sa concentration initiale variée dans l'intervalle (5 - 40  $\text{mg L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

### II.3.2.2 Effet de la concentration initiale du photocatalyseur

La performance du procédé photocatalytique pour enlever  $10 \text{ mg L}^{-1}$  du colorant de l'eau a été évaluée en présence de diverses suspensions aqueuses de  $\text{TiO}_2$  de  $0,01$  ;  $0,05$  ;  $0,1$  ;  $0,4$  ;  $1$  et  $3 \text{ g L}^{-1}$ . Toutes ces expériences ont été exécutées dans les conditions naturelles de température et de pH. L'évolution de la concentration de SO au cours de temps ainsi que la vitesse initiale de dégradation à différentes concentrations en  $\text{TiO}_2$  sont données sur les **figures II-6 et II-7** respectivement.

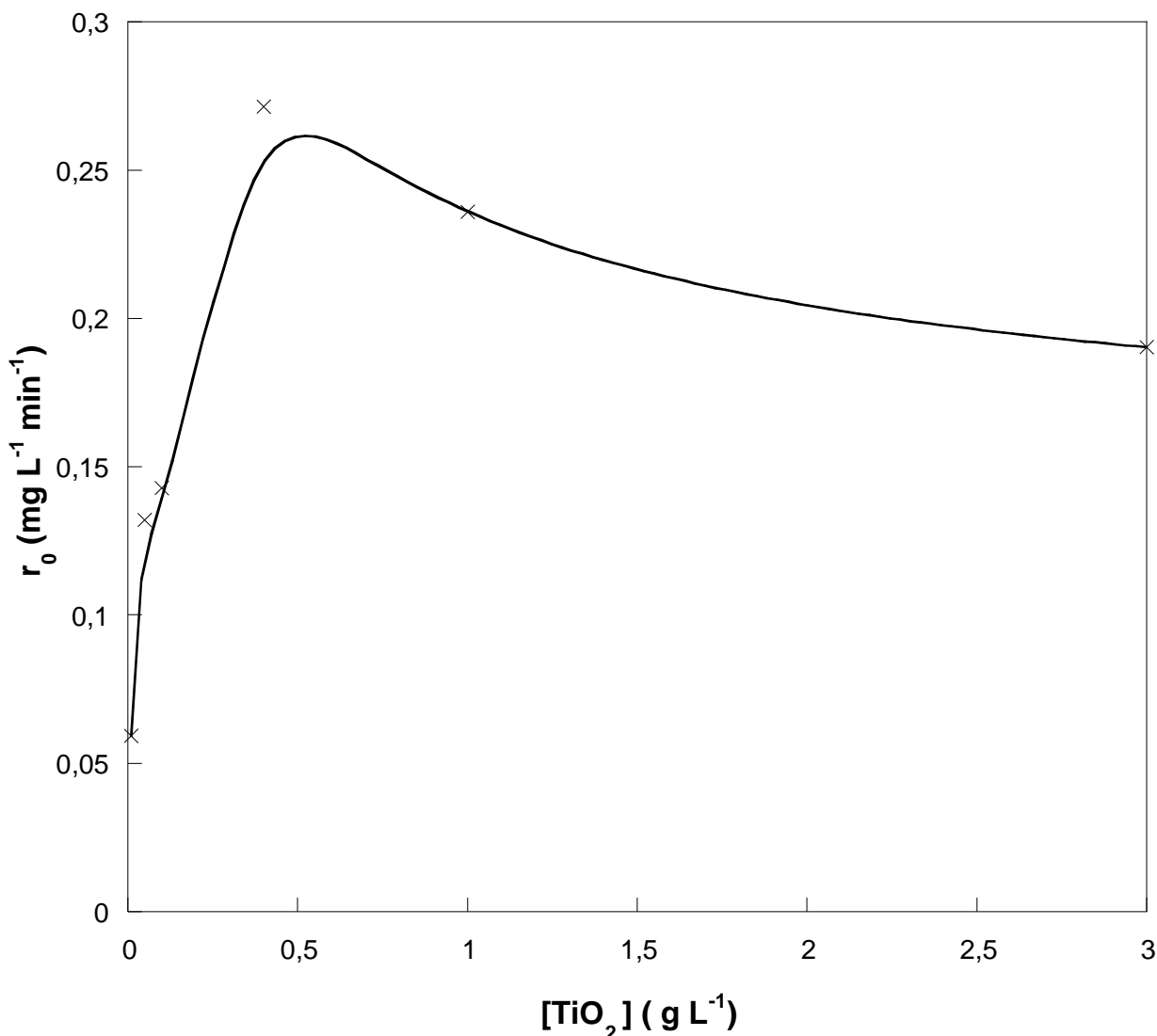
La quantité éliminée de SO augmente d'une manière continue en augmentant la masse du photocatalyseur et prend une valeur maximale à  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ . Au bout d'une heure, les pourcentages de dégradation enregistrés sont  $36,15 \%$ ,  $62,05 \%$ ,  $71 \%$ , et  $85,29 \%$  lorsque  $[\text{TiO}_2] = 0,01$  ;  $0,05$  ;  $0,1$  et  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  respectivement. Au-delà de  $0,4 \text{ g L}^{-1}$ , le système UV/ $\text{TiO}_2$  devient moins performant et le rendement de dégradation se réduit de  $85,29 \%$  à  $81,25$  en passant de  $0,4$  à  $1 \text{ g L}^{-1}$  et de  $81,25 \%$  à  $77,52 \%$  en augmentant la concentration du catalyseur de  $1$  à  $3 \text{ g L}^{-1}$ . Cette réduction en efficacité peut être expliquée par l'opacité de la solution due à l'accumulation des particules du semi-conducteur qui entraîne une mauvaise dispersion et pénétration de la lumière et par conséquent moins d'espèces oxydantes seront générées.



**Figure II-6:** L'effet de la concentration initiale du  $\text{TiO}_2$  sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

D'un point de vue cinétique, l'accélération progressive de la vitesse initiale de la dégradation en fonction de la concentration en photocatalyseur dans la gamme ( $0,01 - 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ), est la conséquence de l'accroissement de l'aire de la surface active, ainsi, plus de molécules (colorant, eau et oxygène) s'adsorbent sur le  $\text{TiO}_2$  qui améliore l'oxydation du polluant soit directement en réagissant avec les trous à la surface, ou par l'attaque des radicaux libres à l'interface solide-liquide ou dans le liquide. Lorsque la charge du catalyseur augmente de  $0,01 \text{ g L}^{-1}$  à  $0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $r_0$

passé de 0,059 à 0,27 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>. Cependant, la moindre augmentation en masse du semi-conducteur au-dessus de 0,4 g L<sup>-1</sup> conduit à un effet négatif sur l'efficacité du traitement. Les valeurs de  $r_0$  sont 0,23 et 0,19 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> respectivement lorsque [TiO<sub>2</sub>] = 1 et 3 g L<sup>-1</sup>. Le même comportement a été remarqué par plusieurs scientifiques avec des concentrations optimales différentes : C. S. Zalazar et al ([TiO<sub>2</sub>]<sub>opt</sub> = 0,5 g L<sup>-1</sup>), R. A. Torres ([TiO<sub>2</sub>]<sub>opt</sub> = 1 g L<sup>-1</sup>) et X. Van Doorslaer ([TiO<sub>2</sub>]<sub>opt</sub> = 5 g L<sup>-1</sup>). Cette différence est liée principalement à la géométrie du réacteur ainsi qu'aux conditions expérimentales dans lesquelles sont déroulées les réactions.



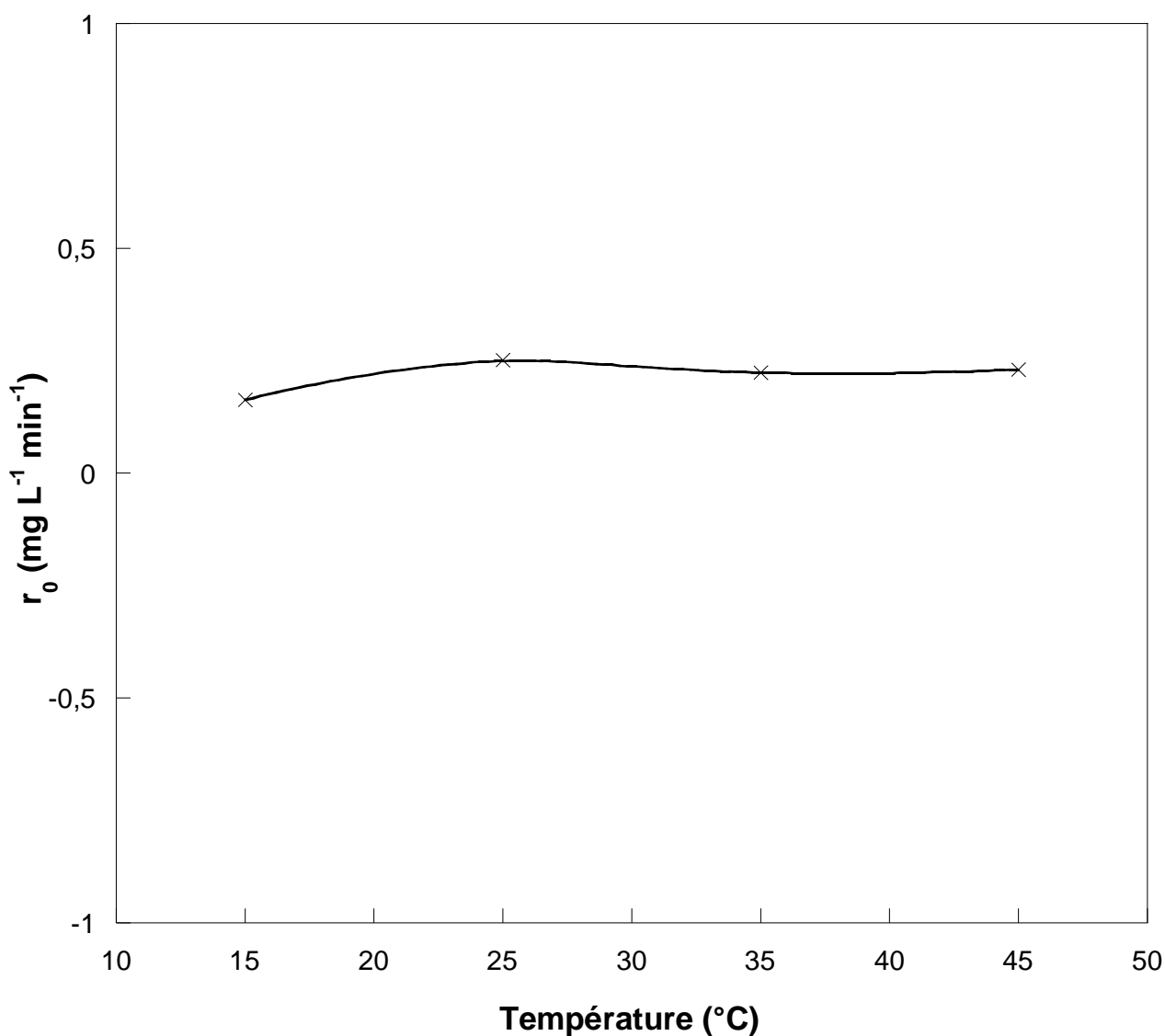
**Figure II-7:** La vitesse initiale de dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en fonction de concentration initiale du TiO<sub>2</sub> variée dans l'intervalle (0,01 – 3 g L<sup>-1</sup>). (Conditions opératoires: T = 25°C ± 2 et pH~6).

### II.3.2.3 Effet de la température

**Figure II-8** présente la dépendance de la vitesse initiale de décomposition photocatalytique de Safranine O à la température du mélange réactionnel, calculée à une charge de 0,4 g L<sup>-1</sup> de dioxyde de titane et à une concentration initiale de 10 mg L<sup>-1</sup> en colorant. L'influence de la température a été étudiée à quatre valeurs : 15, 25, 35 et 45 °C.

Les résultats obtenus révèlent une légère variation de r<sub>0</sub> dans la gamme des températures étudiée en enregistrant une valeur minimale à 15 °C. Les valeurs de r<sub>0</sub> trouvées sont : 0,16 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> à

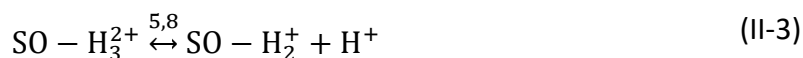
15 °C ; 0,25 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> à 25 °C ; 0,22 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> à 35 °C et 0,23 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> à 45 °C. Il est connu qu'en photocatalyse hétérogène, le facteur de température est très important au vue qu'il affecte l'adsorption/désorption des molécules sur le catalyseur et encore la solubilité de l'oxygène dans la solution [42][43]. Cependant, cette étude est parmi plusieurs qui rapportent l'effet négligeable de la température sur l'efficacité du traitement photocatalytique en citant : A. A. Yawalkar *et al* [44] dans l'intervalle (38 – 75 °C), D. S. Bhatkhande *et al* [45] et M. A. Fox *et al* [46].



**Figure II-8:** La variation de vitesse initiale de dégradation de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en fonction de la température de la solution. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup> et pH~6)

### II.3.2.4 Effet du pH de solution

Le pH du milieu réactionnel affecte d'une manière importante la charge de la surface du photocatalyseur et celle du polluant. Le pH pour lequel la charge de surface du photocatalyseur est nulle est le Point de Charge Nulle (PCN), qui est à l'ordre de 6,2 pour le TiO<sub>2</sub>. La charge de surface de TiO<sub>2</sub> est négative pour des pH > 6,2 et positive pour pH < 6,2. Les groupements hydroxyle à la surface de TiO<sub>2</sub> peuvent être protonés ou déprotonés [47] selon **les équations (II-1) et (II-2)**. Quant à Safranine O étant un colorant cationique dont le pH<sub>PCN</sub> est environ de 5,8 ; sa surface devient plus protonée à des pH plus acides (**équation (II-3)**).

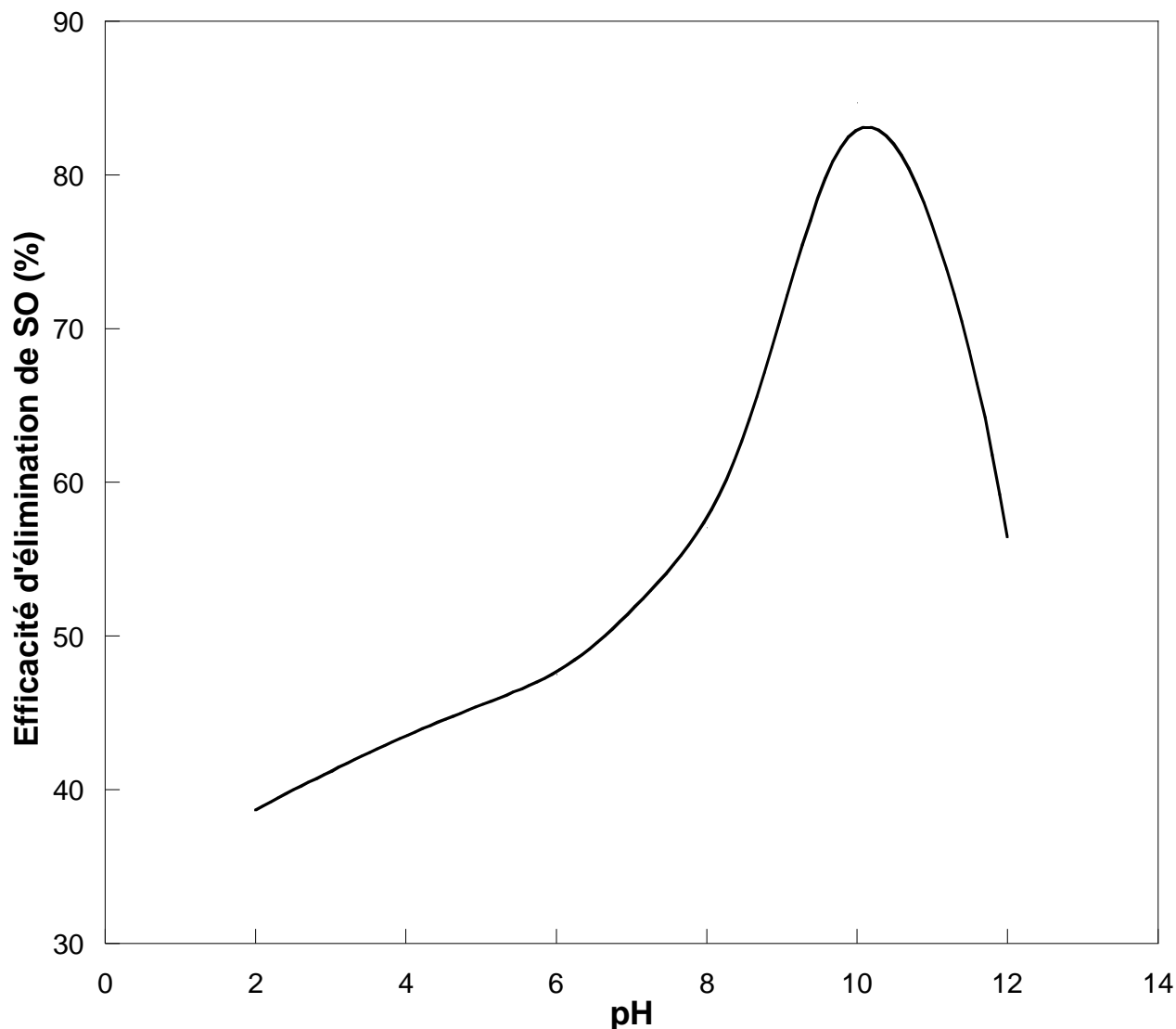


Le pH initial de la solution de SO à 10 mg L<sup>-1</sup> a été varié dans l'intervalle (2 – 12) dans le but de voir son effet sur l'efficacité de destruction photocatalytique du colorant. Les essais ont été faits à des suspensions de 0,4 g L<sup>-1</sup> du photocatalyseur et à 25 °C. Les résultats correspondants sont donnés sur la **figure II-9**, qui illustre le taux de décoloration après 30 min du traitement en fonction du pH du milieu réactionnel.

Les résultats expérimentaux montrent que le pourcentage de décoloration augmente progressivement en augmentant le pH dans la gamme (2 – 10). Le procédé semble plus performant en milieu alcalin avec une efficacité optimale à pH 10. Pour un traitement de 30 min, 38,68 % de la quantité du départ a été éliminée à pH 2 ; 43,53 % à pH 4 ; 47,5 % à pH 6 ; 57,04 % à pH 8 et 84,71 % à pH 10. Cependant, l'augmentation du pH au-delà de 10 conduit à la réduction de la performance du système tel que 56,44 % est seulement dégradé à pH 12 après 30 min sous illumination.

A pH > 6,2 ; l'adsorption devient plus favorable à cause de la forte attraction électrostatique entre le TiO<sub>2</sub> négativement chargé et le colorant de charge positive ce qui améliore ainsi la photo-oxydation de la molécule cible. De plus, la possibilité de générer plus de radicaux •OH à partir des anions <sup>-</sup>OH en milieu alcalin. A des faibles pH, la force de répulsion devient importante entre le catalyseur et le polluant en effet le nombre de molécules adsorbés décroît. Dans ce cas, la

dégradation de SO se fait probablement dans le liquide loin de surface de  $\text{TiO}_2$ . L'agglomération des particules de  $\text{TiO}_2$  est prévue en milieux très basiques ce qui diminue l'aire de la surface active diminuant à son tour l'efficacité de dégradation du colorant. D'autre part, le  $\text{CO}_2$  produit par minéralisation du colorant peut se trouver dans la solution sous forme de carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ . Notre étude sur la présence de carbonates en petites quantités (de l'ordre de millimolaire) lors de dégradation photocatalytique de SO, a révélé une forte inhibition. N. Chadi *et al* [48] ont expliqué ce comportement par le piégeage des  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{O}_2\cdot^-$  par les carbonates, favorisé à  $\text{pH} > 10,33$ , qui donne des radicaux moins actifs ( $\text{CO}_3\cdot^-$ ) ainsi un traitement moins efficace.



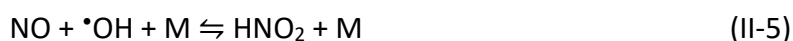
**Figure II-9:** Effet du pH de solution sur l'efficacité d'élimination du colorant ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) après 30 min du traitement photocatalytique. (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$  et  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ).

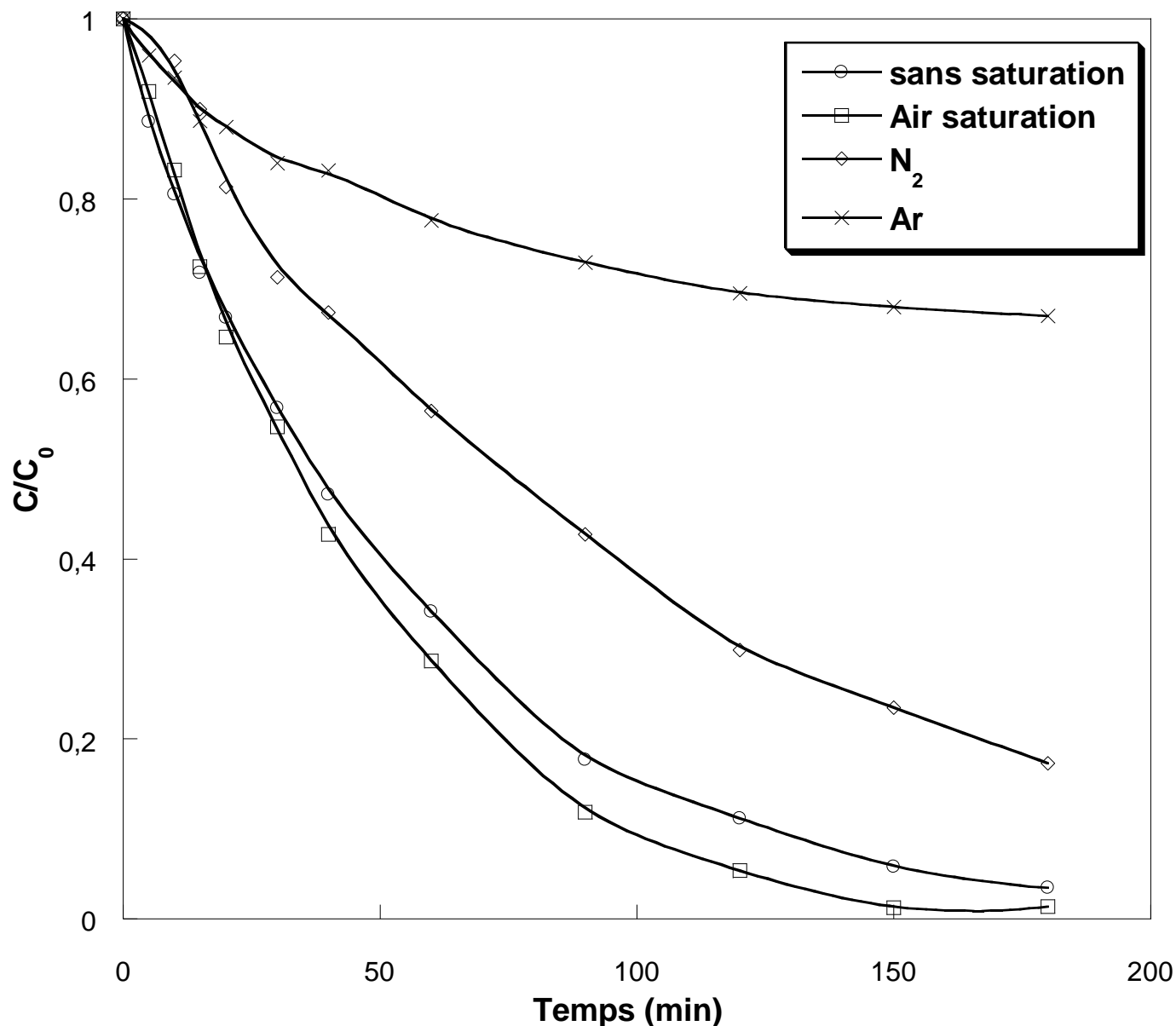
#### II.3.2.5 Effet des gaz dissous

Le rôle de l'oxygène dissous (OD) a été largement abordé en photocatalyse hétérogène. Cette partie discute l'effet de l'oxygène et d'autres gaz (Azote et Argon) sur l'enlèvement de SO par photocatalyse à base de  $\text{TiO}_2$ . D'abord, le mélange réactionnel est mis sous barbotage de l'air ou du gaz 15 min en obscurité pour avoir une saturation préalable, et au cours de réactions photocatalytiques sans cesse. Les résultats obtenus sont présentés et comparés à ceux du traitement sans saturation sur la **figure II-10**.

Une légère amélioration en efficacité de dégradation est observée en présence de plus d'oxygène dissous dans la solution sous l'effet d'aération, estimée à 5 % par rapport au système sous agitation. L'oxygène est un accepteur effectif des électrons qui sert à produire plus des radicaux superoxydes ( $O_2^{\bullet-}$ ) d'un côté, et empêcher la recombinaison indésirable des paires  $e^-/h^+$  qui va libérer les trous pour plus de réactions, de l'autre côté [49][50]. Malheureusement, la faible solubilité de l'oxygène gazeux et son adsorption limitée sur la surface du semi-conducteur peuvent être l'étape limitante en photo-oxydation des composés organiques en fortes concentrations ou à des niveaux bas d'oxygène dissous (OD), d'après H. Gerischer *et al* [51].

Sous le barbotage d'Azote ( $N_2$ ) et d'Argon (Ar), la disparition de la molécule cible devient plus lente dans l'ordre  $Ar > N_2$  à cause de la réduction du niveau d'OD dans la solution. Ces résultats sont très compatibles avec d'autres études qui relatent l'influence du même paramètre. Toutefois, une quantité du colorant a été dégradée en milieu non-oxygéné et l'inhibition n'était pas complète, par exemple : 56,44 % et 22,36 % sont éliminés après une heure du traitement sous saturation par  $N_2$  et Ar respectivement. De ce qui précède on peut conclure que l'oxygène n'est pas la source principale des espèces oxydantes responsables de la dégradation du polluant. M. Moonsiri *et al* ont [49] trouvé que la concentration ainsi que les types des intermédiaires de dégradation photocatalytique du 4-chlorophenol diminuent à un niveau limité d'oxygène en déduisant que l'oxydation suit un autre mécanisme réactionnel. En outre, l'azote peut capter les  $\bullet OH$  pour produire des espèces moins efficaces suivant les réactions (**équations II-4 et II-5**) [52]. Dans une autre étude, l'examination de l'effet des nitrites ( $NO_2^-$ ) sur la performance du procédé a révélé une forte inhibition de la dégradation de SO à des faibles doses de  $NO_2^-$ .





**Figure II-10:** Effet des gaz dissous sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

### II.3.3 Effet des additifs

L'efficacité du traitement des eaux polluées est influencée par plusieurs facteurs notamment la composition de ces eaux elles-mêmes. L'effet de la présence des sels ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$  et  $\text{NaHCO}_3$ ) d'acide humique et des tensions actifs sur la performance du procédé photocatalytique pour purifier une solution de Safranine O de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  est abordé dans cette partie.

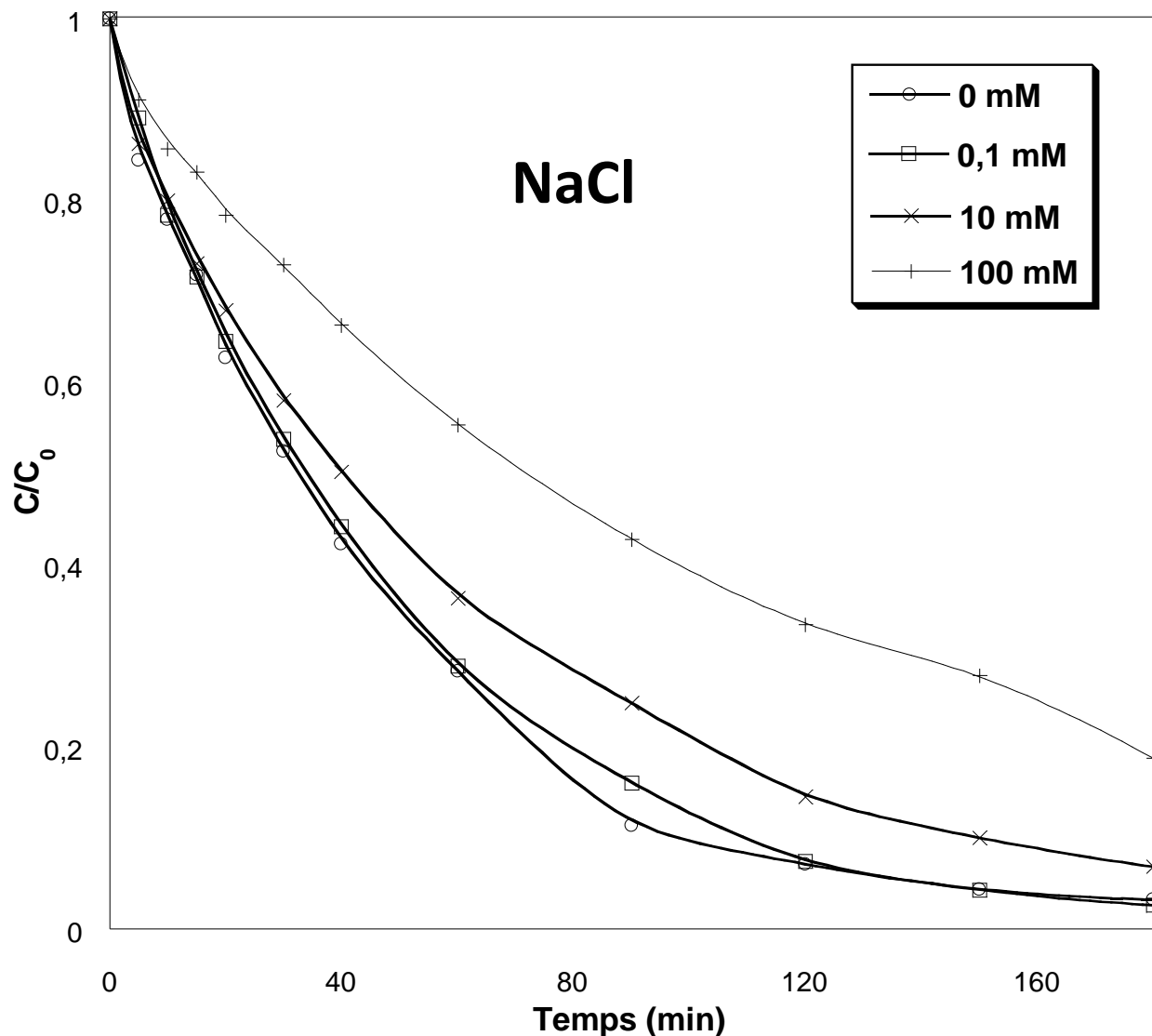
### II.3.3.1 Effet des sels

#### II.3.3.1.1 Effet des chlorures de sodium

Le procédé de teinture nécessite souvent une concentration élevée de chlorure de sodium. Ce composé permet au colorant d'avoir une meilleure fixation sur la fibre par la fonction du blindage de charge [53]. Cependant, la possibilité de perdre une certaine quantité de ce sel dans les effluents colorés peut rendre leur traitement moins efficace. Pour but d'évaluer l'impact de NaCl sur l'élimination de SO par le procédé photocatalytique, l'anion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) est ajouté à diverses doses (0,1 – 100 mM) au mélange d'une solution aqueuse du contaminant ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) et de  $0,4 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$  juste avant allumer la lampe UV. La **figure II-11** représente les résultats obtenus à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et au pH naturel de la solution.

Les résultats expérimentaux montrent que les anions chlorures ont un effet inhibiteur sur la dégradation photocatalytique du colorant.<sup>56</sup> Cet effet devient plus significatif en augmentant la quantité ajoutée du NaCl. A titre de comparaison, le taux de dégradation a réduit par 0,78 %, 8,05 % et par 27,12 % en présence de NaCl à 0,1 mM, à 10 mM et à 100 mM respectivement après une heure de réaction. L'explication plausible de cette tendance est le piégeage des radicaux libres ou des trous par  $\text{Cl}^-$ , et leur compétition avec les molécules du colorant sur les sites d'adsorption. Les anions chlorures peuvent réagir avec les  $\cdot\text{OH}$  selon l'**équation (II-6)** [53] et/ou avec les trous selon les **équations (II-7 et II-8)** [53], et dans les deux cas les produits sont moins réactifs et plus sélectifs ( $E^0(\text{Cl}^\cdot)=2,41$ ,  $E^0(\text{Cl}_2^\cdot) = 2,09$  [54]) ce qui influence l'efficacité du traitement. De nombreux auteurs ont attribué l'effet des chlorures au pH du milieu [55][56]. A  $\text{pH} < 6,2$  ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$  de  $\text{TiO}_2$ ), les chlorures sont fortement adsorbés sur la surface du  $\text{TiO}_2$  positivement chargée en formant une couche qui inhibe l'adsorption du composé organique cible pour le traitement photocatalytique, tandis que, l'attachement de ces anions à la surface du semi-conducteur est négligeable au pH naturel et alcalin.

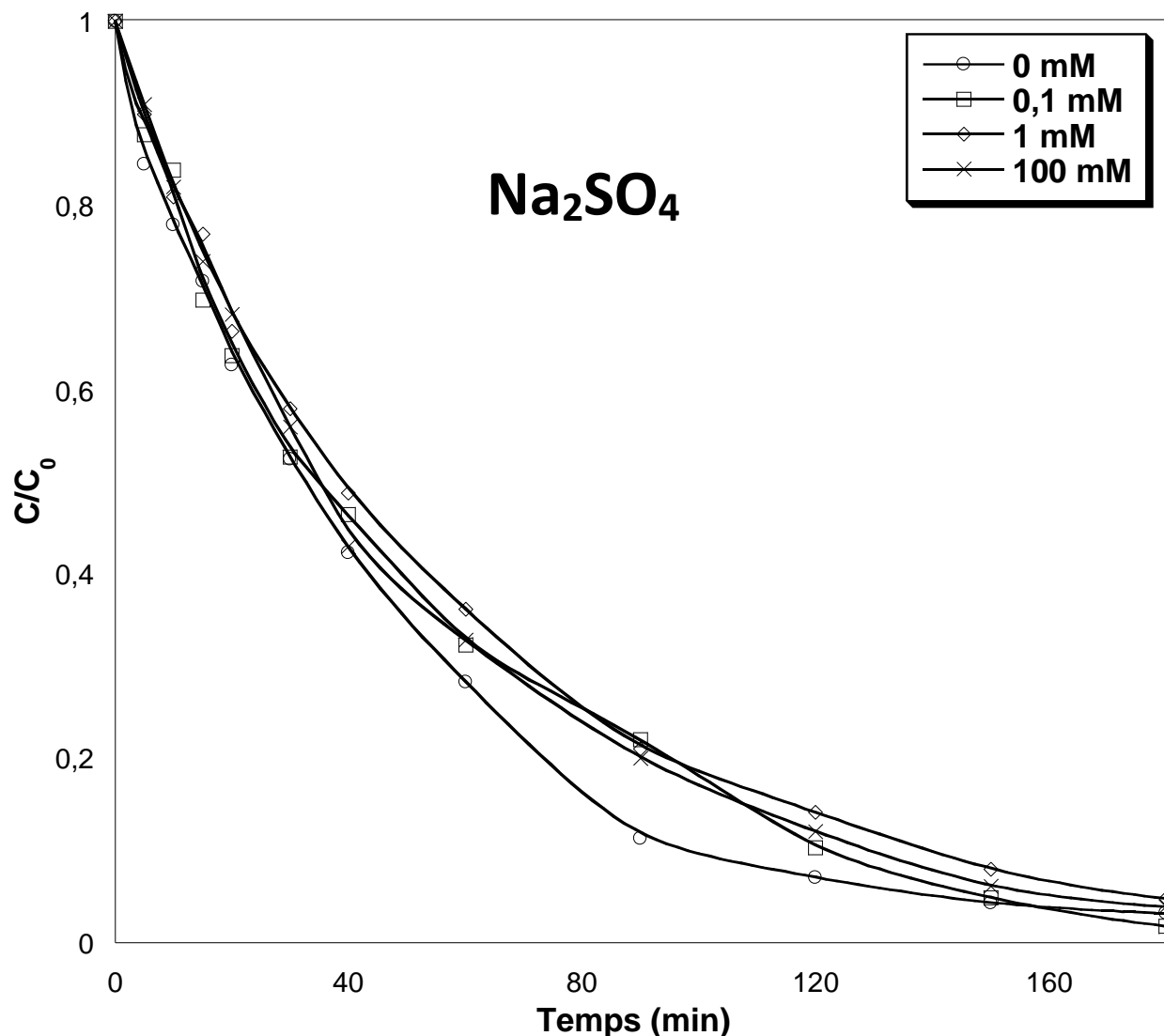




**Figure II-11:** Effet de l'ajout du  $\text{Cl}^-$  en diverses concentrations sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

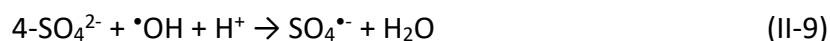
#### II.3.3.1.2 Effet du sulfate de sodium

Les sulfates sont ubiquitaires dans la nature. A ce fait, la destruction de safranine O à  $10 \text{ mg L}^{-1}$  par le système UV/ $\text{TiO}_2$  aux conditions optimales est examinée en présence de  $\text{SO}_4^{2-}$  à différentes concentrations : 1 mM, 10 mM et 100 mM. Les résultats correspondants sont illustrés sur la **figure II-12**. Une légère réduction en dégradation a été observée en présence de sulfate dans la gamme étudiée comme montre la **figure II-12**.



**Figure II-12:** Effet de l'ajout du sulfate en diverses concentrations sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>). (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

Les vitesses initiales de dégradation ont été également calculées dans les trois cas (**tableau II-2**). L'influence négative des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> apparaît clairement sur la vitesse initiale de dégradation. La valeur de  $r_0$  diminue de 0,295 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> en absence de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 0,174 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> quand la dose de sulfate est égale à 100 mM. Le comportement de ces anions peut être justifié par leur effet piègeur d'espèces oxydantes principales dans l'oxydation du colorant, i.e. le nombre des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  généré dans la solution diminue sous l'effet des sulfates qui les capturent pour donner des radicaux sulfates de réactivité relativement moins efficace (SO<sub>4</sub><sup>\cdot-</sup>, E<sup>0</sup>= 2,6 v [54]) (**équation II-9** [57]).



M. Abdullah *et al* [58] ont observé une variable réduction en vitesse d'oxydation photocatalytique des solutions aqueuses d'acide salicylique, d'aniline et d'éthanol contenant des anions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Cette réduction devient d'autant moins significative au-delà de 1 mM de sulfate pour les trois composés [58]. Ils ont associé ces résultats au fait de désactivation d'une partie du catalyseur par ces anions immédiatement déposés sur sa surface. Il est connu que la liaison des ions sulfate avec le  $\text{TiO}_2$  est si forte qu'elle ne pouvait pas être éliminée par circulation d'eau même pendant quelques jours [58]. La même tendance a été rapporté par plusieurs auteurs [59][60].

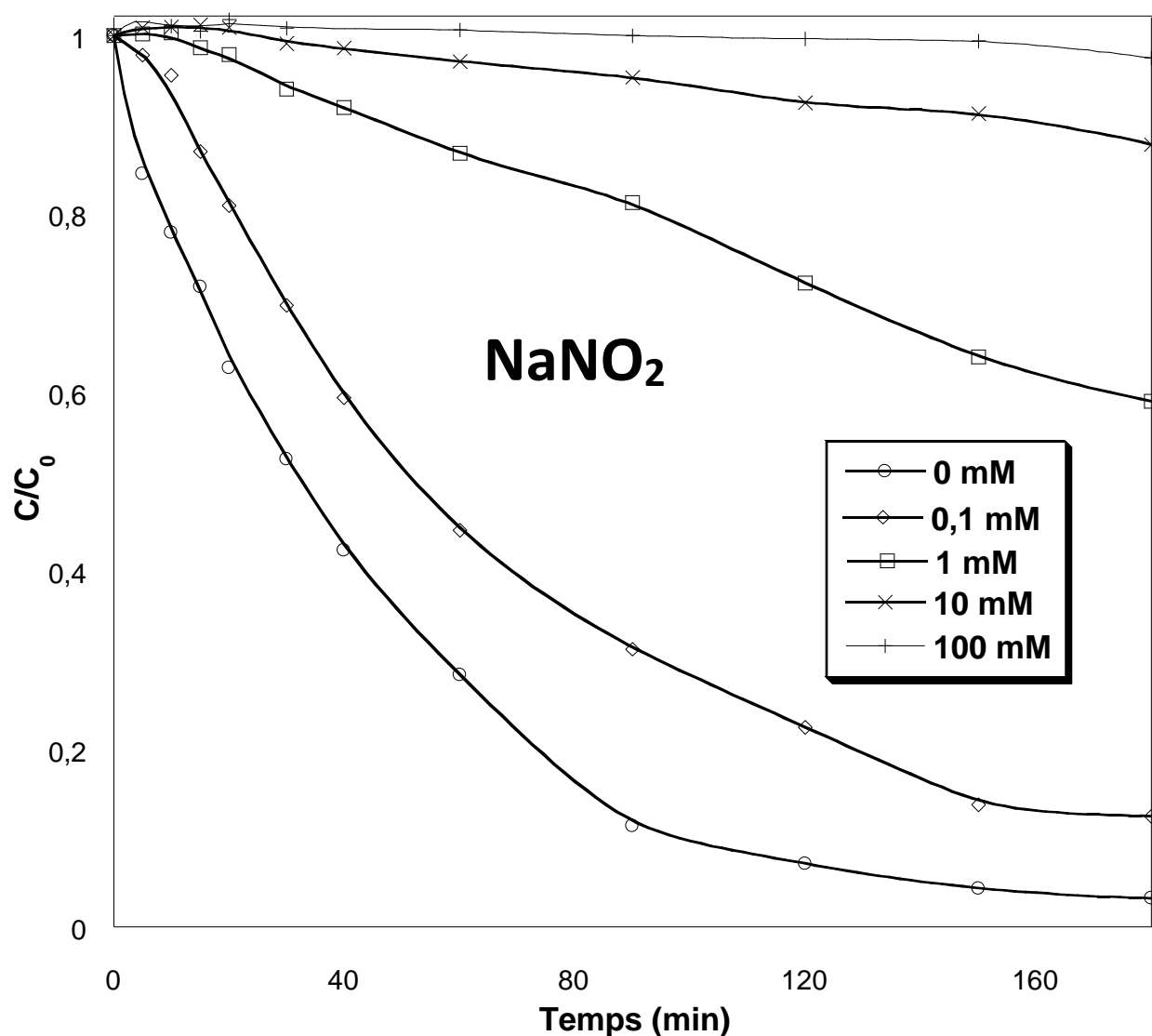
**Tableau II-2** : Effet de l'ajout de  $\text{SO}_4^{2-}$  sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de SO.

Concentration de $\text{SO}_4^{2-}$ ajouté (mM)	$r_0$ ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
0	0,295
0,1	0,246
1	0,190
100	0,174

#### II.3.3.1.3 Effet des nitrites

La cinétique de disparition des contaminants peut être modifiée par la présence des composés azotés dans les eaux, tels que les nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) dont l'origine est naturelle ou anthropique. Des ions  $\text{NO}_2^-$  sont ainsi ajoutés sous forme de  $\text{NaNO}_2$  à plusieurs concentrations à une solution aqueuse de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) afin d'évaluer leur effet sur la qualité de purification par le procédé photocatalytique aux conditions optimales. La **figure II-13** suit le taux d'enlèvement du colorant au cours de temps en fonction de la teneur en nitrites variée dans l'intervalle (0,1 – 100 mM). On note sur la **figure II-13** que l'addition des  $\text{NO}_2^-$  diminue l'habileté du système photocatalytique vis-à-vis la destruction du polluant, et qui devient inefficace en présence de 100 mM de ces anions avec un taux de dégradation quasi-nul. Après une heure de traitement, 55,47 % ; 13,22 % et 2,88 % de la concentration initiale de SO ont été enlevés de l'eau contenant respectivement 0,1 mM ; 1 mM et 10 mM du sel contre 71,7 % sans sel. Ces résultats s'interprètent par la forte adsorption des nitrites sur la surface du catalyseur autour duquel ces anions à concentration élevée peuvent former une couche qui empêche les autres molécules à y s'adsorber, ainsi, le nombre des espèces oxydantes se diminue ce qui altère la dégradation du colorant. X. Zhu *et al* [59] ont observé une

rapide dégradation du nitrite par le système photocatalytique à base de Degussa P25. Cette observation confirme que les  $\text{NO}_2^-$  rivalisent avec les molécules du colorant sur les radicaux libres ce qui bloque la dégradation de SO à forte concentration en ce sel ( $\times 3000$ ).

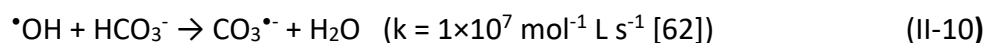


**Figure II-13:** Effet de l'ajout de nitrites en diverses concentrations sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \approx 6$ ).

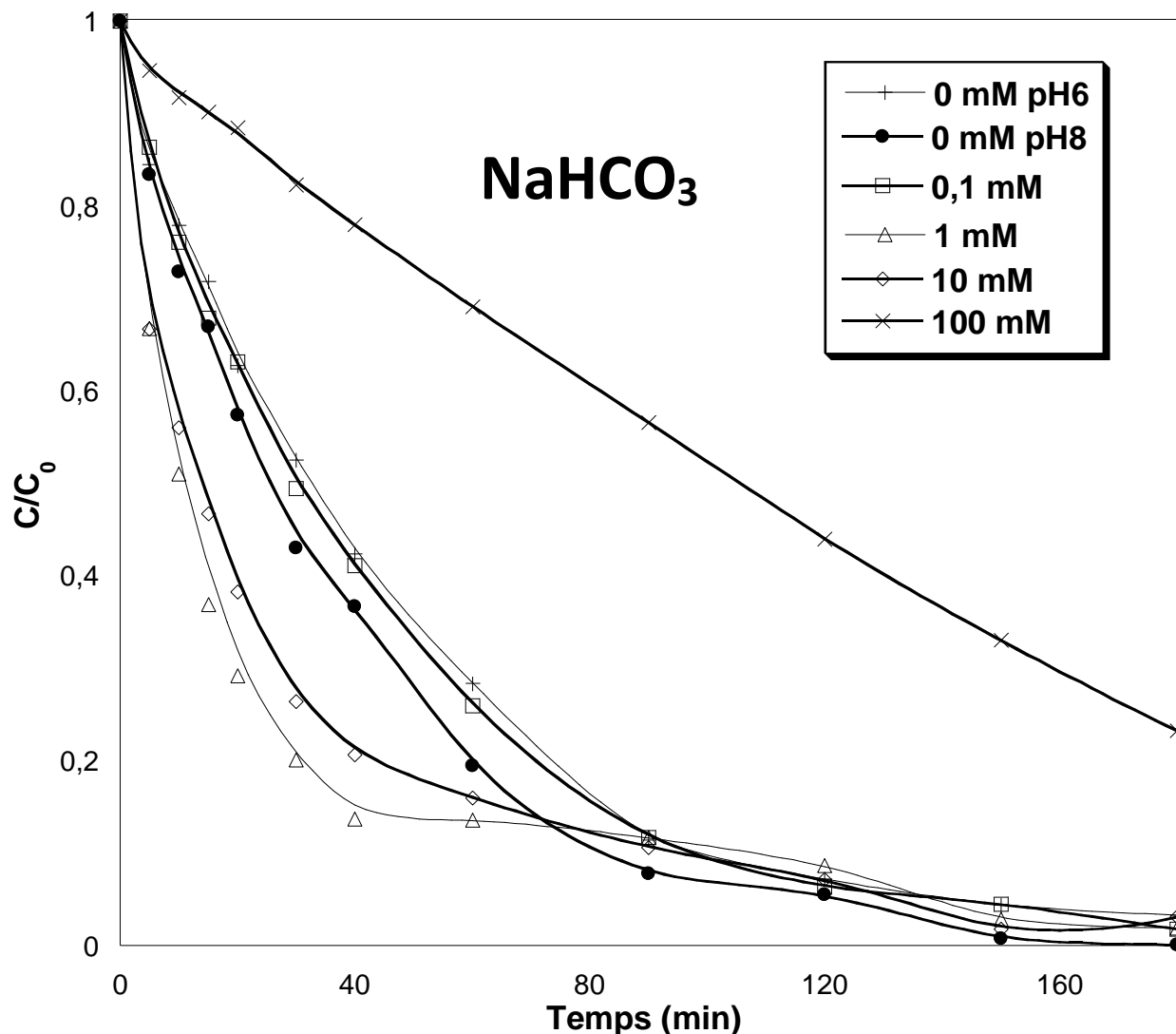
#### II.3.3.1.4 Effet des hydrogencarbonates

La transformation de SO aqueuse à  $10 \text{ mg L}^{-1}$  par le système UV/ $\text{TiO}_2$  a été étudiée en absence et en présence des ions hydrogencarbonates à différentes concentrations et aux conditions expérimentales optimales. Il est bien connu que les  $\text{HCO}_3^-$  changent le pH de la solution à un pH alcalin ( $\approx 8$ ). La variation de  $C/C_0$  du colorant en fonction de temps est illustrée sur la **figure II-14**

en variant la quantité du sel ajouté dans l'intervalle (0 – 100 mM). Les résultats associés montrent que la disparition du colorant est significativement améliorée en présence des ions  $\text{HCO}_3^-$  dont la concentration est comprise entre 0,1 mM et 10 mM. Cependant, l'implication de ces ions à 100 mM influence négativement l'efficacité du traitement qui se réduit par 60 % au bout d'une heure. L'effet bénéfique des ions bicarbonates a été déjà rapporté par M. Mehrvar *et al* [61] qui ont observé que la dégradation du Tetrahydrofuran est devenue plus accélérée en présence de  $\text{HCO}_3^-$  ( $76,43 \text{ mg L}^{-1} \approx 0,9 \text{ mM}$ ), contrairement à 1,4-dioxane qui a subi une inhibition plus ou moins significative dans des conditions similaires. L'effet de pH peut être l'explication plausible de cet effet positif. Les radicaux hydroxyles générés peuvent être piégés de manière efficace par les hydrogénocarbonates pour former les radicaux carbonates suivant l'équation (II-10). A des teneurs plus élevées en sel, le nombre des  $^*\text{OH}$  piégés augmente ce qui altère le pourcentage de dégradation de SO.



Il est également probable qu'une partie des trous ait été piégée directement par  $\text{HCO}_3^-$  pour donner  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . Les radicaux  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  ainsi formés réagiraient alors avec la safranine O adsorbée pour provoquer sa décomposition dont la cinétique est relativement moins accélérée.

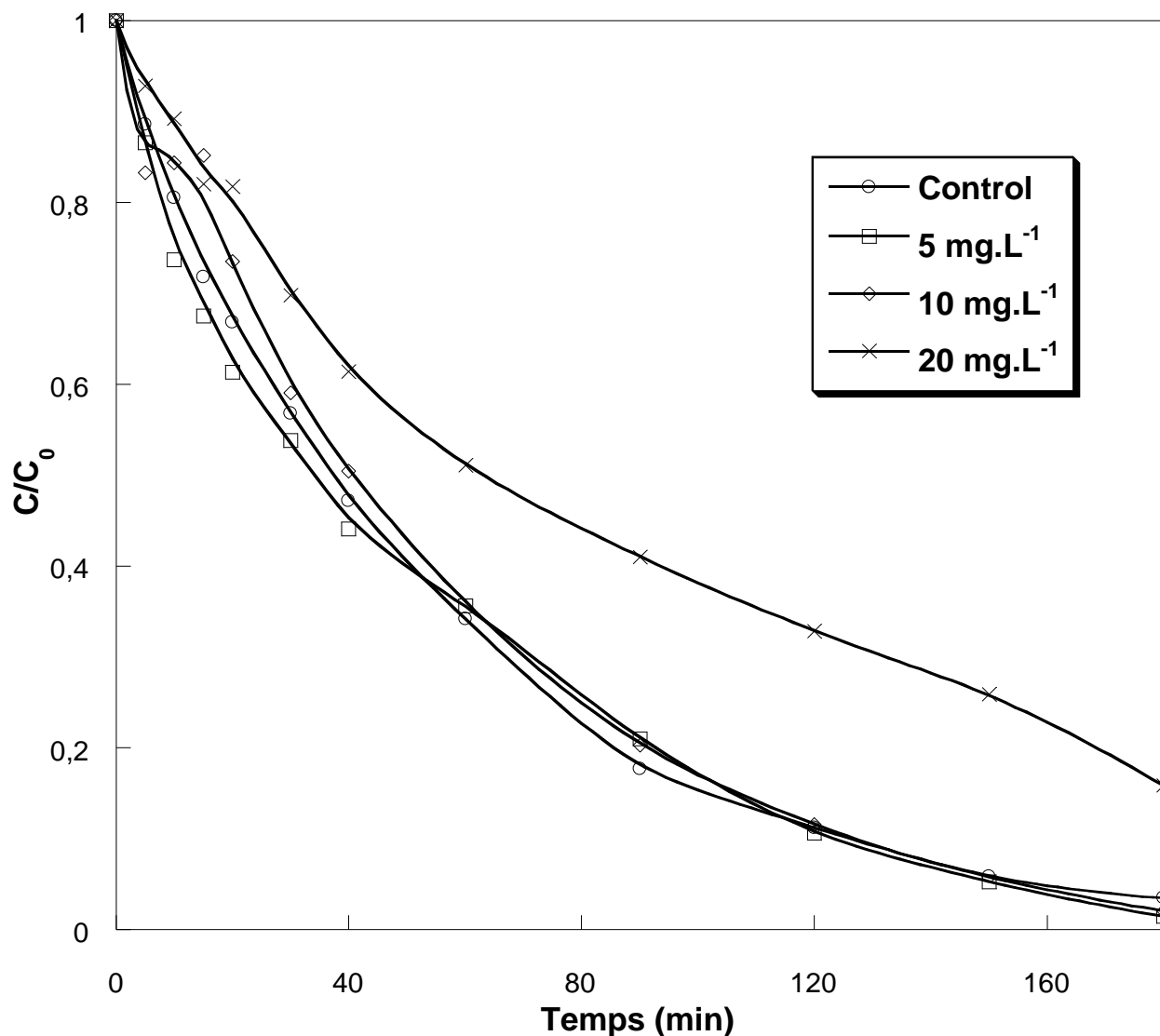


**Figure II-14:** Effet des hydrogencarbonates en diverses concentrations sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$  et  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ).

### II.3.3.2 Effet d'acide humique

Les matières organiques sont présentes dans l'eau soit de manière naturelle provenant de la mort des organismes vivants animaux et végétaux, ou issues des rejets liés aux activités humaines. L'influence de la matière organique naturelle (MON), sous forme d'acide humique (AH), sur l'efficacité d'enlèvement de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) de l'eau sera le but de cette partie. La dégradation photocatalytique du colorant a été opérée à trois concentrations d'AH :  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  et  $20 \text{ mg L}^{-1}$  en employant  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  à  $25^\circ\text{C}$  et au pH naturel. Les résultats sur la **figure II-15** montrent que l'ajout d'AH a un effet inhibiteur sur la destruction de SO. Cette inhibition est autant

plus prononcée à  $20 \text{ mg L}^{-1}$  par une réduction de 23,33 % contre 3,29 % et 2,63 % en présence de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  et  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de la matière organique respectivement après 90 min de réaction. Une observation similaire a été rapportée pour la dégradation photocatalytique de sulfaméthoxazole [63] et de tétracycline [64]. La présence d'AH peut affecter l'efficacité du traitement par nombreuses façons (i) la désactivation du catalyseur par l'adsorption de MON, (ii) par l'effet d'écrantage et/ou par (ii) le piégeage des radicaux libres. À forte concentration en substance organique, la compétition du polluant et d'AH sur les sites d'adsorption sur le photocatalyseur augmente ce qui réduit le taux de dégradation. D'autre part, S. Li *et al* [64] ont démontré que l'AH est un piègeur efficace des  $\cdot\text{OH}$  durant le traitement photocatalytique de tétracycline à  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ils ont également trouvé que la concentration des  $\cdot\text{OH}$  à l'état d'équilibre diminue de  $5,12 \times 10^{-13} \text{ M}$  à  $7,53 \times 10^{-15} \text{ M}$  lorsque la teneur en AH augmente de 0 à  $1 \text{ mg L}^{-1}$  [64].

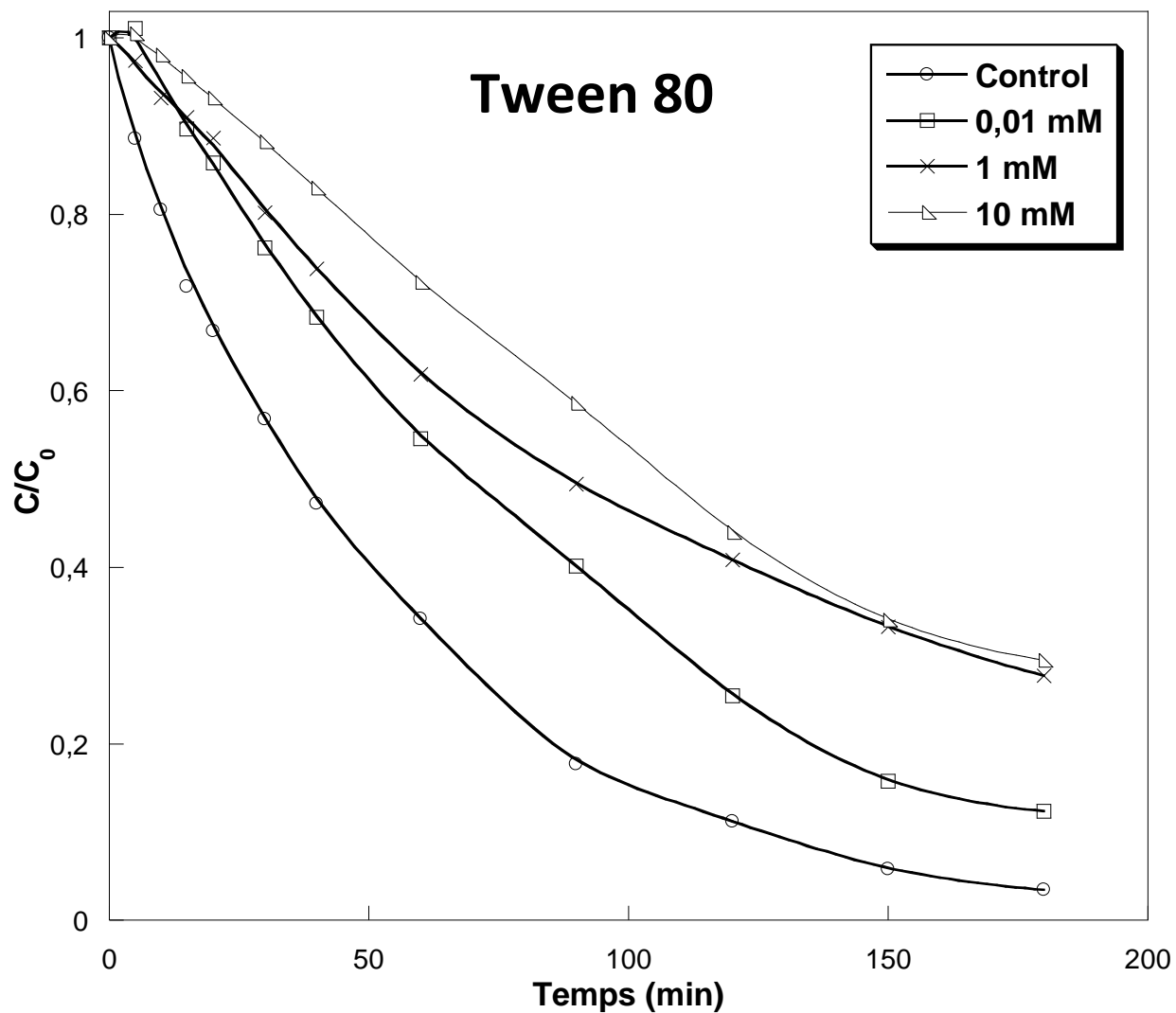


**Figure II-15:** Effet d'acide humique en différentes concentrations sur la dégradation de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) par le procédé photocatalytique. (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

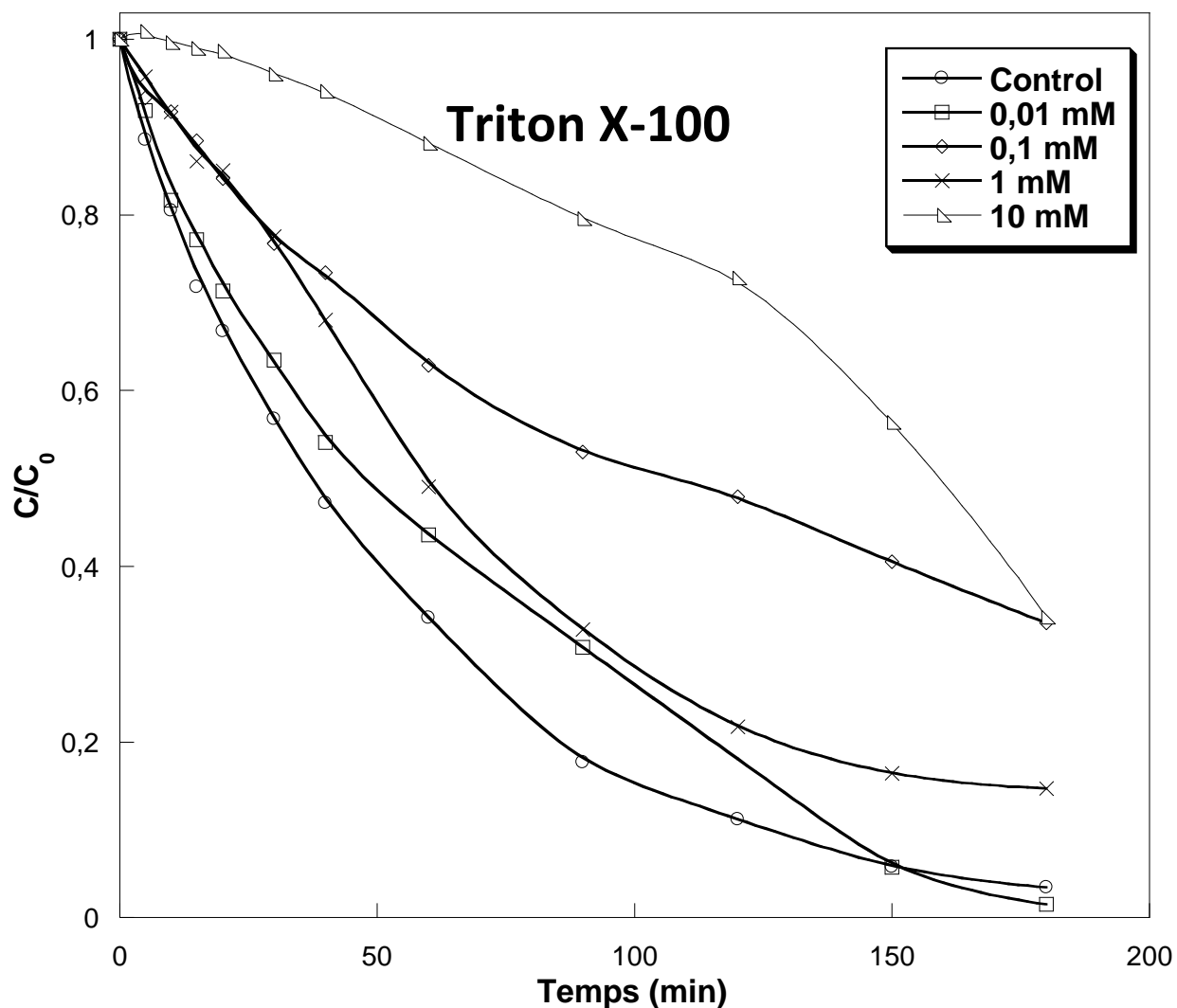
### II.3.3.3 Effet des surfactants

L'effet des tensioactifs sur la photo-oxydation de safranine O a été aussi abordé. Les tensioactifs sont des substances solubles dans l'eau, qu'on appelle aussi « agent de surface » ou « surfactants » en anglais. Ils sont le constituant principal des détergents grâce à leur structure amphiphile. Ces molécules présentent d'aux moins deux parties de polarité différente : une hydrophile (affinité pour l'eau) est polaire, et l'autre lipophile (affinité pour les graisses) est apolaire. Les surfactants peuvent s'agréger : leur partie hydrophobe se déposent sur des surfaces non aquatiques, et l'autre dans l'eau en formant ainsi ce qu'on appelle des « micelles ». De ce

fait, l'évolution de la quantité du colorant a été suivie au cours du traitement en présence de deux tensioactifs différents : Tween 80 (T80) et Triton X-100 (T100) à diverses concentrations aux conditions optimales. Les résultats pour Tween 80 sont donnés sur la **figure II-16** et ceux de Triton X-100 sur la **figure II-17**. L'implication des deux tensioactifs au système photocatalytique présente un effet inhibiteur sur le taux d'enlèvement du colorant, qui devient de plus en plus clair en augmentant leurs concentrations. La présence de T80 dans la solution pendant une heure a entraîné une réduction en pourcentage de dégradation estimée par 20,43 %, 27,67 % et 38,13 % à des teneurs de 0,01 mM, 1 mM et 10 mM en T80 respectivement. Quant à T100, le rendement du traitement a diminué de 9,4 % dans la solution contenant 0,01 mM de T100, 28,76 % à 0,1 mM, 14,9 % à 1 mM et 54,03 % à 10 mM, au bout d'une heure. Il est prévu que les surfactants entrent en compétition avec les molécules du colorant sur les sites d'adsorption sur le photocatalyseur. A des concentrations élevées, la probabilité d'atteindre la surface du catalyseur par ces amphiphiles devient de plus en plus importante. Les tensioactifs peuvent également jouer le rôle d'un piègeur des radicaux libres [65]. Il a été déjà rapporté que le T100 est très réactif avec les  $\cdot\text{OH}$  ( $K = 8,8 - 9,6 \times 10^{-19} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), cependant, cette réactivité diminue drastiquement à des concentrations en T100 supérieures au CMC (concentration micellaire critique) [66]. A base de ces informations, on peut justifier le recul en taux de dégradation par (i) le piégeage des radicaux libres si les deux tensioactifs présentent à des teneurs inférieures au CMC qui est approximativement égale à 0,015 mM pour T80 [67] et 0,22-0,27 mM pour T100 [66], ou par (ii) la formation des micelles autour des particules de SO à des concentrations supérieures. Dans ce dernier cas, la présence des molécules de SO enrobées par les molécules de surfactants va certainement rendre difficile leur dégradation ce qui, ainsi, affecte le rendement du traitement.



**Figure II-16:** Effet de Tween 80 en différentes concentrations sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

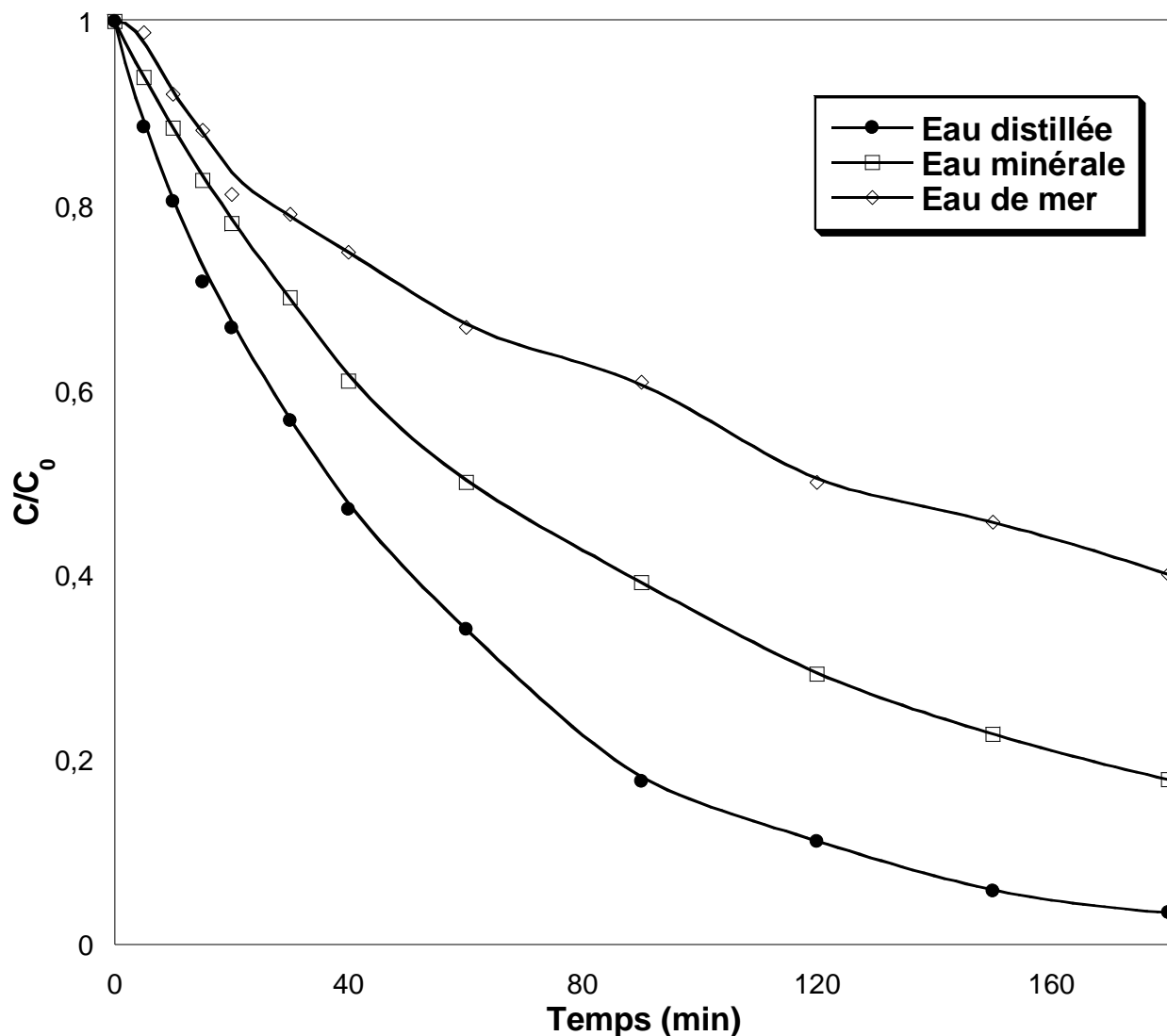


**Figure II-17:** Effet de Triton X-100 en différentes concentrations sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

#### II.3.4 Effet des matrices réelles

Des études ont montré que la présence d'anions dans les matrices d'eau peut influencer l'efficacité de la dégradation photocatalytique des composés organiques [68][69][70]. Le potentiel du traitement photocatalytique de safranine O ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) est examiné dans deux matrices naturelles : eau minérale et eau de mer à pH naturel. Les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux de l'eau désionisée sur la **figure II-18**. Les différentes caractéristiques des deux matrices utilisées sont données sur le **tableau II-3**. Le traitement s'avère moins efficace dans les matrices réelles où l'inhibition de dégradation est plus significative dans l'eau de mer. Le taux de

dégradation a été réduite par 32,67 % dans l'eau de mer et par 16 % dans l'eau minérale au bout d'une heure du traitement. Les mêmes expériences ont été refaites en ajustant le pH initial des solutions pour chaque matrice à 5 puis à 7 (résultats non documentés). Une tendance similaire a été enregistrée dans les deux cas (pH 5 et pH 7) d'où on peut déduire que l'effet du pH n'est pas le responsable de ces constatations. Ainsi, l'élimination photocatalytique du composé cible est altérée par la présence des anions inorganiques en forte concentrations dans l'eau de mer (**tableau II-3**), voire la matière organique naturelle (MON) avec des concentrations inconnues. Ces anions, comme déjà mentionné, entrent en compétition avec le colorant sur les sites d'adsorption sur le photocatalyseur d'un côté, et piègent les radicaux libres de l'autre côté ce qui diminue la cinétique de dégradation. Nos études précédentes ont prouvé l'incidence négative des chlorures (à  $> 0,1$  mM), des sulfates à partir de 0,1 mM et l'effet inhibiteur des bicarbonates à petites quantités. Le recul en efficacité de dégradation de SO a été probablement provoqué par la présence de  $\text{Cl}^-$  (2,03 mM) et  $\text{NO}_2^-$  (0,0004 mM) dans l'eau minérale, et par l'excès de chlorures (564,13 mM) dans l'eau de mer.



**Figure II-18:** Dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) dans l'eau distillée, l'eau minérale et l'eau de mer. (Conditions opératoires:  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$  et  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ).

**Tableau II-3:** Principales caractéristiques de l'eau minérale et de l'eau de mer utilisées dans cette étude.

Composition	Eau minérale	Eau de mer
<b>pH</b>	7,2	8
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	$99 \text{ mg L}^{-1}$	$0,4 \text{ g L}^{-1}$
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	$24 \text{ mg L}^{-1}$	$1,3 \text{ g L}^{-1}$
<b>K<sup>+</sup></b>	$2,1 \text{ mg L}^{-1}$	-
<b>Na<sup>+</sup></b>	$15,8 \text{ mg L}^{-1}$	$11,0 \text{ g L}^{-1}$
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	$265 \text{ mg L}^{-1}$	-

$\text{SO}_4^{2-}$	68 mg L <sup>-1</sup>	3,0 g L <sup>-1</sup>
$\text{Cl}^-$	72 mg L <sup>-1</sup>	20,0 g L <sup>-1</sup>
$\text{NO}_3^-$	15 mg L <sup>-1</sup>	-
$\text{NO}_2^-$	<0,02 mg L <sup>-1</sup>	-

### II.3.5 Etude des piègeurs

Afin de clarifier le rôle des différentes espèces oxydantes dans l'élimination de Safranine O lors de la dégradation photocatalytique, une étude des piègeurs a été menée aux conditions expérimentales optimales.

L'acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) est bien connu comme piègeur des radicaux libres en solution aqueuse [71] [48]. Ce composé a été employé en diverses concentrations pour voir son effet sur l'efficacité du traitement (**figure II-19**). Comme montrent les résultats sur la **figure II-19**, 1 mM d'acide ascorbique a été suffisante pour arrêter complètement l'élimination du colorant. Ces constatations confirment que SO a été dégradée par l'attaque des radicaux libres.

Lors de la photocatalyse, les paires  $e^-/h^+$  sont photo-générées sur la surface du semi-conducteur. Toutes les réactions *in situ* (i.e. production de radicaux libres, dégradation directe de composés organiques...) sont réalisées soit par  $e^-$ -réduction soit par oxydation au niveau des trous. Pour vérifier la contribution des électrons de la bande de conduction et des trous de la bande de valence dans la photo-destruction du SO, des expériences en mode batch ont été réalisées en présence de dichromate ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) et d'oxalate respectivement pour piéger  $e_{cb}^-$  et  $h_{vb}^+$ . Chen *et al* [72] ont rapporté que lors de la dégradation photocatalytique de l'Acid Orange 7, le dichromate (1 mM) dans une atmosphère à oxygène limité avait le même effet que l'oxygène, utilisé comme piègeur d'électrons. L'oxalate, en tant que donneur d'électrons, s'est avéré être l'inhibiteur de trous le plus approprié en raison de ses réactions lentes avec les radicaux  $\cdot\text{OH}$  ( $k = 7,7 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [62][73]. Selon (**figure II-20**) et (**figure II-21**), l'action inhibitrice de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  était plus drastique que celle de l'oxalate à la même concentration. La présence de dichromate a significativement diminuée le taux de dégradation de 70,37 %, qui indique que les électrons photo-générés jouent un rôle marquant dans l'élimination du polluant. En revanche, l'ajout de l'oxalate a légèrement altéré la dégradation par une réduction de 10 %. Ces résultats suggèrent que l'oxydation directe

du colorant par les  $h^+$  a contribué de manière non significative dans le traitement photocatalytique de SO.

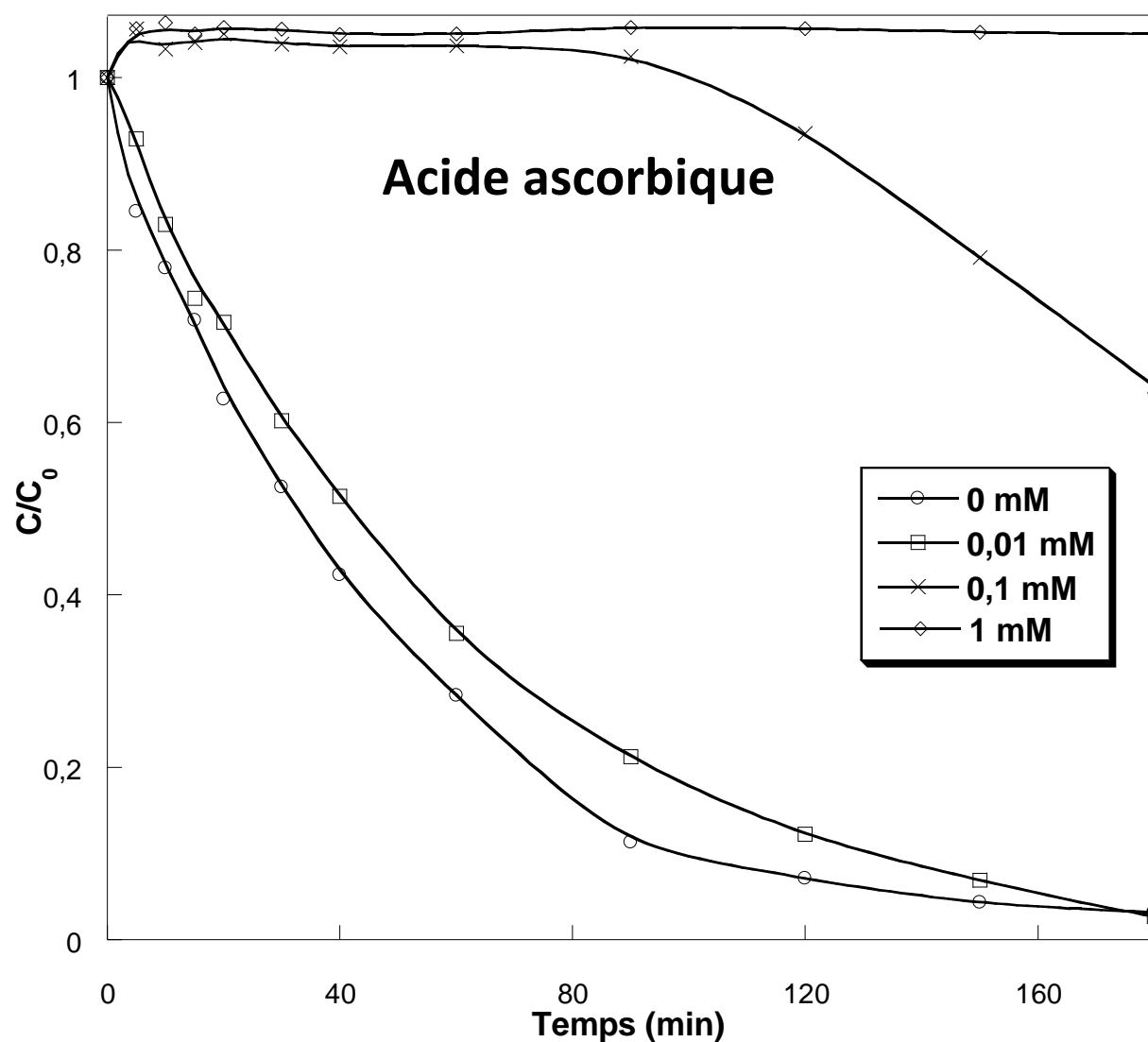
Le méthanol (Me-OH) est utilisé comme un piègeur efficace des radicaux  $\cdot\text{OH}$  [72]. En raison de sa faible affinité pour la surface de  $\text{TiO}_2$ , Me-OH entre principalement en compétition pour les radicaux  $\cdot\text{OH}$  avec une constante de vitesse de  $1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [72]. L'ajout de 0,01-10 mM d'alcool au mélange réactionnel (**figure II-22**) a révélé un effet négatif sur l'efficacité du procédé où les radicaux hydroxyles étaient responsables de 32 % de la décomposition du colorant à 10 mM en Méthanol.

L'oxygène peut intervenir dans la dégradation des composés organiques sous la forme de radicaux superoxydes ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), d'oxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ), d' $\text{O}(^3\text{P})$  et/ou d' $\text{O}_3$ . Plusieurs chercheurs ont considéré  $\text{O}_2^{\cdot-}$  comme principal précurseur de la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ROS). La benzoquinone (BQ) a déjà été utilisée pour piéger l' $\text{O}_2^{\cdot-}$  impliqué dans la dégradation photocatalytique de nombreux polluants en milieu aqueux [74][75]. BQ est très réactive vis-à-vis des radicaux superoxydes avec  $K_{\text{BQ}, \text{O}_2^{\cdot-}} = 0,9 - 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [73]. L'ajout de 1 mM de BQ a été suffisant pour discerner 80 % de la dégradation photocatalytique de SO. Ces résultats ont été illustrés sur la **figure II-23**. Il est clair que l'anion  $\text{O}_2^{\cdot-}$  a joué le rôle majeur dans la destruction de la molécule cible. Le rôle de l'oxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ) a également été vérifié en ajoutant 0,01 à 10 mM de sodium azide ( $\text{NaN}_3$ ) au mélange réactionnel (**figure II-24**). Comme le montre la **figure II-24**, 10 mM de  $\text{NaN}_3$  ont exclu 29,13% de l'efficacité du procédé. Il faut souligner que l'azoture de sodium est très réactif vis-à-vis des radicaux  $^1\text{O}_2$  et  $\cdot\text{OH}$  avec des constantes de vitesse de  $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivement [71][73][76]. Ainsi, une faible contribution de l'oxygène singulet dans l'attaque des radicaux a été estimée.

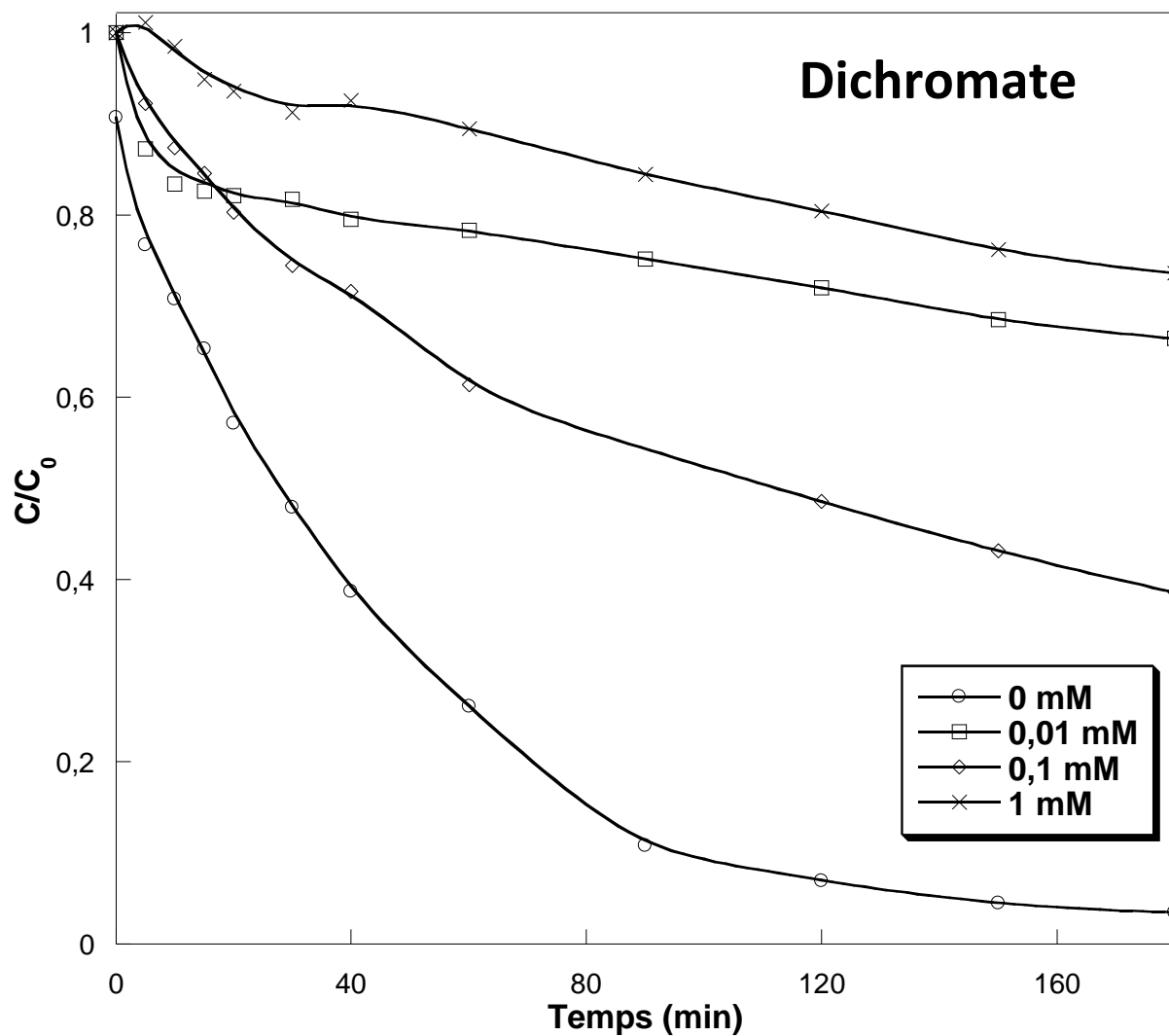
**Tableau II-4** : Contribution des différentes espèces réactives à la dégradation photocatalytique de SO.

Espèce oxydante	Piégeur	Constante de vitesse de réaction ( $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Concentration (mM)	Inhibition de dégradation %
tout	Acide ascorbique	-	1	100
$e^-_{\text{cb}}$	Dichromate	-	1	70,37

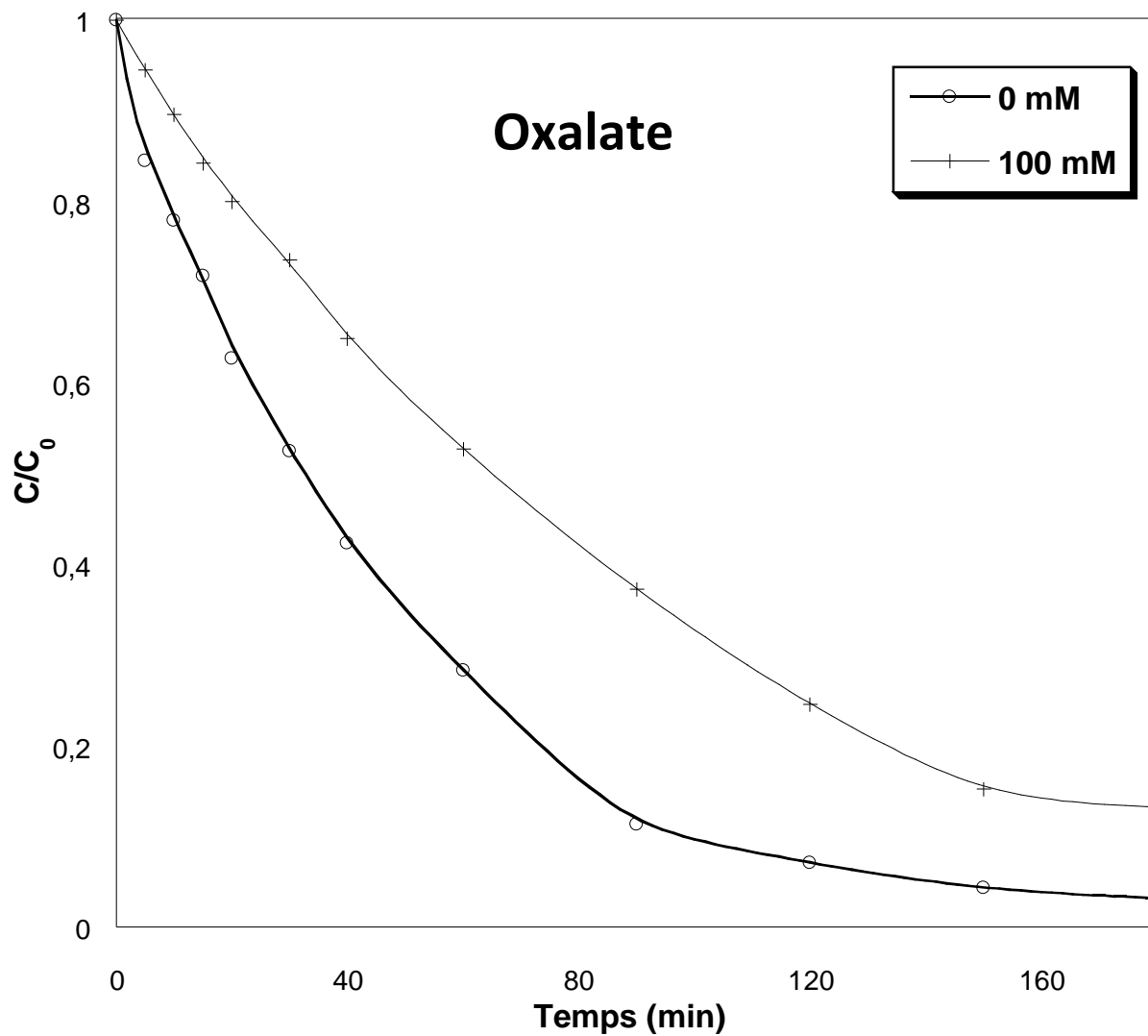
$h^+_{vb}$	Oxalate	-	100	10
$O_2^{\bullet -}$	Benzoquinone	$0,9 - 1 \times 10^9$ [73]	1	80
$^1O_2$	Sodium Azide	$2 \times 10^9$ [73]	10	29
$\bullet OH$	Méthanol	$1 \times 10^9$ [72]	10	32



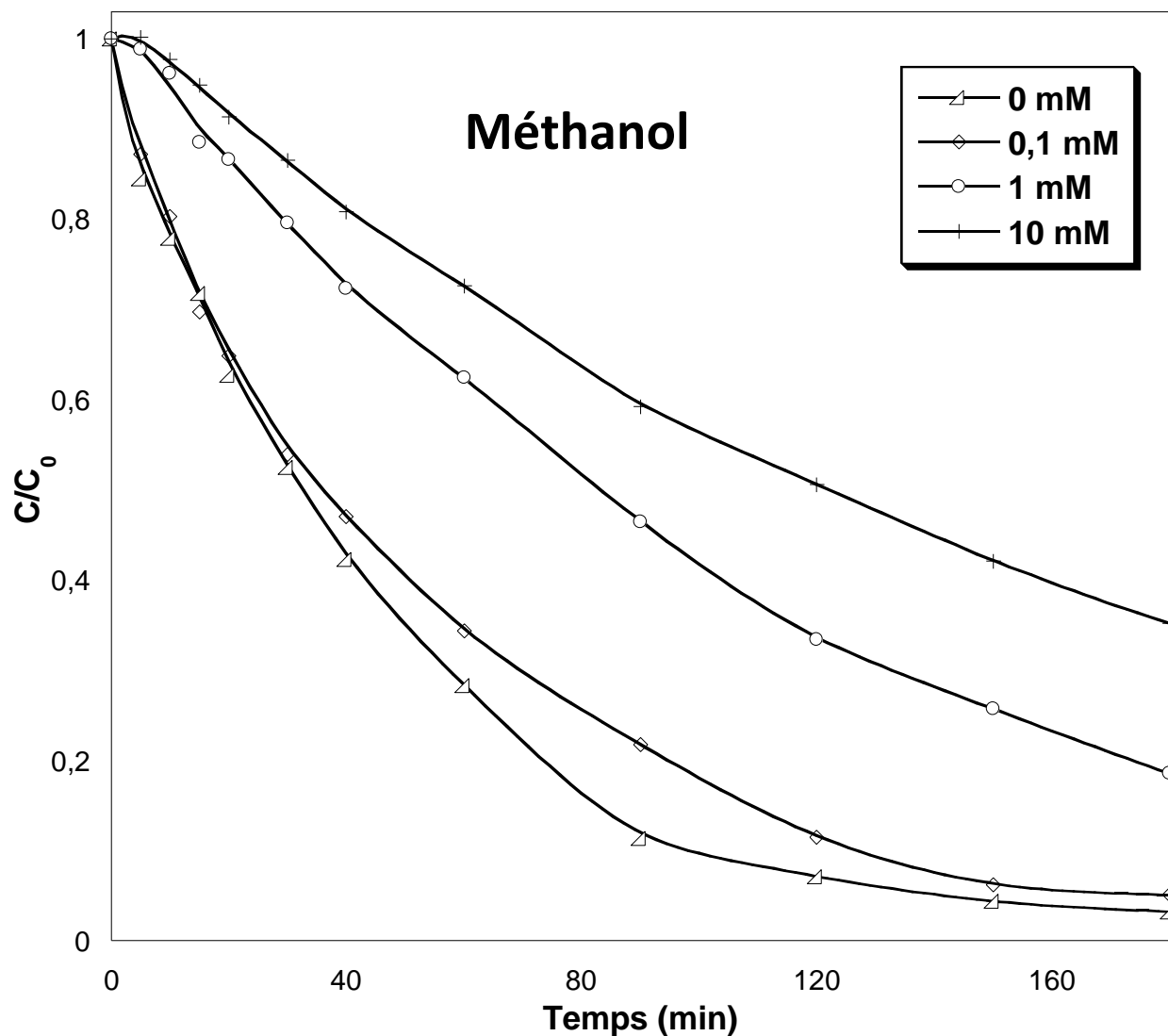
**Figure II-19:** L'effet piègeur d'acide ascorbique (0 – 1 mM) sur l'élimination de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par photocatalyse. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).



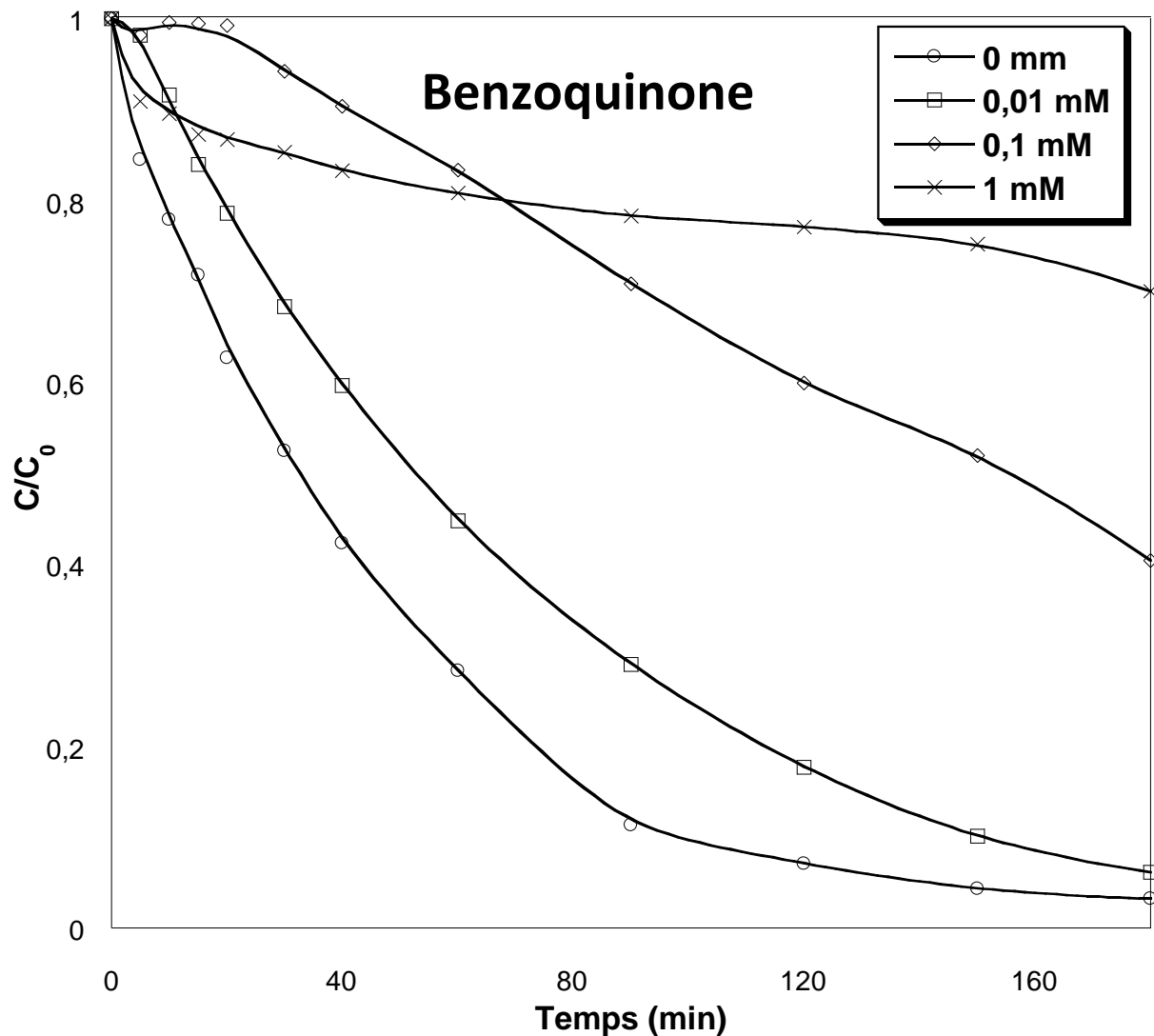
**Figure II-20:** Effet piègeur de dichromate (0 – 1 mM) sur l'élimination de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par photocatalyse. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).



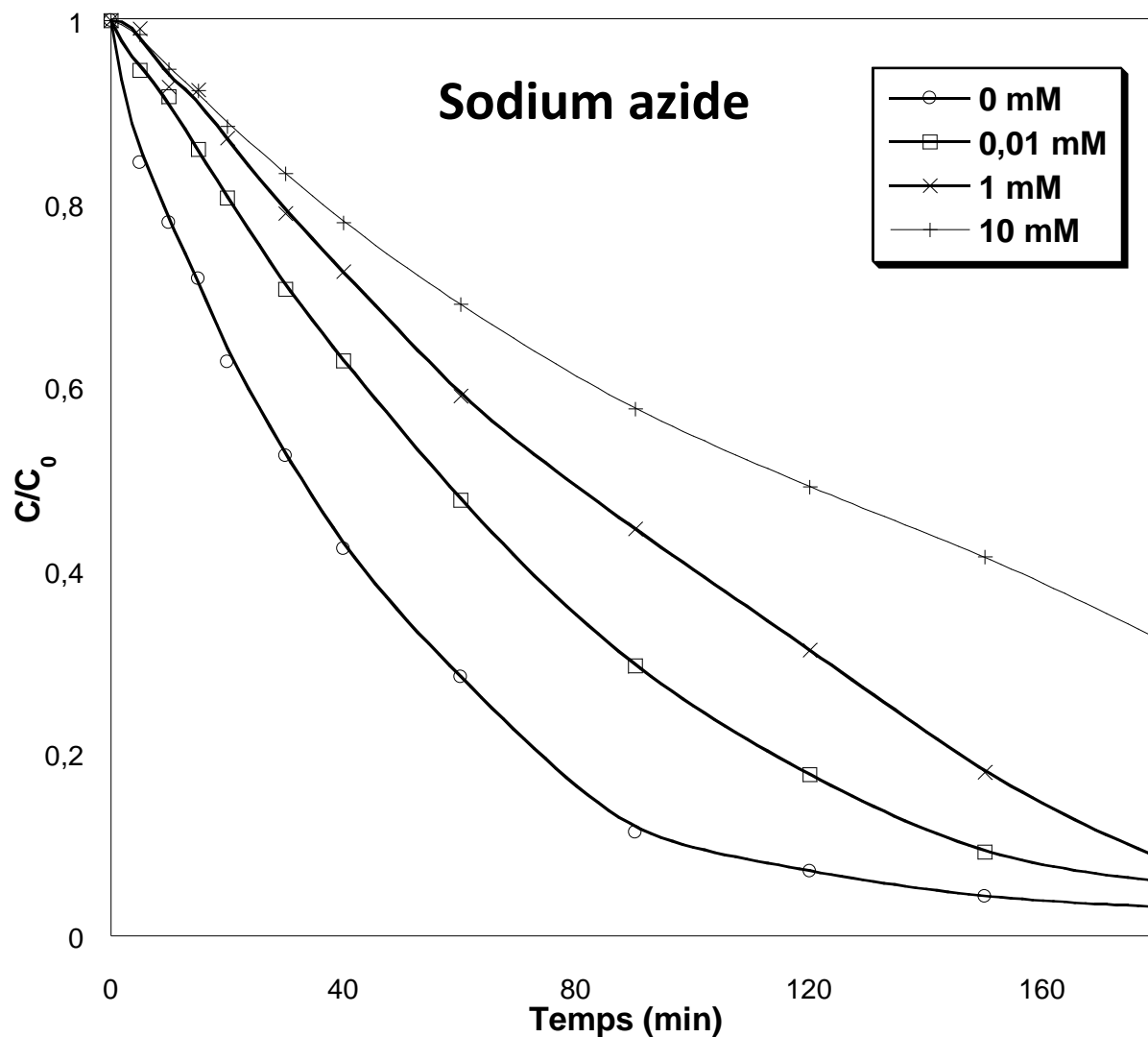
**Figure II-21:** L'effet piègeur d'oxalate (100 mM) sur l'élimination de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par photocatalyse.  
 (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).



**Figure II-22:** L'effet piègeur du méthanol (0-10 mM) sur l'élimination de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par photocatalyse. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).



**Figure II-23:** L'effet piègeur de benzoquinone (0 – 1 mM) sur l'élimination de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par photocatalyse. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).



**Figure II-24:** L'effet piégeur de sodium azide (0 – 10 mM) sur l'élimination de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par photocatalyse. (Conditions opératoires: [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C ±2 et pH~6).

## II.4 Conclusion

Le système UV/TiO<sub>2</sub> a révélé une haute efficacité vis-à-vis l'enlèvement de Safranine O (SO) de l'eau. La performance du procédé photocatalytique a été évaluée et optimisée par la variation des divers paramètres expérimentaux. D'après les résultats obtenus, la dégradation photocatalytique du colorant a donné du meilleur rendement à des faibles concentrations en SO et à 0,4 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>. L'augmentation de la température de la solution s'est avérée moins influençant sur le taux de destruction de molécule cible, tandis que, le milieu alcalin a été le plus favorable. Sous aération, une légère amélioration a été enregistrée dû à l'augmentation du niveau d'oxygène dissous dans la solution. Alors que, dans des milieux saturés en azote et argon, la

dégradation a été négativement altérée. La composition de la solution à traiter affecte également la cinétique d'élimination de SO. Concernant les anions inorganiques, les  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_2^-$  ont été trouvés comme des potentiels inhibiteurs de la dégradation, contrairement au bicarbonate qui a accéléré la cinétique de destruction à 1 mM et 10 mM, et son effet négatif n'est apparu qu'à 100 mM. À base de ces constatations, l'effet des matrices naturelles a été justifié tel que le traitement a été trouvé moins efficace dans l'eau de mer que dans l'eau minérale. Le rôle des différentes espèces oxydantes a été testé par la méthode de sondes chimiques dans laquelle des piègeurs appropriés ont été impliqués. Les résultats ont montré une contribution majoritaire des  $\text{O}_2^{\bullet-}$  à la dégradation du colorant suivi par les  $\bullet\text{OH}$  puis  $^1\text{O}_2$ .

# CHAPITRE III

### III. Dégradation de SO par photocatalyse hétérogène en présence de periodate

#### III.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, le procédé photocatalytique a prouvé un grand potentiel à éliminer le colorant Safranine O de l'eau dans une durée relativement longue. Par conséquent, l'accélération du processus a été l'objectif de plusieurs études. Pour cela, une part importante des recherches en photocatalyse vise actuellement l'amélioration des performances du procédé soit par la modification de la structure du semiconducteur, le développement de nouveaux matériaux ou encore par l'implication des oxydants au système. Grâce à sa simplicité à se mettre en œuvre et bien entendu son efficacité, divers oxydants ont été utilisés pour but d'accélérer la cinétique des réactions grâce à l'implication davantage d'espèces radicalaires de manière quantitative et qualitative. L'introduction des anions oxyhalogènes à savoir  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$  ... a montré une haute performance vis-à-vis la décomposition de composés organiques récalcitrants, avec un effet plus important dans le cas des anions iodés [77][78][79].

Ce chapitre porte ainsi sur l'étude du procédé photocatalytique assisté par le periodate et sa performance envers l'enlèvement de SO. Cette étude comprend l'impact d'un ensemble de facteurs expérimentaux comme la quantité du colorant, du catalyseur et de l'oxoanion, et aussi, la température, l'acidité et l'alcalinité du milieu voire la saturation par les gaz dissous. Comme en premier chapitre, la dégradation photocatalytique a été examinée en présence de quelques minéraux et de substances organiques représentées dans l'acide Humique (AH) et les tensioactifs. L'influence de la matrice d'eau a été également évaluée en utilisant chacune de l'eau minérale et l'eau de mer comme solvant. La dernière partie concerne l'étude des piègeurs afin de **cerner** les radicaux les plus efficaces à la décomposition de SO. Tous les résultats sont récapitulés dans la conclusion à la fin du chapitre.

#### III.2 Matériels et protocole expérimental

Les mêmes protocoles, produits et matériels expérimentaux (**tableau II-1**) déjà utilisés dans les chapitres précédents, ont été adoptés dans cette étude. Une quantité optimisée de  $\text{NaIO}_4$  est ajoutée au mélange de Safranine O et  $\text{TiO}_2$  simultanément en allumant la lampe UV. Des

expériences préliminaires ont d'abord été effectuées en présence du periodate seul, sous UV/ $\text{IO}_4^-$  et UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$ .

**Tableau III-1:** Nouveaux produits utilisés dans cette étude et leurs fournisseurs.

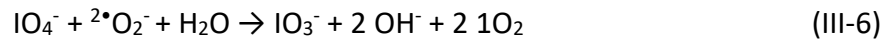
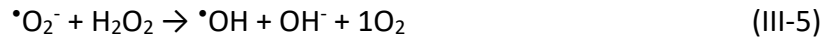
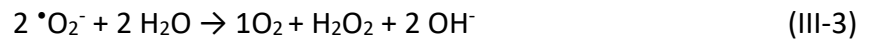
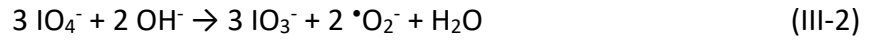
Produit	Fournisseur	N° CAS
Periodate de sodium( $\text{NaIO}_4$ )	Sigma-aldrich (99,8 %)	7790-28-5
Phénol	Cheminova (Espagne, 99%)	108-95-2

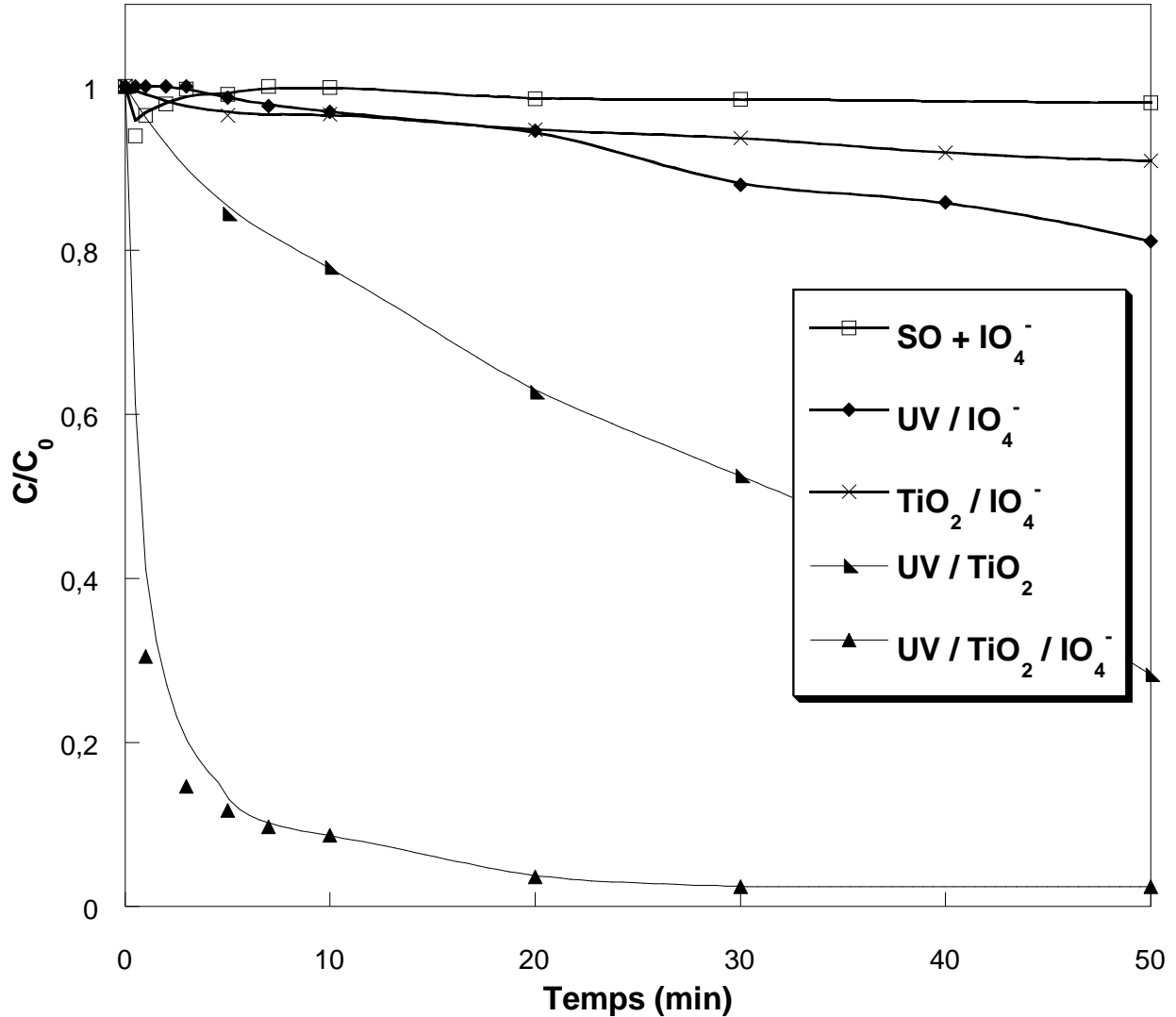
### III.3 Résultats et discussion

#### III.3.1 Dégradation de SO en présence du periodate sous différents systèmes

Une solution aqueuse de Safranine O a été décolorée en présence de la lumière UV (365 nm), le  $\text{TiO}_2$  et une quantité du periodate ( $\text{IO}_4^-$ ), pour voir l'effet de ce dernier sur l'efficacité du traitement. Des essais préliminaires ont d'abord été opérés à différentes conditions entre autre : en présence de 0,15 mM du periodate en obscurité et sous la lumière UV, et sous les systèmes  $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$  et UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$  dans lesquels 0,4 g  $\text{L}^{-1}$  du photocatalyseur est employé. Les résultats expérimentaux sont donnés sur la **figure III-1**. L'effet oxydant du periodate seul ou avec le  $\text{TiO}_2$  s'est avéré inefficace vis-à-vis l'enlèvement du colorant, cependant, une légère oxydation est observée en présence du periodate illuminé estimée par 19 % après 50 min de réaction. Le faible effet de la photolyse directe du periodate était attendu ; le periodate peut produire les  $\cdot\text{OH}$  et d'autres oxydants lorsqu'il absorbe la lumière UV à moins de 300 nm [80]. Les espèces oxydantes générées *in situ* ne sont pas venues de la photo-activation de cet anion. L'addition de l'oxoanion au procédé photocatalytique classique a augmenté le rendement du traitement du colorant de 35 % par le système UV/ $\text{TiO}_2$ , à 97 % après seulement 20 min. Ces constatations peuvent être expliquées par la génération de nouvelles espèces oxydantes en nombre et potentiel plus élevés par rapport au procédé conventionnel, parmi lesquelles ceux étant radicalaires ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{IO}_3\cdot$  et  $\text{IO}_4\cdot$ ) et d'autres non-radicalaires ( $\text{O}_3$ ,  $\text{IO}_3^-$  et  $\text{IO}_4^-$ ) (**équations de III-1 à III-7**). Cependant, le radical  $\text{IO}_4\cdot$  est trouvé non réactif dans la dégradation des polluants organiques [81]. L'incidence du periodate sur l'efficacité de l'oxydation photocatalytique peut être aussi indirecte ; le periodate étant un accepteur efficace des électrons empêche la recombinaison indésirable des paires  $e^-/h^+$  et élargit ainsi la durée de vie des trous pour plus de réactions qui s'effectuent à leur niveau. Cinétiquement, la vitesse initiale de dégradation de SO est trouvée de 12,07  $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$  c'est-à-

dire; 40 fois plus rapide en présence du periodate comparativement au procédé classique. Ces résultats confirment ce qui est déjà rapporté à propos de l'effet des oxyhalogènes sur la performance de la photocatalyse vis-à-vis l'élimination des polluants organiques [82][83][81].





**Figure III-1:** L'effet de l'ajout de periodate en différents systèmes sur la variation de la concentration de SO au cours de temps. (Conditions opératoires :  $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

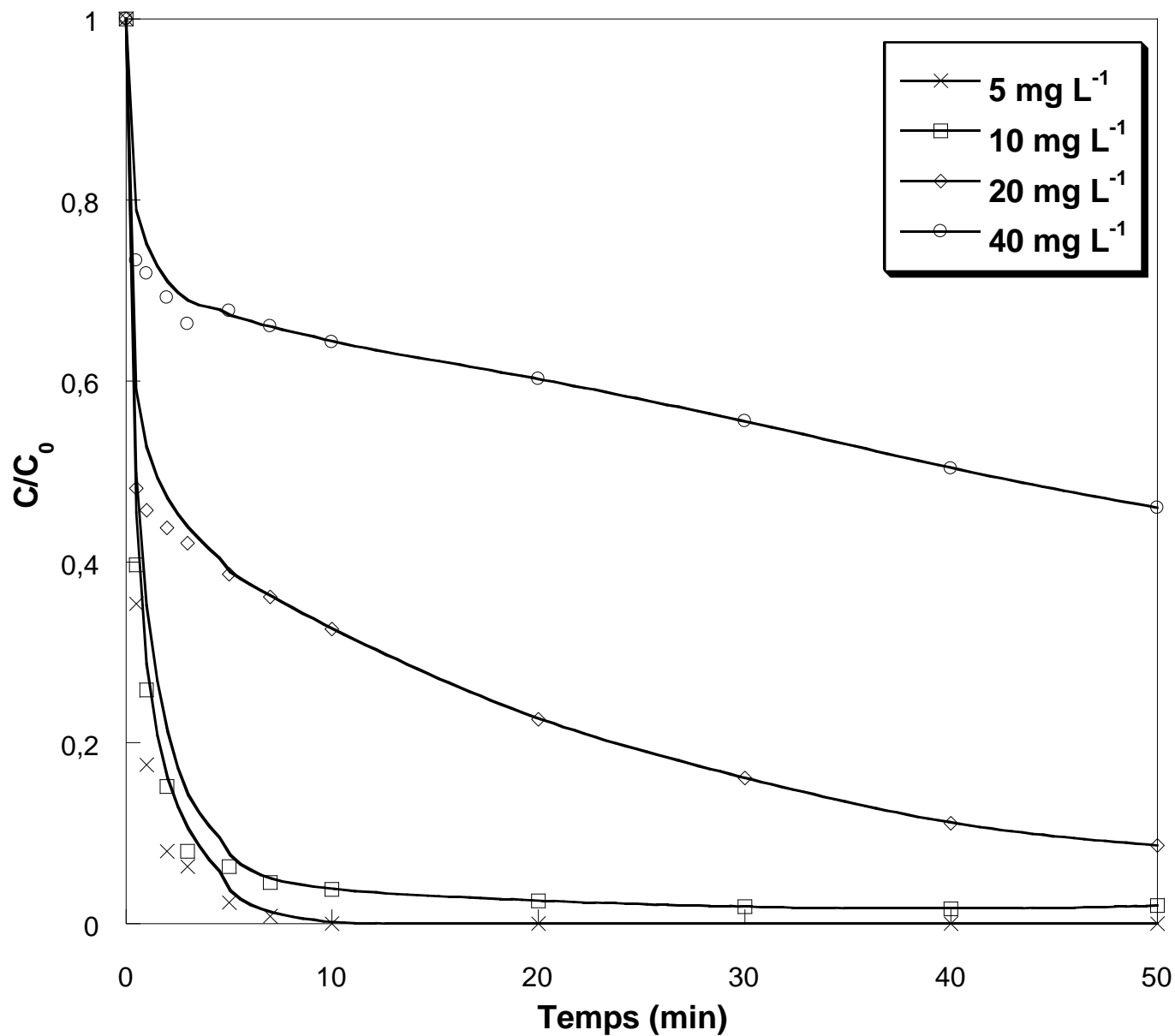
### III.3.2 Effet des paramètres opératoires

#### III.3.2.1 Effet de concentration initiale du colorant

La masse du polluant est un facteur limitant pour la majorité des procédés de traitement des eaux contaminées. Pour voir l'effet de ce paramètre sur la performance du procédé photocatalytique à enlever la Safranine O de l'eau, quatre solutions aqueuses du colorant de 5, 10, 20 et 40  $\text{mg L}^{-1}$  se sont soumises au système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> en employant 0,4  $\text{g L}^{-1}$  de TiO<sub>2</sub> et 0,15 mM de periodate à 25 °C et à pH naturel. Les tracés de  $C_{t,SO}/C_{0,SO}$  en fonction de temps d'illumination voire les

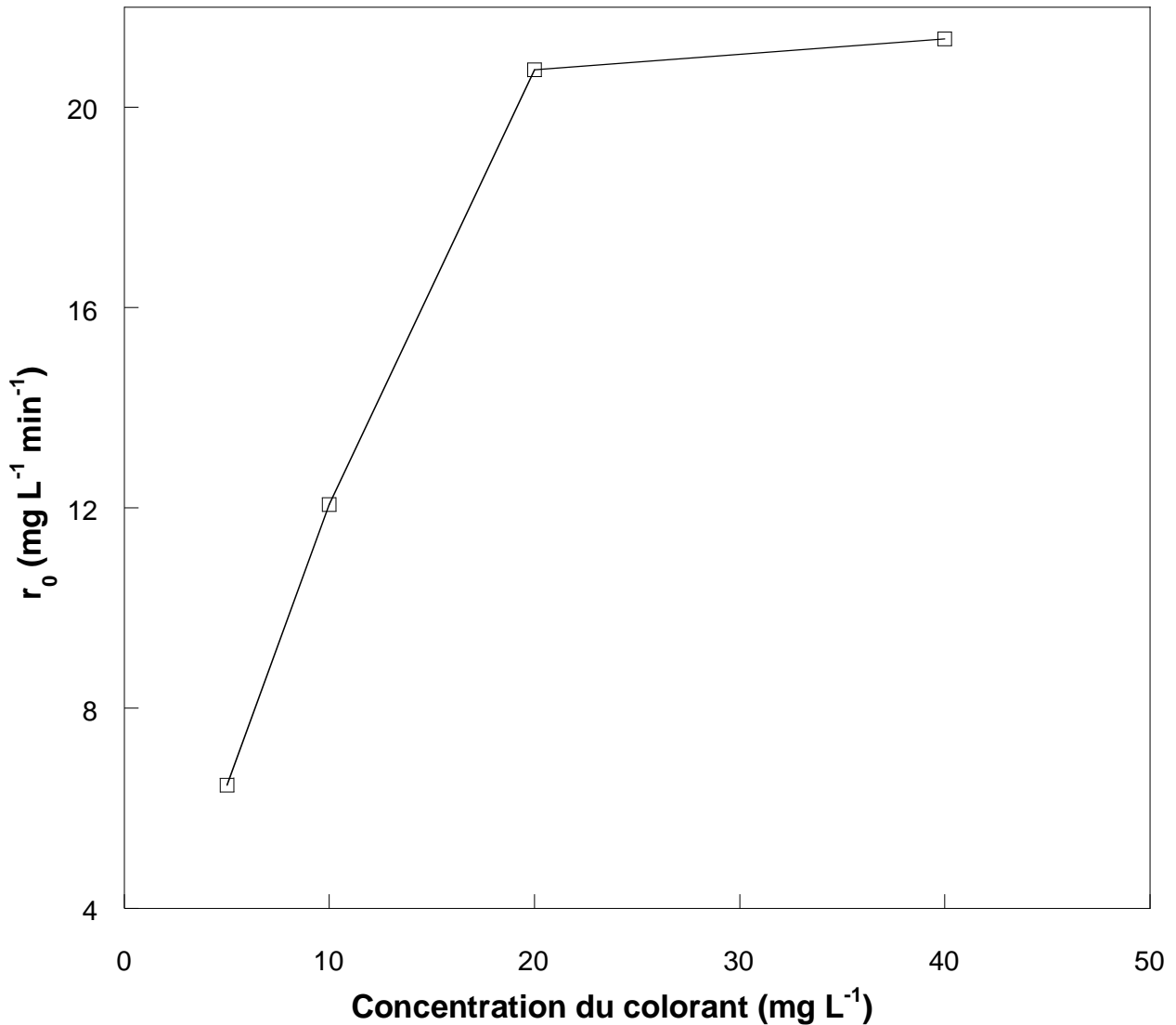
vitesses initiales de dégradation du colorant dans les quatre cas, sont représentés sur la **figure III-2** et la **figure III-3** respectivement. Comme le montre la **figure III-2**, l'efficacité de dégradation de SO dépend fortement de sa concentration initiale. Lorsque la quantité initiale de SO augmente de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  à  $40 \text{ mg L}^{-1}$ , le pourcentage d'enlèvement diminue de 99,85 % à 44,42 % au bout de 30 min de réaction. A une concentration de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , la dégradation complète du colorant a été achevée dans 10 min, durant lesquels seulement 36 % de la concentration initiale a été éliminé pour la solution de  $40 \text{ mg L}^{-1}$ . Un résultat logique au vue que le nombre des radicaux engendrés reste constant et qui devient insuffisant pour oxyder plus de molécules de SO. Des observations similaires ont été publiées par B. Gözmen *et al* [83].

Comme en procédé classique, les vitesses initiales de dégradation extraites graphiquement, augmentent significativement avec la concentration du colorant d'après la **figure III-3**. Les  $r_0$  estimées sont : 6,46; 12,07; 20,75 et 21,37  $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , respectivement lorsque  $C_0 = 5, 10, 20$  et  $40 \text{ mg L}^{-1}$ . A des concentrations élevées en colorant, la probabilité d'attaque des radicaux sur ce composé organique augmente, par conséquent, la vitesse initiale de dégradation s'améliore. Pratiquement, le même comportement a été remarqué pour l'élimination de SO par le procédé photocatalytique assisté par le persulfate au lieu de periodate [41].



**Figure III-2:** Effet de la concentration initiale de SO sur sa dégradation sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

(Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6.

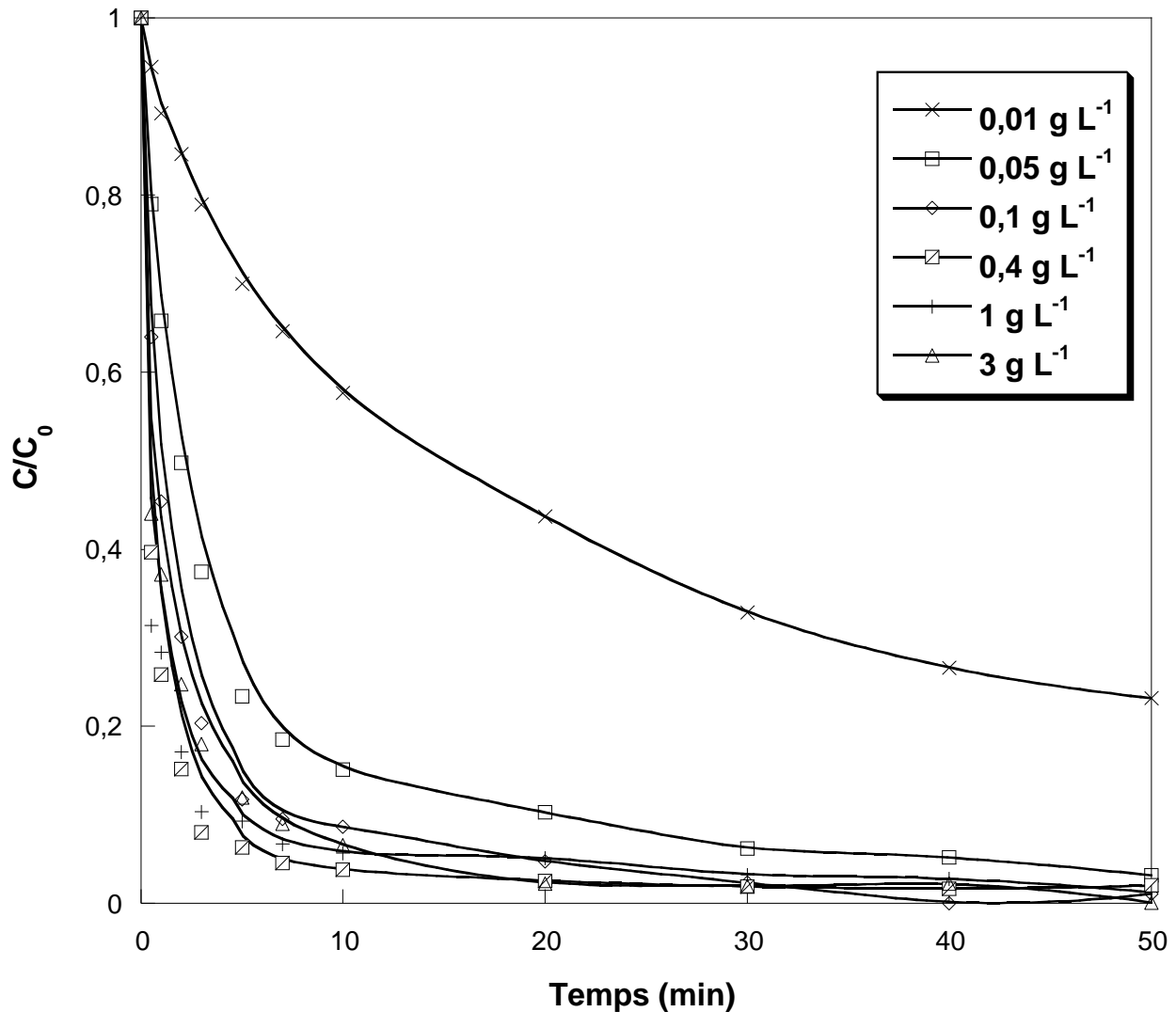


**Figure III-3:** Dépendance de la vitesse initiale de dégradation de SO sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> à sa concentration initiale. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T = 25°C et pH ~ 6.

### III.3.2.2 Effet de concentration initiale du photocatalyseur

Dans le but d'étudier l'effet de la quantité du photocatalyseur sur la dégradation de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, des essais avec 0,15 mM de NaIO<sub>4</sub> ont été menés à des suspensions aqueuses de TiO<sub>2</sub> de différentes concentrations (0,01 – 3 g L<sup>-1</sup>). Les résultats correspondants sont donnés sur la **figure III-4**. Suivant la **figure III-4**, le taux d'enlèvement du polluant augmente graduellement en élevant la masse de TiO<sub>2</sub> dans l'intervalle (0,01 – 0,4 g L<sup>-1</sup>). Après 30 min d'illumination, il reste 36 %; 6,21 %; 2,32 % et 1,9 % de C<sub>so,0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup> pour les solutions contenant 0,01 ; 0,05 ; 0,1 et 0,4 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>. Au-delà de 0,4 g L<sup>-1</sup>, la moindre élévation en dose

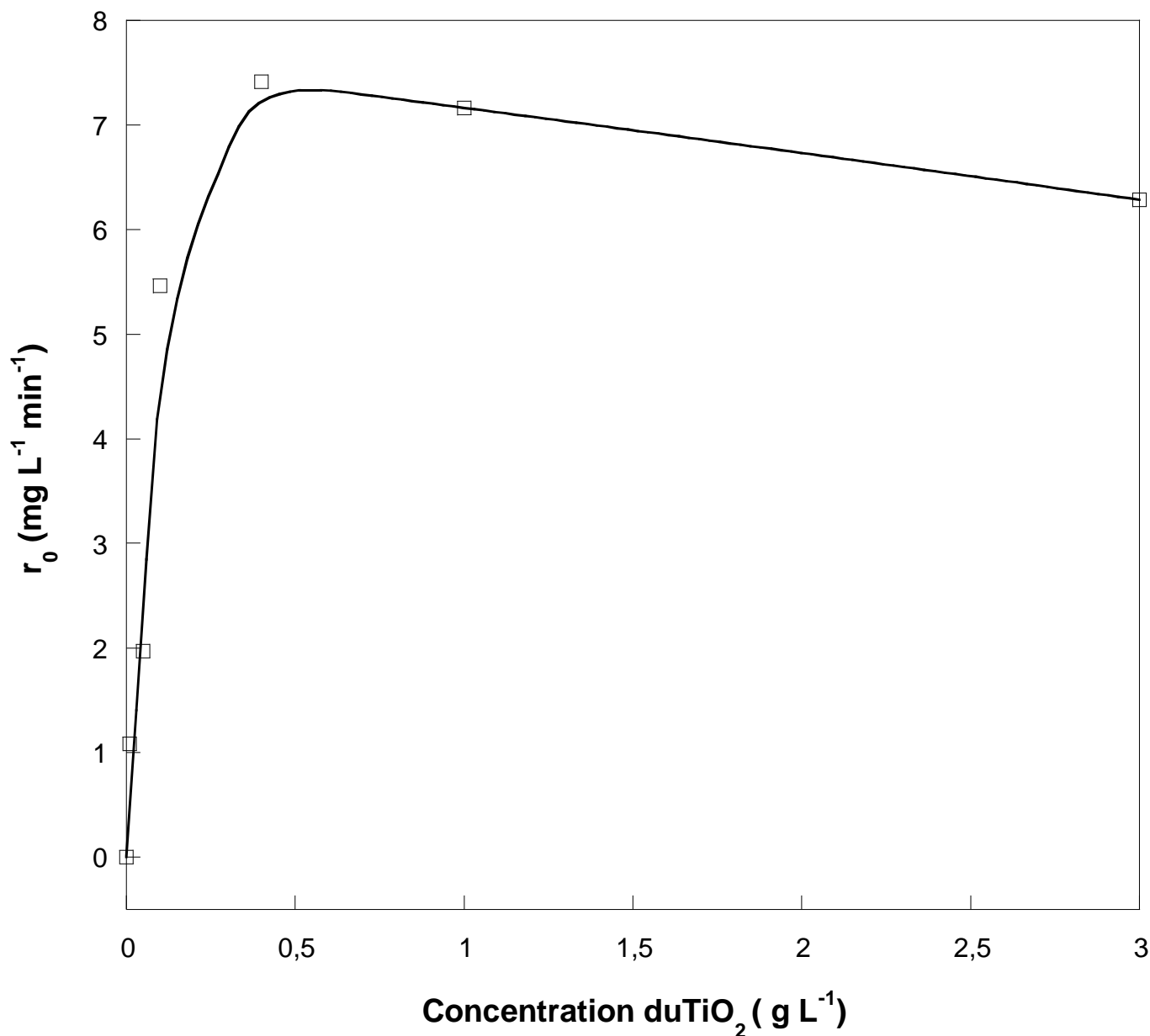
du catalyseur affecte négativement l'efficacité du traitement, e. i, le pourcentage de dégradation réduit de 93,6 % à 88 % durant 5 min lorsque la concentration de  $\text{TiO}_2$  croît de  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  à  $3 \text{ g L}^{-1}$ .



**Figure III-4:** Effet de la concentration initiale de  $\text{TiO}_2$  sur la dégradation de SO sous le système UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$ . (Conditions opératoires :  $[\text{SO}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ .)

**Figure III-5** illustre la variation des vitesses initiales de dégradation du colorant en fonction de la concentration en  $\text{TiO}_2$ . On peut clairement remarquer que la vitesse de dégradation dépend largement de la masse du photocatalyseur utilisée. Les  $r_0$  se développent suivant un optimum qui correspond à  $0,4 \text{ g L}^{-1}$ . A moins de cet optimum, les  $r_0$  ont doublé cinq fois en variant la concentration du catalyseur de  $0,01 \text{ g L}^{-1}$  à  $0,4 \text{ g L}^{-1}$ . Cependant, une baisse en vitesse initiale est observée en présence de plus de  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  du catalyseur, dont les  $r_0 = 7,416$  ;  $7,164$  et  $6,285 \text{ mg L}^{-1}$ .

$^1 \text{ min}^{-1}$  pour des doses de 0,4 ; 1 et 3 g L<sup>-1</sup> respectivement. Ces constatations peuvent être attribuées à la réduction du nombre de radicaux générés suite à l'effet d'écrantage provoqué par l'excès en particules de TiO<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel. Comme déjà mentionné, la concentration optimale du photocatalyseur n'a rien à voir avec la présence de periodate, mais plutôt de la géométrie du photoréacteur d'un côté et des conditions expérimentales de l'autre côté.

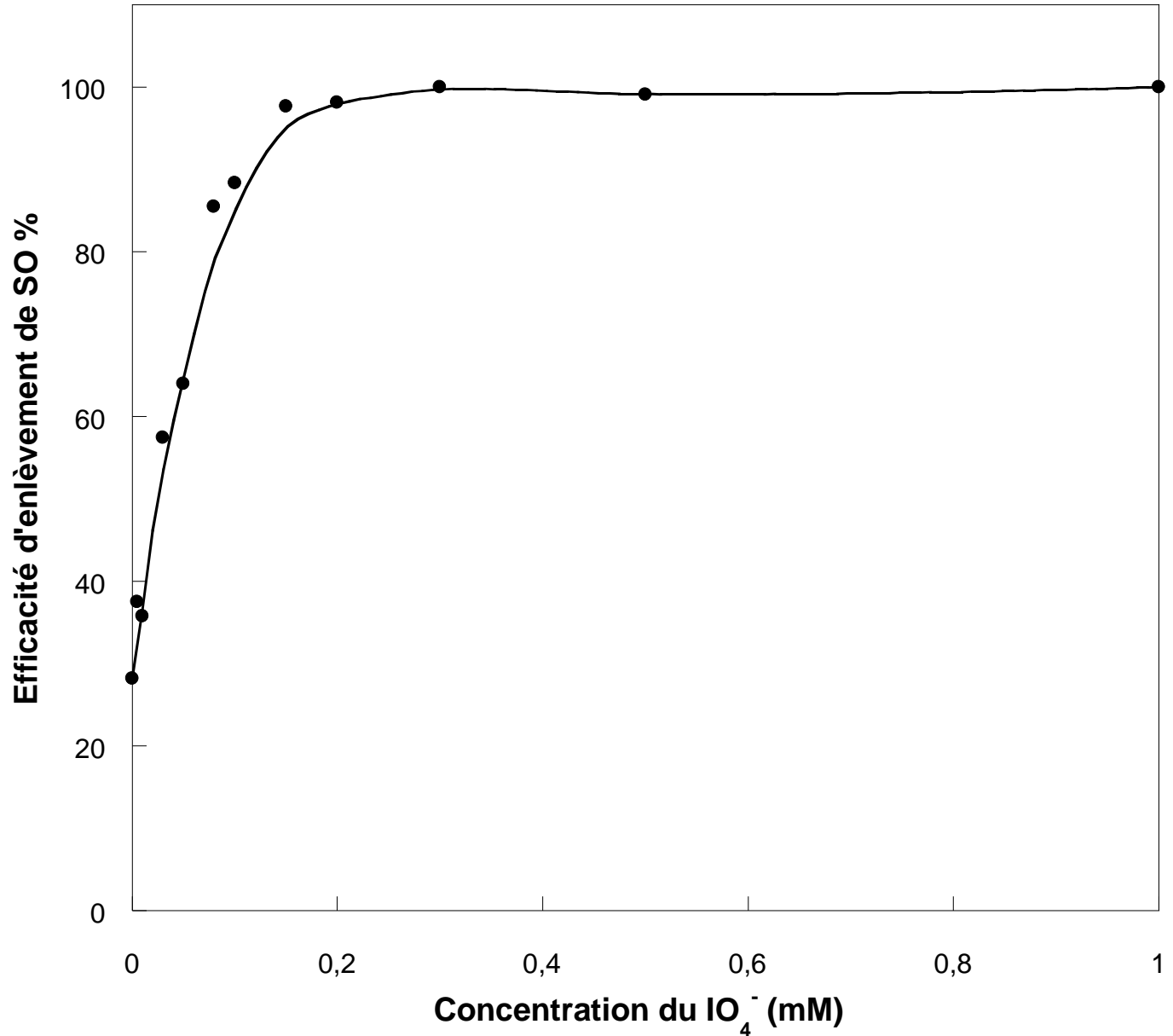


**Figure III-5:** Dépendance de la vitesse initiale de dégradation de SO sous le système UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{IO}_4^-$  à la concentration du photocatalyseur (0 ; 0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,4 ; 1 et 3  $\text{g L}^{-1}$ ). (Conditions opératoires :  $[\text{SO}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

### III.3.2.3 Effet de concentration du periodate

La décoloration de Safranine O aqueuse ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) par  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  irradié avec  $\text{UV}_{365 \text{ nm}}$  et en présence de  $\text{NaIO}_4$  à différentes concentrations (0,01 – 1 mM), a été opérée à  $25^\circ\text{C}$  et au pH naturel de la solution. La **figure III-6** donne l'influence de la quantité initiale de periodate sur l'efficacité du procédé photocatalytique. Les résultats obtenus montrent que l'implication de

l'anion  $\text{IO}_4^-$  à des concentrations comprises entre 0,01 mM et 0,2 mM, améliore de manière marquée l'efficacité du traitement. Une augmentation de 58,43 % a été observée lorsque la concentration de periodate passe de 0,01 mM à 0,08 mM, 14,07 % de 0,08 mM à 0,15 mM et une amélioration de 2,19 % en élevant  $[\text{IO}_4^-]_0$  de 0,15 mM à 0,2 mM. A plus de 0,2 mM, la destruction totale du colorant est achevée dans moins de 15 min, ainsi le taux de dégradation reste stable (100 %) quel que soit la quantité du periodate ajoutée, comme le montre la **figure III-6**. La présence de plus d'anions periodate (i) a progressivement augmenté la quantité d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) qui contribuent efficacement à la destruction de SO en particulier  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2\cdot^-$  et  $\text{IO}_3\cdot$ , (ii) a piégé plus d'électrons éjectés du dioxyde de titane illuminé ce qui retarde la recombinaison rapide des  $e^-/h^+$  et (iii) libère des trous pour davantage de réactions d'oxydation.



**Figure III-6:** Effet de la concentration de periodate sur l'efficacité d'enlèvement de  $\text{SO}$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) après

15 min sous le système  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$ . (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

D'autre côté, l'étude cinétique a révélé que l'augmentation de  $[\text{IO}_4^-]_0$ , a promu notablement la vitesse initiale de dégradation du colorant selon le **tableau III-2** qui résume les vitesses initiales de dégradation de  $\text{SO}$  correspondantes à chaque dose de  $\text{IO}_4^-$ .  $r_0$  a été augmentée de  $1,68 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  à  $11,324 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  en variant la dose de  $\text{NaIO}_4^-$  de  $0,01 \text{ mM}$  à  $1 \text{ mM}$  et aucun effet de surdosage n'a été observé dans l'intervalle étudié. Ces constatations sont en excellent accord avec des études antérieures comme : E. T. Yun *et al* [84] qui ont examiné l'effet de l'anion

periodate dans l'intervalle (0 – 1 mM) pour éliminer la Rhodamine B par le système lumière-visible/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, W.A. Sadik *et al* [82] ont employé le système UV<sub>254</sub> /TiO<sub>2</sub>/ IO<sub>4</sub><sup>-</sup> avec [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = [0,0476 – 1 mM] pour traiter une solution aqueuse d'Acide orange 7, et encore B. Gözmen *et al* [83] qui ont adopté le système UV<sub>365</sub> /TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> afin d'enlever un mélange binaire de Rouge Basique 46 et Jaune Basique 28 de l'eau en variant la dose initiale de IO<sub>4</sub><sup>-</sup> de 1 mM à 10 mM. Cependant, un effet négatif a été observé en présence de periodate photoactivé à 254 nm au-delà de 3 mM pour la destruction de C.I. Rouge Réactive 198 d'après l'étude de M. C. Wu *et al* [79]. Tandis que C. Lee *et al* [80] et N. Chadi *et al* [48] ont noté une diminution sensible de la vitesse de dégradation au-dessus de 5 mM en IO<sub>4</sub><sup>-</sup> pour la dégradation de noir réactive 5 par le système UV<sub>254</sub> / IO<sub>4</sub><sup>-</sup> et Bleu de Toluidine par UV<sub>254</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respectivement. Ces résultats ont été justifiés par le fait que le periodate à une concentration plus élevée agissait comme un piègeur de radicaux libres, entraînant une réactivité limitée. Il est clair que la présence de TiO<sub>2</sub> a exclu l'effet piègeur de l'excès de periodate, améliorant ainsi l'efficacité du procédé.

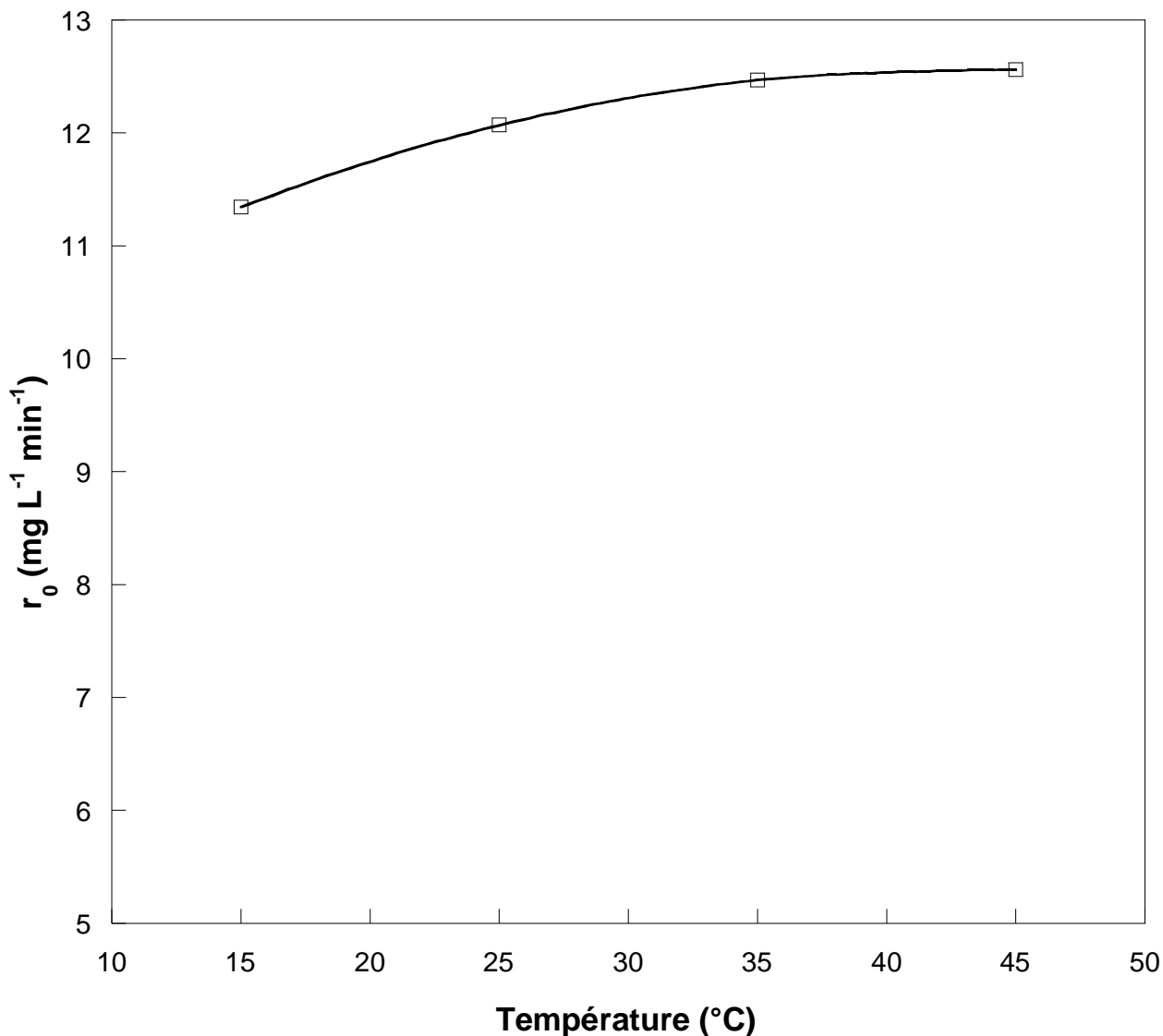
**Tableau III-2:** L'évolution de la vitesse initiale de dégradation de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) à différentes concentrations de periodate.

[IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> (mM)	r <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
0,01	1,69
0,03	3,013
0,05	3,535
0,08	5,757
0,1	6,435
0,15	7,416
0,2	7,562
<b>1</b>	<b>11,324</b>

#### III.3.2.4 Effet de température

La température du liquide réactionnel joue un rôle important dans les réactions chimiques. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, l'adsorption/désorption des réactifs sur le catalyseur ainsi que la dissolution de l'oxygène dépendent fortement de la température de la solution [42][43]. L'effet de la température sur la performance du système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> à enlever SO (10 mg L<sup>-1</sup>) de l'eau, a été élucidé à quatre températures différentes (15, 25, 35 et 45 °C) en présence de 0,15 de IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 0,4 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> et au pH naturel. La dépendance de la vitesse initiale de dégradation à la

température de solution est illustrée dans la **figure III-7**. La variation descendante de la température a légèrement amélioré la cinétique de dégradation du colorant. Les valeurs de  $r_0$  estimées à 15, 25, 35 et 45 °C sont respectivement 11,342 ; 12,07 ; 12,47 et 12,56 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.



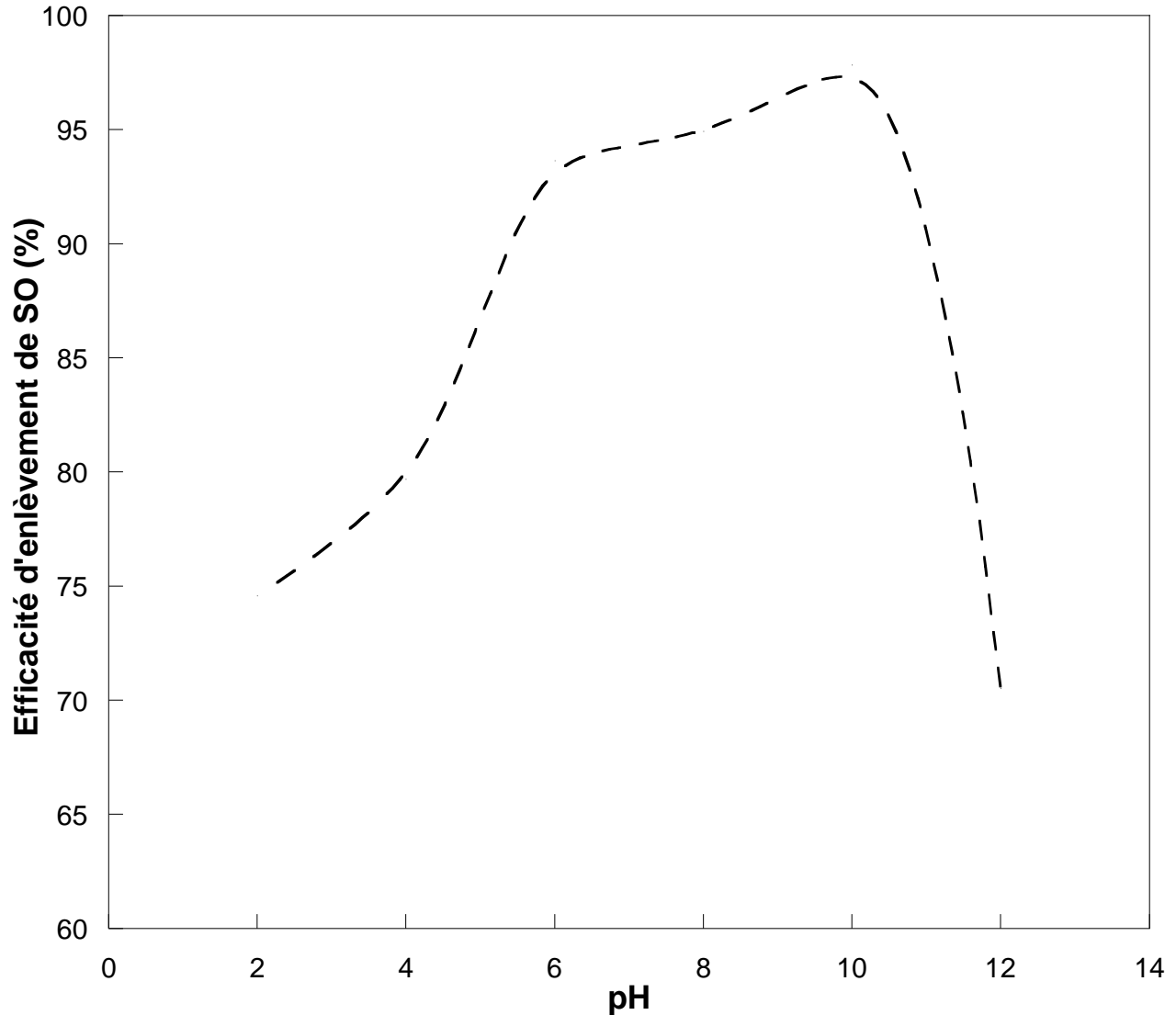
**Figure III-7:** Effet de la température sur la dégradation de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

(Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6.

#### III.3.2.5 Effet de pH de solution

L'efficacité du traitement d'une solution aqueuse de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> a été également examiné dans une gamme de pH varie de 2 à 12. Tous les essais sont effectués à 0,15 mM de NaIO<sub>4</sub>, 0,4 g L<sup>-1</sup> du photocatalyseur et à 25 °C. **Figure III-8** représente les résultats

obtenus après 5 min de réaction. Le milieu alcalin semble le plus favorable pour que le procédé soit plus performant. L'efficacité d'enlèvement du polluant continue à s'augmenter en élevant le pH de la solution de 2 à 10. Dans ce dernier intervalle, les taux de dégradation sont 74,57 % ; 79,66 % ; 93,65 % ; 94,93 % et 97,83 % respectivement pour pH=2, 4, 6, 8 et 10. A dessus de pH 10, le système devient moins efficace tel que 70,51 % de  $C_{S0,0}$  a été détruit à pH 12. Entre pH 1 et 8, l'espèce prédominante de periodate est  $IO_4^-$ , et à pH 10 sa forme dimérisée ( $H_2I_2O_{10}^{4-}$ ) avec des concentrations constantes chacune dans sa gamme de pH [80]. Ces espèces sont réactives dans la photo-décomposition des polluants organiques [80]. Sur la base de ces données, l'amélioration de l'efficacité de dégradation à pH alcalin peut être attribuée à des facteurs autres que l'ajout de periodate : (i) l'adsorption du colorant sur la surface du photocatalyseur ( $pH_{PZC} = 6,2$ ) due à l'attraction électrostatique qui devient plus forte à des valeurs élevées de pH ( $pH > pH_{PZC}$ ) ainsi plus de molécules organiques sera dégradé soit directement sur les trous ou par l'attaque directe des radicaux et (ii) au milieu alcalin, les  $OH^-$  sont une source importante des radicaux  $\cdot OH$  qui contribuent vivement à la décomposition du colorant. Cependant, à des pH plus élevés les particules de  $TiO_2$  tendent à s'accumuler ce qui réduit l'aire de surface active sur le catalyseur, d'un côté, et l'effet piègeur des anions  $CO_3^{2-}$  produits à partir de  $CO_2$  (produit de dégradation) à  $pH > 10,33$  [48], d'autre côté, entraînant ainsi une diminution en efficacité du traitement.

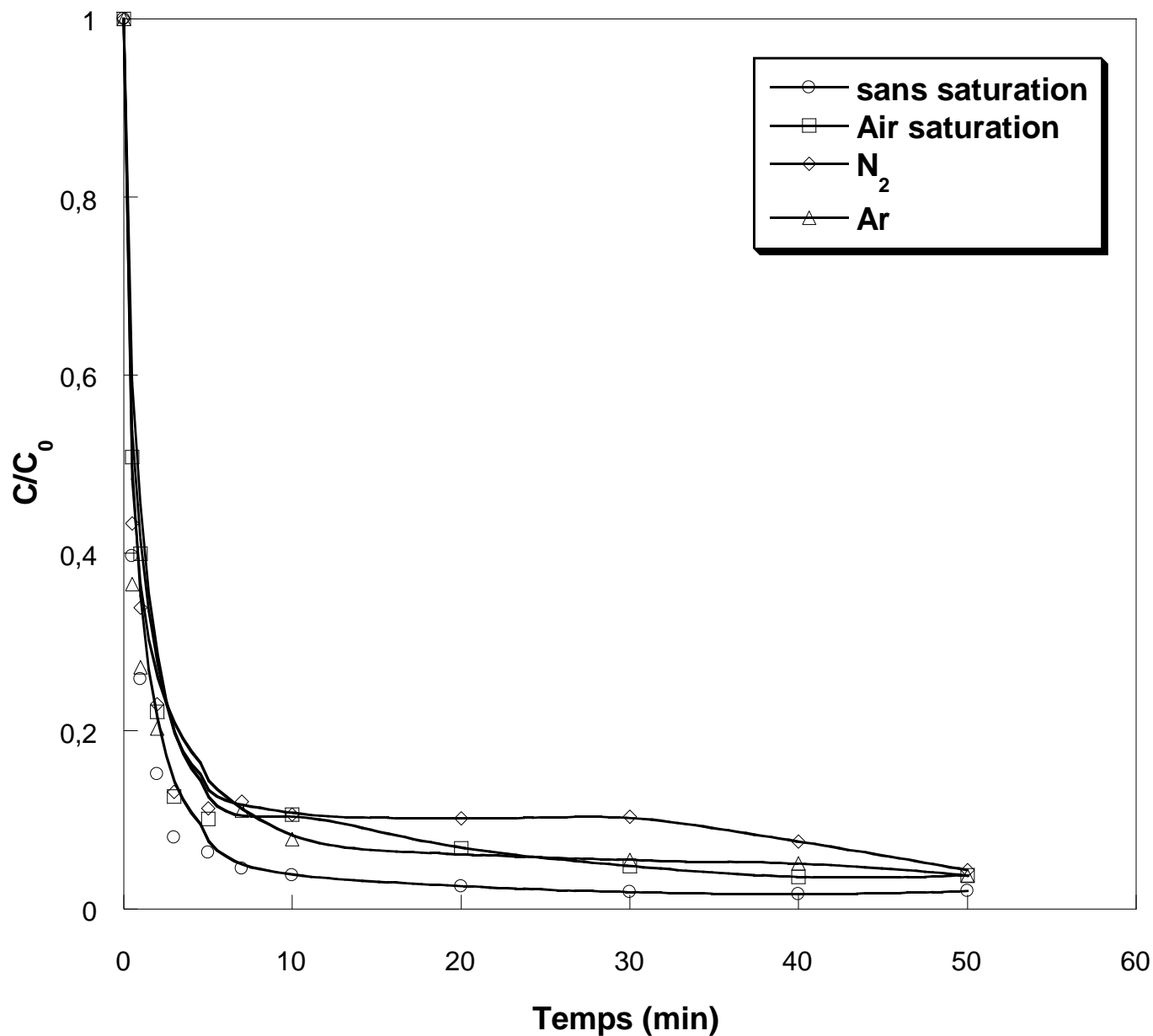


**Figure III-8:** Effet de pH initial de solution sur l'efficacité de dégradation de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) 5 min sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] =  $0,4 \text{ g L}^{-1}$ , [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] =  $0,15 \text{ mM}$ , T =  $25^\circ\text{C}$  et pH~6.

### III.3.2.6 Effet des gaz dissous

En présence de  $0,15 \text{ mM}$  de periodate, la performance du procédé photocatalytique a été testée à des différents niveaux d'oxygène dissout (OD) pour but de traiter une solution de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de SO. Les expériences ont d'abord été réalisées sous aération ( $21 \text{ \% O}_2$ ), puis dans une atmosphère pauvre en oxygène obtenue par saturation en Azote (N<sub>2</sub>) et en Argon (Ar). Les divers résultats ainsi que les paramètres expérimentaux relatifs, sont représentés sur la **figure III-9**. La dégradation de SO a été légèrement ralentie dans les trois cas par rapport à celle procédée sans saturation des gaz. Une réduction de  $4 \text{ \%}$  en efficacité du procédé a été enregistrée sous

saturation d'après la **figure III-9**. Les réactions compétitives entre  $\text{IO}_4^-$  et l'oxygène adsorbé pour capter les électrons de la bande de conduction peuvent être responsables du ralentissement de la dégradation lors de l'aération. De plus, l'efficacité de ce procédé semblait être moins sensible au milieu zéro oxygène. Ce comportement peut être justifié par le fait que le periodate en tant qu'accepteur d'électrons jouait pratiquement le même rôle que l'oxygène. L. Chia *et al* [81] ont rapporté que la concentration d'OD augmente significativement sous le système UV/ $\text{IO}_4^-$  dans des conditions limitées en  $\text{O}_2$ , et diminue sous aération.



**Figure III-9:** Effet des gaz dissous sur la dégradation de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

(Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] =  $0,4 \text{ g L}^{-1}$ , [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] =  $0,15 \text{ mM}$ , T =  $25^\circ\text{C}$  et pH~6.

### III.3.3 Effet des additifs

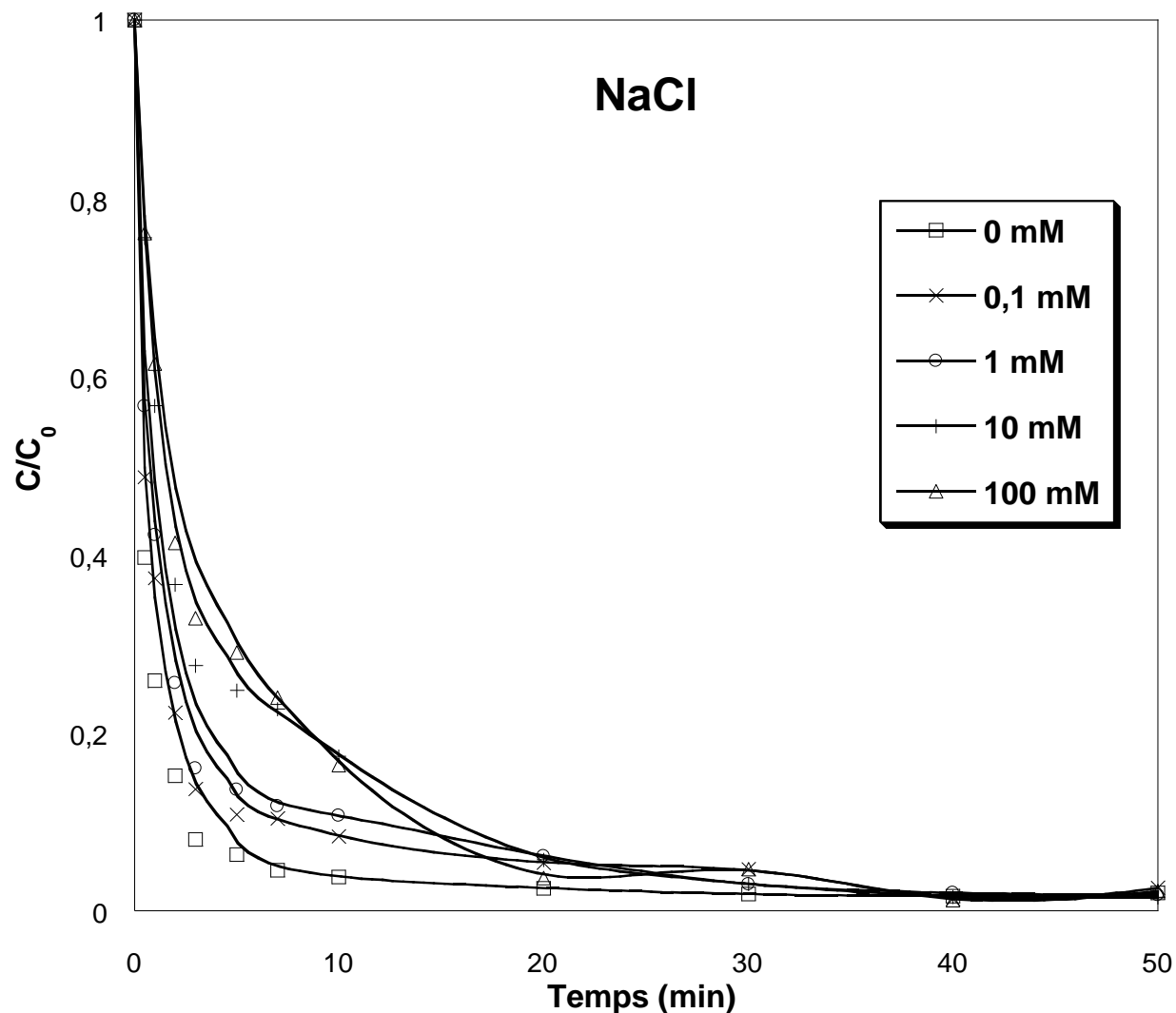
Cette partie discute l'impact de la présence des sels inorganiques comme NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub> et NaHCO<sub>3</sub>, ainsi que l'effet de la matière organique (acide humique) et les tensioactifs sur la dégradation photocatalytique de safranine O en présence de periodate à  $0,15 \text{ mM}$ .

### III.3.3.1 Effet des sels

#### III.3.3.1.1 Effet de chlorures

Les chlorures sont ajoutés en différentes concentrations (0,1 – 100 mM) à une solution aqueuse de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) contenant 0,4 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> et 0,15 mM de NaIO<sub>4</sub> à 25 °C. La variation du rapport C/C<sub>0</sub> en fonction de temps pour chaque dose du Cl<sup>-</sup> est représentée sur la **figure III-10**.

Les résultats montrent que l'ajout du Cl<sup>-</sup> à faible concentration (1 mM ≥) avait un peu d'influence sur la dégradation du colorant, e. i, l'efficacité de dégradation a réduit par 4,53 % et 7 % lorsque [NaCl] = 0,1 mM et 1 mM respectivement au bout de 10 min. A plus de 1 mM, l'effet inhibiteur du Cl<sup>-</sup> est devenu plus significatif avec un recul en pourcentage de destruction de SO estimé par 13 % après 10 min d'illumination. Beaucoup de chercheurs ont attribués cette inhibition à la recombinaison des chlorures avec les <sup>•</sup>OH et les trous selon les **équations (II-6 – II-8)**, et avec les radicaux d'iode [85] résultant des espèces moins réactives et plus sélectives ce qui réduit la performance du procédé. H. Bendjama *et al* ont relaté que les chlorures à ~ 500 mM (concentration de chlorures dans l'eau de mer), n'avaient aucun effet sur la dégradation photolytique de noir de chlorazol en présence de periodate [86]. Alors, La légère réduction en efficacité du système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> dans notre cas, est principalement la conséquence du piégeage des trous par les Cl<sup>-</sup>.



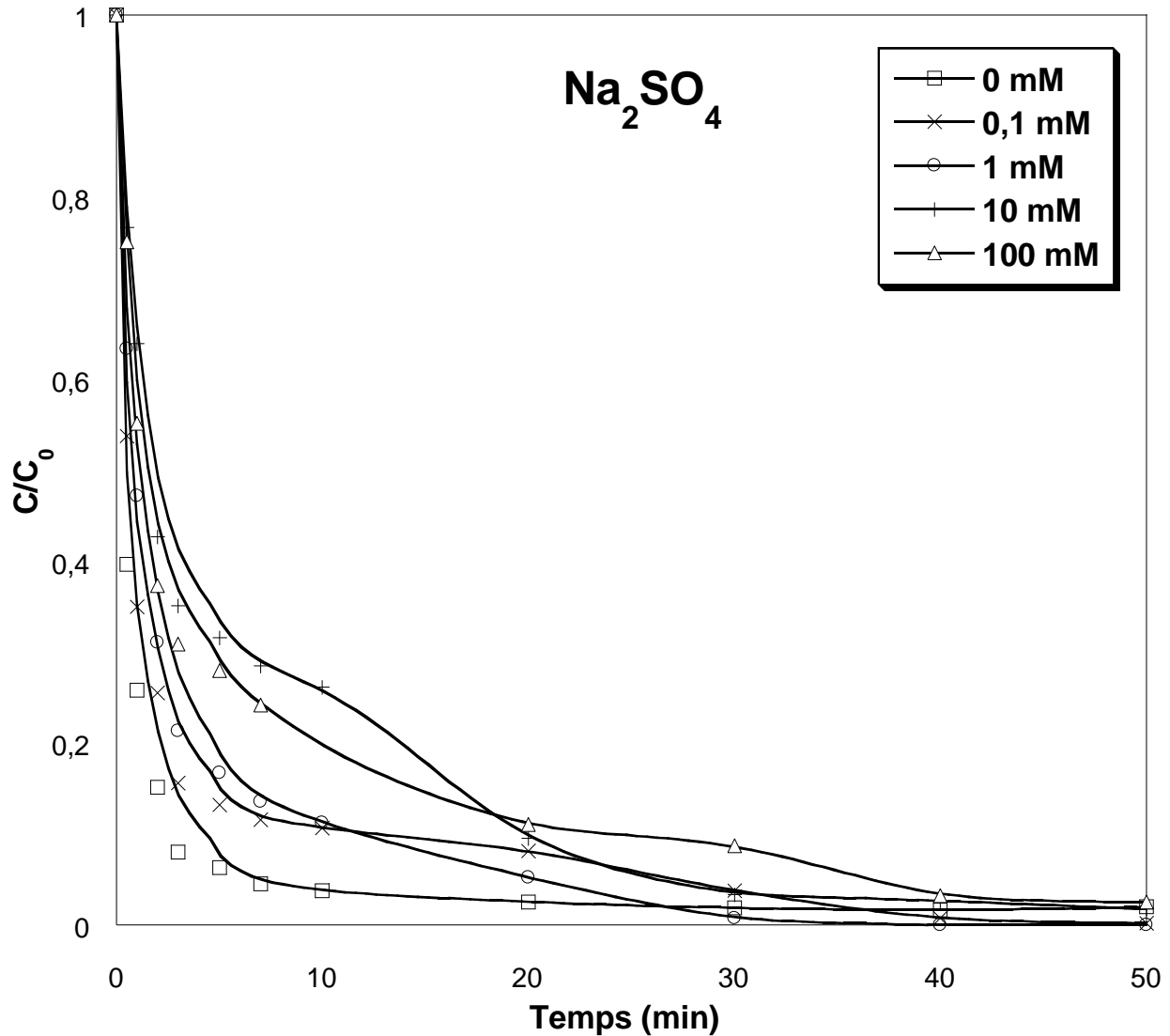
**Figure III-10:** Effet de NaCl en diverses concentrations (0 - 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6.

### III.3.3.1.2 Effet de sulfate

L'influence des sulfates sur la dégradation photocatalytique assistée par l'anion periodate, de SO (10 mg L<sup>-1</sup>), est également étudiée en faisant varier la concentration du sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,1 mM à 100 mM. Les différents résultats expérimentaux ainsi que les conditions opératoires sont donnés sur la **figure III-11**. L'addition de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a entraîné une inhibition modérée de la réaction. Après 10 min sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, le colorant a perdu 89,31 %, 88,73 %, 73,86 % et 75,1 % de sa concentration initiale à des teneurs en sulfate de 0,1 ; 1 ; 10 et 100 mM respectivement contre 96,21 % en absence du sel. Des radicaux sulfate peuvent se former en réagissant avec les •OH

selon l'équation III-8 [57]. Bien que, les radicaux sulfate sont des agents oxydants assez performants, mais le traitement a été négativement affecté. La faible adsorption des sulfates sur la surface du catalyseur en raison de la présence de  $\text{Ti-OH}_2^+$  à un nombre limité ( $\text{pH} < 6,2$ ), a légèrement ralenti la dégradation comme la génération des  $\cdot\text{OH}$  se fait à partir des molécules d'eau adsorbées.



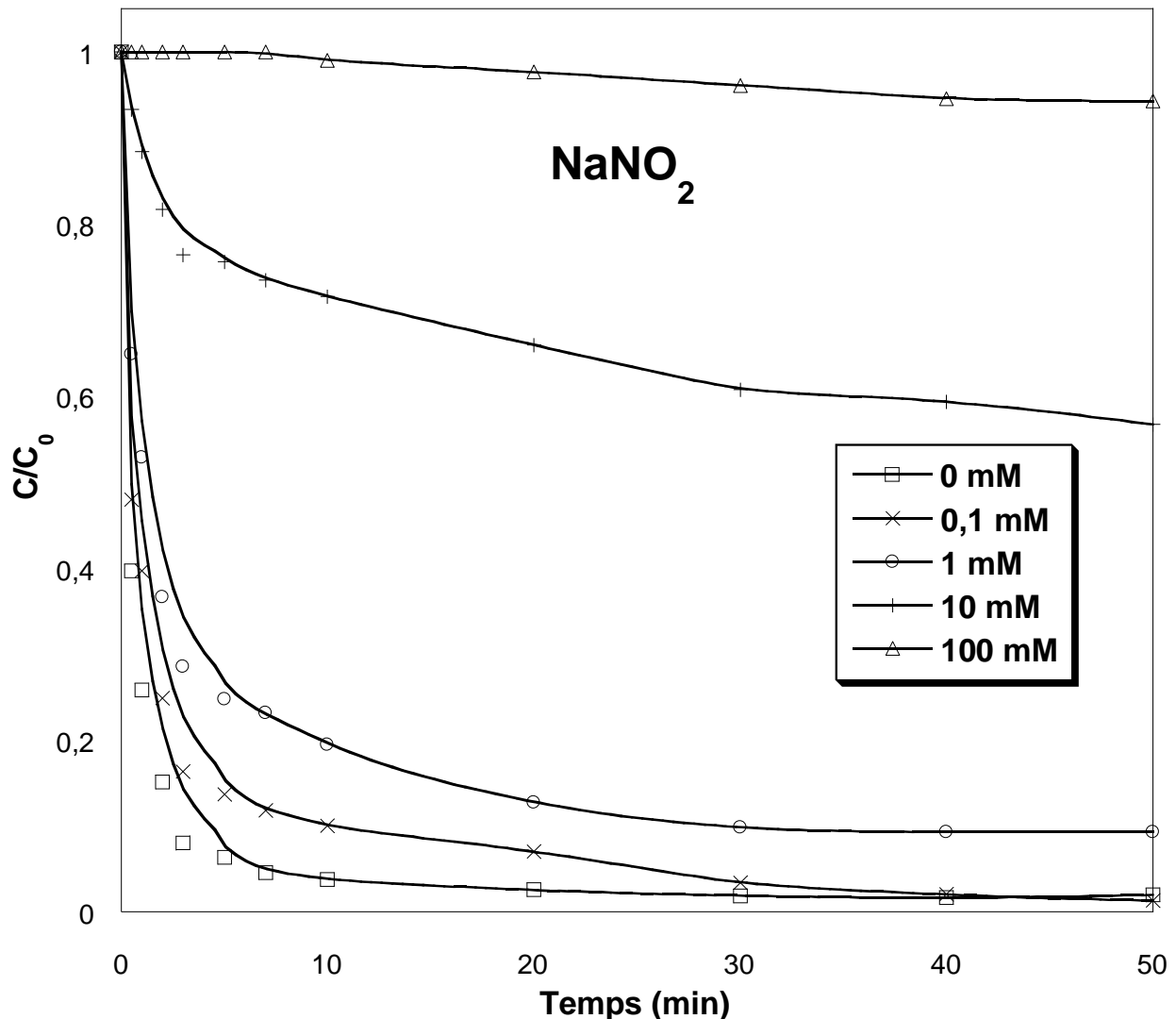


**Figure III-11:** Effet de sulfate en diverses concentrations (0 - 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de periodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \approx 6$ .)

#### III.3.3.1.3 Effet des nitrites

L'effet de la présence des ions nitrite à diverses concentrations (0,1 – 100 mM) sur la capacité du système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> à enlever  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de SO de l'eau, a été évalué. Pour cette raison, une série des expériences ont été réalisées avec 0,15 mM de periodate et  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  du catalyseur à  $25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \approx 6$ . Les résultats correspondants sont affichés sur la **figure III-12**. La **figure III-12** montre que les NO<sub>2</sub><sup>-</sup> avaient un impact négatif sur la dégradation du colorant et qui s'est aggravé en augmentant leur concentration. Au cours de 10 min, l'efficacité de dégradation a été réduite de

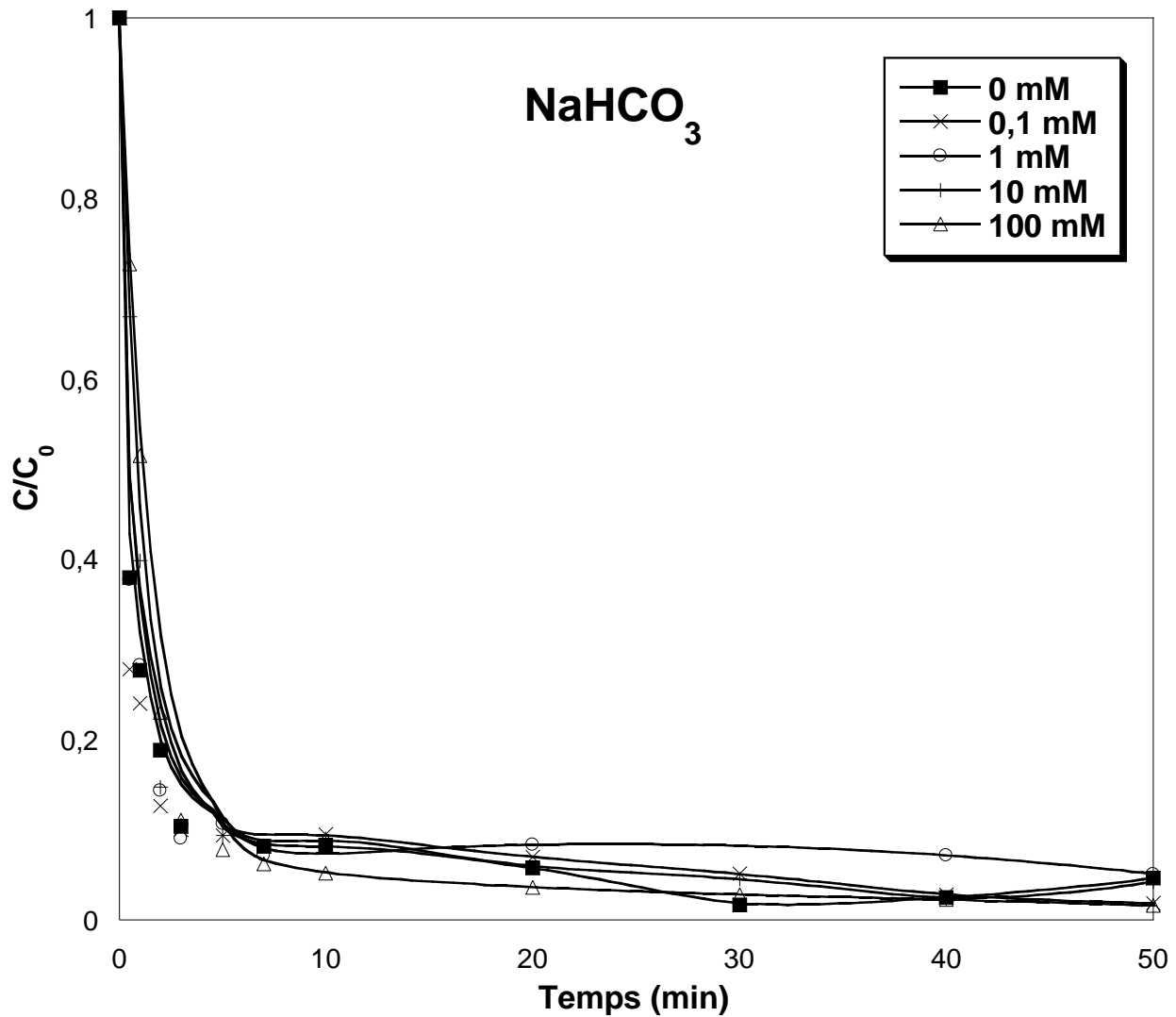
6,2 %, 15,68 % et de 67,77 % en présence de 0,1 ; 1 ; et 10 mM de  $\text{NO}_2^-$  dans le même ordre. A 100 mM du nitrite, la destruction du contaminant a été totalement arrêtée dans les 10 premières minutes. Cette constatation est due probablement à la forte adsorption du nitrite sur la surface du  $\text{TiO}_2$  d'une part, et leur effet piègeur des trous [87] d'autre part. Par conséquent, la génération des radicaux sera restreinte. Il convient de noter que l'incidence des  $\text{NO}_2^-$  sur la performance du procédé photocatalytique assisté par le periodate, n'a pas été étudiée auparavant.



**Figure III-12:** Effet de nitrite en diverses concentrations (0 - 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de periodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

III.3.3.1.4 Effet de bicarbonates

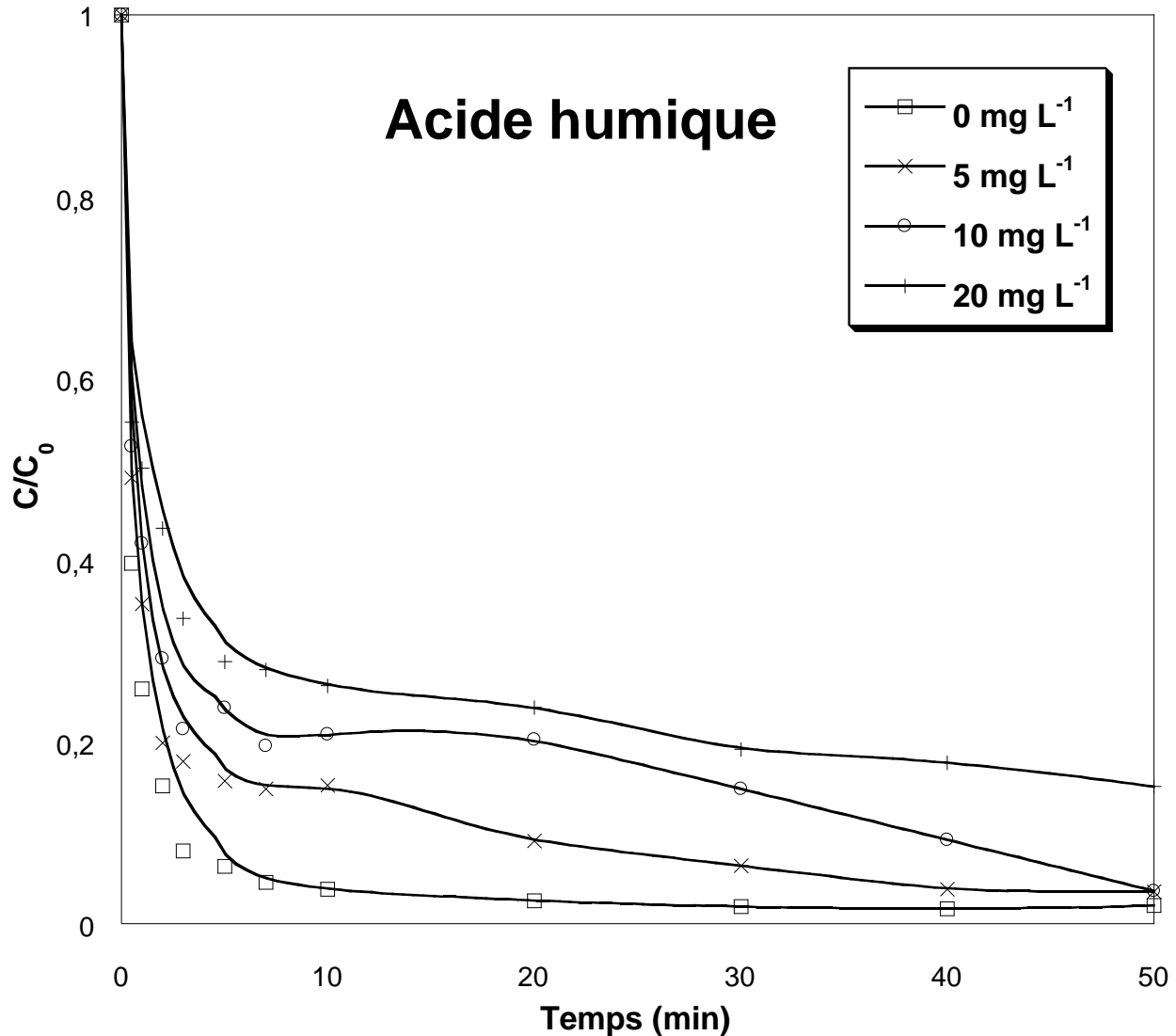
**Figure III-13** représente l'évolution de  $C/C_0$  du colorant en fonction de temps sous le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> à différentes concentrations de NaHCO<sub>3</sub>. Les résultats expérimentaux ont révélé un effet peu important des ions hydrogénocarbonate sur la décoloration de la molécule cible. Ça implique la haute performance de ce procédé vis-à-vis l'enlèvement des polluants réfractaires de l'eau en forte teneur en hydrogénocarbonate.



**Figure III-13:** Effet de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en diverses concentrations (0 - 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6).

### III.3.3.2 Effet d'acide humique

La présence des matières organiques dans les effluents colorés peut affecter leur traitement. L'acide humique (AH) en tant qu'une matière organique, peut soit augmenter soit inhiber le taux de photodégradation des contaminants organiques dans les solutions aqueuses. Des différentes concentrations de AH dans l'intervalle (0 – 20 mg L<sup>-1</sup>), ont été utilisées pour voir leur effet sur la cinétique de destruction de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) par le procédé UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. La **figure III-14** résume les résultats expérimentaux obtenus. L'ajout de AH a négativement affecté la dégradation de SO. D'après la **figure III-14**, il est constaté que cet effet devient plus significatif en augmentant la concentration de la matière organique, e. i, les taux d'inhibition ont été estimés par 11,4 %, 17 % et 22,4 % en présence de 5, 10 et 20 mg L<sup>-1</sup> d'acide humique, respectivement, après 10 min de réaction. Comme les radicaux libres sont très réactifs envers les anneaux aromatiques [86] [88], la réaction de ces derniers avec la substance humique peut retarder la dégradation de SO.

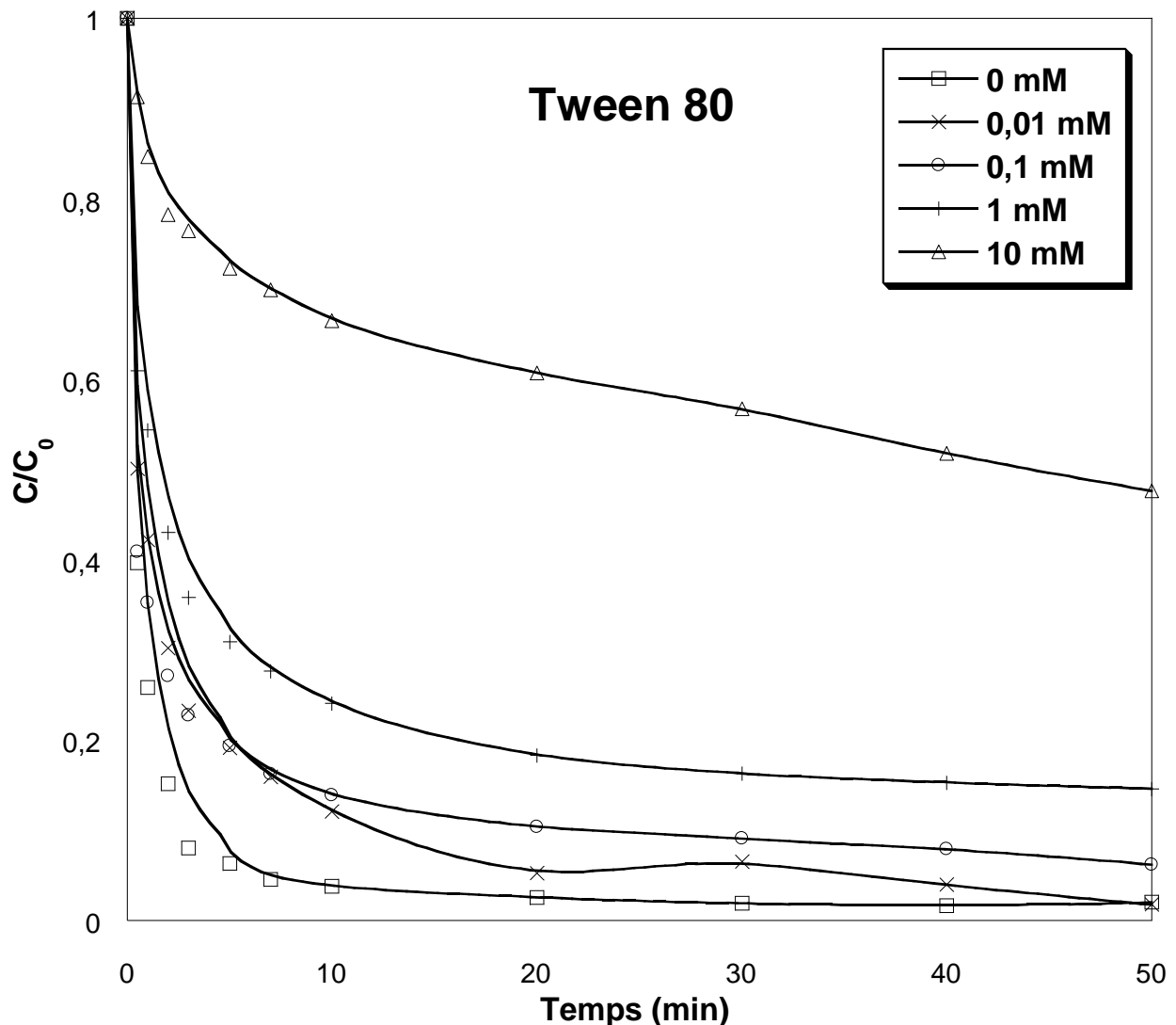


**Figure III-14:** Effet d'acide humique en diverses concentrations (0 - 20 mg L<sup>-1</sup>) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T = 25°C et pH~6).

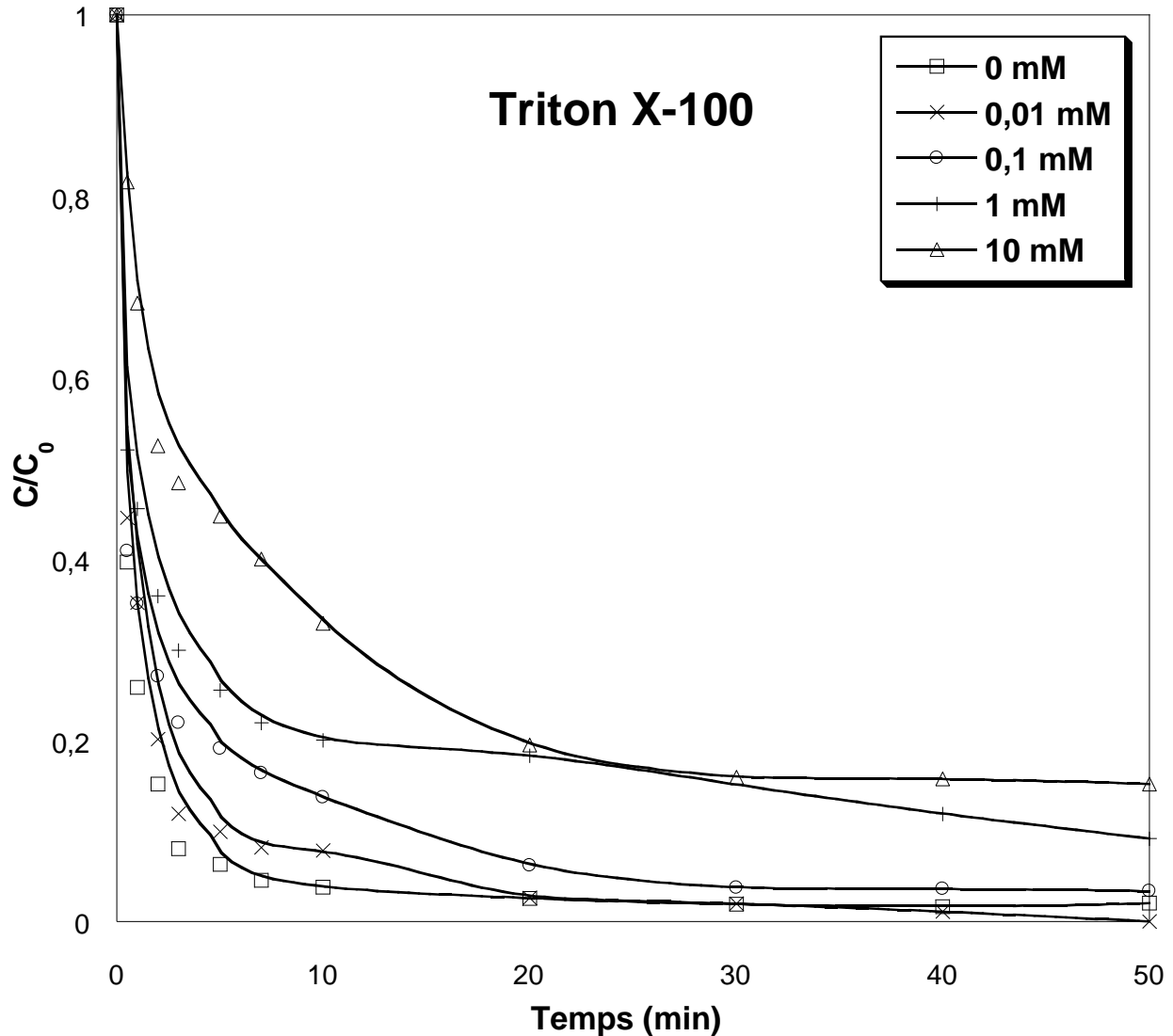
### III.3.3.3 Effet des surfactants

La performance du système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> à traiter une solution aqueuse de SO (10 mg L<sup>-1</sup>), est également examinée en présence de deux surfactants : Tween 80 (T80) et Triton X-100 (T100), en faisant varier leurs concentrations dans l'intervalle (0 – 10 mM). Les essais expérimentaux ont été réalisés à des conditions optimales et leurs résultats sont représentés sur les **figures III-15** et **III-16** respectivement pour Tween 80 et Triton X-100. Un effet indésirable a été constaté soit en présence de T80 ou T100. Après 10 min, le système a perdu 8,28 %, 10,08 %, 20,28 % et 62,71 %

de son efficacité en présence de T80 à 0,01 ; 0,1 ; 1 et de 10 mM dans le même ordre. Par comparaison, l'effet de T100 a été moins sévère tel que 4,07 % de réduction en dégradation a été enregistré à 0,01 mM de T100 ; 9,93 % à 0,1 mM ; 16,23 % à 1 mM et 29,13 % à 10 mM. Cette différence en effet peut être attribuée au fait que les micelles apparaissent à une concentration plus faible dans le cas du T80 (0,015 mM) par rapport au T100 dont la CMC est 0,22 – 0,27 mM. La formation des micelles du surfactant autour du composé organique va le rendre isolé des espèces réactives, par conséquent, inhiber sa dégradation.



**Figure III-15:** Effet de Tween 80 en diverses concentrations (0 - 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de periodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ .)

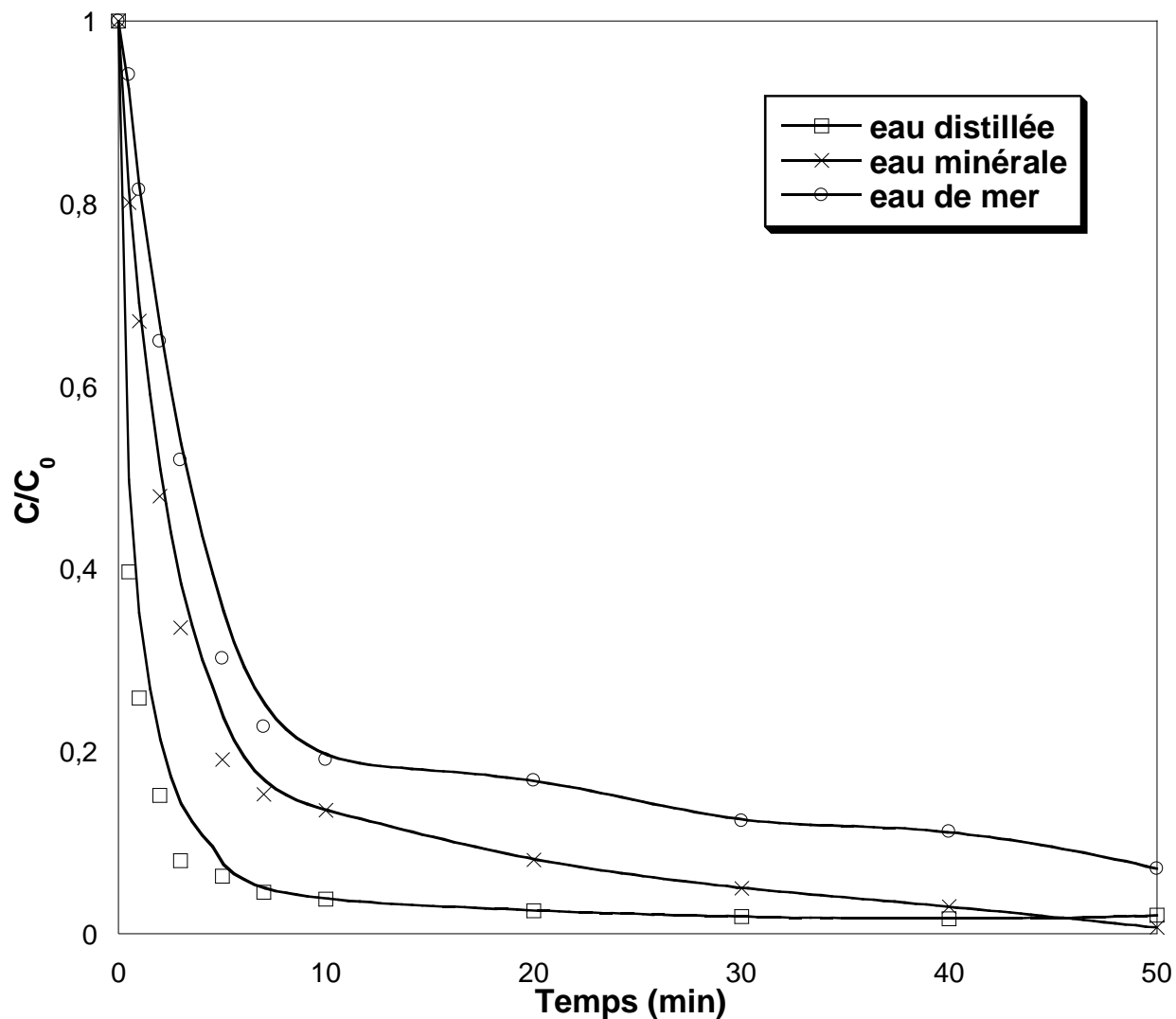


**Figure III-16:** Effet de Triton X-100 en diverses concentrations (0 - 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de periodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ .)

### III.3.4 Effet des matrices réelles

Afin d'étudier l'influence de la composition de l'eau de dilution sur l'efficacité de destruction de SO par le procédé  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$ , des expériences ont été réalisées dans l'eau de mer et l'eau minérale en employant  $0,15 \text{ mM}$  de periodate et  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  à  $25^\circ\text{C}$  et au pH naturel de la solution. Les résultats sont comparés avec ceux dans l'eau désionisée sur la **figure III-17**. La composition des deux matrices utilisées est donnée sur le **tableau II-3** (chapitre II). Ces résultats ont indiqué que l'efficacité de dégradation du polluant a été évoluée selon l'ordre : eau distillée

> eau minérale > eau de mer. Au bout de 10 min, le taux d'enlèvement de SO a été reculé par 10 % dans l'eau minérale et par 15,3 % dans l'eau de mer. La même tendance a été observée en fixant le pH des trois solutions une fois à pH 5 et l'autre fois à pH 7 (résultats non documentés), d'où, on peut déduire que la dégradation a évolué de manière indépendante d'acidité ou d'alcalinité du milieu réactionnel. Comme indique le **tableau II-3**, ces matrices comprennent une variété des espèces organiques et inorganiques (chlorures, nitrites, ...) qui peuvent interférer de multiples façons dans le mécanisme réactionnel, le plus souvent en concurrence avec le polluant cible pour les espèces réactives. La présence de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , d'après les résultats précédents, sont les inhibiteurs principaux dans cette étude. H. Bendjama *et al* [86] ont déduit que les radicaux d'iode ne réagissent pas avec les chlorures et le sulfate, du fait que la réduction en dégradation du noir de chlorazol sous le système UV/ $\text{IO}_4^-$  était du même degré dans l'eau de mer que dans l'eau distillée. Ils ont attribué cette constatation à l'effet d'écrantage de lumière provoqué par les sels ce qui réduit l'efficacité du procédé vis-à-vis l'enlèvement du colorant [86].



**Figure III-17:** Effet des matrices naturelles sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de periodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et pH naturel.

### III.3.5 Etude des piègeurs

La méthode des sondes chimiques a été choisie pour identifier les espèces réactives qui ont contribué efficacement à l'oxydation photocatalytique de SO en présence de periodate. Le piègeur convenable a été ajouté en diverses doses au mélange réactionnel à des conditions optimales. Le **tableau III-3** résume les piègeurs appropriés et les pourcentages d'inhibition correspondants.

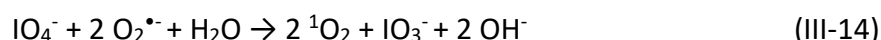
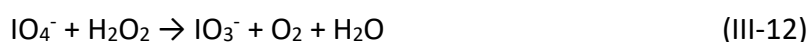
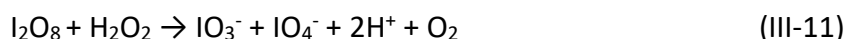
D'abord, l'acide ascorbique (AA) a été utilisé à 0,01 ; 0,1 ; 1 et à 10 mM, afin de déterminer la nature des espèces oxydantes qui ont participé à la dégradation du colorant. Les résultats sur la **figure III-18** montrent que l'addition de 1 mM d'AA a totalement stoppé la réaction ce qui indique que tous les oxydants efficaces ont été piégés, ainsi, SO a été détruite par voie radicalaire.

Etant donné que le dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) et l'oxalate ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) sont des piègeurs des électrons de la bande de conduction ( $e_{bc}^-$ ) et des trous de la bande de valence ( $h_{bv}^+$ ) respectivement, une série des expériences en mode batch a été effectuée en impliquant ces sondes chimiques à différentes quantités pour voir leur rôle dans l'élimination du contaminant cible. La présence de 10 mM de dichromate a inhibé 80,93 % de dégradation d'après les résultats expérimentaux sur la **figure III-19**. Cependant, la dégradation a été légèrement supprimé dans la solution contenant 10 mM d'oxalate avec un recul de 2,77 % (**figure III-20**). Ces constatations suggèrent une contribution majoritaire des  $e_{bc}^-$  à l'élimination de SO, et la production de l'anion superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) et les radicaux d'iode sera prévue comme l'oxygène ( $k_{e_{bc}^-, \text{O}_2} = 2,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et le periodate sont des excellents accepteurs d'électrons. Effectivement, l'implication de Benzoquinone, étant un trappeur efficace des  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , a significativement inhibé la dégradation jusqu'à 77 % à 10 mM comme montre la **figure III-21**. De plus, l'intégration de l'anion periodate ( $\text{IO}_4^-$ ) dans le système UV/ $\text{TiO}_2$ , a grandement intensifié son efficacité. Des études récentes ont suggéré que le periodyl ( $\text{IO}_4^{\bullet}$ ) et l'iodyl ( $\text{IO}_3^{\bullet}$ ) étaient probablement responsables de la vitesse de dégradation rapide [79][89][48]. Cependant, la réactivité de ces espèces vis-à-vis des matières organiques est encore inconnue ; L. Chia *et al* [81] ont supposé une réaction minimale de  $\text{IO}_4^{\bullet}$  Vers le 4-chlorophénol (4-CP). Bien que leur photo-production directe à partir de  $\text{IO}_4^-$  et  $\text{IO}_3^-$  ait été exclue sous UVA, des radicaux à base d'iode pourraient être générés par les réactions des espèces réactives d'oxygène avec les ions oxyhalogènes (**équation III-9** [81]) ou par réduction d'électrons.



Afin de vérifier l'effet des espèces actives d'iode sur la dégradation de SO, le phénol a été proposé comme piègeur approprié, comme a été rapporté récemment [84][48]. L'utilisation du phénol dans le système UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$  a révélé une inhibition importante estimée à environ 58 % à 10 mM du phénol (**figure III-22**). Ces résultats confirment que la production de  $\text{O}_2^{\bullet-}$  et des radicaux à base d'iode favorisent l'élimination de SO, soit directement ou en tant que précurseurs pour les autres

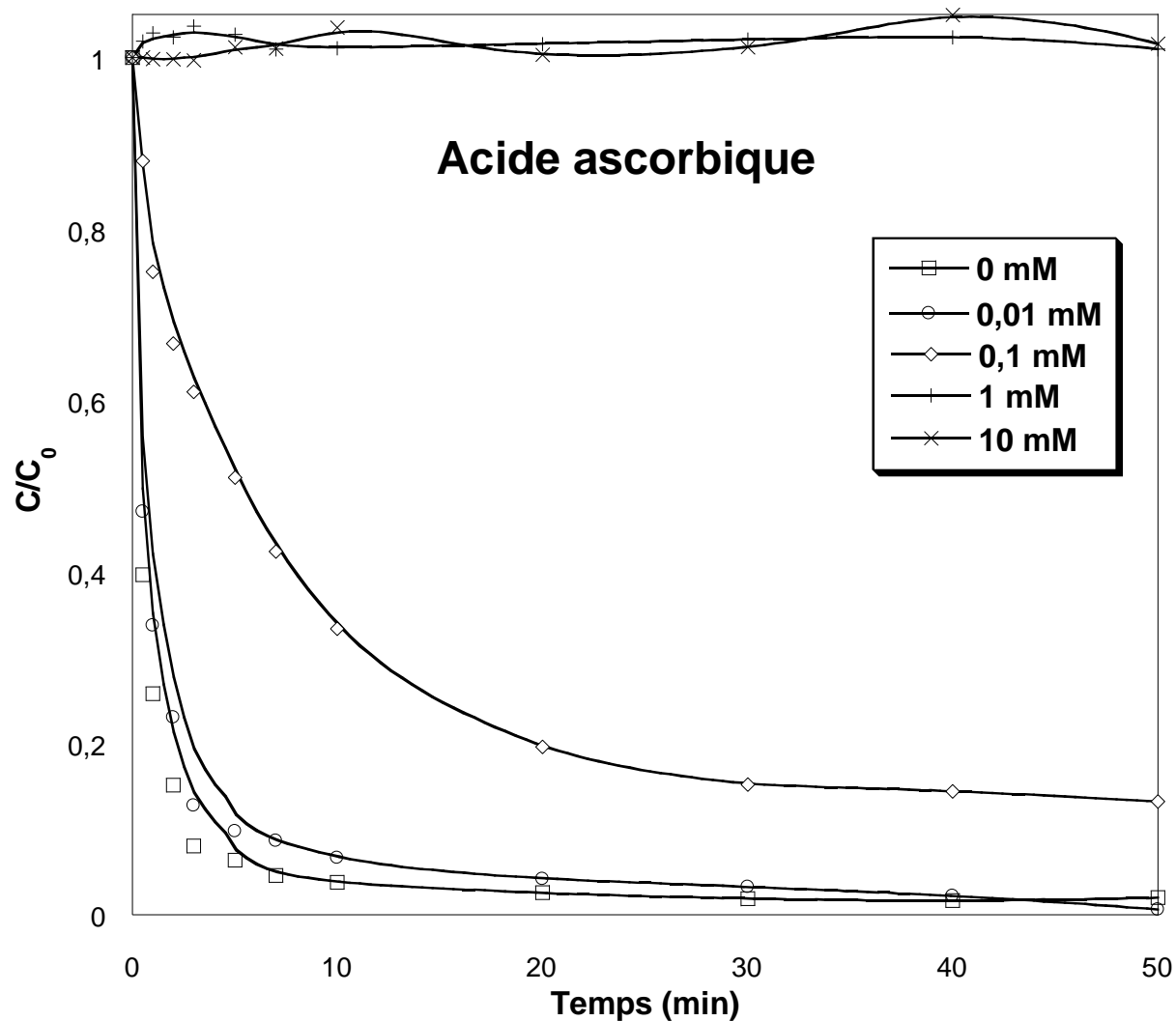
espèces oxydantes comme proposent les **équations** de **III-10** à **III-14** [90][62]. Dans ce contexte, C. Lee *et al* [80] ont conclu que  $\text{IO}_4^\bullet$  n'a pas été directement impliqué dans le processus de décoloration de noir reactive 5.



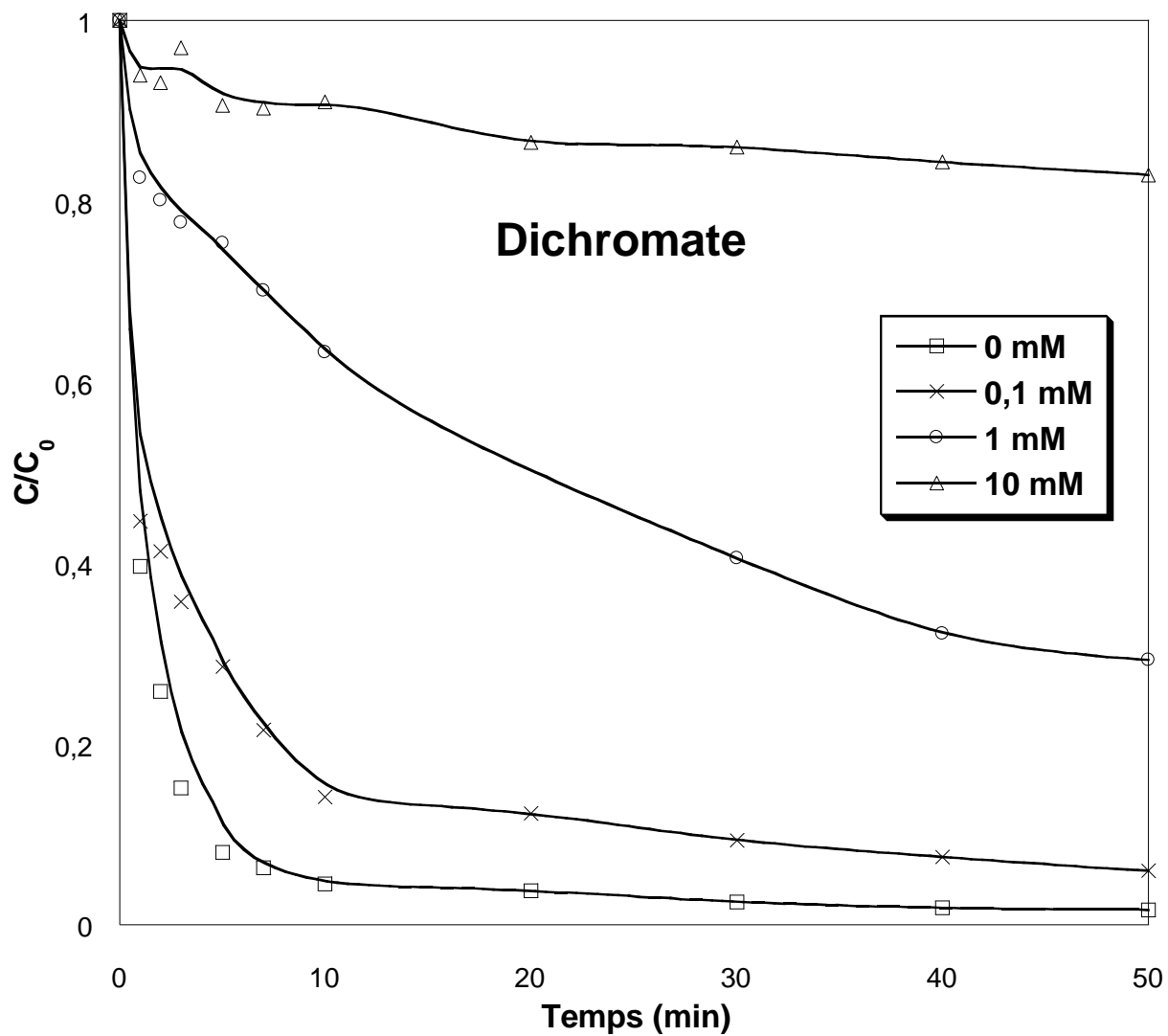
La contribution des  $\bullet\text{OH}$  et de l'oxygène singulet ( ${}^1\text{O}_2$ ) à l'oxydation du colorant, a été également étudié en employant le méthanol et le sodium azide à diverses doses comme trappeurs efficaces des  $\bullet\text{OH}$  et de  ${}^1\text{O}_2$  respectivement. Les résultats correspondants sont donnés sur les **figures III-23** et **III-24**. Ces résultats indiquent que les deux espèces réactives ont légèrement discerné la dégradation de SO avec un pourcentage de 4 % et 3 % respectivement en présence de 10 mM en piègeur.

**Tableau III-3:** La contribution des différentes espèces réactives à la dégradation photocatalytique de SO par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

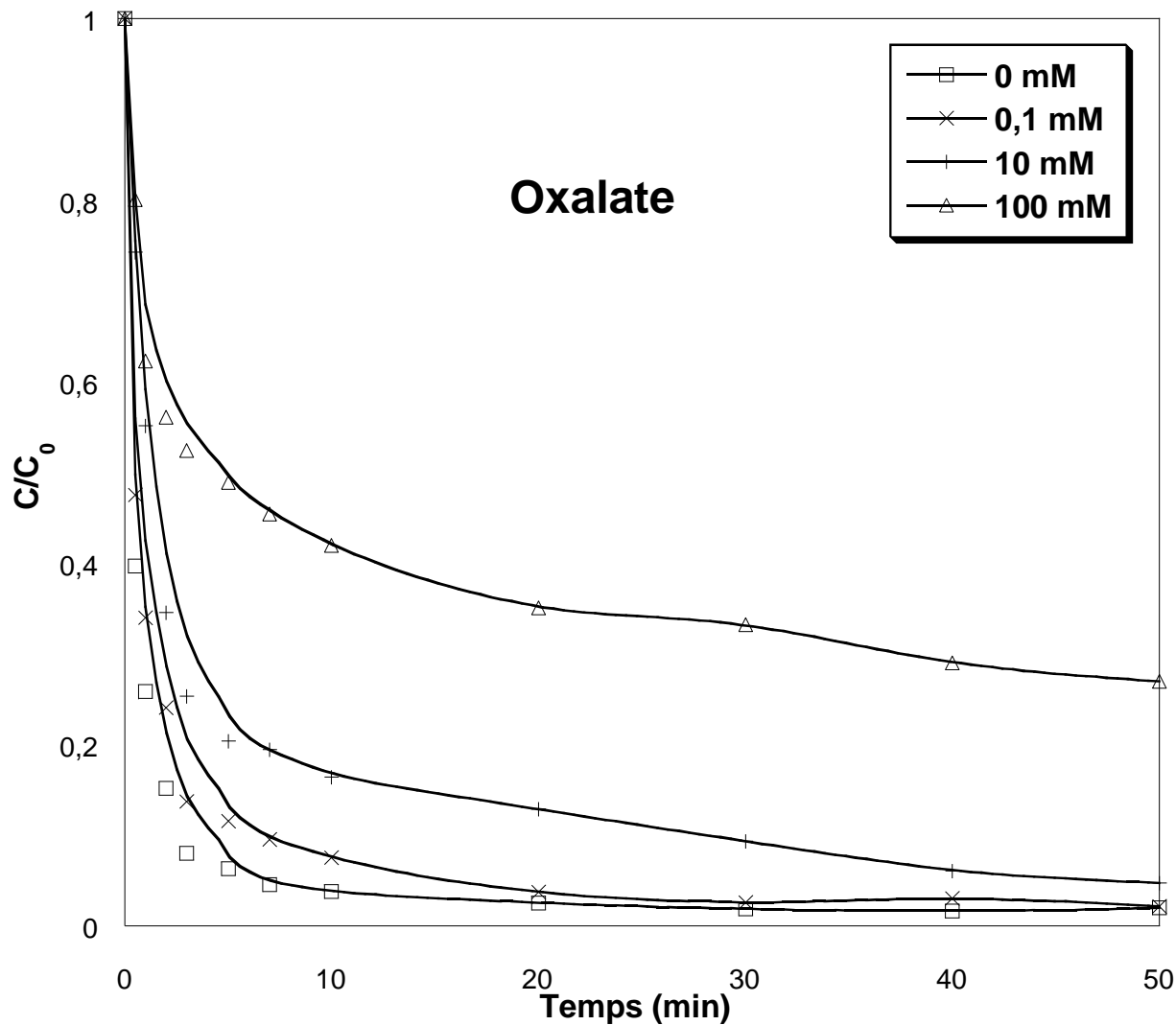
Espèce oxydante	Piégeur	Constante de vitesse de réaction (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Concentration (mM)	Inhibition de dégradation %
Tout	Acide ascorbique	-	1	100
e <sup>-</sup> <sub>cb</sub>	Dichromate	-	10	80,93
h <sup>+</sup> <sub>vb</sub>	Oxalate	-	10	2,77
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	Benzoquinone	0,9 – 1 × 10 <sup>9</sup> [73]	10	77
<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	Sodium Azide	2 × 10 <sup>9</sup> [73]	10	3
$\bullet\text{OH}$	Méthanol	1 × 10 <sup>9</sup> [72]	10	4
IO <sub>3</sub> <sup>•</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>•</sup>	Phénol	-	10	58



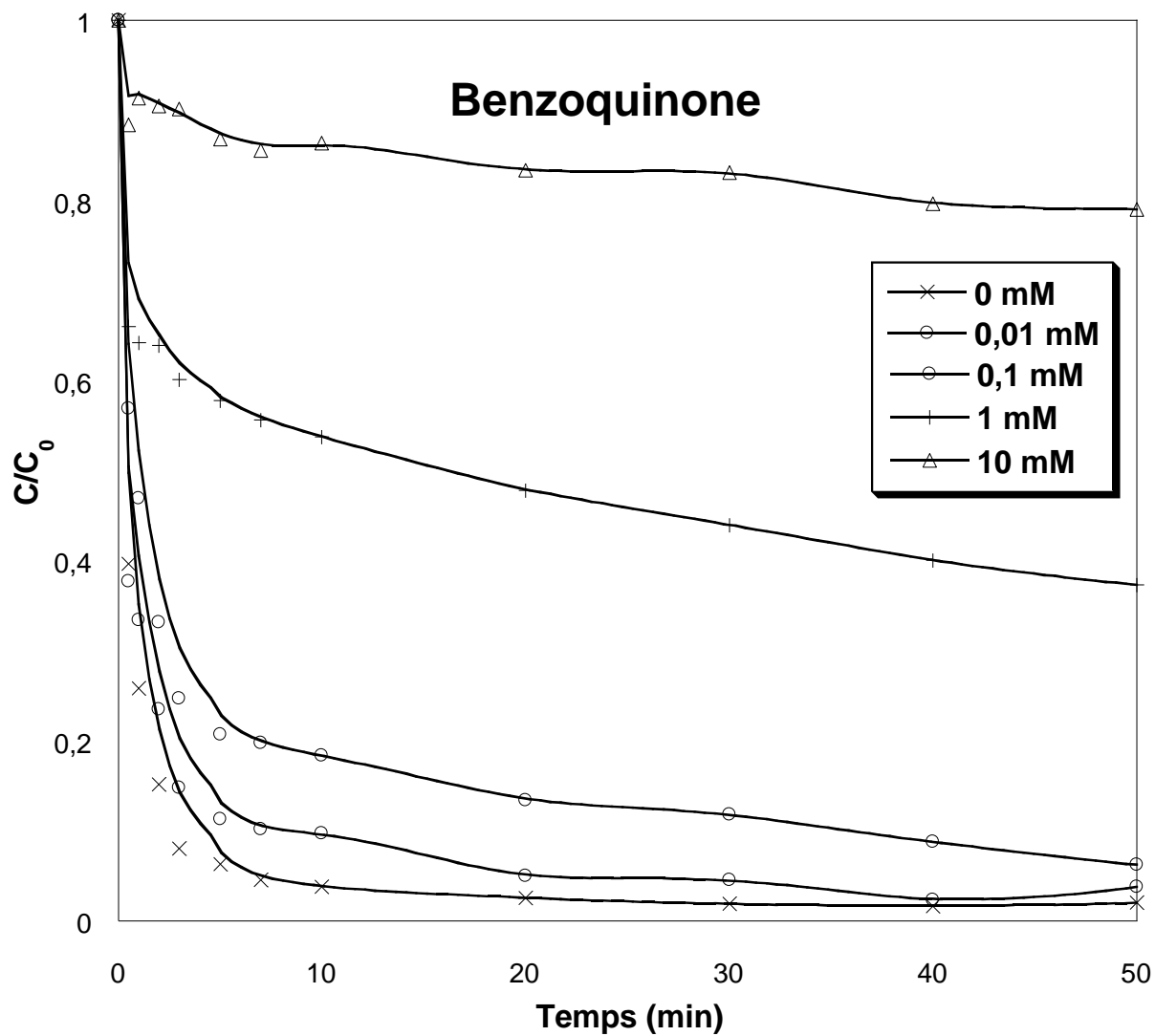
**Figure III-18:** Effet piègeur d'acide ascorbique en diverses concentrations (0 - 1 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de periodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ .)



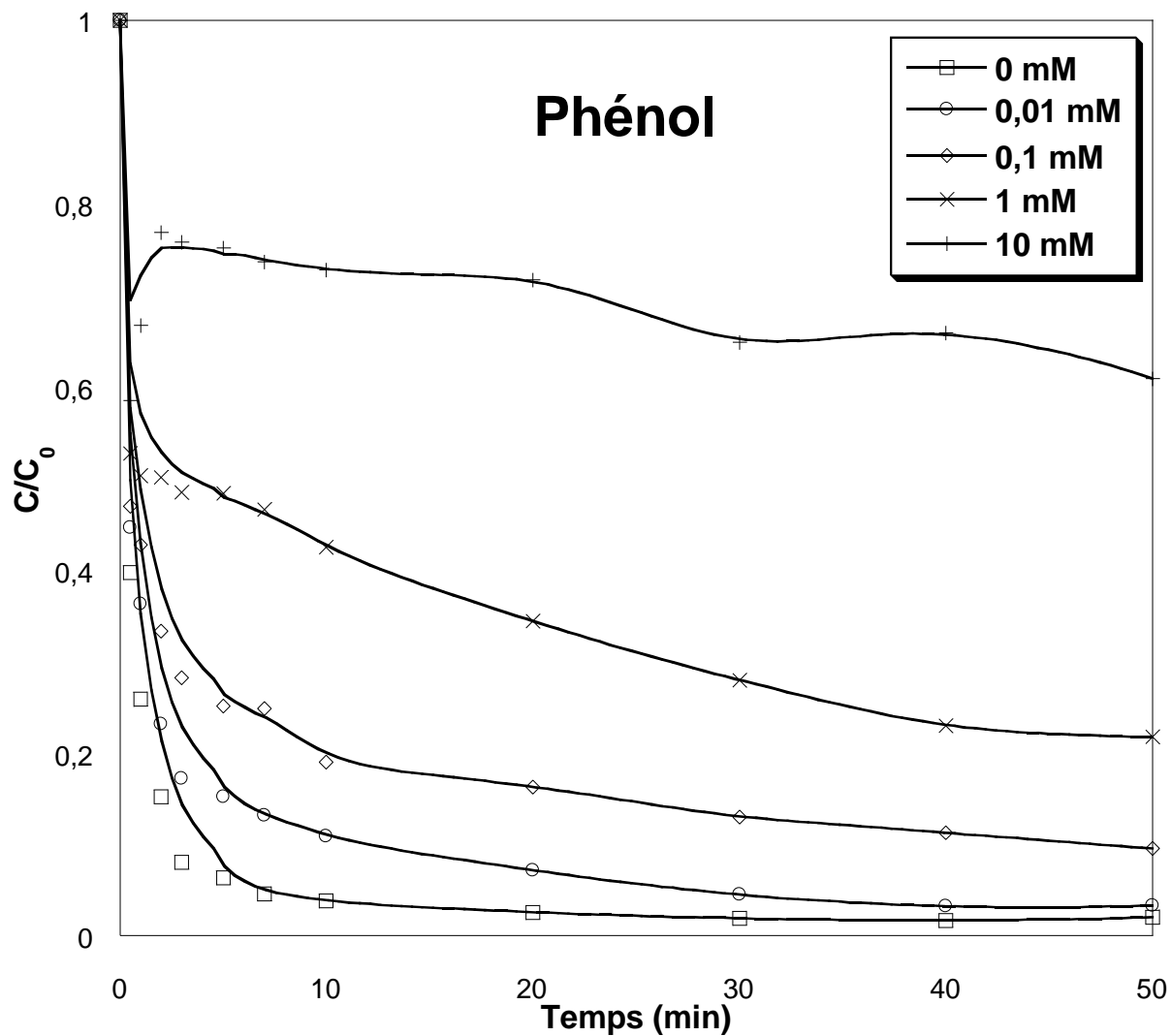
**Figure III-19:** Effet piégeur de dichromate en diverses concentrations (0 – 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de periodate. (Conditions opératoires : [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25°C et pH~6.



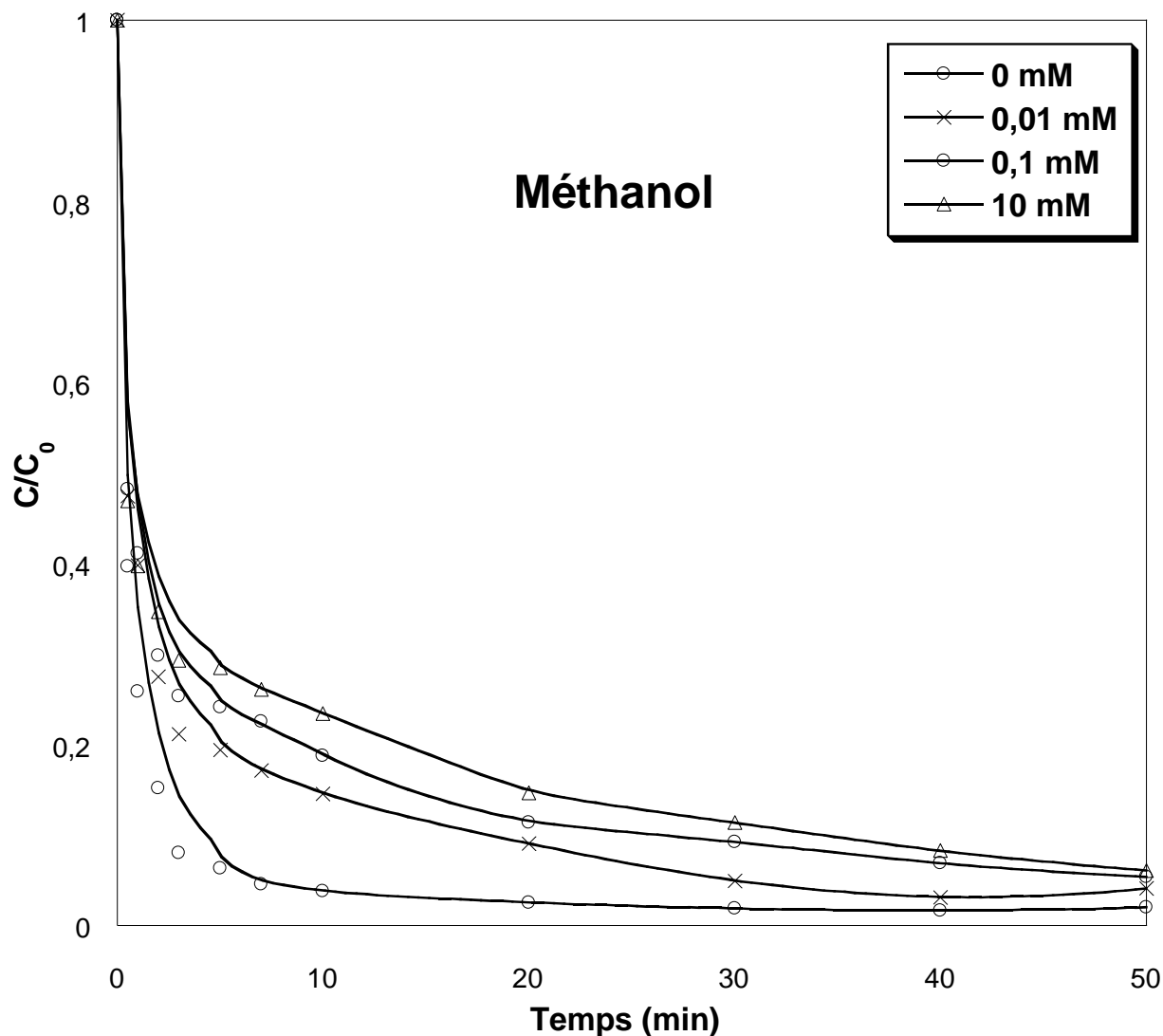
**Figure III-20:** Effet piègeur d'oxalate en diverses concentrations (0 – 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de periodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).



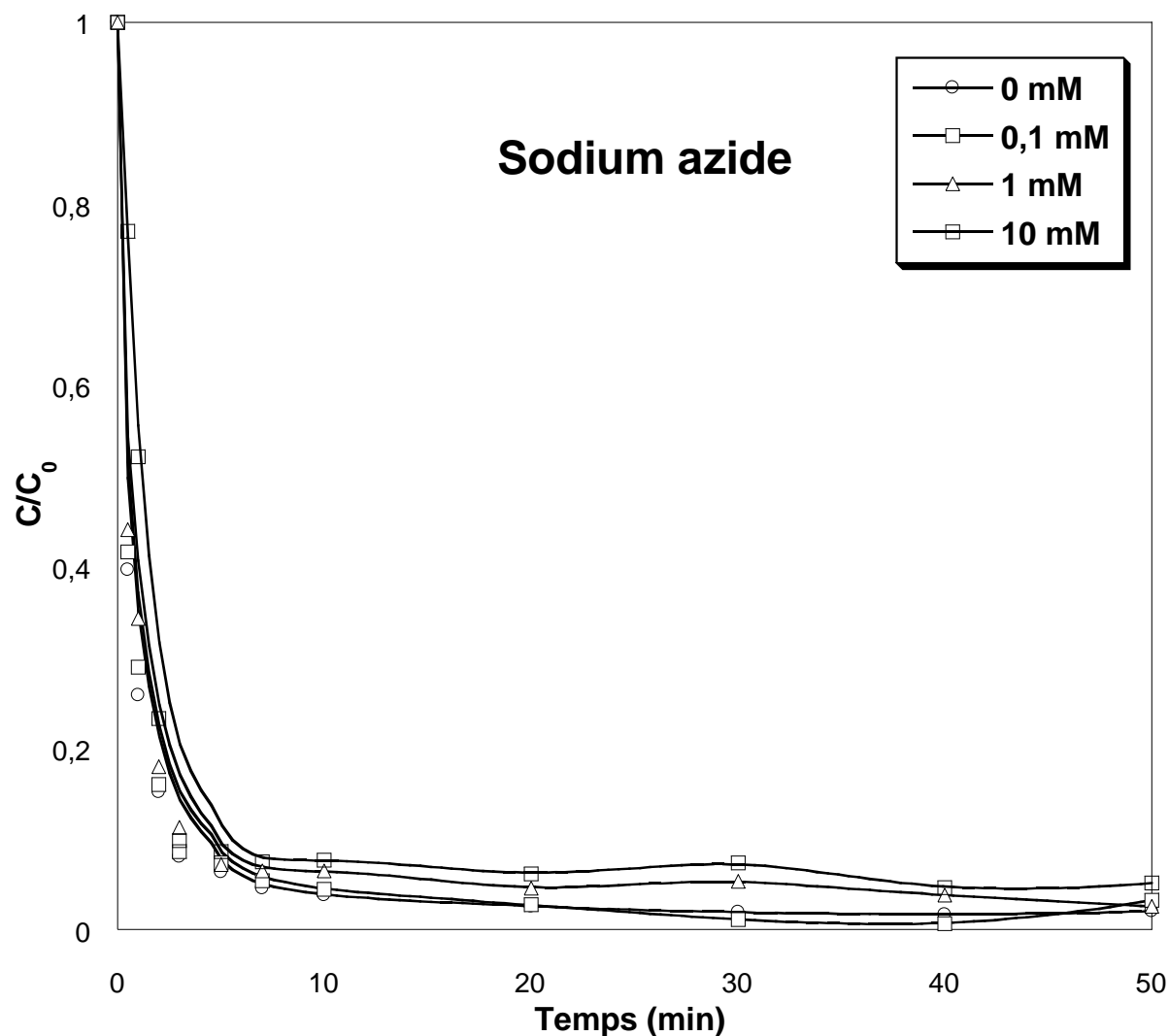
**Figure III-21:** Effet piégeur de Benzoquinone en diverses concentrations (0 – 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de periodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ .)



**Figure III-22:** Effet piégeur de Phénol en diverses concentrations (0 – 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de periodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ .)



**Figure III-23:** Effet piègeur de méthanol en diverses concentrations (0 – 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de periodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).



**Figure III-24:** Effet piégeur de Sodium azide en diverses concentrations (0 – 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de periodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

### III.4 Conclusion

Cette étude indique que la présence de periodate a considérablement accéléré la cinétique de la dégradation photocatalytique de SO. Il a été trouvé que l'efficacité du procédé a accru avec l'augmentation de la quantité du  $\text{KIO}_4$  ajouté sans avoir changer le pH de la solution. Alors que, le système a été plus performant à des faibles concentrations en colorant et avec une charge de  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  du photocatalyseur. La dépendance à la température et au pH a été également étudiée. Selon les résultats obtenus, l'effet de la température a été presque négligeable. En outre, le taux de

dégradation a graduellement augmenté en passant du pH acide au milieu déprotoné. De plus, le rôle des gaz dissous dans l'élimination du colorant a été testé en saturant la solution par l'air, l'argon et l'azote. L'abattement a légèrement reculé sous les atmosphères testées. D'autre part, l'introduction de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  a légèrement affecté la performance du processus, tandis qu'en présence de  $\text{NO}_2^-$  à 100 mM, la photoxydation a été complètement arrêtée. L'ajout de l'acide humique et de tensioactifs a été aussi néfaste spécialement à des concentrations plus élevées. Ces données ont permis d'éclairer le comportement de UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> dans l'eau minérale et l'eau marine où le taux de dégradation a été réduit dans l'ordre : eau de mer > eau minérale. La salinité des deux milieux a été probablement le majeur responsable de cette inhibition voire la présence de la substance organique qui limite l'efficacité de la lumière, sans oublier la teneur énorme de l'eau de mer en chlorures. Suivant l'étude des piègeurs, l'élimination de SO a été principalement effectuée par O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et les radicaux d'iode avec une contribution mineure de <sup>•</sup>OH et <sup>1</sup>O<sub>2</sub>.

# CHAPITRE IV

## IV. Dégradation photocatalytique de SO en présence d'iodate

### IV.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre focalise sur l'étude systématique de l'élimination de SO de l'eau par le procédé hybride UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Il convient de noter que la photocatalyse assistée par l'iodate est un procédé innovant et rarement abordés dans la littérature. Dans ce travail, l'efficacité du traitement a été d'abord examinée à des variables conditions opératoires à savoir : la concentration du colorant, la masse de TiO<sub>2</sub>, la quantité de KIO<sub>3</sub>, la température, le pH, la saturation par l'air, l'argon et l'azote. Ensuite, l'oxydation de SO a été conduite en présence de quelques additifs de nature minérale (sels) et organique (substances humiques et tensioactifs) vu que la composition des eaux colorées est en mesure de limiter le rendement du procédé. La faisabilité du système étudié a été également testée dans des matrices réelles d'eau à savoir l'eau minérale et l'eau de mer. Par ailleurs, les espèces réactives ayant provoqué la dégradation du polluant, ont été déterminées en utilisant des piègeurs appropriés. A la fin, les principaux points retenus de ce chapitre sont rassemblés dans la conclusion.

### IV.2 Matériels et protocole expérimental

La dégradation du colorant modèle « la Safranine O » par le procédé photocatalytique médié par le TiO<sub>2</sub> et l'iodate (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>), a été exécutée dans le photoréacteur qu'on a décrit en deuxième chapitre (**figure II-1**). Les solutions mères de SO ont été préparées de l'eau distillée où la concentration initiale a été fixée à 10 mg L<sup>-1</sup>. Une quantité de KIO<sub>3</sub> a été ajoutée au mélange réactionnel (colorant + TiO<sub>2</sub>) après le mettre sous agitation en obscurité pendant 30 min afin d'atteindre l'équilibre adsorption/désorption du colorant sur le photocatalyseur. Pour évaluer le potentiel du système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup> vis-à-vis l'enlèvement de SO, des essais préliminaires étaient nécessaires. L'ensemble des matériels et produits exploités dans cette partie sont les mêmes utilisés en chapitres précédents (**tableau II-1**).

**Tableau IV-1:** nouveaux produits utilisés dans ce chapitre.

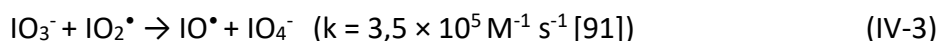
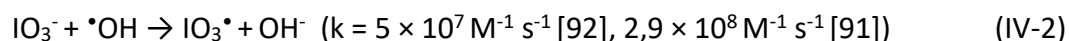
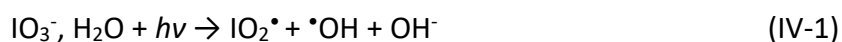
Produit	Fournisseur	N° CAS
Iodate de potassium (KIO <sub>3</sub> )	Dolder	7758-05-6
Phénol	Cheminova (Espagne, 99%)	108-95-2

### IV.3 Résultats et discussion

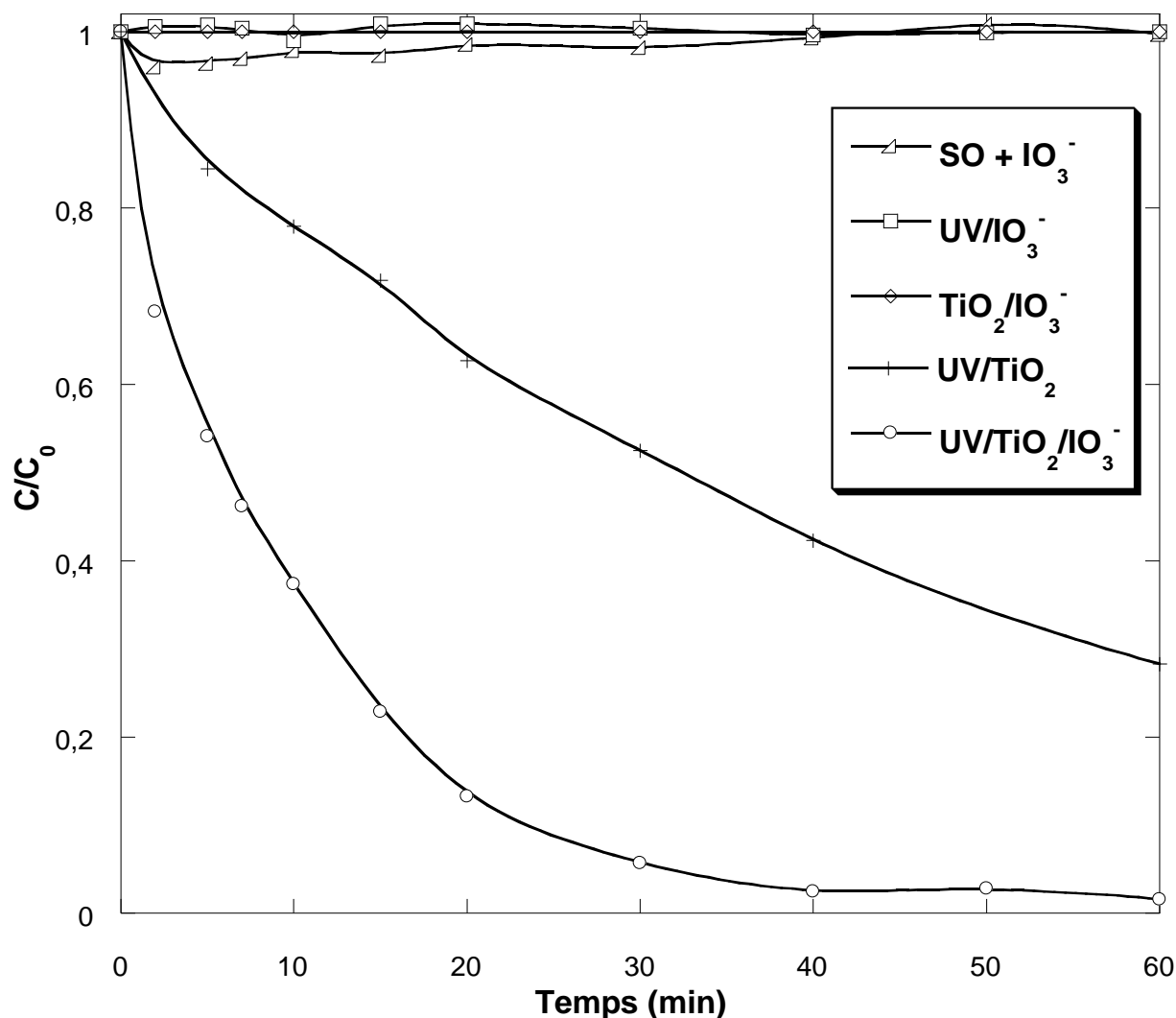
#### IV.3.1 Dégradation de SO en présence d'iodate sous différents systèmes

Afin d'améliorer la performance du procédé photocatalytique classique envers l'enlèvement du colorant modèle « Safranine O », l'anion Iodate ( $\text{IO}_3^-$ ) a été y impliqué. D'abord, le potentiel du  $\text{IO}_3^-$  en plusieurs systèmes a été vérifié à savoir : iodate seul, iodate illuminé (à 365 nm) et  $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ . La **figure IV-1** représente les différents résultats obtenus. Suivant la figure ci-dessous, aucun changement en concentration initiale de SO a été enregistré sous les systèmes UV/ $\text{IO}_3^-$  et  $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$  au cours de temps. Ces constatations peuvent être attribuées au fait que l'énergie photonique à 365 nm n'est pas assez grande pour provoquer la photolyse d'iodate pour produire des radicaux efficaces à la dégradation du polluant. W. K. Choy *et al* [77] ont trouvé un effet négligeable d'iodate illuminé (à 300 nm) sur la dégradation de *o*-Chloroaniline. Cependant, un léger abattement de 4 % a été observé aux premières minutes en présence d'iodate seul.

L'ajout de 0,15 mM de  $\text{IO}_3^-$  au système UV/ $\text{TiO}_2$  ( $0,4 \text{ g L}^{-1}$ ), a considérablement accéléré la destruction de SO. Après une heure de réaction, la quasi-totalité du composé organique a disparu sous le système UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ , contre 72 % en absence d'oxyhalogène. D'un point de vue cinétique, la vitesse initiale de dégradation a été améliorée en présence de 0,15 mM d'iodate, ce qui est probablement dû à l'implication de nouveaux radicaux libres dans le processus de dégradation. O. Amichai et A. Treinin [91] ont détecté la formation des radicaux  $\text{IO}_3^\bullet$ ,  $\text{IO}_2^\bullet$  et  $\text{IO}^\bullet$  dans une solution aqueuse d'iodate au pH neutre subit une photolyse flash avec des bandes d'absorbance maximale à 715, 480 et 360 nm respectivement. Selon leurs travaux, ces radicaux peuvent se former par la photo-décomposition du  $\text{IO}_3^-$  (**équation IV-1**), comme par des réactions secondaires impliquant les ions parents [91]. Dans le second cas,  $\text{IO}_3^-$  réagit avec  $^\bullet\text{OH}$  et  $\text{IO}_2^\bullet$  pour produire  $\text{IO}_3^\bullet$  et  $\text{IO}^\bullet$  respectivement selon les **équations IV-2** et **IV-3**, et d'autres espèces réactives.



À l'appui de ces constatations, A. Haddad *et al* [93] ont rapporté que la photodégradation du colorant Light green SF yellowish (LGSFY) a été significativement améliorée en présence d'iodate, en attribuant ce résultat à la contribution efficace des radicaux  $\text{IO}_2^\bullet$  et  $\text{IO}^\bullet$ .



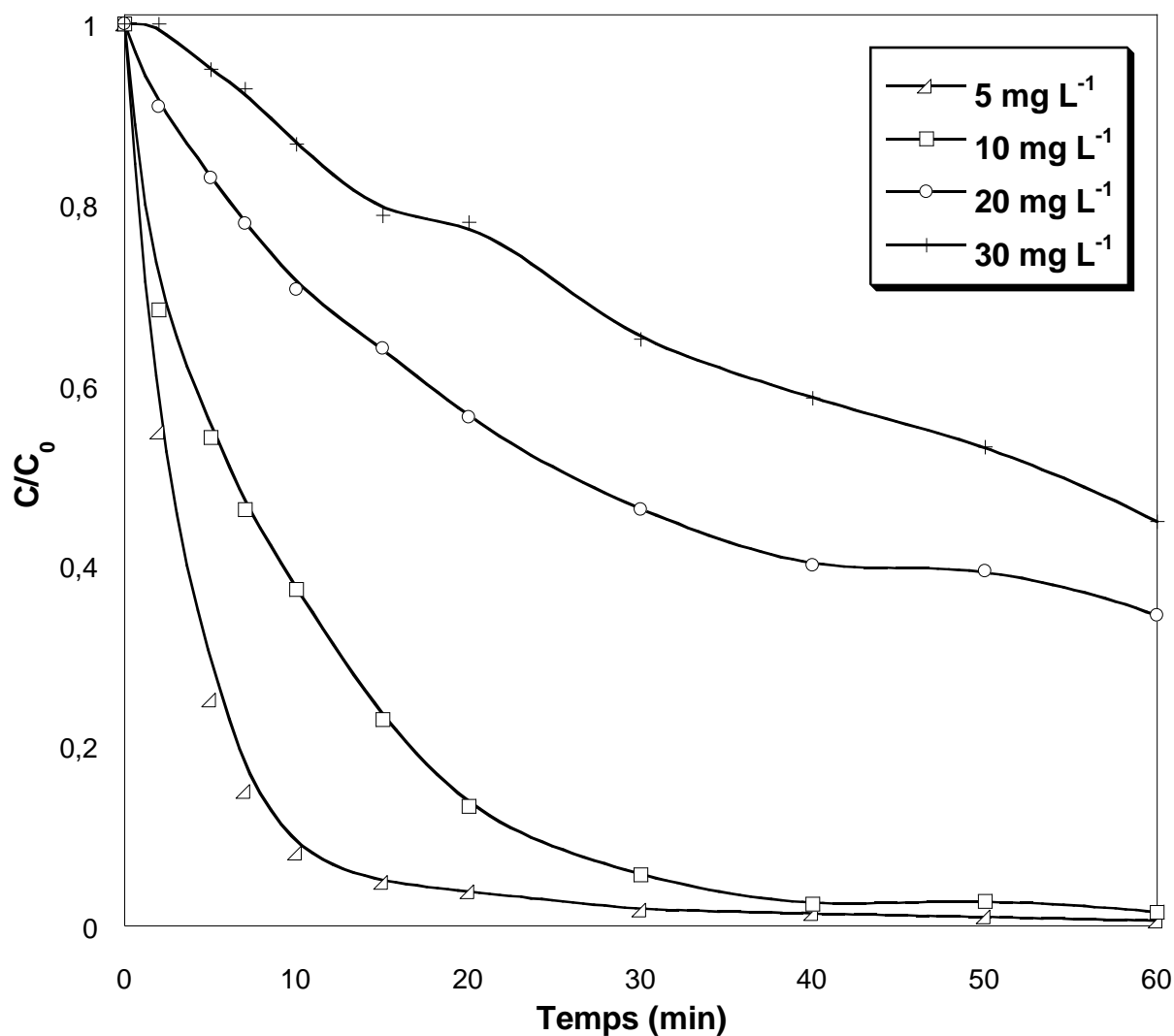
**Figure IV-1:** L'oxydation de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) sous différents systèmes en présence d'iodate ( $\text{IO}_3^-$ ).  
(Conditions opératoires :  $C_{0,\text{SO}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

### IV.3.2 Effet des paramètres opératoires

#### IV.3.2.1 Effet de concentration initiale du colorant

D'après nos études précédentes, la dégradation par photocatalyse dépend largement de la concentration initiale du polluant. Dans cette partie, la performance du procédé UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup> a été examinée pour traiter quatre solutions de SO à différentes concentrations (5, 10, 20 et 30 mg L<sup>-1</sup>) en fixant la quantité du TiO<sub>2</sub> à 0,4 g L<sup>-1</sup>, la concentration d'iodate à 0,15 mM, la température à 25 °C et le pH à sa valeur naturelle. Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés sur la **figure IV-2**.

Cette figure montre que la cinétique de dégradation de SO varie en fonction de sa concentration initiale. Plus la concentration du polluant est grande, plus la dégradation est lente. Le **tableau IV-2** présente les vitesses initiales de dégradation correspondant à chaque concentration de SO. La valeur de  $r_0$  diminue graduellement avec davantage de quantité du colorant dans la solution (**tableau IV-2**). Pour une concentration initiale de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , le taux d'abattement après 10 minutes d'irradiation était presque total (92%) alors que l'abattement pour une concentration initiale de SO de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  n'était que de 13 %. Ces résultats peuvent s'expliquer par la forte concurrence des molécules du substrat envers les entités photo-actives tels que : les radicaux  $\bullet\text{OH}$ , les trous positifs  $h^+$ , les radicaux d'iode et l'anion superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$ .



**Figure IV-2:** L'effet de la concentration initiale du colorant sur sa dégradation photocatalytique en présence de 0,15 mM d'iodate. ( $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Tableau IV-2:** La dépendance de la vitesse initiale de dégradation de SO à sa concentration initiale.

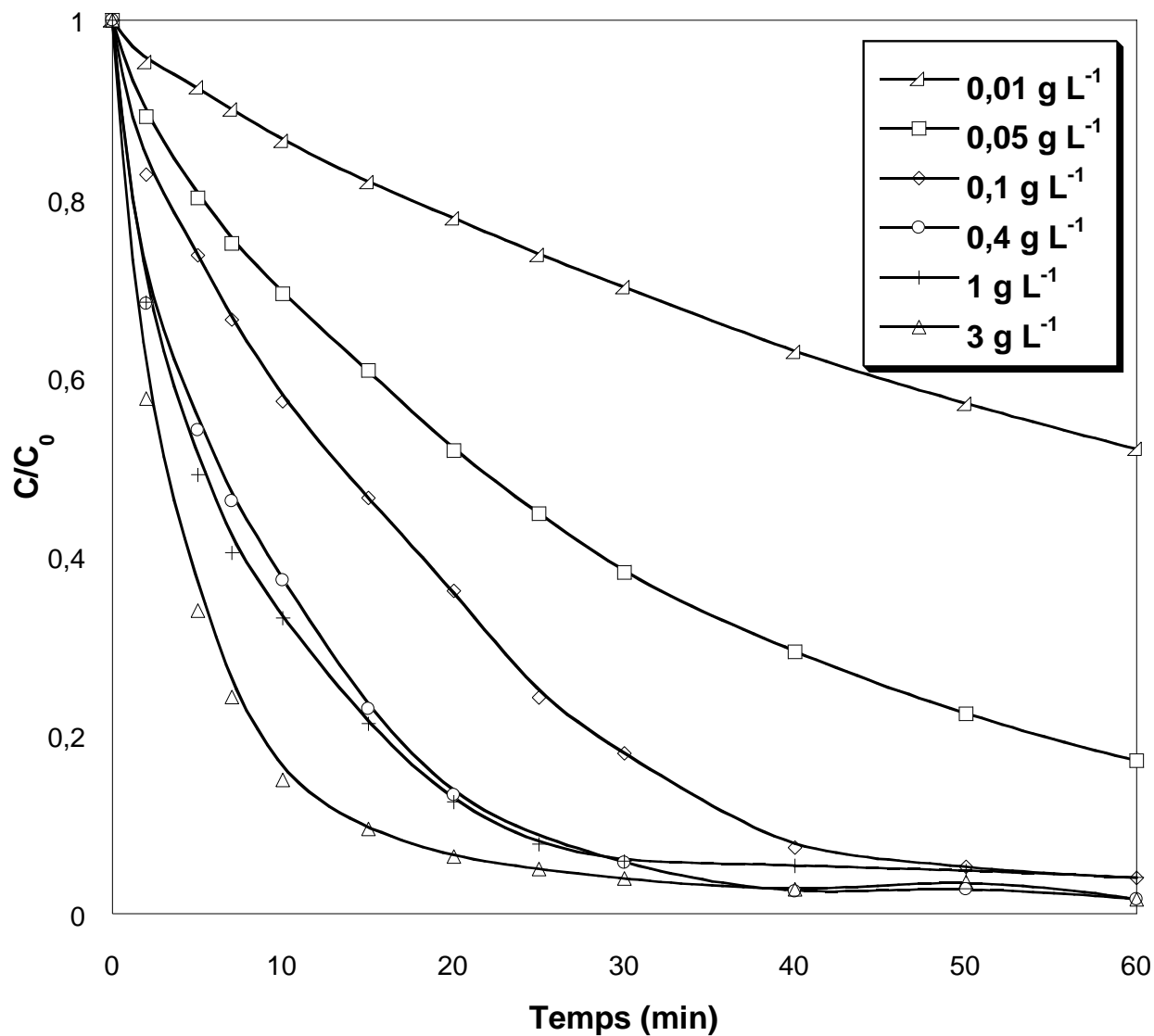
Concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5	10	20	30
$r_0$ ( $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	1,5	0,765	0,342	0,1

#### IV.3.2.2 Effet de concentration initiale du photocatalyseur

L'optimisation de la masse du photocatalyseur est une étape primordiale dans l'étude des procédés catalytiques. Il faut donc déterminer la valeur optimale pour laquelle la quantité du catalyseur est minimale et la vitesse de réaction est la plus grande. Pour cette raison, l'efficacité

du système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup> à éliminer 10 mg L<sup>-1</sup> du colorant SO, a été examinée à des concentrations du TiO<sub>2</sub> de : 0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,4 ; 1 et 3 g L<sup>-1</sup>. La température du mélange réactionnel a été maintenue constante (25 °C) au cours de temps d'illumination, et le pH à sa valeur naturelle. La **figure IV-4** illustre les différents résultats obtenus.

Contrairement aux procédés déjà étudiés, la **figure IV-4** montre que plus la quantité du photocatalyseur est grande plus le procédé UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub> est efficace, dans l'intervalle de concentration adopté. De plus, le traitement photocatalytique à 0,4 et 1 g L<sup>-1</sup> du dioxyde de titane présente une efficacité quasi-identique égale à 78 % après 15 min d'irradiation. La dépendance de la vitesse initiale de dégradation à la concentration du photocatalyseur a été aussi remarquée. L'augmentation de la masse du TiO<sub>2</sub> de 0,01 à 3 g L<sup>-1</sup> résulte une accélération en  $r_0$  de 0,15 à 1,32 g L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (**tableau IV-3**) sans avoir un effet négatif. Ce comportement est la conséquence d'une augmentation de la surface active en augmentant le nombre des particules illuminées, produisant ainsi une plus grande quantité de paires "électron-trou" et donc une plus grande quantité des entités oxydantes efficaces dans la destruction du polluant. Dans le reste des expériences, une concentration de 0,4 g L<sup>-1</sup> de Degussa P25 a été suffisante.



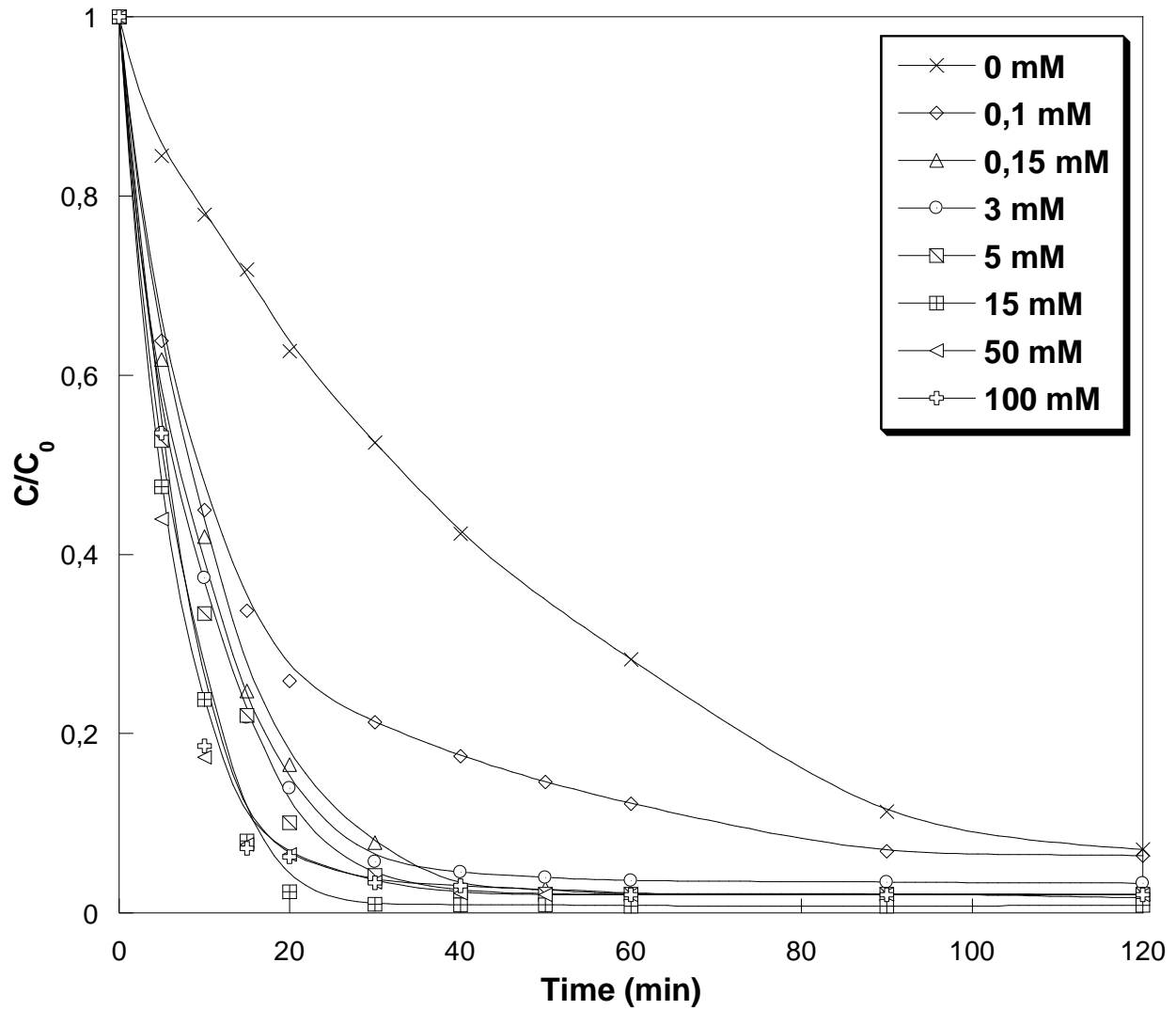
**Figure IV-3:** L'effet de la concentration initiale du  $\text{TiO}_2$  sur la dégradation photocatalytique de SO en présence d'iodate. ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

**Tableau IV-3:** Dépendance de la vitesse initiale de dégradation de SO par le système UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{IO}_3^-$ , à la concentration de  $\text{TiO}_2$ .

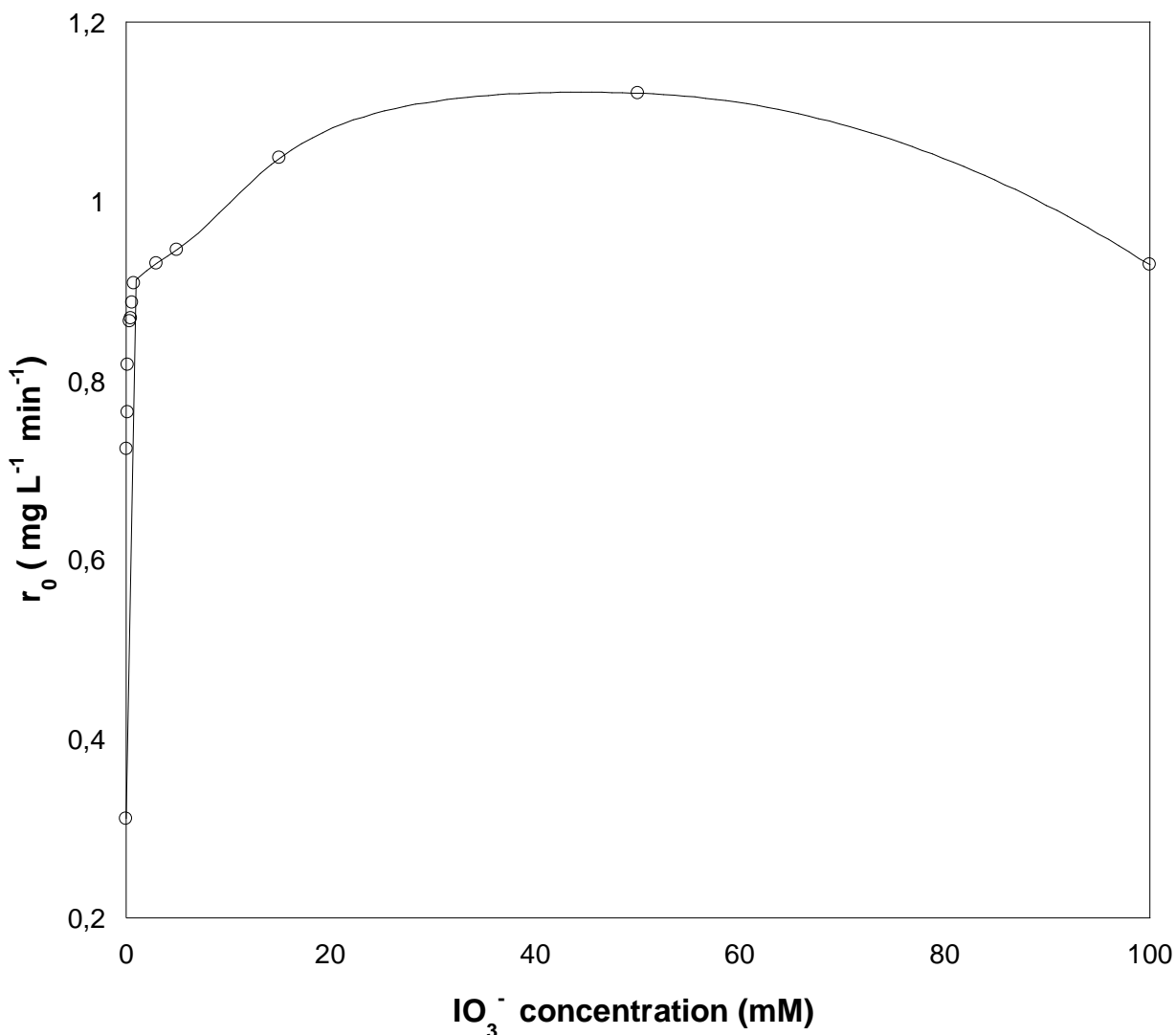
$[\text{TiO}_2]_0$	0,01	0,05	0,1	0,4	1	3
$r_0 \text{ (mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0,15	0,397	0,526	0,765	1,017	1,32

#### IV.3.2.3 Effet de concentration initiale d'iodate

La dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) a été opérée en présence d'iodate en différentes concentrations allant de 0,1 à 100 mM. L'influence de la charge initiale de  $\text{IO}_3^-$  a été examinée en une suspension de  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  du  $\text{TiO}_2$ , à  $25^\circ\text{C}$  et au pH naturel de la solution. La **figure IV-4** suit la variation de la concentration du contaminant au cours de temps par rapport à sa concentration du départ à diverses quantités d'anion  $\text{IO}_3^-$ . Les résultats sur la **figure IV-4** montrent que l'efficacité du procédé photocatalytique augmente proportionnellement avec la quantité d'iodate impliquée. A des concentrations  $[\text{IO}_3^-]_0 = 15, 50$  et  $100 \text{ mM}$ , le procédé a révélé une meilleure performance tel que le taux de dégradation a touché à 92 % juste après 15 min d'illumination. Par ailleurs, la dépendance de  $r_0$  à la concentration d'iodate a été également testée (**figure IV-5**). Il a été observé que la cinétique de destruction du colorant a été significativement améliorée en augmentant la quantité d'iodate ajoutée. Pour des teneurs en  $\text{IO}_3^-$  de 0,1 ; 0,15 ; 0,5 et 3 mM, les vitesses initiales sont respectivement égales à : 0,724 ; 0,764 ; 0,87 et  $0,93 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . La vitesse initiale de dégradation continue à s'évoluer de manière très rapide jusqu'à une valeur de  $1,04 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  qui correspond à  $[\text{IO}_3^-]_0 = 15 \text{ mM}$ . Cette tendance est le résultat de la production croissante des espèces actives d'oxygène ( $^*\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{IO}_3^{\cdot}$ ,  $\text{IO}_2^{\cdot}$ ,  $\text{IO}^{\cdot}$ , ...) en présence davantage d'oxyhalogène dans la solution. Au-delà de 15 mM, la moindre augmentation en quantité d'iodate n'a été pas vraiment significative. En excès de  $\text{IO}_3^-$ , les radicaux d'iodate peuvent se réagir entre eux pour produire des espèces de pouvoir oxydant faible et dont la contribution au traitement photocatalytique est négligeable, ce qui explique la constance des  $r_0$  dans cet intervalle (15 – 100 mM). Une concentration de 0,15 mM d'iodate a été adéquate pour le reste des manipulations.



**Figure IV-4 :** L'effet de la concentration d'iodate (0 – 100 mM) sur la dégradation de SO par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

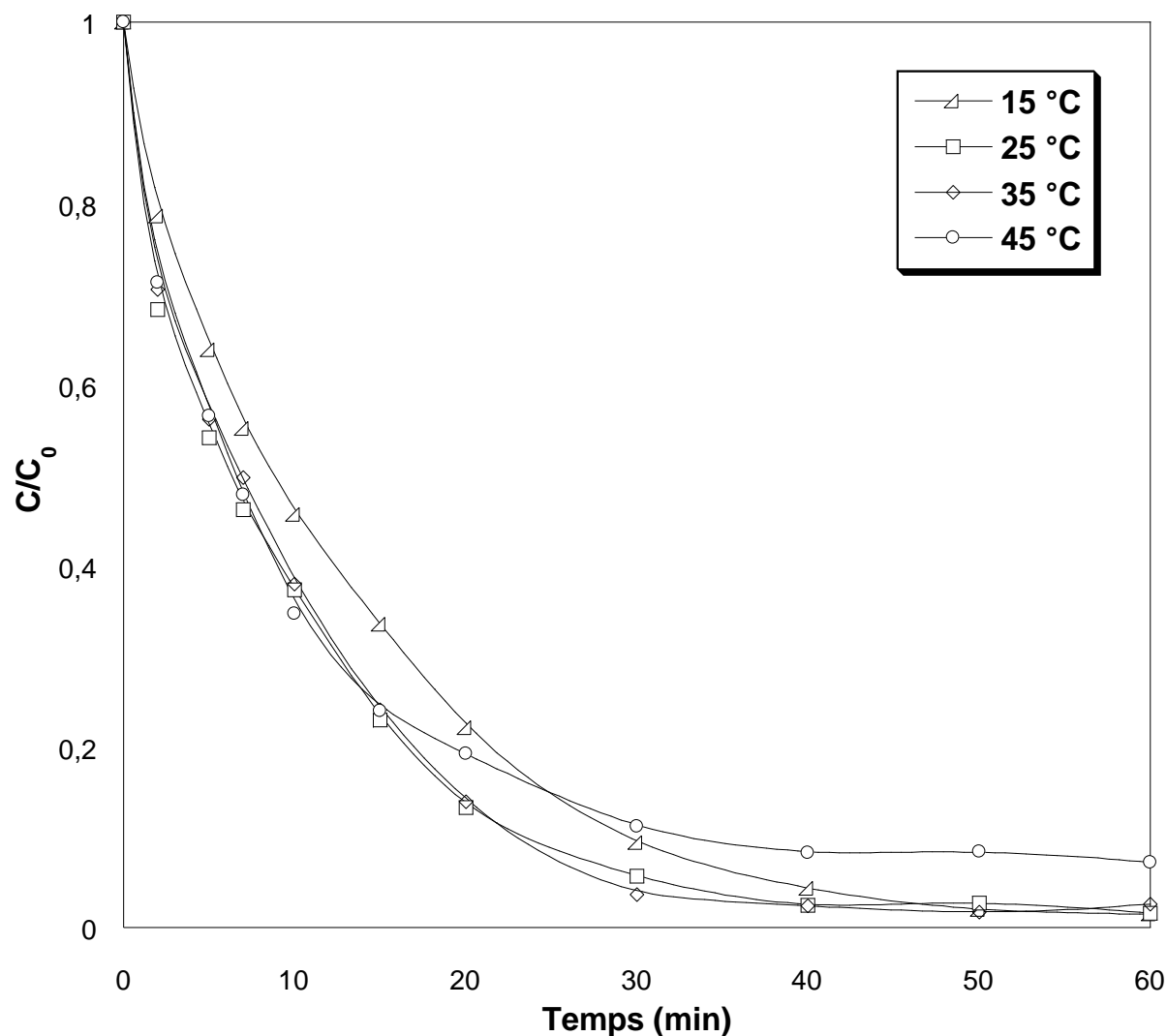


**Figure IV-5:** La dépendance de la vitesse initiale de dégradation de SO à la concentration d'iodate (0 – 100 mM). ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

#### IV.3.2.4 Effet de température

L'effet de la température du liquide réactionnel sur la performance de la photocatalyse combinée avec l'iodate vis-à-vis l'enlèvement des polluants organiques, n'a été pas encore étudié. Cette partie discute l'influence de ce paramètre dans l'intervalle (15 – 45 °C) sur l'efficacité de dégradation photocatalytique de Safranine O aqueuse (10 mg L<sup>-1</sup>) en présence de 0,15 mM de KIO<sub>3</sub>. Les différentes expériences ont été effectuées en mode batch au pH naturel et en suspension de 0,4 g L<sup>-1</sup> du dioxyde de titane. La **figure IV-6** illustre les résultats obtenus. Le procédé s'est avéré moins sensible à la variation de température du milieu dans l'intervalle

étudié. Cependant, la dégradation a été légèrement inhibée à 15 °C tel que 66,46 % ont été éliminés au bout de 15 min en comparant à 76 % lorsqu'on a chauffé la solution à 25, 35 et 45 °C. Pareil que le periodate, l'iodate est thermiquement stable et ne se décompose pas sous les conditions adoptées dans cette étude. En photocatalyse hétérogène, les basses températures affectent l'adsorption des molécules sur la surface du photocatalyseur ce qui peut justifier le petit recul en efficacité de dégradation à 15 °C.



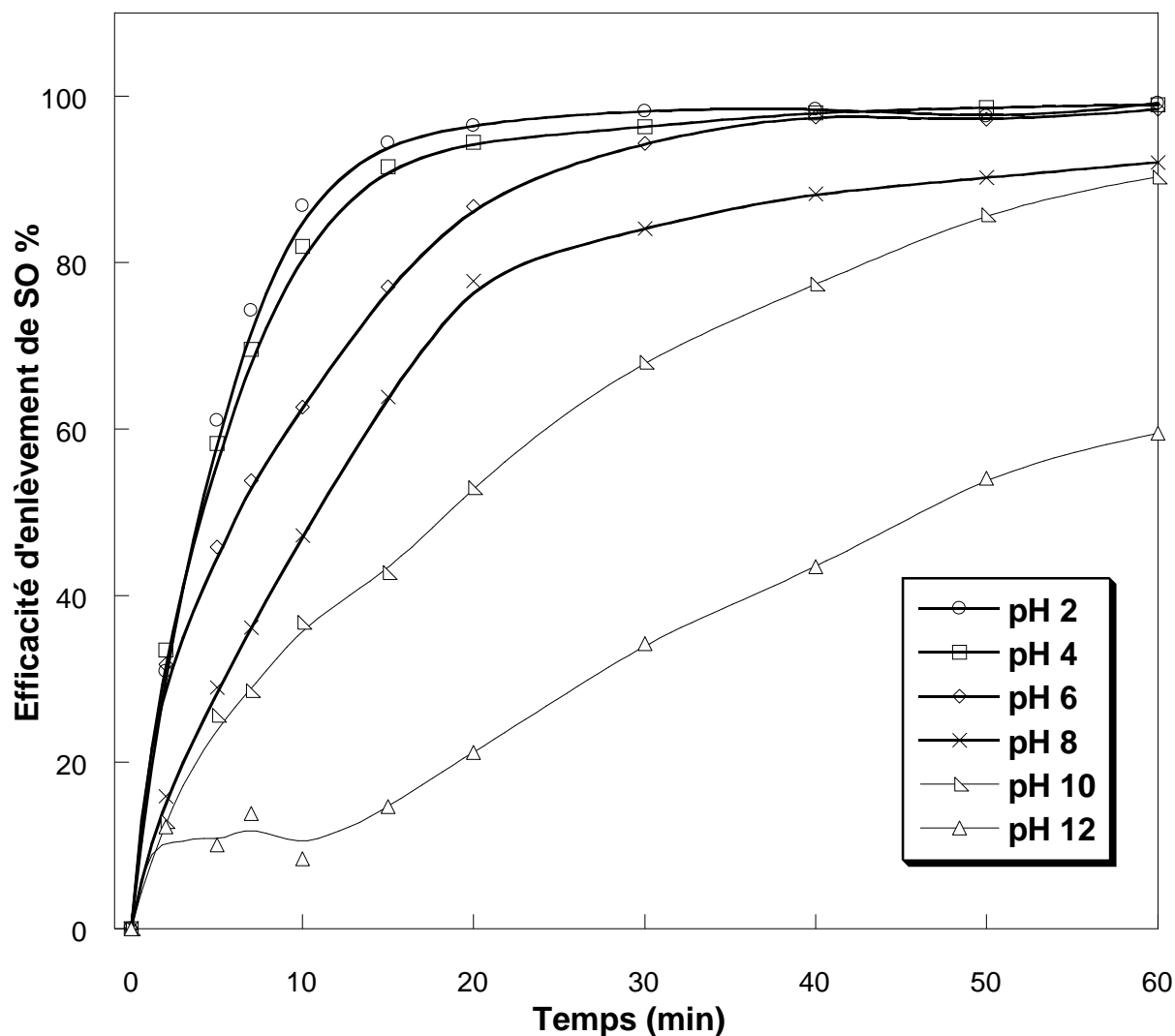
**Figure IV-6:** L'effet de la température du liquide réactionnel sur la dégradation de SO par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. (C<sub>0,SO</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM et pH~6).

#### IV.3.2.5 Effet du pH de solution

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux par photocatalyse hétérogène. Dans le cas du procédé assisté par des oxydants inorganiques, le changement de l'acidité du milieu peut modifier la charge de la surface du photocatalyseur aussi bien la spéciation de l'oxydant lui-même ce qui affecte l'efficacité du traitement. Afin d'élucider l'effet du pH sur la performance du procédé UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,15 mM) à éliminer 10 mg L<sup>-1</sup> de SO de l'eau, des essais ont été faits à des pH variant de 2 à 12 en fixant les autres paramètres opérationnels. Le suivi de l'efficacité de dégradation du colorant au cours de temps de réaction à chaque pH, nous a permis de tracer la **figures IV-7**. Les résultats montrent que le procédé a été plus efficace en milieu acide. Le colorant a été complètement dégradé après seulement 30 min à pH 2, 40 min à pH 4 et dans 50 min à pH 6. Tandis que 92 %, 90 % et 59,5 % de la concentration initiale du polluant ont été détruits respectivement à pH = 8, 10 et 12 au bout d'une heure. Ces constatations s'opposent à ce qui a été relaté dans le procédé classique et en présence de periodate, où le pH alcalin était le plus favorable.

V. Buxton *et al* [94] ont rapporté que l'anion acide iodique (HIO<sub>3</sub><sup>-</sup>) peut indirectement se former lorsque IO<sub>3</sub><sup>-</sup> capte un électron dans un milieu protoné, suivant l'**équation IV-4**. En milieu acide, la présence de HIO<sub>3</sub><sup>-</sup> a été probablement efficace dans la dégradation du colorant SO. La quantité produite de l'acide iodique diminue dans des milieux alcalins, ce qui peut justifier le recul en efficacité du traitement à pH 8, 10 et 12. Dans une étude récente, HIO<sub>3</sub><sup>-</sup> a été dopé sur le dioxyde de titane ce qui a considérablement amélioré la réactivité ce dernier envers les composés organiques [95]. Par ailleurs, A. Fkhami *et al* [96] ont observé que la réaction de IO<sub>3</sub><sup>-</sup> avec l'iodure dépendait du pH lorsqu'elle se déroulait uniquement en milieu acide. L'accumulation d'ions iodure avec un pH supérieur à 5,5 pourrait probablement piéger un grand nombre de radicaux réactifs, d'où une faible efficacité du système. A pH 12, la possibilité d'agglomération des molécules de TiO<sub>2</sub> était une raison de plus d'avoir une faible conversion du polluant.



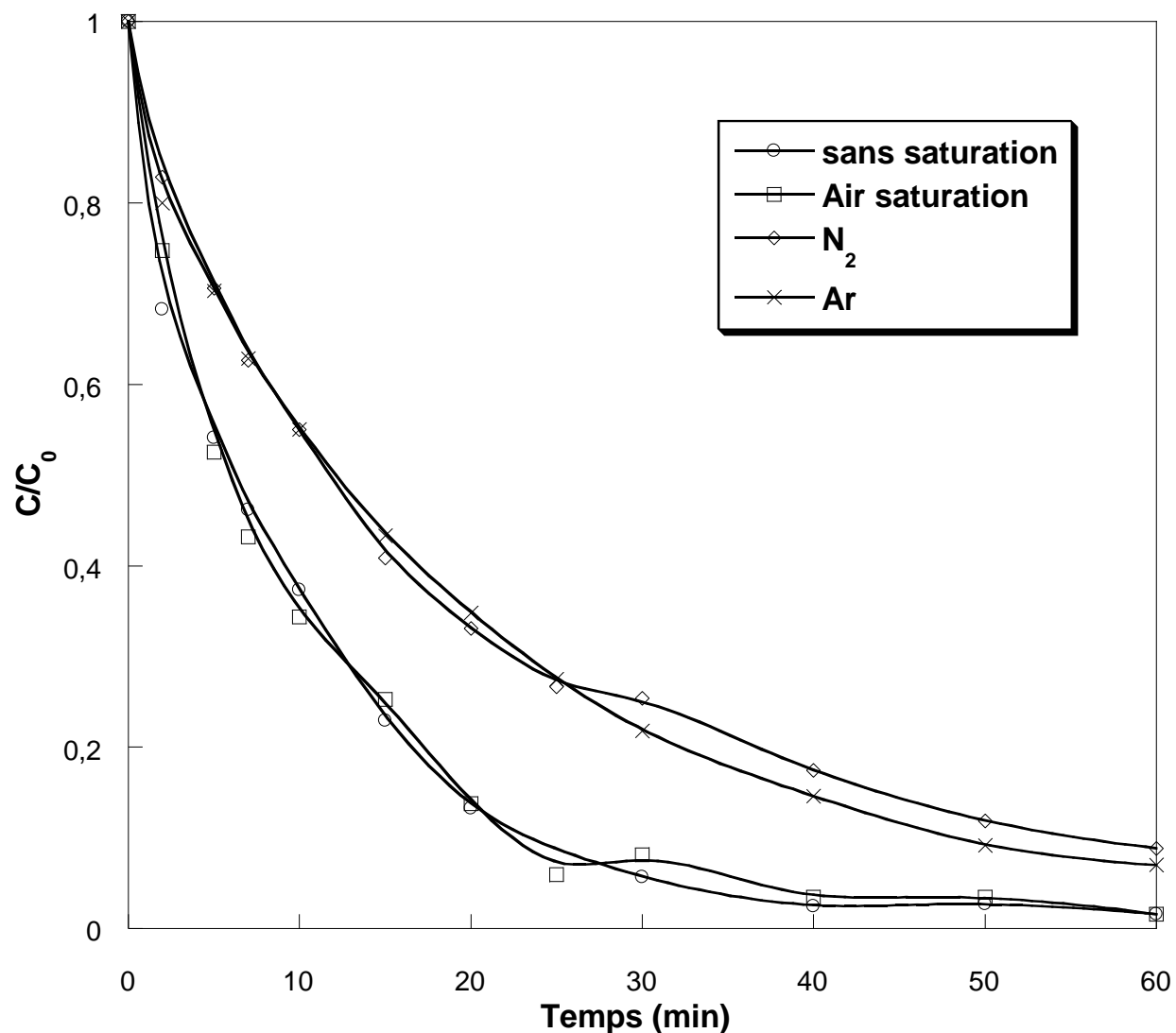


**Figure IV-7:** L'effet de pH initial sur l'efficacité de dégradation de SO par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

#### IV.3.2.6 Effet des gaz dissous

La dégradation de SO par photocatalyse combinée d'iodate a été testée sous différentes atmosphères afin de déterminer l'effet d'oxygène dissous (OD) sur l'efficacité du procédé. Pour cette raison, des solutions de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  du colorant ont été barbotées par l'air, l'Azote (N<sub>2</sub>) ou par l'Argon (Ar) pendant 15 min en obscurité et au long d'illumination. Les résultats obtenus sont rassemblés et comparés à ceux du système non saturé sur la **figure IV-8**. Ces constatations montrent que l'effet de saturation par air (21 % O<sub>2</sub>) n'a été pas significatif sur la cinétique de dégradation. Toutefois, l'efficacité du système a été diminuée de manière égale à des conditions

limitées en oxygène. Un taux d'inhibition de 17 % a été observé après 10 min quel que soit le gaz utilisé. La dégradation de SO n'a été pas complètement arrêtée à des niveaux faibles d'OD. Cette observation peut être associée à la production de l'oxygène durant le traitement grâce à la présence d'iodate, comme ils ont rapporté K. Maeda *et al* [97].



**Figure IV-8:** L'effet des gaz dissous sur la dégradation photocatalytique de SO en présence d'iodate. ( $C_0$ ,  $so = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

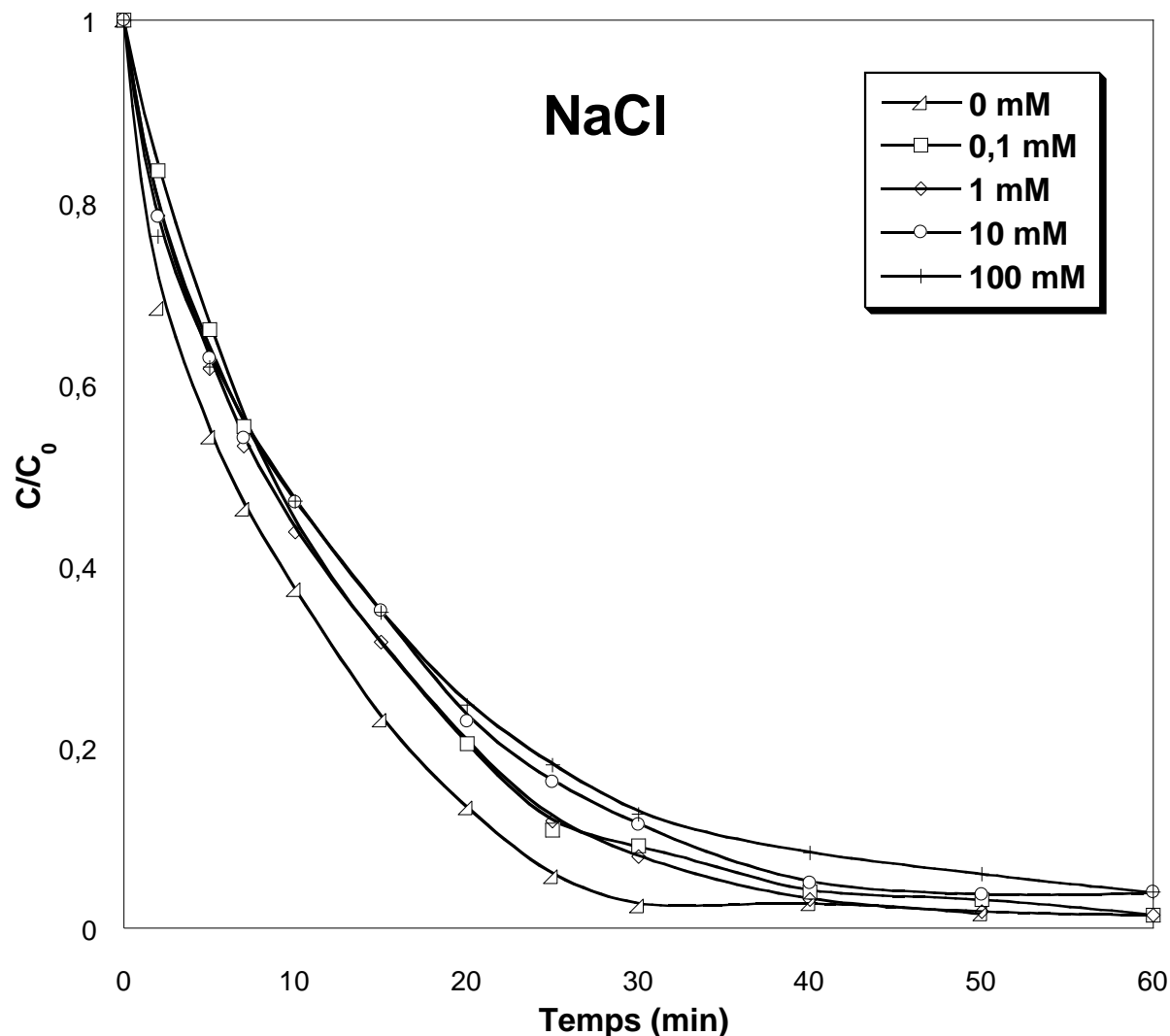
#### IV.3.3 Effet des additifs

Afin d'évaluer l'incidence de la composition de l'eau contenant la Safranine O sur sa dépollution, des composés inorganiques ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$  et  $\text{NaHCO}_3$ ) et organiques (acides humiques et tensioactifs) ont été ajoutés à diverses concentrations au mélange réactionnel.

### IV.3.3.1 Effet des sels

#### IV.3.3.1.1 Effet des chlorures

Les chlorures sont ajoutés à une solution de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) sous forme du sel NaCl à des concentrations dans l'intervalle (0,1 – 100 mM). La dégradation photocatalytique a été réalisée en présence d'iodate à 0,15 mM, le Degussa P25 à  $0,4 \text{ g L}^{-1}$ , à température contrôlée à  $25 \text{ °C}$  et au pH neutre de solution. L'évolution de  $C_{SO,t}/C_{SO,0}$  au cours de temps d'illumination en présence de  $\text{Cl}^-$  a été comparée à celle obtenue en son absence sur la **figure IV-9**. Les résultats expérimentaux montrent une légère inhibition de dégradation avec un effet négligeable de la concentration des chlorures. Après 10 min d'illumination, 56 % de la concentration initiale du colorant a été dégradé en présence de NaCl à 0,1 et 1 mM et 53 % à 10 et 100 mM, en comparant à 62,7 % sans sel. Ces résultats confirment que les chlorures d'iode ne sont pas réactifs avec les radicaux efficaces d'iode. Le faible effet de l'ajout du  $\text{Cl}^-$  peut être attribué au piégeage des  $\bullet\text{OH}$  dont la contribution à la dégradation de SO est relativement faible d'après nos études précédentes.

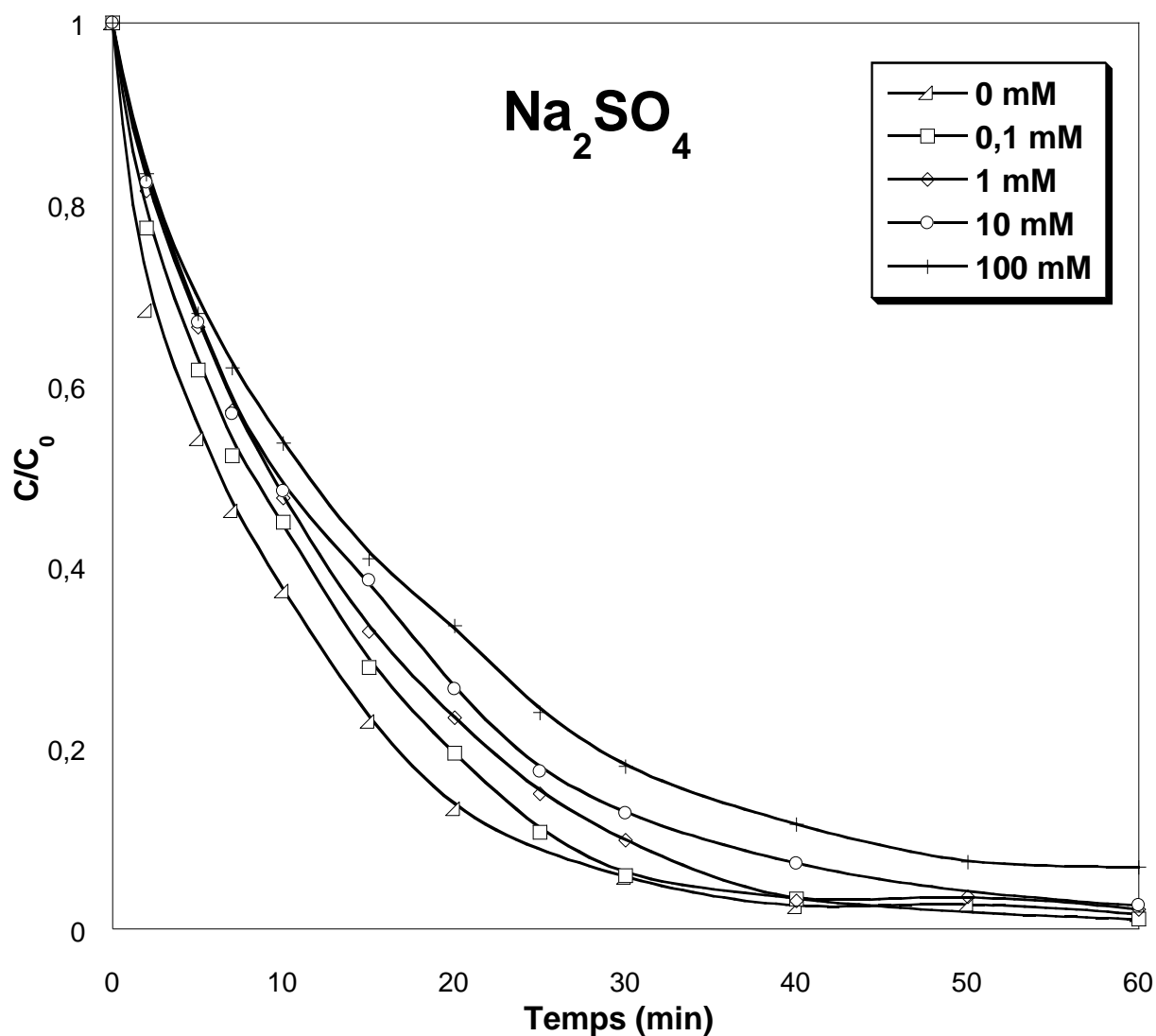


**Figure IV-9:** L'effet de  $\text{Cl}^-$  en diverses concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{IO}_3^-$ . ( $C_{0,\text{SO}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

#### IV.3.3.1.2 Effet du sulfate

La **figure IV-10** présente l'effet de 0,1 mM à 100 mM des ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) sur la cinétique de dégradation d'une solution de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de SO par le système UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{IO}_3^-$ . Les différentes conditions opératoires adoptées dans cette étude sont :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ , température égale à  $25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \approx 6,4$ . Les résultats indiquent que les anions  $\text{SO}_4^{2-}$  ont faiblement affecté la cinétique de destruction du colorant. L'inhibition maximale a été enregistrée à 100 mM tel que la dégradation a reculé de 20,22 % pendant 20 min contre 6 % à 0,1 mM, 10 % à 1 mM et 13 % à 10 mM. Cependant, A. Haddad *et al* [93] ont trouvé que la dégradation de Light Green SF Yellowish (LGSFY) par le procédé UV/ $\text{IO}_3^-$  a été retardée par d'environ la moitié en présence de

$\text{SO}_4^{2-}$  à plus de 0,1 mM. D'après nos résultats, la réactivité des ions sulfates envers les radicaux d'iode est suggérée négligeable.

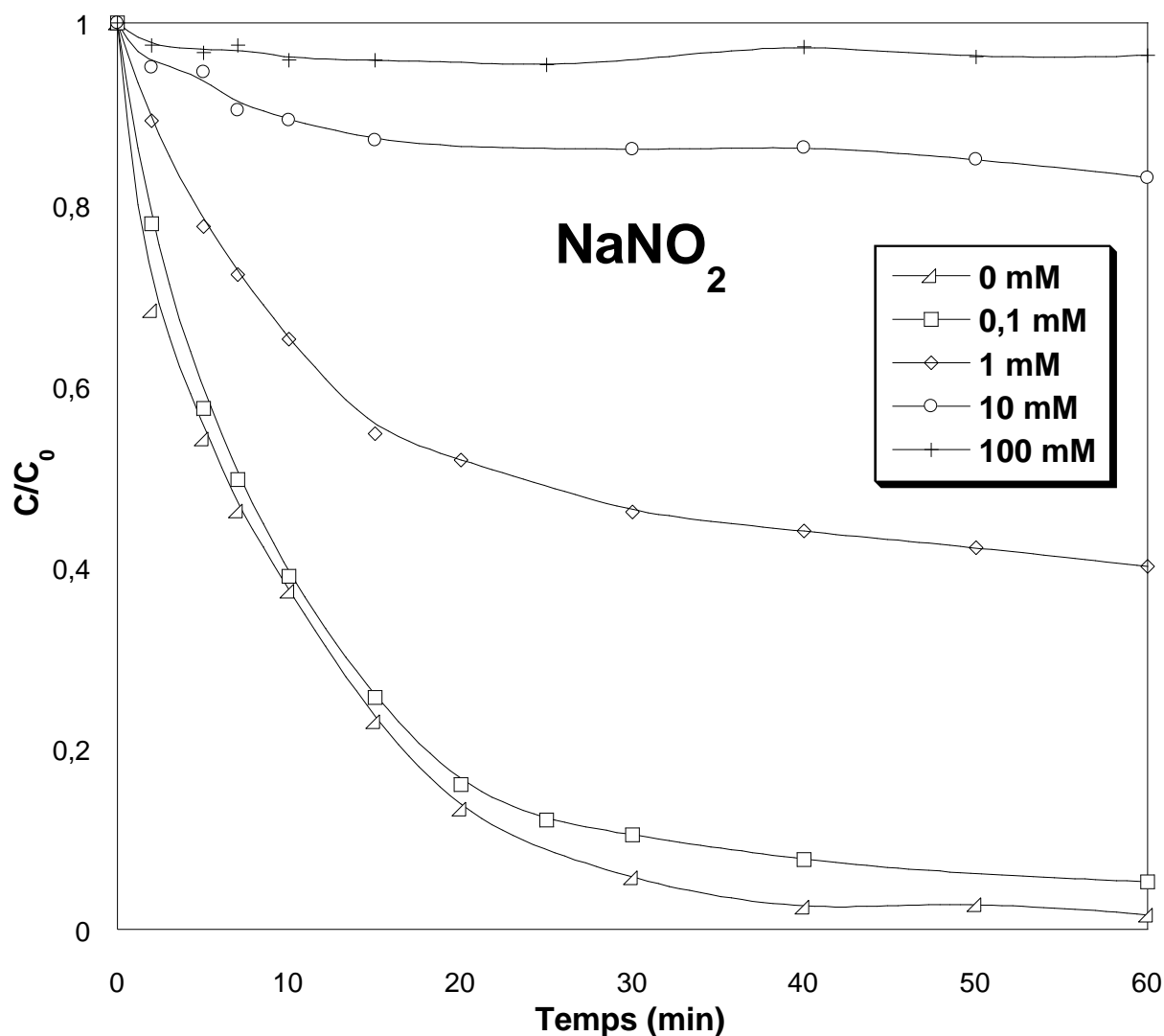


**Figure IV-10:** L'effet de  $\text{SO}_4^-$  en diverses concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{IO}_3^-$  (0,15 mM). ( $C_{0,\text{SO}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

#### IV.3.3.1.3 Effet de nitrites

La **figure IV-11** montre l'effet des ions nitrite à diverses doses (0,1 – 100 mM) sur l'efficacité d'enlèvement de SO par le système photocatalytique combiné d'iodate. Une quantité adéquate du sel  $\text{NaNO}_2$  a été ajoutée à une solution de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de SO contenant  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  et 0,15 mM de  $\text{IO}_3^-$ , maintenue à  $25^\circ\text{C}$  et au pH naturel. Sur la **figure IV-11**, on a constaté que l'ajout du sel a largement altéré la dégradation du contaminant surtout à des concentrations supérieures à

1 mM. De plus, 100 mM a été suffisante pour bloquer toute réaction. 95 %, 60 % et 17 % de  $C_0$  ont été éliminés à des teneurs de 0,1 ; 1 et 10 mM de  $\text{NO}_2^-$  respectivement en comparant à 98,4 % en absence du sel. En photocatalyse classique, l'effet négatif de nitrites a été également drastique qui a été probablement dû à la forte adsorption de ces ions sur la surface du catalyseur, ainsi, moins d'espèces oxydantes pourraient se former.



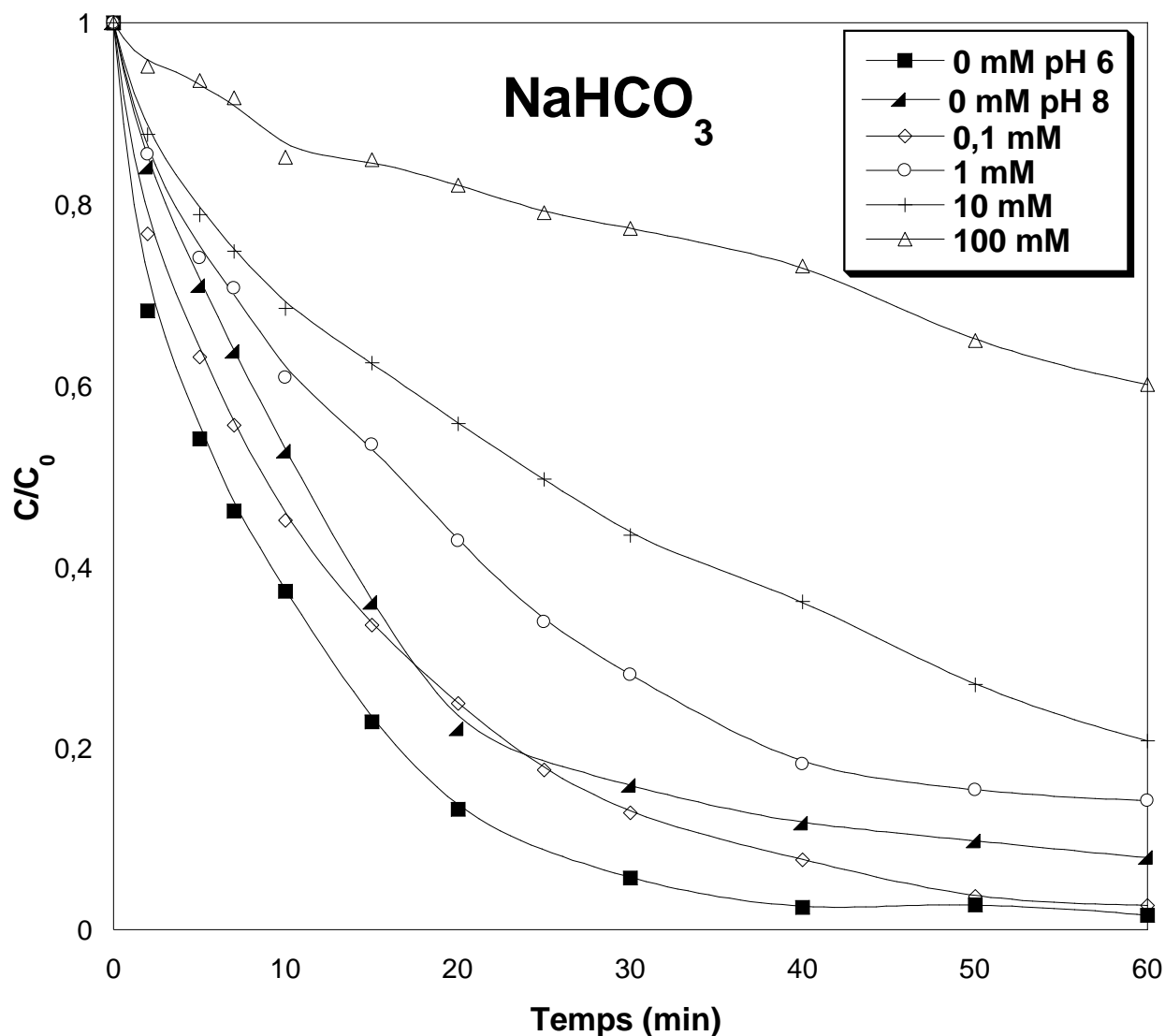
**Figure IV-11:** L'effet de  $\text{NO}_2^-$  en diverses concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{IO}_3^-$  (0,15 mM). ( $C_{0, \text{SO}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

#### IV.3.3.1.4 Effet de bicarbonates

L'impact de la présence des ions bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) sur la performance du procédé UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{IO}_3^-$  (0,15 mM) à oxyder le colorant modèle SO ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) a été également discuté. Le sel  $\text{NaHCO}_3$

a été additionné en différentes doses (0,1 – 100 mM) à la solution colorée qui renferme 0,4 g L<sup>-1</sup> du TiO<sub>2</sub> et 0,15 mM de IO<sub>3</sub><sup>-</sup> à 25 °C. Les différentes expériences ont été opérées au pH libre sachant que l'ajout de ce sel (> 0,1 mM) a alcalinisé la solution (≈ 8). Les résultats associés sont donnés sur la **figure IV-12**. Contrairement au procédé conventionnel et combiné du periodate, le HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> a négativement affecté l'enlèvement du colorant de l'eau quel que soit sa concentration. Le taux d'inhibition a été progressivement augmenté en élevant la quantité du sel ajoutée, e. i, la dégradation de SO a approximativement reculé de 7 %, 12 %, 28 % et 61 % en présence de bicarbonate à 0,1 ; 1, 10 et 100 mM après 30 min d'illumination.

L'effet du bicarbonate a été négligeable en présence de periodate, d'où on présume que la réactivité des radicaux d'iodate envers les ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est limitée. En effet, ces résultats suggèrent que l'alcalinité du bicarbonate peut fortement influencer la cinétique de dégradation du colorant.

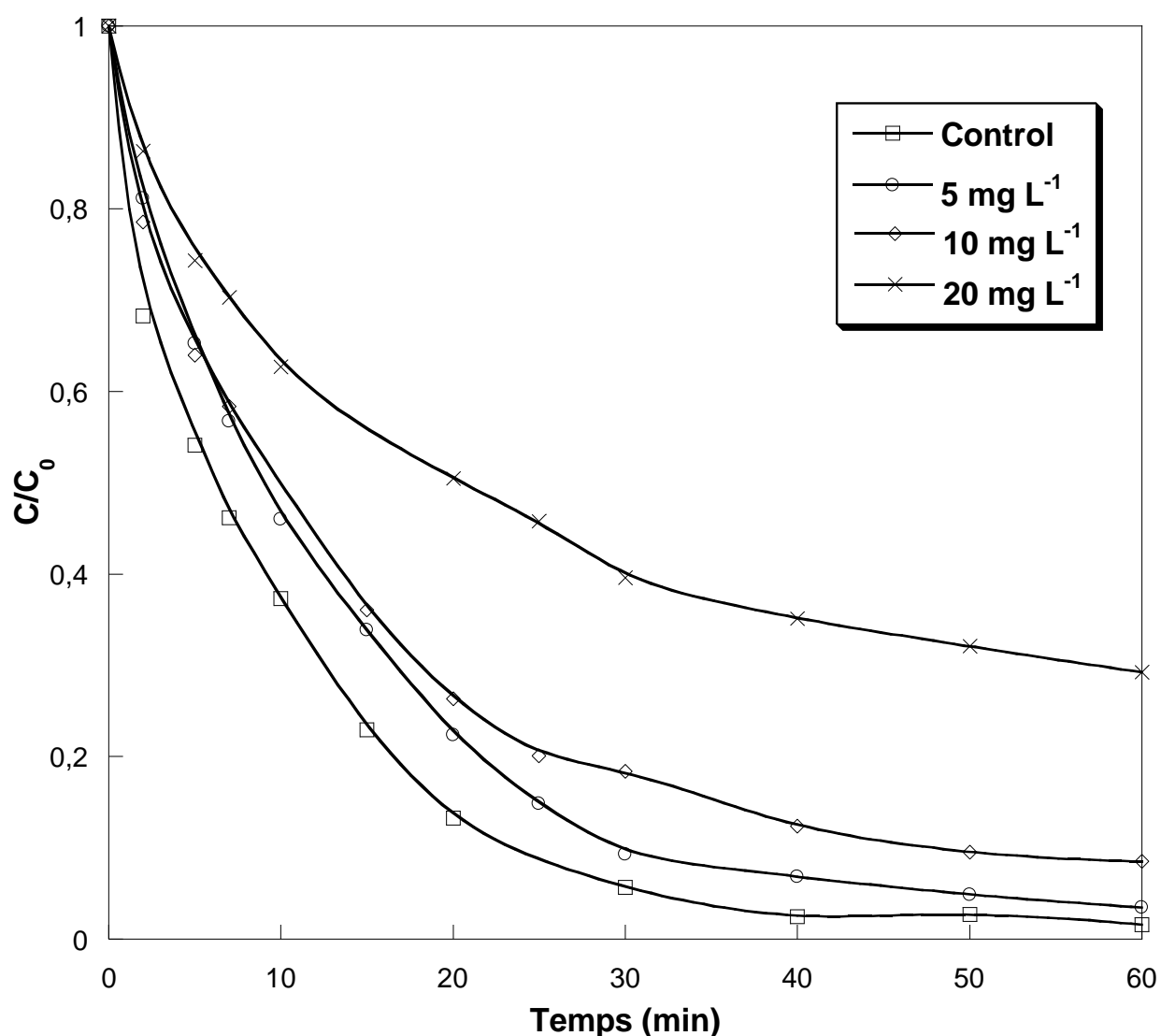


**Figure IV-12:** L'effet de  $\text{HCO}_3^-$  en diverses concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

#### IV.3.3.2 Effet d'acide humique

Cette partie vise à élucider l'influence de la matière organique dissoute (MOD) dans l'eau sur l'efficacité du traitement d'une solution aqueuse de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  d'un colorant modèle (SO) par le procédé UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dans ce contexte, des essais expérimentaux ont été effectués à trois concentrations d'acide humique en tant qu'une MOD : 5, 10 et  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Les conditions opératoires ainsi que les résultats obtenus sont présentés sur la **figure IV-13**. D'après cette figure, l'efficacité de dégradation du colorant a été réduite en présence d'AH dépendamment à sa quantité. A  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de MOD, l'effet négatif a été plus significatif de sorte que la moitié de la

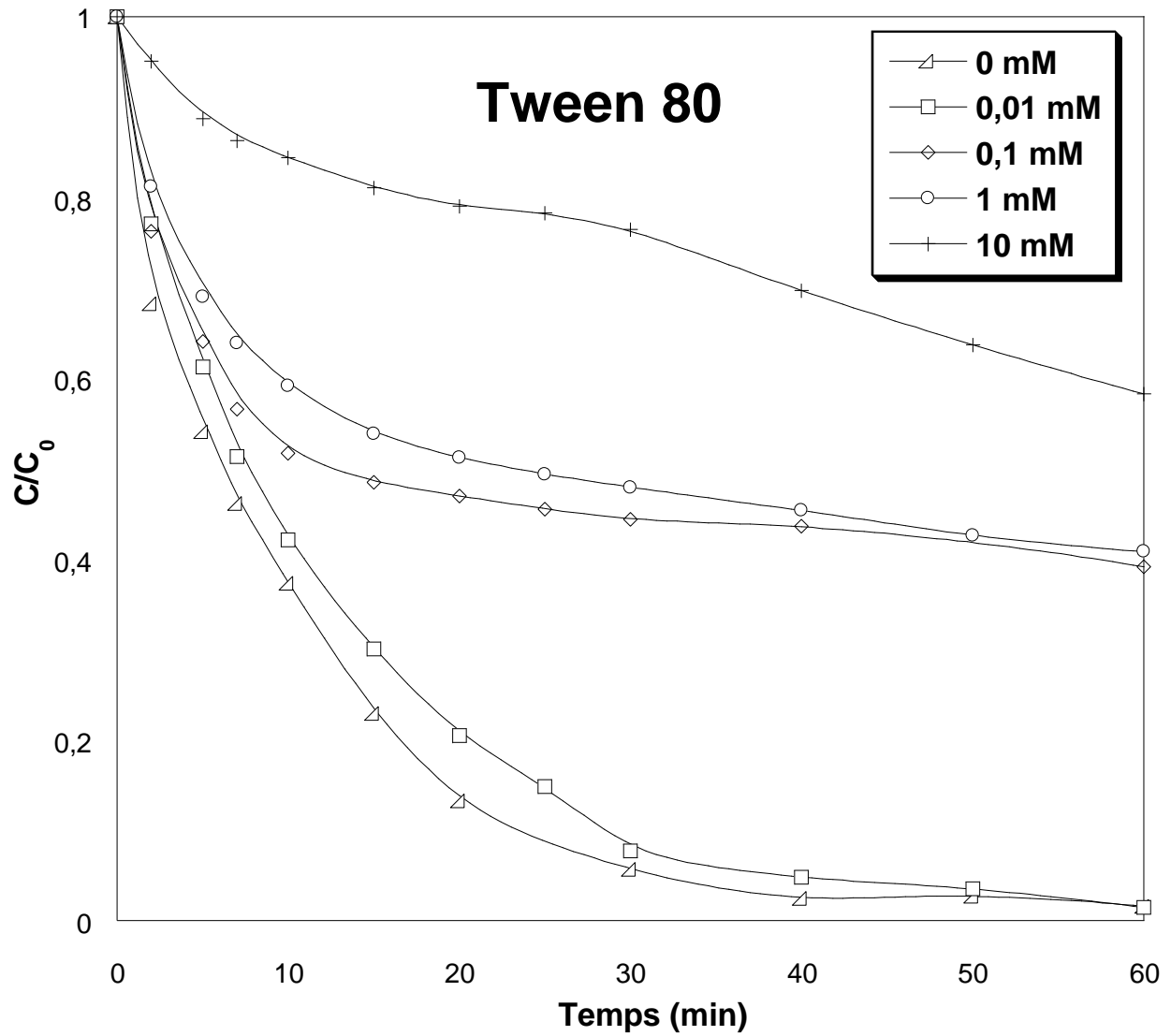
masse initiale du polluant a été éliminé après 20 min, toutefois, la dégradation de la même quantité a pris 7 min à 0 mg L<sup>-1</sup> d'AH, 10 min à 5 mg L<sup>-1</sup> et 12 min à 10 mg L<sup>-1</sup>. Les substances humiques constituent un mélange de composés qui absorbent la lumière de manière plus intense au domaine UV. A des concentrations élevées, la présence de la matière organique devient gênante pour la dégradation photocatalytique comme le nombre des particules photo-activées du TiO<sub>2</sub> diminue. De plus, l'effet piègeurs d'AH envers les <sup>•</sup>OH peut également retarder la dégradation du colorant. Une légère inhibition d'élimination du colorant GLSFY a été observée en présence de la matière humique de 3,3 à 15 mg L<sup>-1</sup> par l'iodate photoactivé [93].



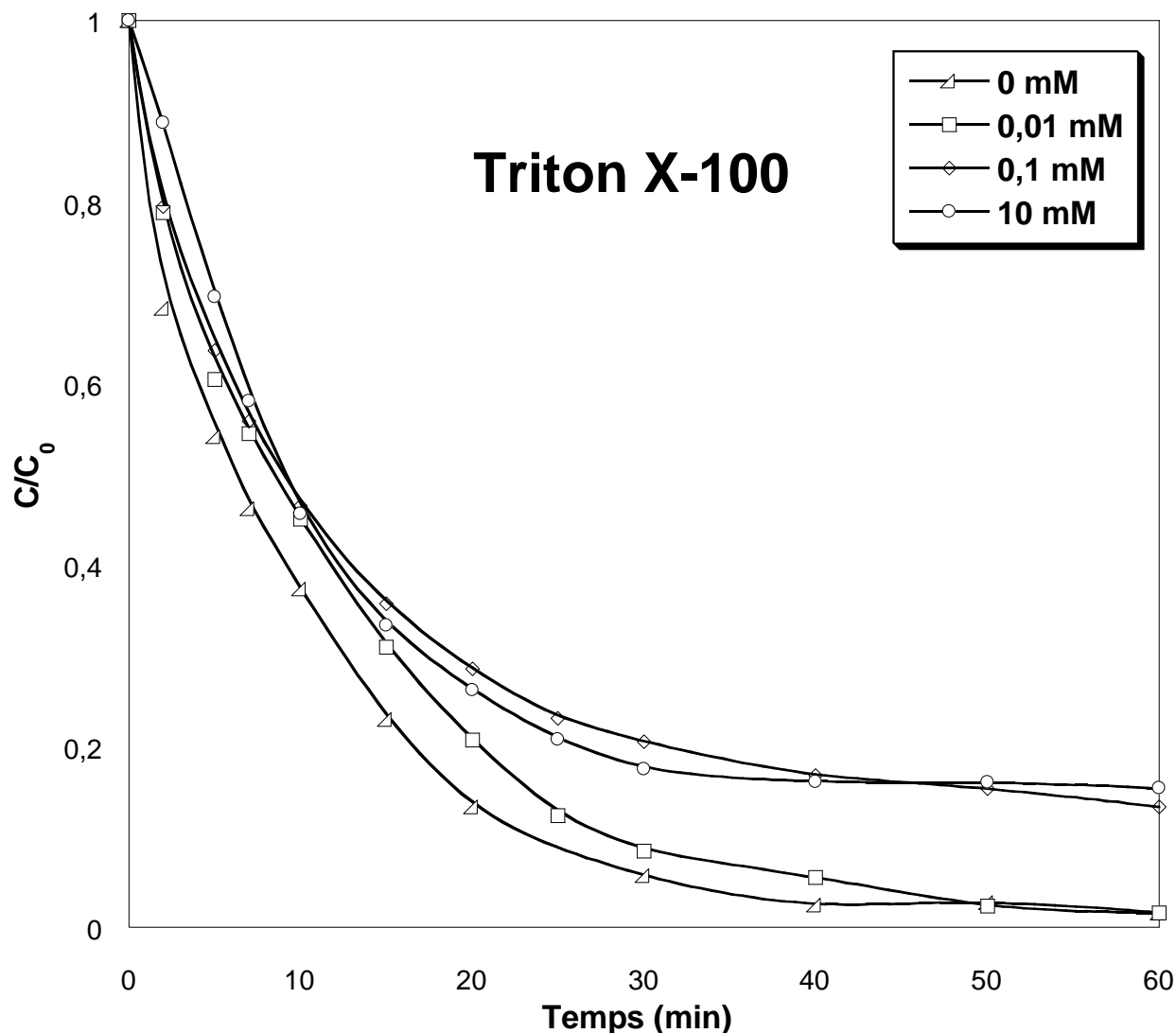
**Figure IV-13:** L'effet de l'ajout d'acide humique à différentes concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. (C<sub>0,SO</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T = 25°C et pH~6).

#### IV.3.3.3 Effet des surfactants

En plus des substances humiques, la performance du système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup> a été évaluée dans des solutions de SO contenant des tensio-actifs : Tween 80 et Triton X-100 à diverses concentrations (0,01 – 10 mM). La concentration initiale du colorant a été fixée à 10 mg L<sup>-1</sup>. L'évolution du rapport C/C<sub>0</sub> de SO au cours de temps d'illumination en différents cas ainsi que les conditions expérimentales adoptées, sont présentées sur les **figures IV-14** et **IV-15** pour T80 et T100 respectivement. La **figure IV-14** a montré une inhibition remarquable en présence de T80 à > 0,1 mM. Plus la concentration en T80 est élevée plus le taux d'inhibition est important tel que la dégradation a été réduite de 37 % en présence de 0,1 mM du T80, 39 % à 1 mM et 57 % à 10 mM. Contrairement au T80, le tensioactif Triton X-100 (**figure IV-15**), a légèrement affecté l'élimination du colorant. Les taux d'inhibition après une heure de réaction sont 0 %, 11,7 % et 13,7 % pour des concentrations en T100 de 0,01 mM, 0,1 mM et 10 mM dans le même ordre.



**Figure IV-14:** L'effet de Tween 80 en différentes concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

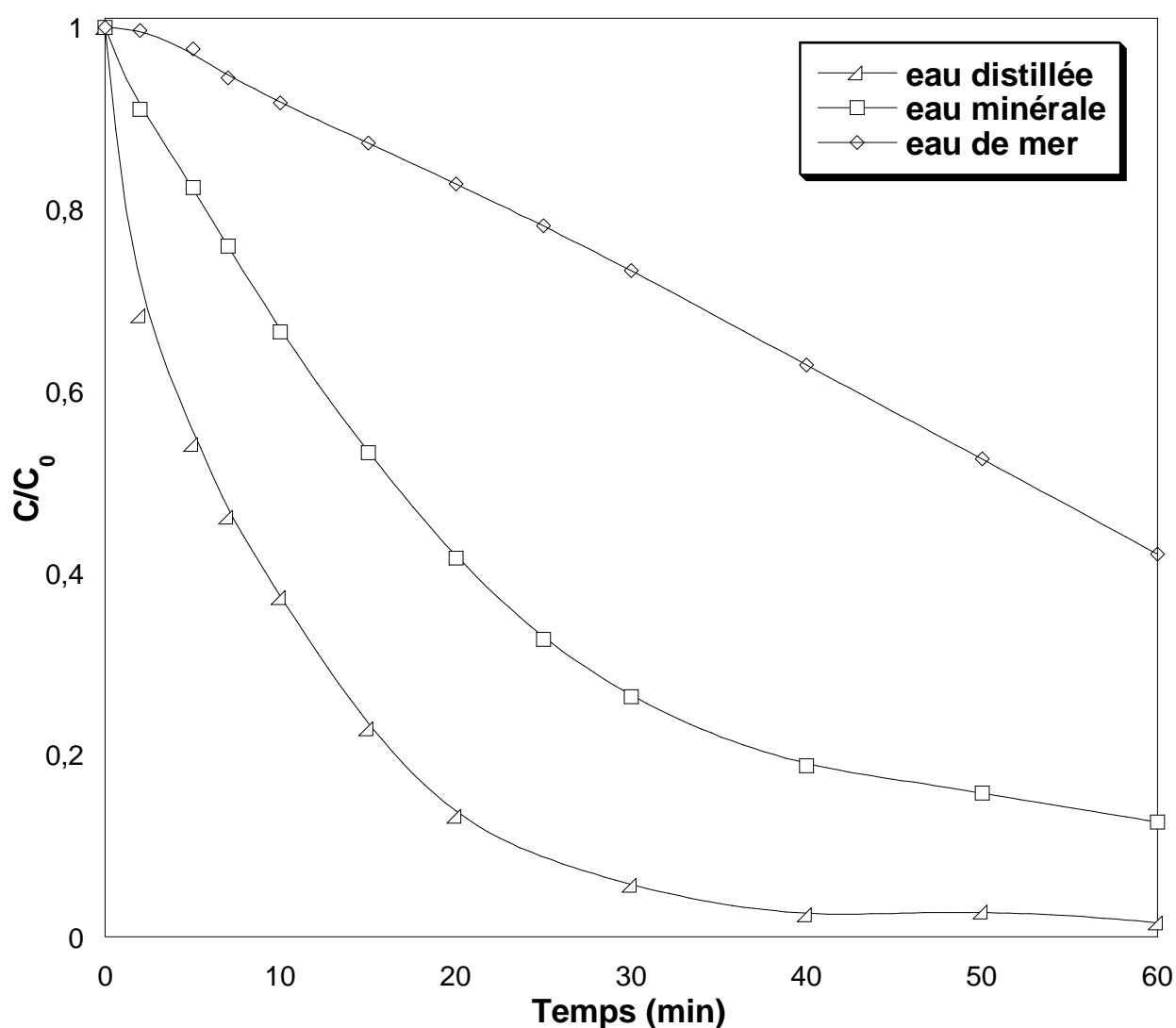


**Figure IV-15:** L'effet de Triton X-100 en différentes concentrations sur la dégradation de SO par le système UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. (C<sub>0,SO</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T = 25°C et pH ~ 6).

#### IV.3.4 Effet de matrices d'eau

Les eaux naturelles peuvent également atteindre une contamination par les effluents colorés. Il est alors nécessaire de tester l'efficacité du procédé étudié (UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) à enlever le colorant modèle SO des matrices naturelles. Pour ce but, des différentes solutions colorées sont préparées avec de l'eau minérale et l'eau de mer dont la composition chimique et l'acidité sont données sur le **tableau II-3 (chapitre II)**. Les expériences expérimentales ont été effectuées au pH libre en gardant les autres conditions opératoires que dans l'eau distillée. Les résultats correspondants sont comparés et illustrés sur la **figure IV-16**. Sur cette figure, l'effet néfaste des matrices étudiées

sur l'efficacité du traitement est très clair de sorte qu'il a été autant plus prononcé dans l'eau de mer. Après une heure de réaction, le pourcentage de dégradation a été réduit de 11 % dans l'eau minérale et d'environ de 40,5 % dans l'eau de mer. L'influence des différents ions inorganiques a révélé que les anions bicarbonate et sulfate (à  $> 1$  mM) peuvent retarder la cinétique d'enlèvement du polluant dans l'eau minérale. Ainsi, la présence de  $\text{HCO}_3^-$  à 4 mM et les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  à 0,7 mM voire une quantité de matière organique sont probablement le responsable de la réduction en taux de dégradation de SO dans l'eau minérale. En eau de mer, l'excès en chlorures ( $> 500$  mM) a empêché la pénétration de lumière réduisant ainsi l'efficacité du photon.



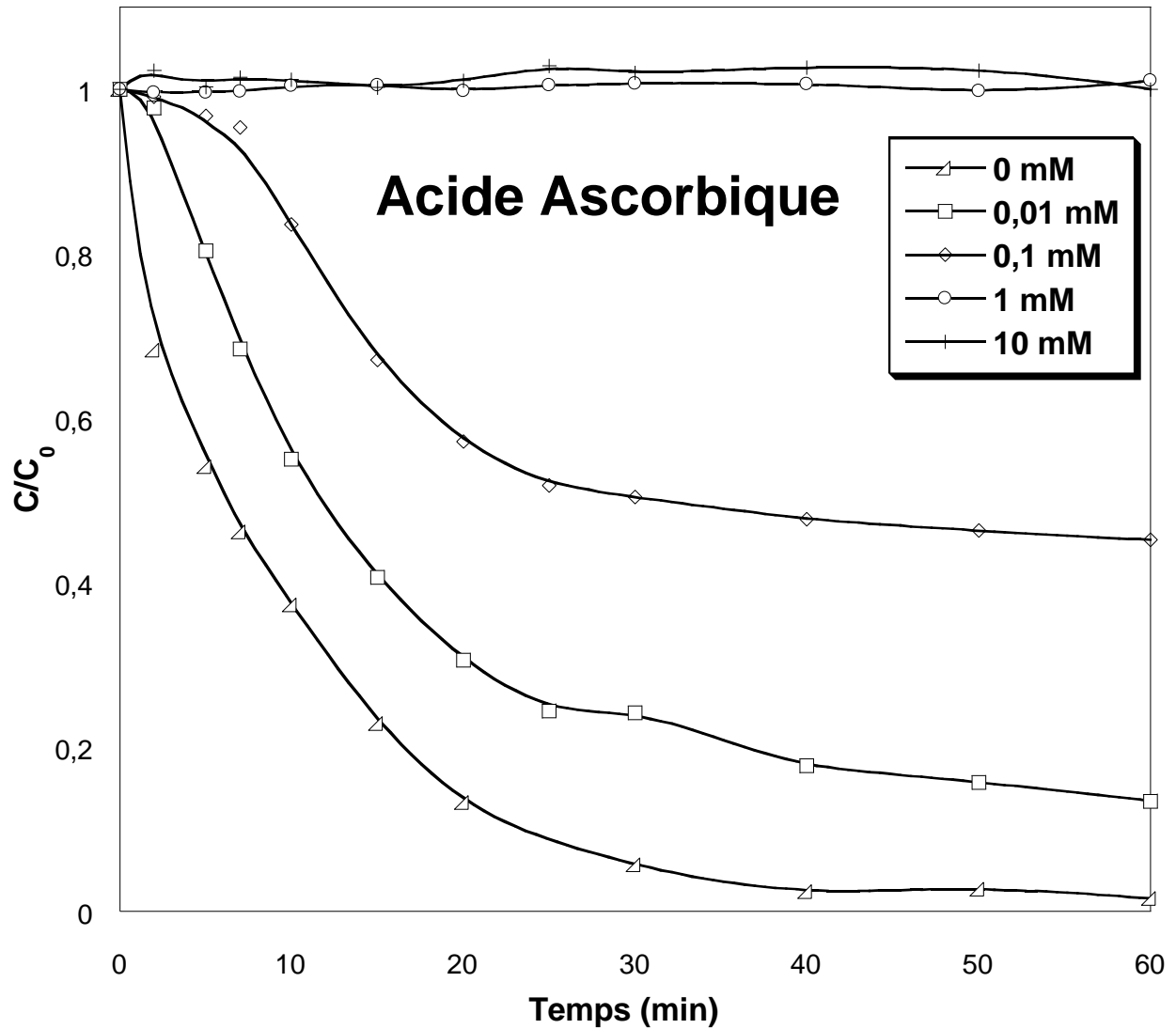
**Figure IV-16:** L'effet des matrices naturelles d'eau sur la cinétique de dégradation de SO par le procédé UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. ( $C_{0,SO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

### IV.3.5 Etude des piègeurs

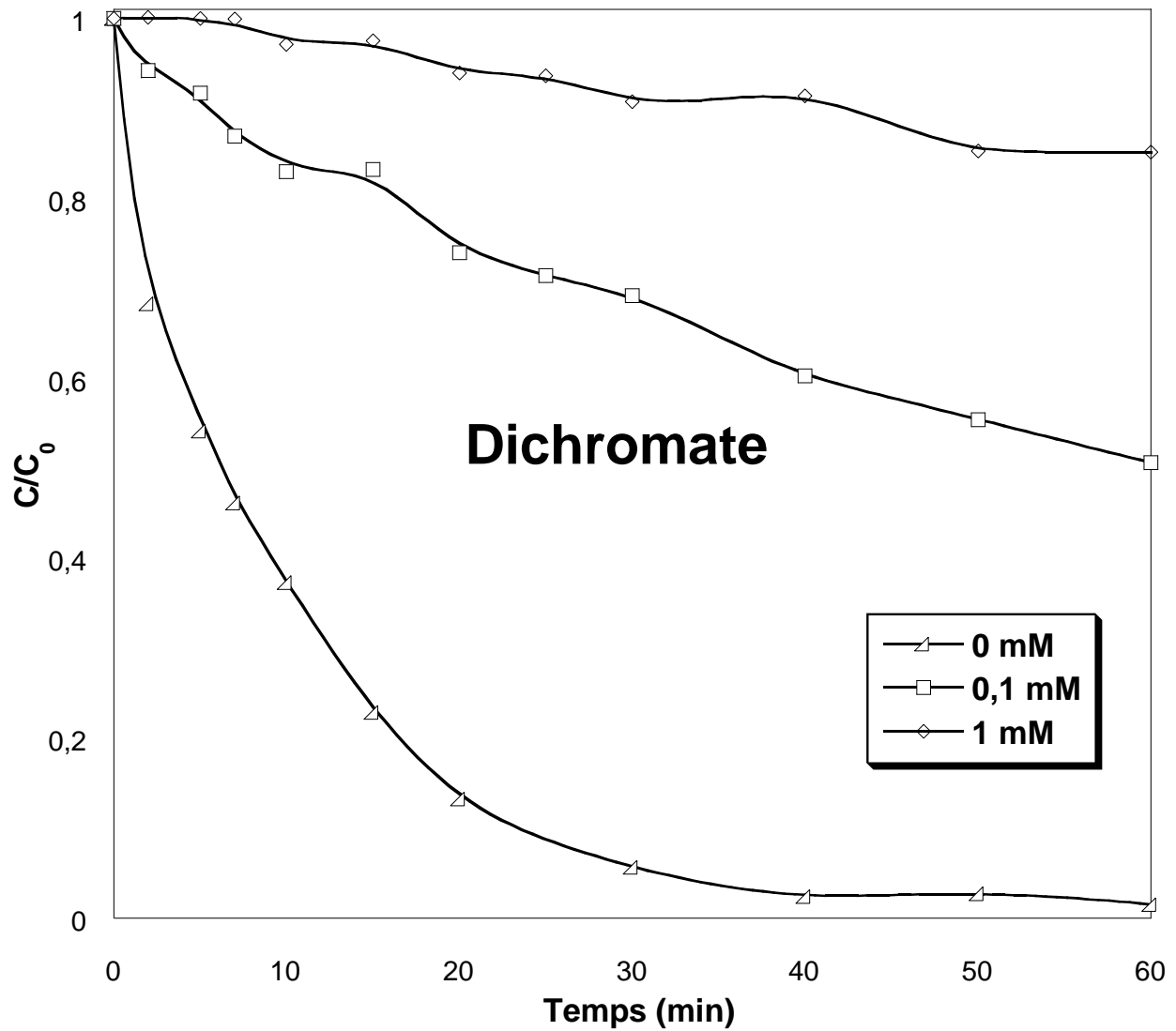
Dans les parties précédentes, un ensemble des espèces oxydantes a été prévu être responsable de la dégradation de la molécule cible, notamment : des radicaux d'iode, l'anion superoxyde, les  $\cdot\text{OH}$ , .... Pour identifier les espèces qui ont efficacement contribué à la destruction du colorant, plusieurs sondes chimiques sélectives ont été y impliquées à des concentrations comprises entre 0,01 et 100 mM pour assurer un excès par rapport au colorant. Les résultats (**figure IV-17**) montrent qu'en présence d'acide ascorbique à partir de 1 mM ( $[\text{AA}]/[\text{SO}] \approx 35$ ), la dégradation a été totalement arrêtée ce qui indique qu'elle a suivi une voie radicalaire. En photocatalyse hétérogène, la dégradation des composés organiques s'effectue directement sur les trous, ou indirectement par les espèces oxydantes générées au niveau de la surface du catalyseur grâce aux électrons de la bande de conduction et/ou aux trous de la bande de valence. Pour cette raison, le dichromate et l'oxalate ont été ajoutés à différentes doses comme des piègeurs appropriés des  $e^-_{bc}$  et  $h^+_{bv}$  respectivement. D'après les **figures IV-18** et **IV-19**, 83,56 % de la masse initiale du colorant a été resté dans la solution en ajoutant 1 mM de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$  contre uniquement 9,5 % en présence de la même quantité d'oxalate. Ceci suggère que la destruction du contaminant a été accomplie majoritairement par photocatalyse indirecte où la réduction par  $e^-_{bc}$  semble être l'origine des radicaux efficaces. La contribution des espèces réactives d'oxygène à l'oxydation de SO, a été évalué par l'ajout de benzoquinone (**figures IV-20**), sodium azide (**figures IV-21**) et méthanol (**figures III-22**) comme étant des piègeurs de  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $^1\text{O}_2$  et de  $\cdot\text{OH}$  respectivement. Les résultats sur les **figures IV-21** et **IV-22**, montrent que la destruction a reculé par 21 % en présence de 10 mM du méthanol ( $[\text{AA}]/[\text{SO}] \approx 350$ ), et par 12,21 % à 10 mM de  $\text{NaNO}_3$ . Cependant, l'effet inhibiteur de BQ a été plus prononcé tel que seulement 19 % de  $\text{C}_{\text{SO},\text{CO}}$  a été converti à 1 mM du piègeur. Le rôle des espèces réactives d'iode a également étudié, du fait que l'addition des  $\text{IO}_3^-$  au système classique a largement accéléré la cinétique de dégradation. Pour discerner l'efficacité des radicaux d'iode, le phénol a été utilisé à diverses doses (0,01 – 10 mM) (**figure IV-23**). A 1 mM du piègeur, la dégradation photocatalytique de SO a perdu 71 % de son efficacité. Ces constatations suggèrent une participation majeure de  $\text{O}_2^{\cdot-}$  et des radicaux d'iode dans l'élimination de la molécule du colorant.

**Tableau IV-4** : Contribution de différents espèces réactives à la dégradation de SO par le procédé UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

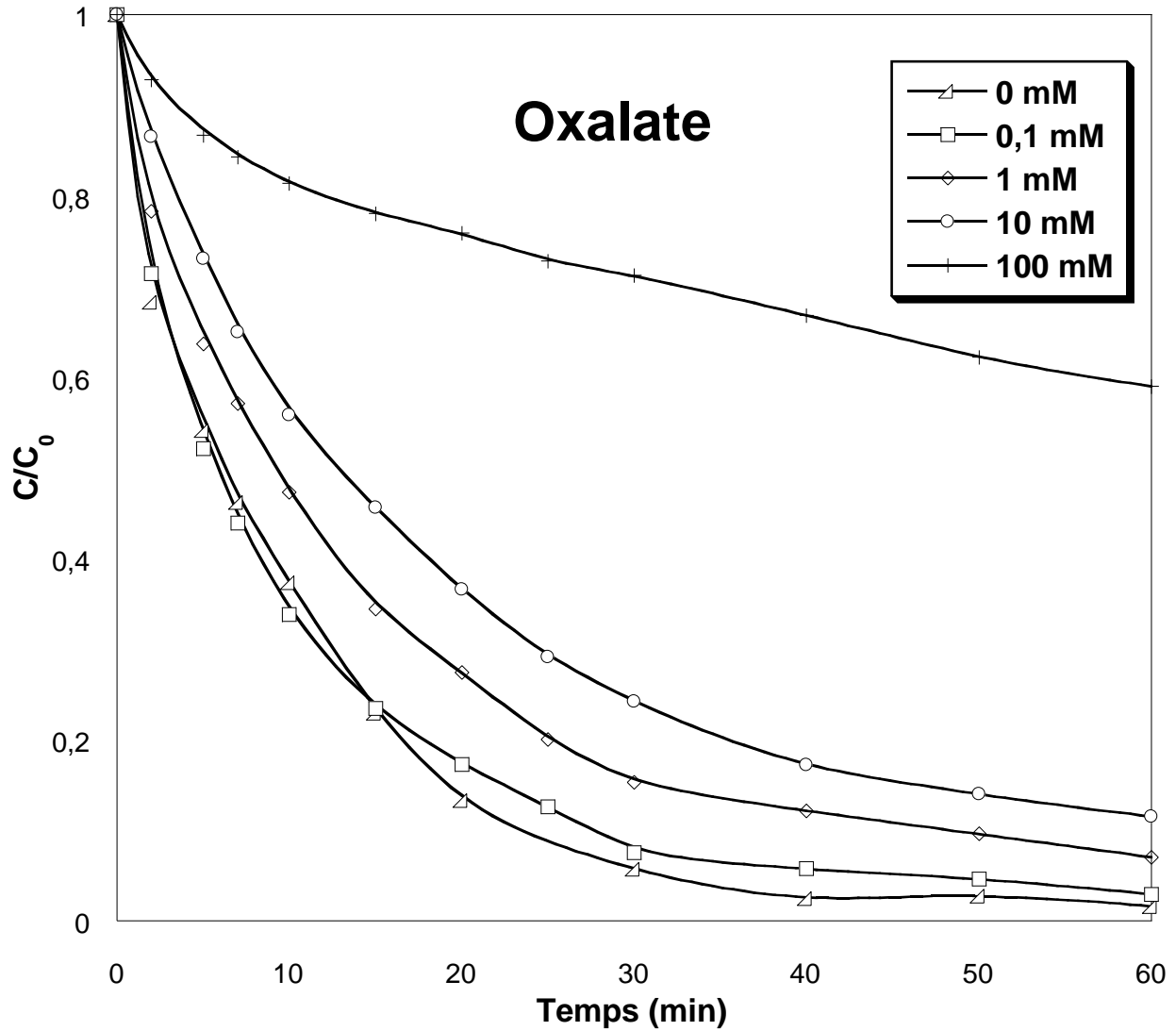
Espèce oxydante	Piégeur	Constante de vitesse de réaction (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Concentration (mM)	Inhibition de dégradation %
tout	Acide ascorbique	-	1	100
e <sup>-</sup> <sub>cb</sub>	Dichromate	-	1	83,56
h <sup>+</sup> <sub>vb</sub>	Oxalate	-	1	9,5
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	Benzoquinone	0,9 – 1 × 10 <sup>9</sup> [73]	1	81
<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	Sodium Azide	2 × 10 <sup>9</sup> [73]	10	12,21
•OH	Méthanol	1 × 10 <sup>9</sup> [72]	10	21
IO <sub>3</sub> <sup>•</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>•</sup>	Phénol	-	10	71,5



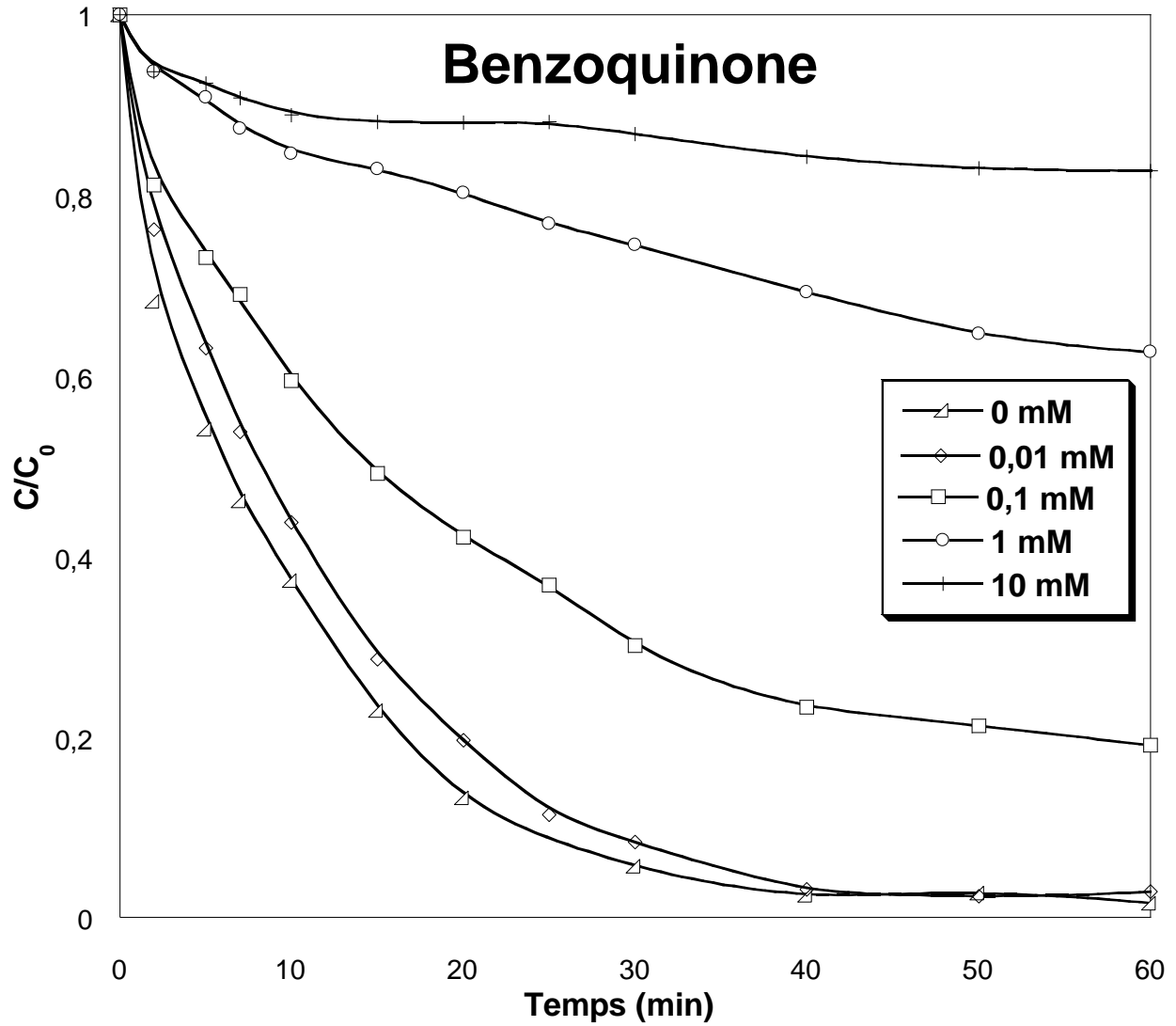
**Figure IV-17:** Effet piègeur d'Acide Ascorbique en diverses concentrations (0 - 1 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).



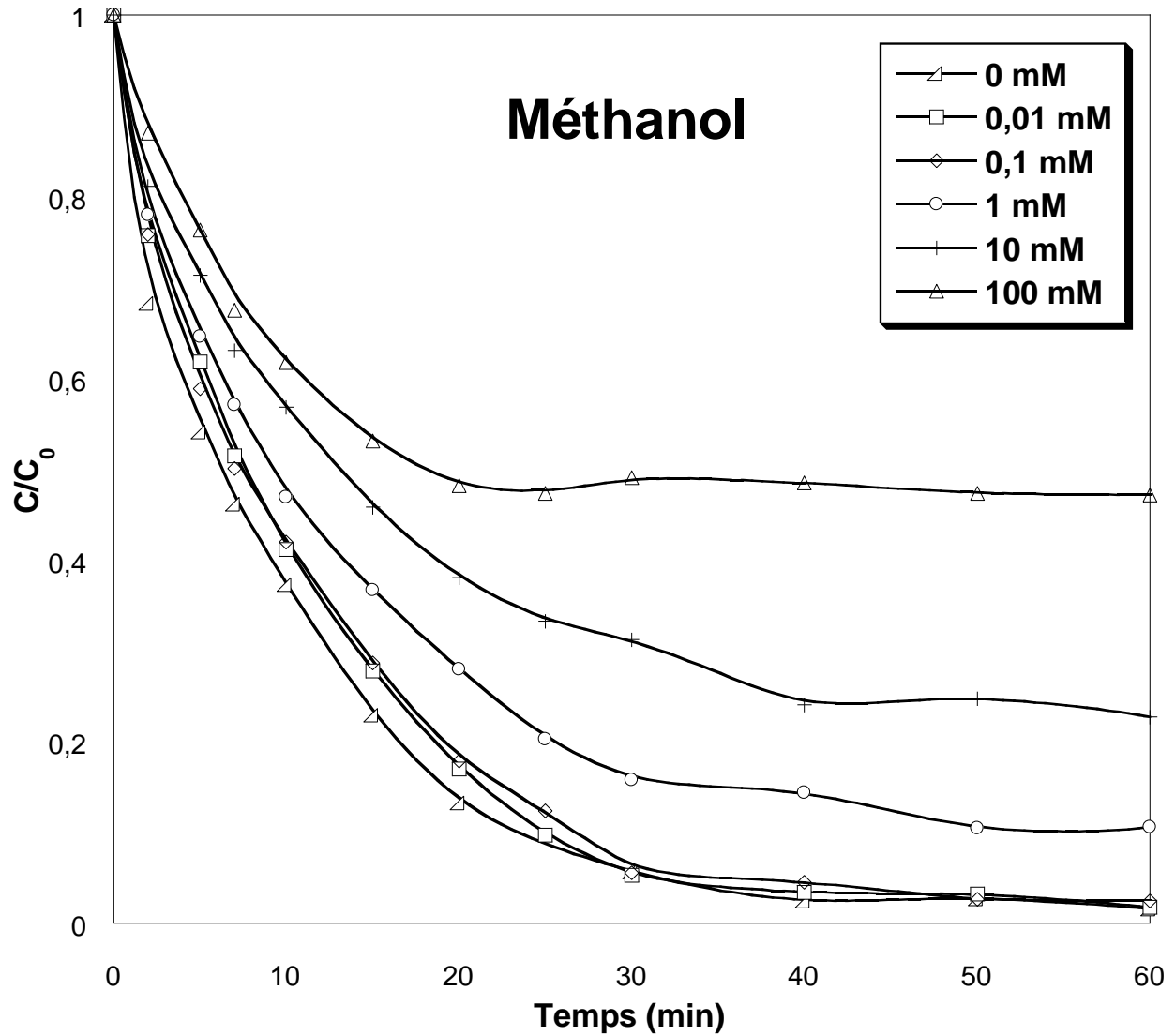
**Figure IV-18:** Effet piègeur de Dichromate en diverses concentrations (0 - 1 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).



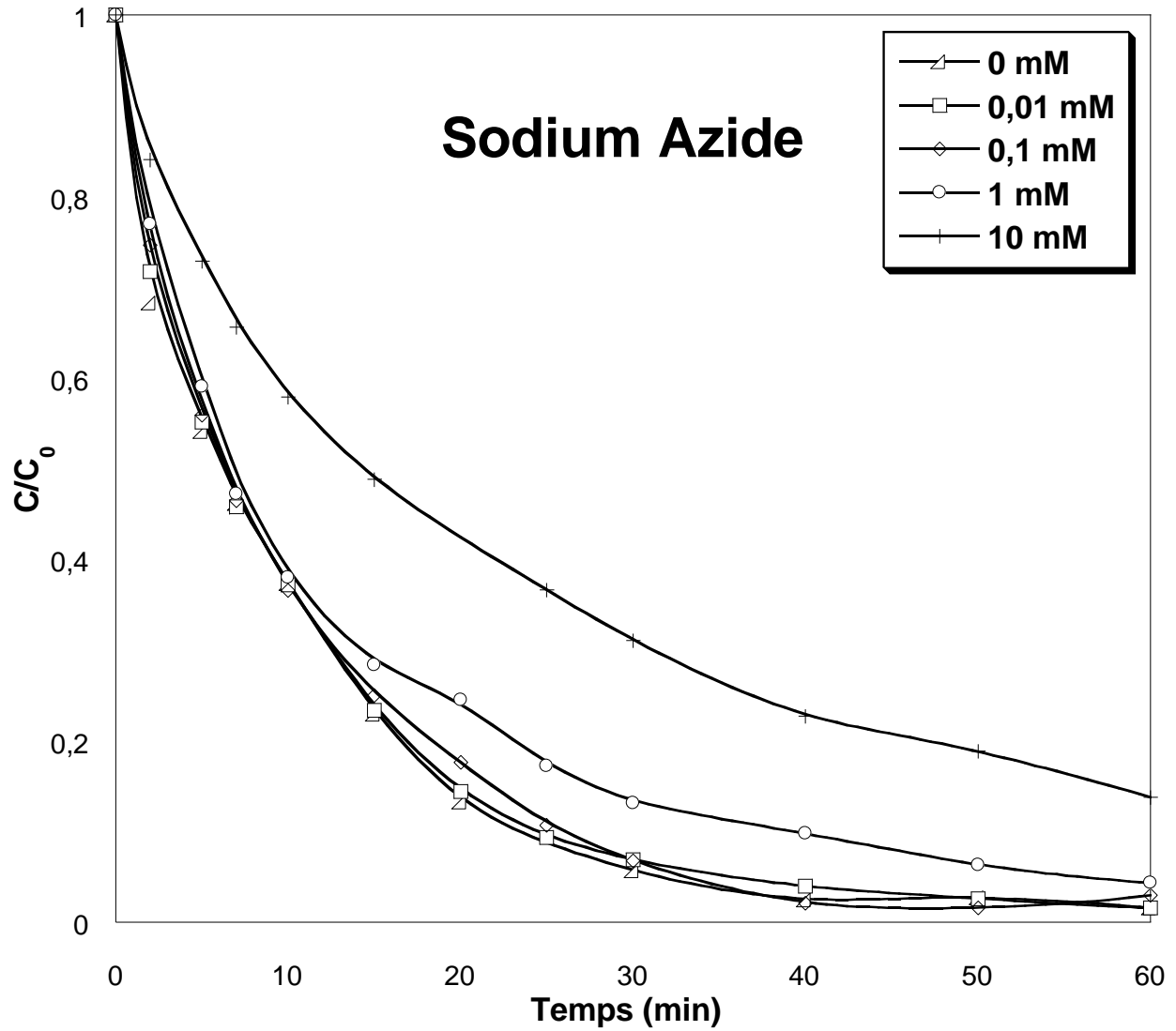
**Figure IV-19:** Effet piègeur d'Oxalate en diverses concentrations (0 - 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).



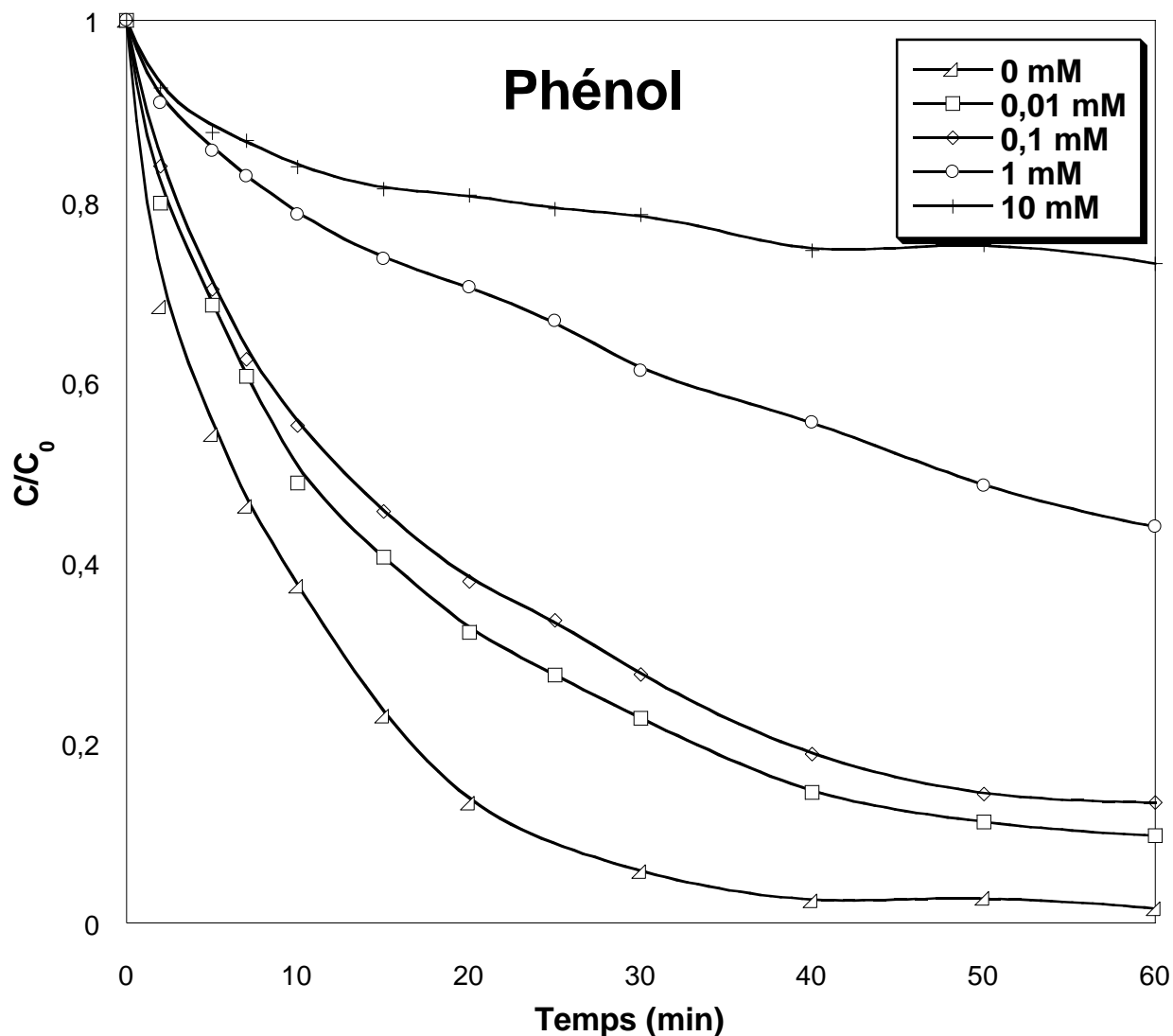
**Figure IV-20:** Effet piègeur de Benzoquinone en diverses concentrations (0 - 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).



**Figure IV-21:** Effet piégeur du Méthanol en diverses concentrations (0 - 100 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).



**Figure IV-22:** Effet piègeur du Sodium Azide en diverses concentrations (0 - 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).



**Figure IV-23:** Effet piègeur du Phénol en diverses concentrations (0 - 10 mM) sur la dégradation photocatalytique de SO ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence d'iodate. (Conditions opératoires :  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

#### IV.4 Conclusion

Le système UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{IO}_3^-$  a prouvé sa capacité vis-à-vis l'enlèvement du colorant safranine O aqueux. L'implication de l'anion  $\text{IO}_3^-$  avec le  $\text{TiO}_2$  illuminé a significativement amélioré la cinétique de dégradation. Plus la quantité d'iodate ajouté est importante, plus le procédé est performant jusqu'à une concentration de 50 mM après laquelle la dégradation s'est ralentie. L'efficacité du traitement a été négativement affectée à des solutions plus concentrées en colorant par contre, l'augmentation en masse du  $\text{TiO}_2$  a été bénéfique dans l'intervalle étudié. L'effet de la

température n'a été pas significatif et la dégradation de SO a été autant meilleure en milieu acide. L'efficacité du traitement a été sensible aux atmosphères limitées en oxygène avec nulle influence de l'aération. L'étude de l'impact des sels a montré un effet indésirable en présence de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , et qui est devenu plus drastique à des teneurs élevées en  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$ . La dégradation des solutions contenant de l'acide humique, le Tween 80 ou le Triton X-100 a été entravée. A base de ces résultats concernant l'effet des sels et de la substance organique, le recul du taux de dégradation dans l'eau minérale et l'eau de mer qui a été plus prononcé dans cette dernière, a été expliqué. L'ajout de différents piègeurs des radicaux libres a permis de conclure que SO a été détruite par voie radicalaire où la contribution de  $\text{O}_2^{\bullet-}$  et des radicaux d'iode a été primordiale suivi par  $\bullet\text{OH}$  puis  $^1\text{O}_2$ .

# CHAPITRE V

## V. Dégradation sonophotocatalytique de SO

### V.1 Introduction

Les premières études sur les effets chimiques des ultrasons étaient pour l'oxydation des ions iodures en iode, réalisées par Richards et Loomis en 1927 [98]. Avec l'apparition des céramiques piézoélectriques (1980), l'utilisation des ultrasons de haute fréquence en chimie s'est considérablement développée. Les effets des ultrasons sont à l'origine du phénomène de cavitation qui se définit par la formation, la croissance et l'effondrement de microbulles gazeuses en phase liquide. Les températures et les pressions extrêmement élevées qui se forment lors de l'effondrement des bulles de cavitation dans les solutions aqueuses entraînent la dissociation thermique de la vapeur d'eau en radicaux hydroxyles réactifs. En effet, ce phénomène est une importante source de réactions physico-chimique et à l'origine de toutes les applications sonochimiques. La présence de ces oxydants puissants et non sélectifs dans les eaux polluées sert à l'élimination et la minéralisation des composés organiques y présents. Malgré l'efficacité notable de la dégradation sonochimique vis-à-vis une large gamme de polluants réfractaires, ce procédé présente une faible performance envers les polluants organiques hydrophiles non volatils, du fait de la faible proportion de radicaux hydroxyles atteignant cette zone. Pour pallier à cet inconvénient, l'assistance des US par un autre procédé d'oxydation avancé a été suggéré, à savoir la photolyse à 254 nm [99][100], la photocatalyse, le procédé Fenton [101], .... Plusieurs recherches [102][103][104][105] se sont intéressées du couplage sono-photocatalytique et l'effet synergétique entre les deux procédés qui le constituent. Elles ont souligné que ce couplage permet notamment de réduire le temps de réaction, minimiser les quantités de réactifs et assurer une minéralisation complète de la molécule de départ et celle des produits de dégradation [106]. Cependant, la majorité de ces études ont été effectuées aux basses fréquences (20 kHz) où l'effet de synergie a été trouvé autant plus important qu'avec les ultrasons de haute fréquence.

Cette dernière partie porte sur l'étude de l'oxydation du colorant safranine O (SO) par l'action des ultrasons à 600 kHz puis par le couplage sono-photocatalytique (600 kHz, 120 W). L'effet de la puissance acoustique (40 – 120 W), l'ajout de  $\text{TiO}_2$  et l'effet des anions periodate et iodate sur la dégradation sonochimique ont été examinés. Par la suite, le traitement par sono-photocatalyse a été effectué et les résultats obtenus sont comparés à ceux de sonocatalyse (US/ $\text{TiO}_2$ ) et de

photocatalyse (UV/TiO<sub>2</sub>) aux mêmes conditions opératoires pour but d'évaluer l'effet synergétique durant la combinaison. L'intensification de dégradation par IO<sub>4</sub><sup>-</sup> et IO<sub>3</sub><sup>-</sup> a été également testée pour chacun des procédés. Enfin, la minéralisation du composé cible a été effectuée par le suivi de la déplétion du carbone organique durant les procédés : UV/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup> et US (120 W).

## V.2 Matériels et protocole expérimental

Les expériences de dégradation du colorant SO soit par US seuls ou combinés aux systèmes UV/TiO<sub>2</sub> ou UV/TiO<sub>2</sub>/oxyhalogène, ont été conduites dans un réacteur à double enveloppe en verre de 500 mL de capacité. Les irradiations ultrasonores sont introduites au fond de la solution à l'aide d'un transducteur opérant à une fréquence de 600 kHz. Le générateur qui alimente le transducteur fonctionne à puissance électrique variable. Pour tous les essais, la température a été maintenue constante à 25 °C grâce au cryothermostat afin d'éviter les fluctuations thermiques induites par ultrasons. La puissance acoustique dissipée dans le réacteur a été déterminée par la méthode calorimétrique pour laquelle la double enveloppe a été complètement vidée pour éviter tout échange thermique avec l'extérieur. La température de la solution a été surveillée en utilisant un thermocouple immergé dans le milieu réactionnel. Le réacteur utilisé est représenté sur la **figure V-1**. Afin de réaliser la dégradation sonophotocatalytique du polluant, le montage précédent a été muni de la lampe UV (365 nm) déjà employée en photocatalyse, partiellement immergée et fixée au centre du sonoréacteur. La variation de la concentration de SO au cours de temps a été suivie par spectrophotométrie en exploitant la loi de Beer-Lambert. L'abattement de la matière organique au cours de la dégradation de SO par les différents procédés ; photocatalytiques et sonolytique, a été évalué par la mesure du carbone organique total (COT). Les différentes solutions colorées ont été préparées à l'eau distillée sauf que celles utilisées pour l'analyse COT où l'eau ultra pure a été le solvant. Dans ce chapitre, on a employé les mêmes appareils et produits utilisés en chapitres précédents (**tableaux II-1, III-1 et IV-1**).



Figure V-1: Sonoréacteur utilisé dans cette étude.

### V.3 Résultats et discussion

#### V.3.1 Caractérisation du Sonoréacteur : Méthode calorimétrique

La calorimétrie consiste à suivre l'évolution de la température de la solution (eau distillée) qui a pour but le calcul de l'énergie dissipée dans le milieu et l'estime de la puissance acoustique globale reçue lors du passage des ultrasons dans cette solution. Une partie de l'énergie est transformée en chaleur et les mouvements dus au passage de l'onde induisent des frottements du fait de la viscosité de la solution, qui se traduit par l'augmentation de la température du liquide de quelques dizaines de degrés lors des premières minutes d'irradiations ultrasonores. La puissance acoustique peut être déterminée par l'équation suivante :

$$P_{ac} = m c_p \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad (V-1)$$

$P_{ac}$  : puissance acoustique dissipée dans le réacteur (W) ;

$m$  : masse de l'eau dans le réacteur (g) ;

$C_p$  : capacité calorifique massique de l'eau (J/g K) ;

$T$  : température du milieu (K) ;

$t$  : temps (s).

La **figure V-2** présente la variation de la température ( $\Delta T$ ) au cours de 5 premières minutes de sonolyse d'un volume de 200 mL d'eau distillée à différentes puissances électriques ( $P_{\text{élec}}$ ). La valeur de  $P_{ac}$  est la pente de la régression linéaire ( $\Delta T/\Delta t$ ) obtenue en appliquant l'**équation (V-1)** et les résultats sont rassemblés dans le **tableau V-1**. D'après ces résultats, la puissance acoustique mesurée est de  $\approx 25\%$  de la puissance électrique délivrée ce qui signifie que  $P_{ac}$  évolue de manière proportionnelle avec la puissance imposée par le générateur.

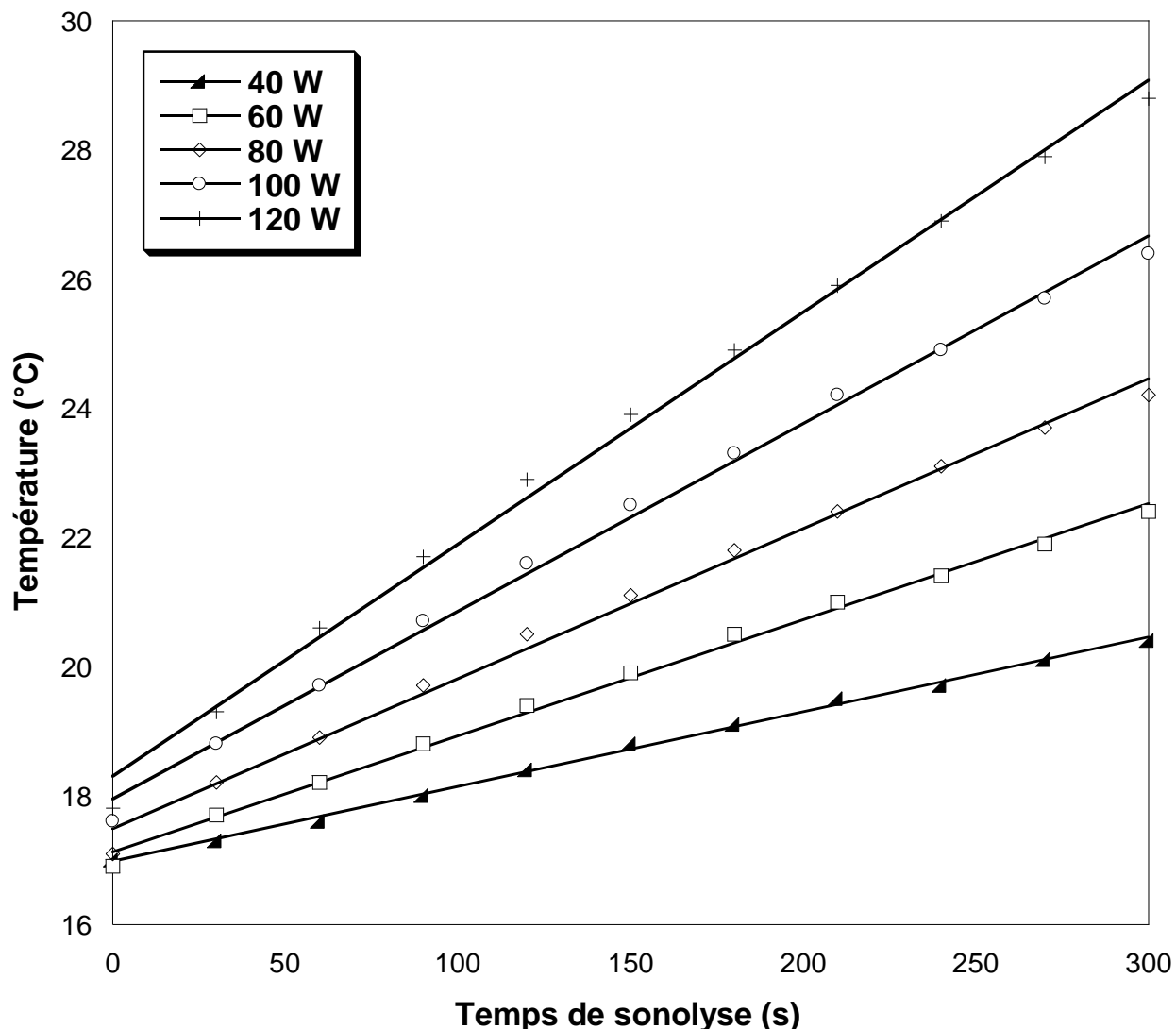


Figure V-2: Détermination de la puissance acoustique à 600 kHz pour un volume de 200 mL à diverses puissances électriques.

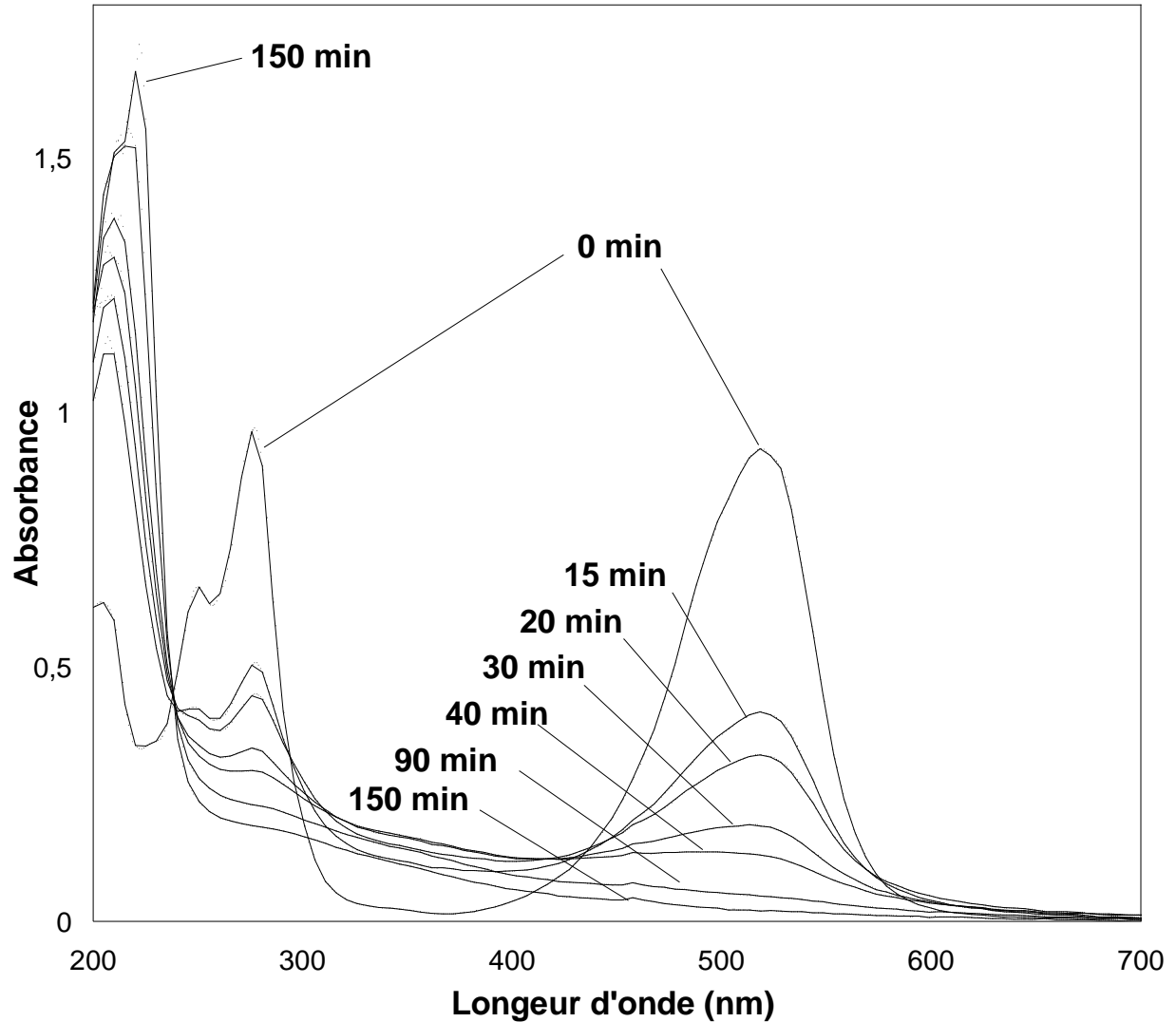
Tableau V-1: Puissances acoustiques déterminées à différentes puissances électriques.

Puissance électrique (W)	40	60	80	100	120
Puissance acoustique (W)	9,7	15,04	19,48	24,33	30,09

### V.3.2 Dégradation de SO par US : effet de la puissance acoustique

La figure V-3 montre le changement du spectre UV-Vis d'une solution aqueuse de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de SO avant de commencer le traitement (0 min), et à différentes durées de sonication. Comme déjà le discuter en chapitre II, le spectre UV-Vis de la solution aqueuse de SO présente deux bandes

d'absorption principales une à 519 nm (groupement chromatique), et l'autre à 277 nm (noyaux aromatiques). Sous ultrasons à 120 W, ces bandes diminuent graduellement au cours de temps du traitement jusqu'à avoir un palier à 150 min qui signifie une dégradation complète de la molécule mère et ses intermédiaires. Simultanément, un nouveau pic apparaît à  $\lambda = 203$  nm et évolue durant le traitement en prenant une intensité maximale après 150 min. L'apparition de cette bande d'absorption indique la formation des sous-produits de dégradation et de nitrites et nitrates qui absorbent fortement dans cette région. La même allure de spectre a été enregistrée à toutes les puissances étudiées. La dégradation sonochimique des composés organiques dans les solutions aqueuses se fait soit dans la bulle par la décomposition thermique des polluants volatils, ou par l'attaque des radicaux hydroxyles à l'interface bulle-solution et dans la solution. En raison de non-volatilité et la forte solubilité de SO dans l'eau ( $50 \text{ g L}^{-1}$ ), sa décomposition est suspectée à l'extérieur de la bulle.



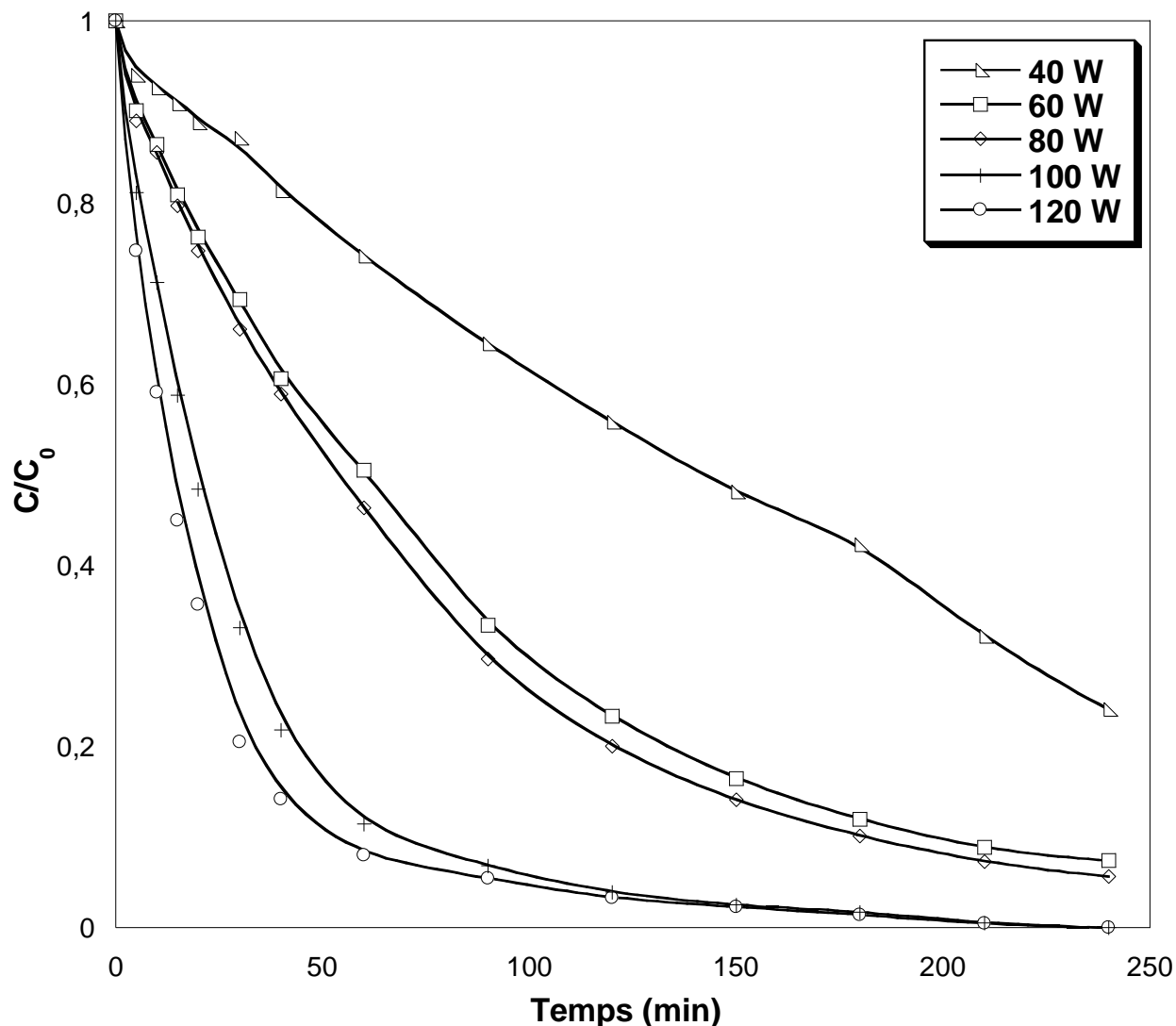
**Figure V-3:** Evolution des spectres UV-Visible de la solution de SO durant le traitement ultrasonore.

(Conditions opératoires :  $V= 200 \text{ mL}$ ,  $C_0= 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T= 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}\sim 6$ ,  $f= 600 \text{ kHz}$  et  $P= 120 \text{ w}$ ).

La dégradation sonochimique d'une solution aqueuse de SO de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  a été effectuée sous différentes puissances acoustiques : 40, 60, 80, 100 et 120 W, à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et au pH naturel de la solution. La variation du rapport de concentration du colorant ( $C_{\text{SO},t}/C_{\text{SO},0}$ ) en fonction de temps d'irradiations est donnée sur la **figure V-4**. Les résultats montrent que la concentration de SO diminue exponentiellement avec le temps de sonolyse quelle que soit la puissance imposée. Lorsque la puissance augmente, la cinétique de disparition du polluant s'accélère et le traitement

devient plus efficace. Après une heure (60 min) sous US, le pourcentage de dégradation a atteint 25,3 % ; 49,56 % ; 53,7 % ; 88,56 % et 92 % sous 40, 60, 80, 100 et 120 W respectivement.

Ces constatations peuvent être plausiblement expliquées par l'augmentation de l'amplitude acoustique qui résulte de l'accroissement de la puissance dissipée. L'amplitude acoustique affecte directement le rapport d'expansion acoustique ( $R_{\max}/R_0$ , où  $R_{\max}$  est le rayon maximal de la bulle,  $R_0$  est le rayon initial de la bulle) et le rapport de compression de la bulle de cavitation ( $R_{\max}/R_{\min}$ , où  $R_{\min}$  est le rayon minimal de la bulle lors de l'effondrement), qui prennent des valeurs maximales lorsque l'amplitude acoustique est plus grande [107][108]. Par conséquent, un grand volume de vapeur sera piégé et la température à l'intérieur de la bulle sera maximale ce qui favorise la dissociation de molécules de vapeur d'eau à l'intérieur, ainsi, une grande quantité de radicaux hydroxyles sera produite. Des résultats similaires sont rapportés par plusieurs chercheurs comme H. Ferkous *et al* [109], Z. Boutamine *et al* [110], S. Dalhatou *et al* [111] et E. Villaroel *et al* [112] pour l'élimination des divers polluants organiques de l'eau.



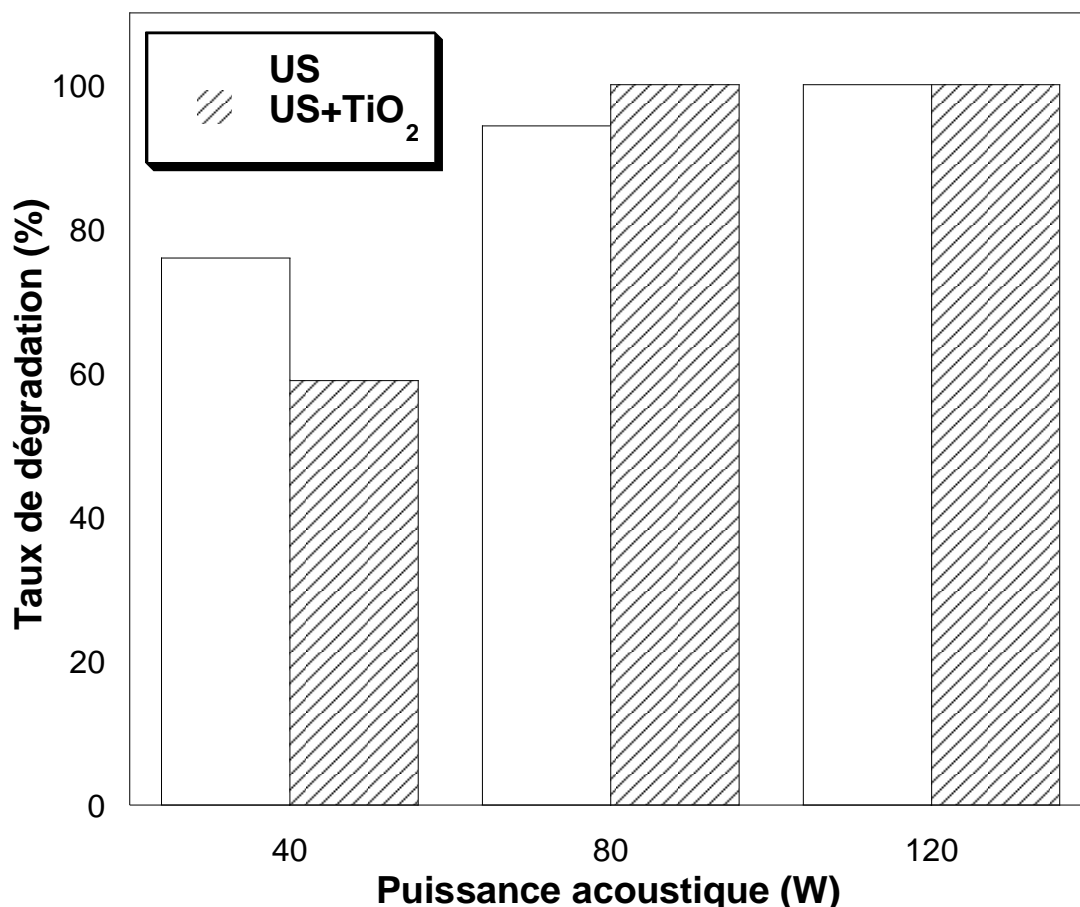
**Figure V-4:** Dégradation sonochimique de SO sous différentes puissances acoustiques. (Conditions opératoires :  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \sim 6$  et  $f = 600 \text{ kHz}$ ).

#### V.3.2.1 Effet de l'ajout de $\text{TiO}_2$

La sonolyse de SO a été opérée en présence de  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  P25 à différentes puissances acoustiques. Les résultats sont comparés avec ceux de US seuls et donnés sur la **figure V-5**.

Comme le montre la **figure V-5**, l'ajout de dioxyde de titane était bénéfique à 80 et 120 W, alors que, le taux de dégradation a diminué de 17% sous 40 W par rapport à US seuls. Dans un récent travail effectué par D. Meroni *et al* [105], la constante de vitesse de dégradation de diclofénac (DF,  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) a passé de  $0,13 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  sous US seuls (20 KHz et 20 W) à  $0,43 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  en

présence de  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  de dioxyde de titane P25. D'autre coté, J. Hartmann *et al* [113] ont étudié l'effet de plusieurs catalyseurs solides (particules de quartz de diverses tailles,  $\text{TiO}_2$  de différents fabricants, SnO et titanosilicate synthétisé) sur la sonolyse de DF sous une puissance acoustique de 90 W et une fréquence de 617 KHz. Ils ont trouvé qu'à  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, la dégradation de DF a réduit de 100 % à 16 % durant 30 min d'irradiations [113]. Une tendance similaire a été marquée par J. Madhavan *et al* [114] pour la sonolyse de DF à 213 KHz et sous 55 mW  $\text{mL}^{-1}$ . A nos conditions, l'effet positif de l'addition de  $\text{TiO}_2$  est probablement de nature physique tel que les micropores de ces particules (lacunes) peuvent agir comme des noyaux de cavitation interfaciale [115]. Il est bien connu que les US réduisent la taille moyenne des particules de  $\text{TiO}_2$  et limitent leur agrégation ce qui conduit certainement à une surface plus grande [116], ainsi, des noyaux de cavitation supplémentaires. La génération des trous positives ( $\text{h}^+$ ) sur le  $\text{TiO}_2$  grâce l'énergie fournie par les ultrasons, a été également proposée [117][118]. Donc, la dégradation de molécules adsorbés via ces sites actifs peut aussi justifier l'effet positif de l'addition du semiconduteur, en prenant en considération que la sonication favorise l'adsorption des molécules organiques sur le  $\text{TiO}_2$  [115].



**Figure V-5:** L'effet de l'ajout de TiO<sub>2</sub> sur l'efficacité de dégradation sonochimique de SO à différentes puissances (40, 80 et 120 W). (Conditions opératoires : V= 200 mL, C<sub>0</sub>= 10 mg L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T= 25 ± 2 °C, pH~ 6 et f= 600 kHz).

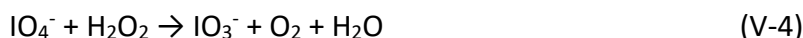
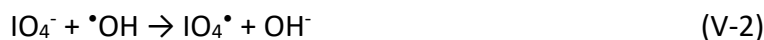
### V.3.2.2 Effet de l'ajout de l'oxydant

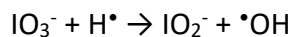
L'effet de l'ajout des oxydants sur la sonodégradation des polluants persistants dans l'eau a été l'axe de plusieurs recherches [119][120][121][122][123]. Dans la présente étude, les anions periodate et iodate ont été utilisés. Pour chaque essai une concentration de 0,15 mM d'oxyhalogène a été ajoutée à des solutions aérées de 10 mg L<sup>-1</sup> du colorant en maintenant la température constante à 25 °C et le pH à sa valeur naturelle. L'influence de l'oxydant a été examinée à des puissances acoustiques appartenant à l'intervalle (40 – 120 W) puis comparée aux résultats obtenus avec US seuls (**figure V-6**).

Il apparait sur la **figure V-6** que l'implication des ions periodate et iodate avait un effet inhibiteur sur la dégradation sonolytique de SO surtout aux faibles puissances (40 W). L'efficacité du

traitement a diminué de 16,6 ; 0,22 et 2,7 % en présence de periodate, et de 16,2 ; 4,7 et 2,2 % avec l'iodate sous 40, 60 et 100 W respectivement. Cependant, une exception a été observée à  $P_{ac} = 80$  W pour laquelle la sonodégradation a été légèrement améliorée par 2,7 % et par 0,33 % respectivement en présence de  $IO_4^-$  et  $IO_3^-$ . D'autre part, le taux de dégradation de SO a accroît graduellement en augmentant la puissance délivrée quel que soit l'oxydant ajouté avec un effet un peu plus important dans le cas du periodate. A la fin du traitement, la quantité du colorant éliminée a atteint 92 % et 100 % en présence de periodate, et 88 % et 98 % en présence d'iodate lorsque  $P_{ac} = 40$  et 120 W par ordre. O. Hamdaoui *et al* [123] ont étudié la sonodégradation du colorant Bleu Brillant R (BBR) à 300 kHz et à diverses puissances acoustiques (20 – 80 W) avec et sans periodate (10 mM). L'addition de ces anions a accéléré la cinétique de décomposition du BBR surtout aux faibles puissances, d'après eux [123]. Ils ont également estimé que la quantité des radicaux  $\cdot OH$  et  $\cdot H$  produite lors de l'oxydation a été autant plus grande à 80 W [123], ce qui peut expliquer nos constatations à la même puissance. Le même scénario a été observé par H. Ferkous *et al* [121] en ce qui concerne la dégradation du colorant naphthol bleu noir (NBN) par le procédé US/persulfate à haute fréquence.

Dans les solutions soniquées, l'oxydation de SO s'est déroulée par l'attaque des radicaux  $\cdot OH$ ,  $\cdot H$  et  $H_2O_2$  principalement dans la solution au vue que ce polluant est hydrophile et soluble dans l'eau. En présence d'oxyhalogènes, ces espèces réactives d'oxygène peuvent réagir avec  $IO_4^-$  et  $IO_3^-$  pour former plus de radicaux comme  $\cdot OH$ ,  $IO_3\cdot$  et  $IO_4\cdot$  selon les **équations (V-2 – V-7)**. Suivant nos résultats, l'activation de periodate et iodate a été efficace uniquement à 80 W grâce à la grande quantité des radicaux  $\cdot OH$  et  $\cdot H$  acoustiquement y générés. Au-delà de cette puissance, les réactions SO-radical et radical-radical ont été peut-être plus favorables que la réaction periodate/iodate-radical ce qui a limité leur effet sur la décoloration de SO.





(V-7)

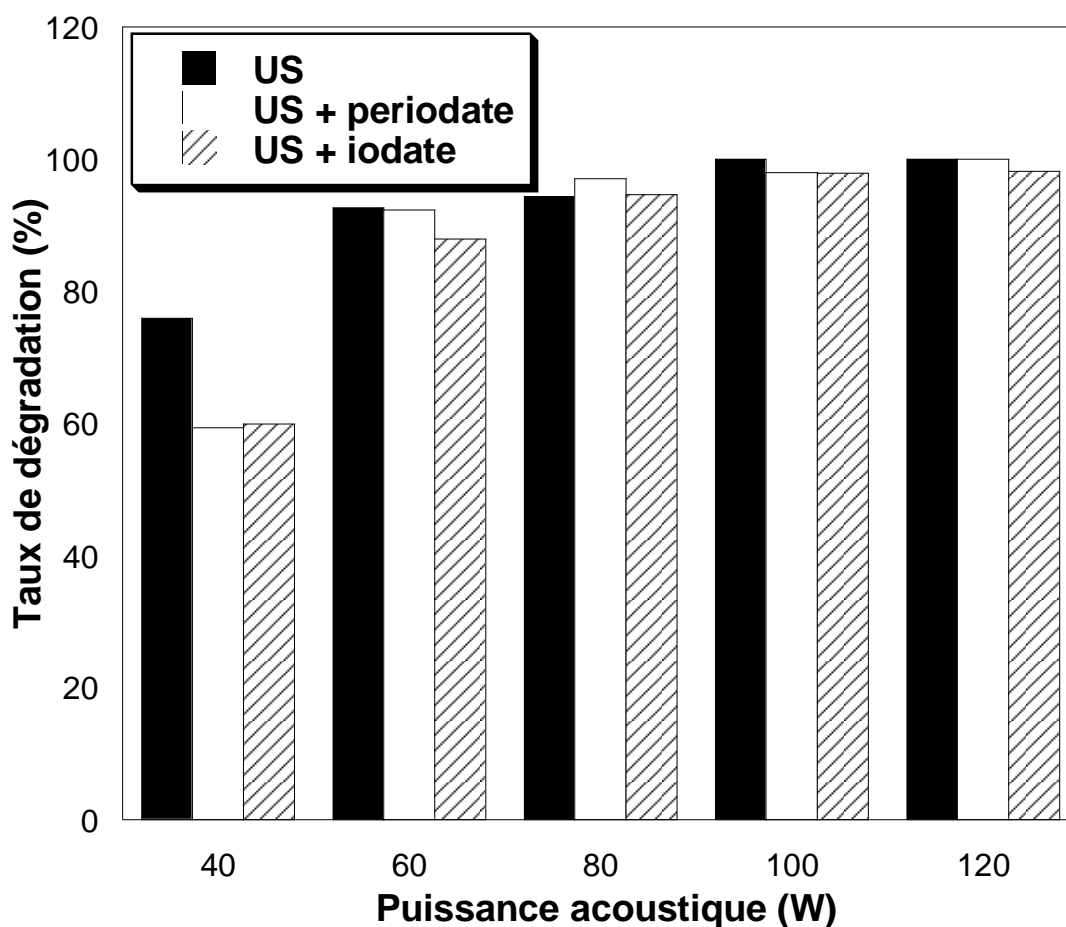


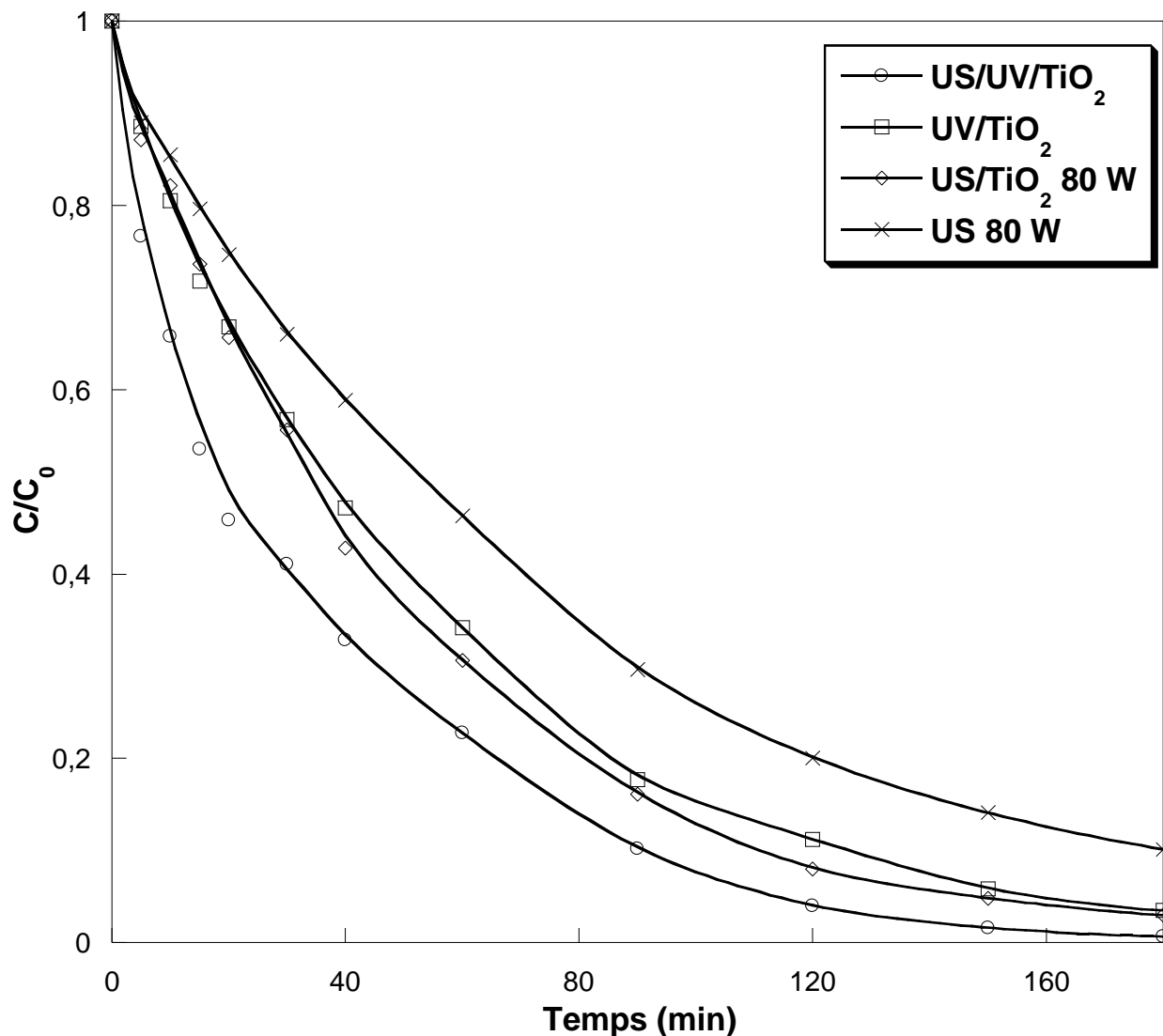
Figure V-6 : L'effet de l'ajout du periodate/iodate sur la dégradation de SO par US (20 - 120 W).

(Conditions opératoires :  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-] = [\text{IO}_3^-] = 0,15 \text{ mM}$ ,  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \sim 6$  et  $f = 600 \text{ kHz}$ ).

### V.3.3 Dégradation par sonophotocatalyse (US/UV/TiO<sub>2</sub>)

Après avoir étudié la décomposition de SO par photocatalyse et sonochimie séparément, la combinaison des deux procédés a été examinée. Le mélange colorant et TiO<sub>2</sub> Degussa a subi à la fois une irradiation ultrasonore à 600 kHz et 80 W, et une irradiation ultraviolette à 365 nm en fixant la température à 25 °C et le pH à près de 6. Le profil  $C/C_0$  en fonction de temps d'irradiations obtenu sous le système US/UV/TiO<sub>2</sub> a été comparé à ceux sous US, US/TiO<sub>2</sub> et UV/TiO<sub>2</sub> sur la figure V-7.

Selon la **figure V-7**, l'efficacité du traitement a été dans l'ordre  $US/UV/TiO_2 > US/TiO_2 \approx UV/TiO_2 > US$ . La disparition complète de la molécule cible a été achevée après 180 min du traitement par la technique hybride sonophotocatalytique, tandis que 90 % de la concentration initiale a été dégradée sous US seuls, et 97 % par  $US/TiO_2$  et  $UV/TiO_2$  dans la même durée. Cette petite amélioration peut être attribuée à la disponibilité de plus de  $\cdot OH$  dans la solution. La plupart des travaux publiés dans ce contexte a été opérée aux basses fréquences, alors que, la dépollution des eaux par la sonophotocatalyse à 600 kHz et 80 W n'a jamais été étudiée auparavant. Le couplage sonochimie/photocatalyse vis-à-vis la décomposition de SO, a introduit une faible synergie au vue que la dégradation observée lors du couplage est légèrement supérieure aux effets additionnés de sonocatalyse et de photocatalyse. Dans la littérature, la meilleure synergie a été obtenue aux basses fréquences [124][103][102][125][126] grâce à la régénération incessante du photocatalyseur par l'effet mécanique des ultrasons [104]. De plus, Pandit *et al* [115] ont rapporté que l'efficacité d'adsorption de trichlorophénol (TCP) sur le  $TiO_2$  augmente par sonication opérée à 22,7 kHz et 600 W et par conséquent un taux de dégradation plus élevé. Quant à D. Meroni *et al* [105], ils ont récemment mené une étude portant sur la dégradation sonophotocatalytique de sodium diclofénac à 20 kHz, dans laquelle un facteur de synergie de 2,2 a été déterminé avec  $TiO_2$  non modifié et 1,38 en présence de Ag- $TiO_2$  comme catalyseur.



**Figure V-7** : Evolution de la concentration de SO sous les systèmes : US, US/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> et US/UV/TiO<sub>2</sub>. (Conditions opératoires : V= 200 mL, C<sub>0</sub>= 10 mg L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, T= 25 ± 2 °C, pH~ 6, f= 600 kHz et P<sub>ac</sub> = 80 W).

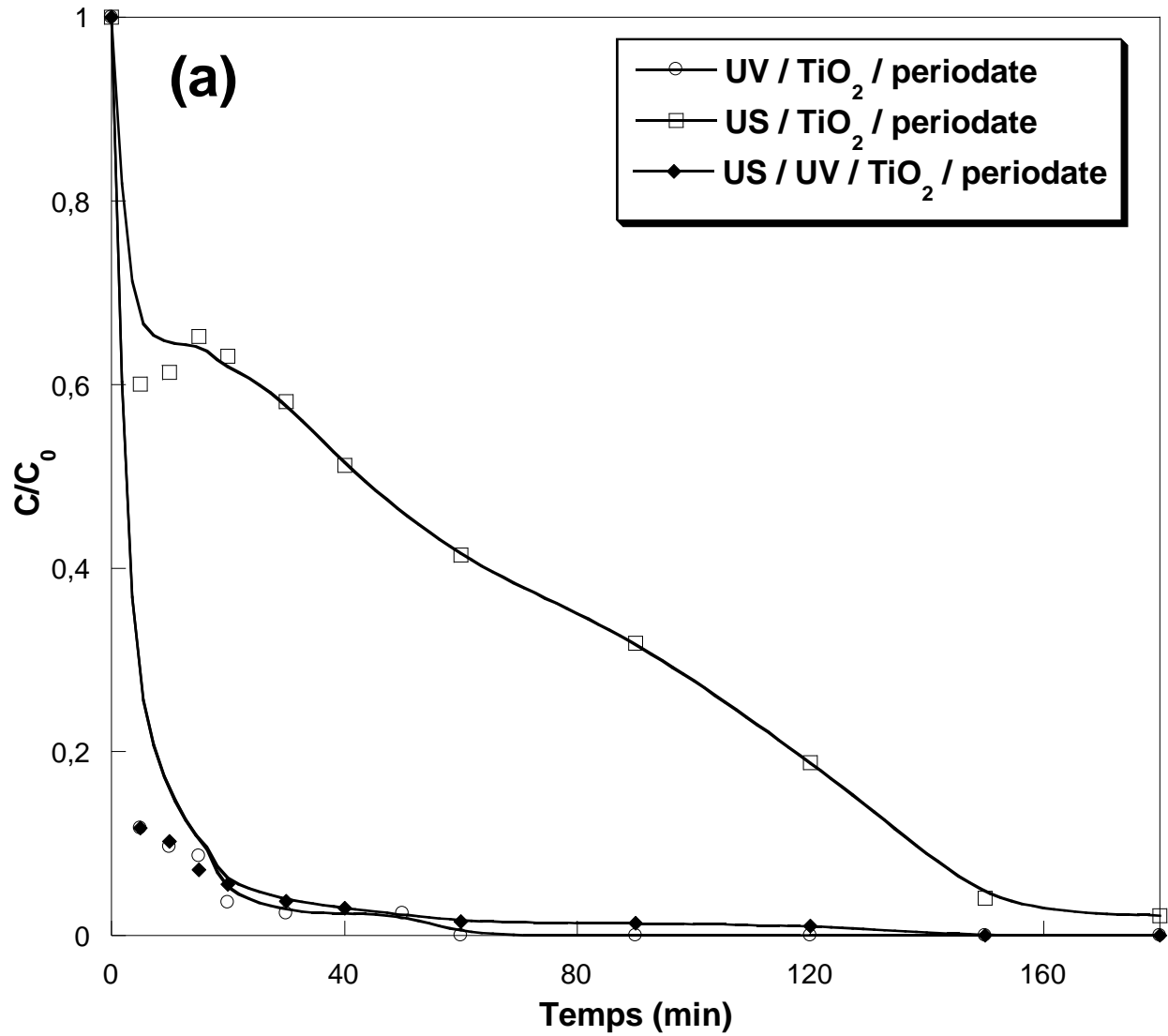
#### V.3.4 La dégradation sonophotocatalytique assistée (US/UV/TiO<sub>2</sub>/oxydant)

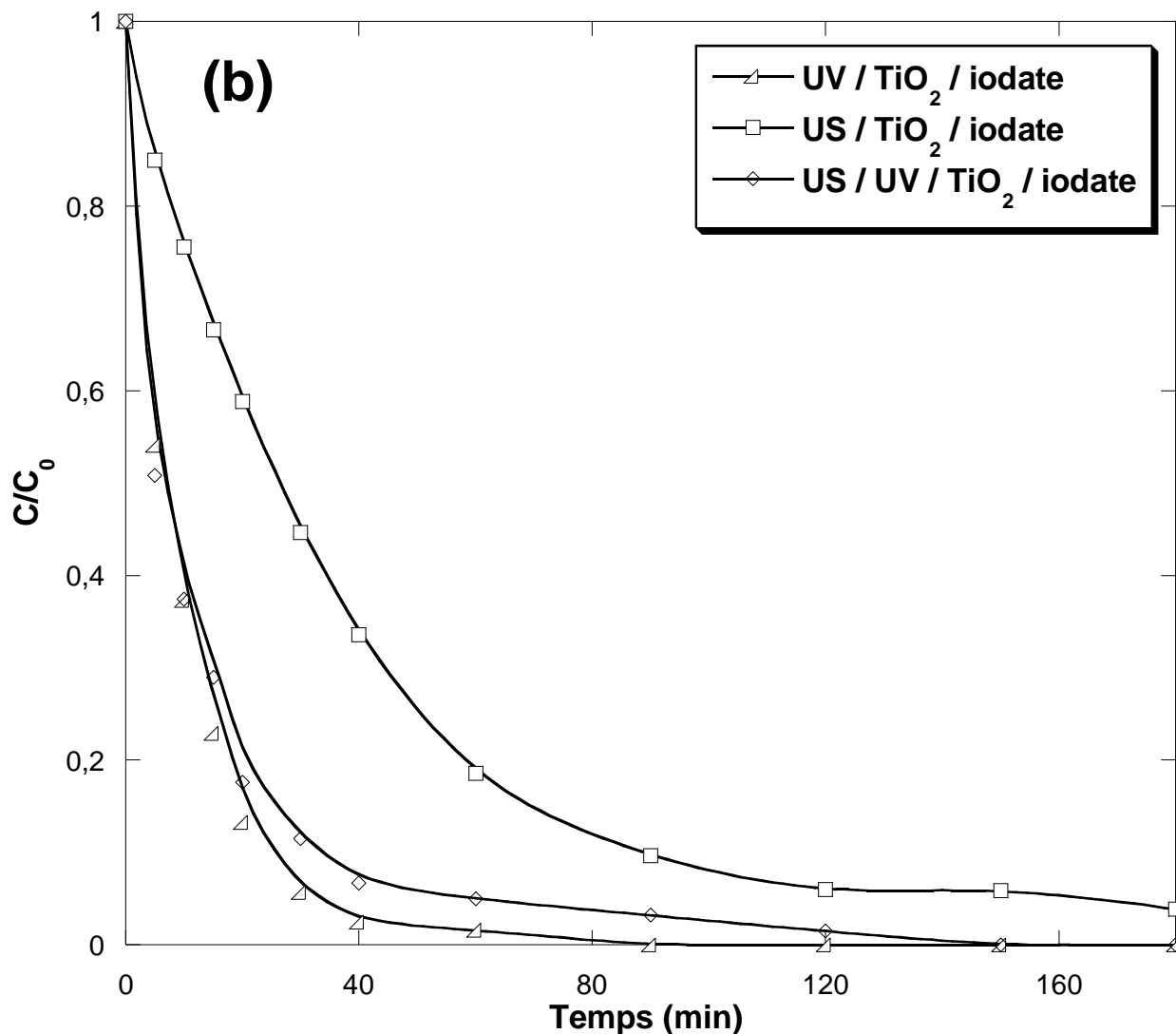
Les résultats déclinés sur la **figure V-8** nous ont permis de comparer l'efficacité de dégradation de 10 mg L<sup>-1</sup> de SO par les procédés : photocatalytique, sonocatalytique et sonophotocatalytique, tous en présence de 0,15 mM de periodate (partie **a**) ou d'iodate (partie **b**).

La **figure V-8** montre que les taux de dégradation sont quasi-identiques pour les processus photocatalytique et le couplage sonophotocatalytique en présence de des oxyhalogènes. Au long d'un quart d'heure, 91 % de la quantité initiale du colorant ont été disparus par photocatalyse,

34 % par sonophotocatalyse et 93 % par le couplage des deux, et ça dans les solutions contenant du periodate. Quant aux procédés assistés par l'iodate, la dégradation sonophotocatalytique a été améliorée de 6 % par rapport au procédé photocatalytique, et de 38 % par rapport au traitement sonocatalytique dans une durée de 15 min.

D'après ces constatations, on peut déduire que la dégradation de SO par le procédé hybride US/UV/TiO<sub>2</sub>/oxydant est d'origine photocatalytique sans aucune synergie au vue que l'effet des procédés UV/TiO<sub>2</sub>/oxydant et US /TiO<sub>2</sub>/oxydant ensemble dépassent largement l'effet de leur combinaison. En plus, les anions IO<sub>4</sub><sup>-</sup> et IO<sub>3</sub><sup>-</sup> ont été plus effectifs dans les systèmes illuminés, à nos conditions. L'explication plausible de cette dernière observation est que l'activation de ces anions se fait essentiellement en captant des électrons de la surface de TiO<sub>2</sub> photoactivé, par contre l'activation de ce dernier par les ultrasons reste négligeable.





**Figure V-8** : Dégradation de SO par photocatalyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse en présence de :  
**(a)** periodate et **(b)** iodate. (Conditions opératoires :  $V = 200$  mL,  $C_0 = 10$  mg L<sup>-1</sup>,  $[TiO_2] = 0,4$  g L<sup>-1</sup>,  $[IO_4^-] = [IO_3^-] = 0,15$  mM,  $T = 25 \pm 2$  °C,  $pH \sim 6$ ,  $f = 600$  kHz et  $P_{ac} = 80$  W).

### V.3.5 Minéralisation

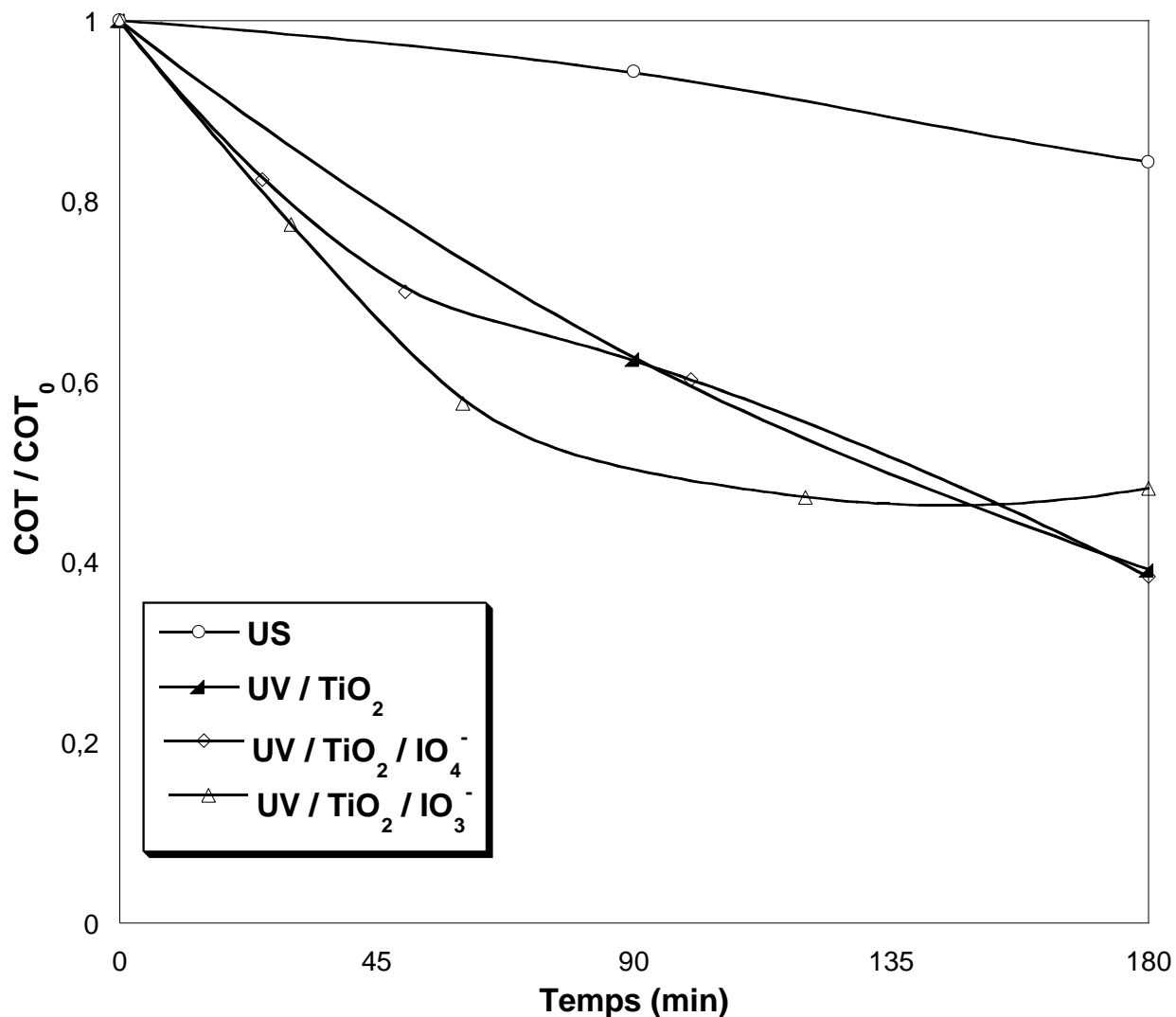
La minéralisation signifie la conversion totale de toute la matière organique, y compris la molécule mère et ses produits de dégradation, et la formation du CO<sub>2</sub>, du H<sub>2</sub>O et des composés minéraux comme produits finaux. Parfois, les produits de dégradation sont plus toxiques que la molécule de départ. Dans ce cas, une minéralisation complète des polluants organiques serait nécessaire.

Cette dernière partie discute la minéralisation de la molécule de SO par les différents procédés étudiés à savoir la photocatalyse conventionnel UV/TiO<sub>2</sub>, la photocatalyse assistée par periodate

(UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>), la photocatalyse assistée par iodate (UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et la sonolyse (US, 120 W). La **figure V-9** présente la déplétion du carbone organique total (COT) dans la solution de SO durant les traitements cités au-dessus.

Sur la **figure V-9**, il apparaît très clair que la molécule cible se minéralise plus rapidement durant les procédés photocatalytiques ; après trois heures du traitement par UV/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> et UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 60 %, 61% et 52 % de la masse organique ont été convertis en composés minéraux respectivement, contre 16 % par sonolyse. Ces résultats sont en accord avec d'autres études qui ont trouvé une meilleure minéralisation avec le système TiO<sub>2</sub> illuminé en comparaison avec la sonochimie [127][128][114].

La déplétion du carbone organique pendant les procédés impliquant des sels a été d'autant plus rapide par rapport à la photocatalyse classique, mais, seulement au début du traitement ; approximativement les 90 min premières. Après cette durée, la déplétion est devenue de plus en plus lente surtout en présence d'iodate. Cette constatation a été attribuée, d'après M. Ohtaki *et al* [129], à l'accumulation des iodures (I<sup>-</sup>) dans la solution au cours du traitement photocatalytique assisté par l'iodate ou le periodate, qui inhibe la minéralisation complète du polluant dans l'eau.



**Figure V-9 :** Minéralisation de SO aqueuse durant les procédés : UV/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup> et US (600 kHz, 120 W). . (Conditions opératoires : V= 200 mL, C<sub>0</sub>= 10 mg L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,4 g L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = [IO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,15 mM, T= 25 ± 2 °C et pH~ 6).

#### V.4 Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que la safranine (O) a été efficacement éliminée par sonolyse à 600 kHz, approximativement dans 4 heures aux puissances élevées. L'augmentation en puissance acoustique délivrée dans la solution a amélioré progressivement la dégradation. L'addition de TiO<sub>2</sub> a été bénéfique qu'aux hautes puissances (80 et 120 W), alors que, l'effet positif du periodate et iodate n'a apparait qu'à 80 W. Afin d'améliorer l'efficacité de dégradation de SO, les ultrasons (600 kHz, 80 W) ont été combiné avec le système UV/TiO<sub>2</sub>

initialement sans oxydants, puis en présence de periodate et iodate. Les procédés sonocatalytiques à 80 W et photocatalytique ont présenté une performance identique avec une légère amélioration observée en combinant les deux due à la régénération continue du photocatalyseur. La même étude en présence d'oxyhalogènes nous a révélé que l'effet synergétique durant le couplage a été négligeable où la décomposition du polluant a été majoritairement accomplie par le système photocatalytique assisté. De plus, l'effet de ces anions a été plus prononcé dans les systèmes illuminés et moins efficace sous ultrasons de haute fréquence. D'après les résultats des analyses COT, la minéralisation a été plus rapide durant les systèmes photocatalytiques surtout en absence d'oxoanions, ce qui s'accorde très bien avec la littérature.

**CONCLUSION**

**GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

En contrepartie de colorer presque la totalité des produits de consommation quotidienne pour des objectifs commerciaux ou esthétiques, la qualité de l'eau se dégrade jours après jours. Malheureusement, la contamination des eaux naturelles par les colorants synthétiques menace la vie aquatique et celle de l'homme au vue de leur toxicité et surtout leur effet cancérigène. Pour l'élimination efficace de ces substances, ce mémoire de thèse propose des procédés d'oxydation innovants très prometteurs qui s'agissent de la photocatalyse à base de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, et la photocatalyse intensifiée par la présence des anions periodate et iodate.

L'objectif principal de ce travail est la dégradation totale du colorant cationique, la safranine O (SO), en phase aqueuse par les trois systèmes : UV/ $\text{TiO}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$  et UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ . Les résultats ont montré une amélioration considérable d'efficacité du traitement photocatalytique en présence des anions oxyhalogènes suivant l'ordre : UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^- > \text{UV}/\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ . La décomposition totale du contaminant a été aboutie dans 20 min et 30 min en présence de periodate et iodate respectivement, et dans 3 h par le procédé classique.

La cinétique de dégradation de SO par voie photocatalytique a été évaluée via l'effet d'un nombre de paramètres comme : la concentration initiale du polluant, du photocatalyseur et des oxydants, la température, le pH et les gaz dissous. Il en ressort que le traitement par les trois procédés a révélé un meilleur rendement à des faibles quantités en photocatalyseur ( $0,4 \text{ g L}^{-1}$ ) et à des solutions de faibles concentrations en colorant. L'augmentation continue de la concentration des  $\text{NaIO}_4$  et  $\text{KIO}_3$  a été bénéfique sur l'efficacité des traitements sans avoir changé le pH du liquide. La dépendance à la variation de température a été trouvée négligeable pour les trois procédés. Pour l'étude de l'oxydation à différents pH, nous avons conclu que le milieu alcalin a été plus favorable en absence et en présence de periodate, alors que le procédé UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$  a été plus performant aux faibles pH. Quant aux gaz dissous, l'efficacité de destruction a été réduite sous les atmosphères limitées en oxygène et ça pour les trois processus avec un effet peu significatif d'aération en présence d'oxoanion.

Les effluents colorés sont très chargés par une variété de composés minéraux ou organiques autre que les colorants. Pour assurer la bonne fixation des teintures sur la fibre, par exemple, il faut

impliquer des ions inorganiques (e.g. les chlorures). Cependant, une partie de ces sels peut être perdue dans les effluents. Dans ce cadre, on a examiné l'influence de quelques ions inorganiques ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$ ) et aussi de la substance organiques (acide humique et tensioactifs) sur la dégradation photocatalytique de SO. Les résultats nous ont montré que la performance des traitements a été négativement affectée dans les mélanges contenant  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  avec un effet relativement drastique en présence de nitrite. On a également remarqué que l'inhibition par chlorure s'est affaiblie durant les procédés assistés, et que la photodégradation classique a été améliorée à faible teneur en bicarbonate. Une influence similaire a été remarquée en présence d'HA, Tween 80 et Triton X-100 qui ont graduellement réduit le taux d'enlèvement du colorant en augmentant leurs concentrations. Ces résultats sont ensuite exploités pour interpréter le comportement des trois systèmes dans l'eau minérale et l'eau de mer. Dans la matrice d'eau naturelle, l'oxydation a été ralentie surtout dans l'eau de mer.

L'identification des espèces actives efficaces à la destruction de la molécule cible a été effectuée par l'implication des piègeurs appropriés. Les résultats ont suggéré une contribution majoritaire du  $\text{O}_2^{\bullet-}$  dans les trois procédés avec un rôle aussi bien crucial des radicaux à base d'iode ( $\text{IO}_4^{\bullet}$ ,  $\text{IO}_3^{\bullet}$ ,  $\text{IO}_2^{\bullet}$  ...) dans la décoloration par UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$  et UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$ . Cependant, l'efficacité des  $^{\bullet}\text{OH}$  et  $^1\text{O}_2$  a été peu importante.

Dans un second temps, la dégradation de SO par le couplage sonophotocatalytique a été réalisée après examiner le potentiel des ultrasons vis-à-vis la destruction du colorant. A titre comparatif, la sonolyse (600 kHz) a été moins efficace par rapport à la photocatalyse avec une certaine amélioration en dégradation par la combinaison des deux procédés. En présence du periodate ou iodate, la décomposition du polluant par la sonophotocatalyse a été majoritairement accomplie par le système photocatalytique assisté.

Dans la dernière partie, on a suivi la minéralisation de SO par la mesure du carbone organique totale (COT) durant les procédés individuels précédemment étudiés tels que UV/ $\text{TiO}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$ , UV/ $\text{TiO}_2/\text{IO}_3^-$  et SO/US (600 kHz, 120 W). Les résultats de l'analyse COT nous ont permis de conclure que la conversion des produits organiques a été meilleure et autant plus

rapide durant les traitements photocatalytiques et plus particulièrement en absence des anions oxyhalogènes.

Enfin, l'intensification du procédé photocatalytique par l'intégration du periodate et iodate a été approuvée. Le problème de l'accumulation de ces anions et celle d'iodure durant la dégradation, a empêché la minéralisation entière du colorant. Pour surmonter cet inconvénient, l'addition des oxydants à des doses pendant le processus est proposée. Jusqu'à l'heure actuelle, il ne se trouve pas des législations contraignantes qui restreignent l'utilisation du periodate ou d'iodate ce qui signifie une application sûre. En ce qui concerne le procédé de combinaison, l'application des ultrasons à basses fréquences pourra améliorer la synergie du traitement sonophotocatalytique.



**REFERENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUE**

## Références

- [1] W. H. Glaze, J. Kang, and H. Douglas, "The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone , Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation," *Ozone Sci. Eng. J. Int. Ozone Assoc.*, no. December 2012, pp. 335–352, 2008.
- [2] A. Imamura and K. Hirao, "A Molecular Orbital Approach to the Electrophilicity of H and OH Radicals," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 52, no. 2, pp. 287–292, 1979.
- [3] J. K. Thomas, J. Rabani, M. S. Matheson, E. J. . Hart, and S. Gordon, "Absorption Spectrum of the Hydroxyl Radical," *J. Phys. Chem.*, vol. 70, no. 7, pp. 2409–2410, 1966.
- [4] L. M. Dorfman and G. E. Adams, *Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions*. 1973.
- [5] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "Surface Science Reports TiO 2 photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 2008, pp. 515–582, 2020.
- [6] M. Hayyan, M. A. Hashim, and I. M. Alnashef, "Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 5, pp. 3029–3085, 2016.
- [7] Y. Nosaka, T. Daimon, A. Y. Nosaka, and Y. Murakami, "Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO<sub>2</sub> aqueous suspension," in *Phys.Chem.Phys.Chem*, 2004, pp. 2917–2918.
- [8] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment," *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 2, pp. 671–698, 1993.
- [9] C. Force and M. Ages, "History of catalysis," in *Studies in Surface science and Catalysis*, 1993, pp. 3–21.
- [10] N. M. Jukapli and S. Bagheri, "Recent developments on titania nanoparticle as photocatalytic cancer cells treatment," *JPB*, 2016.
- [11] Z. Zhang, L. Wang, W. Liu, Z. Yan, Y. Zhu, and S. Zhou, "Photogenerated-hole-induced rapid elimination of solid tumors by the supramolecular porphyrin photocatalyst," *Natioanal Sci. Rev.*, vol. 8, 2021.
- [12] T. Kamegawa and H. Yamashita, "Solar Energy Conversion Using," in *Solar Photocatalysis*, Elsevier B.V., 2013, pp. 103–119.
- [13] S. Malato Rodriguez, "Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved in

Water,” Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Spain, 1999.

- [14] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 1, pp. 53–229, 2002.
- [15] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, and R. J. D. Tilley, “A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts,” *J. Solid State Chem.*, vol. 92, no. 1, pp. 178–190, 1991.
- [16] R. HUCHON, “Evaluation de l’activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (“médiats”) - Application à la conception d’un photoréacteur pilote .,” Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.
- [17] A. Haghghatmamaghani, F. Haghghat, and C. S. Lee, “Performance of various commercial TiO<sub>2</sub> in photocatalytic degradation of a mixture of indoor air pollutants: Effect of photocatalyst and operating parameters,” *Sci. Technol. Built Environ.*, vol. 25, no. 5, pp. 600–614, 2018.
- [18] W. Bahnemann, M. Muneer, and M. M. Haque, “Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions,” *Catal. Today*, vol. 124, no. 3–4, pp. 133–148, 2007.
- [19] D. E. Ollis, “Contaminant degradation in water,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 12, pp. 0–4, 1985.
- [20] I. Arslan, I. Akmehmet, and D. W. Bahnemann, “Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO<sub>2</sub> -photocatalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 26, pp. 193–206, 2000.
- [21] J. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,” *Catal. Today*, vol. 53, pp. 115–129, 1999.
- [22] A. Idris *et al.*, “Application of Bioremediation Process for Textile Wastewater Treatment Using Pilot Plant,” *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 4, no. 2, pp. 228–234, 2007.
- [23] F. Des and S. Exactes, “Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l’adsorption et l’activité,” Constantine I, Algérie., 2014.
- [24] A. Benosman, “Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite,” Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2011.

- [25] S. E. Manahan, *Environmental Chemistry*, 7<sup>ème</sup>. 2000.
- [26] N. Willmott, "The biotechnology approach to colour removal from textile effluent," in *Biotechnology Means Business*, 1998, vol. 114, pp. 38–41.
- [27] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, and Y. Miyamae, "The alkaline single cell electrophoresis assay with eight mouse organs : results with 22 mono-functional alkylating agents (including 9 dialkyl N -nitrosoamines) and 10 DNA crosslinkers," *Mutat. Res.*, vol. 467, no. 83–98, 2000.
- [28] S. J. Culp *et al.*, "Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green," *Mutat. Res. - Fundam. Mol. Mech. Mutagen.*, vol. 506–507, pp. 55–63, 2002.
- [29] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l' eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement," *Rev. des Sci. l'eau / J. Water Sci.*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2021.
- [30] J. A. Cooper, B. R. Mintz, S. L. Palumbo, and W. J. Li, *Assays for determining cell differentiation in biomaterials*. 2012.
- [31] J. Rajeev, S. Nidhi, J. Nimisha, and R. Keisham, "Electrochemical studies on a textile azine dye : safranin T," *Environ. Pollut.*, vol. 27, pp. 121–134, 2006.
- [32] B. Ekka, M. K. Sahu, R. K. Patel, and P. Dash, "Titania coated silica nanocomposite prepared via encapsulation method for the degradation of Safranin-O dye from aqueous solution: Optimization using statistical design," *Water Resour. Ind.*, 2016.
- [33] F. H. Abdullah, M. A. Rauf, and S. S. Ashraf, "Photolytic oxidation of Safranin-O with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *Dye. Pigment.*, vol. 72, no. 3, pp. 349–352, 2007.
- [34] J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, and R. Portela, "Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications," *Green Energy Technol.*, vol. 71, pp. 1–4, 2013.
- [35] S. N. Frank and A. J. Bard, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders," *J. Phys. Chem.*, vol. 81, no. 15, pp. 1484–1488, 1977.
- [36] M. R. Malekbala, S. M. Soltani, S. K. Yazdi, and S. Hosseini, "Equilibrium and Kinetic Studies of Safranin Adsorption on Alkali-Treated Mango Seed Integuments," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 3,

no. 3, 2012.

- [37] K. Hayat, M. A. Gondal, M. M. Khaled, Z. H. Yamani, and S. Ahmed, "Laser induced photocatalytic degradation of hazardous dye ( Safranin-O ) using self synthesized nanocrystalline WO<sub>3</sub>," *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 1226–1233, 2011.
- [38] M. El-kemary and H. El-shamy, "Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Fluorescence modulation and photodegradation characteristics of safranin O dye in the presence of ZnS nanoparticles," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 205, pp. 151–155, 2009.
- [39] M. El-kemary, Y. Abdel-moneam, M. Madkour, and I. El-mehasseb, "Enhanced photocatalytic degradation of Safranin-O by heterogeneous nanoparticles for environmental applications," *J. Lumin.*, vol. 131, no. 4, pp. 570–576, 2011.
- [40] E. Vulliet, J. Chovelon, C. Guillard, and J. Herrmann, "Factors influencing the photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides by TiO<sub>2</sub> aqueous suspension," *Photochem. Photobiol. A*, vol. 159, pp. 71–79, 2003.
- [41] S. Bekkouche, S. Merouani, O. Hamdaoui, and M. Bouhelassa, "Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO<sub>2</sub>/Persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components," *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2017.
- [42] Q. Hu, B. Liu, Z. Zhang, M. Song, and X. Zhao, "Temperature effect on the photocatalytic degradation of methyl orange under UV-vis light irradiation," *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 25, no. 2, pp. 210–213, 2010.
- [43] A. Chatzitakis, C. Berberidou, I. Paspaltsis, G. Kyriakou, T. Sklaviadis, and I. Poullos, "Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol," *Water Res.*, vol. 42, pp. 386–394, 2008.
- [44] A. A. Yawalkar, D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, "Solar-assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 76, no. 4, pp. 363–370, 2001.
- [45] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, "Photocatalytic degradation for environmental applications - A review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 1, pp. 102–116, 2002.

- [46] M. A. Fox and M. T. Dulay, "Heterogeneous Photocatalysis," pp. 341–357, 1993.
- [47] N. Fessi, "Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering," Université de Lyon, Université de Gabès (Tunisie), 2018.
- [48] N.Chadi, S.Merouani, O.Hamdaoui, M.Bouhelassa, and M.Ashokkumar., "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Periodate (IO<sub>4</sub><sup>-</sup>): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants," *Water Res. Technol.*, 2019.
- [49] M. Moonsiri, P. Rangsunvigit, S. Chavadej, and E. Gulari, "Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products," *Chem. Eng. J.*, vol. 97, pp. 241–248, 2004.
- [50] C. Tang and V. Chen, "The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO<sub>2</sub> / UV in an annular photoreactor," *Water Res.*, vol. 38, pp. 2775–2781, 2004.
- [51] H. Gerischer and A. Heller, "The Role of Oxygen in Photooxidation of Organic Molecules on Semiconductor Particles," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, pp. 5261–5267, 1991.
- [52] Z. Boutamine, "Dégradation de polluants émergents dans l'eau par sonochimie et procédés d'oxydation avancés," Badji Mokhtar, Annaba, Algérie, 2018.
- [53] S. ying YANG, Y. Chen, L. Lou, and X. Wu, "Involvement of chloride anion in photocatalytic process," *J. Environ. Sci.*, vol. 17, no. 5, pp. 761–765, 2005.
- [54] Y. Deng and C. M. Ezyske, "Sulfate radical-advanced oxidation process ( SR-AOP ) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate," *Water Res.*, vol. 45, no. 18, pp. 6189–6194, 2011.
- [55] A. Piscopo, D. Robert, and J. V. Weber, "Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds Part I . Effect on the benzamide and para -hydroxybenzoic acid in TiO<sub>2</sub> aqueous solution," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 35, pp. 117–124, 2001.
- [56] J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-gorska, K. Miksch, and J. Weber, "Photocatalytic mineralization of humic acids with TiO<sub>2</sub> : Effect of pH , sulfate and chloride anions," *Int. J. PhotoEnergy*, vol. 05, pp. 70–73, 2003.
- [57] K. Wang, Y. Hsieh, C. Wu, and C. Chang, "The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methylbenzoic acid in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension," *Chemosphere*, vol. 40, pp. 389–394, 2000.

- [58] M. Abdullah and R. W. Matthews, "Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon over Illuminated Titanium Dioxide," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 26, pp. 6820–6825, 1990.
- [59] X. Zhu, M. A. Nanny, and E. C. Butler, "Effect of inorganic anions on the titanium dioxide-based photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 185, pp. 289–294, 2007.
- [60] M. S. Tsao and W. K. Wilmarth, "The aqueous chemistry of inorganic free radicals. I. The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate-hydroxyl radical interconversion equilibrium," *J. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 3, pp. 346–353, 1959.
- [61] M. Mehrvar, W. A. Anderson, and M. Moo-young, "Photocatalytic degradation of aqueous organic solvents in the presence of hydroxyl radical scavengers," *Int. J. PhotoEnergy*, vol. 3, pp. 187–191, 2001.
- [62] G. V Buxton *et al.*, "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$  /  $\cdot\text{O}$  in Aqueous Solution)," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 023103, no. 40, 2011.
- [63] L. Hu, P. M. Flanders, P. L. Miller, and T. J. Strathmann, "Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis," *Water Res.*, vol. 41, pp. 2612–2626, 2007.
- [64] S. Li and J. Hu, "Photolytic and photocatalytic degradation of tetracycline : Effect of humic acid on degradation kinetics and mechanisms," *J. Hazard. Mater.*, 2016.
- [65] E. Pramauro *et al.*, "Photocatalytic degradation of naphthalene in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions : effect of nonionic surfactants," *Chemosphere*, vol. 36, no. 7, pp. 1523–1542, 1998.
- [66] J. Perkowski and J. Mayer, "Reactions of Non-Ionic Surfactants, Triton X-n Type, with OH Radicals . A Review," in *International Conference "Fibrous Materials 21th Century,"* 2005, vol. 13, no. 2, pp. 81–85.
- [67] B. May, E. Mahmood, and D. A. F. Al-koofee, "Effect of Temperature Changes on Critical Micelle Concentration for Tween Series Surfactant," *Glob. J. Sci. Front. Res. Chem.*, vol. 13, no. 4, 2013.
- [68] H. Sheng, Q. Li, W. Ma, H. Ji, C. Chen, and J. Zhao, "Photocatalytic degradation of organic pollutants on surface anionized TiO<sub>2</sub> : Common effect of anions for high hole-availability by water," *Applied*

- Catal. B, Environ.*, vol. 138–139, pp. 212–218, 2013.
- [69] J. H. O. S. Pereira *et al.*, “Insights into solar TiO<sub>2</sub> -assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production , oxolinic acid and oxytetracycline,” *Sci. Total Environ.*, vol. 463–464, pp. 274–283, 2013.
- [70] D. Kanakaraju, C. A. Motti, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, “TiO<sub>2</sub> photocatalysis of naproxen : Effect of the water matrix , anions and diclofenac on degradation rates,” *Chemosphere*, vol. 139, pp. 579–588, 2015.
- [71] W. Xue, Z. Lin, H. Chen, C. Lu, and J. Lin, “Enhancement of Ultraweak Chemiluminescence from Reaction of Hydrogen Peroxide and Bisulfite by Water-Soluble Carbon Nanodots,” *J. Phys. Chem. C*, no. 115, pp. 21707–21714, 2011.
- [72] Y. Chen, S. Yang, K. Wang, and L. Lou, “Role of primary active species and TiO<sub>2</sub> surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 172, pp. 47–54, 2005.
- [73] E. M. Rodriguez, G. Marquez, M. Tena, P. M. Alvarez, and F.J. Beltran, “Determination of main species involved in the first steps of TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin,” *Applied Catal. B, Environ.*, 2014.
- [74] B. Li, R. Wang, X. Shao, L. Shao, and B. Zhang, “Synergistically Enhanced Photocatalysis from Plasmonics and Co-catalyst in Au@ZnO-Pd Ternary Core-Shell Nanostructures Benxia,” *Inorg. Chem. Front.*, 2017.
- [75] T. Liu *et al.*, “Comparative study of the photocatalytic performance for the degradation of different dyes by ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: adsorption, active species, and pathways† Tingting,” *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 12292–12300, 2017.
- [76] S. Verma *et al.*, “Studies on growth of Au cube-ZnO core-shell nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange dyes in aqueous media and in presence of different scavengers,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. April, 2019.
- [77] W. K. Choy and W. Chu, “The use of oxyhalogen in photocatalytic reaction to remove o-chloroaniline in TiO<sub>2</sub> dispersion,” *Chemosphere*, vol. 66, no. 11, pp. 2106–2113, 2007.
- [78] Y. Wang and C. S. Hong, “Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis

- of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions," *Water Res.*, vol. 33, no. 9, pp. 2031–2036, 1999.
- [79] M.-C. Wu and C.-H. Wu, "Decolorization of C.I. reactive red 198 in UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub> /oxidant systems," *Reac Kinet Mech Cat*, pp. 281–290, 2011.
- [80] C. Lee and J. Yoon, "Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: Reaction parameters and mechanism," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 35–41, 2004.
- [81] L. Chia, X. Tang, and L. K. Weavers, "Kinetics and Mechanism of Photoactivated Periodate Reaction with 4-Chlorophenol in Acidic Solution," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 24, pp. 6875–6880, 2004.
- [82] W. A. Sadik, "Effect of inorganic oxidants in photodecolourization of an azo dye," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 191, no. 2–3, pp. 132–137, 2007.
- [83] B. Gözmen, M. Turabik, and A. Hesenov, "Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV / TiO<sub>2</sub> / periodate system," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, pp. 1487–1495, 2009.
- [84] E. T. Yun *et al.*, "Visible-light-induced activation of periodate that mimics dye-sensitization of TiO<sub>2</sub>: Simultaneous decolorization of dyes and production of oxidizing radicals," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 203, pp. 475–484, 2017.
- [85] X. Zhang *et al.*, "Efficiency and mechanism of 2, 4-dichlorophenol degradation by the UV / 4 process," *Sci. Total Environ.*, vol. 782, no. 146781, 2021.
- [86] H. Bendjama, S. Merouani, O. Hamdaoui, and M. Bouhelassa, "Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV / periodate process : Case of chlorazol black," *Mar. Pollut. Bull.*, no. August, 2017.
- [87] B. Mokhtar, T. A. Kandiel, A. Y. Ahmed, and Z. R. Komy, "New Application for TiO<sub>2</sub> P25 Photocatalyst: A Case Study of Photoelectrochemical Sensing of Nitrite Ions," *Chemosphere*, p. 128847, 2020.
- [88] P. Neta, R. E. Huie, A. B. Ross, and A. B. Ross, "Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution Rate · Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 1027, no. September 1987, 2009.
- [89] E. Yun *et al.*, "Visible-light-induced activation of periodate that mimics dye-sensitization of TiO<sub>2</sub> :

- Simultaneous decolorization of dyes and production of oxidizing radicals," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 203, pp. 475–484, 2017.
- [90] H. Sun, F. He, and W. Choi, "Production of Reactive Oxygen Species by the Reaction of Periodate and Hydroxylamine for Rapid Removal of Organic Pollutants and Waterborne Bacteria," *Environ. Sci. Technol.*, 2020.
- [91] O. Amichai and A. Treinin, "On the Oxyiodine Radicals in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem.*, vol. 441, no. 1, pp. 830–835, 1969.
- [92] F. Barat, L. Gilles, B. Hickel, and J. Sutton, "The Flash Photolysis of Aqueous Solutions of Halate Ions," *Chem. Commun.*, p. 1485, 1969.
- [93] A. Haddad, S. Merouani, C. Hannachi, O. Hamdaoui, and B. Hamrouni, "Intensification of light green SF yellowish (LGSFY) photodegradation in water by iodate ions: Iodine radicals implication in the degradation process and impacts of water matrix components," *Sci. Total Environ.*, vol. 652, pp. 1219–1227, 2019.
- [94] V. Buxton and M. Sellers, "Radiation-induced Redox Reactions of Iodine Species in Aqueous Solution," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 1, no. 81, pp. 449–471, 1985.
- [95] Z. Bielan, S. Dudziak, A. Sulowska, D. Pelczarski, J. Ryl, and A. Zielinska-Jurek, "Preparation and Characterization of Defective TiO<sub>2</sub>. The Effect of the Reaction Environment on Titanium Vacancies Formation," *Materials (Basel)*, 2020.
- [96] A. A. Fkhami, T. M. Adrakian, and A. R. Z. Arei, "Spectrophotometric Determination of Periodate, Iodate and Bromate Mixtures Based on Their Reaction with Iodide," *Anal. Sci.*, vol. 17, no. October, pp. 1199–1202, 2001.
- [97] K. Maeda, "Highly efficient water oxidation on rutile titanium(IV) oxide powder in the presence of iodate ions as reversible electron acceptors," *Chem. Lett.*, vol. 43, no. 8, pp. 1287–1288, 2014.
- [98] A. L. Loomis, "The chemical effects of high frequency sound waves: a preliminary survey," *J. Am. Chem. Society*, vol. 49, pp. 3086–3100.
- [99] Z. Boutamine, O. Hamdaoui, and S. Merouani, "Sonochemical and Photosonochemical Degradation of Endocrine Disruptor," *Sep. Purif. Technol.*, 2018.
- [100] M. Ahmad, E. Ahmed, Z. L. Hong, W. Ahmed, A. Elhissi, and N. R. Khalid, "Photocatalytic ,

Sonocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of Rhodamine B using ZnO / CNTs composites photocatalysts," *Ultrason. Sonochem.*, 2013.

- [101] Y. G. Adewuyi, "Critical Review Sonochemistry in Environmental Remediation . 1 . Combinative and Hybrid Sonophotochemical Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 10, pp. 3409–3420, 2005.
- [102] N. J. J. Bejarano-pérez and M. F. F. Suarez-Herrera, "Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl orange in the presence of TiO<sub>2</sub> as a catalyst," *Ultrason. - Sonochemistry*, vol. 14, pp. 589–595, 2007.
- [103] M. Mrowetz, C. Pirola, and E. Selli, "Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO<sub>2</sub>," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 10, pp. 247–254, 2003.
- [104] P. Wang, W. Ji, M. Li, G. Zhang, and J. Wang, "Bi<sub>25</sub>VO<sub>40</sub> microcube with step surface for visible light photocatalytic reduction of Cr (VI): Enhanced activity and ultrasound assisted regeneration," *Ultrason. - Sonochemistry*, no. Vi, 2017.
- [105] D. Meroni *et al.*, "Ultrasonics - Sonochemistry Sonophotocatalytic degradation of sodium diclofenac using low power ultrasound and micro sized TiO<sub>2</sub>," *Ultrason. - Sonochemistry*, vol. 67, no. March, p. 105123, 2020.
- [106] N. Hadj and S. Hadj, "Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane , en suspension aqueuse et en lit fixe .," Université de Grenoble; Université Mentouri (Constantine, Algérie), 2012.
- [107] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini, "Ultrasonics Sonochemistry Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases," *Ultrason. - Sonochemistry*, vol. 22, pp. 41–50, 2015.
- [108] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini, "Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles-Theoretical study," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, no. 3, pp. 815–819, 2013.
- [109] H. Ferkous, O. Hamdaoui, and S. Merouani, "Sonochemical Degradation of Naphthol Blue Black in Water: Effect of Operating Parameters," *Ultrason. Sonochem.*, 2015.
- [110] O. Hamdaoui, "Sonochemical degradation of Basic Red 29 in aqueous media," vol. 41, no. 1, 2017.

- [111] S. Dalhatou, S. Laminsi, S. Dalhatou, C. Pe, and S. Baup, "Sonochemical removal of naphthol blue black azo dye : influence of parameters and effect of mineral ions," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, pp. 35–44, 2015.
- [112] E. Villaroel, J. Silva-agredo, C. Petrier, G. Taborda, and R. A. Torres-palma, "Ultrasonics Sonochemistry Ultrasonic degradation of acetaminophen in water : Effect of sonochemical parameters and water matrix," *Ultrason. Sonochem.*, pp. 4–10, 2014.
- [113] J. Hartmann *et al.*, "Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts," *Chemosphere*, vol. 70, pp. 453–461, 2008.
- [114] J. Madhavan *et al.*, "Ultrasound assisted photocatalytic degradation of diclofenac in an aqueous environment," *Chemosphere*, vol. 80, no. 7, pp. 747–752, 2010.
- [115] A. B. Pandit, P. R. Gogate, and S. Mujumdar, "Ultrasonic degradation of 2 : 4 : 6 trichlorophenol in presence of TiO<sub>2</sub> catalyst," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 8, pp. 227–231, 2001.
- [116] V. Ragaini, E. Selli, C. L. Bianchi, and C. Pirola, "Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water : kinetic and energetic comparison with other techniques," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 8, pp. 251–258, 2001.
- [117] M. Kubo, H. Fukuda, X. J. Chua, and T. Yonemoto, "Kinetics of Ultrasonic Degradation of Phenol in the Presence of Composite Particles of Titanium Dioxide and Activated Carbon," *Ind. eng. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 699–704, 2007.
- [118] C. G. Joseph, G. Li, A. Bono, and D. Krishnaiah, "Ultrasonics Sonochemistry Sonophotocatalysis in advanced oxidation process : A short review," *Ultrason. - Sonochemistry*, vol. 16, no. 5, pp. 583–589, 2009.
- [119] Y. Ku, Y. Tu, and C. Ma, "Effect of hydrogen peroxide on the decomposition of monochlorophenols by sonolysis in aqueous solution," *Water Res.*, vol. 39, pp. 1093–1098, 2005.
- [120] M. Lim, Y. Son, and J. Khim, "Ultrasonics Sonochemistry The effects of hydrogen peroxide on the sonochemical degradation of phenol and bisphenol A," *Ultrason. Sonochem.*, 2014.
- [121] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, and C. Pétrier, "Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Evidence of sulfate radical formation," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 34, pp. 580–587, 2017.

- [122] F. Moradian, "Activation of periodate using ultrasonic waves and UV radiation for landfill leachate treatment," *Res. Sq.*, 2022.
- [123] O. Hamdaoui and S. Merouani, "Improvement of Sonochemical Degradation of Brilliant Blue R in Water Using Periodate Ions: Implication of Iodine Radicals in the Oxidation Process," *Ultrason. - Sonochemistry*, 2017.
- [124] A. Nakajima, M. Tanaka, Y. Kameshima, and K. Okada, "Sonophotocatalytic destruction of 1,4-dioxane in aqueous systems by HF-treated TiO<sub>2</sub> powder," *Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 167, pp. 75–79, 2004.
- [125] Y. Chen, V. Vorontsov, and P. G. Smirniotis, "Enhanced photocatalytic degradation of dimethyl methylphosphonate in the presence of low-frequency ultrasound," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 2, pp. 694–698, 2003.
- [126] E. Selli, V. Golgi, and C. Fisica, "Synergistic effects of sonolysis combined with photocatalysis in the degradation of an azo dye," *Phys.Chem.Phys.Chem*, no. 4, pp. 6123–6128, 2002.
- [127] J. Yano, "Complete mineralization of propylamide in aqueous solution containing TiO<sub>2</sub> particles and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by the simultaneous irradiation of light and ultrasonic waves," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 12, pp. 197–203, 2005.
- [128] Y. He, F. Grieser, and M. Ashokkumar, "Ultrasonics Sonochemistry The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions," *Ultrason. - Sonochemistry*, vol. 18, no. 5, pp. 974–980, 2011.
- [129] M. Ohtaki, H. Sato, H. Fujii, and K. Eguchi, "Intramolecularly selective decomposition of surfactant molecules on photocatalytic oxidative degradation over TiO<sub>2</sub> photocatalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 155, no. 1–2, pp. 121–129, 2000.