

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE FERHAT ABBAS

THESE

Présenté à

LA FACULTE DE TECHNOLOGIE
Département de technologie
Pour l'obtention du titre de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie chimique

Par

CHEBLI Derradji

THEME

**Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants
azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation
avancée et un traitement biologique.**

Soutenue publiquement le 18/02/2012

Devant le jury

Pr. Djafer Benachour
Pr. Saci Nacef
Pr. Abdeltif Amrane
Pr Abdelsalam H. Menai
Pr. Brahim Djellouli
Dr Florence Fourcade

Président de jury
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Examineur
Examineur
Examineur

Professeur Université de Sétif
Professeur Université de Sétif
Professeur Université de Rennes 1
Professeur Université de Constantine
Professeur Université de Sétif
M.C. Université de Rennes 1

Dédicaces

A mes parents,

Djamila Lanani et Amar Chebli

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments.

A ma femme M. Hammachi, a mes enfants : Mohamed Islam (Hussein), Rumaysa, Borhaneddine (Nasro) et surtout Tadjeddine Adam

A mes sœurs : Z. et A.

A mon frère Fares, a sa femme et à leur fille Sadine (Batoul)

A tous ceux qui me sont chère

Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés en cotutelle au laboratoire de Génie des Procédés chimique LGPC, département de Génie des Procédés Chimiques, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat Abbas et au laboratoire de l'équipe chimie et ingénierie des procédés CIP, UMR 6226 de l'école supérieure de chimie de Rennes, université de Rennes 1, sous la direction des Professeurs Abdeltif Amrane et Saci Nacef

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mes co-encadreurs: mademoiselle Florence Fourcade maître de conférence à l'IUT de chimie de Rennes et Stephan Brosillon Professeur de l'université de Montpellier, pour leurs aide et surtout pour leurs corrections du manuscrit, de leurs remarques pertinentes lors de la réalisation des essais et d'analyses au Laboratoire, surtout leurs critiques judicieuses, leurs attentions inlassables et leurs enthousiasmes de chercheurs ont instaurés une ambiance propice au travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde gratitude.

Le Professeur Abdeltif Amrane, je peux maintenant lui dire quelle a été ma joie de préparer une thèse sous sa direction. Je le remercie pour son soutien moral, pour sa disponibilité tout au long de mon séjour en France. J'ai trouvé auprès de lui compétence, rigueur, disponibilité et sympathie. Il m'est particulièrement agréable de le remercier pour l'aide constante et efficace qu'il n'a cessé de me prodiguer. Qu'il en soit vivement remercié.

Toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Saci Nacef, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir initié à la recherche est dirigé ce travail en Algérie avec beaucoup d'intérêt.

Monsieur Brahim Djellouli, Professeur à l'Université de Sétif et Directeur du Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques LGPC vous m'avez fait l'honneur d'avoir examiné cette thèse, je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur, Menai Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté d'être le rapporteur de cette thèse.

Que Monsieur Djafer Benachour (ancien recteur), professeur à l'université de Sétif et Directeur du Laboratoire de Génie des Polymères soit également vivement remercié pour avoir l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je tiens à remercier vivement, Monsieur le Professeur Dominique Wolbert chef d'équipe CIP pour m'avoir accepté dans son équipe et pour sa disponibilité pendant les week-ends.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance aussi à Madame Lidia Favier Maître de conférence à l'École supérieure de chimie de Rennes1, je lui dois également une profonde gratitude pour son soutien moral et ses conseils.

Il m'est agréable de témoigner de mon estime et ma reconnaissance à mademoiselle Couriol Catherine pour mon initiation à la microbiologie, à mademoiselle Emilie Renault du laboratoire de l'équipe CIP pour son aide et son collaboration, à mademoiselle Valérie Couroussé pour sa disponibilité et son aide et sa sympathie et à Valérie Chrétien, responsable d'administration pour sa gentillesse, qu'elles trouvent ici tous mes remerciements.

Mes remerciements se tournent également vers Mademoiselle Hayat Cheikh, de l'université de Blida, Dr. Khalfa Anisa, école supérieure de chimie de Rennes et plus particulièrement à mon cher ami Dr. Sebaa Karim, université de Média pour leurs sympathies.

Je voudrais également saluer toute l'équipe du Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques LGPC, Professeur Bencheikh Lahcene, Professeur Boutahala Mokhtar, Dr. Chibane Lemnaouar, Dr. Benguerba Yacine, Dr. Bouguettoucha Abdellah, Dr. Zegouane Hassina ainsi que Dr. Benaïcha Mohamed, et Kerouani Noureddine, les enseignants chercheurs, personnels et thésards de l'équipe CIP de Rennes, qui par leurs gentillesse, leurs modestie, leurs aide, leurs conseils et leurs amitié et les bons moments passés ensemble, je cite parmi eux Dr. Pierre Mandel, Dr. Pierre François Biard et Dr. Azziz Assoumani (Azizovitch).

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma sympathie à mes amis Dr Boubatra Mustapha (alias « l'officier »), Pr Naamoune Farid, Aoufi Farid (Azouz), Douida Farid, Aittabet Bachir (alias « Ait-Allah El-Bougai »), Chermat Abdelhak, Guessoum Smail (alias « Erouge »), Allem Messaoud (« alias El-Cadre »), Messagier Larafi, Mokdad Bouaoud (alias « Le philosophe ») et Salhi Miloud (alias « Miloud Cheikh »).

Enfin, je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
Introduction	4
I.A. Généralités sur les colorants	5
I.A.1. Origine de la couleur.....	5
I.A.2. Classification des colorants.....	6
I.B. Dégradation des colorants azoïques	8
I.C. Procédés d'oxydation	9
I.C.1. Procédé d'oxydation utilisant H ₂ O ₂	10
I.C.2. Procédé d'oxydation utilisant l'ozone.....	10
I.D. Les procédés d'oxydations avancées (POA)	11
I.D.1. Les radicaux hydroxyle	13
I.D.2. Procédés régénérant des radicaux OH[•]	15
I.D.2.1. Procédés photochimique homogènes	16
I.D.2.1.1. Photolyse H ₂ O ₂ /UV.....	16
I.D.2.1.2. Procédé O ₃ /UV.....	17
I.D.2.1.3. Photo-peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂ / UV).....	18
I. D.2.1.4. Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).....	18
I.D.2.1.4.1. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton....	21
I.D.2.1.5. Procédés Photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV).....	21
I.D.2.2. Procédés photochimiques hétérogène	23
I.D.2.3. La photocatalyse hétérogène TiO₂	25
I.D.2.3.1. Le dioxyde de titane TiO ₂	25
I.D.2.3.1.a Le rutile.....	27
I.D.2.3.1.b. L'anatase.....	27
I.D.2.3.2. Effets relatifs à la surface.....	28
I.D.2.3.3. Impureté dans les semi-conducteurs.....	29
I.D.2.4. Mécanisme de dégradation photocatalytique.....	29

I.D.2.4.1. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	33
I.D.2.4.1.1. Concentration en catalyseur.....	33
I.D.2.4.1.2. Concentration initiale en polluant.....	33
I.D. 2.4.1.3. Température.....	35
I.D. 2.4.1.4. pH de la solution.....	36
I.D. 2.4.1.5. Ions inorganiques.....	37
I.D. 2.4.1.6. Oxygène.....	39
I.D. 2.4.1.7. Intensité lumineuse.....	40
I.D. 2.4.1.8. Longueur d'onde.....	41
I.E. Photocatalyse solaire et dans le visible.....	41
I.F. Les réacteurs photocatalytiques.....	43
I.F.1 Sources lumineuses.....	44
I.F.2. Réacteurs photocatalytiques irradiés artificiellement.....	44
I.F.2.1. Les réacteurs à irradiation radiale (lampe plongeante centrale).....	45
I.E.2.2. Les réacteurs à irradiation externe.....	46
I.F.3. Réacteur à disque tournant.....	47
I.F.4. Réacteurs solaires.....	47
I.G. Couplage des procédés d'oxydation avancée et procédés biologiques.....	48
I.G.1. Couplage procédé Photo-Fenton-traitement biologique.....	52
I.G.2. Couplage d'un procédé photocatalytique et traitement biologique.....	53
Conclusion.....	54

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.A. Structures et caractéristiques physico-chimiques des colorants azoïques utilisés.....	56
II.B. Dispositif expérimental.....	57
II.B.1. Réacteur en escalier.....	57
II.B.2. Media photocatalytique (TiO ₂).....	59
II.C. Les techniques analytiques.....	60

II.C.1. Analyse et quantification des colorants.....	60
II.C.2. Analyses des sulfates et nitrates.....	60
II.C.3. Analyse des ions ammonium.....	61
II.C.4. Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	62
II.C.5. Détermination de la DBO ₅	62
II.C.5.1. Préparation de la solution de bactéries (solution d'inoculum).....	64
II.C.5.2. Préparation de la solution témoin d'acide glutamique (AG) et de glucose (G).....	64
II.C.5.3. Préparation des flacons à DBO.....	64
II.C.5.3.1. Flacons à DBO de la solution témoin et flacons à DBO d'une solution à DBO inconnue.....	64
II.C.5.3.2. Préparation de la solution de référence.....	65
C.II.6. Toxicité.....	66
II.C.7. Analyses de la minéralisation.....	67
II.C.8. Etat d'oxydation moyen (Average Oxidation State AOS).....	67
II.D. Traitement biologique.....	68
II.D.1. Micro-organismes (bactéries).....	68
II.D.1.1. Milieu de conservation.....	68
II.D.1.2. Composition de la gélose (pH = 7).....	68
II.D.1.3. Ensemencement.....	69
II.D.1.4. Conservation.....	69
II.D.2. Le milieu de culture.....	69
II.D.2.1. Préparation de milieu de culture des boues activées.....	70
II.D.2.1.1. Préparation des boues.....	70
II.D.2.1.2. Milieu de culture.....	70
II.D.2.1.2.1. Composition des milieux de cultures.....	70
II.D.2.1.2.1.a. <i>Milieu sans Trinci</i>	70
II.D.2.1.2.1.b. <i>Milieu avec Trinci</i>	71
II.D.3. Dispositifs expérimentaux.....	71
II.D.3.1. Premiers dispositif.....	71
D.II.3.2. Deuxième dispositif.....	71

CHAPITRE III : Traitement des colorants azoïques par photocatalyse

Introduction	72
III.A. Traitement des colorants azoïques par photocatalyse sur TiO₂	73
III.A.1. Détermination des longueurs d'onde pour la quantification des concentrations en colorant.	73
III.A.2. Adsorption des colorants (l'ORII, AR183, BS et MRSS) sur le media catalytique.....	74
III.A.3. Photolyse directe.....	77
III.A.4. Décoloration des colorants azoïques (TiO ₂ /UV): ORII, BS, AR183 et MRSS.....	79
III.A.5. Spectres de dégradation des colorants azoïques étudiés	84
III.A.6. Evolution du pH lors de la dégradation photocatalytique (TiO ₂ /UV).....	87
III.A.7. Facteurs influençant la photocatalyse.....	89
III.A.7.1. Effet de la concentration initiale (ORII) sur la vitesse de décoloration.....	98
III.A.7.2. Effet de la température en photocatalyse.....	92
III.A.8. Bilan matière sur les hétéroatomes présents dans les colorants.....	93
III.A.8.1 Bilan d'azote.....	93
III.A.8.1.1. Orange II	94
III.A.8.1.2. Biebrich Scarlet (BS).....	95
III.A.8.1.3. Acid Red 183	97
III.A.8.1.4. Rouge de méthyle (MRSS)	98
III.A.8.2. Bilan de soufre	102
III.A.8.3 Bilan de chlorures (AR183).....	105
III.A.9. Minéralisation (Bilan de carbone)	108
III.A.10. Evolution de l'AOS (état moyen d'oxydation)	112
III.A.11. Variation de la DCO.....	113
III.A.11.1. Orange II.....	113
III.A.11.2. Biebrich Scarlet (BS)	114
III.A.11.3. Acid Red 183.....	115
III.A.11.4. Rouge de méthyle (MRSS).....	116
III.A.12. Variation du rapport concentration du colorant sur la DCO, (β).....	117
III.A.13. Variation du rapport DCO/COT	119

III.A.14. Libération du chrome pendant la photocatalyse de l'AR1483	123
III.B. Photocatalyse dans le visible proche du solaire Visps/TiO₂ et dans le visible Vis/TiO₂.....	123
III.B.1. Photocatalyse de l'ORII,.....	123
III.B.1.1. Décoloration de l'ORII	123
III.B.1.2. Effet du pH	126
III.B.1.3. Bilan de soufre.....	126
III.B.1.4. Bilan d'azote.....	129
III.B.1.5. Evolution de la DCO et du COT.....	131
III.B.1.6. Rapport DCO/COT visible proche du solaire et visible.....	132
III.B.1.7. Formation des sous-produits dans le Vis/TiO ₂	133
Conclusion	135

Chapitre IV : Couplage procédé d'oxydation avancé et traitement biologique

IV. Couplage POA et traitement biologique	138
IV.1. Biodégradabilité et toxicité des colorants azotiques	139
IV.1.1 Demande biologique en oxygène (DBO₅) des colorants	142
IV.1.1.A. Effet du temps d'irradiation et de la concentration en ORII sur la biodégradabilité.....	141
IV.1.1.A.a Orange II à 50 mg.L ⁻¹	141
IV.1.1.A.b Orange II à 200 mg.L ⁻¹	141
IV.1.1.A.c. Orange II à 500 mg.L ⁻¹	141
IV.1.1.B. Effet du temps d'irradiation sur la biodégradabilité du Biebrich Scarlet (BS).....	142
V.1.2. Toxicité des colorants (EC50).....	142
IV.2. Biodégradation des colorants.....	143
IV.2.a. Traitement biologique par <i>Pseudomonas fluorescens</i>	144
IV.2.a.1. Biodégradation d'une solution d'ORII non irradiée en présence de <i>Pseudomonas fluorescens</i>	144
IV.2.a.2. Biodégradation d'une solution d'ORII décoloré à 100 % en présence de <i>Pseudomonas fluorescens</i>	147

IV.2.a.3. Décoloration et minéralisation biologique d'une solution d'ORII décolorée dans le (TiO ₂ /Visible proche du solaire) en présence de <i>Pseudomonas fluorescens</i>	147
IV.2.b. Traitement biologique par boues activée	150
IV.2.b.1. Traitement biologique avec boues activées de solutions photocatalysées dans le visible (TiO₂/Visible)	151
IV.2.b.1.A. Dégradation biologique de l'ORII en présence de <u>boues activées</u> (sans milieu de Trinci) (milieux A, B, C, D, E et F)	151
IV.2.b.1.A.1. Evolution de la concentration en ORII dans les milieux A, B, D et E.....	152
IV.2.b.1.A.2. Evolution de la DCO (milieu sans glucose et sans oligo-éléments : A, B et C).....	153
IV.2.b.1.A.3. Evolution du COT dans les milieux sans glucose et sans oligo-éléments (A, B et C).....	155
IV. 2.b.1.A.4. Evolution du COT dans les milieux avec glucose et sans oligo-éléments (D, E et F).....	155
IV.2.b.1.A.5. Développement bactérien	156
IV.2. b.1.B. Dégradation de l'ORII en présence d'oligo-éléments (Milieu I, J et K)	157
IV.2. b.1.B.1 Évolution de la concentration en ORII (Milieu I).....	158
IV.2. b.1.B.2. Evolution de la DCO et du COT (Milieux I, J et K).....	159
IV.3. Conclusion	161
Conclusion générale	164
Références bibliographiques	168
Annexes...	187
Publications et communications	188

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'eau disponible pour les humains, et aussi pour le reste de l'écosystème, représente moins de 1% du volume total d'eau douce sur terre. La qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants. Ainsi l'eau propre se raréfie dans de nombreuses régions du monde telles que l'Afrique du nord, l'Inde, les pays du Golf Persique.

L'industrie du textile est reconnue polluante puisque ses rejets sont constitués de molécules organiques récalcitrantes ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. Les colorants synthétiques dont 15% sont constitués de colorants azotés sont une des principales sources de pollution dans l'eau. Malgré les efforts considérables dans le traitement des eaux usées, malheureusement on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. L'un des phénomènes les plus alarmants est la croissante accumulation de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux. La situation s'aggrave par le manque ou l'insuffisance d'un système adéquat de traitement des eaux capable de diminuer la concentration des substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques. On peut dire que les eaux usées mal traitées conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources en eau et, par conséquent de l'eau potable qui d'ailleurs fait défaut dans de nombreux pays.

Les procédés ou technologies disponibles actuellement divers. En général, les procédés conventionnels sont souvent classés comme traitements : préliminaires, primaires, secondaires et tertiaires. L'incapacité des procédés biologiques conventionnels (procédés secondaires) à éliminer efficacement plusieurs produits industriels réfractaires ou toxiques est la preuve que de nouveaux systèmes efficaces de traitement sont nécessaires.

Face à cette situation préoccupante, la communauté scientifique se mobilise et travaille sur la mise en œuvre de procédés innovants afin de traiter ces polluants biorécalcitrants. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) apportent une solution efficace. Ils permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement par la formation de radicaux extrêmement réactifs et non sélectifs tels que les radicaux hydroxyles. Parmi les procédés d'oxydation avancée producteurs de radicaux hydroxyles, on cite la photocatalyse hétérogène qui met en jeu un catalyseur à base de dioxyde de titane activé par

un rayonnement ultraviolet.

Les procédés d'oxydation avancée sont des compléments utiles aux techniques conventionnelles telles que, la floculation, précipitation, l'adsorption sur charbon actifs, l'osmose inverse, la combustion et l'oxydation biologique aérobie. Certaines de ces dernières techniques peuvent transférer le polluant de la phase aqueuse à une seconde phase sans le détruire. La grande majorité des travaux réalisés avant cette étude ont été effectués avec des procédés photo-Fenton, ozonation/UV et avec un catalyseur en suspension. La photocatalyse avec TiO_2 en suspension nécessite de prévoir une étape ultérieure de séparation, ce qui pourrait constituer un frein au développement industriel. L'utilisation d'un catalyseur supporté pourrait ainsi éviter cette étape supplémentaire.

La photocatalyse est utilisée dans la présente thèse comme prétraitement conduisant à la formation de sous-produits probablement moins toxiques et plus biodégradables que le polluant initial. L'étape de traitement biologique permet ensuite de compléter l'épuration de l'effluent. Ce couplage se justifie par la volonté d'accéder à une minéralisation complète des colorants, en réduisant le temps de traitement par photocatalyse et, par conséquent, les coûts de fonctionnement. La particularité de ce procédé est l'utilisation de bactéries non pathogènes donc sans danger pour l'homme et l'environnement.

L'objectif de ce travail est, en premier lieu, d'examiner la faisabilité du couplage de la photocatalyse et d'un traitement biologique pour traiter un effluent issu de l'industrie textile (colorants azoïques). Les composés cibles choisis sont : l'Orange II, l'Acid Red 183, le Biebrich Scarlet et le Methyl Red Sodium salt. La très faible biodégradabilité de chaque colorant azoïque est confirmée par la mesure de la Demande Biologique en Oxygène (DBO_5). Par la suite le couplage du procédé photocatalytique et d'un procédé biologique aérobie sur souche pure de (*Pseudomonas Fluorescens*) ou par boues activées provenant d'une station de traitement d'eaux usées urbaines sera mis en œuvre.

Les expériences en photocatalyse ont été réalisées en mode discontinu avec recirculation dans un réacteur en escalier et le traitement biologique a été effectué dans des flacons agités.

Ce manuscrit se compose en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique résumera la problématique de la contamination des ressources en eau par les polluants de l'industrie du textile qui sera suivie d'une présentation des différents procédés d'oxydation avancé depuis le procédé photo-Fenton en passant par les procédés d'ozonation puis le procédé de photocatalyse qui sera beaucoup plus détaillé.

Le deuxième chapitre sera réservé aux matériels et méthodes utilisés lors des expérimentations. Une attention particulière sera portée au réacteur en escalier utilisé pour ces travaux.

L'étude de la dégradation photocatalytique sur média supporté (à base de TiO_2) des composés cibles fait l'objet du troisième chapitre de cette thèse et s'articule autour de deux parties. La 1^{er} partie de ce quatrième chapitre est la plus approfondie et concerne l'étude de la dégradation des quatre colorants choisis où les devenir du carbone et d'autres sous-produits issues de la dégradation ont été suivis. La deuxième partie de cette étude a porté sur l'effet de la nature de la source d'énergie sur la cinétique de dégradation de l'ORII par UV, UV proche du solaire et visible en utilisant un filtre aux UV

Enfin un quatrième chapitre fera l'objet de l'étude de la faisabilité du couplage d'un procédé d'oxydation avancée et d'un traitement biologique par souche pure et par des boues activées.

CHAPITRE I :
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Introduction

Dans la partie bibliographique de ce travail, nous avons essayé de donner en premier lieu un aperçu général sur l'origine de la couleur et la classification des colorants et les techniques utilisées pour leurs éliminations des eaux puisque ils sont connus comme des produits réfractaire et qui peuvent devenir toxiques après leur décomposition dans la nature. En effet, la disponibilité décroissante de ressources en eau et leurs dégradation croissante ont favorisé le développement des projets de recherches sur des technologies plus efficace puisque les procédés de traitement conventionnels des eaux usées à dégrader les polluants biorécalcitrants et/ou toxiques tels que les colorants azoïque ont montrés une certaine incapacité

En second lieu une attention bien particulière a été donnée à la synthèse bibliographique sur les méthodes de traitements des eaux usées contaminées par les colorants de textile et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu des radicaux hydroxyles très réactives et très oxydants, qui sont capables d'oxyder n'importe quelle molécule organique jusqu'à la minéralisation totale (transformation en CO_2 et H_2O et hétéroatomes). L'accent est mis surtout sur la photocatalyse hétérogène (TiO_2) en passant par le procédé homogène, le photo-fenton (système $\text{Fe}^{\text{III(II)}}$ / H_2O_2 /UV)

Par la suite, nous avons élargie l'étude de la photocatalyse hétérogène dans le visible et dans le visible proche du solaire ainsi que sur les réacteurs photocatalytiques utilisés pour la décontamination des produits récalcitrants.

Vers la fin de ce chapitre, nous avons essayé de montrer l'intérêt d'appliquer exclusivement les POA comme prétraitement dans le but de modifier la structure chimique des contaminants pour les transformer en substance intermédiaires biodégradables. Un traitement biologique subséquent est appliqué pour compléter la minéralisation. Cette approche apparait donc comme une alternative plus ciblée, moins couteuse et environnementalement moins controversée que les procédés drastiques appliqués actuellement pour le traitement de tels contaminants dans l'eau.

I.A. Généralités sur les colorants

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes, [Guivarch, 2004], les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [Pagga, 1986].

I.A.1. Origine de la couleur

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur). Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. Le Tableau I.1 répertorie quelques chromophores identifiés par [Witt, 1876]. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH₂) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome (Tableau I.1). Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule.

Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition, [Capon, 1999]. La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau I.2, [Juster, 1962].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N = N : groupe azoïque	NH ₂ : Amino
N = O : groupe nitroso	NHCH ₃ : Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH ₃) ₂ : Demethylamino
C=C : groupe vinyl	OH: Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR: Alkoxy
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

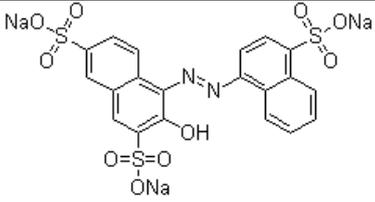
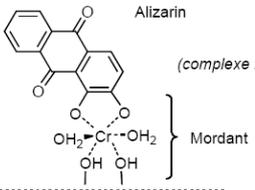
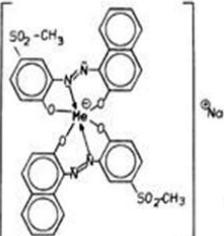
Tableau I.1: Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante, [Guivarch, 2004](#).

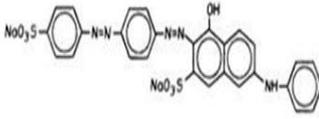
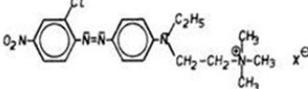
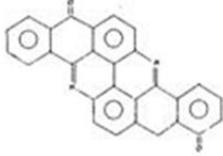
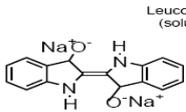
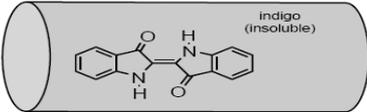
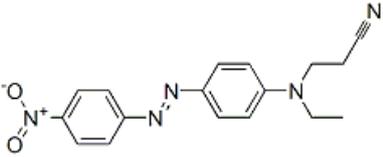
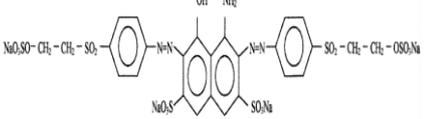
λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observé (transmise)
4000 (violet)	Jaune-verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu-vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune-vert)	Violet
5500 (jaune)	bleu nuit
5900 (orange)	bleu
6400 (rouge)	bleu-vert
7300 (pourpre)	vert

Tableau I.2: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise, [Juster, 1962](#).

I.A.2. Classification des colorants

Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes. La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le [Tableau I.3](#) suivant:

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
acides	- polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	azoïques	
mordant	- laine - soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	<p>Alizarin</p> <p>(complexe insoluble)</p> <p>Mordant</p> 
métallifères	- fibres polyamides	Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni,Cu)	 <p>Me = Cr, Co</p>

<p>Directs</p>	<p>- viscosse, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton</p>	<p>Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose</p>	
<p>Basiques (cationiques)</p>	<p>Fibres : acryliques, polyamide</p>	<p>Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire</p>	
<p>au Soufre</p>	<p>coton et viscosse les polyamides et polyester rarement la soie</p>	<p>structure chimique exacte n'est pas toujours connue</p>	
<p>de Cuve et leurs Leuco-esters</p>	<p>teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques</p>	<p>indigoïdes et anthraquinoniques</p>	<p>Colorant de cuve</p>  <p>Colorant leuco-esters</p>  <p>Leucoindigo (soluble)</p>  <p>indigo (insoluble)</p>
<p>Dispersés</p>	<p>Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique</p>	<p>- Azoïques 50% - Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible</p>	
<p>Réactifs</p>		<p>Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile</p>	

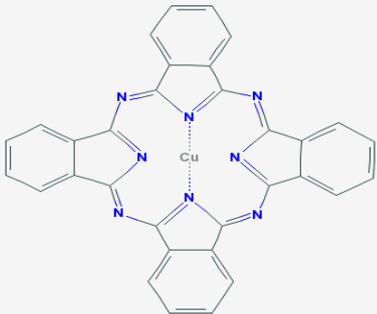
Pigments	utilisés dans les procédés d'impression	Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd , Cr.	
----------	---	---	--

Tableau I.3 : Classification des colorants synthétiques

I.B. Dégradation des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont les plus communément utilisés en raison de la présence du groupe azo (-N=N-) qui confère à ces produits chimiques, une certaine résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, propriétés souhaitées pour les vêtements, [Wu & Wang, 2001; Shu & Chang, 2005]. Notons que plus de 60% de la production mondiale en colorant est utilisé par les industries textiles et plus de la moitié de cette quantité est déversée dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement, [Khadhraoui et al., 2009]. Plus de 53% de colorants azoïques utilisés sont identifiés comme étant des composés stables, non biodégradables, [Pagga & Brown, 1986]. En raison du caractère récalcitrant des colorants de synthèse et à la forte salinité des eaux usées contenant ces colorants, les procédés classiques de traitement biologique sont inefficaces, [Balcioglu & Arslan, 1997; Arslan et al., 1999; Arslan et al., 2000; Stock et al., 2000]. Sous conditions anaérobie, les colorants azoïques sont facilement réduits en amines aromatiques potentiellement dangereuses, [Baughman & Weber, 1994; Weber & Adams]. Ces polluants s'accumulent dans la nature et peuvent avoir des effets nocifs pour la santé humaine et la vie aquatique (la faune et la flore), [Khare et al. 1988]. Les eaux usées contenant ces colorants sont connues pour être très résistantes à la plupart des techniques classiques biologiques de traitement des eaux usées.

La précipitation directe par coagulation-floculation, est souvent suivie d'une décantation afin de séparer les énormes quantités de boues produites par le procédé, [Vendevivere et al., 1998, Barclay & Buckley, 2000]. Notons ici que l'adsorption sur charbon actif est plus efficace pour le traitement des eaux usées par rapport à d'autres procédés physico-chimiques comme la floculation, la coagulation et la précipitation, [Ahmad & Hameed, 2010], le traitement sur charbon actif exige plus au moins une concentration en polluant relativement constante afin de prévoir le relargage du composé adsorbé. Les techniques de séparations membranaires telles que l'ultrafiltration, nanofiltration, [Simonic,

2009; Fersi & Dhahbi, 2008] et l'osmose inverse, [Nataraj et al. 2009], sont aussi utilisées. Les procédés utilisant du charbon actif et techniques membranaires sont performants seulement pour des faibles valeurs en DCO. Ces méthodes ne sont pas destructrices, il y'a seulement transfert de la pollution d'une phase à l'autre.

Les techniques membranaires sont limitées dans leurs applications car elles nécessitent un retraitement des solutions concentrées obtenues. Les coûts de retraitement du retentat sont très importants comparés à celui de l'effluent originel, [van der Bruggen et al., 2003]. Ces procédés nécessitent alors un investissement supplémentaire afin de dégrader complètement les polluants (exemple, l'incinération). Les charbons actifs, produits relativement coûteux, sont aussi souvent régénérés afin d'être réutilisés dans les processus de traitement.

Les techniques d'oxydation chimique se révèlent un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée (cette partie sera traitée en détail dans le chapitre (I.D)).

I.C. Procédés d'oxydation

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont plus au moins inefficaces. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations. Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter.

Les oxydants les plus forts connus sont le XeF ($E^\circ = 3.4 \text{ V/ESH}$) et éventuellement le H_4RnO_6 , mais ces oxydants n'ont pas un intérêt commercial pour le traitement de l'eau en raison de leur extrême réactivité et une toxicité dans leurs formes réduites. Aussi les oxydants à base d'halogène ne sont pas acceptables en tant qu'oxydant, parce qu'ils ont la possibilité de former des organo-halogénés comme par exemple les trihalométhanes, composés très nocifs. Les oxydants à base de métaux, comme l'ion permanganate (MnO_4^-) et également l'ion bichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ne sont pas souhaitables non plus.

Les oxydants puissants basés sur l'oxygène sans halogène et sans métal sont attractifs pour les traitements des eaux parce qu'ils répondent à certains critères techniques: ils sont simples à manipuler, non corrosifs, et n'induisent pas de pollution secondaire. On peut citer parmi ces oxydants, le radical hydroxyle (OH^\bullet), l'oxygène atomique (O), ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), [Hoeben, 2000; Guivarch, 2004]. Il faut toutefois noter que O_3

et H_2O_2 sont fortement toxiques pour les microorganismes.

Les oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux de surface ou industrielles sont résumés dans le **Tableau I.4** suivant :

Équation redox	E° (V/ESH) (pH=0)
$XeF + e \longleftrightarrow Xe + F^-$	3.40
$2OF_2(g) + 4H^+ + 4e \longleftrightarrow O_2(g) + 4HF$	3.29
$OH + H^+ + e \longleftrightarrow H_2O$	2.70
$OH + e \longleftrightarrow OH^-$	2.33
$O_3 + 2H^+ + 2e \longleftrightarrow O_2 + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \longleftrightarrow H_3O_2^+$	1.76
$HClO_2 + 3H^+ + 4e \longleftrightarrow Cl^- + H_2O$	1.57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longleftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$HO_2 + H^+ + 2e \longleftrightarrow H_2O_2$	1.44
$Cl_2 + 2e \longleftrightarrow 2Cl^-$	1.36
$O_2 + 4H^+ + 4e \longleftrightarrow 2H_2O$	1.23

Tableau I.4: Potentiel d'oxydation pour différents oxydants en milieu acide pH=0, 25 °C

I.C.1. Procédé d'oxydation utilisant H_2O_2

Il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés, $E^\circ = 1.76$ (V/ESH) à pH=0 et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.

I.C.2. Procédé d'oxydation utilisant l'ozone

L'ozone, oxydant puissant ($E^\circ = 2.07$ V/ESH à pH=0), dégrade les produits organiques par réaction très sélective, mais son efficacité est augmentée s'il est utilisé avec une irradiation UV, [Gong, et al., 2008]. L'ozone se décompose en O_2 et O atomique selon les **Équations I.1-I.3**, [Chiron et al., 2000], cet oxydant ne minéralise pas complètement les produits récalcitrants [Gokçen & Özbelge, 2006; Gong et al., 2008].



L'ozone réagit avec certains composés toxiques comme les hydrocarbures aromatiques et les produits azotés $\text{NH}_3\text{-N}$, provoquant une oxydation incomplète des composés, [Wang K et al., 2004]. Une autre limitation de l'utilisation de l'ozonation seule est la forte consommation d'énergie couplée à une courte durée de demi-vie (15-25 min), [Lin & Lai, 2000]. En raison du coût élevé de la production d'ozone, dans le cadre du traitement de composés organiques, l'application d'une dose élevée d'ozone en raison de sa plus faible réactivité avec certains sous-produits n'a pas d'intérêt économique, [Von Gunten, 2003a].

Malgré son coût élevé comme agent oxydant et sa faible solubilité dans l'eau, [Lide, 1999], il est employé dans des études sur le traitement des effluents chargés en produits récalcitrants tels que les colorants, [Alvares et al., 2001; Zhang et al., 2004; Garcia-Montano et al 2007; Lu et al., 2009] et dans le traitement des eaux usées urbaines, [Gong et al., 2008; Lee & van-Gunten, 2009].

Il a été observé que l'oxydation chimique n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

I.D. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Certaines techniques d'oxydation sont définies comme des procédés d'oxydation avancée (POA), elles jouent un rôle prépondérant dans l'épuration des eaux usées, [Ollis & Al-Ekabi, 1993; Guivarch et al., 2003], et sont considérées comme des méthodes prometteuses pour l'élimination des polluants dans l'eau, [Glaze et al., 1987; Aieta, 1988; Blake, 1999; Al Sawah et al., 2010].

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants, [Glaze et al. 1987; Andreozzi et al., 1999; Lopez et al. 2000; Oppenlander, 2003], leur durée de vie est très courte 10^{-9} s, [Shao-An Cheng et al., 2003].

Il a été montré que les POA, fonctionnant à pression et température ambiante, peuvent résoudre le problème des polluants (colorants) bio-récalcitrants dans l'eau, [Bahnemann et al., 1994; Bolton & Cater, 1994; Bilal-Butt et al., 2007; Tasaki et al 2009; Silva et al., 2009; Li-Puma et al., 2008]. D'autres procédés tels que la chloration et l'ozonation sont aussi utilisées pour l'élimination de certains colorants mais leur vitesse de dégradation est plus faible que dans le cas d'un POA sans pour autant diminuer le coût du traitement, [Strickland & Perkins,

1995; Slokar & Le Marechal, 1998; Galindo et al., 2001; Gultekin & Ince, 2006]. Les potentialités offertes par les POA peuvent être exploitées dans le cadre du couplage avec un traitement biologique par une dégradation oxydative des substances toxiques ou réfractaires en tant que pré et/ou post-traitement à un procédé biologique.

Les POA présentent un intérêt particulier puisque certains d'entre eux peuvent utiliser l'énergie solaire [Augugliaro et al., 2002; Styliidi et al., 2003; Oller et al., 2007; Mosteo et al., 2008], ou encore le spectre visible de la lumière, [Vinodgopal et al., 1996; Bauer et al., 2001, Chen Y. et al., 2004]. Un problème commun à l'ensemble des POA est leur coût élevé, essentiellement en raison de la forte demande d'énergie électrique (mise en service des lampes UV). L'application de l'irradiation solaire dans certains cas réduit les coûts, mais cela n'est possible que pour les réactions de catalyse homogène et hétérogène utilisant des ions de fer, [Bauer & Fallmann, 1997; Fallmann et al., 1999; Spacek et al., 1995; Lucas & Peres, 2007]. Ces catalyseurs absorbent à des longueurs d'onde du spectre solaire alors que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène n'absorbent pas au-dessus de 300 nm, condition primordiale à l'utilisation de la lumière solaire.

Un autre aspect concernant l'opportunité de l'application des POA est relatif à la charge polluante exprimée en DCO. Seuls les déchets avec des valeurs de DCO relativement faibles ($5,0 \text{ g.L}^{-1}$) peuvent être convenablement traités au moyen de ces techniques, car pour des concentrations fortes en DCO, ces techniques exigeraient la consommation de grandes quantités de réactifs coûteux tels que l'ozone et le peroxyde d'oxygène, [Andreozzi et al., 1999; Esplugas et al., 2002], **Figure I.1**

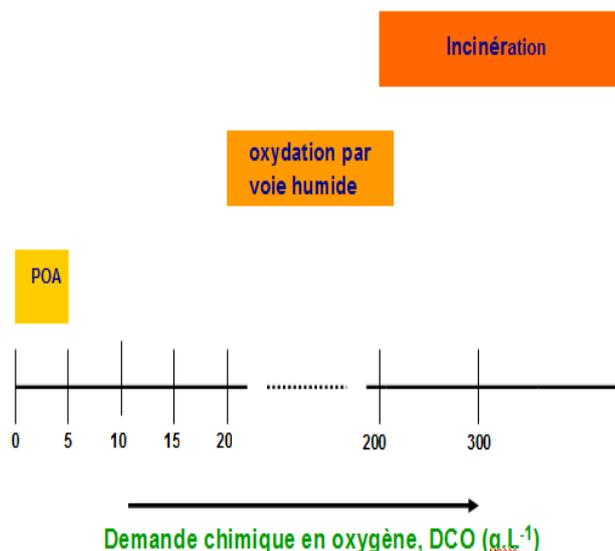
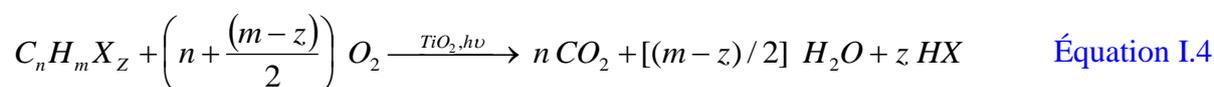


Figure I.1: Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de la demande chimique en oxygène DCO, [Andreozzi et al., 1999](#).

De nombreuses technologies novatrices ont été proposées pour le traitement des déchets liquides ou gazeux, [[Lucas et Peres, 2007](#)], et font actuellement l'objet d'études intensives telles que les procédés catalytiques, [[Hoffmann et al., 1995](#)], procédés d'oxydation électrochimique des produits organiques, [[Vlyssides et al., 1999](#); [Wang & Lemley, 2002](#)], procédés électro-Fenton, [[Guivarch, 2003](#) ; [Yuan et al. 2006](#)] et procédés photo-électro-Fenton, [[Chacon et al., 2006](#)].

L'oxydation des produits organiques jusqu'au CO₂ ou carbonates (CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻) initiée par radiation électromagnétique est donc un processus de photo-minéralisation. Les atomes d'hydrogène sont convertis en eau et les hétéroatomes des molécules organiques sont transformés en acides minéraux correspondant HX (HCl, HBr, HNO₃, HNO₂, H₂SO₄), **Équation I.4**.



I.D.1. Les radicaux hydroxyles

En raison de son caractère oxydant fort ($E^\circ = 2.7 \text{ V/ESH}$), les radicaux OH[•] sont responsables de l'oxydation de composés organiques principalement en générant par l'abstraction d'un hydrogène des radicaux libres organiques R[•], **Équation I.5**, [[Sarría, 2003](#)]. Les radicaux hydroxyle oxydent les molécules organiques avec des constantes de vitesses habituellement de l'ordre $10^6\text{-}10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, [[Hoigne, 1997](#)]. Ces radicaux peuvent réagir avec l'oxygène moléculaire formant ainsi des radicaux peroxyde, (**Équation I.6**),

initialisant ainsi une série de réactions de dégradation oxydative qui peut conduire à la minéralisation complète des composés organiques



Les radicaux hydroxyle en présence d'un substrat organique, peuvent suivre également une addition électrophile (Équation I.7). Un mécanisme simple de transfert d'électrons est proposé, [Boossmann et al., 1998], (Équation I.8)



Il doit également être prise en compte la recombinaison radical-radical (Équation I.9) et une production des radicaux hydroperoxydes qui sont beaucoup moins réactifs et ne semblent pas contribuer à la dégradation oxydative des substrats organiques en présence d'un excès de H_2O_2 , (Équation I.10),



En outre, le radical OH^\bullet est une espèce transitoire omniprésente dans la nature. Le transfert de ces processus naturels à des dimensions techniques industrielles nécessite des méthodes pour la production efficace des radicaux hydroxyles « libres » OH^\bullet en concentration suffisante à partir de précurseurs appropriés. Le radical OH^\bullet est l'oxydant le plus réactif après le fluor, [Legrini et al., 1993], les radicaux HO_2^\bullet et O_2^\bullet , sont généralement moins réactifs que les OH^\bullet , [Djebbar et al., 2009]. Sur la Figure I.2 suivante, nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres OH^\bullet

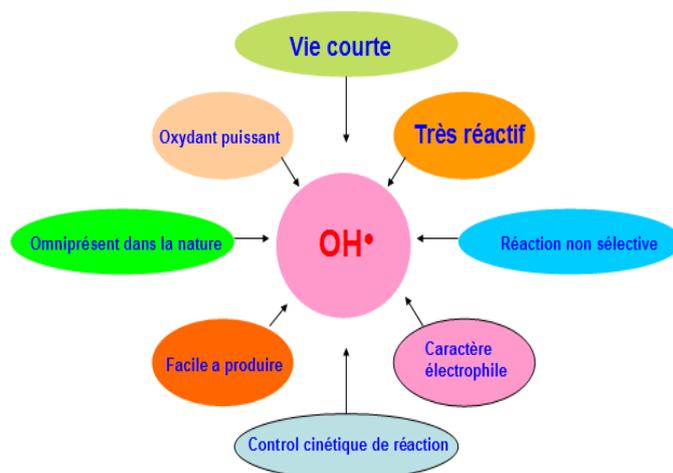


Figure I.2: Caractéristiques du radical OH^\bullet , Oppenlander, 2003

I.D.2. Procédés régénérant des radicaux OH•

Les radicaux OH• peuvent être régénérés par de nombreuses technologies ou par plusieurs combinaisons, de l'ozone, H₂O₂, irradiation UV, [Legrini et al., 1993; Bolton & Cater, 1994, Beltran et al., 1997; Beltran-Heredia et al., 2001], par un semi-conducteur comme TiO₂, [Ollis et al., 1989; Pichat, 1994; Fox & Dulay, 1993, Serpone, 1993; Barka, 2008, Prado & Costa, 2009], et aussi par les procédés dont on combine l'ion ferreux et le H₂O₂ connus sous le nom de réactif de Fenton, [Ramirez et al., 2007]. La combinaison du réactif de Fenton et de l'UV est connu sous le nom photo-Fenton, Fe²⁺/H₂O₂/UV, [kajitvichyanukul & Suntronvipart, 2006, Ballesteros Martin et al., 2008]. Lorsque le peroxyde d'hydrogène et/ou les ions ferreux sont produits électrochimiquement, on parlera de procédé électro-Fenton, [Oppenlander, 2003; Guivarch, 2004; Songhu Yuan et al., 2006]. Dans le cas de procédés photo-électrochimiques, une source lumineuse induit des réactions photo-électrochimiques. Les Figures I.3 et I.4 illustrent respectivement les procédés producteurs des radicaux hydroxyles et technologies d'oxydations avancées pour le traitement de l'eau et de l'air, [Sarría, 2003], Tableau I.5. Les radicaux hydroxyles OH• ont été choisis par beaucoup de chercheurs puisqu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigences, [Guivrach, 2004]:

- ne pas être corrosifs pour l'équipement
- ne pas être toxiques
- ne pas induire de pollution secondaire
- être relativement simples à manipuler
- être le plus rentable possible

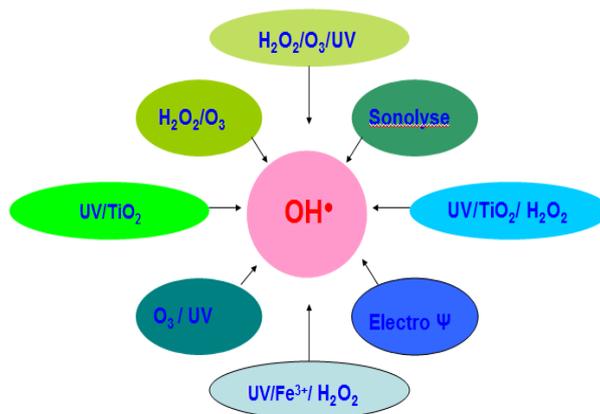


Figure I.3: Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles OH•, Sarría, 2003.

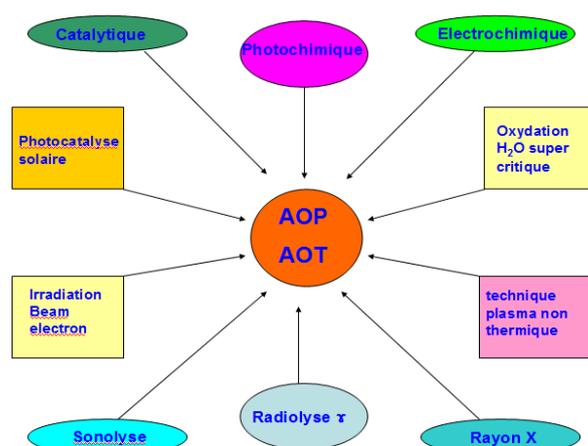


Figure I.4: Technologies d'oxydations avancées pour le traitement de l'eau et de l'air
Oppenlander, 2003

Les séquences réactionnelles initiales simplifiées de chaque système sont représentées dans le **Tableau I.5**

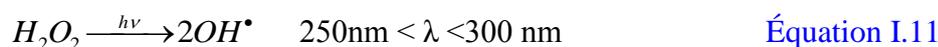
O ₃ /H ₂ O ₂	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^- / HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2 + O_3 + H^+ \rightarrow O_2 + OH^\bullet$
O ₂ /UV	$R \rightarrow R^* / R^* + O_2 \rightarrow R^\bullet + O_2^\bullet$ $R-X + h\nu \rightarrow X^\bullet + R^\bullet / R^\bullet + O_2 \rightarrow R-O-O^\bullet \rightarrow \text{Produits d'oxydations}$
H ₂ O ₂ /UV	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow H_2O_2^* \rightarrow 2 OH^\bullet$
H ₂ O ₂ /O ₃ /UV	Combinaison de séquences de H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ et O ₃ /UV
O ₃ /UV	$O_3 + h\nu \rightarrow O_3 \rightarrow O_2 + O(^1D) / O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2 OH^\bullet$
H ₂ O/UV (VUV)	$H_2O + h\nu (\leq 190 \text{ nm}) \rightarrow H_2O \rightarrow H^\bullet + OH^\bullet$
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + OH^\bullet + Fe^{3+} / Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + OH^\bullet + Fe^{3+} / Fe^{3+} + H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + H^+ + OH^\bullet$
TiO ₂ /UV	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (h_{bv}^+ + e_{bc}^-) \xrightarrow{h_{bv}^+ + H_2O} H^+ + OH^\bullet$ $\xrightarrow{e_{bc}^- + O_2} O_2^{\bullet -}$

Tableau I.5: Séquences réactionnelles initiales simplifiées pour les principaux POA, Lhomme, 2006.

I.D.2.1. Procédés photochimique homogène

I.D.2.1.1. Photolyse H₂O₂/UV

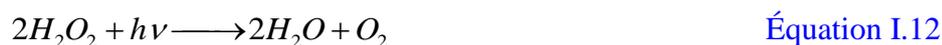
Le processus est effectué en irradiant la solution de polluants contenant H₂O₂ ($E^\circ = 1.76 \text{ V/ESH}$ à pH = 0) par UV avec une plage de longueurs d'onde inférieures à 280 nm, appelée en anglais Vacuum Ultraviolet (VUV). Cela provoque la rupture homolytique de H₂O₂, [Nicole et al., 1990; Hoeben, 2000].



Le H₂O₂ est lui-même attaqué par les radicaux OH[•]



La réaction globale est la suivante :



Le radical hydroperoxyde (HO_2^\bullet) est un oxydant beaucoup moins fort que le radical hydroxyle,



Les radicaux formés selon l'Équation I.11, peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires :



Le rendement quantique de la réaction initiale, Équation I.11 est égal à la moitié du rendement quantique global de photolyse du peroxyde d'hydrogène, Équation I.12. Cette valeur a été confirmée par [Baxendale et al., 1957]. La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle, Équation I.10 est très rapide. Le peroxyde d'hydrogène est très instable lorsqu'il est concentré ainsi, sa photo-décomposition conduit à la formation d'eau et d'hydrogène comme produits de fin de réaction. Le HO_2^\bullet est formé selon l'Équation I.10 pour donner de l'eau oxygénée et de l'oxygène, Équation I.13.

L'inconvénient majeur du procédé est dû au faible coefficient d'extinction molaire de H_2O_2 , qui est seulement de $18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 254 nm, seule une faible fraction par rapport à la lumière incidente est donc exploitée, en particulier dans les cas où les substrats organiques agissent comme des filtres internes. La vitesse de photolyse de H_2O_2 aqueuse est fonction du pH, elle augmente lorsque des conditions plus alcalines sont utilisées, [Legrini et al., 1993]. Cela peut être dû principalement au plus fort coefficient d'absorption molaire de l'anion peroxyde HO_2^- , qui, à 254 nm est de $240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Comme il n'existe que peu de sources lumineuses suffisamment puissantes pour une application industrielle, la recherche dans le domaine UV est moins développée. Grâce au développement de lampes à excimère dans l'UV telles que les lampes au Xénon qui émettent principalement à 172 nm [Benoit-Marquié F. et al., 1999] ainsi que d'autres types de lampes UV, des radicaux hydroxyles peuvent être produits lorsqu'ils sont appliqués en photolyse (UV/ H_2O_2).

I.D.2.1.2. Procédé O_3 /UV

L'ozone réagit très lentement avec beaucoup de polluants, [Reisz et al., 2003]. Pour surpasser ses difficultés, l'ozone est activé ou couplé par la combinaison avec: H_2O_2 , O_3/H_2O_2 , [Safarazadeh-Amiri, 2002], avec H_2O_2 /UV, O_3/H_2O_2 /UV, [Beltran et al., 1997; Esplugas et al., 2002], O_3/Fe^{III} /UV, [Contreras et al., 2001] ou O_3/Cu^I /UV. [Gultekin & Ince,

2006] ont dégradé un colorant azoïque en utilisant la combinaison O_3 /Ultrason.

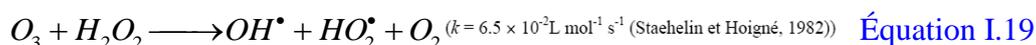
Le procédé O_3 /UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus. Ce procédé est plus complexe parce que les radicaux OH^\bullet sont produits en solution aqueuse à travers différents chemins réactionnels :



Par rapport à la photolyse directe, c'est l'ozone qui absorbe les photons. A cause de son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée, [Barka, 2008]. Les OH^\bullet produits par les [Équations I.16 et I.17](#) réagissent avec la pollution organique selon [l'Équation I.14](#) pour donner d'autres sous produits de poids moléculaires plus faibles

I.D.2.1.3. Photo-peroxonation (O_3 / H_2O_2 / UV)

Le système $O_3/H_2O_2/UV$, s'apparente au procédé O_3/UV , ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur H_2O_2 , [Lide, 1999]. La photolyse de l'ozone par une radiation UV et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , [Équation I.18](#), qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène en radicaux HO^\bullet , [Équation I.19](#). Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, [Équation I.19](#)



Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est ainsi renforcée par le radical hydroxyle HO^\bullet (voir [Équation I.14](#))

I. D.2.1.4. Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

La réaction de Fenton a été découverte à la fin du 19^e siècle, 1894, par Fenton, il a montré que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. [Manchot et al., 1901-1928 (cité dans Willem H. Koppenol, 2000)] ont publié plusieurs articles sur la stœchiométrie de la réaction du peroxyde

d'hydrogène avec les ions ferreux. [Manchot et al., 1928 (cité dans Willem H. Koppenol, 2000)] ont postulé que Fe_2O_3 a été formé, et qui a été réduit en Fe^{III} , soit par excès de Fe^{II} ou par excès de peroxyde d'hydrogène. [Haber & Weiss al., 1934 (cité dans Willem H. Koppenol, 2000)] ont identifié le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction. [Spadaro et al., 1994; Bandara et al., 1996; Goldstein & Meyerstein, 1999; Kremer, 1999; Benitez et al., 2001, De-Heredia et al., 2001], ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique. Depuis, plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer le mécanisme d'oxydation, [Walling, 1975; Sychev & Isak, 1995, Prousek, 1995].



Pour le Fe^{II} et en milieu acide, la valeur de la constante cinétique de la réaction d'ordre 2, $k = 53 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, [Kiwi et al., 2000]. En l'absence de lumière et de ligands complexant autres que l'eau, le mécanisme le plus accepté de décomposition de H_2O_2 en solution acide aqueuse homogène, entraîne la formation (HO_2^\bullet / O_2^-) et OH^\bullet , [Lin et al., 1998; De Laat & Gallard, 1999; Gallard & De Laat, 2000].

La vitesse de décomposition de H_2O_2 par le Fe^{II} augmente lorsque le pH augmente ($pH \leq 5$) car dans cette gamme de pH, la forme prédominante $Fe(OH)^{2+}$ est beaucoup plus réactive que l'ion Fe^{2+} .

Les radicaux hydroxyle libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton réagissent très rapidement sur des colorants synthétiques pour conduire à leur minéralisation [Kuo, 1992; Spadaro et al., 1994; Bandara et al., 1996; Lin & Lo, 1997]. Des études ont montré que d'autres ions intermédiaires comme les ions ferryles ($[Fe^{IV}O]^{2+}$) peuvent aussi oxyder la matière organique en plus des HO^\bullet , [Sychev et al., 1995; Bossman et al., 1998, Gallard, 1998, Malato et al., 2009]. Mais ce procédé est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif (H_2O_2). La régénération du Fe^{2+} et les autres principales réactions du fer sont résumées dans le **tableau I.6**.

Enfin le Fe^{3+} peut réagir avec H_2O_2 pour donner Fe^{2+} , [Bentez et al., 2001]. Le principal avantage de la méthode de Fenton est l'usage du fer, élément plus au moins non-toxique, ainsi que le peroxyde d'hydrogène qui est facile à manipuler. Néanmoins, la réaction de Fenton ne peut pas minéraliser complètement les polluants organiques, seulement moins de 50% du carbone organique peut être converti en CO_2 . En outre, le plus grand inconvénient de la réaction de Fenton est la production de boues due au fer et des sous-produits, [Chacon et al., 2006].

Réaction	Constante de réaction	Auteur
$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet$	$k = 53 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Kiwi et al., 2000
$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+$	$k = 3.1.10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sychev et al., 1995
$Fe^{2+} + OH^\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$k = 3.10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sychev et al., 1995
$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	$k = 2.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sychev et al., 1995
$Fe^{2+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$	$k = 1.2.10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sychev et al., 1995
$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	$k = 1.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Stuglik et al., 1981
$Fe^{2+} + HO_2^\bullet \longrightarrow [Fe(OH)_2]^{2+}$	$k = 1.2 \cdot 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Gallard et al., 1998
$Fe^{2+} + O_2^{\bullet-} + H^+ \longrightarrow [Fe(OH)_2]^{2+}$	$k = 1.0 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Stuglik et al., 1981
$Fe^{3+} + O_2^{\bullet-} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2$	$k = 5.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Christensen et al., 1982
$OH^\bullet + HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O + O_2$	$k = 0.71 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sehested et al., 1968
$OH^\bullet + O_2^{\bullet-} \longrightarrow OH^- + O_2$	$k = 1.01 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sehested et al., 1968
$OH^\bullet + OH^\bullet \longrightarrow H_2O_2$	$k = 5.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sehested et al., 1968
$OH^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k = 3.3.10^7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	De Laat et al., 1999
$HO_2^\bullet \longrightarrow O_2^{\bullet-} + H^+$	$k = 1.58 \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Jayson et al., 1969
$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$k = 8.3 \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Jayson et al., 1969
$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + O_2 + H^+$	$k = 9.7 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Jayson et al., 1969
$O_2^{\bullet-} + H^+ \longrightarrow HO_2^\bullet$	$k = 1.0 \cdot 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Jayson et al., 1969
$[Fe(OH)]^{2+} + H_2O_2 \longleftrightarrow [Fe(OH)(HO_2)]^+ + H^+$	$k = 2.0 \cdot 10^{-4}$	Gallard et al., 1999
$[Fe(OH)_2]^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$	$k = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Glaze et al., 1995
$[Fe(OH)(HO_2)]^+ \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + OH^-$	$k = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Glaze et al., 1995
$Fe^{3+} + H_2O \longleftrightarrow [Fe(OH)_2]^{2+} + H^+$	$k = 2.9 \cdot 10^{-3}$	Milburn et al., 1955
$Fe^{3+} + 2H_2O \longleftrightarrow [Fe(OH)_2]^+ + 2H^+$	$k = 7.62 \cdot 10^{-7}$	Milburn et al., 1955
$2Fe^{3+} + 2H_2O \longleftrightarrow [Fe_2(OH)_2]^{4+} + 2H^+$	$k = 0.8 \cdot 10^{-3}$	Knight et al 1975
$Fe^{3+} + H_2O_2 \longleftrightarrow [Fe(OH)_2]^{2+} + H^+$	$k = 3.1 \cdot 10^{-3}$	Gallard et al., 2000
$Fe^{3+} + 3H_2O \longleftrightarrow Fe(OH)_3^0 + 3H^+$	$k = 1.10^{-12} \text{ M}$	Turner et al., 1981
$Fe(OH)^{2+} + H_2O \longleftrightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$	pKa= 3.6	Smith et Martell. 1976
$Fe(OH)_2^+ + H_2O \longleftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + H^+$	pKa= 7.9	Smith et Martell. 1976

Tableau I.6: Principales réactions du fer dans le procédé Fenton

I.D.2.1.4.1. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

Plusieurs paramètres gouvernant ou influençant la cinétique de réaction de Fenton ont été étudiés :

- le pH optimal pour la réaction de Fenton est compris entre 2.5 et 4, [Gallard et al., 1998], au delà de cette fourchette de pH, on aura formation des complexes de fer qui peuvent inhiber la réaction, [Sanz et al., 2003],
- Rapport H_2O_2/Fe^{2+} , l'augmentation des deux réactifs favorisant l'augmentation de la cinétique de la réaction, mais à forte dose en réactifs, peut piéger les radicaux hydroxyles, [Neyens et al., 2003],
- Température, pas d'influence notable de la température sur la vitesse de réaction [Sagawe et al., 2001; Rivas et al., 2001; Rodriguez et al., 2002],
- Source d'irradiation, [Rodriguez et al., 2002],
- Présence de consommateurs des radicaux hydroxyles (inhibiteur), [Chen et Pignatello, 1997; Kiwi et al., 2002].

I.D.2.1.5. Procédés Photo-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)

Le Photo-Fenton, extension du processus de Fenton, est préféré parmi les autres POA, car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons. Dans ce processus, les promoteurs de radicaux hydroxyle sont Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Équation I.22, Fenton processus), [José Farré et al., 2007; Moncayo-Lasso et al., 2008].

La génération des radicaux OH^\bullet dans le procédé photo-Fenton est effectuée à travers deux mécanismes principaux, la réaction de Fenton (Équation I.22) et la photolyse de H_2O_2 (Équation I.11), [Peternel et al., 2007].



Sous irradiation à une longueur d'onde $\lambda < 410$ nm, Fe^{3+} peut être réduit par photolyse en Fe^{2+} . La vitesse de dégradation des polluants et la réduction de la DCO sont ainsi augmenté par la formation des radicaux hydroxyles [José Farré et al., 2007; Chacon et al., 2006;

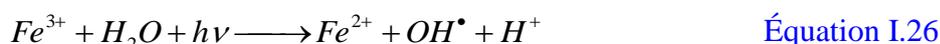
Kurniawan et al., 2006; Wu et al., 1999].



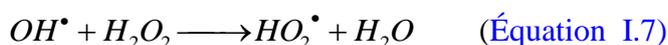
Dans les processus de type photo-Fenton, la photolyse de l'eau oxygénée H_2O_2 pour la formation des radicaux hydroxyles OH^{\bullet} est prise en compte selon l'Équation I.11, [Peternel et al., 2007],



La formation de radicaux OH^{\bullet} par réduction des ions Fe^{3+} (Équation I.26) est considérée comme négligeable comparée aux deux réactions Équations (I.22) et (I.8), [Peternel et al., 2007],



La production de radicaux OH^{\bullet} par les Équations (I.22) et (I.23), respectivement, est fortement influencée par la concentration de H_2O_2 , facteur limitant de la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées. Généralement une augmentation de la concentration en H_2O_2 augmente l'efficacité du procédé. Toutefois, une forte augmentation de la concentration en H_2O_2 a un effet négatif sur l'efficacité du procédé à cause du comportement consommateur des radicaux hydroxyle OH^{\bullet} , Équation I.10 et I.27, [Peternel et al., 2007], ou bien une auto-décomposition de l'eau oxygénée, Équation I.28, [Kajitvichyanukul & Suntronvipart, 2006].



Pour des grandes concentrations en ions Fe^{2+} , l'activité du radical hydroxyle OH^{\bullet} peut être inhibée selon l'Équation I.29, [Kajitvichyanukul & Suntronvipart, 2006]



L'équilibre des ions ferreux et ferriques et par conséquent la production des radicaux OH^{\bullet} sont dépendants du pH. Par conséquent, le pH est un paramètre important qui influe sur l'efficacité du processus photo-Fenton, [Peternel et al., 2007].

En solution aqueuse pour des $pH < 2$, Fe^{3+} est l'espèce prédominante du fer au degré d'oxydation III, tandis qu'à $pH > 2,3$, ce sont les complexes Fe^{III} - hydroxy ($[Fe^{III}(OH)]^{2+}$, $[Fe^{III}(OH)_2]^+$ et $[Fe^{III}_2(OH)_2]^{4+}$) qui catalysent la décomposition de H_2O_2 . Pour des pH supérieurs à 5, Fe^{III} précipite sous forme d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. [Rodriguez et al., 2002], signalent que $[Fe^{III}(OH)]^{2+}$ est l'espèce prédominante dans l'intervalle de pH 2,5-5.

A $\text{pH} < 6$ le fer ferreux se présente principalement sous la forme de complexe aqueux $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en équilibre avec sa forme conjuguée $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO})]^+$. Lorsque le pH dépasse 7, il passe sous la forme $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO})]^+$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ et précipite en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_{(s)}$ pour des pH supérieures à 8, [Guivarch, 2004].

La cinétique de dégradation des polluants par le procédé Fenton ou photo-Fenton par le mécanisme de réaction du radical hydroxyle a été bien étudié par de nombreux chercheurs, [Gallard et al., 2000; Andreozzi et al., 1999]. Cependant, des études cinétiques qui considèrent à la fois les HO^\bullet et les réactions d'oxydations complexes dans le procédé photo-Fenton, ont rarement été rapportées. [He & Lei, 2004] ont proposé un modèle impliquant à la fois le radical hydroxyle et une réaction d'oxydation.

$$-\frac{dA}{dt} = (K_1 + K_2) \cdot A \quad \text{Équation I.30}$$

$$-\frac{dA}{dt} = K_3 \cdot B - K_2 \cdot A \quad \text{Équation I.31}$$

avec A la concentration en polluant et B représente la concentration en produits organique sauf le polluant A et K_i ($i = 1, 2$ et 3) constantes de réactions des principales voies de dégradation du polluant (phénol)

I.D.2.2. Procédés photochimiques hétérogènes

En catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase. En catalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits, [Scacchi et al., 1996]. Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface, [Petit et al., 2007]. Le photocatalyseur est un semi-conducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal.

La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Les photocatalyseurs les

plus communément rencontrés sont: TiO_2 , ZnO , ZnS , ZrO_2 , CdS , CeO_2 , [Herrmann, 1999].

D'autres catalyseurs tels que le CdS et GaP ont été testés, ils ont la faculté d'absorber une fraction plus large dans le spectre solaire, [Bube Richard H., 1992], mais ces derniers ne sont pas stables et se dégradent pendant le processus photocatalytique, **tableau I.7**. Le TiO_2 , semi-conducteur, non toxique, peu coûteux, semble être le plus efficace et combine d'une part de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du réactif et d'autre part une capacité d'absorption des photons, [Herrmann, 2001]. Il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants, [Bessekhouad, 2003], ceci est un avantage important par rapport à la plupart des autres POA. L'une des limites au développement de ce système réside dans la séparation du catalyseur de la solution, engendrant une étape supplémentaire [Lhomme, 2006].

Les avantages de la photocatalyse ont permis le développement des applications dans des procédés de purification de l'eau et de l'air, le TiO_2 est aussi utilisé dans la production de matériaux autonettoyants et/ou antibactérien: vitres, armatures de tunnels, dalles en céramique et à la prévention de la formation d'odeurs.

Plusieurs études ont été effectuées pour étudier la photodégradation des colorants spécifiques de différentes catégories chimiques et sous différentes conditions opératoires, [Neppolian et al., 2002 ; Wang K.H. et al., 2000]. Dans la littérature, on trouve plusieurs travaux qui donnent les mécanismes réactionnels et les identifications des intermédiaires formés lors de la photocatalyse de colorants azoïques, [Bauer et al., 2001; Vinodgopal et al., 1999-2003; Stylidi et al., 2003; Stylidi et al., 2004; Konstantinou & Albanis, 2004; Baiocchi et al., 2002; Karkmaz et al., 2004].

Semi-conducteur	Bande de valence $E^\circ(\text{V/ESH})$	Bande de conductance $E^\circ(\text{V/ESH})$	Largeur de la bande interdite (eV)	Band gap longueur d'onde (nm)
TiO_2	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO_2	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO_3	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

Tableau I.7: Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse (Parra Cardona, 2001)

I.D.2.3. La photocatalyse hétérogène TiO₂

La photocatalyse utilisant le TiO₂ en suspension nécessite néanmoins de prévoir une étape supplémentaire ultérieure de séparation. Ce qui pourrait constituer un frein au développement industriel. L'utilisation d'un catalyseur à base de TiO₂ supporté semble une alternative très intéressante sur le plan économique et technique. Les supports employés sont divers: céramiques, monolithes en cordiérite, en forme de nids d'abeilles, fibres de verre, fibres optiques, verre, polymères etc., ou supporté sur fibre cellulosique en présence de SiO₂ et zéolithes afin d'augmenter le pouvoir d'adsorption des polluants et protéger la fibre de toute dégradation.

I.D.2.3.1. Le dioxyde de titane TiO₂

Les oxydes de titane sont utilisés dans une grande variété d'applications technologiques pour lesquelles les propriétés de surface jouent un rôle. L'oxyde de titane est utilisé dans la catalyse hétérogène, dans les cellules solaires pour la production de l'hydrogène et l'énergie électrique, mais aussi comme pigment blanc dans les peintures et les produits cosmétiques, comme un revêtement protecteur contre la corrosion, revêtement optique et il trouve une application dans les batteries à base de 'Li' et dans diverses autres applications, [Onal et al., 2006].

On trouve le dioxyde de titane sous trois formes cristallines principales distinctes: le rutile, l'anatase et la brookite et plus rarement la variété bronze (TiO₂-B) (Tableau I.8). De plus, le TiO₂ existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO_{2-x}. Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'est jamais employée du fait de sa rareté. Les structures des trois formes cristallines du TiO₂ sont présentées sur les Figures I.5, I.6 et I.7. Dans le rutile, les ions O₂⁻ forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti⁴⁺ occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO₆ s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets, les cristaux de l'anatase et rutile ne diffèrent que par les distorsions et l'arrangement des octaèdres, [Linsebigler et al., 1995]. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile, [Anderson & Wadsley, 1966] et 1,93Å dans l'anatase, [Cromer & Herrington, 1955]. La brookite, [Meagher et al., 1979], possède un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes. La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO₂ dans les trois structures (Tableau I.8) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase. L'anatase est la moins compacte des

trois, [Sarantopoulos, 2007].

Nom	Dioxyde de titane TiO ₂		
Masse molaire g /mol	79,89		
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	quadratique	quadratique	Orthorhombique
a (Å)	4.5845	3.7642	9.184
b (Å)			5.447
c (Å)	2.9533	9.5146	5.145
densité	4.27	3.89	4.12
Volume du TiO ₂ massif	31	34.1	32.2

Tableau I.8: Le dioxyde de titane Sarantopoulos Christos, 2007.

Thermodynamiquement, l'anatase et le rutile sont capables d'initier des réactions d'oxydation photocatalytique. Cependant, l'anatase a été identifié comme étant la variété la plus efficace des deux en photocatalyse, [Ku et al., 1996; Maeda & Watanabe, 2007]. Dans certains cas l'activité photocatalytique est presque comparable, voire même supérieure lors de l'oxydation du sucrose pour le rutile, [Watson et al., 2003]. Cette différence entre les deux variétés allotropiques sur l'efficacité photocatalytique peut être attribuée à différents paramètres tels que : la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des polluants à dégrader, l'absorption des photons UV. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO₂ sous l'impact des photons.

La vitesse de recombinaison électron-trou (\bar{e})-(h⁺) est plus grande pour le rutile que pour l'anatase. La durée de vie du couple électron (\bar{e})-(h⁺) est plus élevée pour l'anatase. Cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes, OH[•], nécessaires à la dégradation des polluants organiques adsorbées sur la surface du photocatalyseur. Une autre cause de la moindre efficacité du rutile est sa faible capacité à adsorber l'oxygène et le piégeage est par conséquent moins efficace, ce qui entraîne une faible activité catalytique, [Lewis & Rosenbluth, 1989].

La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. La vitesse de diffusion des charges vers la surface du semi-conducteur est déterminante pour la formation des radicaux OH[•] et donc pour la vitesse de dégradation du polluant.

L'activité photocatalytique, vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison du TiO₂ sont liés à plusieurs paramètres principaux, essentiellement structuraux: la composition allotropique, la cristallinité, la taille des cristallites, et le taux de

dopage ionique. Ces différences de structure entraînent des caractéristiques particulières sur leur capacité à adsorber l'oxygène, [Wang F.Y. et al., 1993]. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule, (processus d'adsorption/désorption ainsi que les réactions redox), [Nguyen Dinh An, 2001].

I.D.2.3.1.a Le rutile: Forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des couleurs jaunes ou noires, **Figure I.5.**

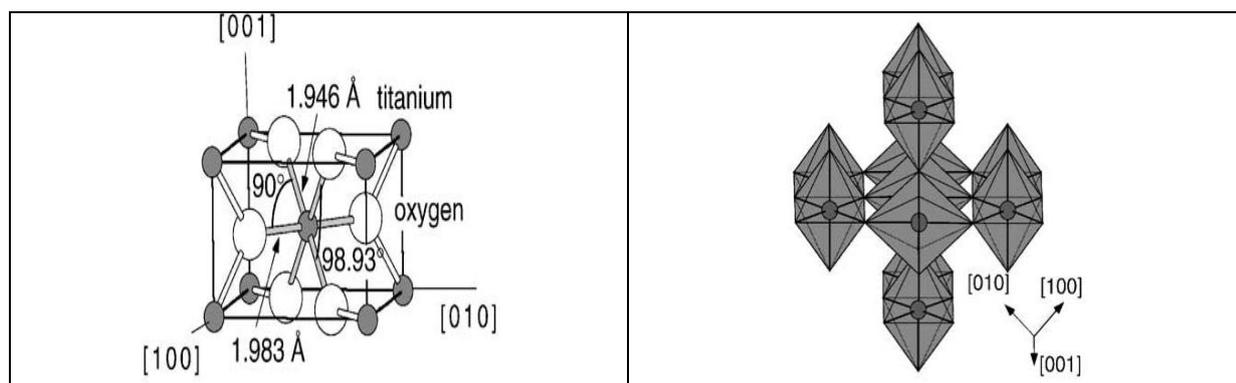


Figure I.5: Maille élémentaire du Rutile, Diebold, 2003

Le rutile cristallise dans le réseau de Bravais quadratique. Le rayon ionique de l'ion Ti^{4+} est de 74,5 pm (avec $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$), celui de l'ion O^{2-} est de 126 pm, soit un rapport $r^{+}/r^{-} = 0,591$. Ce rapport favorise la structure suivante: les ions O^{2-} s'organisent selon une structure hexagonale compacte, et les ions Ti^{4+} occupent un site octaédrique sur deux dans cette structure. Ceci cause naturellement une dilatation de la structure hexagonale compacte. Par duplication-translation du motif précédent, en alternant couche après couche le site octaédrique occupé, on obtient la structure quadratique des ions titane.

I.D.2.3.1.b. L'anatase: Montre une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile, c'est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Alors que le rutile se présente sous la forme de longs prismes, l'anatase se trouve sous la forme d'octaédres. Au-delà de 700 °C, l'anatase se transforme en rutile. De tels effets de température seront utilisés par la suite pour obtenir les phases cristallines voulues. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile. Les octaédres y ont été «déformés». La maille est représentée sur la **Figure I.6.**

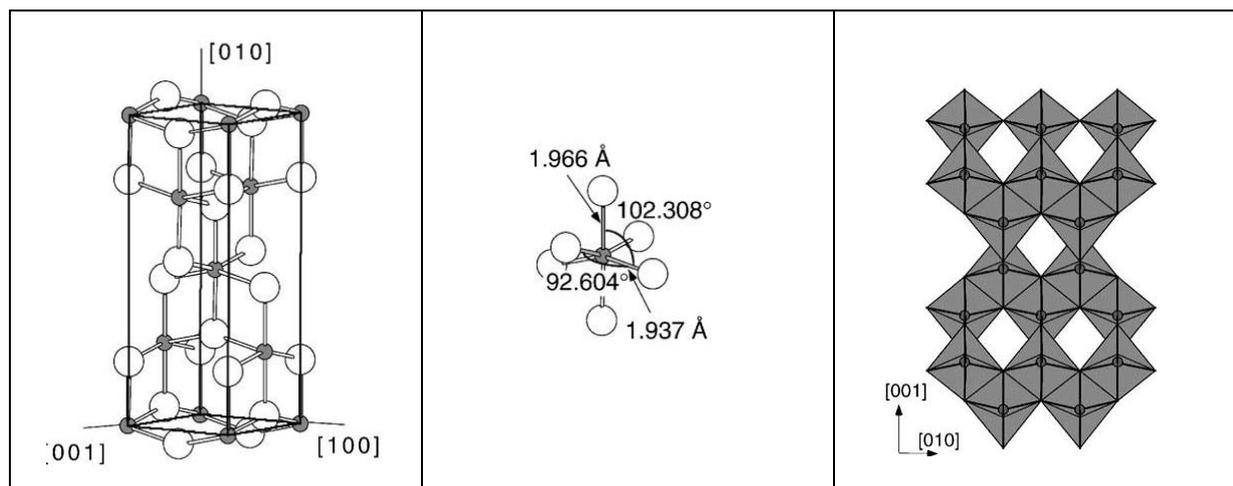


Figure I.6: Maille élémentaire de l'anatase, Diebold, 2003

I.D.2.3.2. Effets relatifs à la surface

Concernant l'hydroxylation de la surface des oxydes en général et du TiO_2 en particulier, lorsqu'ils sont dans une solution aqueuse, les molécules d'eau sont adsorbées, sous forme dissociées ou moléculaires, sur la surface du semi-conducteur, [Henderson, 2002].

Les groupes hydroxyle peuvent jouer le rôle de sites d'adsorption pour les molécules qui ont tendance à former des liaisons hydrogène. Ces effets d'organisation semblent s'étendre sur plusieurs couches à partir de la surface, Figure I.7. Il faut donc prendre en considération la nécessité d'une diffusion dans la couche d'eau organisée adjacente à la surface du solide pour le transfert des molécules organiques du sein du liquide vers la surface du photocatalyseur. Bien que les radicaux OH^\bullet soient formés sur la surface, ils pourraient, en solution aqueuse, se résorber et agir aux sein de la solution (première couches de la solution), [Turchi, et al., 1990; Cunnibgham, et al., 1994]. Les caractéristiques des phases anatase et rutile sont données dans le Tableau I.9.

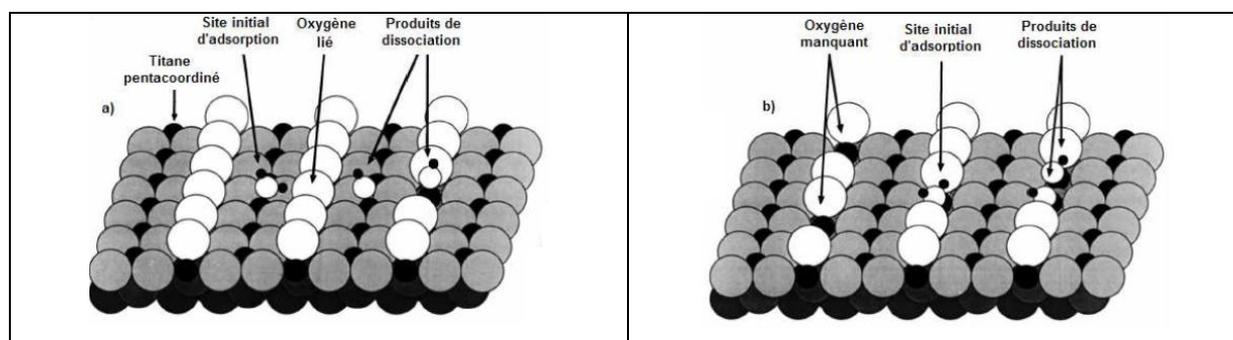


Figure I.7: Adsorption de l'eau sur le photocatalyseur, Henderson, 2002.

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement*	Stable thermodynamiquement*
Faible énergie de surface (si nanocristallin)	Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à $T > 600^{\circ}\text{C}$ et si anatase nanostructuré
Nano-structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2 \text{ eV}$	$E_g = 3,0 \text{ eV}$
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

Tableau I.9: Caractéristique des phases anatase et rutile, [Sarantopoulos, 2007](#)

I.D.2.3.3. Impureté dans les semi-conducteurs

Une concentration en impuretés bien maîtrisée dans la couche d'un semi conducteur TiO_2 peut jouer un rôle très positif sur l'activité photocatalytique, ainsi, [\[Park S.F et al., 2004\]](#), ont testé des cations à faible valence tels que Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et à forte valence comme Mo^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} pour l'étude de la photoactivité du TiO_2 sur la dégradation du trichloréthylène. La dégradation est plus forte en présence des cations à forte valence et bien prononcée comparé aux cations à faible valence. Ce peut être expliqué par la grande cristallinité des photocatalyseurs dopés avec les cations à forte valence. Les cations à fortes valences favorisent le transport et la séparation des couples $(h^+)-(e^-)$, [\[Park S.F et al., 2004\]](#).

I.D.2.4. Mécanisme de dégradation photocatalytique

Le dioxyde de titane TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des micropolluants organiques, [\[Herrmann et al., 1999; Konstantinou & Albanis, 2003\]](#). Comme tout semi-conducteur, le TiO_2 est caractérisé par une bande interdite E_g qui se trouve entre deux bandes d'énergies:

- bande complètement **remplie** (gamme d'énergie inférieure), appelée « bande de valence »
- la bande d'énergie **permise** (gamme d'énergie supérieure), appelée « bande de conduction »

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est, soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur), soit semi-remplie d'électrons (comme dans le cas des métaux). Cependant, c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide. Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de

valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide. Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment « gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives. Dans un isolant, cette valeur est si grande (aux alentours de **6 eV** pour le diamant par exemple) que les électrons ne peuvent passer de la bande valence à la bande de conduction: les électrons ne circulent pas dans le solide. Dans les semi-conducteurs cette valeur est plus petite (**1,12 eV** pour le silicium, **0,66 eV** pour le germanium, **2,26 eV** pour le phosphore de gallium et **3.2** pour le TiO_2 (anatase)). Si on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau (Figure I.8).

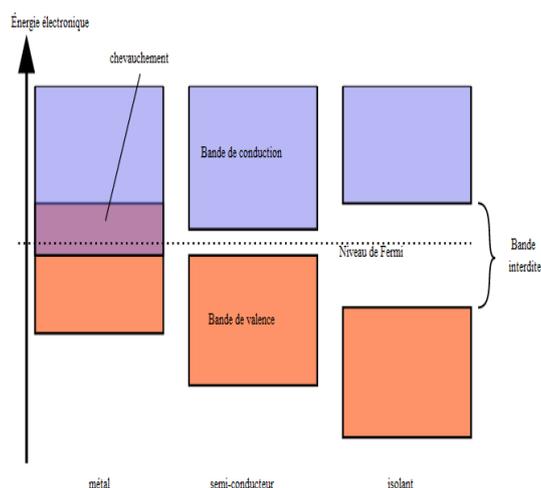


Figure I.8: Comparaison des niveaux énergétiques entre un métal, un semi conducteur et un isolant, Wikipédia

La formation d'une paire électron-trou est d'autant plus facile que la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence, est faible. Ainsi pour permettre une photoactivation du catalyseur, il faut une énergie d'excitation supérieure à E_g , ce qui correspond à une irradiation d'une longueur d'onde maximale de 388 nm (cas du TiO_2 anatase), définie par l'Équation I.32, [Lhomme, 2006; Suwanchawalit et al., 2008]:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{\text{Excitation}}} \quad \text{Équation I.32}$$

Avec, λ : longueur d'onde d'irradiation (m), h: constante de Planck ($h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J.s), C: vitesse de la lumière ($C = 3.0 \cdot 10^8$ m.s⁻¹), $E_{\text{Excitation}}$: énergie d'excitation (eV)

Le TiO_2 absorbe de la lumière à $\lambda < 385 \text{ nm}$. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, une bonne performance et un prix intéressant. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positif. La Figure I.9, illustre le principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur.

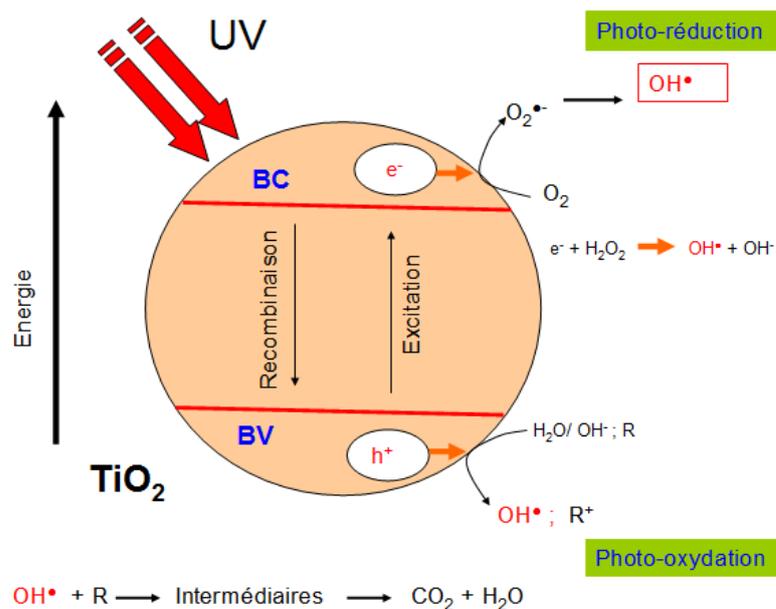
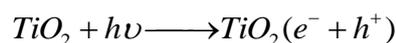


Figure I.9: Influence de certains paramètres fondamentaux sur la cinétique de photocatalyse TiO_2

Dans la photocatalyse hétérogène le processus catalytique global peut être décomposé en cinq étapes indépendantes, [Herrmann, 1999]:

1. Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface du photocatalyseur
2. Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur
3. Réaction photocatalytique en phase adsorbée
4. Désorption du ou des produit(s)
5. L'évacuation des produits.

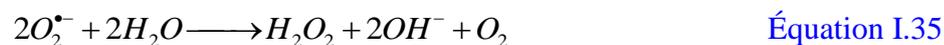


Équation I.33

Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation de radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet -}$, [Trillas, 1996], L'oxygène moléculaire agit comme une espèce accepteur d'électrons dans la réaction de transfert, [Trillas, 1996; Karkmaz et al., 2004],



Le radical superoxyde $O_2^{\bullet -}$ peut réagir avec H_2O pour donner HO^{\bullet} , OH^- et O_2 comme il est montré sur les réactions suivantes :



La photocatalyse de l'eau oxygénée régénère le radical hydroxyle libre OH^{\bullet} ,



Tandis que les h^+ (trous positifs) réagissent avec l' H_2O ou OH^- adsorbés, donnant ainsi un radical OH^{\bullet} , [Prairie al., 1993; Hoffmann et al., 1995], suivant les réactions **Équations I.37-I.39**, on peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé (polluant) à la surface selon la réaction **Équation I.38**:



(Prairie et al., 1993; Hoffmann et al., 1995 ; Karkmaz et al., 2004)



(Prairie et al., 1993; Hoffmann et al., 1995; Konstantinou & Albanis, 2004)



Oxydation directe, [Draper et al, 1990].



A titre d'exemple du dernier processus, **Équation I.41**, les radicaux hydroxyles oxydent la liaison C-H pour donner un groupement carboxylique qui se décarboxyle ensuite selon l'**Équation I.42** que l'on appelle réaction photo-Kolbe :



Les radicaux hydroxyles formés, participent également à la dégradation des polluants (RX)



L'étape suivante est de grande importance, surtout en raison de la forte concentration d'ions OH^- , compte tenu de dissociation de l'eau en ions.



Une grande partie des paires électron-trous se recombine dans le volume de la particule ou sur la surface, ce qui diminue le rendement quantique.



Des travaux récents se sont focalisés sur l'obtention de nouveaux catalyseurs de TiO_2 dopé, qui sont caractérisés par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse avec TiO_2 peut aussi fonctionner dans le visible en utilisant de l'énergie solaire. L'utilisation des semi-conducteurs sur des supports catalytiques absorbants (carbone activé) a augmenté la vitesse de minéralisation des micropolluants organiques, [Zhou et al., 2006; Asahi et al., 2001; Wang H. et al., 2006].

I.D.2.4.1. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

I.D.2.4.1.1. Concentration en catalyseur

Les vitesses de réactions initiales sont directement proportionnelles à la masse (m) de catalyseur. Toutefois, au-dessus d'une certaine valeur limite (m), les vitesses des réactions deviennent indépendantes de (m). À forte concentration en catalyseur, on aura une augmentation de l'opacité ce qui masque une partie de la surface photosensible.

I.D.2.4.1.2. Concentration initiale en polluant

Généralement les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composées, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur, [Saquib & Muneer et al., 2003; Sakthivel et al., 2003; Carp et al., 2004, Lhomme 2006].

La vitesse de dégradation est liée directement à la probabilité de formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. Normalement, quand les concentrations initiales en polluants augmentent à la surface du photocatalyseur, la probabilité de réaction entre les molécules des

polluants et les espèces oxydantes augmentent également, ce qui conduit à une amélioration de la vitesse de dégradation. [Chen Y. et al., 2005], signalent qu'il n'excite pas une forte dépendance entre la quantité absorbée en polluant et la vitesse de dégradation. Pour les colorants, l'efficacité de la dégradation diminue quand les concentrations augmentent (contrairement aux solutions incolores). La raison présumée est que pour les fortes concentrations en colorant, la génération de radicaux OH^{*} à la surface du photocatalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules de colorant. Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du colorant lui-même. À une forte concentration en colorant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par les particules de TiO₂ ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique car les concentrations des espèces OH^{*} et O₂⁻ diminuent, [Mills et al., 1993; Tang et al., 1995; Reutergarth et al., 1997; So et al., 2002; Grzechulska et al., 2002; Daneshvar et al., 2003].

La majeure partie de la dégradation se produit dans la zone irradiée (zone de réaction), où l'intensité de l'irradiation est beaucoup plus élevée que dans le reste du système, [Zhang et al., 1995 (cité dans Konstantinou et al., 2004)]. Ainsi, à une plus forte concentration en colorant, la dégradation diminue dans les zones loin de la source d'irradiation ou de la zone de réaction à cause du retard de pénétration de la lumière. Par conséquent, l'augmentation de la concentration initiale du colorant, exige une augmentation de la surface de catalyseur nécessaire pour la dégradation, [Neppolian et al., 2002].

Par ailleurs et pour des solutions incolores et diluées, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration en polluant, réaction du pseudo-1^{er} ordre, [Herrmann, 1999; Chen Yingxu, 2004; Bizani et al., 2006; Evgenidou, 2007], Équation I.47. Pour une concentration élevée en polluant, la vitesse de dégradation atteint un maximum, [Herrmann, 1999], qui peut être expliqué par l'occupation de tous les sites du catalyseur par le polluant, ce qui entraîne une stabilisation de la vitesse initiale de dégradation.

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} = k_{obs}C_i \quad \text{Équation I.47}$$

En générale, l'influence de la concentration initiale en polluant organique sur la vitesse de dégradation est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood, L-H, (Équation I.48). Le modèle L-H a été établi pour décrire la dépendance entre la vitesse de réaction observée et la concentration initiale en soluté. Pour des solutions diluées $C < 10^{-3}$ M, $K.C$ (produit du coefficient d'adsorption K et de la concentration C) devient négligeable devant 1 ($KC \ll 1$) et l'Équation I.48, se simplifie à une vitesse apparente de 1^{er} ordre, [Chen Y. et al., 2004, Konstantino & Albanis, 2004; Baran et al., 2008]. Pour les grandes concentrations en

polluant, $KC \gg 1$, la vitesse atteint un maximum et la cinétique est d'ordre zéro, [Herrman et al., 1999].

A une concentration élevée en colorant, [Baran et al., 2008], montrent que le model L-H ne décrit pas l'effet de la concentration sur la vitesse de dégradation. Ils rajoutent que cela est probablement attribué au fait qu'une partie du rayonnement est absorbé par le colorant, ce qui cause une diminution de l'intensité du rayonnement qui arrive à la surface du TiO_2 . Par ailleurs, les sous-produits formés lors du processus photocatalytique affectent également la vitesse de dégradation du composé cible.

Il est également intéressant de noter que le taux de dégradation photocatalytique reposant sur le modèle cinétique L-H, dépend à la fois de k_r et de K , donc une plus grande constante d'adsorption n'implique pas toujours une forte vitesse de réaction photocatalytique, [Carp et al., 2004].

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} = k_{ri} \frac{KC}{1 + KC} \quad \text{Équation I.48}$$

Avec :

r_i : vitesse de réaction, $mmol.L^{-1}.min^{-1}$	k : Constante de réaction
r_0 : vitesse initiale de réaction, $mmol.L^{-1}.min^{-1}$	k_{ri} : Constante de réaction
C_0 : Concentration initiale $mmol.L^{-1}$	k_r : Constante de vitesse de réaction, min^{-1}
C : Concentration $mmol.L^{-1}$	k_{obs} : Constante de vitesse expérimentale (observée), min^{-1}
K : Coefficient d'absorption (expression de L-H)	$k_{obs} = kK$
K_i : Constante d'équilibre pour l'absorption du substrat sur le TiO_2	

La combinaison des Équations I.47 et I.48 donnera la relation linéaire suivante:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{C_0}{k_r} + \frac{1}{k_r k} \quad \text{Équation I.49}$$

Selon le modèle L-H, l'inverse de k_{obs} est proportionnel à la concentration initiale en polluant. Expérimentalement, k_{obs} peut être directement déterminée pour les solutions qui absorbent la lumière tels les colorants par la relation suivante, [Chen Y. et al., 2004; Baran et al. 2008; Ibhaddon et al., 2008]:

$$\ln \left(\frac{abs}{abs_0} \right) = \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = -k_{obs} t \quad \text{Équation I.50}$$

I.D. 2.4.1.3. Température

L'augmentation de la constante de vitesse est très probablement dû à la fréquence croissante des collisions entre les molécules en solution qui augmentent avec l'augmentation

de la température; l'énergie d'activation trouvée lors de la dégradation du 4-Nitrophenol ($E_a = 7.42 \text{ KJ mol}^{-1}$) pour $288 \text{ K} < \text{température} < 323 \text{ K}$ est très petite comparée à celle des réactions thermique ordinaires, [Chen & Ray, 1998]. Cependant, la plupart des photoréactions ne sont pas sensibles à de petites variations de température, [Fox & Dulay, 1993]. D'autre part, ces énergies d'activation sont très proches de celle de la formation de radicaux hydroxyle, la photodégradation de ces matières organiques est régie par des réactions avec des radicaux hydroxyle. Ainsi très peu de cas (réaction photocatalytiques) ont montré une dépendance à la température selon l'équation d'Arrhenius, [Herrmann, 1993; Zhang et al., 2001].

I.D. 2.4.1.4. pH de la solution

L'effet du pH peut être principalement expliqué par la modification de la double couche électrique à l'interface solide-solution, qui par conséquence affecte les processus adsorption-désorption et les paires photogénérées ($h^+ - e^-$) à la surface de la particule du semi-conducteur. Le pH de la solution a donc une grande importance dans les phénomènes de la photodégradation, [Sleiman et al., 2007].

Le Point Zéro Charge (pH_{ZPC}), pH pour lequel la surface d'un oxyde n'est pas chargée, est compris entre 5.6 et 6.4 dans le cas de TiO_2 , [Terzian et al., 1995]. Le pH_{pzc} pour le Degussa P25 est égal à 6.8, [Poulios et al., 1999]. La surface de la particule qui possède un caractère amphotère est chargée positivement à des $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, alors qu'elle est chargée négativement à des $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$. L'état d'ionisation de la surface du TiO_2 est donné par les réactions suivantes, [Konstantinou et Albanis, 2004].



Les radicaux hydroxyles peuvent être formés par la réaction des ions hydroxyde et les trous h^+ . Les trous positifs h^+ majoritaires à un faible pH, tandis que les radicaux hydroxyles sont considérés comme étant les espèces prédominantes à un pH neutre ou supérieur au pH_{pzc} . Il a été mentionné que dans une solution alcaline les OH^\bullet sont plus faciles à générer par oxydation des ions hydroxyde, plus disponibles à la surface de TiO_2 , ce qui renforce logiquement l'efficacité du processus, [Galindo et al., 2000]. Mais la répulsion électrostatique entre les ions OH^- et la charge négative de la surface du photocatalyseur (TiO^-) empêche la formation des OH^\bullet et par conséquent la photodégradation. Pour un pH supérieur au pH_{pzc} , les interactions avec des donneurs et les accepteurs d'électrons cationiques seront favorables, [Lhomme, 2006]. Il a été aussi trouvé que même à des pH élevés, les colorants azoïques anioniques ne gênent pas l'adsorption sur les surfaces chargés négativement, [Konstantino &

[Albanis, 2004]. Pour un pH inférieur au pH_{pzc} ; les interactions avec les espèces anioniques seront privilégiées pour une activité photocatalytique, [Lhomme, 2006]. Ainsi [Guillard et al., 2003b], trouvent que l'adsorption (attraction électrostatique avec $TiOH_2^+$) est plus élevée et la dégradation plus rapide pour un composé anionique (orange G) à pH acide qu'à pH basique tandis que le phénomène inverse est observé (attraction électrostatique avec (TiO^-) pour le bleu de méthylène (composé cationique)).

À faible pH, la réduction par des électrons dans la bande de conduction peut jouer un rôle très important dans la dégradation des colorants par coupure de la liaison azoïque, $-N=N-$. Les particules de TiO_2 ont tendance à s'agglomérer en milieu acide et la surface disponible pour l'adsorption du colorant et de l'absorption des photons seraient réduite.

Il est très utile de distinguer la charge globale et la charge locale d'une particule. En effet pour un pH donné, la surface peut être globalement chargée positivement ou négativement, mais peut présenter localement des groupements de surfaces chargés différemment ce pourra avoir une influence sur l'adsorption de composés organiques.

Ainsi, le pH de la solution joue un rôle très important dans le mécanisme de dégradation des colorants, à savoir par : une attaque directe du radical hydroxyle, oxydation directe et par une réduction directe par l'électron de la bande de conduction

I.D. 2.4.1.5. Ions inorganiques

Les eaux usées de l'industrie de textile contiennent habituellement des polluants non seulement biologiques, mais aussi des anions inorganiques en grandes quantités, tels que chlorure, Cl^- carbonate, HCO_3^- , sulfate, SO_4^{2-} , nitrate, NO_3^- , bromure, Br^- et phosphate, $H_2PO_4^-$. Ces ions ont un effet inhibiteur sur le processus de photodégradation s'ils sont à proximité ou retenus à la surface de TiO_2 , [Herrmann et al., 1993; Pelizzetti, 1995; Chen & Ray et al., 1998; Wang K H et al., 2000; Wang Kan et al., 2004].

L'étude de l'effet de divers anions sur la dégradation d'un colorant azoïque : l'Orange II (ORII) a montré qu'il dépend fortement du type d'irradiation, ainsi, la compétition entre l'ORII et les anions étudiés est comme suit : $NO_3^- < Cl^- < SO_4^{2-} < HCO_3^-$, $H_2PO_4^-$, [Wang Kan et al., 2004]. Sous irradiation UV, la présence d'ions bicarbonate HCO_3^- , a un effet négligeable sur la photodégradation de l'ORII comparée aux ions NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$. De même, la non-existence d'une relation directe entre l'adsorption et la photodégradation du colorant sous une irradiation UV indique que les anions étudiés inhibent la photodégradation du polluant par leurs recombinaisons avec les radicaux hydroxyles OH^\bullet , [Wang Kan et al., 2004]. D'autres travaux signalent que les ions Cl^- sont fortement inhibiteurs

à la photocatalyse ainsi que les ions $H_2PO_4^-$, [Epling & Lin, 2002].

Dans le système TiO_2/UV , aucune corrélation n'a été trouvée entre la vitesse de photodégradation et l'adsorption de l'ORII sur TiO_2 . Les résultats indiquent clairement que les effets inhibiteurs d'anions inorganiques ne se font pas par adsorption compétitive, [Wang Kan et al., 2004]



Pour une irradiation solaire, (seuls 4 à 5% du rayonnement total du spectre sont des radiations UV), [Vidal, 1998], l'effet inhibiteur des ions inorganiques sur la photodégradation de l'ORII est dans l'ordre suivant : $NO_3^- < Cl^- < SO_4^{2-} < HCO_3^-$, $H_2PO_4^-$. Ici une relation parfaitement linéaire entre l'adsorption de l'ORII sur le TiO_2 et sa vitesse de photodégradation sous irradiation visible montre que les anions inorganiques affectent la photodégradation du colorant par adsorption compétitive, [Wang Kan et al., 2004; Styliidi, 2003; Sökmen & Özkan, 2002].

Chuncheng Chen et al., 2002, ont étudié les effets des ions métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} et Cd^{2+} , sur la photodégradation dans le visible en présence de TiO_2 des colorants non azoïques. Ils ont conclu que les ions Cu^{2+} et Fe^{3+} ont un effet inhibiteur important sur la photodégradation des colorants étudiés, en modifiant la voie interfaciale de transfert d'électrons (dans le visible). Ils ont noté que l'ajout de Cu^{2+} et Fe^{3+} diminue la réduction de O_2 par les électrons de la bande de conduction, bloquant ainsi la formation d'espèces réactives ($O_2^{\bullet-}$ / OOH^\bullet , OH^\bullet) ce qui inhibe la photodégradation des colorants. Toutefois, les autres ions métalliques étudiés tels que Zn^{2+} , Cd^{2+} et Al^{3+} , affectent légèrement la photodégradation par une altération de l'adsorption de colorants. L'oxygène moléculaire, O_2 , est essentiel pour la photodégradation des colorants et ne peut être substitué par d'autres accepteurs d'électrons sous irradiation de la lumière visible, [Chuncheng Chen et al., 2002].

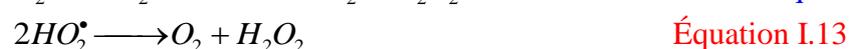
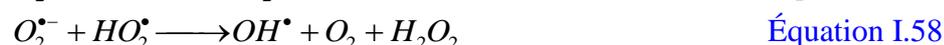
Mrowetz & Selli et al., 2004, montrent qu'aucune augmentation dans la vitesse globale de photodégradation de l'Acid Red 1 (AR1) n'a pas été observée dans des suspensions de TiO_2 contenant des anions ferroxalate.

À pH acide, $TiOH_2^+$ et $TiOH$ sont les principales espèces à la surface du catalyseur, et les ions chlorure rentrent en compétition avec les composés organiques sur les sites actifs abaissant ainsi la vitesse de dégradation. À pH élevé, la surface du catalyseur est plutôt chargée négativement, ce qui provoque une répulsion des chlorures à la surface et aucun effet

inhibiteur n'a été constaté lors de la photocatalyse. Les ions nitrate, qui ont une charge semblable à celle du chlorure, inhibent légèrement la réaction à pH = 3 [Wang K.H. et al., 1999].

I.D. 2.4.1.6. Oxygène

Les vitesses et l'efficacité de la dégradation photo-assistée des matières organiques sont améliorées en présence de l'oxygène ou par l'ajout de plusieurs espèces oxydantes telles que les peroxydisulfate ou les peroxydes, [Legrini et al., 1993; Wang K.H. et al., 2000, Lhomme, 2006]. La dépendance de la concentration d'oxygène a été expliquée par la participation de l'adsorption et de l'épuisement d'O₂ à la surface du photocatalyseur, dans l'obscurité et pendant l'illumination. Les molécules d'O₂, absorbées à la surface du photocatalyseur agissent comme des pièges très efficaces d'électrons de la bande de conduction, en supprimant totalement ou partiellement la recombinaison des paires d'électrons-trou de surface comme l'indique l'Équation I.34, l'atténuation de la recombinaison trou-électron est d'autant plus grande que la concentration en oxygène est élevée dans la solution, [Parra Cardona, 2001]. Le radical superoxyde (O₂^{•-}) formé (Équation I.34) est un agent oxydant efficace pouvant réagir avec les substrats organiques entraînant l'ouverture des cycles aromatiques [Wang & Hong, 2000], ou participe à la formation d'autres espèces réactives. Alternativement, la séquence montrée dans les Équations : I.13, I.34 et I.57-I.58 génère du peroxyde d'hydrogène pour former des radicaux OH[•] qui, à leur tour, initient également les réactions oxydatif, [Parra Cardona, 2001].



L'accepteur d'électron s'adsorbe sur les sites de Ti³⁺, les polluants organiques s'adsorbent sur les groupements hydroxyles de surface Ti-OH, [Rideh et al., 1999]. L'adsorption des polluants organiques et celle de l'oxygène ne sont pas compétitives et se déroulent sur des sites différents tandis que les polluants organiques et leurs sous produits issus de la dégradation sont compétitives et s'adsorbent sur les mêmes sites catalytiques [Lhomme, 2005; Brosillon et al., 2008].

Des modèles utilisés tenant compte de la concentration de l'O₂ pour la dégradation d'un polluant organique sont proposés par, [Peral et al., 1997; Yamazaki et al., 1999]

$$r_A = k_A \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \cdot \frac{(K_{O_2} \cdot C_{O_2})^a}{1 + (K_{O_2} \cdot C_{O_2})^a} \quad \text{Équation I.59}$$

$$r_A = k' \frac{K_R C_R}{\left(1 + K_R C_R + \sum K_i C_i\right)} \cdot \frac{K_{O_2} \cdot C_{O_2}}{1 + K_{O_2} \cdot C_{O_2}} \quad (\text{Lhomme, 2006}) \quad \text{Équation I.60}$$

I.D. 2.4.1.7. Intensité lumineuse

L'irradiation lumineuse joue un rôle important dans les réactions photocatalytiques et détermine le nombre des paires électrons trous ($e-h^+$) créés. En conséquence, l'augmentation de l'intensité lumineuse se traduirait par une augmentation de la vitesse de la réaction photocatalytique. A faible intensité lumineuse, la vitesse d'oxydation du polluant est proportionnelle à l'intensité de la lumière, l'Équation I.61, tend à être du 1^{er} ordre (flux environ égal à 25 mW/cm²). Les paires électron-trou sont consommées plus rapidement par des réactions chimiques que par des réactions de recombinaison. Pour un flux photonique élevé, la probabilité de collision augmente entre les photons et les sites actifs sur la surface du photocatalyseur, ce qui améliore la vitesse de réaction photocatalytique, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse, [Carp et al., 2004]. Ceci s'explique par une augmentation de la recombinaison de la paire ($e-h^+$) au sein des particules du catalyseur. Notons ici que l'augmentation des processus de recombinaison est dominante par rapport aux processus de transfert de charges, [Ollis et al., 1992; Kormann et al., 1991].

En résumé, la vitesse de réaction est décrite par une relation non linéaire de la forme suivante (Équation I.61),

$$r = k \cdot I^n \quad \text{Équation I.61}$$

où n varie de 0,5 à 1. A faible intensité, n est égal à 1, alors qu'à flux photonique élevé, n tend vers la valeur de 0,5, [Hermann, 1999; Zang & Farnood, 2005], Ceci est dû à l'augmentation de la recombinaison e^-/h^+ pour de fortes intensités lumineuses, [Carp et al., 2004]. En outre, à de hauts niveaux du flux photonique, la collision entre les photons et les sites actifs approche de sa limite, et une nouvelle augmentation du flux photonique n'aura pas d'effet sur la vitesse de réaction. La vitesse dépendra donc seulement du transfert de masse. Le Tableau I.10, illustre les différentes valeurs de n pour différents composés

Composé	n	Référence
Phénol	0.6	Wei, T.Y., et C.C. Wan, 1992
4-Chlorophenol	0.74	Mills, A., 1993
Methyl Orange	0.25	Chen, L.C. and T.C. Chou, 1993
Acide Phenoxyacétique	0.5	Trillas, M., 1993
2,4-chlorophenol	0.5	Serra, F., 1994
Acide salicylique	0.63	Mills, A., 1994
Acide dichlorophenoxyacétique	0.5	Trillas, M., 1995
Formaldéhyde	0.6	Shin, E. M., 1996
1,7 β -oestradiol	0.46	Coleman, H.M., 2005

Tableau I.10: Résumés de la valeur de n (Coleman et al., 2005).

I.D. 2.4.1.8. Longueur d'onde

La variation de la vitesse de réaction en fonction de la longueur d'onde suit le spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à son énergie de bande interdite. Le TiO_2 , ayant une énergie de bande de **3,2 eV**, absorbe dans le proche UV- $\lambda < 387$ nm. Il est donc possible d'utiliser la lumière solaire comme source d'énergie pour la dégradation des polluants organiques, mais cela entraîne un faible rendement énergétique puisque seulement 5% du spectre solaire est utilisé, [Lhomme, 2006]. En outre, il doit être vérifié que les réactifs n'absorbent pas à cette longueur d'onde afin de conserver la photoactivation exclusive du catalyseur pour un vrai régime catalytique hétérogène, [Herrmann, 1999].

I.E. Photocatalyse solaire et dans le visible

L'application de semi-conducteurs comme photocatalyseurs pour la dégradation des polluants organiques ont été intensivement étudiés, [Hoffmann, 1995; Bae & Choi, 2003]. Comme les réactions photocatalytiques hétérogènes ont lieu à la surface du semi-conducteur, les propriétés de surface du semi-conducteur jouent un rôle crucial dans la détermination de l'efficacité et des mécanismes de la réaction photocatalytique, [Park & Choi, 2004].

Les propriétés de surface de TiO_2 , sont gérés par différents paramètres tels que, le pH, le nombre de groupes hydroxyle de surface, la taille des particules, la cristallinité, les défauts et les métaux déposés ou absorbés à la surface, [Park & Choi, 2004].

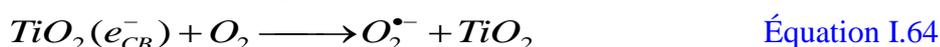
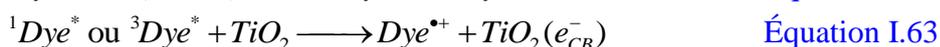
En raison du gap (différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence) relativement important, le TiO_2 n'absorbe pas dans le visible. Il est seulement activé par la lumière ultraviolette de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui ne représente qu'environ 3-5% du spectre solaire, ce qui limite plus ou moins son utilisation dans la dépollution des eaux usées réfractaires par l'énergie solaire, [Wang Kan, 2004; Sun et al., 2007; Bandara et al., 2007].

Le développement de nouveaux photocatalyseurs à base de TiO_2 , qui absorbent dans un domaine plus large dans spectre solaire ou dans le visible (à une longueur d'onde supérieure à 380 nm) serait d'une grande importance pratique. Ainsi des photocatalyseurs dopés par des ions métalliques, [Kim et al., 2005; Zhou et al., 2006] ou des espèces non métalliques comme l'azote, carbone, soufre, bore, phosphore, fluor, iode, [Asahi et al., 2001; Wang & Lewis, 2006; Yin et al., 2006; Ohno et al., 2004; Ren et al., 2007; Lin L. et al., 2007; Hong et al., 2005; Li D et al., 2005a-b; Park & Choi, 2004], ont été développés.

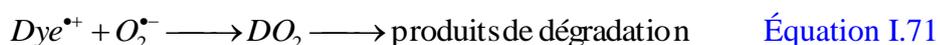
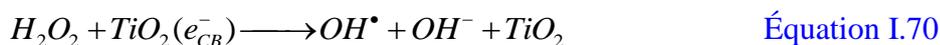
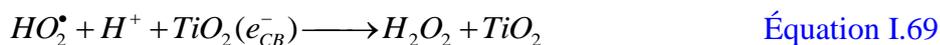
Beaucoup de travaux portant sur la dégradation des colorants dans le visible, [Vinodgopal et al., 1996; Bauer C. et al., 2001; Chen Y. et al., 2004; Sun et al., 2007; Wang Kan et al., 2004], ou dans le solaire, [Augugliaro et al., 2002; Oller et al., 2007; Karunakaran & Dhanalakshmi, 2008], ont été réalisés et le mécanisme de dégradation le plus accepté est mentionné par [Konstantinou et al., 2004]:

■ La molécule du colorant est excitée par la lumière visible donnant ainsi une molécule à l'état d'excitation singulier ou triplé suivi d'une injection d'électron de la molécule excitée sur la bande de conduction du semi-conducteur (TiO_2), le colorant est ensuite converti en radicaux cationique ($Dye^{\bullet+}$) qui subit une dégradation pour donner des sous produits de la dégradation.

■ L'électron injecté peut réduire la molécule d'oxygène chimisorbée à la surface du semi-conducteur pour former l'espèce oxydante similaire à celle prévue par irradiation UV. Ces radicaux réactifs peuvent entraîner la photodégradation



Le radical cation du colorant réagit facilement avec les ions hydroxyle, **Équations I.66 -I.67**, [Sun et al., 2007], ou réagir efficacement avec $O_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} OH^{\bullet} pour générer des espèces intermédiaires qui conduisent finalement à CO_2 , **Équations I.68 -I.72**.



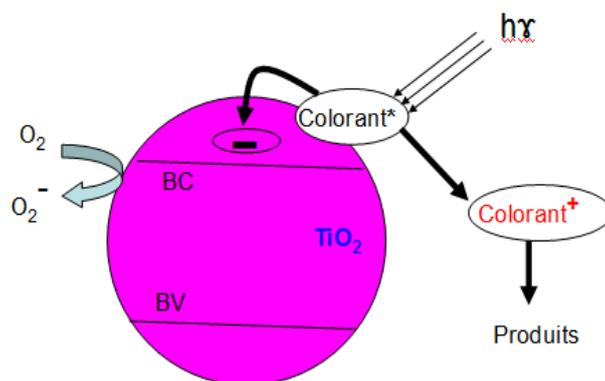


Figure I.10: Influence de certains paramètres fondamentaux sur la cinétique de photocatalyse dans le visible (TiO₂) Vinodgopal et al., 1996

Abdullah et al., 1990, montrent qu'environ 50 % de l'énergie solaire est émise dans le visible, environ 40% dans l'infrarouge et le reste dans l'ultraviolet. Les radiations UV du soleil reçues à la surface de la terre sont fonction de nombreux paramètres : saison, latitude, altitude etc. Les mesures effectuées à la station d'Almeria par [Bui, 2005], donnent dans le domaine spectral 300-400 nm sur un plan incliné de 37° par rapport à l'horizontale au mois de juin, 3.8 mWcm⁻² par temps clair et 3.1 mWcm⁻² par temps nuageux. L'énergie annuelle reçue à Cleveland Ohio entre mai et août est de 62% contre 7% entre novembre et février. Un système de concentration de l'énergie est indispensable compte tenu que la vitesse de dégradation des polluants augmente selon la racine carrée du flux lumineux, [Bui, 2005].

I.F. Les réacteurs photocatalytiques

L'intérêt principal pour l'étude de la dégradation photocatalytique de polluants aqueux est surtout de minéraliser la pollution jusqu'à la formation de CO₂, H₂O et sels, ou au minimum, augmenter la biodégradabilité, diminuer la toxicité. Cependant, peu de réacteurs sont capables de traiter de grands débits à l'échelle pilote, [Bahnmann, 2004]. Les recherches continuent vers le développement de nouveaux réacteurs capables de traiter de grands débits tout en essayant de minimiser les contraintes suivantes, [Huchon, 2006]:

- Une bonne irradiation du catalyseur pour assurer une génération optimale d'espèces radicalaires,
- Une surface de catalyseur irradiée la plus importante possible par unité de volume du réacteur,
- L'emploi d'un catalyseur supporté afin d'éviter l'étape de séparation du catalyseur,

souvent coûteuse en temps et en énergie,

La conception d'un photoréacteur est très complexe suite aux contraintes liées aux phénomènes de transfert de matière, phénomènes d'écoulements et d'homogénéité des effluents à traiter, à la minimisation des volumes morts et à la vitesse de réaction qui est directement liée à la manière d'irradier le photocatalyseur. Un réacteur efficace devra être capable de fournir, en plus de tous les requis d'un réacteur chimique classique, une quantité suffisante de catalyseur activé, c'est-à-dire irradié par la lumière, [Ray & Beenackers, 1998].

I.F.1 Sources lumineuses

La production de la lumière est liée au phénomène de la luminescence d'atomes ou de molécules excitées. Les transitions électroniques des états excités vers l'état fondamental, peuvent s'accompagner de l'émission de radiation lumineuse. Les sources lumineuses peuvent être différenciées suivant la méthode de création des états excités dans le matériau luminescent. Suivant leur principe de fonctionnement, on distingue les lampes à arcs, les lampes à incandescence, les lampes et tube fluorescents et les lasers. Ces différents types de sources présentent des raies ou des bandes d'émissions dans différentes zones spectrales appartenant à l'ultraviolet, au visible et/ou à l'infrarouge [Boukhenoufa, 1998].

I.F.2. Réacteurs photocatalytiques irradiés artificiellement

Généralement les réacteurs photocatalytiques sont conçus selon deux géométries distinctes. Le premier aspect à prendre en considération dans la conception du réacteur est le conditionnement du catalyseur: la mise en œuvre sera différente selon la géométrie. Le catalyseur peut être utilisé soit sous forme de poudre et mis en suspension directement dans l'effluent à traiter, soit sous forme de film immobilisé sur un support.

Pour les photocatalyseurs en poudre, la dispersion est facilement obtenue par une agitation mécanique et/ou par bullage d'air, cependant, les chercheurs ont tendance à préférer les catalyseurs supportés, afin d'éviter l'étape de séparation et de recyclage du photocatalyseur après usage (les particules de TiO_2 sont très fines). Les performances photocatalytiques peut aussi être affaiblies dans le cas où seulement une petite surface de solution a traitée est exposée à l'irradiation. Phénomène peut être expliqué par l'effet d'écran qui est dû à la fois aux molécules dissoutes et aux grains de TiO_2 en suspension, [Lhomme, 2006].

Pour surmonter ces difficultés, l'utilisation d'un catalyseur supporté représente une alternative intéressante pour une application industrielle. De nombreux moyens ont été

imaginés pour supporter le dioxyde de titane sur une large gamme de matériaux.

La majorité des réacteurs brevetés sont en fait une variante du réacteur classique annulaire à immersion ou le type externe, dans lequel le catalyseur est immobilisé sur :

- la paroi du réacteur, [Sato, 1992, Taoda, 1993],
- l'intérieur des conduites, [Matthews, 1990],
- des membranes en céramique, [Anderson et al., 1991],
- des matrices en laine de verre, [Cooper, 1989],
- des membranes semi-perméables, [Miano et Borgarello, 1991; Oonada, 1994],
- de la fibre de verre, [Henderson et Robertson, 1989],
- des perles, [Heller et Brock, 1993],
- des fibres de verre fondues, [Hofstadler et al., 1994],
- des fibres de silice tissées, [Masuda et al., 1994],
- du papier, ou encore sur des fibres optiques, [Danion et al., 2004],
- en lit fluidisé en présence du catalyseur solide, [Ciambelli et al., 2009],
- sur des billes de verre, [Wang K.H. et al., 1998],
- sur des anneaux de Raschig, [Javier Fernandez, 2003],
- dans des capsules imperméables, [Hosokawa et Yukimitsu, 1988].

Il est intéressant de signaler qu'il est impossible de supporter TiO_2 sur un polymère organique car cette matrice serait alors elle-même sujette à l'attaque par les radicaux générés par le catalyseur lors de son irradiation UV. Les réacteurs sont soit:

- hélicoïdaux, [Ritchie, 1991],
- à spirale, [Matthews, 1988],
- bassin à flux croisés [Cooper et Ratcliff, 1991].

Cependant, toutes ces conceptions de réacteurs sont utilisées uniquement à petite échelle. Les principaux problèmes que l'on rencontre lorsque l'on utilise le TiO_2 supporté sont:

- Une diminution de la surface spécifique du catalyseur, qui induit la diminution du transfert de polluant de l'effluent vers le catalyseur
- Des effets répulsifs de la silice supportant le TiO_2 sur certains composés ionisés
- Un relargage de TiO_2 dans la phase liquide.

Le développement de réacteurs photocatalytiques industriels passera aussi par la mise au point de catalyseurs supportés plus robustes et développant une grande surface spécifique [Huchon, 2006]. L'utilisation d'un catalyseur supporté permet également de concevoir des réacteurs à film tombant, [Cassano & Alfano, 2000].

I.F.2.1. Les réacteurs à irradiation radiale (lampe plongeante centrale)

Les photoréacteurs annulaires sont les réacteurs les plus simples à mettre en œuvre. Ils sont utilisés dans la majorité des laboratoires et des pilotes industriels. Il s'agit d'un réservoir

agité dans lequel les particules solides de catalyseur sont en suspension dans l'eau ou supportés sur les parois généralement réfléchissantes du réacteur. Ils possèdent une ou des lampes plongeantes à l'intérieur du réacteur. La solution irradiée circule autour de la source lumineuse.

I.E.2.2. Les réacteurs à irradiation externe

Les réacteurs à irradiation externe utilisent des sources lumineuses situées à l'extérieur du fluide à traiter, autour du corps du réacteur. Les parois doivent alors être le plus transparentes possible à la lumière et ne pas absorber le rayonnement à la longueur d'onde émise par les lampes.

D'autres géométries de photoréacteurs sont proposées dans la littérature dont le but est d'optimiser l'éclairage du catalyseur, l'agitation de l'effluent ou la consommation énergétique. Pour cela on cite:

- Le réacteur photocatalytique fontaine, de [Li Puma & Lock Yue, 2001], **Figure I.11**: la solution à traiter est mélangée au catalyseur TiO_2 en poudre, dispersée en un lame d'eau très fine (surface lisse, sensiblement horizontale et en expansion radiale) créée par pompage de l'eau grâce a une buse spécialement conçu et éclairée par des lampes situées au dessus du film liquide. Cette configuration du réacteur permet une activation très élevée du photocatalyseur et un bon taux de transfert d'oxygène. Une telle configuration du réacteur est particulièrement applicable à la purification de l'eau par photocatalyse irradiée à l'énergie solaire à grande échelle. Ce système peut être facilement installé par la simple distribution de ces buses

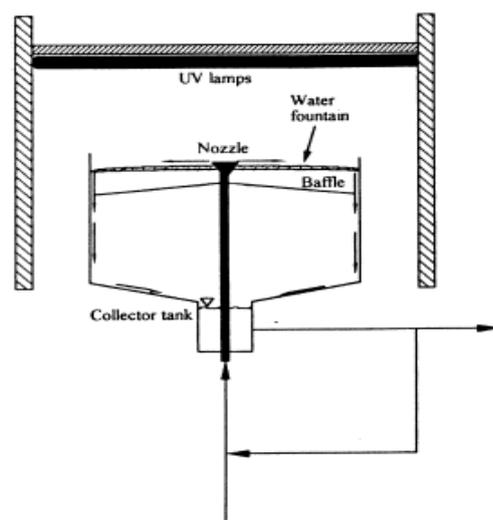


Figure I.11: Réacteur fontaine Li Puma & Lock Yue 2001

- Le réacteur photocatalytique à **écoulement de Taylor Couette 1923**, **Figure I.12** :

Le transfert de matière entre la solution à traiter et le catalyseur irradié est assuré par un vortex de Taylor (minimisation de la résistance de transfert de matière externe), créé par une instabilité dynamique qui apparait comme une série de tourbillons en rotation dans l'espace annulaire lorsque les deux cylindres coaxiaux tournant à des vitesses différentes. Le fluide circulant entre ces deux cylindres est soumis à un vortex de Taylor, assurant ainsi une turbulence importante en tous points du réacteur et favorise un bon transfert de matière entre la solution à traiter et le catalyseur, [Sczechowski, et al., 1995; Dutta & Ray, 2004].

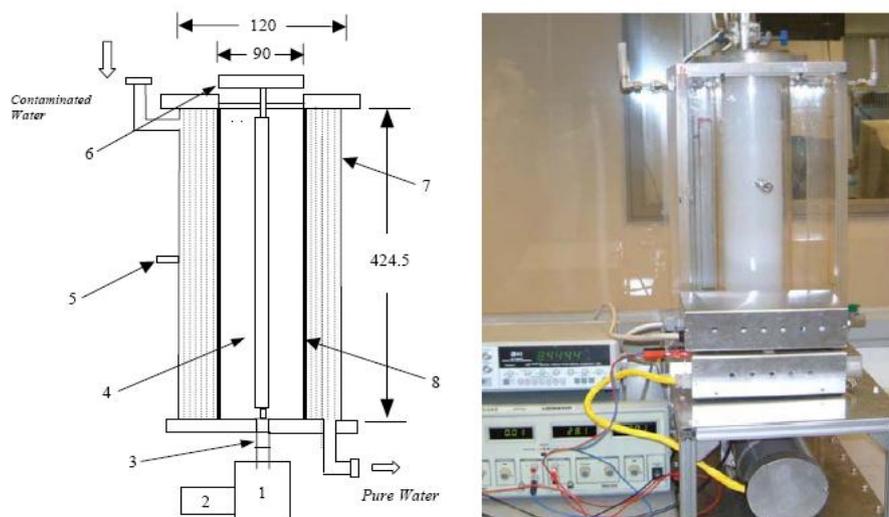


Figure I.12: Dispositif expérimental du réacteur photocatalytique vortex de Taylor : 1 moteur, 2 Contrôleur de vitesse, 3 engin accouplement, 4 lame UV, 5 point de collecte de l'échantillon, (6) porte-lampe, (7) cylindre extérieur, et (8) couche de catalyseur intérieur (Dutta & Ray 2004)

I.F.3. Réacteur à disque tournant

Citons aussi le **réacteur à disque tournant** développé par [Dionysiou et al., 2000], qui permet la formation d'une couche mince de fluide à la surface d'un disque rotatif éclairé et enduit de TiO_2 .

I.F.4. Réacteurs Solaires

Les photoréacteurs solaires ont reçu ces dernières décennies une attention bien particulière dans la dégradation de polluants aqueux. Leur utilisation s'inscrit dans une perspective de développement durable et leur fonctionnement est basé sur une énergie renouvelable de faible prix. Car la génération artificielle de photons UV est l'élément le plus coûteux en énergie lors du fonctionnement d'unités de traitement photocatalytique. Les UV rendent ce type de traitement plus coûteux par rapport à d'autres techniques d'oxydation, [Ajona et Vidal, 2000]. Différents modèles de réacteurs solaires ont été développés depuis une

quinzaine d'années. On peut, à quelques variantes près, les regrouper en quatre grandes catégories.

- 1 Photoréacteur avec concentrateur en auge parabolique ou *Parabolic Trough Reactor (PTR)*
- 2 Photoréacteur à collecteur de composé parabolique ou *Compound Parabolic Collector Reactor (CPC Reactor)*
- 3 Photoréacteur à double enveloppe ou *Double skin sheet Reactor*
- 4 Photoréacteur à lit fixe et à film ruisselant ou *(Thin Film Fixed Bed Reactor (TFFBR))*

Le TFFBR est constitué d'une plaque inclinée plane ou en escalier. Le liquide à traiter ruisselle en une couche mince à la surface du réacteur, [Cassano & Alfano, 2000]. Le catalyseur supporté est déposé sur la plaque ou sur les marches d'escalier et éclairé directement par le rayonnement solaire. Ce type de réacteur est en général plus efficace que les systèmes concentrateurs car la totalité du rayonnement lumineux est utilisé pour activer le catalyseur, [Huchon, 2006]. De même, le réacteur en escalier permet d'augmenter le transfert d'O₂ dans la solution à dépolluer, [Lhomme, 2006].

I.G. Couplage des procédés d'oxydation avancée et procédés biologiques

Compte tenu de leur hétérogénéité de composition, les eaux usées de l'industrie du textile sont généralement traitées par des procédés de séparation physique qui consiste dans un premier temps à éliminer la pollution insoluble (dégrillage, dessablage, filtration, déshuilage etc.), [Malato & Blanco, 2003; Guivarch, 2004]. Le traitement biologique est aujourd'hui considéré comme étant une des meilleurs technologies disponibles pour le traitement des eaux usées, [Sarria et al., 2002; Gernjak et al., 2006]. Certains produits organiques ayant des propriétés récalcitrantes et toxiques ne peuvent pas être directement traités par les procédés conventionnels basés uniquement sur une activité biologique, [José Farré, 2006]. En effet, les colorants constitués de molécules organiques pour la plupart faiblement biodégradables ou non biodégradables ne permettent pas leur traitement par voie biologique et notamment par les boues activées, procédé le plus économique à l'heure actuelle. [Pierce et al., 1994, et Jarosz-Wilkolazka et al., 2002], signalent que la plupart des colorants, en outre les azoïques, sont très résistants à l'attaque microbienne. Lors du traitement par boues activées, les colorants sont absorbés dans la matrice biologique sans avoir été dégradés complètement, [Brown et al., 1981]. Ceci réduit fortement l'efficacité des procédés biologiques utilisés seuls, [Meehan, 2000]. Par conséquent, ils sont difficiles à dégrader uniquement par voie biologique avec les boues activées. Pour les eaux contenant des produits

récalcitrants avec des structures polyaromatiques complexes et un rapport DBO/DCO < 0.1, ces procédés sont inefficaces, [Lodha et Chaudhari al., 2007]. Plusieurs chercheurs ont montré qu'une minéralisation partielle de certains colorants peut avoir lieu, en utilisant une combinaison d'un réacteur anaérobie suivi par un réacteur aérobie [van der Zee et al., 2001; Donlon et al., 1997].

Les procédés anaérobies (absence d'oxygène dans le réacteur) qui traitent des charges de colorants nécessitent:

- Un temps de séjour hydrauliques très grands;
- Un temps de séjour grand pour les boues (ce qui exige des volumes très grands).

Ces paramètres ont une grande conséquence sur le prix de revient du procédé en question. De plus, certains colorants ont montré des toxicités vis-à-vis de la biomasse anaérobie [Isik & Sponza, 2005. Pagga & Taeger, 1994], signalent que le traitement anaérobie est responsable de la rupture de la liaison caractéristique du colorant azoïque. Ce procédé ne permet pas une minéralisation totale des polluants. Le procédé anaérobie produit des amines plus toxiques que les composés parent, qui ne sont pas susceptibles de se dégrader par le procédé aérobie, [van der Zee et al., 2005], et qui finissent dans les eaux souterraines, [Carliell et al., 1995].

Les procédés biologiques aérobies (présence d'oxygène dans le réacteur) se sont avérés inefficaces à dégrader les colorants azoïques, [Sudarjanto et al., 2006].

Pitter & Chudoba, 1990 et Balanosky et al., 1999, notent que les produits organiques aromatiques sulfonés sont réfractaires et que les sulfates dans la molécule organique jouent un rôle très important sur le caractère récalcitrant de cette dernière. [Pitter & Chudoba, 1990, Halmann, 1996], signalent que la faible évaluation quantitative de la biodégradabilité des produits organiques sulfonés est compliquée par les effets simultanés de volatilisation et d'adsorption de ces molécules dans la biomasse. [Venceslau et al., 1994], ont estimé que seulement 10-20 % de colorants sont éliminés par les procédés biologiques

La littérature rapporte plusieurs études portant sur la décoloration par le biais de champignons ou des souches bactériennes. Les champignons lignivores ont réussi à dégrader les colorants azoïques suite à l'action de la peroxydase, [Palmieri et al., 2005]. Le traitement par les champignons dans des bioréacteurs à une grande échelle a été limitée jusqu'à présent par les cycles longs de croissance et des vitesses modérées de décoloration [Banat et al., 1996; Robinson et al., 2000]. D'autre part, comparés aux champignons, les systèmes bactériens sont caractérisés par de grandes sélectivités et un temps de conversion plus faible, [Banat et al., 1996; Malpei, 1996].

Pseudomonas desmolyticum NCIM 2112 après acclimation ont aussi montré la faculté de pouvoir dégrader le Direct Bleu-6. En milieu anoxie la décoloration a atteint les 90 % tandis qu'en milieu aérobie, la décoloration a atteint seulement 16% pour une concentration initiale en colorant de 100 mg L⁻¹, [Kalme et al., 2007].

Lodato et al., 2007, montrent que l'ORII ne peut être dégradé en mode aérobie en présence de *Pseudomonas sp. OX1*. Cependant il peut être dégradé en mode anaérobie.

Khehra et al. 2006, ont dégradé l'Acide Red 88, en utilisant un inoculum composé essentiellement de *Bacillus Cereus*, *Pseudomonas Putida*, *Pseudomonas Fluorescens* et *Stenotrophomonas Acidaminiphila*, utilisés dans un réacteur séquentiel anoxie-aérobie ou une dégradation complète et une réduction de la DCO de 98% a été observée.

Garcia-Mantano, 2007, a testé le Cibacron Red FN-R dans deux réacteurs anaérobie-aérobie en série. La dégradation en mode anaérobie a atteint des taux de décoloration allant de 92 à 97% et ce, selon la concentration du colorant, le potentiel de biodégradabilité de l'effluent du traitement anaérobique a été estimé par le test de Zahn-Wellens.

La majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique utilisant des souches pures, tels que, ICX et SAD4i, sont capables de dégrader l'ORII jusqu'à 90% [Coughlin M.F. et al., 2002]. Un consortium de *Pseudomonas 1-10* et champignon 8-4*, sont aussi capable de dégrader le Direct Fast Scarlet (4BS) jusqu'à 99%, [He Fang et al., 2004].

Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

Le couplage des POA avec un traitement biologique peut être envisagé, [Scott & Ollis, 1995, Gernjak et al., 2006 ; Brosillon et al., 2008]. L'utilisation des POA comme prétraitement pourrait conduire à la formation de sous-produits probablement moins toxiques et plus biodégradables que le polluant initial. Le traitement biologique permettrait ensuite de compléter l'épuration de l'effluent. En ce qui concerne le traitement biologique, l'utilisation des bactéries non pathogènes donc sans danger pour l'homme et l'environnement aquatique, semble être une option intéressante.

La nature de l'oxydant chimique peut jouer un rôle sur la formation des composés

intermédiaires. Certains auteurs, [Bowers et al., 1991], ont montré que la toxicité diminue généralement avec une pré-oxydation chimique. Cependant pour certains composés comme le benzaldéhyde, l'acide salicylique, la toxicité augmente selon l'oxydant utilisé. L'utilisation du KMnO_4 , n'entraîne pas de diminution de la toxicité d'un effluent contenant initialement du 2,4 dinitrophénol contrairement à un traitement par ozonation ou par Fenton.

Généralement, les eaux usées textiles sont bio-réfractaires et nécessitent le couplage des procédés physiques (précipitation, adsorption, osmose, filtration, incinération), physico-chimiques tels que des procédés d'oxydation (ozone, H_2O_2 , NaOCl , réactif de Fenton) avec des procédés biologiques (anaérobie, aérobie), [Vlyssides, 1999 ; Barclay, 2000 ; Kurbus, 2002].

Un prétraitement biologique peut permettre d'éliminer la fraction biodégradable d'un mélange de composés afin d'éviter une utilisation plus coûteuse d'un oxydant chimique pour l'élimination de la fraction réfractaire, [Scott & Ollis, 1995].

Il est à la fois plus justifié et plus efficace de réduire l'écotoxicité d'un effluent en détruisant les structures moléculaires persistantes afin de générer des nouveaux effluents facilement biodégradables avant d'achever la dépollution par des traitements biologiques [Sarria, 2003, José-Farré, 2006].

Fongsatitkul et al., 2004, fait remarquer que le procédé d'oxydation avancée doit précéder le traitement biologique afin d'augmenter les performances du procédé couplé. En effet, le choix du système de combinaison correcte doit être effectué, compte tenu de plusieurs facteurs, tant techniques (efficacité du traitement, simplicité du processus, flexibilité, etc.) qu'économique (frais d'exploitation y compris les réactifs, la consommation d'énergie, l'élimination des boues, et entretien, etc.). Plusieurs auteurs ont mis au point une stratégie générale applicable au traitement d'eaux usées contenant des composés bio-récalcitrants. Cette stratégie s'organise autour de différents paramètres, [Parra et al., 2000], à savoir le temps de prétraitement, biodégradabilité et toxicité, [Lapertot et al., 2007].

L'oxydant chimique est celui qui va déterminer la nature des intermédiaires réactionnels et donc la biodégradabilité de l'effluent oxydé et l'efficacité globale du procédé, [Scott & Ollis, 1995].

Jones et al., 1985, ont trouvé des différences significatives entre l' O_3 , UV et UV/ O_3 durant la dégradation de résidus aqueux contenant du schiste bitumeux. La photolyse UV n'entraîne pas une baisse significative en COT elle n'augmente non plus la bi-oxydation ultérieure. Le traitement par UV/ O_3 favorise le meilleur taux de dégradation avec 59% du

carbone minéralisé après traitement combiné, et atteignant 87% lorsque la bio-culture est acclimatée.

Il a été démontré que la combinaison d'une oxydation avancée et d'un traitement biologique a les avantages suivants, [Tabrizi & Mehrvar, 2004]:

- Les processus chimiques et biologiques sont complémentaires l'un pour l'autre.
- Le prétraitement chimique peut protéger les micro-organismes contre les composés inhibiteurs ou toxiques.
- La diminution du coût des produits chimiques à l'aide du rapport coût-efficacité en pré ou post-traitement biologique
- Le temps de séjour totale est flexible (le temps de séjour dans le réacteur chimique est différent de celui du réacteur biologique)
- La minéralisation totale des produits organiques, tout en minimisant le coût total du procès.

La combinaison des avantages environnementaux et économiques des procédés d'oxydation avancées et traitement biologique classiques peut être la solution pour l'élimination des composés toxiques de l'eau usée, [Parra, 2002; Kotsou et al., 2004; Al Momani et al., 2004; Sudarjanto et al., 2006; Lucas & Peres, 2007; Lodha & Chaudhari, 2007].

Pour juger la faisabilité d'un traitement photochimique comme un prétraitement précédant le traitement biologique, il est très important d'avoir des informations concernant les intermédiaires pendant le processus de prétraitement. Les tests globaux donnant des informations sur l'état des intermédiaires vis-à-vis de leurs toxicités ou biodégradabilités sont: Etat d'Oxydation Moyen, en anglais Average Oxidation State (AOS), Toxicité (EC₅₀), le test de Zahn-Wellens, DBO₅, DBO₅/DCO etc.

On juge l'efficacité d'un procédé (couplage d'un POA et d'un traitement biologique) si la contribution du traitement biologique dans la dégradation est meilleure que le prétraitement par un procédé avancé. En d'autres termes il ne suffit pas d'optimiser seulement le prétraitement mais de voir le processus dans toute sa globalité

I.G.1. Couplage procédé Photo-Fenton-traitement biologique

Plusieurs chercheurs, [Neamtu, 2002; Lucas & Peres, 2006], notent que le procédé homogène photo-Fenton permet de dégrader complètement les colorants azoïques mais sans complètement minéraliser la solution et ce durant un temps très court.

Lucas & Peres, 2006-2007, trouve que le procédé photo-Fenton seul est coûteux sur le plan économique. Le procédé biologique seul en utilisant *C. Oleophila* s'avère inefficace si on traite l'effluent à très forte concentration en RB5. Le couplage d'un procédé d'oxydation avancée et un procédé biologique classique avec *C. Oleophila* en présence d'un faible taux de glucose peut améliorer la décoloration (jusqu'à 100%), notons que les aromatique sont réduits jusqu'à 75%. Après une heure d'irradiation et même à faible dose en H₂O₂ suivi d'un procédé biologique de fortes charges en polluants peuvent être dégradées.

Un post-traitement par un procédé avancé après le traitement anaérobie semble intéressant. L'effluent du traitement anaérobie a subi un traitement par photo-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) où la concentration en fer varie de 10 à 100 mg.L⁻¹, l'H₂O₂ de 250 mg à 2500 mg.L⁻¹. Les résultats montrent que la réduction de carbone dissout augmente avec la dose des réactifs de Fenton. Le maximum de réduction est atteint avec une dose du fer de 100 mg L. Cela est attribué à la coagulation et précipitation de ce dernier. Cette même conclusion est faite par [Lodha & Chaudhari, 2007].

I.G.2. Couplage d'un procédé photocatalytique et traitement biologique

Parra et al., 2000 a couplé un traitement photocatalytique dans un réacteur coaxial fonctionnant en continu avec une oxydation biologique pour la dégradation de l'Isoproturon (IP), un herbicide connu comme un produit non biodégradable. Le photocatalyseur employé est du TiO₂ déposé sur des billes de verre. Les essais réalisés au niveau du laboratoire ont prouvé qu'après 300 h d'utilisation, le photocatalyseur n'a pas perdu ses performances catalytiques. L'effluent sortant du photoréacteur est traité par une solution de NaOH afin de neutraliser le milieu avant de l'introduire dans le bioréacteur à lit fixe. La boue activée est fixée sur de la biolite. Les résultats trouvés ont montrés que le prétraitement dans le photoréacteur permet d'augmenter le rapport DBO₅/DCO de zéro avant traitement jusqu'à une valeur de 0,6 après une heure d'oxydation. L'IP disparaît complètement après une heure d'irradiation mais la DCO reste forte ce qui prouve que l'IP a donné des produits de faible poids moléculaire facilement assimilables par les bactéries.

Fotiadis et al., 2007, montrent qu'un prétraitement par des procédés d'oxydation avancés: TiO₂/UV, Fe²⁺ ou Fe³⁺/H₂O₂ appliqués à des eaux usées d'une industrie de coton, avant traitement biologique produisent des sous-produits plus toxiques que l'effluent sans prétraitement. Notons que le FeCl₃ est connu comme un produit partiellement toxique pour la biomasse [Fotiadis et al., 2007].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants en générale. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées.

Certains produits organiques ayant des propriétés récalcitrantes et toxiques ne peuvent pas être directement traités par les procédés conventionnels basés uniquement sur une activité biologique. En effet, les colorants constitués de molécules organiques pour la plupart faiblement biodégradables ou non biodégradables ne permettent pas leur traitement par voie biologique, procédé le plus économique à l'heure actuelle.

Les meilleures techniques de traitement des solutions colorées doivent, avant tout, minéraliser complètement les molécules récalcitrantes de colorants afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux sur la santé publique que les composés parents. Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères. Ces procédés génèrent des radicaux hydroxyles oxydants très puissants. Les radicaux hydroxyles, non sélectifs ont le pouvoir de décolorer, dégrader la quasi-totalité de colorants biorécalcitrants.

Les radicaux hydroxyles peuvent être générés par plusieurs procédés à savoir :

- procédés photochimique homogène tels-que, la photolyse $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , photoperoxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$),
- hétérogène (présence de photocatalyseur)

Le procédé photocatalyse hétérogène se révèle très efficace pour la dégradation de la matière organique comme les colorants en solution aqueuse. L'efficacité de cette technique dépend fortement du type et nature du photocatalyseur (semi-conducteur). Le photocatalyseur le plus utilisé est le TiO_2 . Il peut être utilisé soit en suspension ou déposé. L'avantage des catalyseurs supportés est de permettre d'offrir des grandes surfaces irradiées et ne pas prévoir une séparation physique du catalyseur après traitement comme le cas des catalyseurs en suspension.

Comme les réactions photocatalytiques hétérogènes ont lieu à la surface du semi-conducteur, les propriétés de surface du semi-conducteur jouent un rôle crucial dans la détermination de l'efficacité et des mécanismes de la réaction photocatalytique. Les propriétés de surface de TiO_2 , sont gérés par différents paramètres tels que, le pH, le nombre de groupes hydroxyles de surface, la taille des particules, la cristallinité, les défauts et les métaux déposés ou absorbés à la surface. Il est seulement activé par la lumière ultraviolette de longueur d'onde

inférieure à 387 nm, ce qui ne représente qu'environ 3-5% du spectre solaire, ce qui limite son utilisation dans la dépollution des eaux usées réfractaires par l'énergie solaire sauf si des améliorations sont apportés aux photocatalyseurs.

Le couplage des POA avec un traitement biologique peut être envisagé. L'utilisation des POA comme prétraitement pourrait conduire à la formation de sous-produits probablement moins toxiques et plus biodégradables que le polluant initial. Le traitement biologique permettrait ensuite de compléter l'épuration de l'effluent. En ce qui concerne le traitement biologique, l'utilisation des bactéries non pathogènes donc sans danger pour l'homme et l'environnement aquatique, semble être une option intéressante.

CHAPITRE II :
MATERIELS ET METHODES

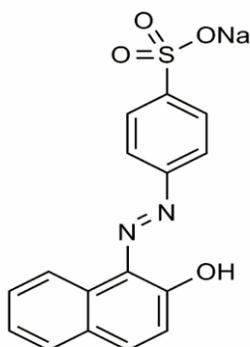
Chapitre II : Matériels et méthodes

II.A. Structures et caractéristiques physico-chimiques des colorants azoïques utilisés

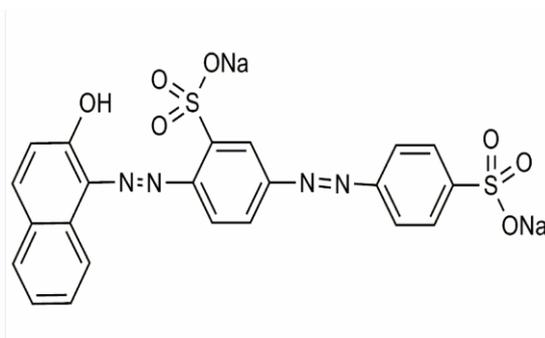
L'Orange II, ORII, Biebrich Scarlet, BS, le Méthyle Red Sodium Salt, MRSS (Rouge de Méthyle sous forme de Sel de Sodium) et l'Acide Red 183, AR183 ont été retenus pour cette étude. Tous les colorants étudiés sont fournis par Acros Organics sous forme solide (pureté > 99 %).

Les structures chimiques de l'ensemble des colorants azoïques étudiés au cours de cette thèse sont présentées dans la **Figure II.1** suivante :

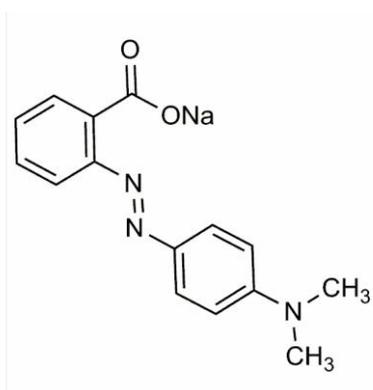
Orange II (ORII)



Biebrich Scarlet (BS)



**Rouge de méthyle sel de sodium
(MRSS)**



Acid Red 183 (AR183)

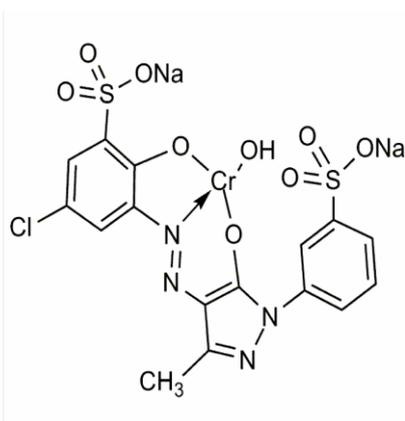


Figure II.1: Structure chimiques des composés cibles étudiés

Les caractéristiques physico chimiques des colorants azoïques sont décrites dans le **Tableau II.1** suivant :

	Masse molaire, g/mol	Solubilité dans l'eau à 30 °C, g/L	Point de fusion, °C	Origine	Formule brute
ORII	350.32	116	164 °C	Synthétique	(C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S
BS	628.53	> 62	181-188	Synthétique	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ O ₇ S ₂ .4H ₂ O
MRSS	291.27	< 3		Synthétique	C ₁₅ H ₁₄ N ₃ NaO ₂
AR183	584.86			Synthétique	C ₁₆ H ₁₁ ClN ₄ Na ₂ O ₈ S ₂ .Cr

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques des molécules cibles

composé	Nom scientifique	Nom technique
ORII	p-(2-Hydroxy-1-naphthylazo) benzenesulfonique	Acid Orange 7, Orange II
BS	Sodium 6-(2-hydroxynaphthylazo)-3,4'-azodibenzènesulfona	Acid Red 66, Beibrich Scarlet Ponceau BS
MRSS	2-[4(Diméthylamino)phenylazo]benzoic acid, sodium salt	Rouge de Méthyle, sel de sodium
AR183	4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)-1-naphthalènesulfonic acid, sodium salt	Saeurerot 183, Acid Red 183

Tableau II.2: Noms scientifiques et techniques des molécules cibles

II.B. Dispositif expérimental

Le pilote utilisé pour l'étude de l'oxydation photocatalytique des colorants azoïques est un réacteur en escalier fonctionnement en recirculation. Ce pilote a été développé par la société Ahlstrom décrit par [Guillard et al., 2003b],

II.B.1. Réacteur en escalier

Le dispositif expérimental utilisé est un réacteur en escalier dont l'écoulement de la solution s'apparente à un écoulement à film tombant le long des marches, [Lhomme et al, 2006]. Ce dispositif comporte :

- L'escalier en acier inox constitué de 6 marches d'une hauteur et d'une profondeur de 6 cm pour une largeur de 25 cm, sur lequel est déposé le media catalytique,
- Un déversoir rempli des billes de verre de 4 mm, afin de minimiser le temps de séjour du liquide a traité,

- Trois lampes Philips **PL-L 24W/10/4P** donnant une longueur d'onde maximale de 365 nm (UV) et/ ou trois autres lampes Sylvania (Germany) **CF-L 24W/865** disposées sous le couvercle en aluminium
- Une pompe Gear Pump Drive 75211-15 (Cole-Parmer Instrument Company) fonctionnant à des débits jusqu'à 130 L.h^{-1}

Le liquide est recueilli en bas des marches par une cuvette en plastique qui alimente directement une cuve en verre équipé d'un agitateur magnétique utilisé principalement pour la recirculation.

Ce système présente plusieurs avantages :

- Une faible absorption d'énergie lumineuse suite à une création d'une faible épaisseur de liquide sur le media catalytique,
- La teneur en oxygène dans la solution à traiter est suffisante pour permettre la dégradation photocatalytique des polluants organiques car le ruissèlement du liquide sur les marches améliore le transfert d'oxygène dans la solution à traiter.
- Les marches d'escalier permettent de développer une grande surface de contact pour le transfert d'oxygène et adsorption de la lumière par le media catalytique (TiO_2)

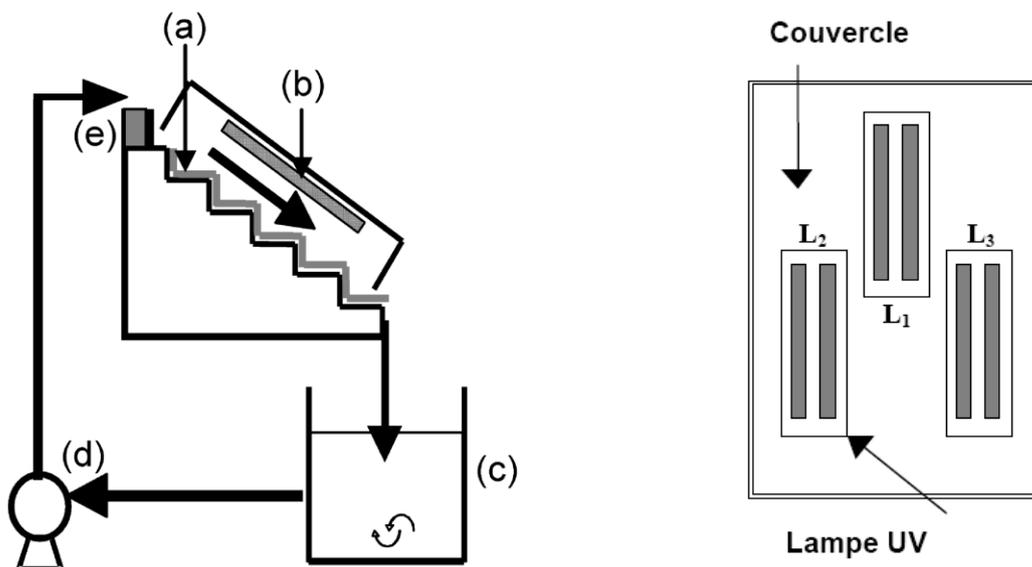


Figure II. 2. Dispositif expérimental: réacteur en escalier (a): media photocatalytique, (b): lampes UV ou visible proche du solaire (x3), (c): réservoir, (d):pompe, (e): déversoir.

II.B.2. Media photocatalytique (TiO₂)

La société Ahlstrom a développé un matériau photocatalytique composé de dioxyde de titane PC-500, commercialisé par Millennium. La poudre de TiO₂, de structure cristalline anatase > 99%, dont la taille est comprise entre 5 et 10 nm, avec une surface spécifique S_{BET} d'environ 320 m².g⁻¹, Le dioxyde de titane forme alors des agglomérats de taille variable (0,1 à 1 μm).

Un mélange de TiO₂, de silice et de zéolite est déposé sur un support fibreux poreux non tissé. Ce support poreux non-tissé est composé de fibres cellulósiques synthétiques et naturelles. Ce matériau limite la perte de TiO₂ assurant ainsi un bon vieillissement du matériau, une très bonne activité photocatalytique et une bonne résistance au rayonnement ultraviolet. Ceci est rendu possible grâce à la silice colloïdale utilisée, les particules élémentaires de 20 à 30 nm de diamètre développe une surface spécifique d'environ 7.10² m².g⁻¹, la silice joue le rôle de liant inorganique et protecteur entre les fibres cellulósiques et le dioxyde titane. L'incorporation de la zéolithe au mélange TiO₂-SiO₂ permet d'augmenter la capacité d'adsorption du média, grâce à la surface spécifique de la zéolithe d'environ 2000 m².g⁻¹.

Une masse de 5±1 g.m⁻² de TiO₂ (perte) est relargée du media catalytique au cours du lavage à l'eau ultra pure avant utilisation dans le réacteur

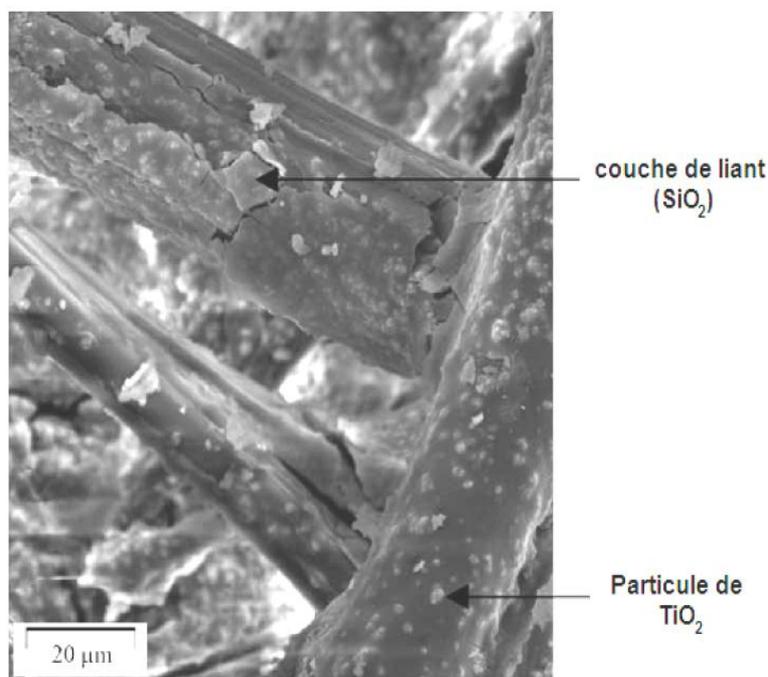


Figure II.3: Image au Microscopie électronique à balayage (MEB) du media photocatalytique sur fibre cellulosique, 1048, X 1000 (Thevenet et al., 2005; Lhomme, 2006; Nicolas Petit, 2007)

La surface spécifique et la distribution poreuse du média 1048 ont été déterminées par microscopie électronique à balayage sont données dans le **Tableau II.3.**

Fibres: 38.0 g.m ⁻²	SiO ₂ : 13.3 g.m ⁻²
TiO ₂ : 16.7 g.m ⁻²	Zéolithes: 3.4 g.m ⁻²

Tableau II. 3.: Surface spécifique de chaque matériau constituant le media catalytique

Dans notre étude, la surface de media utilisée est de 0.18 m² ce qui correspond à une masse de TiO₂ de 4g.

II.C. Les techniques analytiques

II.C.1. Analyse et quantification des colorants

Les colorants étudiés ont été analysés directement par spectrophotométrie UV/Vis, avec un spectrophotomètre UV-Vis Thermospectronic Helios 8 (Bioblock, Illkirch, France) à l'absorption maximale pour Orange II (ORII), Biebrich Scarlet (BS) et Acid Red 183 (AR183) et à la longueur d'onde au point isobestique pour le rouge de méthyle (MRSS) car son absorbance dépend du pH alors l'influence du pH est négligeable pour les trois autres colorants. Les λ max sont respectivement 484 nm pour ORII, 506 nm pour B. Scarlet, 494 nm pour AR183 et 466 nm pour MRSS.

Avant analyse, les échantillons ont été filtrés sur des filtres Millipores en PTFE de 0,45 μ m. (Mini Sart GF préfiltre verre). L'étalonnage a été effectué à partir des produits dissous dans l'eau ultra pure.

II.C.2. Analyses des sulfates et nitrates

Ces analyses sont effectuées par chromatographie ionique. Cette méthode chromatographique est orientée vers la séparation des ions et des composés polaires. Pour cela on utilise des phases stationnaires (résines) comportant des sites ioniques afin qu'il se crée des interactions dipolaires avec les différents analytes des échantillons. Plus grande est la charge portée par un soluté, plus ce dernier est retenu par la phase stationnaire. Ce processus d'échange est plus lent, comparé à ceux qui régissent les autres types de chromatographie.

L'éluant circulant en permanence sur la colonne, les ions sont ensuite progressivement 'décrochés' en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique est ainsi séparée et détectée par conductimétrie à la sortie de la

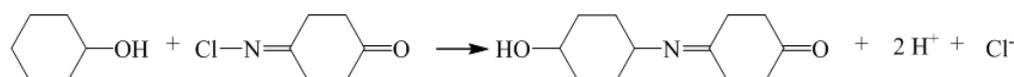
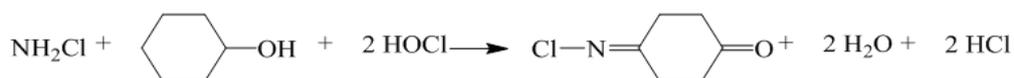
colonne. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité.

La progression et la séparation des composés de l'échantillon sont basées sur un processus d'échanges d'ions

L'analyse des anions a été réalisée par Chromatographie Ionique DIONEX DX-120, avec passeur d'échantillons Dionex AS-50, équipé d'un détecteur de conductivité, utilisant une colonne AS9-HC4 (25x8 mm) comme phase stationnaire, l'eau comme phase mobile et KOH comme éluant. Le débit a été fixé à 1 mL.min⁻¹. Le volume injecté est fonction de la méthode utilisée (généralement de 200µL). Une gamme d'étalonnage a été établie pour chaque ion analysé. Le logiciel Chroméléon permet de piloter l'ensemble et d'exploiter les résultats.

II.C.3. Analyse des ions ammonium

Les ions ammonium ont été analysés par méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol (norme NF T 90-015-2). Le principe de la méthode est basé sur la formation en milieu alcalin (10.4<pH<11.5) d'un composé type indophénol par réaction des ions ammonium avec du phénol et de l'hypochlorite, en présence de nitroprussiate comme catalyseur. Le composé type indophénol; est dosé par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 630 nm. La méthode est applicable aux concentrations en ammonium, exprimées en NH₄⁺ supérieure à 2 µg L⁻¹. Cette méthode n'est pas applicable en présence de sulfure pour des concentrations en S²⁻ >2 mg/L, en présence de fortes teneurs en réducteurs et solutions troubles ou colorées, sauf si une dilution est possible qui permettra de supprimer ce trouble ou cette couleur.



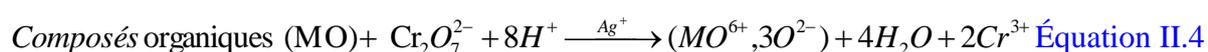
II.C.4. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO correspond à la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables (biodégradables ou non) dosée par le bichromate de potassium à chaud et en milieu acide. Ce paramètre global est représentatif de la majeure partie des composés organiques ainsi que des sels minéraux oxydables.

Ce test est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique. La DCO, donne une idée de la charge globale de pollution. Il convient toutefois de rester prudent quant à son interprétation car certains composés ne sont pas oxydés lors de l'essai normalisé tels que les hydrocarbures paraffiniques et cycloparaffiniques, sels ammoniacaux qui eux seuls représentent de 3 à 5% de la DCO

La DCO est déterminée au moyen d'un kit Nanocolor CSB 160 From de Macherey-Nagel (Düren, Germany), la gamme est choisie selon la DCO initiale estimée théoriquement du colorant.

Les échantillons sont prélevés au cours de l'irradiation à des intervalles de temps bien déterminés. Ainsi 2 mL de l'échantillon sont digérés en milieu acide pendant 2 heures et à 148°C en présence du bichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) et Ag^+ comme catalyseur. Le bichromate (solution de couleur orange) oxyde les composés organiques avec formation d'ions chromique (de couleur verte) selon l'Équation II.4. La valeur de la DCO exprimée en mg.L^{-1} d'oxygène est déduite de la quantité de dichromate consommée par les composés.



II.C.5. Détermination de la DBO₅

La DBO est la quantité d'oxygène nécessaire aux micro-organismes aérobies de l'eau pour oxyder les matières organiques, dissoutes ou en suspension dans l'eau. Il s'agit donc d'une consommation potentielle de l'oxygène par voie biologique. Ce paramètre constitue un bon indicateur de la teneur en matières organiques biodégradables d'une eau (toute matière organique biodégradable polluante va entraîner une consommation d'O₂) au cours des procédés d'autoépuration. La DBO est mesurée au bout de 5 jours (DBO₅), à 20°C (température favorable à l'activité des micro-organismes consommateurs d'O₂) et à l'obscurité (afin d'éviter toute photosynthèse parasite).

La méthode respirométrique (sans mercure) donne la mesure directe de l'oxygène consommé par les micro-organismes. Cette mesure est réalisée dans un récipient clos et dans des conditions d'agitations et de température constantes. Le dioxyde de carbone produit métaboliquement par les bactéries est piégé par une solution d'hydroxyde de potassium. Il en résulte une chute de pression dans le système, directement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommé. Cette baisse de pression est mesurée par un capteur. La DBO est directement affichée en $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$.

La demande biologique en oxygène (DBO_5) a été mesurée avec le système OxiTop IS6 (de WTW) équipé d'une fonction de démarrage automatique (la mesure ne commence pas avant que la température des échantillons soit la même que celle de l'étuve thermostatée). Cela permet d'éliminer les erreurs engendrées par des changements de pression résultant des variations de température

En fonction de la valeur estimée de la DBO à partir de la valeur expérimentale ou calculée à partir de la demande chimique en oxygène DCO ($\text{DBO}_5 = \frac{\text{DCO}}{1.46}$), on choisit la gamme de mesure qui donnera :

- le volume total de l'échantillon, y compris tous les ajouts,
- le volume de la solution de bactéries,
- les quantités des solutions de nutriments
- et la quantité de la solution tampon.

Pour la détermination de la DBO nous avons besoin de préparer trois flacons en duplicata

- a) solution témoin (mélange d'acide glutamique et glucose),
- b) solution de référence qui ne contient pas de produits biodégradables
- c) solution à DBO inconnue.

La détermination de la DBO exige de mettre dans le flacon à DBO:

- i) solution contenant l'échantillon inconnu ou solution témoin
- ii) un volume de bactéries selon la gamme de mesure (solution d'inoculum)
- iii) des volumes en solutions nutritives

Selon les concentrations d'acide glutamique (AG) et de glucose (G) (150 mg L^{-1} chacun), la gamme choisie est: $0\text{-}400 \text{ mg L}^{-1}$, puisque la DBO_5 du mélange AG + G est

environ égale à $200 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, le volume total de la solution est de 164 mL et le volume de la solution de bactérie est de 20 mL (voir [Tableau II.4](#) de correspondance de volumes),

Les solutions nutritives suivantes sont préparées séparément: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (22.5 g.L^{-1}), CaCl_2 (27.5 g.L^{-1}), FeCl_3 (0.15 g.L^{-1}), NH_4Cl (2.00 g.L^{-1}) et une solution tampon : (Na_2HPO_4 , 6.80 g.L^{-1} et KH_2PO_4 2.80 g.L^{-1}).

II.C.5.1. Préparation de la solution de bactéries (solution d'inoculum)

- Mettre 100 g d'une terre de jardin dans une fiole jaugé de 1000 ml, puis compléter ensuite à l'eau distillée
- Mettre sous agitation pendant environ 20 mn, puis laisser reposer pendant 10 minutes, 20 mL du surnageant sont filtrés avec du papier filtre, dilués ensuite avec de l'eau de façon à obtenir 2 L de solution de bactéries.

II.C.5.2. Préparation de la solution témoin d'acide glutamique (AG) et de glucose (G).

- Peser 150 mg de glucose et 150 mg d'acide glutamique
- Mettre le tout dans fiole jaugée de 100 ml, puis compléter à l'eau distillée.

Cette solution ayant une concentration de 1500 mg L^{-1} , une dilution est nécessaire afin de se placer dans la bonne gamme ($0\text{-}400 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), nous signalons que nous pouvons utiliser n'importe quelle gamme et ce en fonction des concentrations de la solution témoin.

Les DCO des solutions de colorants azoïques irradiées sont inférieur à 30 mg L^{-1} , ainsi la bonne gamme qui permet de déterminer la DBO dans ces conditions, se trouve dans la gamme $0\text{-}40 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ($DBO_5 = \frac{30}{1.46}$), voir [Tableau II.6](#) de correspondance des volumes.

II.C.5.3. Préparation des flacons à DBO

II.C.5.3.1. Flacons à DBO de la solution témoin et flacons à DBO d'une solution à DBO inconnue

La préparation des flacons à DBO pour la solution témoin (mélange d'acide glutamique (AG) et de glucose (G)) gamme ($0\text{-}400 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) et les échantillons inconnues de colorants irradiés gamme ($0\text{-}40 \text{ mg O}_2/\text{L}$) sont résumés dans le [Tableau II 4](#) suivant.

solution témoin, gamme (0-400 mg O ₂ /L)	Echantillon inconnu, gamme (0-40 mg O ₂ /L)
<p>Mettre dans le flacon a DBO :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 250 µL de MgSO₄.7H₂O (22.5 g L⁻¹), - 250 µL de CaCl₂ (27.5 g L⁻¹), - 250 µL de FeCl₃ (0.15 g L⁻¹), - 250 µL de NH₄Cl (2.00 g L⁻¹) - 1.25 ml de solution tampon : Na₂HPO₄ (6.80 g.l⁻¹, KH₂PO₄ 2.80 g L⁻¹). - 20 ml de solution de bactéries - 14.2 ml d'échantillon (solution AG+G) à 1500 mg/l + 28,8 ml H₂O pure. <p>Ainsi la somme de tous les ajouts est égale à 164 ml.</p>	<p>Mettre dans le flacon a DBO :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 800 µL de MgSO₄.7H₂O (22.5 g L⁻¹), - 800 µL de CaCl₂ (27.5 g L⁻¹), - 800 µL de FeCl₃ (0.15 g L⁻¹), - 800 µL de NH₄Cl (2.00 g L⁻¹) - 4 ml de solution tampon : Na₂HPO₄ (6.80 g. L⁻¹, KH₂PO₄ 2.80 g L⁻¹). - 50 ml de solution de bactéries - 375 ml d'échantillon (solution colorant azoïque) + xx ml H₂O pure. <p>Ainsi la somme de tous les ajouts est égale à 432 ml.</p>

Tableau II.4: Préparation des flacons a DBO pour la solution inconnue et la solution témoin

II.C.5.3.2. Préparation de la solution de référence.

Un échantillon à blanc servira de référence. Il doit avoir une DBO₅ voisine de zéro. Pour cela les différentes solutions salines et volume de bactéries à prendre sont résumés dans le **Tableau II.5** suivant:

Préparation du flacon de référence à DBO proche de zéro

<p>Mettre dans le flacon à DBO :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 762 µL de MgSO₄.7H₂O (22.5 g.L⁻¹), - 762 µL de CaCl₂ (27.5 g. L⁻¹), - 762 µL de FeCl₃ (0.15 g. L⁻¹), - 762 µL de NH₄Cl (2.00 g.L⁻¹) - 4 mL de solution tampon : Na₂HPO₄ (6.80 g.L⁻¹, KH₂PO₄ 2.80 g.L⁻¹). - 432 ml de solution de bactéries <p>Ainsi la somme de tous ajouts est égale à 440 mL.</p>
--

Tableau II.5: Volumes de solutions nutritionnels et volume de bactéries à ajouter pour le flacon de référence

Avant l'introduction de la solution de bactéries dans les flacons à DBO, une agitation des flacons maintenus ouverts (sur la table d'agitation adéquate) pendant 1 heure est

indispensable, cette opération est suivie d'un repos de 30 minutes. Le pH de tous les flacons est ajusté à 7.0 ± 0.2 avec du KOH. Un inhibiteur de nitrification (10 mg.L⁻¹ de solution de N-Allylthiourée) doit être ajouté dans les flacons.

Dans le cas de solutions contenant du H₂O₂ ou de l'O₃, il faut procéder à leur élimination par ajout de Na₂SO₃ et par barbotage d'air respectivement.

La correspondance entre DBO et le volume de l'échantillon est résumé dans le **Tableau II.6**. La lecture de la DBO₅ est directe sur le système OxyTop qui doit être par la suite multipliée par le facteur sélectionné selon le volume de solution utilisé.

Volume de la solution	Domaine de mesure (mg.O ₂ l ⁻¹)	Facteur
432	0-40	1
365	0-80	2
250	0-200	5
164	0-400	10
97	0-800	20
43.5	0-2000	50

Tableau II.6: Correspondance entre DBO et le volume de la solution.

La DBO des différents flacons pourra être calculé suivant l'équation suivante :

$$DBO = \frac{DBO_{\text{échantillon}} - 0.01(\% \text{ inoculum} \times DBO_{\text{inoculum}})}{0.01 \times (100 - \% \text{ inoculum})} \quad \text{Équation II.5}$$

C.II.6. Toxicité

La mesure de la toxicité aigüe est évaluée en utilisant le test Microtox^R (Microtox^R Analyseur, Model 500). Cette mesure est basée sur l'effet inhibiteur sur une souche bactérienne. Pour ce faire, on utilise des bactéries luminescentes, la souche marine, *Vibrio Fischiri* NRRL B 11177 (norme ISO 11348-3). Ces bactéries luminescentes produisent de la lumière en tant que sous-produit de leur respiration cellulaire.

La bioluminescence de bactéries est liée directement à la cellule, et toute inhibition de l'activité cellulaire (toxicité) se traduit par une diminution du taux de respiration et une baisse correspondante du taux de la luminescence.

La toxicité est évaluée par la mesure de la concentration effective à partir de laquelle 50% de la population bactérienne est lysée (EC₅₀)

II.C.7. Analyses de la minéralisation

La détermination du carbone organique dissous permet de suivre la minéralisation de l'effluent, elle peut être déterminée par deux méthodes qui sont basées sur l'oxydation chimique ou thermique des matières organiques. Le suivi de cette minéralisation est assuré par le COT-mètre O-I-Analytical 1010 (oxydation chimique).

Le COT-mètre permet le dosage du carbone inorganique (CI) puis du carbone organique dissous (COD). Ainsi l'échantillon à analyser est introduit dans le réacteur au moyen d'une boucle d'injection calibrée à volume programmable, suivi par l'addition (2 mL) de H_3PO_4 à 5% qui transforme les ions CO_3^{2-} et HCO_3^- (CI) en CO_2 . Un courant d'azote purge le dioxyde de carbone qui est envoyé vers un tube à perméation qui assèche le gaz (car l'eau absorbe également à la même longueur d'onde) puis vers le détecteur infrarouge (IR).

La réponse du détecteur est visualisée sous la forme d'un pic dont la surface intégrée est proportionnelle à la concentration de CI dans l'échantillon. Tandis-que le CI est analysé, une quantité mesurée (1mL) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 100g L^{-1} est ajoutée à l'échantillon qui est alors chauffé à 95°C . Le flux de gaz provenant de la chambre de réaction est stoppé. Le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ réagit avec le carbone organique dissous dans l'échantillon pour produire du CO_2 qui s'accumule dans la chambre de réaction. Un courant d'azote purge le dioxyde de carbone, et l'amène vers le tube à perméation puis vers le détecteur IR. De la même façon que pour le carbone inorganique, la surface intégrée sous pic est proportionnelle à la concentration en COD de l'échantillon. Pendant que le dioxyde de carbone provenant de l'oxydation du COD est détecté, le flux de gaz dans le réacteur est inversé et l'échantillon ainsi pressé est évacué hors du réacteur.

La gamme d'étalonnage est comprise entre 1 et 10 ppm de COT. Le logiciel WinTOC™ software (Version 4.0) permet de piloter l'ensemble et d'exploiter les résultats

II.C.8. Etat d'oxydation moyen (Average Oxidation State AOS)

L'Average Oxidation State, AOS (état d'oxydation moyen) [Équation II.6](#) est un indicateur du degré d'oxydation des solutions complexes et donne une information indirecte sur leurs probabilités de biodégradation.

$$AOS = \frac{4(COT - DCO)}{COT} \quad \text{Équation II.6}$$

Ce paramètre pourrait nous aider à décider s'il faut appliquer ou non un traitement biologique. Le COT et la DCO sont exprimées en mM de C et mM d'O₂, respectivement [Scott et Ollis, 1995]. L'AOS augmente généralement en fonction de la durée du traitement et atteint un plateau après un certain temps [Malato S. et al., 2009]. Une valeur positive de l'AOS indique que la solution traitée contient probablement essentiellement des composés aliphatiques fortement oxydés. Bien que des valeurs élevées de AOS sont fréquemment associées à des solutions biocompatible, mais ce n'est pas toujours le cas, des traces de composés très toxiques (tels que les chlorures organiques) qui peuvent rester dans la solution.

II.D. Traitement biologique.

II.D.1. Micro-organismes (bactéries)

Nous avons utilisé pour les expériences des *Pseudomonas Fluorescens Migula 1895*. Cette souche bactérienne a été achetée chez **DSMZ** situé à Braunschweig en Allemagne. D'autres expériences ont été effectuées en utilisant des boues activées prélevées à la station d'épuration de Beaurade à Rennes.

La souche *Pseudomonas Fluorescens Migula 1895 (PF)*, est conservée à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans son milieu de conservation (voir le milieu de conservation):

II.D.1.1. Milieu de conservation

La souche bactérienne (PF) est conservée à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans un milieu contenant initialement

- Glucose : 10 g.L^{-1}
- Extrait de levure (10 % d'azote et 40 % de carbone en masse) : 15g.L^{-1}
- Glycérol : 20%

La souche bactérienne peut être activée régulièrement après ensemencement sur des boîtes de Pétri. Ces boîtes de Pétri sont à demi remplies par de la gélose ajusté à pH 7

II.D.1.2. Composition de la gélose (pH = 7)

La gélose servant de milieu de culture a été auparavant autoclavée à 25°C pendant 24 h, elle est composée de:

- Peptone pancréatique de caséine: 15 g L^{-1}
- Extrait autolytique de levure : 3 g L^{-1}
- Agar bactériologique type E: 15 g L^{-1}

II.D.1.3. Ensemencement

La solution de bactérie est étalée à l'aide d'une pipette sur des boîtes de Pétri en milieu aseptique (présence de flamme). Les boîtes de Pétriensemencées sont mises dans l'étuve à 25 – 30 °C pendant 48 h afin de favoriser le développement bactérien.

II.D.1.4 Conservation

Après étuvage, les boîtes sont raclées en milieu aseptique par une pipette de pasteur. Les bactéries raclées sont introduites dans un tube contenant le milieu de conservation, soit deux boîtes de Pétri pour un tube qui contient déjà 20 ml de milieu de conservation.

Les micro-organismes recueillis dans les tubes sont laissés à 25°C pendant 24 heures dans leur milieu de conservation avant d'être placés au congélateur (inoculum non normalisé).

Dans le cas des expériences de référence à inoculum normalisé, les micro-organismes sont collectés dans une solution de sérum physiologique (NaCl, 9 g.L⁻¹) après avoir été prélevés sur boîtes de Pétri etensemencés dans un délai n'excédant pas quatre heures. La normalisation de l'inoculum permet d'éviter tout apport de nutriments (non consommés) provenant de la pré-culture. L'ensemencement s'effectue aseptiquement par ajout d'1 mL de pré-culture [Yahiat, 2010].

II.D.2. Le milieu de culture

Les systèmes servant pour la biodégradation contiennent, soit la molécule cible (colorant), soit la solution photocatalysée dans l'UV, dans le visible proche du solaire ou dans le visible, et lorsque cela est indiqué, une source de carbone primaire, du glucose, une source azotée facilement assimilable par les microorganismes, du chlorure d'ammonium et une supplémentassions minérale suivante est utilisée: (g.L⁻¹): KH₂PO₄ 3.4 g.L⁻¹, NaH₂PO₄, H₂O (3.54 g.L⁻¹): solution d'oligo-éléments (50 mL.L⁻¹), **Tableau II.7** [Trinci, 1969]. Le pH des solutions est ajusté à des valeurs supérieures à 7 avec de la soude NaOH (1 mol.L⁻¹). D'autres sources d'azote ont été essayées afin d'optimiser le développement bactérien à savoir: de l'extrait de levure 10 g L⁻¹, NH₄Cl 10 g L⁻¹, KNO₃ 10 g L⁻¹, NH₄NO₃ 10 g, et un mélange de (NH₄Cl 5 g L⁻¹ + KNO₃ 5 g L⁻¹).

Composition	Concentration
EDTA di Na. 2H ₂ O	15 g L ⁻¹
NaOH (10M)	5 m L ⁻¹
MgSO ₄ .7H ₂ O	5 g L ⁻¹
CaCl ₂ .2H ₂ O	1.3 g L ⁻¹
ZnCl ₂ .7H ₂ O	0.4 g L ⁻¹
MnSO ₄ .4H ₂ O	0.4 g L ⁻¹ ou MnSO ₄ .H ₂ O : 0.3 g L ⁻¹
CuSO ₄ .5H ₂ O	0.1 g L ⁻¹
K ₄ Fe(CN).3H ₂ O	3.017 g L ⁻¹
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0.124 g L ⁻¹

Tableau II.7: Composition du milieu de Trinci

II.D.2.1. Préparation de milieu de culture des boues activées

II.D.2.1.1. Préparation des boues

Les boues activées sont une matrice complexe dans laquelle différents interférents sont présents. Pour s'affranchir de ces derniers lors des dosages, un protocole expérimental a été mis en place. Dans un premier temps, les boues sont lavées à l'eau. Après avoir laissé décanter, le surnageant est retiré, puis le culot (les boues) est à nouveau lavé à l'eau et bien mélangé. Le mélange est centrifugé pendant 15 min et l'eau surnageante jetée. On réitère cette opération 5 fois. Après avoir lavé les boues, la quantité de matière sèche est déterminée afin de connaître la concentration initiale des boues dans le réacteur. A partir de cette concentration, le volume de boues à introduire dans le flacon pour avoir une concentration de 1 g.L⁻¹ peut être déterminé.

II.D.2.1.2. Milieu de culture

Les boues activées se développent à température ambiante en mode aérobie. Le milieu est composé de la molécule cible ou de la solution irradiée, ainsi que d'une source de carbone primaire, le glucose et une source azotée facilement assimilable, un sel d'ammonium et de suppléments minéraux. Le pH est ajusté à 7 avec de la soude NaOH. La concentration des boues est fixée à 1 g.L⁻¹.

II.D.2.1.2.1 Composition des milieux de cultures

II.D.2.1.2.1.a. Milieu sans Trinci

- KH₂PO₄ 20 mg L⁻¹, NaH₂PO₄ 20 mg L⁻¹, MgSO₄ 10 mg L⁻¹, NH₄NO₃ 75 mg L⁻¹
- Composé cible ou solution photocatalysée à différents degrés (50% et 100%) c'est-à-dire dégradation du composé cible à 50% ou totale dans le visible,
- Glucose 100 mg/l
- Un volume V_B de Boues activées à 1 g.L⁻¹

II.D.2.1.2.1.b. Milieu avec Trinci

- a) KH_2PO_4 3.55 g/l, Na_2PO_4 , 3.4 g/l, NH_4Cl , 75 mg L^{-1}
- b) Trinci 50 ml
- c) Glucose 100 mg/L
- d) Composé cible à 100 mg/L, ou solution dégradée (photocatalysée à 100%) dans le visible
- e) Un volume V_B de Boues activées à 1 g L^{-1}

II.D.3. Dispositifs expérimentaux**II.D.3.1. Premiers dispositif**

Les cultures, en mode discontinu, sont menées en flacons agités de 250 mL contenant 100 mL de milieu. Les solutions sont sous agitation constante (250 tours.min⁻¹) et placées à l'étuve à 30°C durant tout le temps de l'expérience. Pour une étude cinétique, des prélèvements de 5 ml sont effectués et différentes analyses seront pratiquées afin de suivre l'évolution de la croissance bactérienne et la dégradation du composé cible, etc.

D.II.3.2. Deuxième dispositif

Les cultures sont aussi menées en mode discontinu en flacons agités de 250 mL contenant 100 mL de milieu. Les solutions sont constamment sous agitation (250 tours.min⁻¹) et placées à l'étuve à 30°C durant tout le temps de l'expérience, soit trois semaines. Pour une étude cinétique, des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps bien choisis. Pour cela deux flacons sont « sacrifiés » i.e. la culture est arrêtée pour effectuer les mesures le premier jour, ce qui constituera notre milieu initial, les prélèvements suivants seront espacés de quelques jours jusqu'à trois semaines. A partir de ces échantillons, différentes analyses seront pratiquées afin de suivre l'évolution de la croissance bactérienne, pH, la dégradation du composé cible, COT et DCO.

CHAPITRE III :

*COUPLAGE PROCEDE D'OXYDATION
AVANCEE ET TRAITEMENT
BIOLOGIQUE*

Chapitre III: Traitement des colorants azoïques par photocatalyse

Introduction

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont adaptés pour traiter des effluents toxiques et récalcitrants qui ne sont pas facilement éliminés par les procédés conventionnels biologiques [Peternel et al., 2007]. Ils sont basés sur la formation de radicaux hydroxyle, [Oppenländer, 2003] non sélectifs et très réactifs. La réactivité des radicaux hydroxyles est exploitée afin d'oxyder les composés organiques permettant ainsi leur minéralisation en CO₂, hétéroatomes et ions inorganiques. Parmi les POA, la photocatalyse par irradiation UV ($\lambda=365\text{nm}$) sur dioxyde de titane (TiO₂) apparaît être une technique adaptée pour dégrader et minéraliser ces composés organiques biorécalcitrants [Legrini et al., 1993]. Cependant, les temps d'irradiation nécessaires pour une minéralisation quasi complète sont longs et impliquent des consommations électriques importantes pour générer les UV. Dans un objectif de limitation des coûts de traitement et de conception d'un procédé propre, sobre et sûr, le procédé photocatalytique peut être couplé avec un traitement biologique. Le POA permettrait la diminution de la toxicité de l'effluent en augmentant sa biodégradabilité, la minéralisation serait assurée à moindre coût par un traitement biologique. L'ordre des opérations peut être inversé si l'effluent est majoritairement biodégradable et contient une faible proportion de composés récalcitrants. Un des verrous du couplage oxydation chimique/traitement biologique est le choix des conditions de fonctionnement et notamment des temps d'irradiation lors de la photocatalyse avant de poursuivre le traitement par voie biologique.

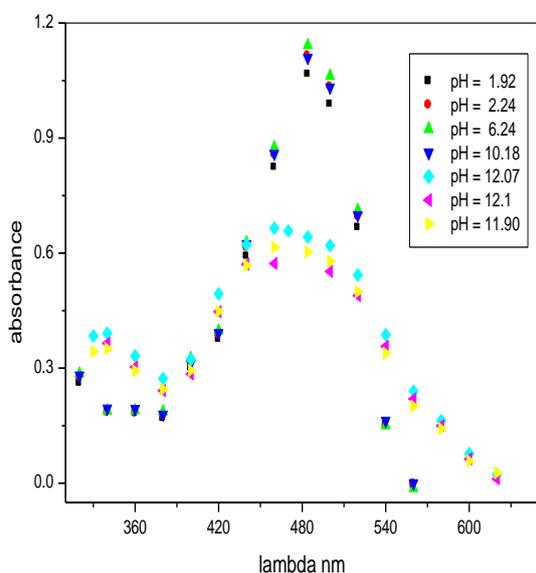
Dans ce chapitre nous avons étudié la cinétique de dégradation des polluants organiques récalcitrants (colorants azoïques), et le devenir de ces molécules (minéralisation, hétéroatomes et paramètres globaux d'oxydation) afin de voir la faisabilité et pertinence d'un couplage avec un traitement biologique. Durant l'oxydation photocatalytique, de nombreux paramètres tels que la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et le Carbone Organique Total (COT) ont été suivis, afin d'évaluer le ratio DCO/COT. Ces mesures (DCO et COT) donnent des informations respectivement sur l'état d'oxydation de chaque composé cible et son degré de minéralisation. La formation d'ions nitrate, nitrite, chlorure a été suivie. Le paramètre clé de l'étape de photocatalyse est la durée de l'irradiation. L'étude des quatre colorants azoïques ayant des structures chimiques différentes devrait permettre de déterminer si, par exemple, l'élimination complète du colorant est un critère pertinent pour l'arrêt de la photocatalyse. L'évolution du rapport DCO/COT devrait également donner des informations supplémentaires, afin de proposer les meilleures conditions d'irradiations.

III.A. Traitement des colorants azoïques par photocatalyse sur TiO_2

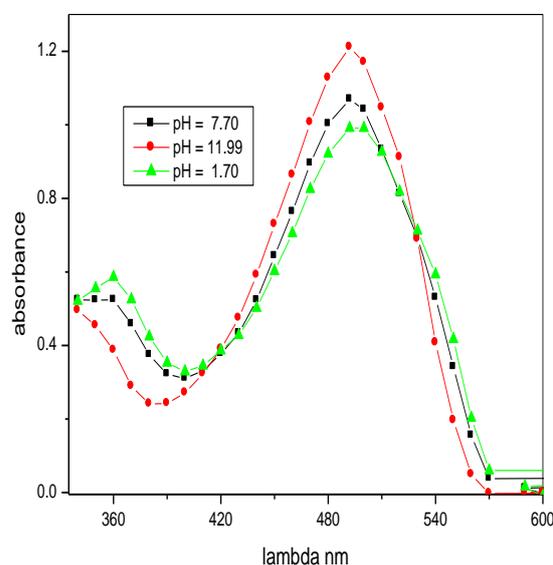
Quatre colorants azoïques ont été étudiés, l'Orange II (ORII), a été choisi parce que c'est une molécule qui contient un seul groupement azoïque. Le rouge de méthyle sous forme de sel de sodium (MRSS) a été choisi en raison de la présence d'un groupe amine tertiaire et d'un groupement azoïque, l'Acid Red 183 (AR183) a été choisi en raison de la présence d'un groupement azoïque, de chrome (Cr^{III}) et une chaîne d'amines aromatiques. Le Biebrich Scarlet (BS) a été retenu car la molécule contenait deux groupements azoïques ($-\text{N}=\text{N}-$), liaisons caractéristiques des colorants azoïques. Les structures chimiques des quatre molécules étudiées sont indiquées dans la **Figure II.1, chapitre II**.

III.A.1. Détermination des longueurs d'onde pour la quantification des concentrations en colorant.

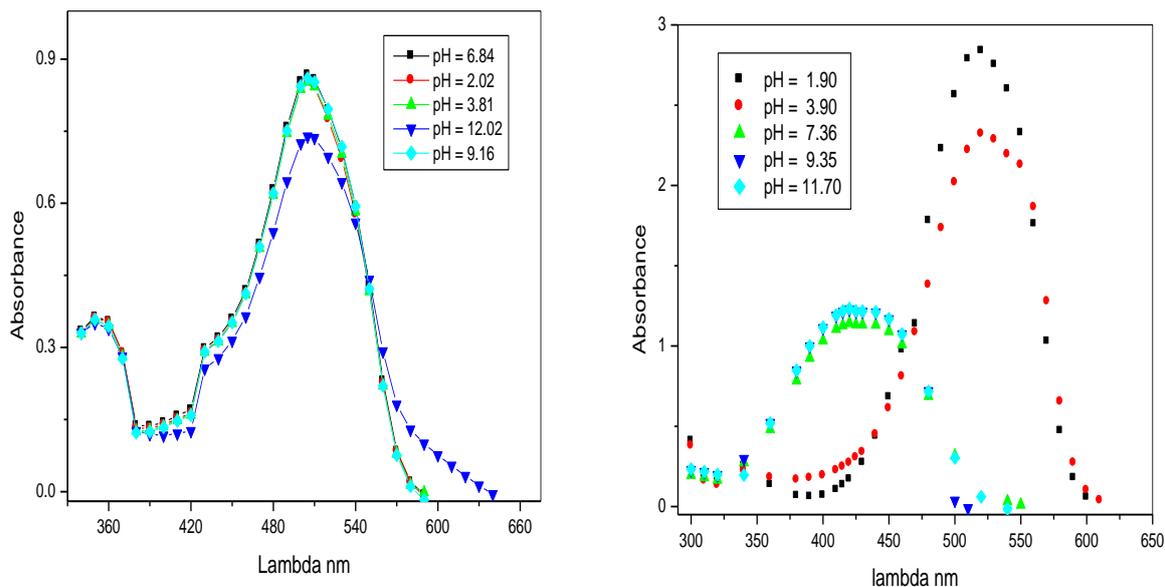
La détermination de la longueur d'onde pour chaque colorant était une étape préliminaire. Dans ce but, un balayage des longueurs d'onde pour différentes valeurs du pH a été effectué comme indiqué dans la **Figure III.1** pour tous les colorants.



a) Orange II (ORII)



c) Acid Red 183 (AR183)



b) Biebrich Scarlet (BS)

d) Methyl Red Sodium Salt (MRSS)

Figure III.1. Détermination du point isobestique pour (a) ORII, (b) BS, (c) AR183 et (d) MRSS.

Pour le MRSS (Figure III.1d), l'absorbance et l'allure des spectres dépendent du pH, deux zones d'absorptions maximales vers 430 et 525 nm sont observables, le point isobestique va être considéré car l'absorbance lue à cette longueur d'onde ne dépend pas du pH. Dans la suite de l'étude, pour déterminer la concentration en MRSS, l'absorbance sera mesurée à cette longueur d'onde: $\lambda_{iso} = 466 \text{ nm}$.

Dans le cas de l'ORII, AR183 et BS (Figure III.1a, b et c), l'effet du pH est faible dans l'intervalle de pH 2-9, par conséquent, le suivi des concentrations au cours de la photocatalyse pour ces colorants sera réalisé à λ_{max} . Les valeurs λ pour les quatre colorants étudiés sont résumées dans le Tableau III.1.

	Orange II	Biebrich Scarlet	Acid Red 183	Methyl Red sodium salt
$\lambda \text{ nm}$	484	506	494	466 (point isobestique)

Tableau III.1: Longueurs d'ondes expérimentales (λ) utilisées pour la mesure pour chaque colorant.

III.A.2. Adsorption des colorants (l'ORII, AR183, BS et MRSS) sur le media catalytique

L'adsorption du polluant à la surface du media catalytique est une étape importante du processus de la dégradation photocatalytique. Cette adsorption aboutit à un équilibre entre la quantité de polluant adsorbée (colorant) sur le media et celle en phase aqueuse. La quantité

adsorbée à l'équilibre, Q_e exprimée en mol.g^{-1} et la concentration du colorant (ORII) en phase liquide à l'équilibre (C_e), sont des paramètres importants à connaître. Ces paramètres ont été obtenus en mettant en contact un morceau de média de surface connue en présence d'une solution d'ORII à des concentrations C_0 connues dans une cuve agitée à l'abri de la lumière et à température ambiante. La surface de média utilisée dans la détermination de l'isotherme d'adsorption est calculée sur la base de celle utilisée dans le réacteur en escalier pour un volume connu de la solution irradiée, soit une surface de 0.18 m^2 pour un volume de 3 litres. Quand l'équilibre est obtenu, la quantité du polluant adsorbé, Q_e est déterminée par la relation (Équation III.1) ou $d_{\text{catalyseur}}$, la dose en TiO_2 est exprimée en gramme par litre de solution.

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{d_{\text{catalyseur}}} \quad \text{Équation III.1}$$

Aguedach et al., 2008, signalent que l'adsorption dépend fortement de paramètres électrostatiques tels que la charge de surface de l'oxyde, le pH et la force ionique. Ils trouvent que l'adsorption du colorant (RB5) à pH naturel (5.8) augmente lorsque la force ionique augmente et ils ajoutent que les interactions électrostatiques entre le colorant et les charges de la surface du système ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) sont très importantes dans les phénomènes d'adsorption.

Le temps d'équilibre est atteint en 30 min avec le même type de photocatalyseur utilisé par [Lhomme, 2006] pour l'étude de l'adsorption des pesticides. Le résultat est confirmé par [Barka et al., 2008] qui ont étudié l'adsorption du méthyle orange. Pendant les quinze premières minutes, plus de 90% de la capacité d'adsorption à l'équilibre de chaque colorant est atteinte. Au-delà, la vitesse d'adsorption devient plus lente pour s'annuler après 30 minutes de contact.

Les quantités adsorbées sur le support photocatalytique (mg.g^{-1}) pour les quatre colorants étudiés dans le réacteur en escalier, sont dans l'ordre suivant: **AR183>ORII>MRSS> BS** soit $5.51 \text{ mg.g}^{-1} > 4.52 \text{ mg.g}^{-1} > 3.14 \text{ mg.g}^{-1} > 0.62 \text{ mg.g}^{-1}$. L'adsorption des colorants correspond à une masse de colorant absorbée par unité massique de catalyseur.

L'ORII peut exister sous deux formes: azoïque (A) et hydrazone (H), Figure III.2. Il a été suggéré que les groupements sulfonates de l'ORII présents à la surface du TiO_2 , Figure III.3, soient liés au titane (Ti^{IV}) par une liaison de type bidentate et d'un autre côté, l'atome

d'oxygène du groupe carbonyle du tautomère (H) est lié à un autre cation Ti^{IV} par une liaison de type monodentate, **Figure III.4**, [Bauer et al., 1999].

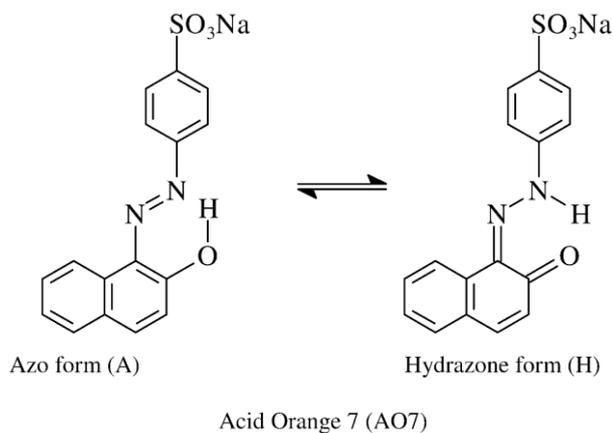


Figure III.2 : Formes de l'ORII, (a) forme azoïque, (b) forme hydrazone.

[Bauer et al., 1999, Stylidi et al., 2003]

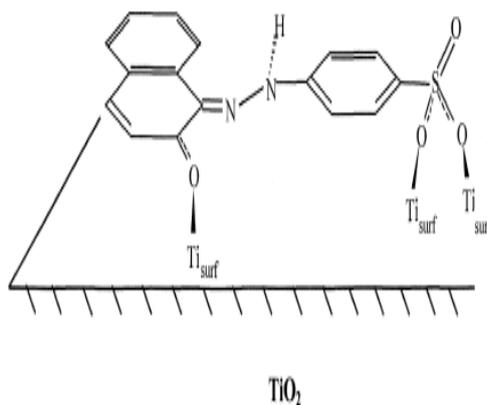


Figure III.3 : Adsorption de l'ORII sur le semi-conducteur [Bauer et al., 1999].

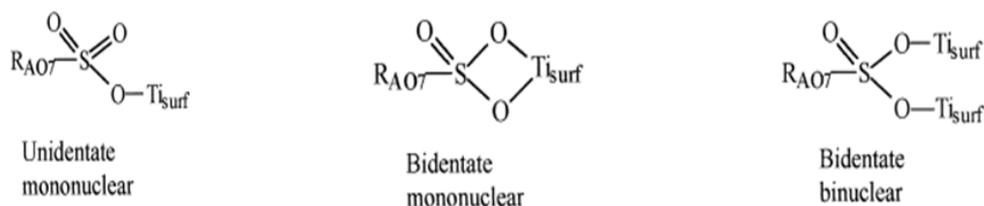


Figure III.4 : Type d'absorption de l'ORII sur le semi-conducteur [Bauer et al., 1999].

III.A.3. Photolyse directe

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la solution de colorants à traiter en l'absence de photocatalyseur, par un rayonnement UV ou visible de longueur d'onde judicieusement choisie pour que l'énergie des photons soit absorbée par la molécule. Les réactions photochimiques (réactions de dégradation) sont initiées par absorption de la lumière par le substrat (colorant azoïque) à dégrader. Le mécanisme photochimique induit par irradiation dépend du type de substrat étudié. Dans ce travail, la photolyse des quatre colorants azoïques a été effectuée dans le réacteur en escalier et à pH naturel avec trois lampes Philips, **PL-L24W/10/4P** (cette lampe émet à 365 nm). Le volume irradié pour chaque colorant étudié était de 3 litres. La concentration initiale était de 100 mg.L^{-1} pour chaque colorant. Les résultats obtenus ont confirmé que l'oxydation est négligeable en l'absence de catalyseur, en effet la diminution de la concentration du colorant azoïque est après une journée d'irradiation (23 h) de **0.46%**, **3.6%**, **6.8%**, **7.16%** pour le AR183, ORII, BS et MRSS respectivement, **Figure III.5**. La dégradation des colorants azoïques a été donc principalement due à la réaction photocatalytique, **Figure III.7**. Nous sommes bien en présence d'un régime de photocatalyse hétérogène.

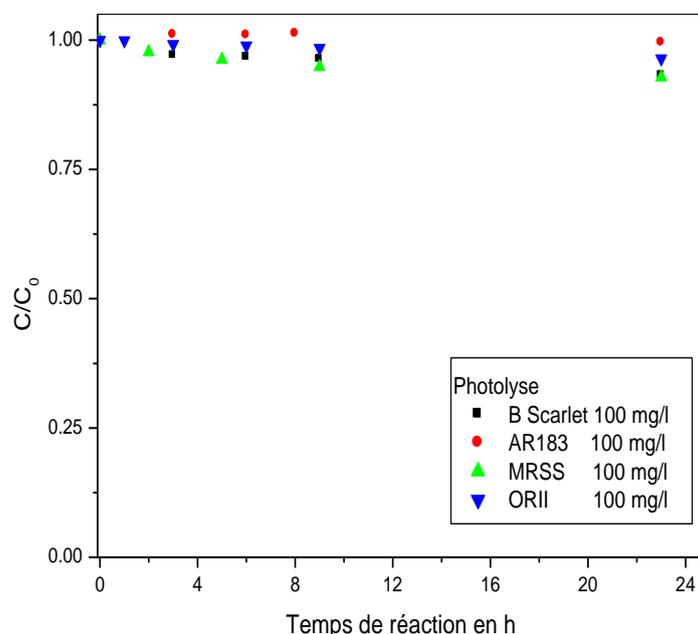


Figure III.5. : Evolution de l'ORII (●), AR183 (▼), BS (▲) et MRSS au cours de l'irradiation UV dans le réacteur en escalier, $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$.

Les résultats obtenus peuvent être expliqués par le chevauchement plus au moins important des spectres d'absorbances des colorants étudiés avec le spectre d'émission des lampes UV utilisées (Figure III.6). Le spectre de la lampe UV et du MRSS se chevauchent fortement; ce qui indique qu'une absorption des photons par le MRSS peut engendrer une photo-altération. Ainsi la plus forte dégradation par photolyse a été obtenue pour le MRSS bien qu'en photocatalyse, la vitesse de dégradation du MRSS est la plus faible (voir le paragraphe décoloration). Même si le chevauchement de spectre est moins important pour le BS, il donne une valeur très proche du MRSS. Ceci est due peut être à la structure du BS qui contient deux groupements azoïques (-N=N-).

L'ORII et le AR183 ont un chevauchement moins important comparé au MRSS; ce qui explique la faible dégradation observée. La photolyse directe de colorant organique s'est avérée donc difficile dans l'environnement naturel parce que le taux de dégradation dépend fortement de la réactivité du colorant et de sa photosensibilité. Ainsi les colorants commerciaux sont généralement conçus pour être résistants à la lumière [Chu et Tsui 2002].

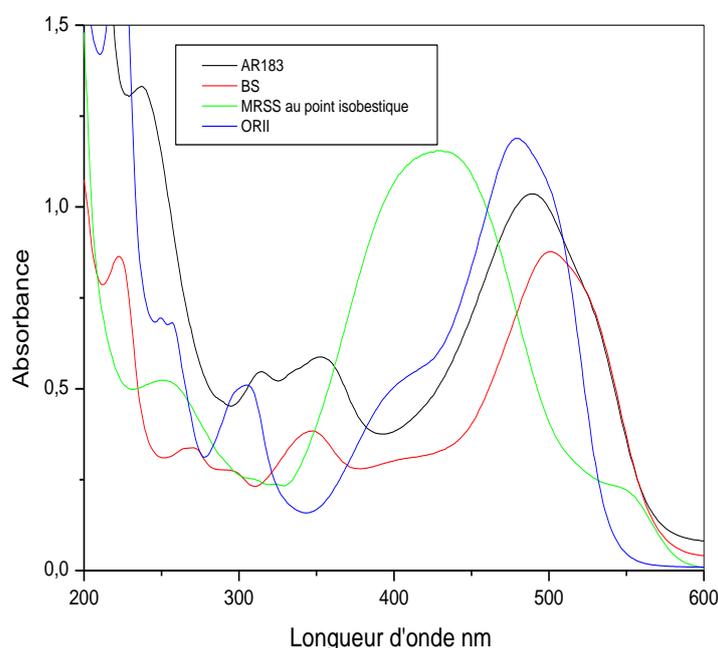


Figure III.6: Spectres d'absorbance des colorants à pH naturel pour de chaque colorant.

Dans une étude récente [Selli et al., 2008], indique que l'augmentation de l'énergie émise par la lampe UV favorise l'augmentation de la vitesse de dégradation du 1,4-dichlorobenzène (jusqu'à 70%) par photolyse directe. Mallakin et al., 1999, rapportent que dans la plupart des cas, la minéralisation par photolyse reste partielle, et dans certains cas on forme des métabolites qui peuvent être plus toxiques et/ou persistants que la substance de départ (molécule mère) elle-même. Dans la plupart des cas, la nature de ces métabolites est largement inconnue.

III.A.4. Décoloration des colorants azoïques (TiO₂ /UV): ORII, BS, AR183 et MRSS

La dégradation photocatalytique des quatre colorants azoïques choisis dans cette étude a été réalisée dans un réacteur en escalier à recirculation en présence du TiO₂ déposé sur un film en cellulose non tissé. Le débit de la solution à traiter est maintenu constant pendant toute la durée d'irradiation (120 L.h⁻¹). Les concentrations initiales sont les mêmes pour toutes les solutions de colorant azoïques traitées soit 100 mg.L⁻¹. Les colorants sont solubilisés dans de l'eau ultra pure afin d'éviter toute interaction ou effet de substances étrangères sur la cinétique de décoloration ou sur l'efficacité du media catalytique utilisé. Comme la température a très peu d'effet sur la cinétique de réaction dans l'intervalle 15-60°C aucun système de refroidissement du système réactionnel n'a été prévu. L'ensemble des résultats pour les quatre colorants étudiés est présenté dans la [Figure III.7](#) et dans le [Tableau III.2](#).

Une durée voisine de 10 h était nécessaire pour une décoloration quasi totale de l'ORII, l'AR183 et le BS, alors que le temps nécessaire pour une décoloration totale de MRSS était supérieur, 90% de MRSS a été décoloré après 24 heures ([Figure III.9](#)). Les colorants excepté le MRSS suivent le même profil de décoloration, à savoir 29%, 88%, 91% et 92% de taux de décoloration après 5 heures d'irradiation pour MRSS, AR183, ORII, et BS respectivement et une décoloration complète est atteinte entre 7 et 44 h. La vitesse de disparition presque totale (concentrations inférieure à 0.5 mg.L⁻¹) des trois colorants a lieu dans l'ordre suivant: ORII > BS > AR183 >>> MRSS, soit respectivement 7 h, 8 h, 10 h et 44 h.

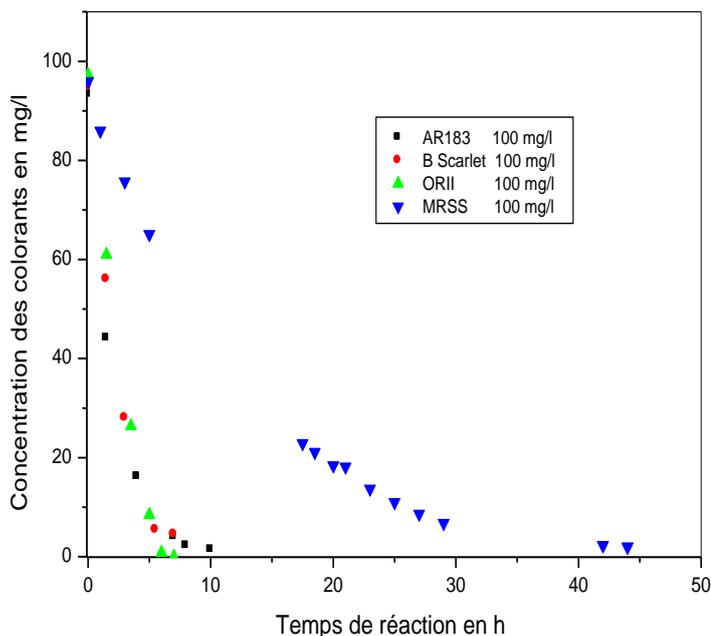


Figure III.7: Evolution de la concentration des colorants irradiés par UV dans un réacteur en escalier en présence de TiO_2 .

Le MRSS est une molécule différente sur le plan structurel et sur le plan des propriétés physico-chimiques. La molécule ne contient pas de groupement sulfonate ou chlore dans sa structure chimique qui lui confère des propriétés d'adsorptions différentes sur la surface du TiO_2 comparé aux autres colorants étudiés. Le MRSS est une espèce qui donne une couleur rouge (rose) à pH acide 4.2 et une couleur jaune à un pH 6.2. Un changement de couleur de la solution irradiée du rose au jaune a eu lieu avant 10 h d'irradiation, soit à un pH supérieure à 6.5. Ce changement de couleur peut être expliqué par la variation du pH pendant la photocatalyse. Le pH de la solution a augmenté pendant la photocatalyse de 6.17 à 7.29. Le taux de décoloration du MRSS est de 30% à 5 heures et 70% à 17 h d'irradiation. Nous constatons que la vitesse de décoloration est plus lente après 15 h d'irradiation. Le ralentissement de la disparition du chromophore peut être expliqué par la formation des sous-produits, par exemple des substances benzoïques et naphthéniques qui sont entrés en compétition avec la molécule mère.

L'adsorption des colorants contenant des groupements sulfonés (ORII par exemple) est favorisé à pH inférieure au point isoélectrique (pour le Degussa (TiO_2 commercial utilisé comme référence pour la photocatalyse), $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6.25$), [Kormann et al., 1991] tandis-que

l'adsorption de colorants sans groupement sulfoné est favorisée à $\text{pH} > \text{pH}$ isoélectrique comme c'était le cas pour le MRSS. Nous rappelons que dans cette étude nous avons utilisé le PC 500 comme photocatalyseur.

Le comportement différent enregistré lors de la photocatalyse entre ORII, AR183 et BS, d'une part et le MRSS d'autre part, ([Tableau III.2](#)), entraîne une durée d'irradiation plus longue pour la décoloration complète du rouge de méthyle (MRSS) ([Figure III.8](#)). [Guillard et al., 2003](#) trouvent une cinétique de dégradation plus forte pour le Rouge de Méthyle (MR) comparée à celle d'autres colorants tels que le Bleu de Méthylène, G Orange, S Alizarine, Rouge Congo. La bonne dégradation du Rouge de Méthyle est attribuée par la présence d'un groupe carboxylique, qui subit une réaction de Photo-Kolbe. Ce phénomène ne semblait pas contribuer à une amélioration de la vitesse de dégradation. La différence de réactivité ou de dégradabilité du Rouge de Méthyle est probablement attribuée aux différentes conditions opératoires tels que: la nature du photocatalyseur, flux énergétique et surtout à la capacité d'adsorption sur le photocatalyseur.

Dans nos expériences, il n'y avait aucune corrélation claire entre la quantité adsorbée et la constante de vitesse apparente de dégradation. Les constantes apparentes de vitesse de réactions suivent l'ordre suivant: AR183>BS>ORII>MRSS, tandis que la quantité adsorbée sur le photocatalyseur suit l'ordre: AR183 >ORII>MRSS >BS.

Le BS est le moins adsorbé, alors que sa constante cinétique est comparable à celles de l'ORI et AR183. Ces deux résultats inattendus (faible vitesse de dégradation du MRSS, et aucune corrélation directe entre la vitesse de dégradation et la quantité adsorbée pour le cas du BS) peuvent s'expliquer par le rôle de la silice du media catalytique, qui peut adsorber le colorant, qui ne participe pas directement à la réaction de décoloration [[Aguedach et al., 2008](#)].

La présence du groupe sulfonique permet une meilleure adsorption du colorant sur le dioxyde de titane [[Bandara, 1999](#)], ce qui peut expliquer la meilleure dégradation de l'ORII.

Colorant	Concentration initiale		Abattement après 5h (%)	Temps 50% de décoloration (h)
	mg.L ⁻¹	m.mol.L ⁻¹		
ORII	100	285.4 10 ⁻³	91 %	2.19
BS	100	159.1 10 ⁻³	92 %	1.95
AR183	100	170.1 10 ⁻³	88 %	1.40
MRSS	100	343.3 10 ⁻³	29 %	9.90

Tableau III.2: Récapitulatif des taux de décolorations dans le réacteur en escalier.

La description des cinétiques de décoloration de colorants azoïques étudiés est inspirée des résultats relatés dans la littérature [Macounova et al., 2003]. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions de pseudo ordre un « 1 » avec une vitesse qui a pour équation (Équation III.2):

$$V = \frac{dC}{dt} = k_{app} \cdot C \quad \text{Équation III.2}$$

Avec :

- V : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg L⁻¹ h⁻¹)
- k_{app} : Constante apparente de dégradation (h⁻¹)
- C : Concentration en solution du colorant (mg L⁻¹)
- T : Temps d'irradiation (h)

L'intégration de cette équation (avec C = C₀ à t = 0) conduit à l'équation suivante, (Équation III.3):

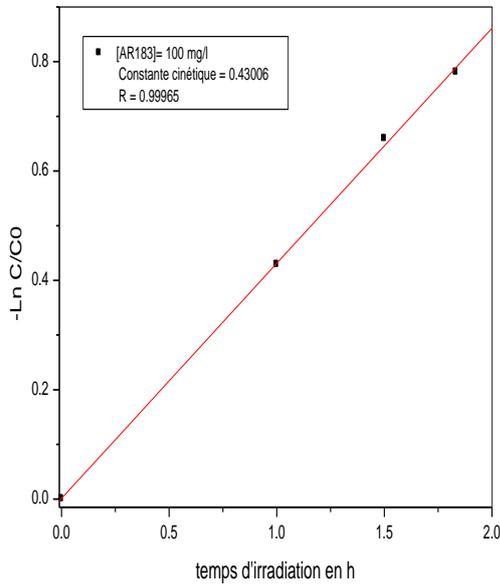
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \quad \text{Équation III.3}$$

Le traçage de Ln (C₀/C) en fonction du temps (t) est linéaire et le coefficient directeur est égal à k_{app}. Bien sûr ce modèle est une simplification et permet d'obtenir uniquement les constantes cinétiques apparentes.

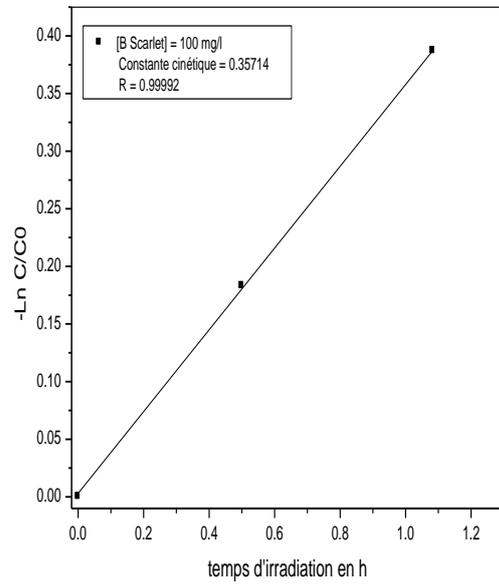
Les cinétiques de décoloration des colorants étudiés sont montrées sur la Figure III.9. Les constantes apparentes de décoloration des solutions de colorants sont résumées dans le Tableau III.3.

La diminution de la concentration pour tous les colorants suit une cinétique du pseudo premier ordre. La constante cinétique k_{app} la plus faible a été enregistrée pour le MRSS en comparaison avec les autres colorants (AR183, BS et ORII) (Tableau III.3), en accord avec les observations précédentes (Figure III.9). Les constantes apparentes de vitesses

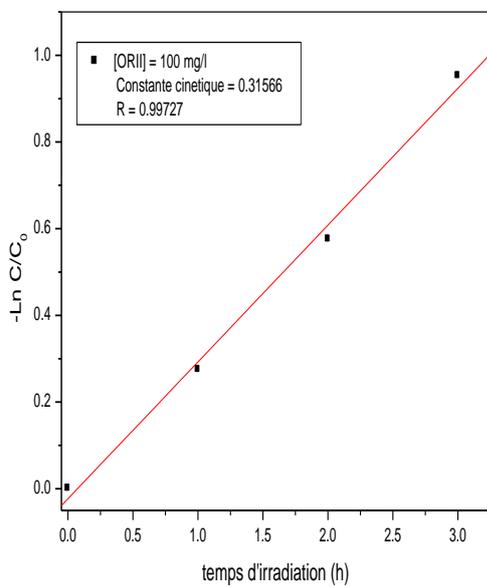
de disparition, k_{app} (h^{-1}), des colorants azoïques étudiés sont dans l'ordre suivant: AR183> BS> ORII> MRSS, **Figure III.10 a, b, c et d.**



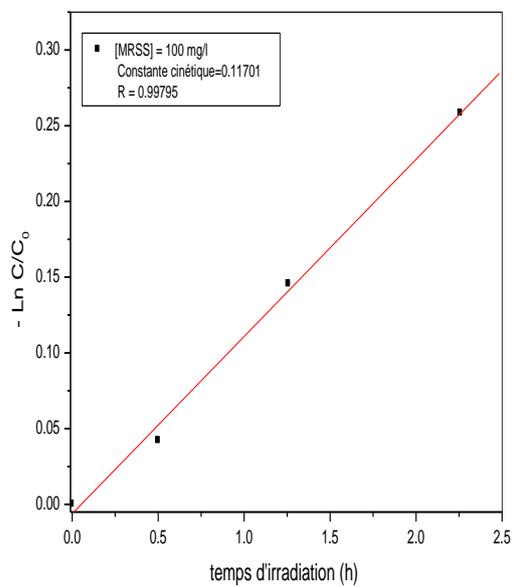
a) Acid Red 183 (AR183)



b) Beibrich Scarlet (BS)



c) ORII



d) MRSS

Figure III. 8: Constantes cinétiques apparente de dégradations photocatalytiques des colorants azoïques (a) AR183 (b) BS (c) ORII (d) MRSS (TiO₂/UV).

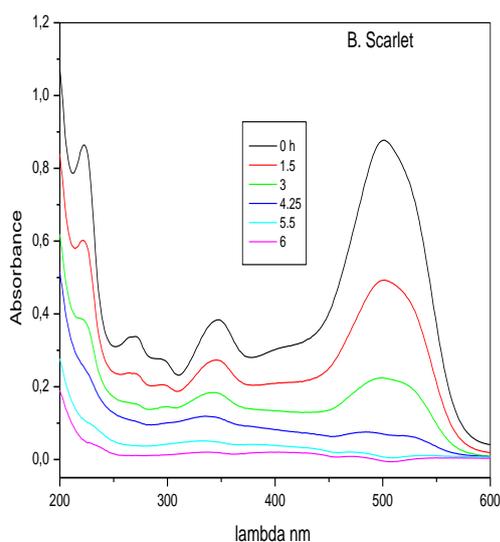
	Orange II	Biebrich Scarlet	Acid Red 183	Methyl Red sodium salt
pH naturel	6.15	5.79	5.76	5.95
K_{app} (h^{-1})	0.315	0.357	0.430	0.117
R^2	0.99727	0.99992	0.99965	0.99795

*La constante cinétique K_{app} , correspond à la pente du $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps

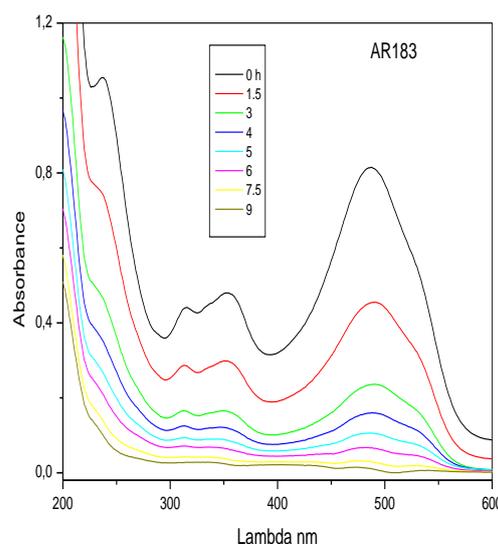
Tableau III.3: pH initiales et constantes cinétiques des colorants étudiés en photocatalyse (UV/TiO₂) dans le réacteur en escalier.

III.A.5. Spectres de dégradation des colorants azoïques étudiés

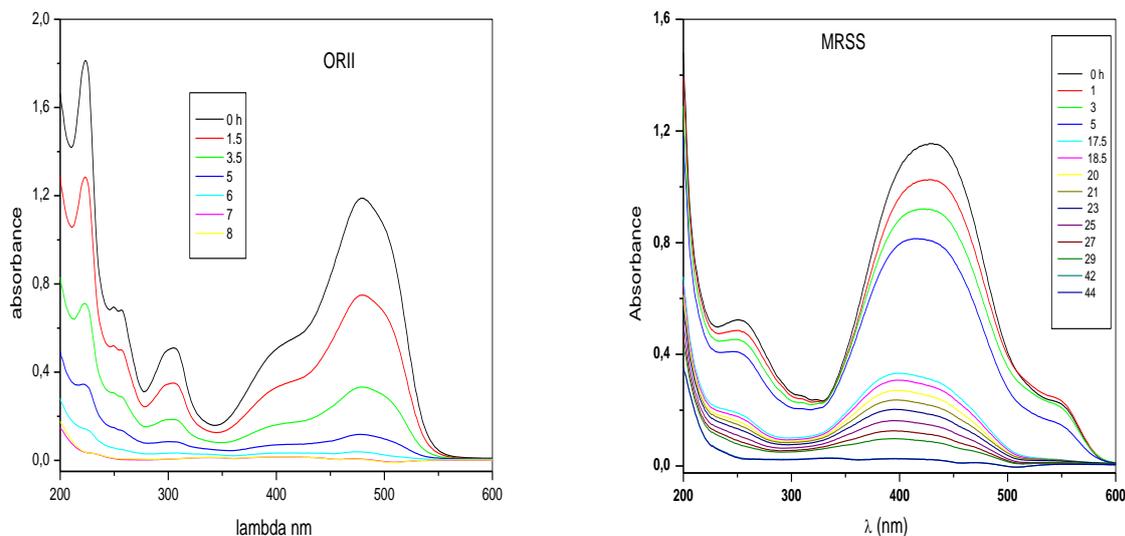
Les spectres de décoloration des divers colorants étudiés ont été suivis au cours de la photocatalyse. Une disparition progressive des pics a été observée pendant toute la durée d'irradiation, **Figures III.9 a, b, c et d**. Nous signalons que nous n'avons pas eu de modification de la forme des spectres, à savoir une modification du nombre des pics. La disparition totale des pics d'absorption à la fin de la période d'irradiation a montré une dégradation totale des principaux chromophores. Il convient de noter qu'aucune augmentation de l'absorbance dans l'UV n'a été observée au début de la réaction. Cela pourrait s'expliquer par une adsorption des premiers sous-produits sur le média photocatalytique tandis que la production concomitante d'ammonium prouve la dégradation du chromophore du colorant (N=N).



a) BS



b) AR183



c) ORII

d) MRSS

Figure III.9: Evolution des spectres des colorants en présence de TiO₂ et radiation UV

Sur les spectres représentés sur les Figures III.9 a, b, c et d, nous remarquons qu'aucune nouvelle apparition de pics d'absorption sur l'intervalle 190-600 nm n'a été constatée ce qui prouve que nous avons une oxydation des colorants étudiés suivie d'une minéralisation (formation de CO₂ et d'hétéroatomes) et non pas une décoloration réductive (réduction) ou une réorganisation des molécules.

La Figure III.10, montre les intensités des bandes d'absorption normalisées pour ORII à 221 nm (cycle benzénique), 300 nm (naphtalène) et 484 (liaison azo) tracées en fonction du temps d'irradiation, à savoir le rapport de l'absorbance à l'instant t sur sa valeur initiale à $t=0$.

On observe que l'intensité de la bande correspondant à la liaison azoïque a diminué au cours du temps plus vite que le noyau benzénique et le groupe naphtalène. La diminution plus faible du précédent chromophore peut être expliquée par la formation de sous-produits qui contiennent des noyaux benzoïques et le naphtalène avant l'ouverture des cycles. Pour les trois autres colorants, la tendance est similaire, à savoir la liaison azoïque est cassée avant et plus rapidement que les autres groupements (benzoïque et les cycles du naphtalène). Les intensités

des bandes d'absorption normalisées pour le BS sont portées sur la Figure III.11.

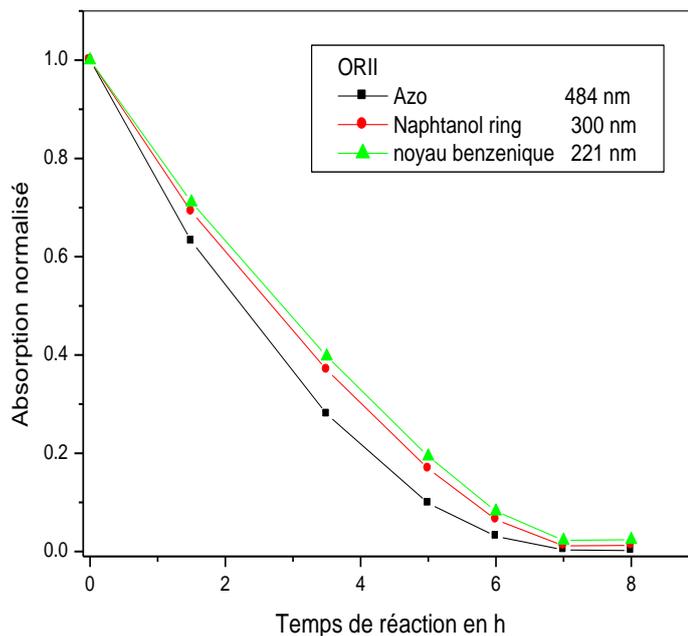


Figure III.10: Evolution de l'intensité normalisée des bandes d'absorptions (ORII) (Absorption / Absorption initiale) en fonction du temps d'irradiation.

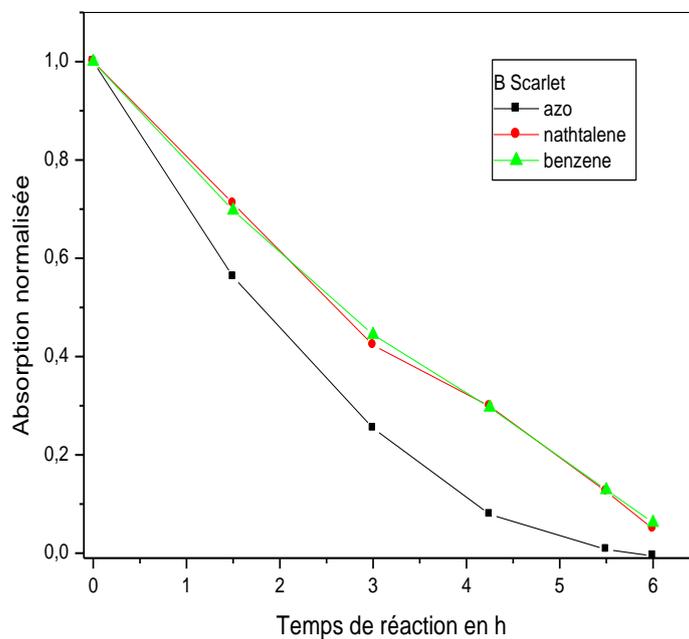


Figure III.11: Evolution de l'intensité normalisée des bandes d'absorptions (B. Scarlet) (Absorption / Absorption initiale) en fonction du temps d'irradiation.

III.A.6. Evolution du pH lors de la dégradation photocatalytique (TiO₂/UV)

La mise en contact des solutions de colorants avec le media catalytique préalablement humidifié avec de l'eau ultra pure pendant 12 h a légèrement modifié le pH de la solution, **Tableau III.4**. Ceci est dû probablement à la libération des ions OH⁻ de l'eau adsorbée à la surface lors de la mise en contact avec de l'eau ultra pure suite à l'adsorption des colorants sur le media.

Le pH de la solution est un paramètre complexe. Il influence la vitesse de dégradation photocatalytique, il est associé aux mécanismes de réaction et aux caractéristiques d'adsorption du substrat sur la surface du photocatalyseur TiO₂.

L'effet du pH de la solution sur la vitesse de dégradation peut être expliqué principalement par la modification de la double couche électrique de l'interface électrolyte-solide; ce qui affecte par conséquent le processus d'adsorption-désorption et la séparation de la paire d'électron-trou photogénéré sur la surface des particules du semi-conducteur. Dans les suspensions acides, l'adsorption des colorants sur les particules de TiO₂ est très grande par rapport aux systèmes neutres ou alcalins [Bizani et al., 2006]. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que TiO₂ montre un caractère amphotère. En milieu aqueux les charges électriques de surface du TiO₂ dépendent du pH selon les équations (**Equation III.4** et **Equation III.5**) :

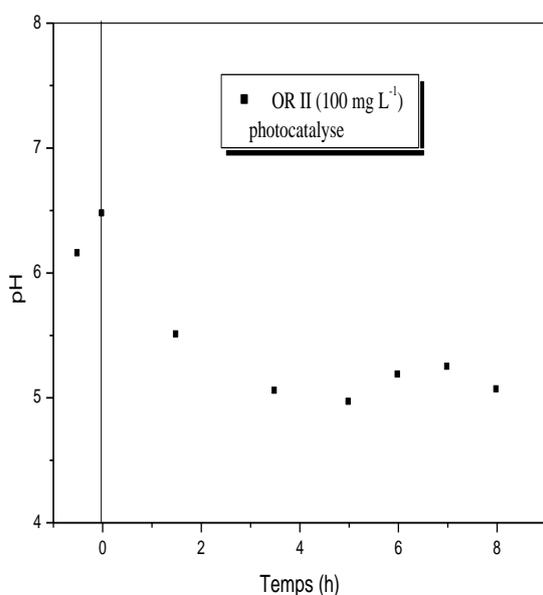


Toutefois, une forte adsorption conduit à une diminution importante des centres actifs se trouvant à la surface du photocatalyseur, ce qui diminue l'adsorption de la lumière par le photocatalyseur. Cela pourrait être la raison pour laquelle la vitesse initiale de la décoloration est plus faible dans les solutions acides. Par ailleurs, on peut aussi supposer que la forte adsorption provoque la formation d'une multicouche de molécules du colorant autour des particules de catalyseur et en conséquence, ces molécules ne sont pas en contact direct avec le catalyseur, donc, ils ne participent pas au processus de photo-oxydation [Bizani et al., 2006].

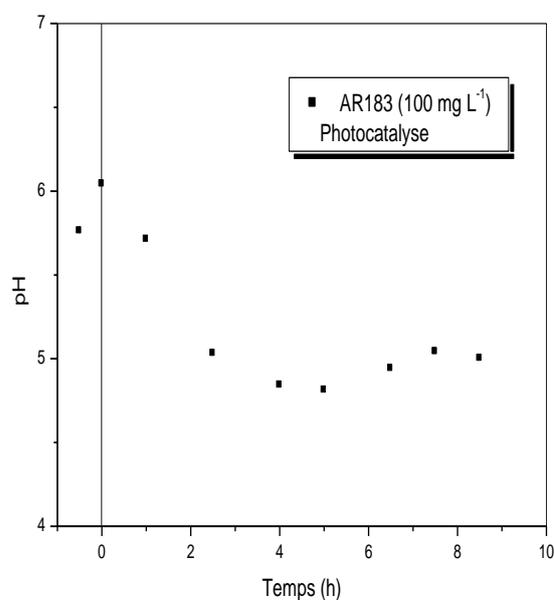
Selon le principe de la photocatalyse hétérogène, la concentration en ions OH⁻ est limitante pour la génération de radicaux OH[•] [Qamar & Muneer, 2005]. En outre, puisque la

durée de vie des radicaux hydroxyles est très courte [Oppenländer, 2003], les réactions photocatalytiques ne peuvent avoir lieu que dans ou près de la surface du TiO_2 .

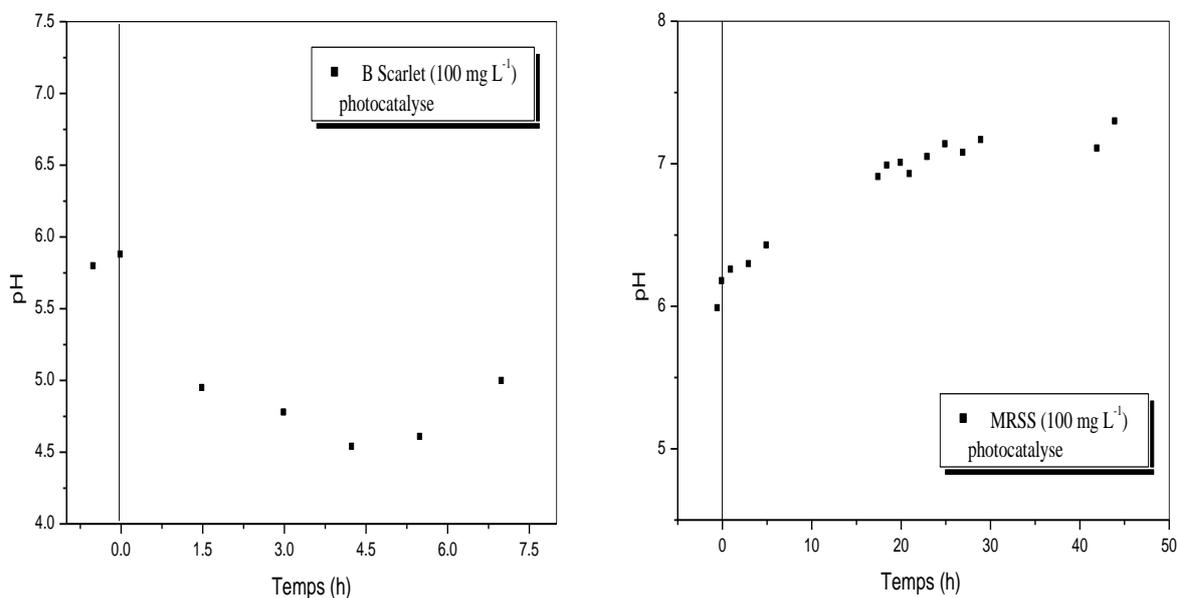
Les pH initiaux des colorants étudiés sont légèrement acides, **Tableau III.4**, ce qui laisse supposer que la surface de photocatalyseur est sous forme TiOH^+ . Au cours de la photocatalyse, le pH des solutions irradiées a diminué, après 1.5 h pour ORII, AR183 et BS puis nous avons constaté une certaine stabilité, **Figures III.12 a, b, c et d**. La diminution observée (formation de H^+) est due probablement à des phénomènes physico-chimiques afin d'équilibrer les charges des ions sulfate, chlorure et nitrate libérés pendant la photocatalyse et dans une moindre mesure à la formation de certains acides carboxyliques RCOOH comme sous produits de la dégradation [Bui, 2005]. Les petits acides (acides carboxyliques) se dégradent à leur tour pour donner du CO_2 et H_2O suite à une minéralisation totale [Karkmaz et al., 2004]. Les ions NO_3^- , anions d'acide fort se sont probablement formés suite à l'oxydation de $-\text{NH}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$ et NH_4^+ . Après une diminution des pH, une très légère augmentation des pH est constatée pour les trois colorants, ORII, AR183, et BS surtout avant la fin de la photocatalyse (environ 6 h, soit 99%, 92.4% et 95% de décoloration pour ORII, AR183 et BS) ceci est dû probablement à la dégradation des sous-produits organiques acides soit à la consommation des ions H^+ à la surface du semi-conducteur TiO_2 .



a) Orange II (ORII)



c) Acid Red 183 (AR183)



c) Biebrich Scarlet (BS)

d) Methyl Rouge Sel de Sodium (MRSS)

Figure III.12. Variation du pH lors de la dégradation photocatalytique pour (a) ORII, (b) BS, (c) AR183 et (d) MRSS.

Le MRSS a un comportement différent vis-à-vis de l'évolution du pH lors de la photocatalyse, **Figure III.12 d**, on suppose que l'oxydation du colorant se fait sans libération des ions H⁺, ou bien les protons H⁺ libérés ont été rapidement neutralisés par des composés azotés basiques. L'augmentation du pH de la solution irradiée du MRSS est probablement due à la forte production des ions NH₄⁺ qui présentent des propriétés basique (voir bilan d'azote).

III.A.7. Facteurs influençant la photocatalyse

III.A.7.1. Effet de la concentration initiale (ORII) sur la vitesse de décoloration

Lorsque les concentrations initiales de colorant augmentent, la probabilité de la réaction entre les molécules de colorant et les radicaux OH[•] augmentent également, conduisant à une amélioration de la vitesse de décoloration [Galindo et al., 2001]. Mais, l'efficacité de la dégradation du colorant diminue lorsque les concentrations du colorant deviennent trop élevées [Tang & An, 1995]. La raison présumée est que pour les fortes

concentrations en colorant, la génération de radicaux OH^\bullet à la surface du catalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par des ions de colorant. Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du colorant lui-même (loi de Beer Lambert). À une forte concentration en colorant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par les particules de TiO_2 ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique car les concentrations des espèces OH^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$ diminuent [Tang & An, 1995, So et al., 2002, Grzechulska & Morawski, 2002, Daneshvar et al., 2003, Reutergarth et al., 1997, Mills et al., 1993, Zhang et al., 1995].

La majeure partie de la dégradation se produit sur la surface irradiée (zone de réaction), où l'intensité de l'irradiation est beaucoup plus élevée que dans les zones moins irradiées. Ainsi, à une plus forte concentration en colorant, la dégradation diminue dans les zones les moins irradiées à cause du retard de pénétration de la lumière. Par ailleurs et pour des solutions incolores et diluées, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration en polluant. Pour une concentration élevée en polluant, la vitesse de dégradation atteint un maximum [Herrmann, 1999], qui peut être expliquée par le fait que lorsque tous les sites du catalyseur sont occupés par le polluant, cela entraîne une stabilisation de la vitesse initiale de dégradation.

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photocatalytique de la solution d'ORII est représenté sur la Figure III.13. L'allure de la Figure III.14 indique que la vitesse initiale de dégradation du colorant est plus au moins stable malgré l'augmentation de la concentration en colorant en solution (les molécules organiques avant leur dégradation photocatalytique vont s'adsorber sur le media catalytique). [Galindo et al., 2001], lorsqu'ils ont étudié la dégradation de l'acide bleu 74 (AB74) par le système UV/ H_2O_2 . Les auteurs signalent que la vitesse de décoloration atteint un maximum puis elle diminue très légèrement pour des fortes concentrations.

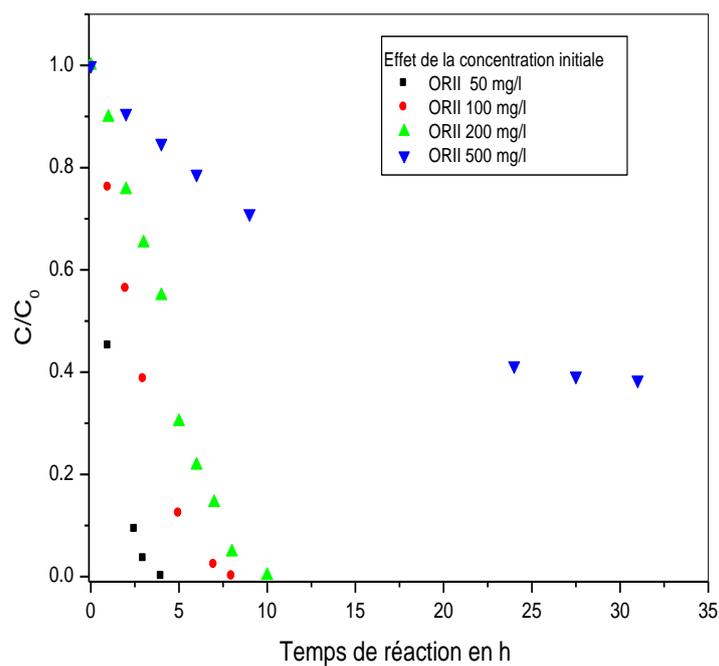


Figure III.13 : Effet de la concentration initiale sur la dégradation de l'ORII.

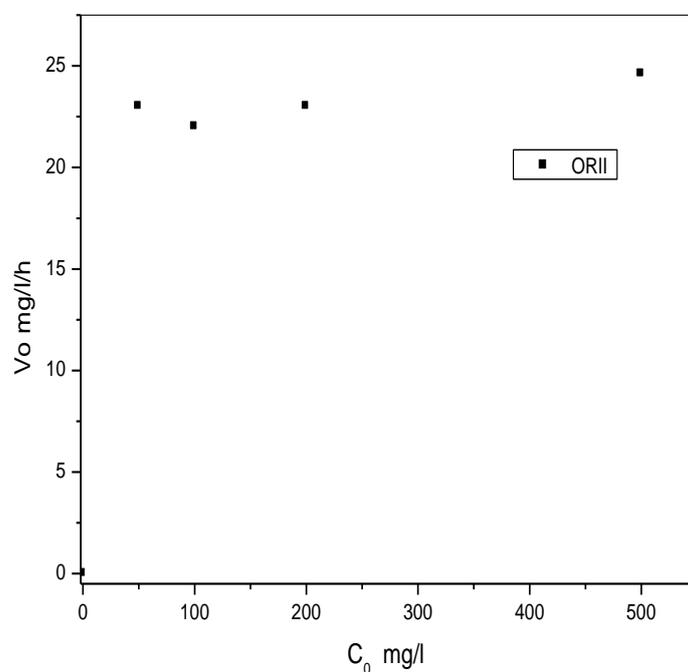


Figure III.14 : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de l'ORII

III.A.7.2. Effet de la température en photocatalyse

Les systèmes photocatalytiques ne nécessitent pas de chauffage et fonctionnent à température ambiante à cause de l'activité photonique. L'énergie d'activation réelle est nulle, tandis que l'énergie d'activation apparente est souvent très faible (quelques kJ mol^{-1}) dans la gamme de température moyenne (entre 20 et 80°C). Toutefois, à de très basses températures (inférieures à 0°C), l'énergie d'activation apparente augmente.

Lorsque la température augmente de plus de 80 °C et s'approche du point d'ébullition de l'eau, l'adsorption des réactifs est défavorisée et tend à devenir l'étape limitante. En conséquence, l'activité diminue et l'énergie d'activation apparente devient négative. En conséquence, la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80 ° C. [Malato et al., 2009. Al-Sawah et al., 2010], signalent qu'une très faible dépendance de la température sur l'efficacité de dégradation est observée dans la gamme de température allant de 15 à 60°C. L'absence de chauffage est attrayante pour les réactions photocatalytiques réalisées en présence de TiO_2 non dopé dans les milieux aqueux et notamment pour la purification photocatalytique de l'eau pour des gains énergétiques [Malato et al., 2009]. La variation de la température au cours de la photocatalyse des colorants azoïques (MRSS, BS, AR183 et ORII) est très petite soit un $\Delta T = 6^\circ\text{C}$. L'augmentation de la température de la solution est due à l'exposition directe de la solution aux lampes UV (**PL-L24W/10/4P**) et la recirculation via une pompe, **Figure III.15**. Cette augmentation de température a un effet négligeable sur la cinétique photocatalytique. Il est également nécessaire de tenir compte du fait que la solubilité de l'oxygène diminue avec une forte augmentation de la température, affectant ainsi la cinétique réactionnelle. Nous rappelons que la présence de l'oxygène est primordiale dans les réactions photocatalytiques puisque il joue le rôle de piègeur d'électrons.

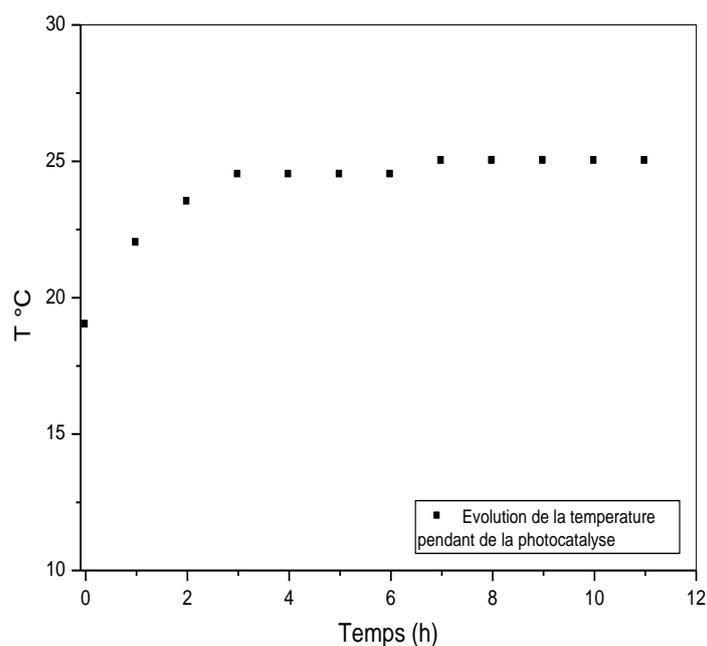


Figure III.15: Evolution de la température au cours de la photocatalyse des colorants azoïques dans le réacteur en escalier en présence des UV.

III.A.8. Bilan matière sur les hétéroatomes présents dans les colorants.

La minéralisation ou la dégradation complète des colorants est l'ultime étape recherchée dans le traitement des effluents industriels. Il est donc primordial de suivre le devenir de chaque élément de la molécule initiale dégradée surtout les hétéroatomes tels que le soufre, le chlore et l'azote etc.

III.A.8.1 Bilan d'azote:

L'azote a toujours été un élément complexe de la chimie en raison de son inertie apparente lorsqu'il est sous forme N_2 . L'azote peut avoir plusieurs états d'oxydation, allant de -3 à +5. Les composés nitrés se décomposent en ions nitrite, qui sont facilement oxydés en nitrates. Les groupements amines se décomposent en ions ammonium, lentement oxydables en nitrates [Herrmann et al., 2007]. Eventuellement, les atomes d'azote incorporés dans les cycles aromatiques triazinique sont résistants à l'oxydation, en restant dans leur état d'oxydation (-3).

Concernant la dégradation du groupement $-N=N-$ des colorants azoïques [Herrmann et al., 2007], signalent que la production de l'azote gazeux N_2 est à 100% sélective pour le cas du Congo Red (on retrouve tout l'azote sous la forme gazeux), mais ce n'est pas le cas lorsque

le colorant peut exister sous deux formes isomériques (azoïque et hydrazone) (exemple l'ORII) ou la sélectivité n'est pas totale.

La minéralisation des colorants azoïques étudiés, est suivie par la formation d'espèces inorganiques azotés tels que : NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ . L'évolution des concentrations pour les différentes espèces est représentée sur la [Figure III.16, 17, 18, 19](#). Les concentrations des ions nitrites ne sont pas représentées sur la [Figure III.23](#), en raison des faibles concentrations formées durant les réactions photocatalytiques.

III.A.8.1.1. Orange II

L'Orange II, contient deux atomes d'azote sous forme d'un groupement azoïque ($\text{N}=\text{N}$). L'ORII existe sous deux formes: azoïque et hydrazone, [Figure III.3](#). L'ion ammonium NH_4^+ , apparait dès le début de l'irradiation sous UV, mais son évolution en fonction du temps d'irradiation n'est pas très marquée (significative) et sa valeur atteint $1,86 \text{ mgN.L}^{-1}$ lorsque toute la molécule est dégradée, soit 8 h d'irradiation, ce qui correspond seulement à 23.34% de l'azote total contenu dans la molécule, [Figure III.16](#). L'ion nitrate atteint son seuil maximal après 5 heures d'irradiation soit à 78% de décoloration de la molécule cible, mais sa concentration est dix fois plus faible que celle de NH_4^+ (sous forme N).

La somme des concentrations en ions NO_3^- et NH_4^+ est très inférieure à la stœchiométrie, 0.1 mmol N/L devant 0.64 mmol N/L d'azote total de la molécule, ce qui représente uniquement 15.7%, le reste, soit ($\approx 84.3\%$) s'est transformé en diazote (N_2) et des sous-produits organiques azotés.

On peut supposer qu'il y a formation d'azote N_2 et des sous-produits azotés ce qui pourrait expliquer que la quantité d'azote dosée ne correspond pas à la quantité d'azote initialement présente dans la molécule. Donc nous pensons que la quantité d'azote gazeux produite et la quantité d'azote contenu dans les sous-produits azoté formés à 8 heures d'irradiation est au maximum égale à 5.94 mgN.L^{-1} . [Stylidi, 2003](#), suggère que les molécules contenant de l'azote sont soit adsorbées sur le catalyseur ou bien il est sous forme d'azote gazeux.

La concentration du carbone organique total (COT) à 8 h d'irradiation est de $7,25 \text{ mg C.L}^{-1}$ ce qui correspond à 13.58% du COT initial (d'ORII). A la lumière de la valeur de COT finale nous pensons que probablement une partie de l'azote de la molécule d'ORII est dégradée sous forme d'azote gazeux, puisque il serait impossible de considérer que tout l'azote restant soit 74.34% serait concentré uniquement dans les 13.58% de COT.

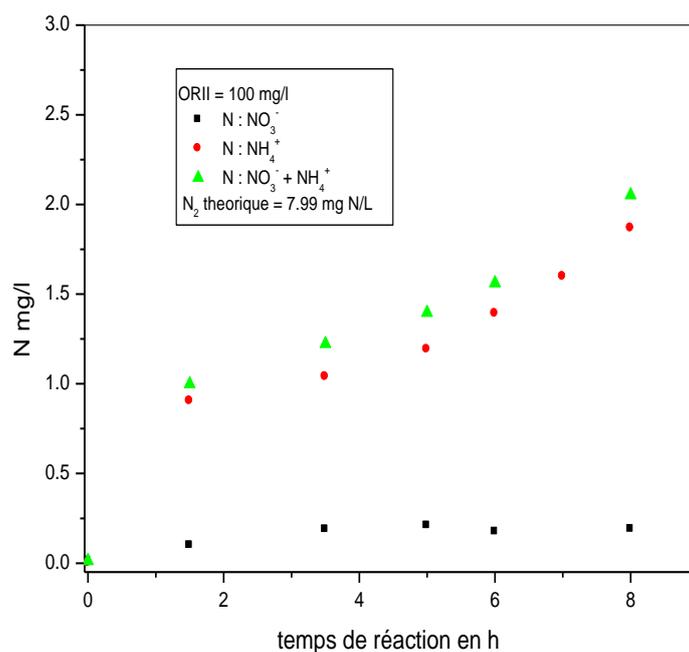


Figure III.16 : Evolution des ions ammoniums et nitrates au cours de la dégradation photocatalytique (UV/TiO₂).

III.A.8.1.2. Biebrich Scarlet (BS)

Le Biebrich Scarlet, contient quatre atomes d'azote sous forme de deux groupements azoïques (-N=N-). La quantité d'ions ammonium NH₄⁺, formés lors de l'irradiation sous UV, reste faible comparée à la quantité d'azote se trouvant dans la molécule. Une concentration maximale atteinte en fin de décoloration est de 1.68 mg de NH₄⁺.L⁻¹ (1.31 mgN.L⁻¹). La quantité totale d'azote sous forme N dans la molécule de BS est de 8.91 mgN.L⁻¹, donc le rapport $N_T/NH_4^+ = 6.82$. La concentration en NO₃⁻ est inférieure à la concentration en ammoniac NO₃⁻ < NH₄⁺, soit 0.4 mg NO₃⁻/L (0.09 mg N/L). La quantité de NH₄⁺ produite est la plus forte comparée à celles de l'ORII, AR183, Figure III.17. La somme des concentrations en ions NO₃⁻ et NH₄⁺ est très inférieure à la stœchiométrie, 1,40 mg N/L devant 8,91 mg N/L d'azote total de la molécule, ce qui représente uniquement 15.7%, le reste, soit (≈84.3%) s'est transformé en diazote (N₂) et des sous-produits organiques azotés. La formation de l'azote gazeux a été confirmée par [Karkmaz et al. 2004] lors de la dégradation photocatalytique du colorant alimentaire azo-Amaranthe. Ils ajoutent aussi que l'ion nitrite n'a pas été détecté en raison de sa conversion rapide en nitrate.

La vitesse initiale de formation des ions inorganiques NH₄⁺ a été comparée avec la vitesse initiale de disparition du groupement azoïque (décoloration de la molécule Biebrich

Scarlet) par le calcul du rapport des deux vitesses ($\alpha = r_o(\text{NH}_4^+) / r_o(\text{décoloration})$). Nous constatons que la valeur α pour les deux colorants (ORII et BS) est presque similaire et qui peut être expliqué par le fait que les radicaux hydroxyles très réactifs OH^\bullet attaquent de la même manière les groupements azoïques des colorants étudiés. La valeur est présentée dans le **Tableau III.4**.

		Orange II	Biebrich Scarlet	Acid Red 183	Methyl Red sodium salt
$r_o(\text{discoloration})$	(mol L ⁻¹ h ⁻¹)	$-5.1 \cdot 10^{-5}$	$-3.9 \cdot 10^{-5}$	$-4.3 \cdot 10^{-5}$	$-2 \cdot 10^{-5}$
$r_o(\text{NH}_4^+)$	(mol L ⁻¹ h ⁻¹)	$5.8 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$
$ \alpha = r_o(\text{NH}_4^+) / r_o(\text{discoloration})$		0.12	0.14	0.12	0.34
$r_o(\text{SO}_4^{2-})$	(mol L ⁻¹ h ⁻¹)	$3 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	

Tableau III.4 : Vitesses de décolorations et de formation d'ions ammoniums et sulfates des molécules cibles étudiées.

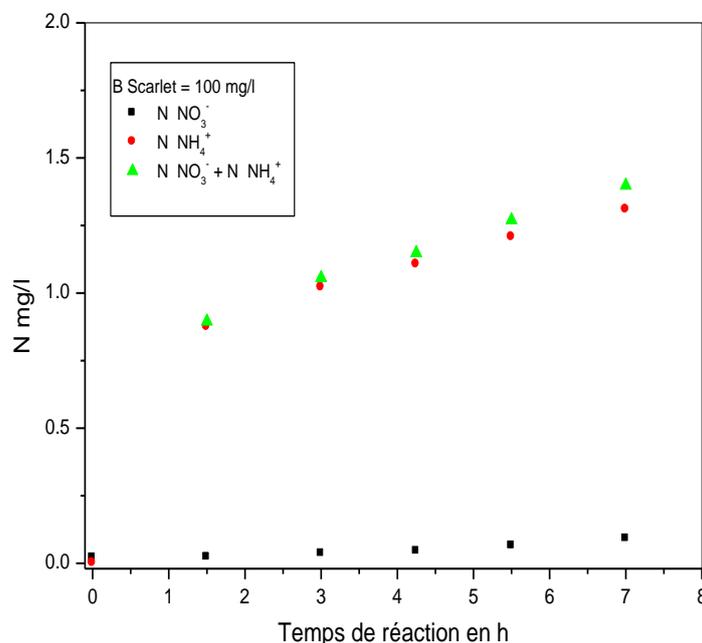


Figure III.17: Evolution des ions ammonium et nitrate au cours de la dégradation photocatalytique du BS (UV/TiO₂).

III.A.8.1.3. Acid Red 183

L'AR183, est un colorant azoïque puisque il contient un groupement azoïque dans sa structure chimique. En plus de l'azote du groupement azoïque, l'AR183 contient deux atomes d'azote dans un cycle aromatique (diazole). C. Wang, 2003, suggère que la formation des ions nitrates (NO_3^-) est obtenue lors du clivage de la liaison azoïque et l'oxydation du groupement amine. La quantité de NO_3^- produite dès le début de l'irradiation jusqu'à la décoloration totale de la molécule AR183 a augmenté presque de 10 fois dont le rapport $[(\text{NO}_3^- \text{ F} / \text{NO}_3^- \text{ I}) = 10]$, soit de 0.064 mg.L^{-1} à 0.649 mg.L^{-1} . Cette quantité reste très faible devant la quantité d'ion NH_4^+ produite. L'évolution des ions NO_3^- se caractérise par un palier qui est atteint après 7 heures d'irradiation, Figure III.18. L'accroissement en ion NH_4^+ se fait de manière précoce, le palier étant atteint après 5 heures d'irradiation. La quantité de N-NO_3^- est 2.34% de la stœchiométrie. La quantité d'ion NH_4^+ produite à la fin de décoloration est de 1.68 mg de $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ (1.31 mg N.L^{-1}) soit 13.69% de la stœchiométrie et le rapport $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^- = 8.35$ ou 8.2 sous forme (N). Nous signalons que dans nos conditions expérimentales l'oxydation du NH_4^+ en NO_3^- n'a pas été observée (aucune diminution pendant le processus de dégradation).

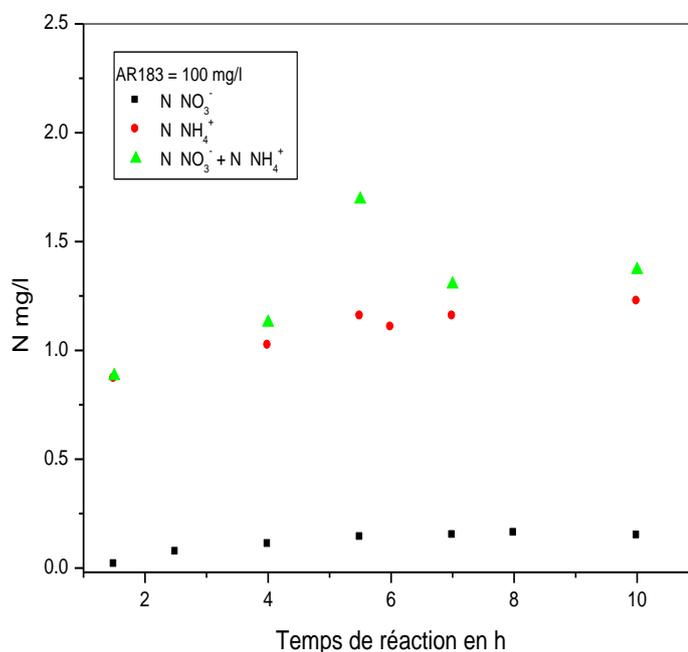


Figure III.18 : Bilan d'azote pour AR183, sous UV/TiO₂ dans le réacteur en escalier.

Une grande partie ($\approx 85.7\%$) de l'azote initiale contenu dans l'AR183 s'est transformé en (azote gazeux + sous-produits organiques azotés) et seulement ($\approx 14.3\%$) d'azote s'est transformé en ions NH_4^+ et NO_3^- . Le rapport des vitesses $\alpha = 0.12$, ($\alpha = r_o(\text{NH}_4^+)/r_o$ (décoloration)) est égale à celui de l'ORII indiquant que les vitesses sont presque identiques.

La comparaison entre les trois molécules (les trois colorants ont presque la même valeur α) est schématisée dans la **Figure III.19 a et b**. L'ORII a donné une plus forte production d'ion NH_4^+ comparé à l'AR183 et le BS bien que le rapport des vitesses α soit presque identique, une légère différence pour BS (0.14) **Figure III.19 b**, sachons que l'ORII, contient deux atomes d'azote dans la molécule contre 4 pour le BS et l'AR183.

Nous pensons que probablement l'azote non azoïque de la molécule AR183 ne contribue pas à la formation des nitrates et d'ammonium. Cette hypothèse mérite une attention bien particulière afin qu'elle soit vérifiée. La formation des ions nitrite est plus faible pour le BS comparé à l'ORII, AR183, **Figure III.19 a**.

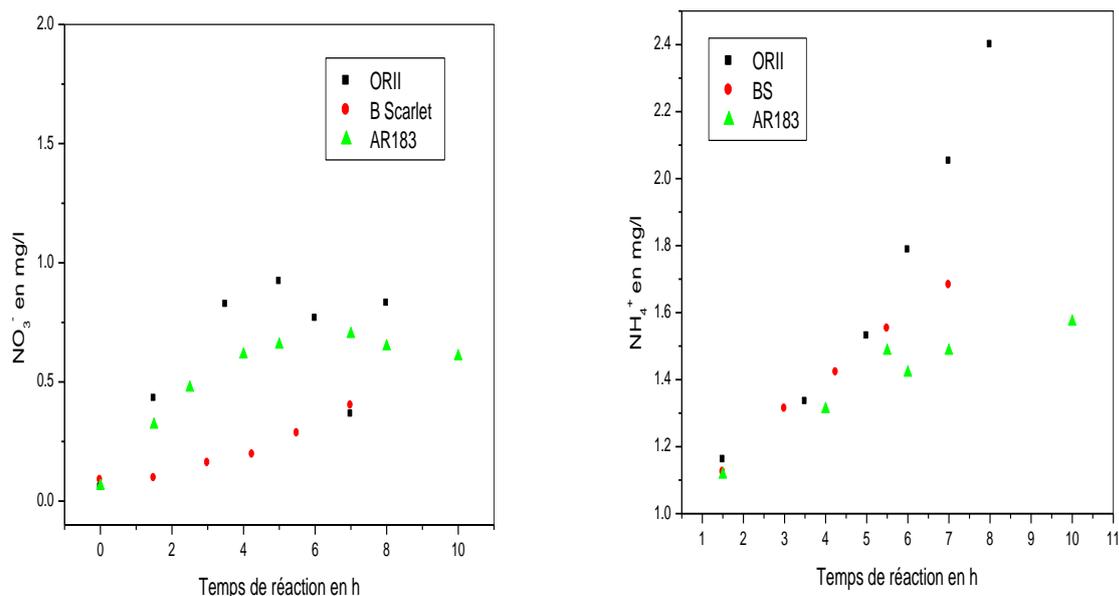
a) évolution des NO_3^- pour : ORII, AR183, BSb) évolution des NH_4^+ pour : ORII, AR183, BS

Figure III.19 : Evolution des ions nitrates et ions ammonium des colorants azoïques irradiés sous UV dans le réacteur en escalier

III.A.8.1.4. Rouge de méthyle (MRSS)

Pour le MRSS, l'azote contenu dans la molécule fait partie d'un groupement azo et d'une amine tertiaire. Une forte augmentation des ions ammonium comparée à celles obtenues pour le BS, l'AR183 et l'ORII est observée. Par ailleurs, une faible quantité en ions nitrate

est détectée en comparaison avec celle de NH_4^+ . A 44 heures, en fin d'irradiation la concentration des ions nitrate est 29 fois plus grande contre, 14.65, 10 et 4.7 fois respectivement pour l'ORII l'AR183 et le BS, **Figure III.20**. L'augmentation de la concentration des ions nitrates est très accentuée vers la fin de la décoloration, **Figure III.20**. Elle passe à partir de 29 heures d'irradiation de $0,22 \text{ mg.L}^{-1}$ à $1,7 \text{ mg.L}^{-1}$ en fin de photocatalyse, soit à 44 heures. La concentration en ions ammonium atteint un palier après 23 heures d'irradiation à une concentration de 5.5 mg.L^{-1} en fin de décoloration. L'augmentation de la concentration des ions nitrates coïncide avec le palier des ions ammonium ce qui indique probablement que les ions nitrate ne sont pas majoritairement issue d'une oxydation des ions ammonium mais sont produits par une autre voie à partir du groupement amine tertiaire du MRSS. Le bilan d'azote est donc loin de la stœchiométrie. Le pH de la solution augmente au cours de l'irradiation de la solution du MRSS surtout en fin de la photocatalyse. Ce résultat est conforme aux constatations de [Al-Sawah et al., 2010]. De plus, la vitesse d'oxydation des ions ammoniums pour donner des ions nitrate est très lente à pH acide [Bui, 2005].

Les plus fortes productions d'ions ammonium et nitrate sont obtenues par le MRSS comparées à l'ORII, AR183 et le BS, **Tableau III.8**. Ce qui explique que la photocatalyse est régit par un mécanisme réactionnel qui ne contribue pas à la production des protons H^+ comme c'était le cas pour les trois premiers colorants (ORII, AR183, BS)

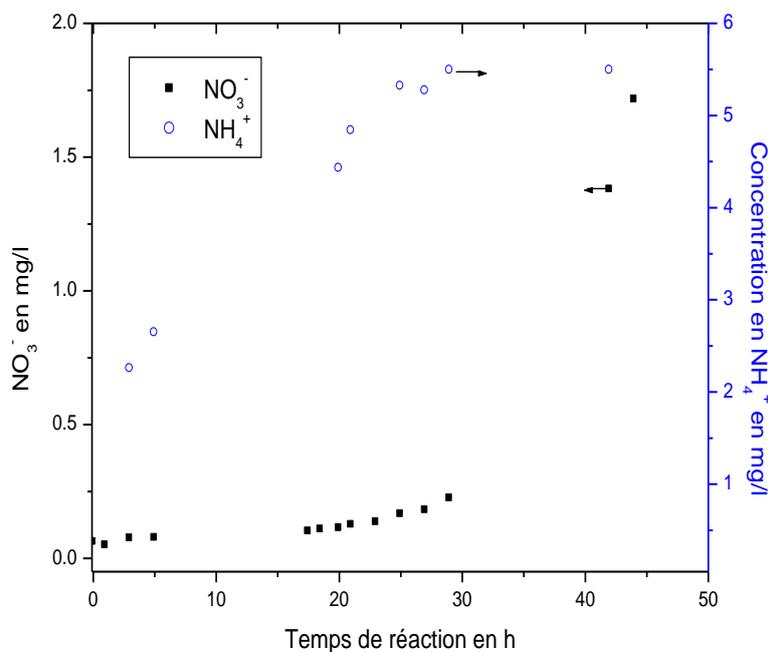


Figure III.20 : Evolution de NO_3^- et NH_4^+ (MRSS) système (TiO_2/UV).

L'azote de l'amine tertiaire contribue fortement à la formation des ions ammonium et nitrate ce qui explique l'augmentation de la quantité en ions ammoniums. Les ions NH_4^+ produits par photocatalyse peuvent rentrer en compétition avec le composé cible (MRSS) et les sous-produits de la photodégradation. Cette tendance peut être expliquée par la diminution du rapport $\text{N-NH}_4^+/\text{N-NO}_3^-$ après 20 h d'irradiation, **Figure III.21**.

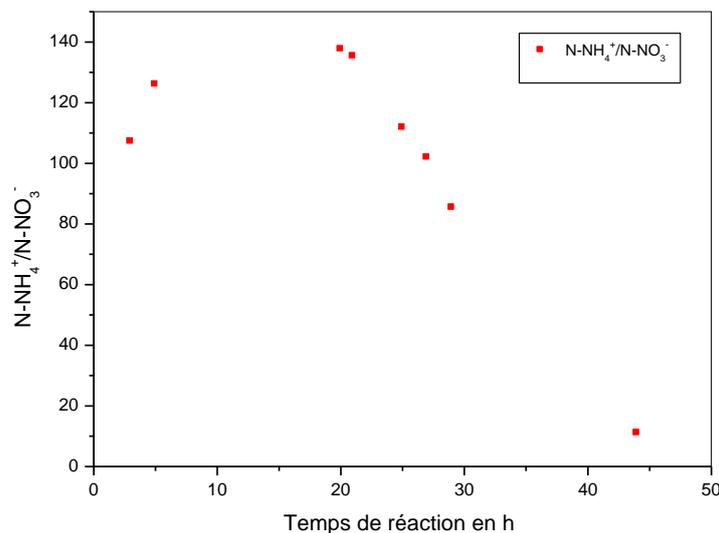


Figure III.21 : Evolution du rapport $\text{N-NH}_4^+ / \text{N-NO}_3^-$ (MRSS) systèmes (TiO_2/UV).

La concentration totale en ions azoté (nitrate et ammoniac) 4.6 mgN.L^{-1} , est inférieure à la concentration en azote de l'amine tertiaire 4.8 mgN.L^{-1} , **Figure III.22**.

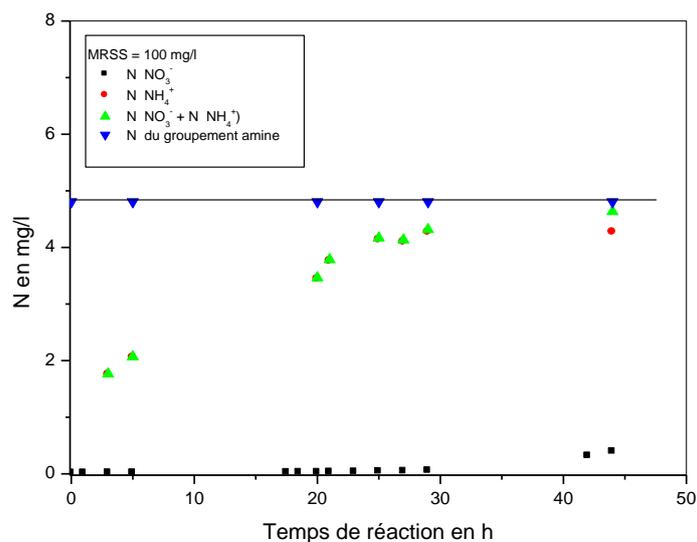


Figure III.22 : Evolution des ions nitrate et ammonium (TiO_2/UV).

Le Rouge de Méthyle, MRSS, est un composé azoïque substitué de groupement diméthylamino qui perdait ses groupements méthyle en milieu radicalaire selon le schéma donné par [Galindo, et al., et Padjama et Madison, 1999]. La réaction est initiée par l'extraction d'un électron du substituant par les radicaux hydroxyles. Le radical cation résultant subit une oxydation pour donner un ion iminium de structure générale $[R_1R_2C=NR_3R_4]^+$, (ici R_1 et R_2 se sont des H) à partir duquel une seconde amine peut être formée par solvolysé (Réaction d'un solvant (H_2O), ou d'un ion dérivé du solvant, avec un soluté, au cours de laquelle une liaison au moins du soluté est rompue (H^+)). L'amine tertiaire ($-NH-CH_3$) déméthylée subit une attaque radicalaire avec le radical OH^\bullet et puis avec le radical H^\bullet pour donner RNO_2 selon le mécanisme de [Padjama et Madison, 1999].

Le **Tableau III.5**, résume les résultats relatifs aux différents ions lors de la photocatalyse des colorants azoïques étudiés.

	Temps de réaction	Nombre d'atome d'azote	$N_{théorique}$ pour 100 mg/L de colorant	NH_4^+ (mgN/L) Final	NO_3^- mgN/L Final	NH_4^+ / NO_3^- (mgN/L) Final	$N-NH_4^+ + N-NO_3^- / N_{théorique}$	$[(NO_3^-)_F / (NO_3^-)_I]$
ORII	8	2	7.99	1.90 (23.8%)	0.19 (2.4%)	10	26.15 %	14.65
BS	7	4	8.91	1.31 (14.7%)	0.09 (1.0%)	14.6	15.73 %	4.7
AR183	10	4	9.57	1.22 (12.75%)	0.15 (1.6%)	8.2	14.31 %	10
MRSS	44	3	14.42	4.28 (29.7%)	0.39 (2.7%)	11	32.38 %	29

Tableau III.5 : Récapitulatif de production d'ions ammonium et nitrates pour les colorants, ORII, AR183, BS et MRSS.

Dans une récente étude [Al-Sawah et al., 2010], ont prouvé que la dégradation des ions ammonium est possible en présence de TiO_2 dopé. Les auteurs ont observé que les catalyseurs Ni/TiO_2 et Fe/TiO_2 sont ceux qui produisent le moins d'anions oxydés, qu'il faudra ensuite réduire par hydrogénation catalytique. Les auteurs ont observé aussi qu'au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, il y'a une diminution du pH et de la vitesse de réaction. La conversion de NH_4^+ atteinte après 5 heures est d'environ 60%, or pour un pH inférieurs à 7, la vitesse de disparition de NH_4^+ devient très faible. L'avancement de la réaction de photodégradation de la molécule cible s'accompagne d'une diminution de pH qui conduit à une diminution de la vitesse de réaction. En effet, plus le $pH_{initial}$ est élevé plus l'avancement

de la photoxydation de NH_4^+ sera élevé avant qu'elle ne s'arrête lorsque le pH devient trop bas. Dans nos expériences, (cas du MRSS) nous avons eu une augmentation du pH, ce qui peut expliquer le plateau de production de NH_4^+ observé avant 44 heures d'irradiation. A des pH acides, l'avancement de la réaction de photodégradation est très faible. Le pH doit donc être maintenu au-dessus de 6,5.

Pour les trois premiers colorants : ORII, BS et AR183, l'augmentation de la concentration des ions nitrate, nous permet de supposer que la formation des nitrates n'est pas issue d'une oxydation des ions ammonium. L'azote est converti à la fois en ions NH_4^+ et NO_3^- .

La photodégradation des chaînes aliphatiques courtes et les alcanol-amines se produit via une attaque électrophile des radicaux OH^\bullet , ce qui conduit à un retrait d'un atome d'hydrogène, aboutissant à un clivage de liaison C-N. La rupture de la liaison C-N est plus rapide que celle des liaisons C-C. L'augmentation de la vitesse de minéralisation d'alcanol-amines est attribuée à une déstabilisation de la liaison C-H dans les résidus hydrocarbonés suite à l'effet « electron-pulling » du groupement hydroxyle [Nohara, & Hisao, 1996].

L'état final d'oxydation de l'azote après la minéralisation dépend de plusieurs facteurs. Les plus importants sont: la nature initiale du composé organique et les conditions expérimentales (pH, concentration en O_2 , la nature du catalyseur, et temps d'irradiation) [Carp et al. 2004].

III.A.8.2. Bilan de soufre

Les atomes de soufre contenus dans le colorant sont oxydés en ions sulfate [Sakthivel et al., 2003]. Plusieurs études montrent que la formation de SO_4^{2-} a été toujours observée, et dans la plupart des cas, sa formation était stœchiométrique vers la fin de la réaction photochimique malgré la présence des sous-produits [Sakthivel et al., 2003].

La formation des ions SO_4^{2-} , résulte directement de l'attaque initiale sur le groupe sulfonyle.

Le soufre se trouve sous forme $-\text{SO}_3$ dans l'ORII, AR183 et BS tandis que le MRSS ne contient pas de soufre dans la molécule initiale. Le groupe $-\text{SO}_3$ se transforme en sulfates au cours de la dégradation photocatalytique. Ainsi les ions sulfates sont donc formés par la réaction des radicaux OH^\bullet sur le groupe $-\text{SO}_3$ selon le mécanisme suivant :



L'attaque du groupement sulfonate est favorisé si la molécule est absorbée par ses groupes $-\text{SO}_3$ sur la surface du photocatalyseur [Lachheb et al., 2002]. Si tout le soufre de la molécule azoïque se transforme en sulfate on devrait trouver une concentration totale en soufre dans la solution correspondante à celle du soufre initialement présent dans chaque colorant étudié ; ceci est vrai uniquement pour une minéralisation complète. En cours d'irradiation des solutions de colorants, les quantités de soufre dans les solutions dégradées augmente jusqu'à atteindre des valeurs qui sont inférieures aux stœchiométries des molécules étudiées. L'augmentation des concentrations en ions sulfate (SO_4^{2-}), est simultanée à la dégradation des colorants azoïques, indiquant que le groupement sulfonate est l'un des sites d'attaque privilégié des radicaux hydroxyles.

Galindo & Kalt, 1999, montrent que les molécules qui ont un, deux ou trois groupements sulfonate, ont presque la même réactivité à l'oxydation par les radicaux hydroxyles. D'autre part les auteurs signalent que l'étude de l'influence du groupe sulfonate est très difficile, parce que ce substituant opère dans différents domaines: il diminue la densité électronique dans les cycles aromatiques et dans l'atome d'azote β de la liaison azoïque, mais d'autre part, il augmente l'équilibre hydrophile-lipophile des molécules de colorant.

Les quantités de sulfates, Figure III.23, trouvés dans les solutions photocatalysées jusqu'à décoloration complète étaient respectivement 78.3%, pour l'ORII, 71.1% pour le Biebrich Scarlet et 34.6 ;% pour l'AR183 des valeurs attendues. Les résultats trouvés confirment très bien les constatations de [Galindo & Kalt, 1999], sachant que le BS et AR183 ont chacun deux groupements sulfonates. On suppose qu'une partie importante d'ions sulfates selon le colorant étudié est adsorbé sur la surface du photocatalyseur par des forces électrostatiques. Ces résultats sont conformes aux constatations de [Hu et al., 2003]. En effet, on a donc une forte interaction entre les ions sulfates et le catalyseur qui est due aux propriétés de surface du TiO_2 . Nous rappelons qu'en milieu aqueux les charges électriques de surface dépendent du pH selon les équations (Equations III. 4 et Equation III.5):

Les pH des solutions varient au cours de l'irradiation photocatalytique jusqu'à décoloration complète de 6.15 à 5.06 pour l'ORII, de 5.79 à 4.99 pour le Biebrich Scarlet et de 5.76 à 5 pour l'AR183. Dans ces intervalles de pH faiblement acides, il est clair que la surface du media catalytique TiO_2/SiO_2 est sous la forme $TiOH_2^+$ (Équation III.4), (le TiO_2 utilisé dans ce travail est du type PC 500). Les pH des solutions étudiées sont inférieurs au point isoélectrique, pour le Degussa (P25), pH_{pzc} , est égal à 6.8 [Konstantinou & Albanis, 2004, Bourikas et al., 2005]. Le point isoélectrique pour le TiO_2 se trouve entre 5.6 et 6.4 [Terzian et Serpone, 1995]. Les groupements $TiOH_2^+$ ont tendance à attirer et à retenir les ions sulfate chargés négativement. Tandis-que, en milieu alcalin la surface est chargée négativement aura tendance à repousser et à désorber les ions sulfate. Ce résultat a été observé par plusieurs auteurs [Bui, 2005, Styliidi et al., 2003].

L'étude de l'effet des ions sulfates sur la photodégradation a montré que l'augmentation de la concentration en sulfate en solution à pH acide, diminue le taux d'absorption. L'addition des ions sulfates joue deux rôles dans la photodégradation :

a) Les ions sulfate affectent l'oxydation photocatalytique hétérogène en changeant la charge de surface du semi-conducteur TiO_2 , causant ainsi un changement de distribution des molécules de colorants entre la surface du catalyseur et la solution,

b) Les ions sulfate adsorbés à la surface du photocatalyseur réagissent avec les trous h^+ et le radical hydroxyle OH^\bullet selon les équations suivantes Équation III.10 et Équation III.11 [Hu et al., 2003, K Wang et al., 2004].



Le $SO_4^{\bullet-}$ est moins réactif que le radical hydroxyle, le trou h^+ et l'excès de sulfates gêne la décoloration.

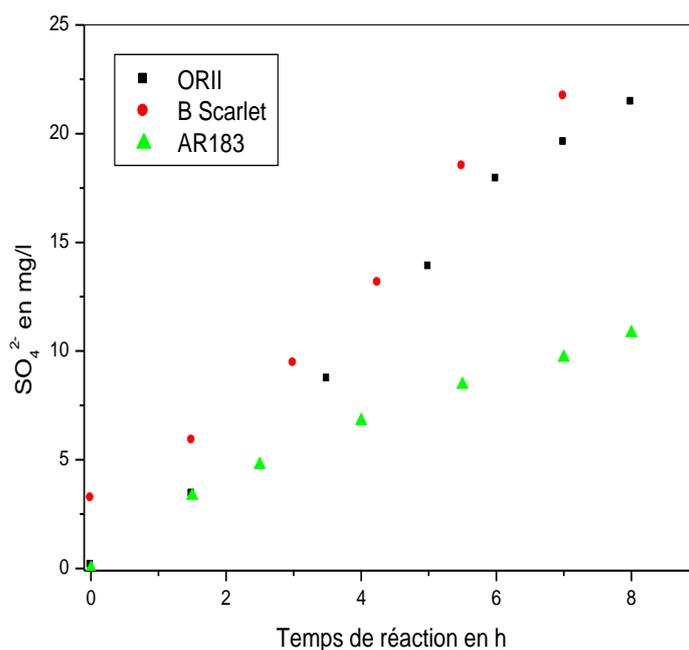


Figure III 23. Évolution de la concentration des ions sulfate durant la dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation de : ORII (■), AR183 (▲) et BS (●) pour une concentration initiale de 100 mg L⁻¹ dans un réacteur en escalier en recirculation fermé.

Le MRSS ne contient pas de soufre dans la molécule initiale. Les concentrations en soufre après dégradation totale des colorants ne sont en quantités stœchiométriques puisque par exemple, pour ORII, 78,3% de soufre disponible a été retrouvé sous forme sulfate dans les solutions irradiées. Cette formation non stœchiométrique d'ions sulfates peut s'expliquer par la forte adsorption sur la surface du media.

III.A.8.3 Bilan de chlorures (AR183)

La décoloration complète (réduction) de nombreux composés organiques chlorés tend à être plutôt lente via à vis de la minéralisation (oxydation) des composés organiques carbonés en CO₂. En outre, lorsque des composés organochlorés subissent des réactions d'oxydations, ils peuvent produire d'autres composés organochlorés qui peuvent être plus toxiques que le composé initial lui-même [Jardim et al., 1997]. Un contrôle rigoureux des composés réactionnels intermédiaires est donc nécessaire. La stabilité de la liaison dans les composés organiques chlorés est responsable de leur toxicité et de leur résistance à la dégradation biologique [Roques, 1996].

Le chlore lié à la molécule se retrouve complètement sous-forme d'ions chlorure. La rupture de la liaison carbone chlore est facilement coupée lors de la réaction photocatalytique [Lhomme et al., 2005].

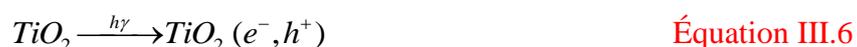
Au cours de la dégradation photocatalytique de l'AR183, la concentration maximale est égale à 2.5 mg.L⁻¹, Figure III. 24. La petite différence (0.1mg.L⁻¹) entre la quantité maximale théorique et la quantité expérimentale est due probablement à la petite évaporation de l'eau pendant l'irradiation et aux incertitudes de mesures. Le chlore est libéré donc dans la solution sous forme de chlorure selon le mécanisme suivant :



La libération des ions chlorures dans la solution se fait assez lentement. Un palier est obtenu après 8 heures d'irradiation, soit après décoloration complète du colorant. La quantité de chlorure après dégradation correspond à la stœchiométrie, c'est-à-dire que l'intégralité du chlore contenu initialement dans le colorant se trouve sous forme d'ions chlorures. Ce résultat montre qu'il n'y a pas eu d'absorption des ions chlorures sur le media catalytique et que tout le chlore est libéré malgré une minéralisation incomplète. Ce résultat confirme aussi que l'atome de chlore dans le colorant est l'un des premiers hétéroatomes attaqué au cours de la réaction photocatalytique. La même constatation a été observée par [Lhomme et al., 2007, Lhomme et al., 2008], lorsqu'ils ont étudié la dégradation photocatalytique des pesticides (chlortoluron, cyproconazole). Le chlore libéré pendant la dégradation photocatalytique en présence de TiO₂ des herbicides confirme cette tendance [Konstantino et al., 2001]. Le clivage de la liaison C-Cl se fait en même temps que la décoloration [Turchi et Ollis, 1989], qui suggère le même processus pour une dégradation photocatalytique de la liaison C-Cl de produits organiques chlorés. Selon [Calza et al., 1997], la formation des ions chlorures peut être obtenue selon l'Équation III.12 et l'Équation III.13.

La quantité de chlorure libérée au cours de la photocatalyse ne peut inhiber la dégradation du colorant. Dans une étude réalisée par [Neppolian et al., 2002], les auteurs

prouvent que la concentration en ions chlorure inférieure à 180 mg.L^{-1} n'inhibait pas la photodégradation, mais avec une quantité supérieure la photodégradation est fortement ralentie. La même constatation a été réalisée par [Abdullah et al., 1990], ils ont montré un très fort ralentissement de la vitesse de dégradation de l'aniline, de l'acide salicylique et du méthanol en présence des ions chlorure et phosphate. La diminution de la vitesse de dégradation des ions chlorure est due au fait que ces ions peuvent jouer le rôle de piègeurs de trous, h^+ , selon les réactions Équation III.6 et Équation III.14 décrites par [Bockelmann et al., 1996].



La formation du radical chlore est faible Équation III.14, il est instantanément converti en radical chlore selon l'équation Équation III.15

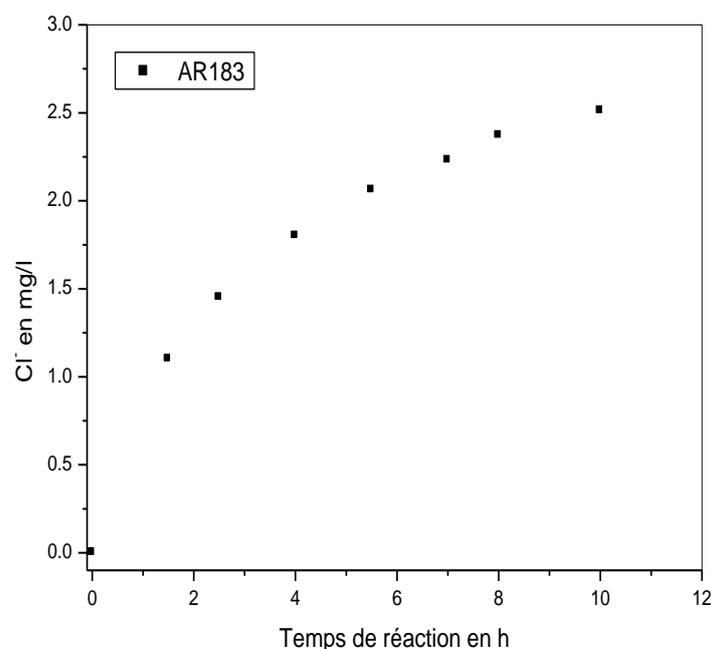


Figure III 24 : Evolution des ions chlorure au cours de la dégradation photocatalytique pour l'AR183.

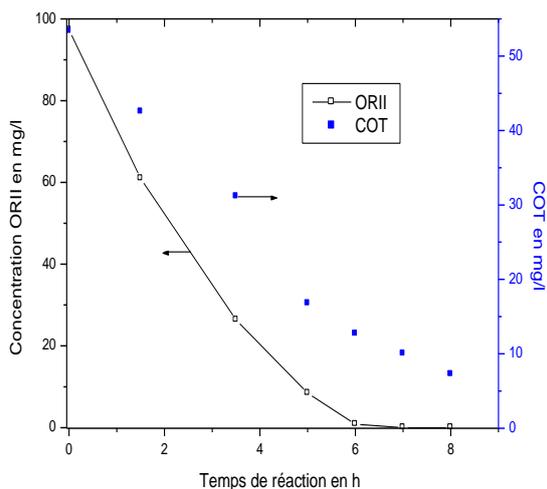
III.A.9. Minéralisation (Bilan de carbone)

La décoloration plus ou moins rapide des solutions accompagnée de la décroissance de la bande d'absorption maximale dans la région visible des quatre colorants étudiés confirme une élimination du groupe chromophore (Figure III.9). Un mécanisme complet de la minéralisation des colorants azoïques est très difficile à établir étant donné les très faibles concentrations d'un grand nombre d'intermédiaires impossibles à détecter uniquement par HPLC-UV. Un couplage de HPLC et spectrométrie de masse (SM) est nécessaire afin de détecter et d'identifier toutes les molécules présentes dans la solution analysée.

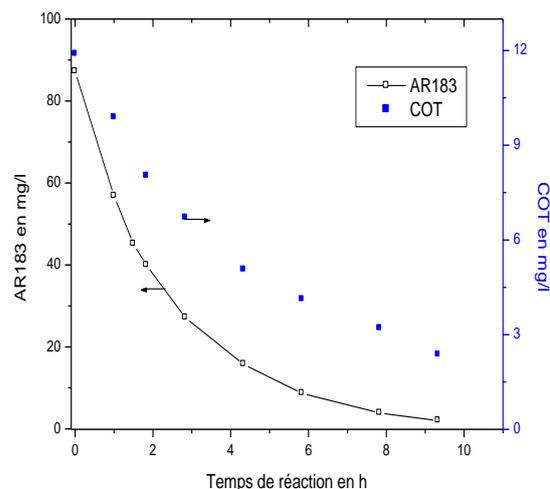
La qualité de dépollution des eaux ne peut être jugée uniquement par la connaissance de l'efficacité de la dégradation de la substance cible, mais il est indispensable de la minéraliser ainsi que ses sous-produits afin de s'assurer de la meilleure décontamination possible.

La détermination de la toxicité d'un effluent est aussi une donnée importante. En outre, le contrôle d'une opération de traitement peut être déterminé par la mesure des paramètres globaux tels que le COT, DCO, et DBO₅.

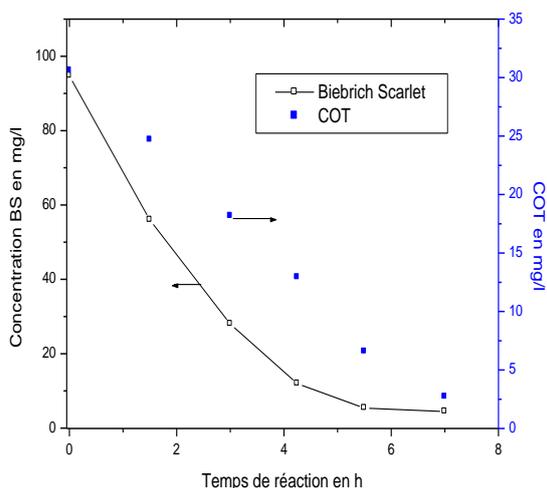
Le traitement par photocatalyse d'une solution contenant initialement le colorant azoïque donne lieu à une diminution graduelle du COT en fonction du temps d'irradiation, Figure III.25. On constate sur cette figure que la minéralisation est plus rapide en début d'irradiation qui correspond à l'oxydation des colorants, puis lente vers la fin et ce pour tous les colorants choisis dans cette étude. Le ralentissement de la vitesse de minéralisation et la perte d'efficacité de la minéralisation et de la dégradation des molécules cibles est attribué à la formation des sous-produits qui rentrent en compétition avec les molécules cibles tels que les molécules aliphatiques après ouverture des cycles aromatiques. En effet, les groupements aliphatiques présentent de plus faibles réactivités envers les radicaux hydroxyles HO[•].



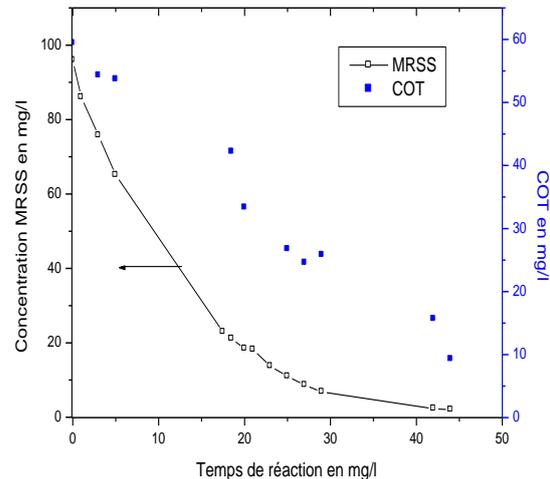
a) Orange II



b) Acid Red 183



c) Biebrich Scarlet



d) Methyl Red Sodium Salt

Figure III.25: Evolution du COT et de la concentration des quatre colorants lors de la dégradation photocatalytique dans un réacteur en escalier, a) Orange II, b) Acid Red 183, c) Biebrich Scarlet, d) Methyl Red Sodium Salt.

La quantité de carbone organique total, COT résiduel à 5 h d'irradiation, est 83.5%, 38.3%, 31.5% et 19%, respectivement pour **MRSS**, **AR183**, **ORII** et **BS**. Il a été signalé plus haut que la dégradation complète suit l'ordre suivant : **ORII** > **BS** > **AR183** > **MRSS**. Cette variation de l'ordre entre minéralisation et décoloration peut être expliquée par la contribution d'une manière différente des sous-produits lors de la photocatalyse.

Après décoloration complète des quatre colorants, la quantité de matière organique

(COT) encore en solution représente moins de 11.25%, 15.6%, 20% et 23.7% de la quantité de matière carbonée initiale pour BS, MRSS, AR183, ORII respectivement.

Après 23 heures, le taux de minéralisation de l'ORII (molécule prise comme modèle par plusieurs auteurs) atteint plus de 95% contre 76% juste après décoloration complète ce qui montre qu'il fallait plus de 16 h pour dégrader seulement les 23% de matières organiques résiduelles après la décoloration complète.

La cinétique de minéralisation de l'ORII à différentes concentrations (50, 100 et 200 mg.L⁻¹) est illustrée sur la **Figure III.26**. Le temps de minéralisation est d'autant plus grand que la concentration est élevée. Nous constatons que plus la concentration initiale en polluant est grande plus la minéralisation complète est difficile à réaliser. La constante cinétique est respectivement égale 0 : 1.09 h⁻¹, 0.32 h⁻¹ et 0.15 h⁻¹ respectivement pour : 50mg.L⁻¹, 100 mg.L⁻¹ et 200mg.L⁻¹.

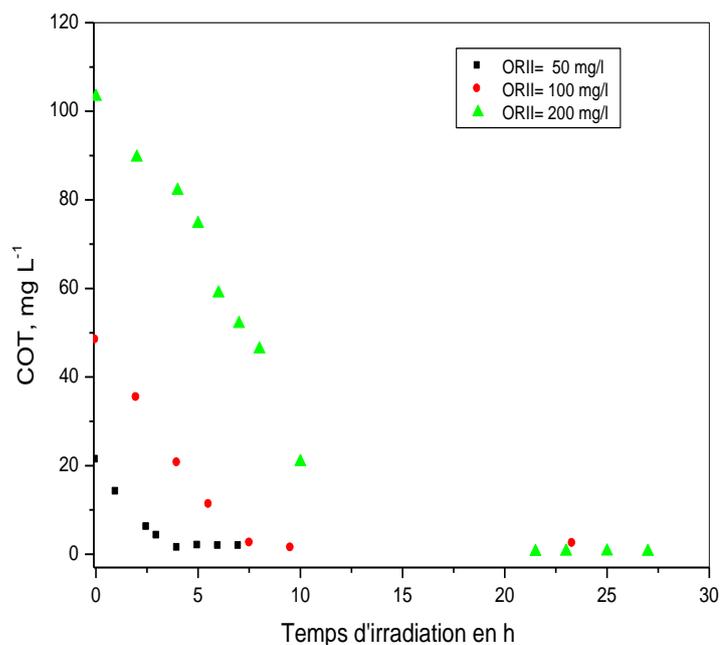


Figure III.26 : Evolution du COT de l'ORII, BS, AR183 et du MRSS.

Des études indiquent aussi une minéralisation non complète après décoloration totale de colorants. [Ramirez et al., 2007](#), ont obtenu une minéralisation maximale de 90% de l'ORII par le procédé photo-Fenton, montrant qu'il faut beaucoup plus de temps pour une minéralisation totale (soit plus de 4 heures pour une minéralisation contre 1.5 heures pour une décoloration), opération qui peut être très coûteuse sur le plan économique.

Sur la base des résultats obtenus en fin de décoloration on peut conclure que la perte d'efficacité de minéralisation est due à la formation et accumulation progressive d'espèces organiques plus difficiles à minéraliser dans la solution.

L'évolution du COT pendant l'irradiation ne donne pas d'indication quant à la toxicité et la biocompatibilité de la solution photo-traitée. Plusieurs études signalent que le traitement photochimique peut conduire à la formation de substances moins biodégradables et/ou plus toxiques que les solutions initiales [Yahiat, 2010].

Plusieurs études [Peternel et al 2007], ont fait part de la difficulté à obtenir une minéralisation complète de colorants azoïques. Bizani et al., 2006 ont étudié la dégradation et la minéralisation de colorants azoïques parmi lesquelles le Cibacron Red FNR et le Cibacron Yellow FN2R en présence de TiO_2/UV (TiO_2 P-25 Degussa (anatase/rutile: 65/35, non-poreux, taille moyenne 30 nm, surface spécifique $56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Ces deux composés présentent un profil similaire lors des expériences réalisées par les auteurs: à savoir, une décoloration complète en 120 min pour les deux colorants étudiés. La minéralisation atteint une valeur maximale de 85% pour les deux colorants après 8 h d'irradiation. Une minéralisation de 56 et 53% est atteinte à 60 minutes d'irradiation respectivement pour le Cibacron Red FNR et le Cibacron Yellow FN2R, montrant ainsi que la minéralisation est de plus en plus difficile à réaliser par suite d'accumulation des intermédiaires stables (non oxydés) dans la solution irradiée. Une irradiation de longue durée est nécessaire afin d'assurer la minéralisation totale.

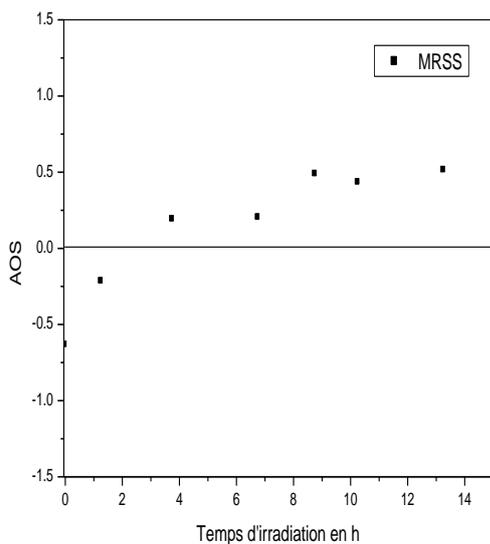
Dans une étude réalisée par [Aguedach et al., 2005], portant sur la photodégradation de deux colorants, RB5 et RY145 et qui a été réalisée dans un réacteur cylindrique. Le média catalytique utilisé est du TiO_2 fixé sur de la cellulose non tissé. Les auteurs montrent qu'au début de l'irradiation il y'a une augmentation du COT. Ils attribuent ce phénomène à une probable désorption des produits de dégradation de la fraction du RB5 initialement adsorbée sur la surface du support catalytique. Le COT diminue après la première heure d'irradiation, et le colorant a été non seulement décoloré mais aussi dégradé. Le taux de minéralisation atteint un plateau à 78% après 5 h seulement pour RY145. La minéralisation a atteint un taux de minéralisation de 78% et 50% respectivement pour RY145 et RB5 après 7 heures d'irradiation. Néanmoins, après 7h une légère augmentation de la minéralisation avec une

augmentation rapide et simultanée de la concentration en ions nitrate et chlorure dans la solution est observée, qui est dû probablement à la dégradation du groupe triazine qui est plus difficile à dégrader que le naphthalène [Arslan, 2000].

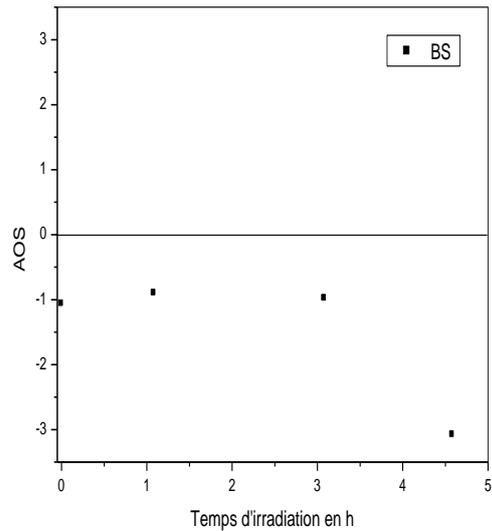
L'utilisation des différents procédés d'oxydations avancés pour la dégradation et la minéralisation de colorants azoïques montrent qu'il y'a toujours un COT résiduel malgré une décoloration complète et que la minéralisation totale des solutions irradiées nécessitent beaucoup plus de temps, [Karkmaz et al., 2004, Gumy et al., 2005, Monteagudo & Duran 2006, Sarayu et al. 2007, Khataee et al., 2009]. Tous ces travaux sont difficilement comparables compte tenu de la mise en œuvre différente du procédé. Cependant, les traitements risquent donc d'engendrer des rejets contenant des COT résiduels plus au moins important après dégradation du composé cible. Dans ses conditions, il est absolument nécessaire d'identifier et de contrôler la formation des sous-produits avant rejet dans le milieu récepteur (la nature). Pour des COT résiduels plus ou moins importants, un éventuel couplage avec un procédé biologique susceptible d'éliminer la pollution restante (si elle est biodégradable par les microorganismes) est nécessaire.

III.A.10. Evolution de l'AOS (état moyen d'oxydation)

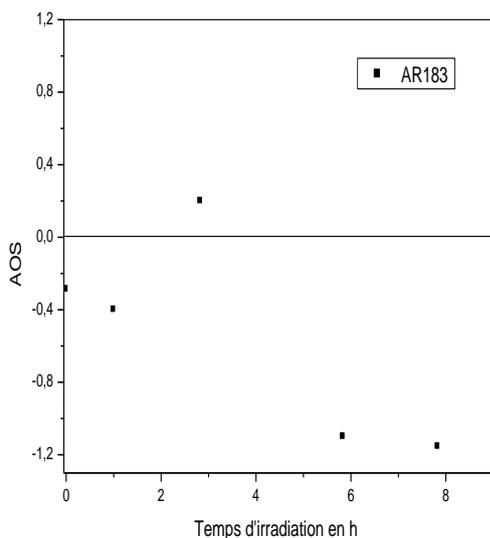
Sur la base des résultats trouvés dans le présent travail, il s'avère que les AOS diminuent en fonction du temps d'irradiation pour les trois colorants (ORII, AR183, et BS) donnant des valeurs négatives, **Figure III.27 a, b, c et d**. Les AOS augmentent pour le cas du MRSS. Cette valeur positive (après 22 heures d'irradiation) de l'AOS pour le MRSS, indique probablement l'existence principalement des composés, susceptibles d'être facilement biodégradables **Figure III.27a**. Les valeurs positives des AOS sont généralement associées aux solutions biocompatibles. Pour l'ORII et l'AR183, l'AOS augmente seulement après 1 h et 2.5 h respectivement puis un déclin est observé confirmant ainsi que les solutions irradiées ne peuvent être couplés à des procédés biologiques d'oxydations. Les valeurs négatives obtenues durant tout le procès de photocatalyse pour le BS ne sont pas prometteuses.



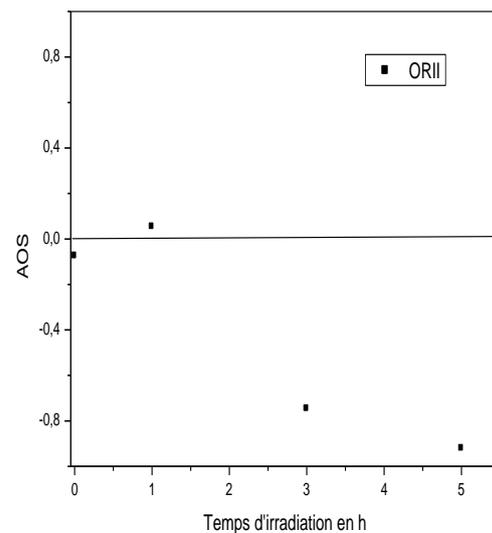
a) MRSS



b) BS



c) AR183



d) ORII

Figure III.27: Evolution de l'AOS en fonction du temps d'irradiation pour les quatre colorants (a) MRSS, (b) BS, (c) AR183 et (d) ORII).

III.A.11. Variation de la DCO

III.A.11.1. Orange II

La DCO représente tout ce qui est susceptible de consommer de l'oxygène dans l'eau, elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées. La DCO est exprimée en $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, l'évolution de la DCO pour les différents colorants est illustrée sur la Figure III.28. A 98% de

décoloration de l'ORII soit 7 h d'irradiation, pour une concentration initiale en colorant égale à 100 mg/l, la quantité de DCO restante est de 38% (55 mg.L⁻¹) ce qui laisse penser qu'il y'a des sous-produits oxydables. Après 10 h d'irradiation il reste seulement 17.2% de DCO (25 mg.L⁻¹). Lorsque 50% de décoloration est atteint (2.4 h) le taux de réduction de la DCO est égal à 27.2% soit une DCO de 105.5 mg.L⁻¹.

La décoloration de 200 mg.L⁻¹ d'ORII est achevée après 10 h d'irradiation, la DCO est alors égale à 57 mg.L⁻¹ soit 20% de la quantité initiale. La réduction de la DCO avoisine les 100% après 27 heures.

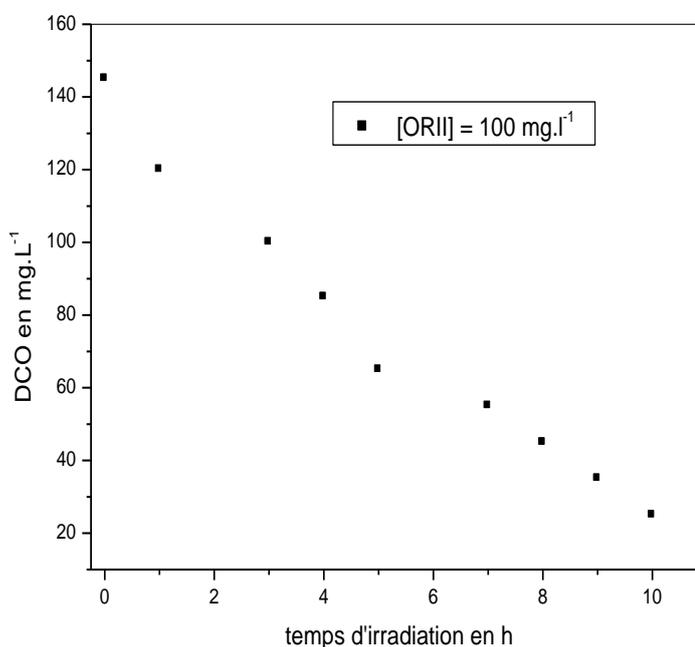


Figure III. 28 : Evolution de la DCO de l'Orange II.

III.A.11.2. Biebrich Scarlet (BS)

A 335 min d'irradiation, il ne reste que 0.7 mg.L⁻¹ de BS soit 99.3% de décoloration. Pour une concentration initiale en colorant égale à 92 mg.L⁻¹, la quantité de DCO restante est de 26 mg.L⁻¹ soit 25% de la valeur initiale, ce qui prouve qu'il y'a des sous-produits oxydables. La moitié (50%) du BS a été dégradée après 106 min; ce qui correspond à une réduction de DCO égale à 32 mg.L⁻¹ soit 30.2%, Figure III.29.

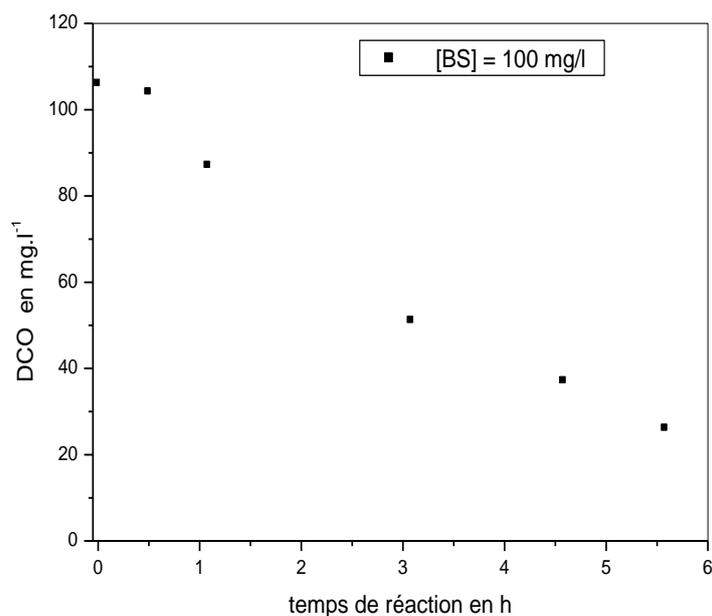


Figure III. 29 : Evolution de la DCO de Biebrich Scarlet (BS).

III.A.11.3. Acid Red 183

La DCO a diminué de 35 mg.L⁻¹ (75% de la valeur initiale) en moins de 8 h et il reste seulement 2 mg.L⁻¹ de colorant ce qui prouve que les sous-produits formés sont oxydables [Figure III.30](#). La quantité de DCO après décoloration totale est comparable à celle de BS soit 24%.

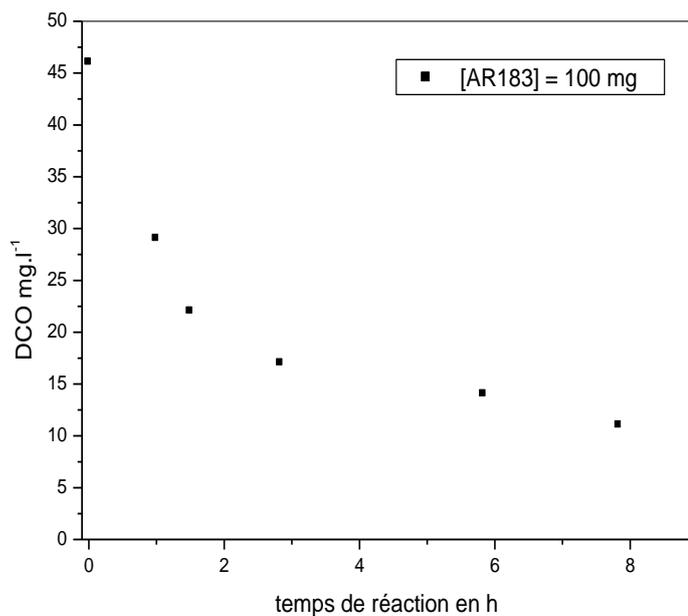


Figure III. 30 : Evolution de la DCO de l'Acid Rouge 183 (AR183).

III.A.11.4. Rouge de méthyle (MRSS)

Comme il a été constaté précédemment, le pH de la solution du MRSS a augmenté durant l'irradiation montrant ainsi un comportement différent des autres colorants étudiés. La DCO a diminué de plus de 61.8 % en moins de 13.5h, **Figure III. 31**. Le taux de clivage de la liaison -N=N- ou disparition de la couleur a donné presque la même valeur, soit 61 %. La décroissance de la DCO, correspond à la dégradation du colorant et de ses dérivés aromatiques oxydables par les radicaux hydroxyles. La faible décoloration comparée aux autres colorants montre peut être la forte compétitivité des sous-produits et induirait alors une baisse concomitante de la DCO avec la décoloration.

Le MRSS contient un groupement azoïque et un groupement amine tertiaire. Il semble que les deux groupements d'azote possèdent deux comportements différents lors de la photocatalyse en présence de TiO₂. Cette constatation mérite une étude approfondie pour expliquer s'il y'a vraiment une différence dans le mécanisme de dégradation des deux formes d'azote de la molécule.

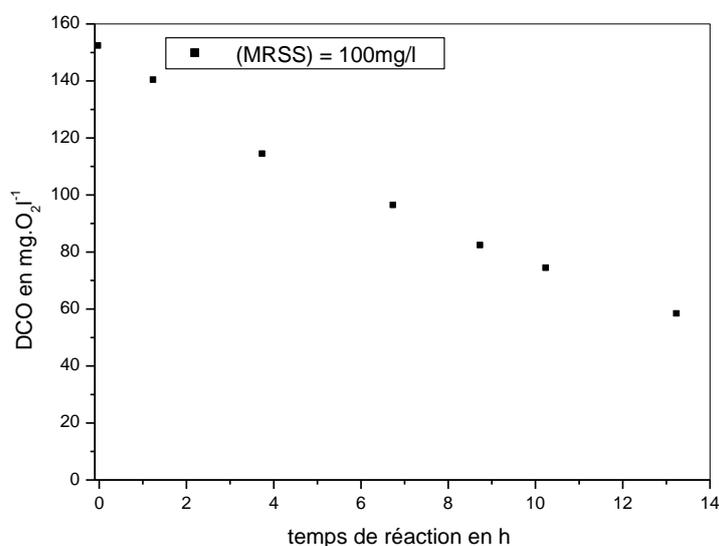


Figure III. 31 : Evolution de la DCO du Méthyle Rouge Sel de Sodium.

Le **Tableau III.6**, résume la DCO avant et après la décoloration des colorants étudiés.

	ORII	AR183	BS	MRSS
DCO _I	145	46	106	152
DCO _F	25	11	26	58
Temps de réaction, h	10	8	5.6	13.25

Tableau III.6 : DCO initiale et après un certain temps d'irradiation.

III.A.12. Variation du rapport concentration du colorant sur la DCO, (β)

Le rapport $\beta = [\text{polluant}]/\text{DCO}$ nous donne une information de l'effet des sous-produits de la photodégradation sur le ralentissement de la vitesse de clivage des groupements azoïques. Pour cela deux cas extrêmes sont à envisager.

1^{er} cas : le rapport β est décroissant : les sous-produits issus de la photodégradation ne gênent pas trop la photodégradation (probablement ils ont une faible affinité d'absorption avec le media).

2^{ème} cas : Le rapport β est constant: les sous-produits de la photocatalyse gênent fortement la photodécoloration en entrant en compétition avec le composé cible (probablement ils ont une bonne affinité d'absorption avec le media).

Pour l'ORII et le BS nous avons eu une décroissance de β dès le début de la photocatalyse, au début de l'irradiation l'effet des sous-produits est considéré comme négligeable. Pour l'ORII, à 4 heures d'irradiation, l'effet des sous-produits commence à être présent dans les processus de décoloration. Vers la fin de la décoloration (clivage de la liaison N=N) le rapport β commence à se stabiliser ce qui montre que les sous-produits ralentissent la photodégradation. Pour le BS le rapport β , [Figure III. 32](#), devient stable après 4.5 heures d'irradiation. Ce qui explique la forte compétition des sous-produits sur la vitesse de dégradation du composé cible.

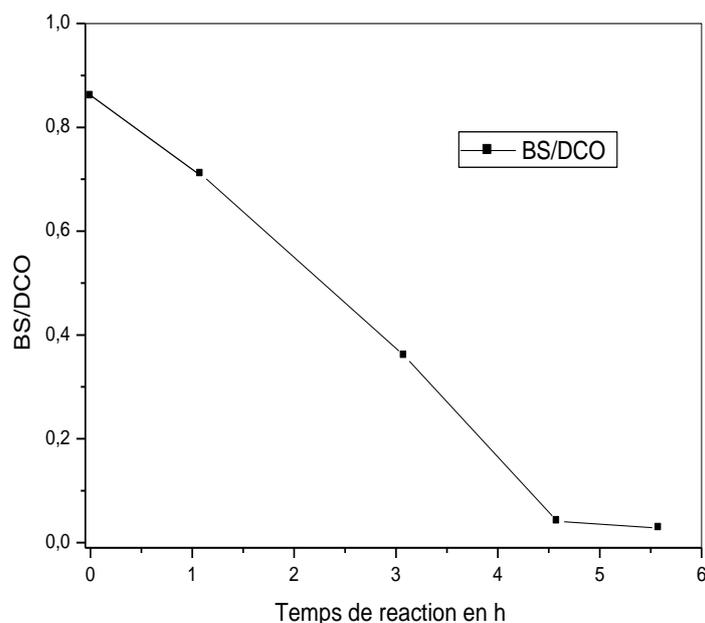


Figure III. 32: Evolution du paramètre β en fonction du temps d'irradiation pour le BS.

Le rapport $\beta = [\text{AR183}]/\text{DCO}$ est constant jusqu'à 1.5 h d'irradiation, puis il suit la même décroissance que le BS et l'ORII mais avec une vitesse plus grande, **Figure III. 33**, expliquant ainsi la forte variation de la DCO comparé aux autres colorants réalisée dans les mêmes conditions expérimentales. Les phénomènes d'absorption et de désorption des composés organiques jouent un rôle primordial dans la photocatalyse. Nous pensons que les sous-produits dont l'absorption sur le TiO_2 est faible favorisent une bonne dégradation de la molécule cible.

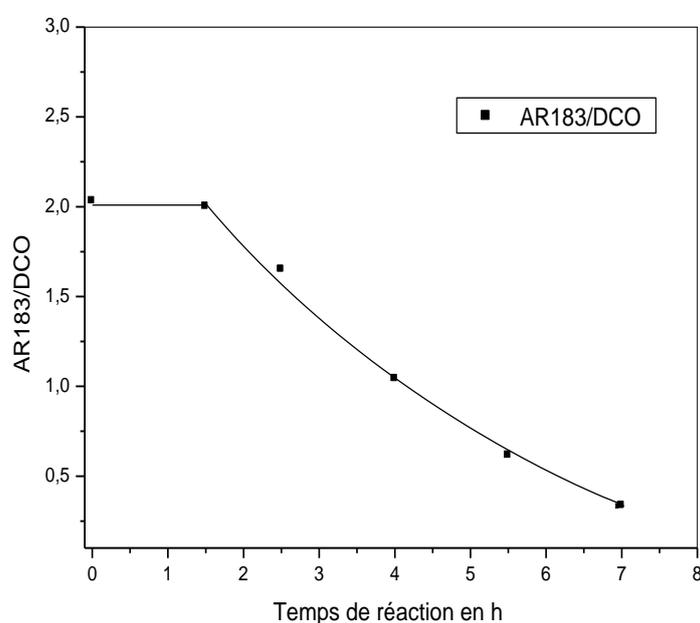


Figure III. 33: Evolution du paramètre β en fonction du temps d'irradiation pour l'AR183.

Le rapport β lors de la dégradation du MRSS, **Figure III. 34**, est constant durant toute l'opération ce qui explique la très faible vitesse de clivage de la liaison $-\text{N}=\text{N}-$ comparé aux autres colorants traités (ORII, BS, AR183). Les sous-produits sont entrés en compétitions avec la molécule cible et ce depuis le début de la réaction photocatalytique.

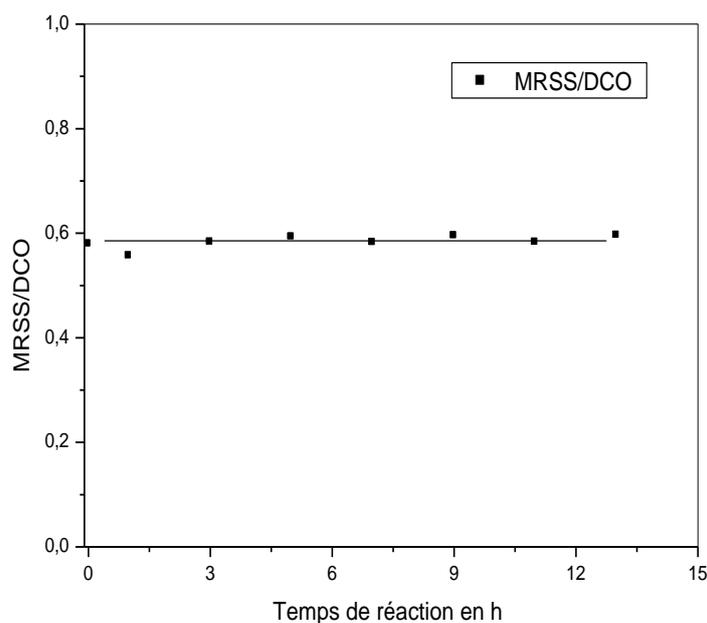


Figure III.34 : Evolution du rapport en fonction du temps d'irradiation pour le MRSS.

III.A.13. Variation du rapport DCO/COT

Les réactions de dégradation par photocatalyse hétérogène de polluants organiques aqueux de type colorant azoïque tels que l'ORII, BS, AR 183 et MRSS, ont été réalisées à température ambiante en présence du système $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$. Les résultats obtenus montrent que la photodégradation de la plupart des composés organiques entre autre les composés azoïques ne conduit pas instantanément à CO_2 , mais on aura probablement la formation d'intermédiaires de plus bas poids moléculaires [Yingxu Chen et al., 2004]. La plupart des recherches sur les processus de dégradation des molécules organiques sont généralement limitées soit au stade initial, en mesurant la concentration en composé cible, ou à la dernière étape de la réaction globale par la mesure de formation de CO_2 [Carp et al., 2004]. La détection et l'identification des produits intermédiaires sont donc nécessaires afin de déterminer des mécanismes réactionnels. En outre, le suivi du CO_2 ne donne qu'une estimation globale du résultat de traitement sans fournir d'informations sur le devenir exact du polluant. Dans de tels cas, la détermination de la demande chimique en oxygène et du carbone organique total (COT) donne des informations globales sur le processus de déminéralisation de la solution irradiée. Le rapport DCO/COT, permet de rechercher les conditions optimums afin d'éliminer la toxicité, d'augmenter la biodégradabilité sans toutefois favoriser la minéralisation de l'effluent avant la dégradation biologique. Plusieurs auteurs, [Pulgarin et al., 1999; Lapertot et al., 2006] ont suivi l'état d'oxydation moyen de la solution en utilisant ce

rapport. Ce paramètre permet donc de connaître le taux d'oxydation des molécules présentes d'une manière globale.

On parle de taux d'oxydation faible, lorsque $DCO/COT > 5$, un taux d'oxydation intermédiaire lorsque $DCO/COT = 2.86$ et grand lorsque $DCO/COT > 0.67$ (*Guide du Centre Régionale Pour l'Eau Potable et l'Assainissement à Faible Cout, Centre collaborant de l'OMS*)

Deux cas de figure sont donc à considérer :

a) DCO/COT diminue pendant le processus de photodégradation: Le système n'évolue pas vers une minéralisation mais vers une modification dans la structure moléculaire du composé cible. Les réactions de minéralisation sont moins importantes que les réactions d'oxydation. Le COT reste plus au moins constant pendant le processus de photodégradation, tandis que, la DCO va dans le sens de la dégradation du composé cible. Cependant on pourra avoir une réorganisation de la molécule et une minéralisation plus au moins faible du composé cible comme c'est le cas du Méthyle Rouge (MRSS), **Figure III.35**, ou nous avons une très légère diminution du rapport DCO/COT . Nous pensons que le MRSS se minéralise très lentement et que les processus de réorganisations des molécules ont eu lieu simultanément avec la minéralisation (Par exemple, en considérant le dichlobenzène, la valeur du COT est égale à celle du COT d'un diphenol (représentant une forme oxydé du dichlorobenzène) cependant la valeur de la DCO est différentes puisque le phénol est plus oxydé que le dichlorobenzène). Le rapport DCO/COT pour le MRSS a chuté de 3.1 au début de la photocatalyse jusqu'à 2.2 après 15 heures d'irradiation. La pente est égale à -0.06 (**Figure III.35**). Notons que la réorganisation de la molécule prime sur la minéralisation pour des fortes valeurs de la pente. Pour des faibles pentes, la minéralisation prime sur la réorganisation de la molécule.

b) DCO/COT reste constante pendant le processus de photodégradation: Le COT lors de la photocatalyse en présence de TiO_2 évolue dans les mêmes proportions que la DCO. Le composé cible et les intermédiaires réactionnels sont donc minéralisés pour donner du CO_2 et des hétéroatomes. Dans ce cas on a simultanément une minéralisation et une oxydation, **Figure III.36 a et b**. Le rapport DCO/COT est caractéristique pour chaque composé pour une concentration initiale donnée. Ce rapport est égal à 3.54, pour l'ORII pour une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} . Pour une concentration en ORII de 200 mg.L^{-1} , ce

rapport est égal à 2.57.

Un système qui donne un rapport DCO/COT décroissant est très intéressant pour un éventuel couplage avec un procédé biologique, parce qu'en fin de dégradation de la molécule cible par le procédé d'oxydation avancé il reste une quantité importante en matière organique susceptible d'être plus au moins facilement biodégradable.

L'AR183 et le BS ont donné un comportement différent à celui de L'ORII. Le rapport DCO/COT, **Figure III.37 a et b**, est variable pendant le processus de dégradation. Il est décroissant au début de la photodégradation et se stabilise vers la fin. Dès que ce rapport devient constant le POA doit être arrêté.

La photodégradation des colorants étudiés mène jusqu'à la minéralisation bien que les processus de décomposition soient différents. La minéralisation totale de colorants azoïques sous irradiation UV et en présence de TiO_2 prime sur tous les processus réactionnels.

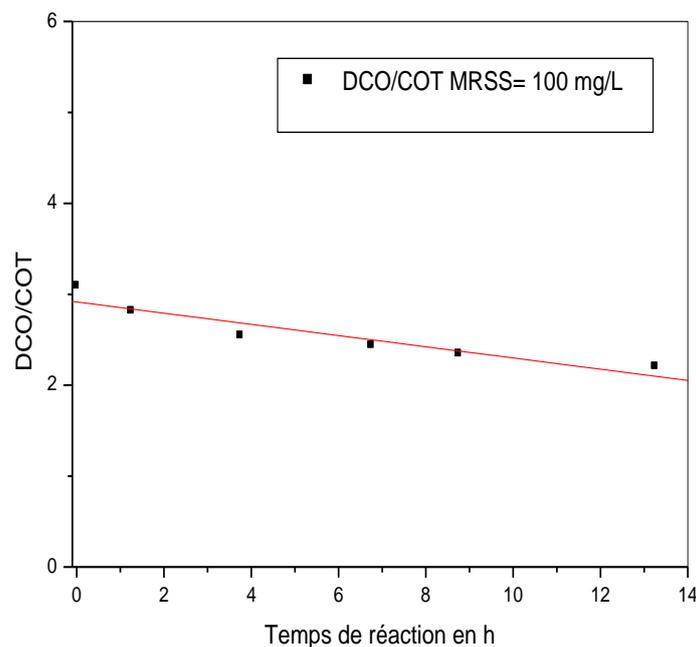


Figure III.35 : Evolution du rapport DCO/COT pour MRSS A 100 mg.L⁻¹.

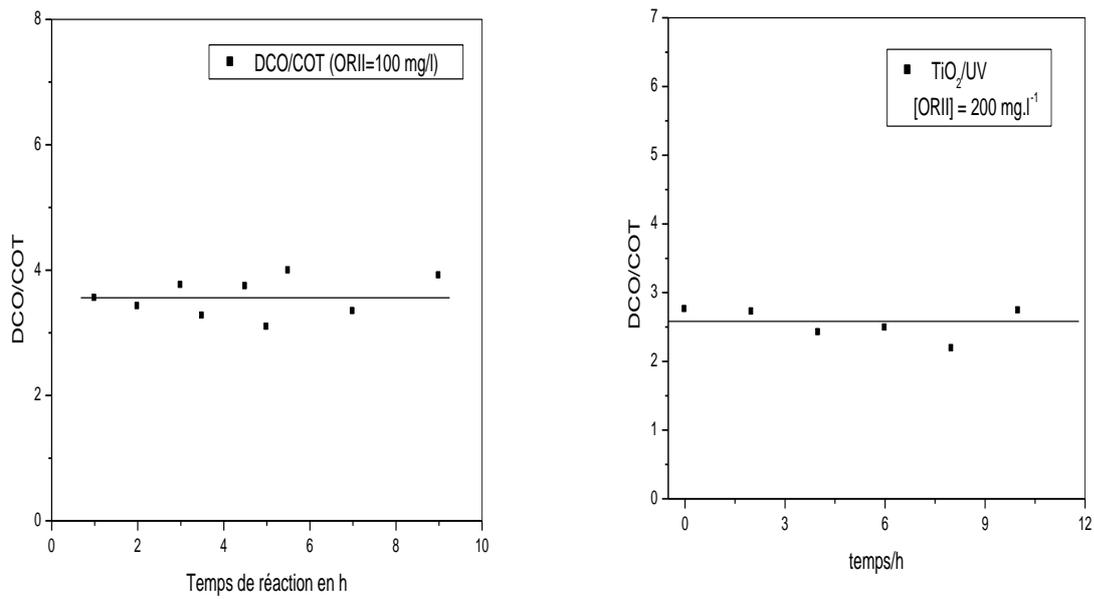


Figure III.36 : Evolution du rapport DCO/COT pour ORII (pour 100 et 200 mg.L⁻¹).

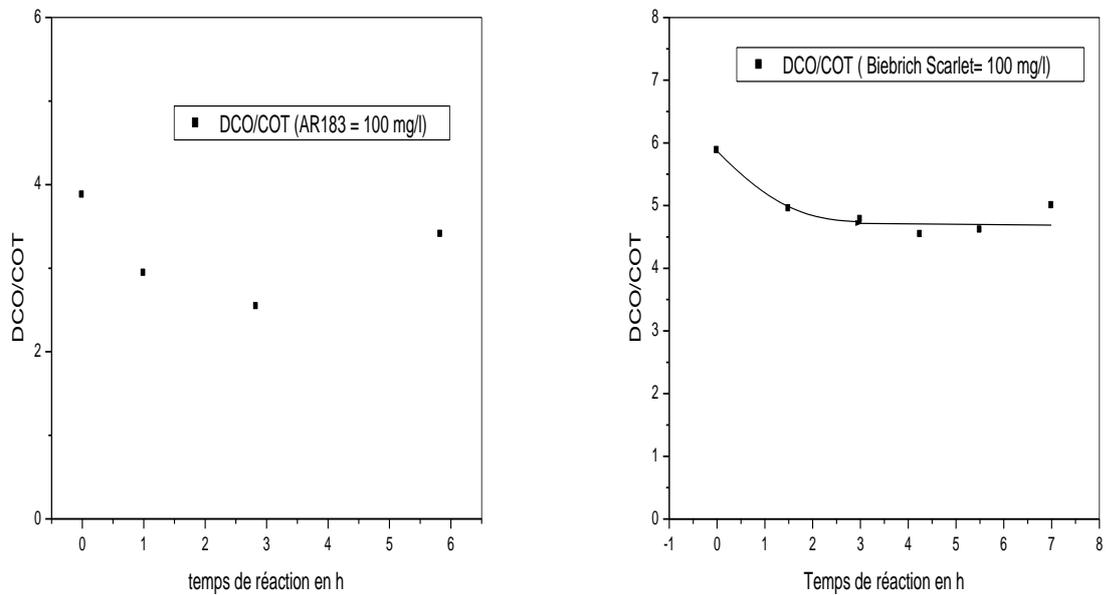


Figure III.37: Evolution du rapport DCO/COT pour l'AR183 et le BS pour une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹.

III.A.14 Libération du chrome pendant la photocatalyse de l'AR183

Le chrome, Cr, présent dans la molécule de l'AR183 peut être réduit par photoélectrons, puis se déposer sur le media catalytique ce qui diminue la surface active du photocatalyseur causant ainsi un ralentissement de la vitesse de dégradation. Nous signalons que le dosage du chrome libéré dans la solution n'a pas été réalisé pour valider cette hypothèse.

III.B. Photocatalyse dans le visible proche du solaire Visps/TiO₂ et dans le visible Vis/TiO₂.

III.B.1. Photocatalyse de l'ORII,

Le TiO₂ anatase qui développe un plus haut degré d'hydroxylation de surface et une bande interdite (un gap) plus large à celui de rutile [J. Zhao et al., 1998] n'absorbe que les 4 à 5% du spectre solaire, ce qui limite largement son utilisation [Jianhui Sun et al., 2006].

Les expériences en photocatalyse dans le visible proche du solaire (Visps/TiO₂) et dans le visible (Vis/TiO₂) ont été réalisées dans les mêmes conditions que dans l'UV/TiO₂. La lampe utilisée dans ce travail est du type qui émet dans le visible proche du solaire, **CF-L24W/865, Syvania (Germany)**. Notons que cette lampe émet un peu d'UV. Une plaque en plexiglas servant de filtre des UV est placée entre les trois lampes (de type: **CF-L24W/865, Syvania (Germany)**) et la solution irradiée afin de se trouver plus au moins uniquement en présence du visible.

La vitesse de dégradation peut être modifiée selon la nature de l'énergie radiante. Utiliser une source d'énergie différente pourrait modifier le mécanisme réactionnel de dégradation et en même temps la vitesse de minéralisation ainsi que la structure des sous-produits formés.

Nous rappelons ici que l'ORII a été choisi parmi les autres colorants parce qu'il présente plusieurs avantages:

- a) une bonne vitesse de dégradation par rapport à l'AR183 et le BS,
- b) une diminution de la toxicité après (Cf IV) photocatalyse dans l'UV etc.

III.B.1.1. Décoloration de l'ORII

Une concentration initiale d'ORII de 100 mg.L⁻¹ a été utilisée. Le polluant (ORII) a été totalement dégradé au bout de 100 h de photocatalyse dans le Visps/TiO₂ **Figure III.38. a**

contre 422.5 h dans le Vis/TiO₂, Figure III.38. b.

La vitesse de dégradation des polluants dans la photocatalyse sous UV/TiO₂ est nettement supérieure à celle dans le système Visps/TiO₂ et dans le Vis/ TiO₂, (UV/TiO₂ >>> Visps /TiO₂ >>> Vis/ TiO₂). La constante cinétique dans l'UV/ TiO₂ est 8 fois plus grande que celle trouvé dans le Visps/TiO₂ et 32 fois que celle trouvé dans le Vis/ TiO₂ Tableau III.7.

	UV/TiO ₂	Visps /TiO ₂	Vis/TiO ₂
k _{app} (h ⁻¹)	0.32	0.04	0.01

Tableau III.7: Constante de vitesse apparente pour les trois systèmes étudiés.

50% de l'ORII sont dégradés dans le Visps/TiO₂ en 20 heures, 80% en 45 heures et les 3 derniers mg.L⁻¹ de colorant se sont dégradés en 30 h contre 133.2 h dans le Vis/TiO₂ pour dégrader uniquement les 3 derniers mg.L⁻¹. Le ralentissement de la vitesse de dégradation du colorant est fortement accentué vers la fin de la décoloration, qui peut être attribué à la forte compétition des sous-produits. La dégradation des polluants récalcitrants est de plus en plus difficile si les molécules (sous-produits) sont aliphatiques ou de petite taille.

La décoloration complète a eu lieu en 7h, 92h et 422.5h, respectivement pour les systèmes UV/TiO₂, Visps/TiO₂ et Vis/TiO₂. Il apparait, d'après les résultats trouvés, que la nature d'énergie radiante a un grand effet sur la vitesse de décoloration. Plus la fraction des UV dans l'irradiation est grande plus la vitesse de décoloration et de minéralisation sont grandes. Notons que le phénomène de photocatalyse n'est pas le même; dans le Vis/ TiO₂ il s'agit plutôt d'une injection de charge tandis-que dans l'UV/TiO₂ on forme des radicaux hydroxyles.

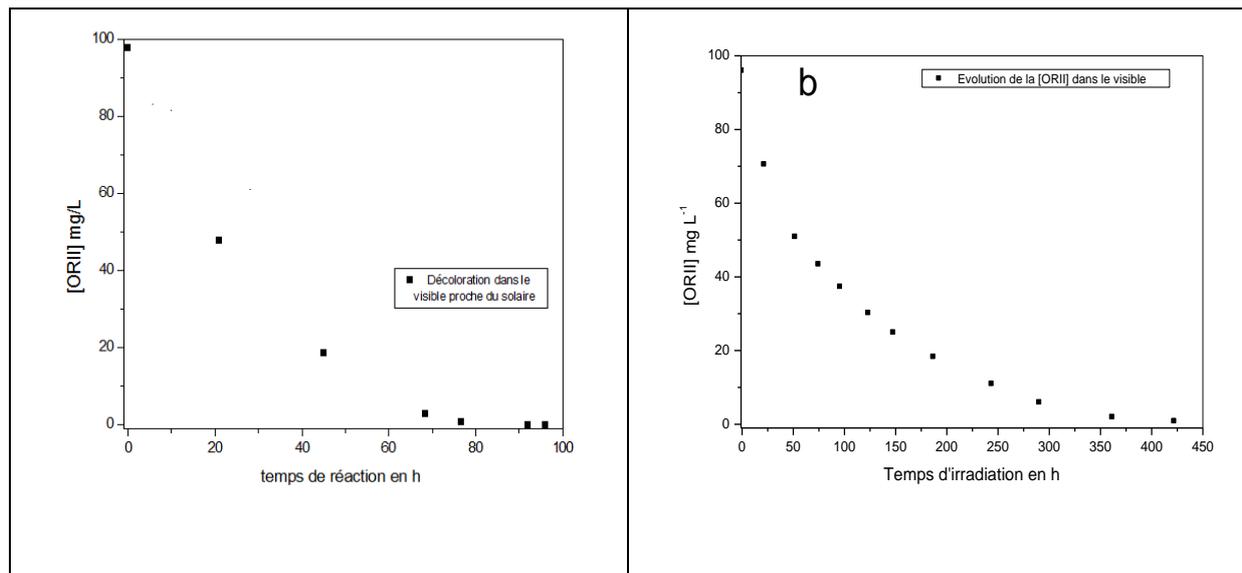


Figure III.38: Evolution de la concentration de l'ORII dans le Visps/TiO₂ et dans le Vis/TiO₂.

Le spectre de décoloration de l'ORII a été suivi au cours de la photocatalyse dans le visible proche du solaire, **Visps/TiO₂**. Comme dans l'**UV/TiO₂**, nous avons une disparition progressive des pics pendant toute la durée d'irradiation, **Figures III.39**. Aucune modification de la forme des spectres et le nombre de pics n'ont été observées. La disparition totale des pics d'absorption à la fin de la période d'irradiation a montré que la dégradation du colorant était totale (dégradation du principal chromophore).

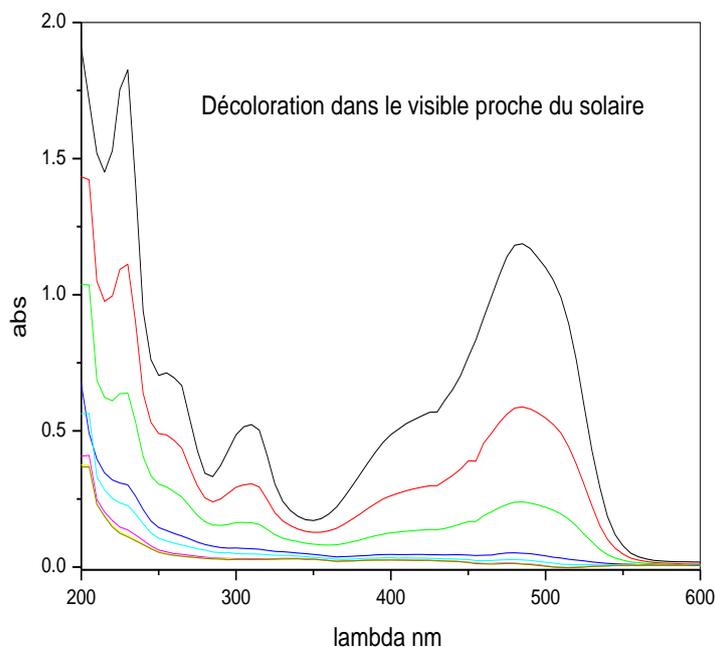


Figure III.39 : Changement de l'absorbance au cours de la réaction d'oxydation d'ORII.

III.B.1.2. Effet du pH

La photocatalyse dans le Visps/TiO₂ et dans le Vis/TiO₂ a été effectuée à pH libre; le pH diminue lors de la photocatalyse dans le visible proche du solaire de l'ORII indiquant la formation d'ions H⁺, puis se stabilise vers la fin de décoloration, **Figure III.40. a.** [Chin-Chuan L. et al., 2006](#), signalent une diminution du pH lors de la photocatalyse de l'Acide Yellow. Ils attribuent ce phénomène à la formation de SO₄²⁻ et Cl⁻, bases d'acides forts. À des pH acides les trous h⁺ sont des charges importantes d'oxydation. À pH neutres ou basique les radicaux hydroxyles sont considérés comme étant les principales espèces d'oxydations [[Konstantinou, & Albanis, 2004](#)]. Dans le visible, Vis/TiO₂, aucune diminution significative du pH n'a été observée pendant le processus de la photocatalyse **Figure III.40. b.**

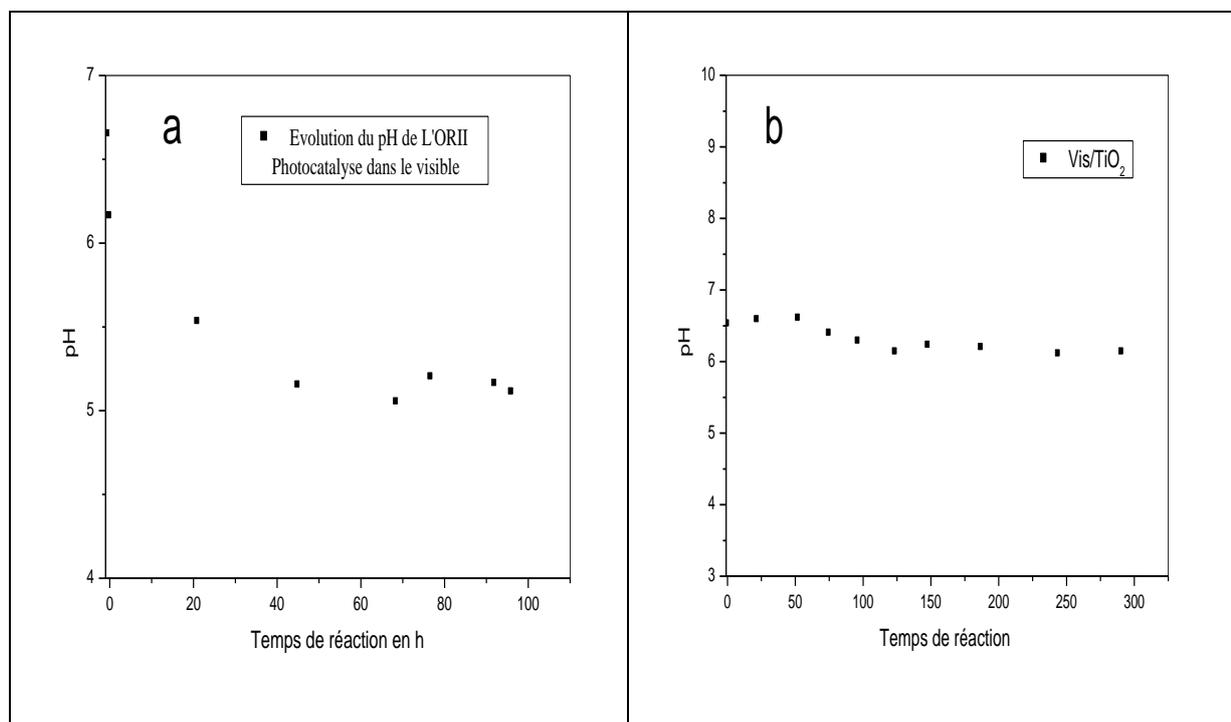


Figure III.40: Evolution du pH pendant la décoloration dans le visible.

III.B.1.3. Bilan de soufre

La vitesse de formation des sulfates, SO₄²⁻, est plus lente par rapport à la décoloration mais plus rapides par rapport à la déminéralisation [[Stylidi et al., 2003](#)].

La vitesse de formation des ions sulfate pour l'ORII dans le visible proche du solaire

(Visps/TiO₂) est égale à $0.195 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ contre $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ dans l'UV/TiO₂ donnant un rapport de 15.38. La concentration des ions sulfate SO₄²⁻ après disparition du colorant est égale à 51.74% et 42.2% de la stœchiométrie respectivement dans le (Visps/TiO₂) et dans le (Vis/TiO₂) contre 78.25% pour le système UV/TiO₂, **Figure III. 41. a, b.**

La formation non-stœchiométrique en ions sulfate est expliquée par la forte adsorption sur la surface de photocatalyseur, les ions sulfate peuvent ne pas se désorber du catalyseur sous les conditions de l'expérience. Cette forte adsorption pourrait inhiber partiellement la vitesse de réaction qui, cependant, reste acceptable dans la mesure où la concentration en sulfates reste faible [Abdullah et al., 1990]. **La Figure III.42.** montre l'effet de la nature de l'irradiation sur la vitesse de formation des ions sulfate.

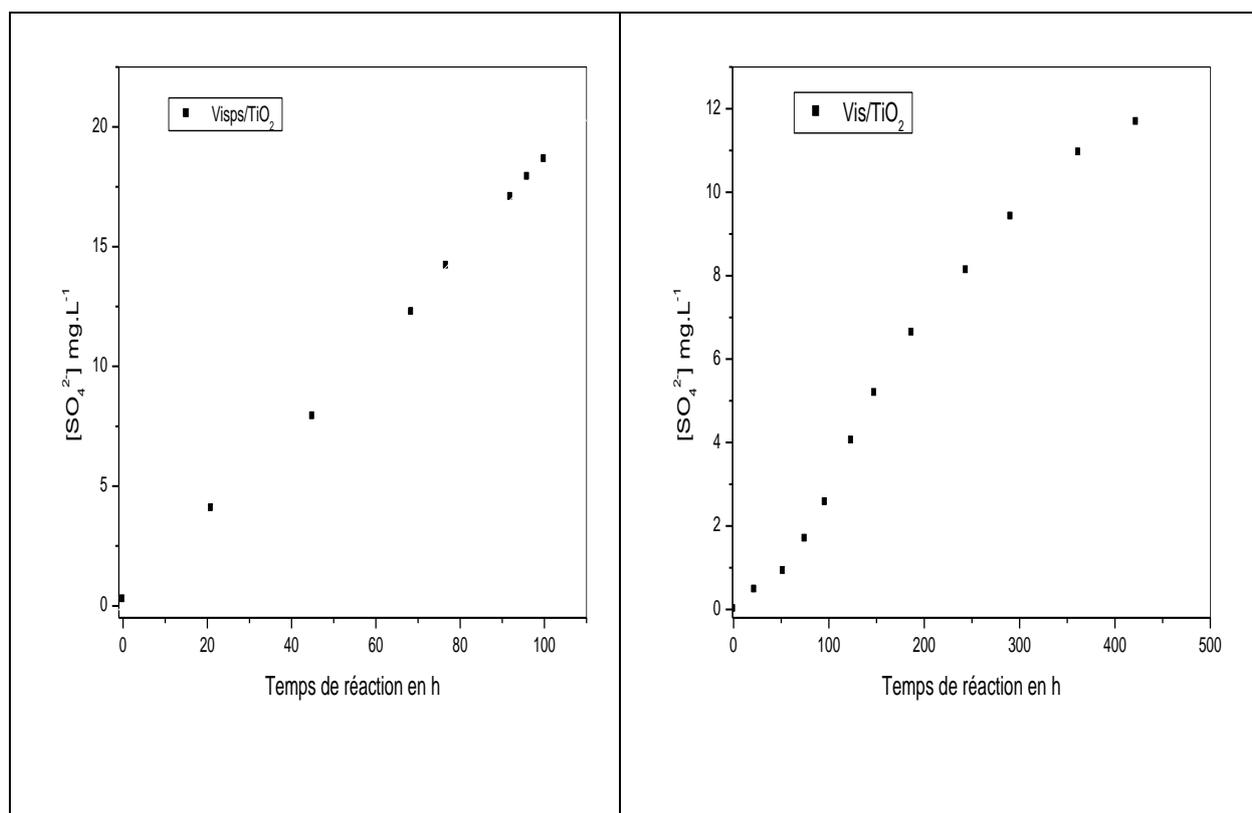


Figure III.41 : Evolution des ions sulfate lors de la photocatalyse dans le visible proche du solaire (a) et dans le visible (b).

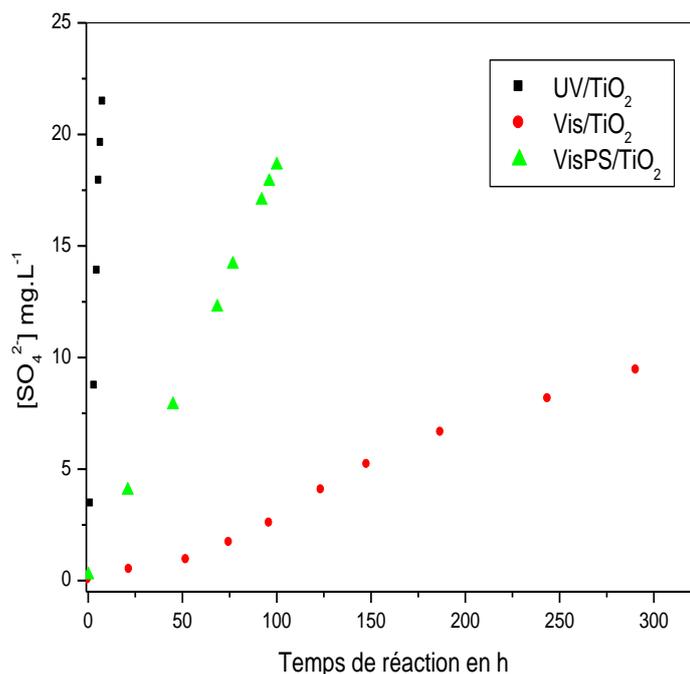


Figure III.42 : Evolution des ions sulfate lors de la photocatalyse dans tous les systèmes photocatalytiques.

L'attaque des groupes sulfonates serait favorisée si la molécule est adsorbée avec son groupe sulfonate orienté vers la surface du photocatalyseur. L'atome d'hydrogène H^\bullet généré peut réagir avec d'autres radicaux ou avec un groupe fonctionnel neutre fonctionnel tel que le groupe amino.

Pour les trois systèmes photocatalytique, **UV/TiO₂**, **Visps/TiO₂**, **Vis/TiO₂**, **Figure III.42**, la vitesse initiale de formation des ions sulfates a été comparé avec la vitesse initiale de décoloration en calculant le rapport des deux cinétiques, ($\Psi = r_0 (SO_4^{2-})/r_0$ (décoloration)), (Ψ = vitesse de formation des ions sulfates par rapport à la vitesse de disparition du colorant). Les résultats des valeurs Ψ sont présentés sur le **Tableau III.8**. Nous constatons que plus la fraction des UV de l'énergie radiante est grande, plus le ΔpH ($\Delta pH = pH_i - pH_f$) est élevé, plus la quantité en sulfate détecté dans la solution et grande. Sachant que les phénomènes d'adsorption de l'ORII sur le media catalytique est initialement identique dans les trois systèmes d'irradiations. La seule différence entre les trois systèmes est la manière dont l'ORII a été dégradé suite à des mécanismes différents.

	UV/TiO ₂	Visps/TiO ₂	Vis/TiO ₂
[SO ₄ ²⁻] après décoloration	17.9 mg L ⁻¹	14.2 mg L ⁻¹	8.1 mg.L ⁻¹
r ₀ (SO ₄ ²⁻) mol L ⁻¹ h ⁻¹	3.10 ⁻⁵	0.2.10 ⁻⁵	0.02.10 ⁻⁵
r ₀ (décoloration) mol L ⁻¹ h ⁻¹	-5.1.10 ⁻⁵	-5.0.10 ⁻⁶	-2.5.10 ⁻⁶
Ψ	0.59	0.39	0.09

Tableau III.8 : Vitesse de formation des ions sulfate pour, UV/TiO₂, Visps/TiO₂, Vis/TiO₂.

III.B.1.4. Bilan d'azote

La réaction photocatalytique de l'ORII entraîne la formation de NH₄⁺, NO₃⁻ et N₂ gazeux. La proportion de ces ions dépend du degré d'oxydation de l'azote dans la molécule, de la structure chimique et du temps d'irradiation. Les amines aromatiques donnent plus facilement du NH₄⁺ que du NO₃⁻ résultant des réactions successives des espèces par de l'hydrogène selon la réaction suivante [Konstantinou & Albanis, 2004]:



L'ORII, contient deux atomes d'azote sous forme de groupement azoïque (-N=N-). La quantité d'ions ammonium NH₄⁺, formée lors de l'irradiation sous Visps/TiO₂, reste faible comparée à la quantité d'azote se trouvant dans la molécule. Une concentration de 1.36 mg de NH₄⁺.L⁻¹ est atteinte en fin de décoloration (à 100 h) et en passant par un seuil maximal égal à 2.03 mg NH₄⁺.L⁻¹ (à 76.75h). La quantité totale d'azote sous forme N dans la molécule de l'ORII est de 7.77 mgN.L⁻¹, donc le rapport entre la quantité d'azote contenu dans la molécule de l'ORII et la quantité de NH₄⁺ sous forme N produite lors de la photocatalyse est égale à 5. La quantité en NO₃⁻ est toujours inférieure à la quantité de NH₄⁺, soit 0.38 mg NO₃⁻ L⁻¹. La somme des ions NO₃⁻ et NH₄⁺ est très inférieure à la stœchiométrie, indiquant l'existence probable de faibles concentrations en espèces organiques azotées non encore dégradées et qui peuvent être adsorbés à la surface du TiO₂. Nous supposons aussi que la plus grande partie de l'azote de la molécule est dégradé sous forme gazeuse, N₂. Après 68 h d'irradiation les ions NH₄⁺ et NO₃⁻ rentrent en compétition avec les espèces organiques pour donner de l'azote gazeux (diminution des concentrations en ions NH₄⁺ et NO₃⁻), Figure III.43. Dans le système UV/TiO₂ cette tendance n'a pas été constatée, nous avons seulement une croissance de la

concentration des ions NH_4^+ et une stabilisation en ions NO_3^- . Contrairement aux systèmes UV/ TiO_2 et Vis_{ps}/ TiO_2 dans le visible (Vis/ TiO_2) nous n'avons eu formation d'ammoniac mais seulement des traces en ions nitrate, nous supposons que tout l'azote de la molécule est partie sous forme N_2 , ou bien les ions NH_4^+ formés sont adsorbés sur les ions sulfates qui sont déjà adsorbés sur la surface positive du TiO_2 selon le schéma, schéma III.1 proposé par Bui, 2005.

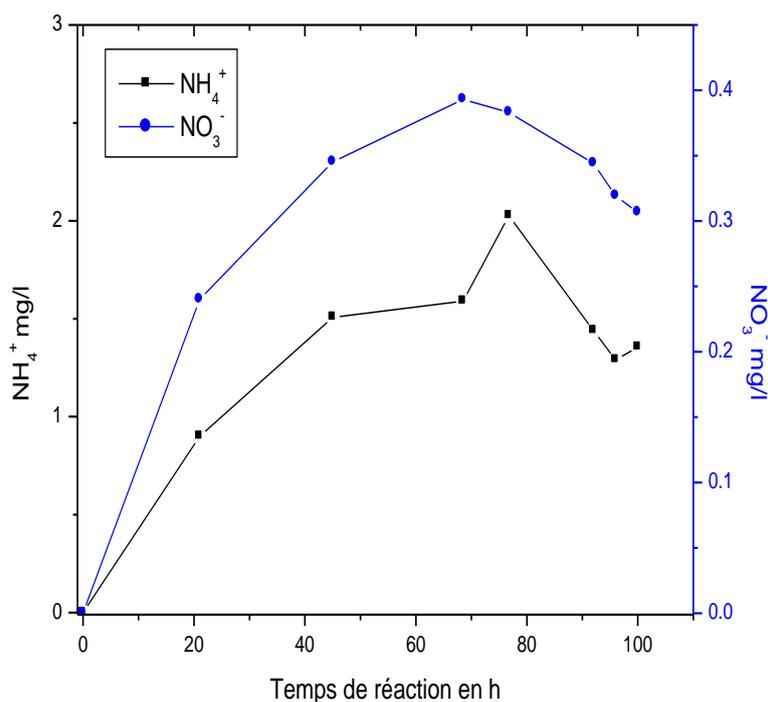


Figure III.43: Evolution de NH_4^+ et de NO_3^- durant la photocatalyse dans visible proche du solaire.

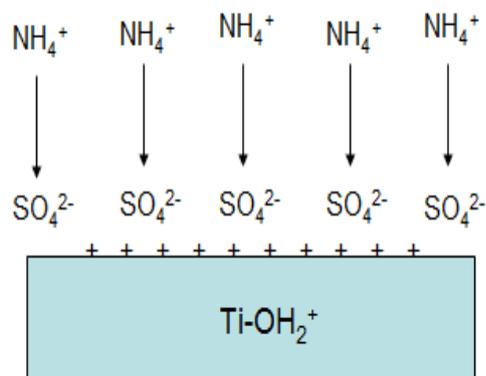


Schéma III.1: Adsorption des ions sulfate sur le photocatalyseur chargé positivement et attraction électrostatique des ions ammoniums sur les sulfates, Bui, 2005.

Le **Tableau III.9**, résume l'effet du système d'irradiation sur la production des ions NO_3^- et NH_4^+ détectés dans la solution après décoloration.

	UV/TiO ₂	Vis _{PS} /TiO ₂	Vis/TiO ₂
[NO ₃ ⁻] après décoloration	0.76 mg L ⁻¹	0.38 mg L ⁻¹	0 mg L ⁻¹
[NH ₄ ⁺] après décoloration	1.786 mg L ⁻¹	1.355 mg L ⁻¹	0 mg L ⁻¹

Tableau III.9 : Comparaison entre les trois systèmes étudiés pour la décoloration des colorants azoïques

III.B.1.5. Evolution de la DCO et du COT

Le suivi simultané de la DCO et du COT a été effectué afin d'évaluer la compatibilité des composés pour un éventuel couplage avec un traitement biologique, **Figures III.44. a et b**.

A 76.75 h d'irradiation dans le **Vis_{PS}/TiO₂**, la DCO restante est de 18% de la valeur initiale (pour une concentration initiale en ORII $\approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$). Même tendance globale pour le système **Vis/TiO₂** a été obtenue, ainsi le taux de réduction de la DCO de 30.31% est atteint à 75 h d'irradiation et un taux de 56% à 187 h. Vers la fin des expériences et pour tous les systèmes étudiés, un faible taux d'élimination de la DCO a été enregistré. Ceci est expliqué par l'accumulation d'intermédiaires qui sont plus résistants à l'oxydation comparés à l'ORII.

Dans le Vis_{PS}/TiO₂ et dans le Vis/TiO₂ nous avons la même tendance de dégradation que dans système UV/TiO₂, une disparition simultanée de la couleur et oxydation.

Dans le Vis/TiO₂ et après décoloration complète de la molécule d'ORII, il reste toujours un COT résiduel de 32% de la concentration initiale en colorant (ORII) **Figures III.44. a et b**, contre 23.8% dans le Vis/TiO₂ et 18.3% dans l'UV/TiO₂. Un COT résiduel dans le visible (**Vis/TiO₂**), plus grand que dans les cas du système UV/TiO₂ est expliqué par la faible vitesse d'oxydation des sous-produits. Le carbone organique résiduel pourra donc être utilisé en tant que source de carbone et d'énergie pour les microorganismes.

D'après les résultats expérimentaux, il paraît que le **Vis/TiO₂** demeure donc non efficace pour la dégradation des colorants azoïques surtout sur le plan économique malgré qu'elle ait engendré une quantité résiduelle en COT plus élevées par rapport aux deux autres systèmes, un temps très long pour la décoloration. Dans les trois systèmes d'irradiation, la vitesse de décoloration, d'oxydation et de minéralisation sont dans l'ordre suivant **UV/TiO₂ > Vis_{PS}/TiO₂ > Vis/TiO₂**. Nous n'avons pas poussé les analyses pour la détermination des natures des sous-produits ce qui nous a pas permis de proposer un mécanisme d'oxydation de l'ORII dans les trois systèmes utilisés.

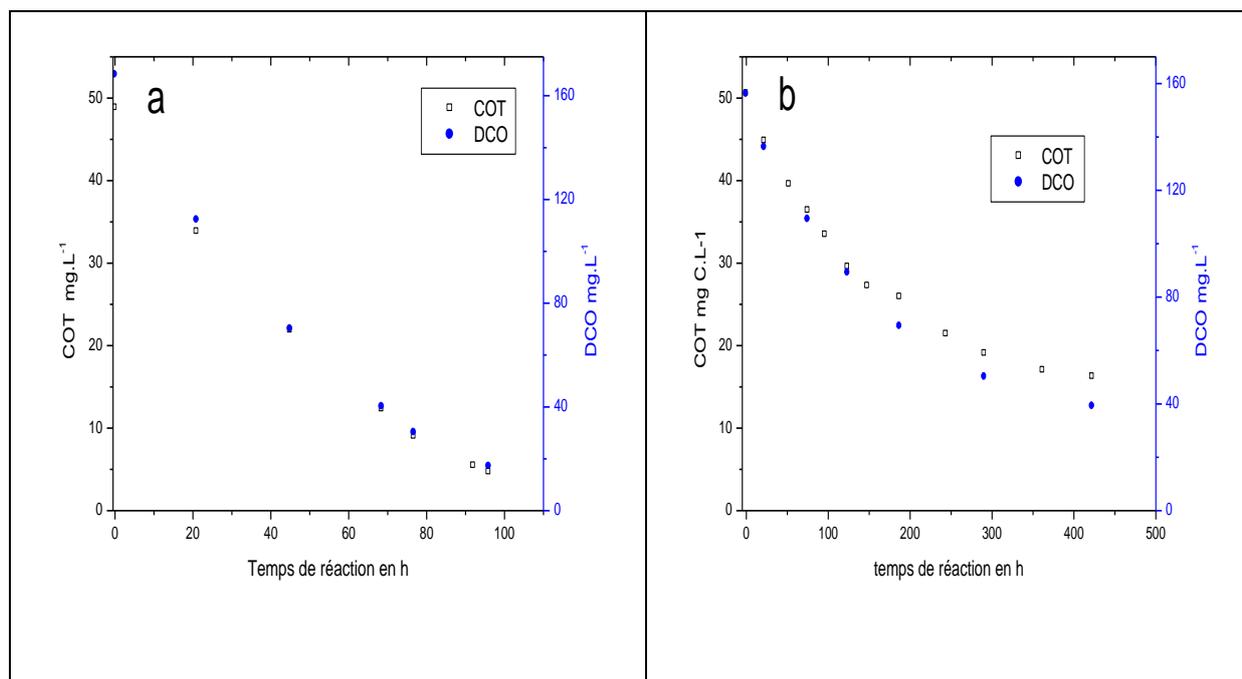


Figure III.44 : Evolution de la DCO et COT durant la photocatalyse dans le Visps/TiO₂ (a) et dans Vis/TiO₂ (b).

La recherche d'autres types de catalyseurs qui absorbent dans le visible semble une solution particulièrement intéressante afin de minimiser les coûts de traitement par les procédés hétérogènes d'oxydations.

III.B.1.6. Rapport DCO/COT visible proche du solaire et visible

Dans le visible proche du solaire, **Visps/TiO₂**, le rapport DCO/COT reste quasiment constant (cas défavorable car modification de la structure chimique et minéralisation) à une valeur de 3,3 (Figure III.45. a) durant toute l'irradiation et ne nous donne pas d'information utile sur l'état d'oxydation de la solution, le couplage apparaît déjà comme non-adéquat dans la mesure où la minéralisation est largement assurée par l'étape de photocatalyse. Dans le visible **Vis/TiO₂** ce rapport a montré une légèrement diminution Figure III.45. b, dans ce cas nous avons une minéralisation et aussi une très légère modification de la structure chimique de la molécule d'ORII. Dans cette situation le couplage avec un procédé biologique serait alors plus au moins adéquat.

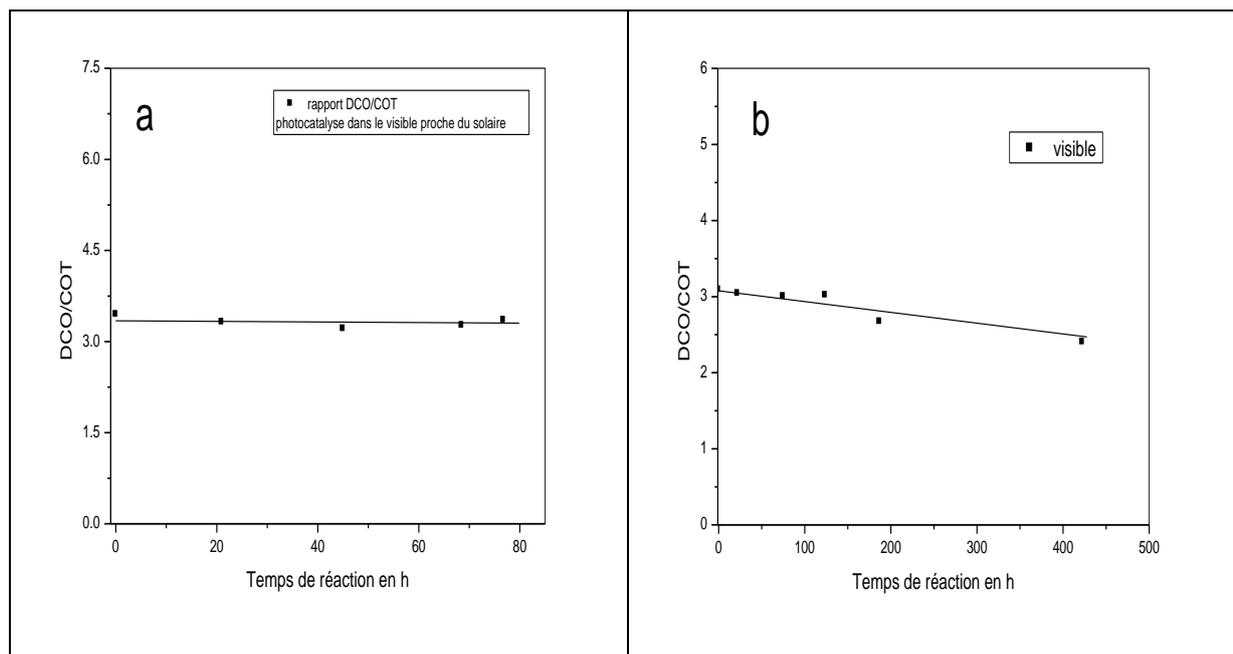


Figure III.45: Evolution du rapport DCO/COT sous irradiation Visps/TiO₂ (a) et Vis/TiO₂ (b)

Les rapports DCO/COT des systèmes UV/TiO₂ et Visps/TiO₂ qui sont quasiment constants donnent presque les mêmes valeurs près soit respectivement 3.3 et 3.5. Dans les deux systèmes on a des irradiations UV qui sont capable de dégrader toutes les molécules récalcitrante ce qui peut expliquer la nature des résultats obtenus relatifs aux rapports DCO/COT.

III.B.1.7. Formation des sous-produits dans le Vis/TiO₂

La détermination de la concentration en sous-produits de la photocatalyse en fonction du temps est calculée en enlevant la quantité d'ORII mgC.L⁻¹ de la valeur totale en COT. La Figure III.46 montre l'évolution de la concentration en sous-produits formés en fonction du temps. Il apparait que la vitesse de formation sous-produits est très rapide dès le début du traitement par photocatalyse. La vitesse de formation des sous-produits commence à ralentir à 52 heures d'irradiation et se stabiliser enfin à partir de 187 h pour atteindre 16 mgC.L⁻¹ (après décoloration totale du composé cible). Sachons qu'à 187 h d'irradiation le taux de décoloration a atteint 81% (temps de décoloration totale est égale à 442h). Un temps d'irradiation entre 150 et 180 h serait donc économique pour un éventuel couplage avec un procédé biologique si seulement si les sous-produits sont moins toxique que le composé parent.

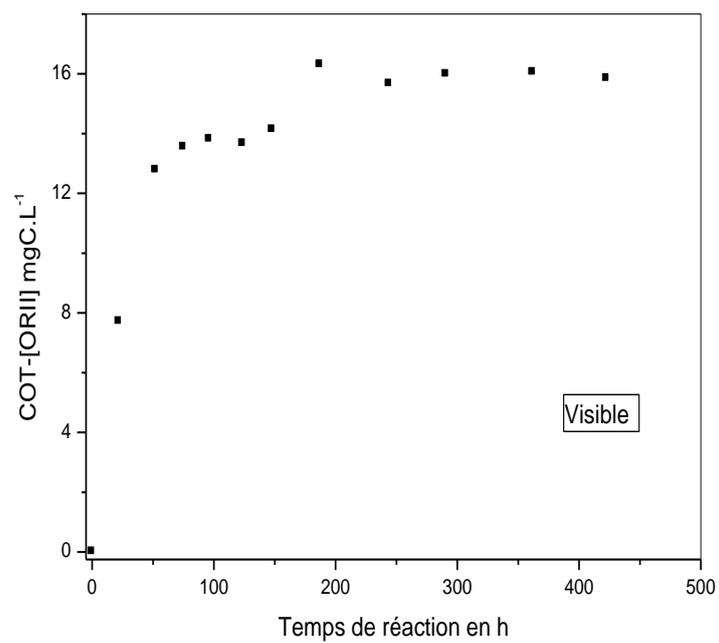


Figure III.46: Evolution de la concentration en sous sous-produits.

Conclusion

L'étude de la dégradation et la minéralisation des quatre colorants nous ont permis de montrer la faisabilité d'un traitement des colorants azoïques par photocatalyse avec TiO_2 supporté sur fibre cellulosique. Tous les systèmes étudiés (TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{Visps}$ et TiO_2/Vis) ont conduit à une décoloration suivie d'une minéralisation plus au moins complète avec des mécanismes photocatalytique différents, donnant peut être des sous-produits à structures chimiques différentes.

La photolyse des colorants étudiés a montré que l'oxydation est négligeable en absence de photocatalyseur, puisque la diminution de la concentration du colorant azoïque est après une journée d'irradiation (23 h) est de 0.46%, 3.6%, 6.8%, 7.16% pour l'AR183, ORII, BS et MRSS respectivement. Les résultats obtenus montrent que les procédés d'oxydation avancée permettent de décolorer efficacement les colorants azoïques choisis. Nous avons étudié la dégradation jusqu'à la minéralisation totale de ces colorants (ORII, BS, AR183 et MRSS) par le procédé TiO_2/UV (pour tous les colorants étudiés), $\text{TiO}_2/\text{Visible}$ proche du solaire et $\text{TiO}_2/\text{Visible}$ uniquement pour l'ORII.

Il ressort de cette étude que les colorants azoïques ayant des ions sulfonate dans leurs structures moléculaires montrent une décoloration et minéralisation beaucoup plus rapides que le MRSS, molécule ne contenant pas des hétéroatomes même si celle-ci s'absorbe mieux sur le media catalytique comparée aux autres molécules étudiées. En effet, un abattement de la couleur de 29%, 88% 91% et 92% est obtenu après 5 h d'exposition à l'irradiation UV respectivement pour le MRSS, AR183, ORII et le BS. Dans ces conditions opératoires, l'évolution de l'abattement du carbone organique a été aussi suivie en fonction du temps de traitement. Ainsi, après 5 h de traitement, 9.6%, 62.12%, 68.2% et 72.5% du COT initial ont été minéralisés respectivement pour le MRSS, AR183, ORII et le BS. A la lumière de ces résultats, il ressort que la vitesse de la minéralisation est plus faible par rapport à la décoloration. Notons ici que la vitesse de clivage de la liaison azoïque est plus élevée par rapport à la rupture du noyau benzénique. Toutefois, il reste toujours un résiduel en matière organique dans la solution même après une décoloration totale du polluant. Par conséquent une minéralisation totale nécessite un temps de traitement beaucoup plus important que la décoloration. Lors de la photocatalyse, l'oxydation (DCO) et la minéralisation (COT) évoluent dans le même sens. D'autre part, la détermination du rapport DCO/COT, permet de rechercher les conditions optimums d'irradiation photocatalytique afin d'éliminer la toxicité et d'augmenter la biodégradabilité sans toutefois favoriser la minéralisation de l'effluent avant

la dégradation biologique. Ce paramètre permet donc de connaître le taux d'oxydation des molécules présentes d'une manière globale. Le rapport DCO/COT est caractéristique pour chaque composé pour une concentration initiale donnée. Ce rapport est resté constant pendant la photocatalyse, il est égal à 3.54 pour l'ORII pour une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹, il est décroissant pour le MRSS. Pour le cas du BS, ce rapport est décroissant au début de la photodégradation et tend à se stabiliser vers la fin de l'irradiation. Pour l'AR183, ce rapport est décroissant au début de l'irradiation et tend à se stabiliser plus au moins vers la fin de la photodégradation

Le suivi des hétéroatomes des molécules azoïques photodégradées a montré que l'azote contenu dans la molécule des colorants se libère sous forme ions ammonium, nitrate et on le suppose sous forme d'azote gazeux. La quantité d'azote mesurée dans les solutions photodégradées de colorants azoïques est très loin de la quantité stœchiométrique; dans le meilleur des cas nous avons obtenu 32.4% pour le MRSS. La proportion en ions ammonium par rapport aux ions nitrate est de 8.2, 10, 11 et 14,6 fois plus élevée respectivement pour l'AR183, ORII, MRSS et BS. Des chercheurs montrent qu'une grande proportion d'azote contenu dans la structure moléculaire s'est probablement transformée en azote gazeux. D'autres parts, les sulfonates sont transformés en SO₄²⁻ pendant la photodégradation sans pour autant atteindre la stœchiométrie. La quantité de sulfate libérée dans la solution d'ORII est de 78%, pour le BS elle est de 71% et pour l'AR183 elle est égale à 36 %. Le reste des ions sulfates sont probablement adsorbés sur le media catalytique puisque la surface du photocatalyseur (TiO₂) aux pH acides est sous forme $TiOH_2^+$. Les ions chlorure de l'AR183 n'ont pas montré d'adsorption sur le media catalytique. Tout le chlore de la molécule est libéré dans la solution irradiée sous forme de chlorures.

Les valeurs positives des AOS sont généralement associées aux solutions biocompatibles. Les valeurs négatives obtenues durant tout le processus de photocatalyse pour les colorants étudiés ORII, AR183 et BS ne sont pas prometteuses sauf pour le cas du MRSS ou nous avons obtenus des valeurs positives après 3 heures d'irradiation sachant que la décoloration complète du colorant a eu lieu après 44 heures de photocatalyse. Les résultats négatifs en AOS confirmant ainsi que les solutions irradiées ne peuvent être couplées à des procédés biologiques d'oxydation.

L'énergie UV a conduit à une dégradation totale, la quantité de matière organique résiduel sous forme de COT (juste après décoloration) en solution est jugée en quantité insuffisante pour un couplage à un procédé biologique. L'utilisation d'autres sources

d'énergies ont montré qu'elles sont capables de modifier le mécanisme réactionnel de photodégradation et de donner un maximum de matière organique (COT) peut être facilement assimilable par les bactéries. Ainsi, l'utilisation de l'énergie du visible proche du solaire en utilisant la lampes **CF-L24W/865, Syvania (Germany)** a fortement diminué la vitesse de décoloration. Le temps de décoloration est passé de 7h dans l'UV à 100h dans le visible proche du solaire. La vitesse de formation des ions SO_4^{2-} dans le visible proche du solaire est 15.38 fois plus faible que dans l'UV. Sa concentration est aussi très loin de la stœchiométrie. La concentration en ions SO_4^{2-} libérée dans la solution irradiée dans le visible proche du solaire n'a pas dépassée les 52% (de la valeur théorique) contre plus de 78 % dans l'UV. De même pour le bilan d'azote, nous avons obtenu des valeurs inférieures à la stœchiométrie. Après 68 h d'irradiation les ions NH_4^+ et NO_3^- formés lors de réactions photocatalytique semblent s'être oxydés pour donner l'azote gazeux, ce phénomène n'a pas été constaté en photocatalyse TiO_2/UV . Dans le système $\text{TiO}_2/\text{Visible}$ proche du solaire, nous avons eu la même tendance globale que dans système UV/TiO_2 , une disparition simultanée de la couleur et minéralisation mais avec une vitesse plus lente.

L'élimination des UV par utilisation d'un filtre entre la solution irradiée et les lampes (**CF-L24W/865, Syvania (Germany)**), a montré que la dégradation de l'ORII est toujours possible mais avec des vitesses de décoloration beaucoup plus faible comparés aux systèmes associant une irradiation UV (TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{Visps}$). Dans le visible les ions ammonium n'ont pas été détectés durant toute la durée d'irradiation, les ions nitrates formé se sont ensuite oxydés après avoir atteint un seuil maximal de $0.24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ à 95 heures d'irradiation (0.72% de la stœchiométrie). La concentration en ions sulfate libérée dans la solution est la plus basse ($8.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) comparée aux autres systèmes, soit $14.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le système $\text{Visps}/\text{TiO}_2$ et $17.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le système UV/TiO_2 . Cependant la concentration en COT est la plus haute, 32% de la concentration initiale en colorant contre 23.8% dans le Vis/TiO_2 et 18.3% dans l' UV/TiO_2 . Le rapport DCO/COT est légèrement décroissant, cas favorable pour un couplage avec un procédé biologique.

Enfin, il serait intéressant de tester d'autres POA afin d'augmenter les vitesses de décolorations sans trop toucher à la minéralisation par exemple l'utilisation des systèmes, $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Visps}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Vis}/\text{H}_2\text{O}_2$ et pourquoi pas le système $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

CHAPITRE IV :

*COUPLAGE PROCEDE D'OXYDATION
AVANCEE ET TRAITEMENT
BIOLOGIQUE*

Chapitre IV : Couplage procédés d'oxydation avancée et traitement biologique

Introduction

Les procédés d'oxydation avancée POA sont des techniques prometteuses pour la dépollution des eaux usées contenant des polluants organiques non biodégradables. Néanmoins, l'un des inconvénients majeurs de ces POA est que leurs coûts d'exploitation sont relativement élevés par rapport aux traitements biologiques. Cependant, l'utilisation du POA comme une étape de prétraitement pour augmenter la biodégradabilité des eaux usées contenant des composés récalcitrants ou toxiques peut être justifiée si les intermédiaires qui en résultent sont facilement dégradables par voie biologique.

Le choix du système d'oxydation biologique est un point très important pour le développement d'un procédé couplé (prétraitement suivie d'un traitement d'oxydation biologique). Le système biologique dépend des caractéristiques des eaux usées après prétraitement et plus particulièrement de l'objectif du traitement.

Des travaux antérieurs confirment la pertinence du couplage d'un procédé d'oxydation avancée et d'un traitement biologique pour l'élimination des composés organique récalcitrants. Plusieurs procédés d'oxydation avancée ont été testés [Adams et Kuzhikannil 2000, Pulgarin et al., 1999]. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas ou très peu de travaux utilisant le système TiO₂/UV [Brosillon et al., 2008] comme prétraitement couplé à un procédé biologique pour le traitement des colorants azoïques. Parra S. et al., 2002, signalent que parmi les avantages du TiO₂ comme photocatalyseur est la possibilité de sa réutilisation et que un pH qui reste proche de la neutralité durant la photocatalyse, ce qui implique qu'un ajout de réactifs chimique avant le traitement biologique n'est pas nécessaire.

La biodégradabilité des eaux usées bio-récalcitrantes prétraitées par des procédés d'oxydation avancée est suivie ou évaluée par l'analyse des paramètres globaux tels que la DBO₅, la DCO, le COT, le rapport DBO₅/DCO, l'AOS et par une évaluation de la toxicité, par exemple par mesure de la valeur de la CE50 à l'aide du test Microtox, etc.

Dans ce chapitre nous allons essayer d'évaluer la pertinence du couplage proposé en testant les couples: TiO₂/UV, TiO₂/Visible proche du solaire et TiO₂/Visible comme procédés de prétraitement et un traitement biologique en utilisant une souche pure ou une boue activée. Les colorants suivants ont été testés, l'AR183, MRSS, BS et l'ORII. Les travaux se sont ensuite focalisés uniquement sur l'ORII, puisque cette molécule a été largement utilisée comme molécule modèle par plusieurs auteurs. De plus, elle a montré une toxicité inférieure à celle des autres colorants testés après irradiation photocatalytique.

IV. Couplage POA et traitement biologique

IV.1. Biodégradabilité et toxicité des colorants azotiques

Pour obtenir des informations significatives sur la dégradation photocatalytique de l'ORII, BS, MRSS, AR183, toutes les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions. Nous avons choisi de travailler à une concentration de l'ordre de 100 ppm pour tous les colorants. De nombreux auteurs [Bui, 2005; Brosillon et al., 2008] signalent que les composés azoïques sont réfractaires. Afin de vérifier et d'évaluer la biodégradabilité des solutions d'ORII, AR183, BS et MRSS, nous avons procédé à la détermination de la DBO₅.

Les 4 molécules sélectionnées: l'ORII, le BS, l'AR183 et le MRSS ont été dégradées en utilisant le réacteur en escalier (prétraitement en présence de media photocatalytique, le TiO₂) à température ambiante et aucune régulation de pH n'a été effectuée. La dégradation des molécules a été suivie pendant toute la durée de l'irradiation (44 h maximum). La totalité des molécules atteint une dégradation complète durant cette période. Le suivi simultané de la DCO et du COT a été réalisé afin d'évaluer la compatibilité des composés pour un éventuel couplage.

La détermination des paramètres globaux tels que la DBO₅ est indispensable pour chaque colorant afin d'évaluer l'évolution de la biodégradabilité des solutions après prétraitement photocatalytique.

IV.1.1 Demande biologique en oxygène (DBO₅) des colorants

Les déterminations des DBO₅ sont dupliquées afin de contrôler la reproductibilité des résultats. Un blanc, c'est-à-dire ne contenant que les microorganismes de l'échantillon de sol prélevé et la solution nutritive est réalisé afin d'avoir une mesure de la respiration endogène de la biomasse utilisée. Un test témoin est réalisé sur une solution contenant un mélange de composés biodégradables, de l'acide glutamique et du glucose de concentrations connues soit 150 mg.L⁻¹ chacun, sert de témoin à l'expérience. Le pH de l'ensemble des solutions de mesure est ajusté à $7 \pm 0,2$ par addition de KOH.

La demande biologique en oxygène de la solution témoin est égale à 180 mgO₂.L⁻¹, (DBO₅ = 180 mgO₂.L⁻¹), d'autres études donnent des valeurs de 190 à 200 mgO₂.L⁻¹. Le rapport DBO₅/DCO = 0.6 confirme la biodégradabilité de la solution témoin. Nous rappelons que plusieurs auteurs utilisent le rapport DBO₅/DCO pour évaluer la biodégradabilité des effluents aqueux [Pulgarin et al., 1999 ; Kenfack, 2006 ; Kajitvichyanukul et Suntronvipart,

2006]. Pour des valeurs inférieures à 0.4 du rapport DBO₅/DCO, la solution est considérée comme non biodégradable.

Pour les quatre colorants non irradiés (aucun prétraitement) à une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹ chacun, des mesures de DBO₅ ont été effectuées dans les mêmes conditions opératoires que pour le mélange acide glutamique + glucose, une solution contenant des bactéries seules (extraites du sol de jardin) servant de référence (mesure de la respiration endogène). Les résultats mentionnés sur le **Tableau IV.1**, confirment donc la non-biodégradabilité des colorants étudiés. En effet, une valeur nulle est trouvée pour tous les colorants (avant photocatalyse).

La DBO₅ en fin de décoloration par photocatalyse (TiO₂/UV) est très faible pour tous les colorants étudiés (pour une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹ chacun), soit 2 mgO₂.L⁻¹, 2 mgO₂.L⁻¹, 3 mgO₂.L⁻¹ et 5 mgO₂.L⁻¹ pour, respectivement, l'ORII, l'AR183, le BS et le MRSS. Les valeurs très faibles de DBO₅ obtenues semblent logiques puisque la photocatalyse en présence de TiO₂ supporté entraîne une minéralisation élevée. De très faibles valeurs en COT sont obtenues en fin de décoloration, soit 12.6 mgC.L⁻¹, 2.7 mgC.L⁻¹, 9.3 mgC.L⁻¹ et moins de 2 mgC.L⁻¹ pour respectivement l'ORII, le BS, le MRSS et l'AR183. De ce fait, il ne reste plus de carbone assimilable pour la croissance microbienne. Des valeurs de DCO plus au moins élevées par rapport au COT montrent que les produits oxydables présents dans les solutions irradiées sont des produits organiques à bas poids moléculaires et des minéraux oxydables tels que le NH₄⁺. Des rapports DBO₅/DCO <0.4 des solutions décolorées des quatre colorants (ORII, AR183, BS, MRSS) mentionnées dans le **Tableau IV.1**, indiquent une non biodégradabilité dans nos conditions expérimentales.

	DBO ₅ avant Irradiation mg O ₂ /L	DBO ₅ après Irradiation mg O ₂ /L	DCO avant irradiation mg O ₂ /L	DCO après irradiation mg O ₂ /L	DBO ₅ /DCO	Temps d'irradiation h
ORII	0	2	145	15	0.133	7.2
AR183	0	2	34	19	0.105	9.3
B.S.	0	3	106	16	0.188	7
MRSS	0	5	152	58	0.086	44

Tableau IV.1: DBO₅ et DCO avant et après irradiation (TiO₂/UV).

La stratégie appliquée dans le cadre de ce travail gravite autour de plusieurs paramètres à savoir: le temps de prétraitement photocatalytique, la biodégradabilité et la toxicité. En effet, et afin de pouvoir confirmer l'effet du résiduel en carbone organique après irradiation, plusieurs concentrations initiales en ORII, comprises entre 50 mg/L et 500 mg/L ont été choisies.

V.1.1.A. Effet du temps d'irradiation et de la concentration en ORII sur la biodégradabilité.

IV.1.1.A.a Orange II à 50 mg.L⁻¹

A 2 h d'irradiation de la solution à 50 mg.L⁻¹, il ne reste que 16 % de colorant soit un COT résiduel de 8.3 mgC.L⁻¹ contre seulement 1.3 mg.L⁻¹ à la fin de la décoloration, quantité jugée cependant trop faible pour un éventuel couplage. Ainsi, la DBO₅ de la solution à 50 mg.L⁻¹ d'ORII reste toujours faible malgré la diminution du temps d'irradiation de 2 à 4 h, soit respectivement 3 et 2 mgO₂.L⁻¹. Le rapport (DBO₅/DCO) qui donne une information sur l'état de biodégradabilité du système pour 2 et 4 heures d'irradiation a seulement augmenté de 0.09 à 0.14.

IV.1.1.A.b Orange II à 200 mg.L⁻¹

Pour une concentration en ORII de 200 mg.L⁻¹, le COT résiduel à 6 d'irradiation est de 58.6 mgC.L⁻¹, et la DCO de 251 mgO₂.L⁻¹, ce qui conduit à une DBO₅ de 10 mgO₂.L⁻¹. Le rapport DBO₅ /DCO est toujours faible malgré un résiduel en COT de 58.6 mgC.L⁻¹.

IV.1.1.1.A.c. Orange II à 500 mg.L⁻¹

Une solution à 500 mg.L⁻¹ d'ORII (DBO₅= 0 mgO₂.L⁻¹), décolorée à un taux de 60 % (temps d'irradiation égale à 14.5 h) a donné une DBO₅ de 20 mgO₂.L⁻¹. L'augmentation de la DBO₅ est une preuve que les sous-produits intermédiaires sont moins récalcitrants et donc plus biocompatibles pour les micro-organismes.

Le rapport DBO₅/DCO pour toutes les solutions dégradées, à différents niveaux, donne des valeurs trop faibles. De plus, l'augmentation de la durée de traitement n'est pas un paramètre réellement pertinent pour une amélioration de la biodégradabilité, car elle s'accompagne d'une augmentation de la minéralisation, ce qui a pour conséquence un résiduel en carbone trop faible. L'augmentation du temps d'irradiation de la solution colorée n'a pas entraîné d'augmentation significative du rapport DBO₅/DCO, qui reste très inférieure à la valeur limite minimale donnée dans la littérature qui est de 0.4, **Tableau IV.2.**

Temps d'irradiation h	[ORII] _{initiale} mg.L ⁻¹	[ORII] _{finale} mg.L ⁻¹	DCO mg d'O ₂ .L ⁻¹	COT mg C.L ⁻¹	DBO ₅ mg d'O ₂ .L ⁻¹	DBO ₅ /DCO
2	50	7	31	1.7	3	0.097
4	50	0	15	0.6	2	0.14

6	200	97	251	58.93	10	0.04
31	500	189	654		20	0.031

Tableau IV.2: Evolutions des paramètres de pollution DCO et DBO₅ pour différentes [ORII]

IV.1.1.1.B. Effet du temps d'irradiation sur la biodégradabilité du Biebrich Scarlet (BS)

En appliquant la même procédure (cas d'ORII) pour le BS, le rapport DBO₅/DCO augmente de 0 initialement à 0.187 mgO₂ L⁻¹ après décoloration complète, tandis que la DBO₅ passe par un maximum de 10 mgO₂ L⁻¹ pour 2.75 h d'irradiation (58% de décoloration). La DBO₅ en fin de décoloration a chuté jusqu'à 3 mgO₂ L⁻¹, puisque les composés organiques présents dans la solution se sont dégradés durant la photocatalyse. Les rapports de DBO₅/ DCO entre 2.75 h et décoloration complète sont constants aux incertitudes de mesure près, mais toujours inférieurs à 0.4 (Tableau IV.3).

Temps d'irradiation	[BS] mg/l	DCO mg d'O ₂ /l	DBO ₅ mg d'O ₂ /l	DBO ₅ / DCO
0 h	95	106	0	/
2.75 h	40.82	60	10	0.17
Décoloration complète	0.74	16	3	0.19

Tableau IV.3: Evolution de la biodégradabilité du BS en fonction du temps d'irradiation

IV.1.2. Toxicité des colorants (EC₅₀)

Un autre paramètre intéressant à suivre est la toxicité des solutions, mesure réalisée à l'aide d'un analyseur de toxicité (Microtox 500), qui donne la toxicité aiguë des solutions de colorants avant et après décoloration complète (mesure de l'EC 50, taux de solution qui entraîne une mortalité de 50 % des bactéries luminescentes *Vibrio fischeri*). Les valeurs ci-dessous (Tableau IV.4), sont obtenues après exposition de la souche de *Vibrio fischeri* aux solutions à examiner pour des périodes de 5 et 15 minutes. L'ORII est le colorant le moins toxique, puisque il présente une valeur de EC₅₀ de 53 mg.L⁻¹ comparée aux autres colorants dont la toxicité est de 35 %, 29 % et 6 % pour respectivement l'AR183, le BS et le MRSS. Après photocatalyse (décoloration complète), la toxicité a augmenté pour l'AR183 et le BS (EC₅₀ de 35 à 3 % pour l'AR183 et de 29 à 8 % pour le BS). L'augmentation de la toxicité de l'AR183 pourrait être causée par l'oxydation du chrome dans la molécule et la libération des ions Cr(VI) dans la solution, tandis que pour le BS la toxicité a probablement augmenté suite à la formation de produits organiques azotés (puisque le bilan d'azote n'est pas stoechiométrique) au cours de la photocatalyse. Une légère diminution de la toxicité pour le MRSS de 6 à 17 % est obtenue, mais qui reste dans la gamme de haute toxicité. Pour l'ORII

la toxicité a significativement diminué ; elle est passée de 53 à 76 %.

En se basant sur les mesures de toxicité avant et après photocatalyse, la molécule d'ORII semble être le meilleur candidat pour un couplage avec un procédé biologique; de plus, le COT résiduel après décoloration complète est le plus élevé, soit de l'ordre de 12.7 mgC L⁻¹, 2.5 mgC L⁻¹, 4 mgC L⁻¹ et 9 mgC L⁻¹ pour respectivement l'ORII, le BS, l'AR183 et le MRSS. Le MRSS semble être le plus médiocre candidat pour un couplage. Malgré la diminution de la toxicité, la solution irradiée de MRSS reste toujours dans la gamme de forte toxicité. Le **Tableau IV.4** suivant, résume les résultats de toxicité des molécules étudiées.

Colorants [C] = 100 mg.L ⁻¹	EC ₅₀ avant irradiation	EC ₅₀ après irradiation
ORII	53 %	76 %
AR183	35 %	3 %
B.S.	29 %	8 %
MRSS	6 %	17 %

Tableau IV.4: Evolution de la toxicité des colorants avant et après décoloration par POA

IV.2. Biodégradation des colorants

L'ORII a été choisi parmi les autres colorants puisqu'il a montré un abaissement de toxicité après dégradation photocatalytique (TiO₂/UV).

Les essais de biodégradations d'ORII sont réalisés en présence de deux types de biomasses, une souche pure de *Pseudomonas fluorescens* et des boues activées dont le but est de choisir le milieu le plus favorable et le plus pertinent pour le couplage. Ainsi différents systèmes photocatalytique, POA sont essayés comme procédés de prétraitements, TiO₂/UV, TiO₂/Visible proche du solaire et TiO₂/Visible. Les différents systèmes étudiés sont:

- Biodégradation d'une solution de 100 mg.L⁻¹ d'ORII (non décolorée) en présence de *Pseudomonas fluorescens*
- Biodégradation d'une solution de 100 mg.L⁻¹ décolorée à 100% dans TiO₂/UV en présence de *Pseudomonas fluorescens*
- Biodégradation d'une solution d'ORII photocatalysée à 80% dans le TiO₂/Visible proche du solaire en présence de *Pseudomonas fluorescens*
- Biodégradation de solutions d'ORII décolorées dans le visible (Visible/TiO₂) en présence de boues activées.

IV.2.a. Traitement biologique par *Pseudomonas fluorescens*

Le schéma IV.1, suivant résume tous les milieux utilisés dans le (solutions de colorant

prétraité pas photocatalyse) traitement biologique en présence d'une souche pure de bactérie (*Pseudomonas fluorescens*)

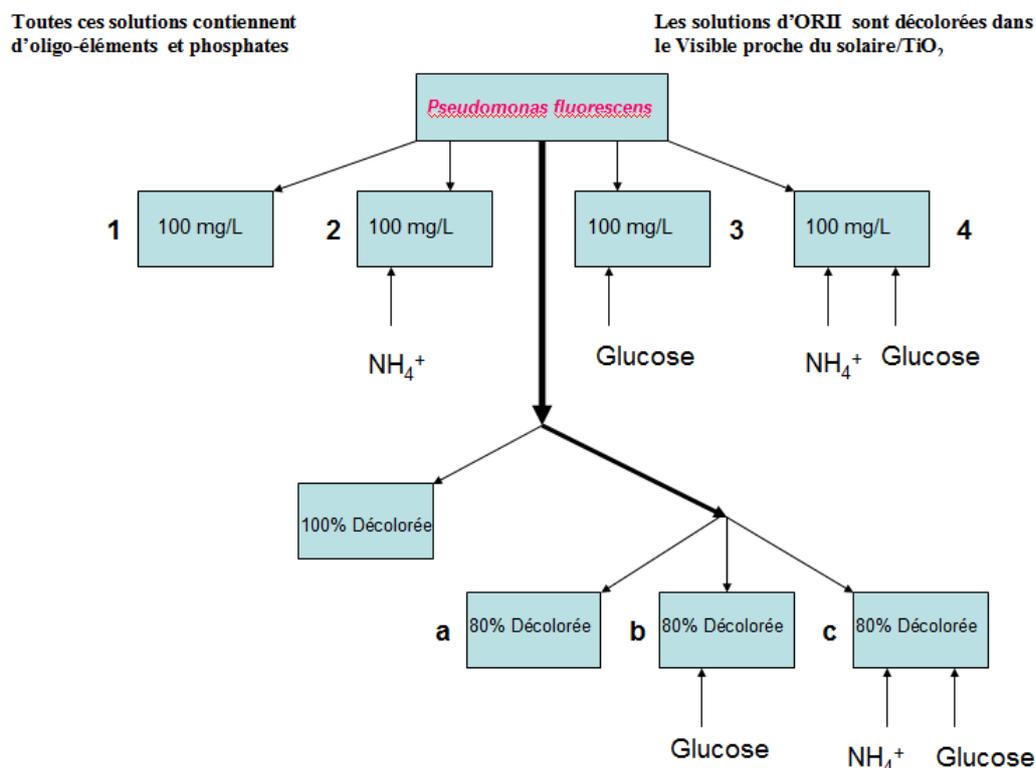


Schéma IV.1 : résumé des milieux de cultures pour la biodégradation en présence de *Pseudomonas fluorescens*

IV.2.a.1. Biodégradation d'une solution d'ORII non irradiée en présence de *Pseudomonas fluorescens*

Malgré des tests de toxicité et de biodégradabilité assez peu encourageants, des expériences ont été réalisées sur l'ORII (100 mg.L⁻¹). Ces essais ont été réalisés en culture pure; la bactérie utilisée pour ces essais est *Pseudomonas fluorescens*, qui est largement utilisée en dépollution. En effet, la mesure de la DBO₅ n'est qu'une estimation de la biodégradabilité. Les essais ont été réalisés en dupliquats sur quatre milieux de culture différents (**milieux 1, 2, 3 et 4**) (Tableau IV.5). Les solutions préparées ont été complétées par l'ajout d'une source supplémentaire de carbone (glucose à 5 g.L⁻¹ uniquement pour les milieux ((3) et (4)), d'une source supplémentaire d'azote (ions ammonium à 1 g.L⁻¹, uniquement pour les milieux ((2) et (4)), d'oligoéléments (solution de Trinci, 1969) et d'une solution de phosphates pour tous les milieux. Une correction du pH (neutralité) a été appliquée à toutes les solutions préparées. L'étude est réalisée en flacons agités de 250 mL,

contenant 100 mL de milieu. Les solutions préparées sont mise à l'étuve à 30°C et sous agitation constante (250 tr.min⁻¹), durant toute la durée de l'expérience (plusieurs jours). La concentration en ORII a été périodiquement déterminée sur toute la durée de l'expérience. Le suivi du pH et du développement bactérien a également été réalisé. Dans le **Tableau IV.5** sont résumés les différents milieux utilisés pour l'évaluation de la biodégradabilité des solutions non prétraitées par photocatalyse.

systèmes	ORII mg.L ⁻¹	NH ₄ ⁺ g.L ⁻¹	Glucose g.L ⁻¹	M. Trinci mL	KH ₂ PO ₄ mg.L ⁻¹	NaH ₂ PO ₄ mg.L ⁻¹
1	100	0	0	50	3.4	3.54
2	100	1	0	50	3.4	3.54
3	100	0	5	50	3.4	3.54
4	100	1	5	50	3.4	3.54

Tableau IV.5: Milieux utilisés pour évaluation de la décoloration de l'ORII

Les échantillons prélevés en milieu aseptique ont été centrifugés afin de séparer les microorganismes *Pseudomonas fluorescens* du reste de la solution. La concentration en ORII a légèrement baissé, d'environ 20% pour les milieux (3) et (4) et ce après 7 jours de traitement biologique, **Figure IV.1**. Pour les milieux (1) et (2), nous n'avons pas eu de changement dans la concentration en ORII. Une faible décoloration a donc eu lieu seulement en présence glucose comme source de carbone (milieux 3 et 4), une biosorption probable de l'ORII sur les microorganismes n'est pas à écarter. La croissance bactérienne est fortement ralentie au moment où il ne reste plus de carbone assimilable par les cellules (après consommation du glucose), **Figure IV.2a**.

Afin de vérifier, s'il y a eu croissance de la population, le pH du milieu ainsi que la turbidité ont été mesurés avant centrifugation. Aucune croissance n'a pu être observée sur les milieux (1) et (2). Pour les milieux (3) et (4), où il y'a une source de carbone et d'azote supplémentaire, on a eu un développement, **Figure IV.2a**. Les bactéries ont consommé le glucose pendant les premiers jours d'incubation. La croissance bactérienne est passée par un maximum pour se stabiliser entre 3.5 et 5 jours d'incubation. Un déclin a été constaté après 5 jours. En ce qui concerne le pH, une très légère acidification du milieu a été observée, de 7.2 à 6.93, **Figure IV.2b**. La diminution du pH, coïncide parfaitement avec la croissance bactérienne et la consommation du glucose. La concentration initiale en ORII a diminué de 17% seulement en présence d'une source supplémentaire en glucose et en ammoniacque.

En absence d'une source supplémentaire de carbone, il n'y a pas eu de croissance, ni de décoloration. Des constatations similaires ont été rapportées par [Barragan et al., 2007], lors de la dégradation de l'ORII en présence de *Morganella sp.*, *Enterobacter sp.*, *Pseudomonas sp.* Contrairement à l'ORII, [Kalme et al., 2007], ont montré que le Red HE7B est dégradé à 53% en 72 h avec une réduction de la DCO de 43 % en présence de *Pseudomonas desmolyticum NCIM 2112*.

Par contre, la croissance observée en présence d'une source supplémentaire de carbone montre que le colorant (ORII) n'inhibe pas le développement bactérien.

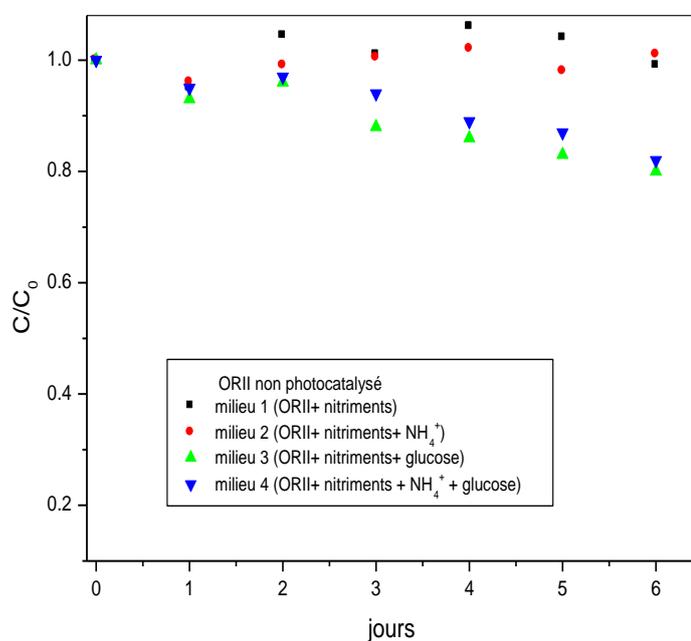


Figure IV.1: Evolution de la concentration au cours de la biodégradation en présence de *Pseudomonas fluorescens*

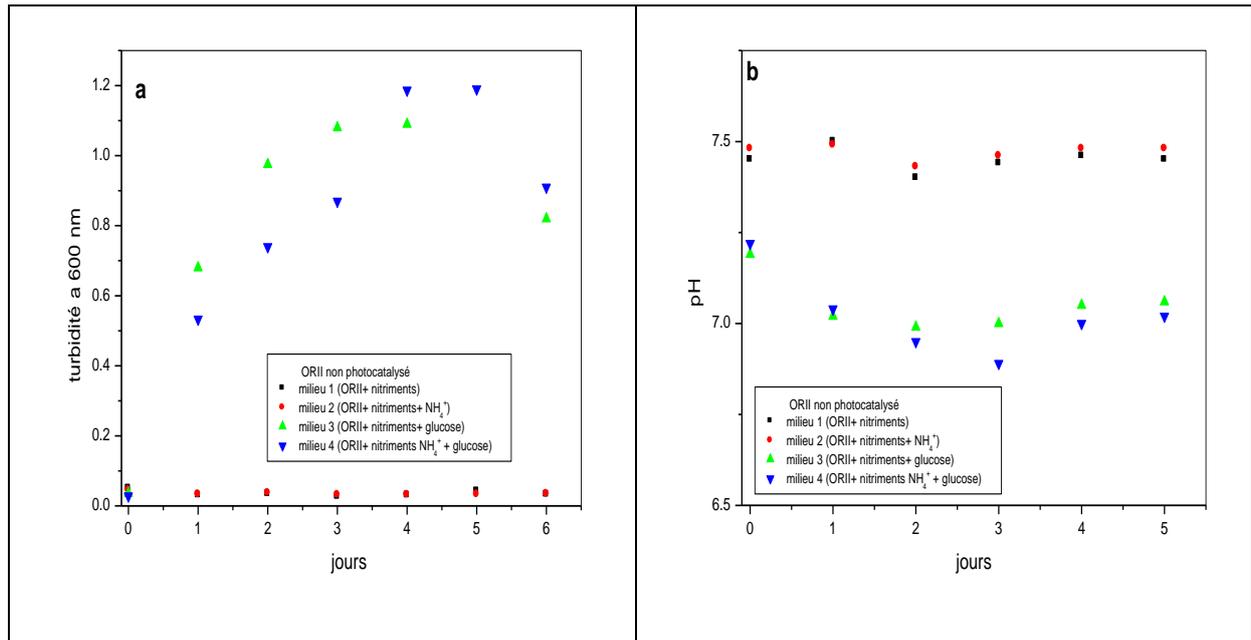


Figure IV.2 : Evolution de la turbidité (a) et du pH (b) au cours de la biodégradation en présence de *Pseudomonas fluorescens*

IV.2.a.2. Biodégradation d'une solution d'ORII décoloré à 100 % en présence de *Pseudomonas fluorescens*.

La solution décoloré à 100% n'a pas montré de croissance microbienne, ni de baisse de pH. Résultat attendu, au vu du très faible résiduel en COT.

IV.2.a.3. Décoloration et minéralisation biologique d'une solution d'ORII décolorée dans le Visible proche du solaire (avec TiO₂) en présence de *Pseudomonas fluorescens*

Une décoloration **totale (100 %)** d'une solution d'ORII (100 mg.L⁻¹) a été réalisée dans le réacteur en escalier en présence de trois lampes émettant dans le visible proche du solaire. La DBO₅ de cette solution a donnée une valeur de 10 mgO₂.L⁻¹ pour un temps d'irradiation de 96 heures. La DCO et le COT étaient respectivement égales à 17 mgO₂.L⁻¹ et 4.65 mgL⁻¹. Le rapport **DBO₅/DCO = 0.58** (solution complètement décolorée), montre que les intermédiaires de la photocatalyse dans le visible proche du solaire sont biodégradables, ce qui est favorable à un couplage avec un procédé biologique. Cependant, le temps nécessaire pour une décoloration totale du colorant dans le visible proche du solaire semble non économique d'un point de vue durée d'irradiation.

Dans le but d'améliorer la durée d'irradiation et permettre aux cellules d'assimiler la matière organique contenue dans la solution, nous avons choisi un taux de décoloration de 80 % d'ORII. La solution d'ORII à 100 mg.L⁻¹, décolorée jusqu'à 80% a les caractéristiques

suivantes : COT résiduel de 21.84 mg/L, concentration en ORII de 18.5 mg/l, une DCO de 70 mgO₂.L⁻¹, est une DBO₅ égale à 10 mgO₂.L⁻¹. À partir de cette solution trois milieux sont préparés:

Les différents milieux de cultures ont été complétés par l'ajout d'une source supplémentaire de carbone (glucose), d'une source supplémentaire d'azote (ions ammonium) et d'oligo-éléments (milieu de Trinci). Les différents milieux préparés sont résumés dans le **Tableau IV.6**.

Le traitement biologique a été effectué dans des flacons de 250 ml et à 30°C, Chaque essai a été dupliqué et plusieurs paramètres ont été suivis pendant le traitement biologique.

Milieu de culture	ORII	NH ₄ Cl mg/l	Glucose mg/l	Trinci mL	KH ₂ PO ₄ mg/l	NaH ₂ PO ₄ mg/l
a	Solution photocatalysée à 80%	0	0	50	3.4	3.54
b	Solution photocatalysée à 80%	0	100	50	3.4	3.54
c	Solution photocatalysée à 80%	75	100	50	3.4	3.54

Tableau IV.6: Les différents milieux de cultures préparés à partir de la solution irradiée à 80 % dans le visible proche du solaire (TiO₂/Visible proche du solaire).

La solution irradiée à 80 % (milieu **a**) n'a pas montré de décoloration pendant le traitement biologique. Nous avons vu plus haut (**IV.2.1**) que l'ORII seul, sans autre source de carbone ne peut être assimilé par les *Pseudomonas fluorescens* et qu'une croissance bactérienne ne peut être observée qu'en présence d'une source additionnelle de carbone.

Par ailleurs, seulement les milieux, **b** (avec glucose) et **c** (avec glucose et NH₄⁺) ont montré une décoloration **Figure IV.3**. Cependant, la vitesse de décoloration est plus importante sur le milieu **c** comparé à celle du milieu **b**, **Figure IV.3**. Cette différence de vitesse de décoloration est probablement due à la présence de la source supplémentaire d'azote dans le milieu **c**.

La diminution de la concentration en ORII (ou une probable adsorption) est relativement rapide dans les deux premiers jours, puis se stabilise par la suite. Une décoloration supplémentaire de 58 % (par rapport au 20% d'ORII restant après photocatalyse) a été obtenue pour la solution contenant du glucose de l'ammonium et de 54 % pour la solution contenant uniquement du glucose. Il semble que la décoloration cesse après disparition du glucose **Figure IV.3**. Les microorganismes présents dans les différents flacons ne semblent pas être inhibés par les sous-produits présents ; ils ne sont également pas inhibés

par les 20% de colorant encore présents dans la solution. Le développement microbien est important pendant le premier jour de culture, puis se stabilise dans les milieux contenant une source de carbone supplémentaire (et d'azote). Un déclin cellulaire a cependant été observé en fin de culture **Figure IV.4a**. Pour la solution ne contenant que la solution irradiée, aucune croissance n'a été observée ce qui indique un trop faible taux de carbone résiduel ou que les intermédiaires réactionnels issus du prétraitement (sous-produits) ne sont pas assimilables. On observe également une très légère diminution du pH à partir des premières heures, puis il tend à se stabiliser **Figure IV.4b**. La diminution du pH est donc très probablement liée à la consommation du glucose, conduisant à la production d'acides organiques. [Deacon, 1997](#) mentionne que la diminution du pH n'est pas forcément une conséquence de l'assimilation d'ammonium par les microorganismes.

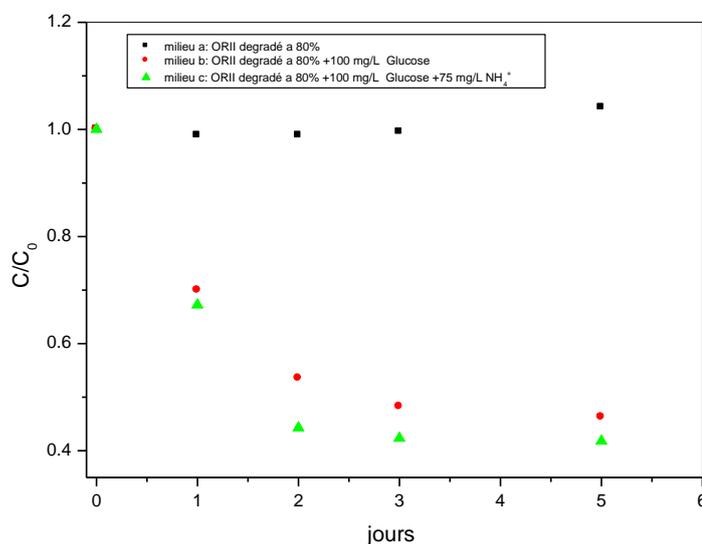


Figure IV.3: Evolution de la concentration de l'ORII dans la culture microbienne (*Pseudomonas fluorescens*) après 80% de décoloration par photocatalyse dans le visible proche du solaire

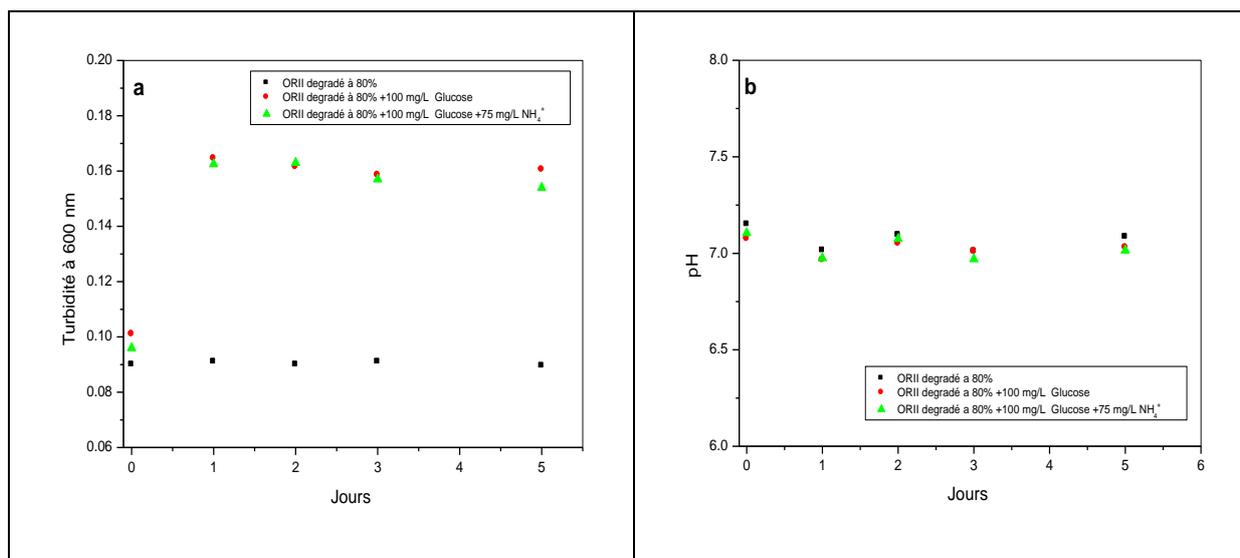


Figure IV.4: Evolution de la turbidité à 600 nm (a) et du pH (b) dans la culture microbienne (*Pseudomonas fluorescens*) après photocatalyse à 80% dans le visible proche du solaire.

D'après les résultats (**milieu a**) l'Orange II, et probablement ses sous-produits, ne sont pas métabolisés par *Pseudomonas fluorescens*. Cependant, ces composés ne sont pas inhibiteurs à la croissance des bactéries.

Un traitement avec d'autres microorganismes s'impose afin de conclure sur la faisabilité d'un couplage entre photocatalyse et traitement biologique. Ainsi le choix s'est porté sur l'utilisation des **boues activées** et l'utilisation d'une autre source d'énergie, le visible.

IV.2.b. Traitement biologique par boues activées

Le [schéma IV.2](#) suivant résume tous les milieux (solutions photocatalysées) utilisés dans le traitement biologique en présence de boues activées

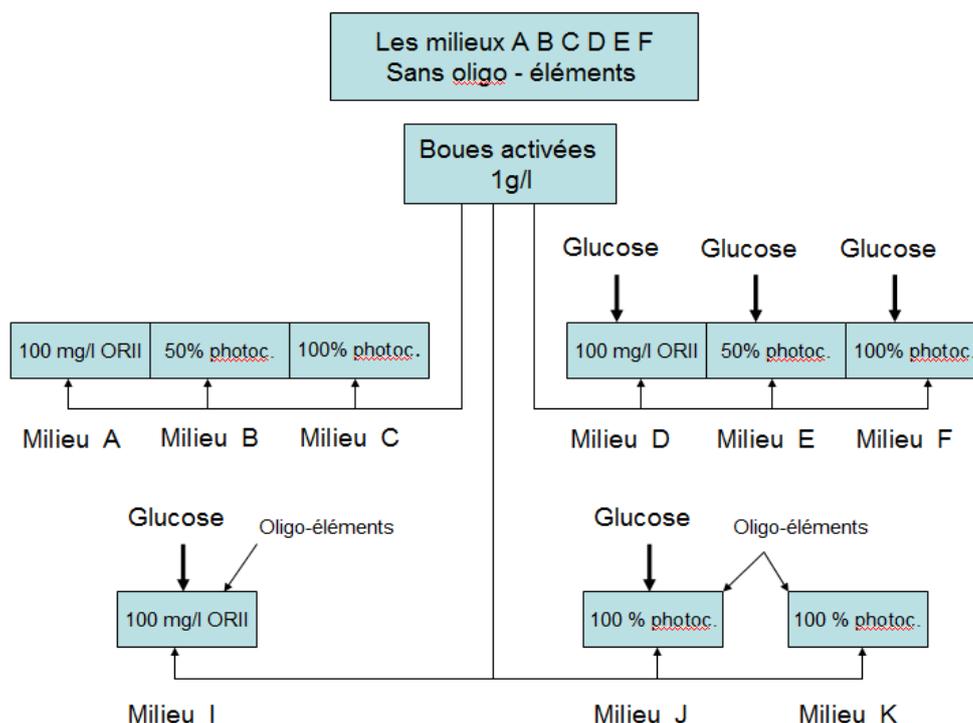


Schéma IV.2 : Résumé les milieux de cultures pour la biodégradation en présence de boues activées

IV.2.b.1. Traitement biologique avec boues activées de solutions photocatalysées dans le visible ($\text{TiO}_2/\text{Visible}$)

La dégradation de l'ORII a été réalisée dans deux milieux différents, **en présence** ou **non** d'oligo-éléments (solution de Trinci).

IV.2.b.1.A. Dégradation biologique de l'ORII en présence de boues activées (sans milieu de Trinci) (milieux A, B, C, D, E et F)

Les boues activées sont une matrice complexe composée principalement de bactéries, de moisissures et de levures.

Les cultures, en mode discontinu, sont menées en flacons agités de 250 mL contenant 100 mL de milieu.

Les milieux étudiés en présence des boues activées sont résumés dans le **Tableau IV.7**. Les milieux (A), (B) et (C) ne contiennent pas de source de carbone additionnelle, afin d'observer une éventuelle croissance dans le cas de solutions (concentration initiale de 100 mg.L^{-1} en ORII):

- i) non photo-dégradées (milieu A),
- ii) photo-dégradées à 50% (milieu B) et

iii) photo-dégradées à 100% (milieu C).

Une autre série (milieux D, E et F) de tests a été réalisé avec des milieux similaires à la première série (A, B et C), mais avec ajout de glucose (Tableau IV-7). Toutes les séries sontensemencées par 1 g.L⁻¹ de boues activées.

Milieu	solution	Glucose mg.L ⁻¹	KH ₂ PO ₄ mg.L ⁻¹	NaH ₂ PO ₄ mg.L ⁻¹	MgSO ₄ mg.L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ mg.L ⁻¹
A	ORII 100 mg/l Non photocatalysée	0	20	20	10	75
B	Solution photocatalysée à 50%	0	20	20	10	75
C	Solution photocatalysée à 100 %	0	20	20	10	75
D	ORII 100 mg.L ⁻¹ Non photocatalysée	100	20	20	10	75
E	Solution photocatalysée à 50%	100	20	20	10	75
F	Solution photocatalysée à 100 %	100	20	20	10	75

Tableau IV.7: Les différents milieux de culture préparés à partir de solutions non irradiées et solutions irradiées à 50 et 100 % dans le visible.

Les paramètres suivies sont dans cette partie, sont: la concentration en ORII, la DCO, le COT, le développement microbien déduit de la mesure de la turbidité a 600 nm et enfin l'évolution du pH des différents milieux.

IV.2.b.1.A.1. Evolution de la concentration en ORII dans les milieux A, B, D et E

On constate qu'il n'y a pas de diminution de la concentration en colorant pour les milieux A, B, D et E, c'est-à-dire pour les solutions photocatalysées (à 50% dans l'UV/visible) (milieux B et E) ou non photocatalysées (milieux A et D), indépendamment de la présence ou non de glucose (Tableau IV.8).

Aucune biosorption n'a été constatée, puisque nous n'avons pas de variation de la concentration en colorant. Aucun développement microbien n'a eu lieu dans ces milieux. On constate que vers la fin de la culture, la concentration en colorants des différents milieux a légèrement augmenté, et ce, suite à une évaporation d'eau pendant la période de traitement biologique (aérobie). Pagga et Brown, 1986, montrent que le mécanisme principal de décoloration des colorants azoïques est leur adsorption sur les boues activées.

Milieu	ORII mg.L ⁻¹
--------	-------------------------

		0 jour	2 ^{ème} jour	6 ^{ème} jour
A	ORII 100 mg/L sans glucose	95.58	94.62	98.73
B	ORII photocatalysé à 50 %	50.74	51.32	53.17
D	ORII 100 mg/L présence de glucose	93.62	93.03	96.58
E	ORII photocatalysé à 50 %	50.15	50.57	53.17

Tableau IV.8 : Evolution de la concentration en ORII pendant le traitement biologique en présence de boues activées

IV.2.b.1.A.2. Evolution de la DCO (milieu sans glucose et sans oligo-éléments : A, B et C)

Pour la solution photocatalysée à 100 % dans le visible (**milieu C**), la DCO a diminué de 82 à 75 mg d'O₂/l au 13^{ème} jour. Une augmentation de la DCO pour la solution photocatalysée à 50 % (**milieu B**) et la solution non photocatalysée (**milieu A**) est probablement due à l'évaporation de la solution et à la lyse des microorganismes pendant le traitement biologique. En effet, aucune croissance n'a été observée sur ces solutions, malgré l'existence des sous-produits pour le cas de la solution photocatalysée à 50% (**milieu B**), **Figure IV.5**.

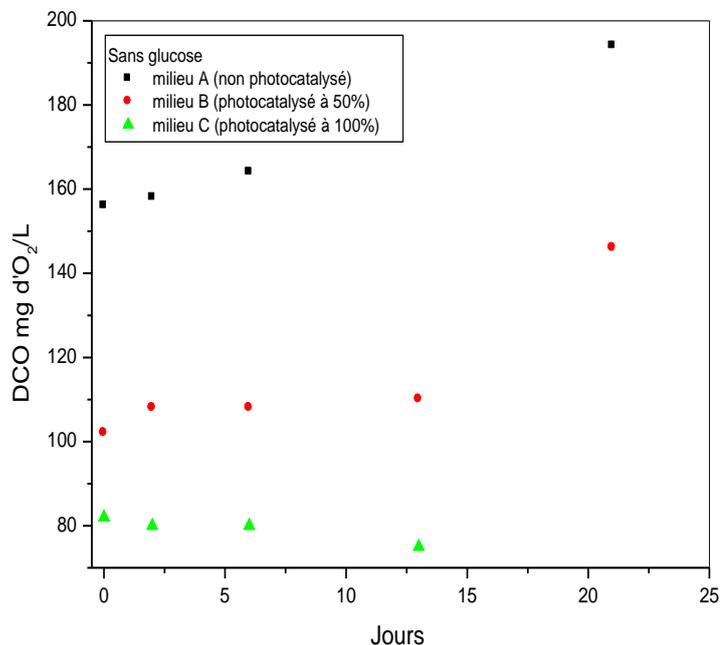


Figure IV.5 : Evolution de la DCO pour les milieux sans oligo-éléments (Trinci) et sans glucose (boues activées)

Une diminution de la DCO a été observée durant les deux premiers jours de culture

pour les milieux D, E et F, contenant 100 mg/l de glucose. La diminution de la DCO pour les différentes solutions est due majoritairement à la consommation du glucose par les bactéries. Les différences en quantités, en termes de DCO, sont plus au moins proches de la quantité de glucose introduite initialement. En effet, pour une DCO théorique due au glucose de 106.67 mg d'O₂ pour 100 mg de glucose, la quantité en termes de DCO consommée pendant la première semaine est presque équivalente à la quantité de glucose introduite soit 102 mgO₂L⁻¹ pour la solution photocatalysée à 100% (milieu F), 126 mgO₂.L⁻¹ pour la solution photocatalysée à 50% (milieu E) et 88 mgO₂.L⁻¹ pour la solution non photocatalysée (milieu D), **Figure IV.6**.

Les DCO résiduelles après consommation du glucose sont respectivement de 56, 120 et 172 mgO₂ L⁻¹ pour le milieu **F** (solution totalement décolorée), décolorée à 50% (milieu **E**) et enfin la solution non décolorée (milieu **D**). Les différences qui existent en termes de DCO entre ses milieux peuvent donc être attribuées à la quantité d'ORII se trouvant initialement dans les différents milieux avant traitement biologique. En d'autre terme la diminution de la DCO est seulement due à la consommation du glucose par les boues activées. La DCO remonte à chaque fois vers la fin du traitement biologique suite à de l'évaporation.

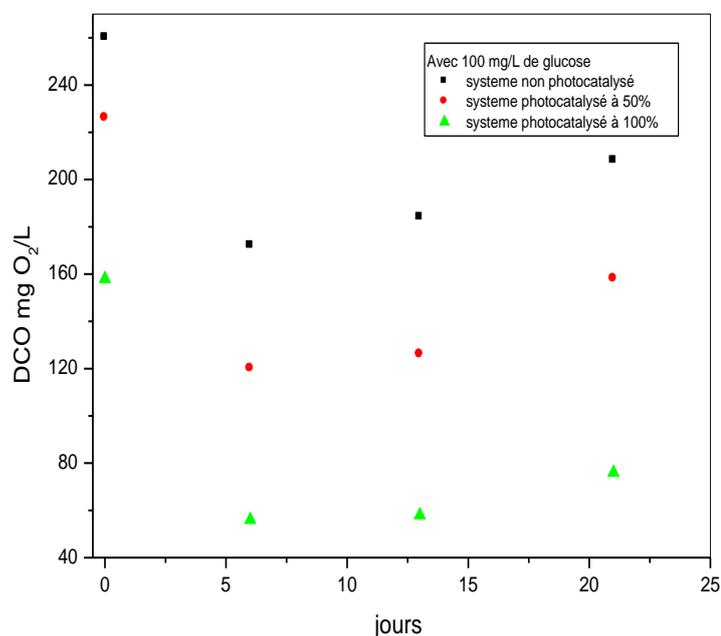


Figure IV.6 : Evolution de la DCO en fonction du temps d'incubation pour les milieux D, E et F (boues activées)

IV.2.b.1.A.3. Evolution du COT dans les milieux sans glucose et sans oligo-éléments (A, B et C)

Pour les milieux (A, B et C) ne contenant pas de glucose le COT est resté stable (solution photocatalysée à 100%) pendant plusieurs jours et une augmentation vers la fin de l'incubation est observée, due probablement à une perte d'eau par évaporation ou par lyse des bactéries, **Figure IV.7**. Cela montre qu'il n'y a aucune dégradation de colorant en absence d'une source de carbone assimilable comme le glucose. Les sous-produits de la photocatalyse n'ont pas été consommés par les microorganismes, malgré une décoloration complète de la solution (16.2 mgC.L^{-1} après 422 heures d'irradiation).

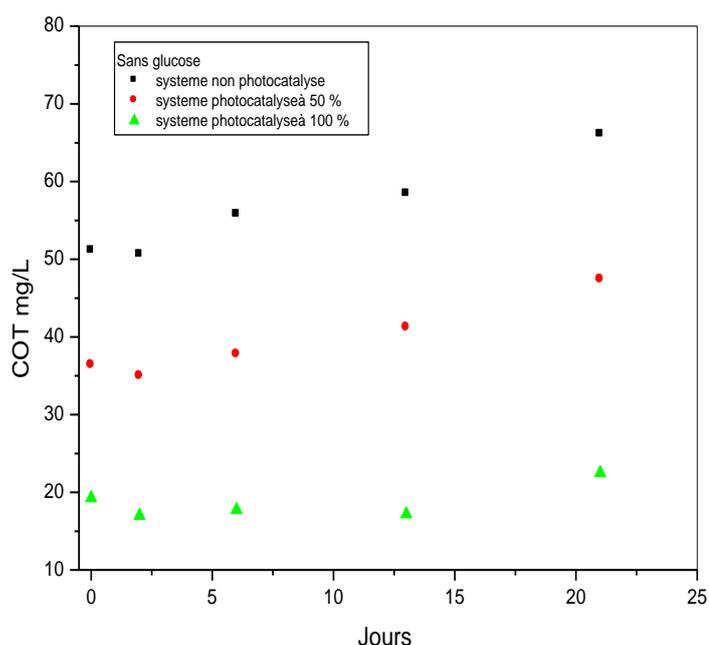


Figure IV.7 : Evolution du COT pour les milieux sans glucose (milieux A, B, et C) (boues activées)

IV. 2.b.1.A.4. Evolution du COT dans les milieux avec glucose et sans oligo-éléments (D, E et F)

Par contre, pour les milieux D, E et F contenant du glucose, les COT ont fortement diminué pendant les premières 48 h d'incubation en présence de boues activées. Les quantités consommées par les boues activées sont respectivement de 38.86, 34.21 et 32.91 mg/L pour les milieux F (photocatalysée à 100%), E (photocatalysée à 50%) et D (non photocatalysée). Cette consommation du COT coïncide plus au moins bien avec la consommation du glucose.

Les quantités résiduelles en COT après 13 jours de traitement biologique sont égales aux quantités de COT avant introduction du glucose dans les différents milieux, soit 58.7 mgC.L^{-1} , 41.7 mgC.L^{-1} et 19.4 mgC.L^{-1} pour respectivement les milieux F, E et D (cf

traitement de l'ORII dans le visible), **Figure IV.8**.

Les microorganismes ne semblent pas avoir assimilé les sous-produits de la dégradation photocatalytique dans le visible (milieu E et F). De plus, le colorant ne semble pas inhiber le développement microbien, mais ne semble pas avoir été biosorbé par les microorganismes.

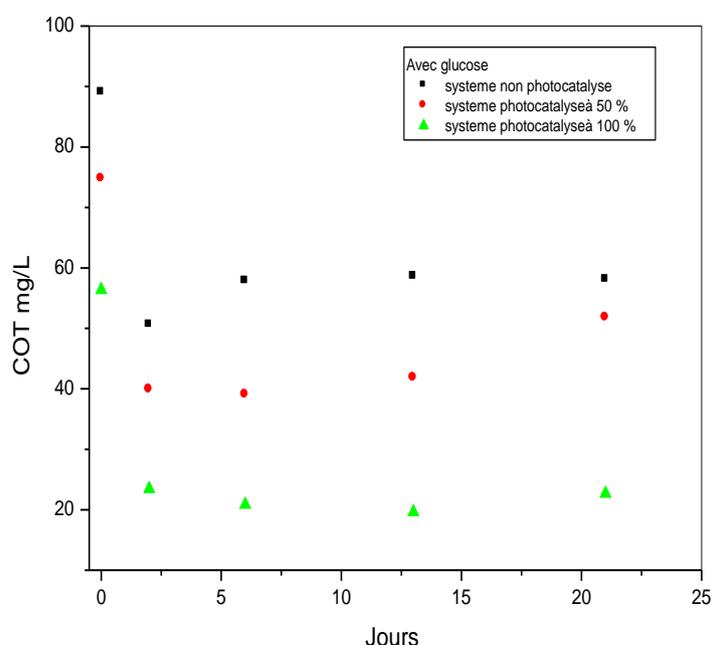


Figure IV.8: Evolution du COT en fonction du temps d'incubation pour les milieux sans glucose (boues activées)

IV.2.b.1.A.5. Développement bactérien

Les boues activées ne se sont pas développées pour les milieux ne contenant pas de source de carbone (milieu A, B et C). La turbidité a diminué pendant les deux premiers jours et le pH est plus ou moins resté constant durant toute la durée de l'incubation. Par ailleurs les milieux contenant du glucose comme source additionnelle de carbone (milieux D, E et F) ont connu un développement microbien et le pH a montré une légère décroissance liée à la consommation du glucose, qui conduit à la production de protons H^+ (proportionnelle à la quantité de glucose consommée, **Figure IV.9a et b**). Pour de fortes concentrations en glucose, nous avons observé de grandes variations du pH et une croissance importante.

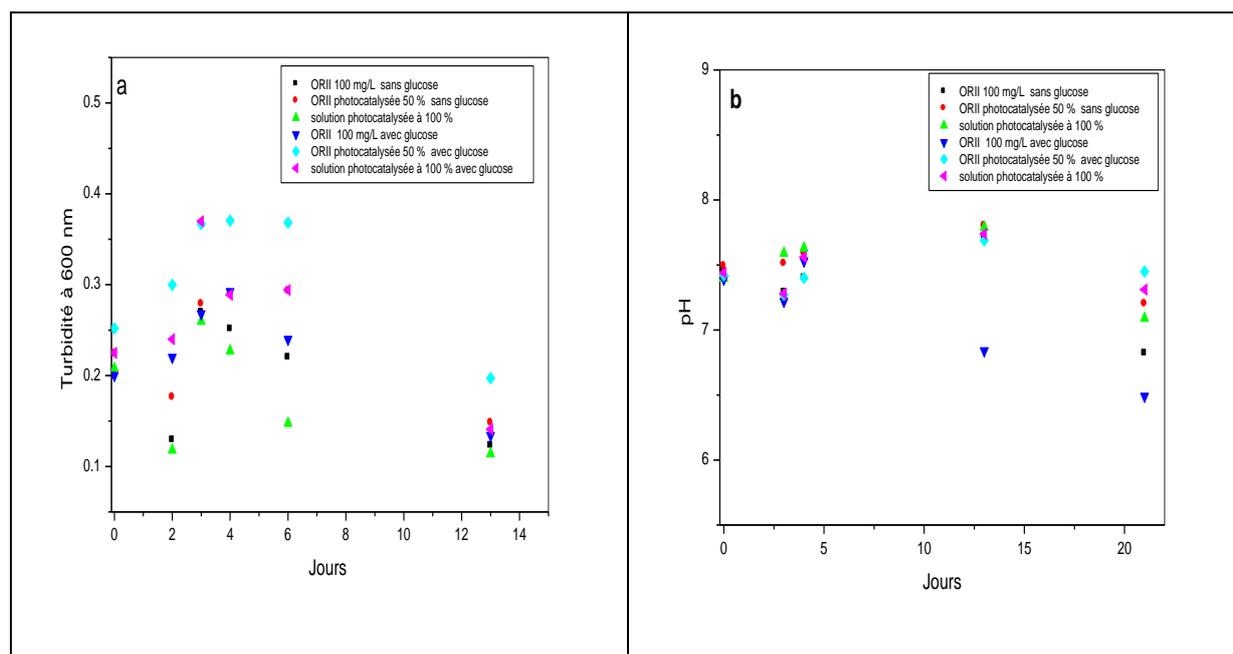


Figure IV.9: Evolution de la turbidité à 600 nm (a) et du pH (b) au cours de l'incubation (boues activées)

IV.2. b.1.B. Dégradation de l'ORII en présence d'oligo-éléments (Milieu I, J et K)

Le traitement biologique a été effectué, par mise au contact de boues activées, d'une solution non irradiée d'ORII (milieu I) et de deux solutions irradiées jusqu'à dégradation totale du colorant (milieu J et K). Ces solutions ont été complétées par un ajout d'une source supplémentaire d'azote (ions ammonium à 75 ppm) et d'oligo-éléments (milieu de Trinci et d'une source supplémentaire de carbone (glucose à 100 ppm) uniquement pour les (milieux I et J). Les différents milieux sont regroupés sur le [Tableau IV.9](#). Un suivi du colorant (ORII) a été réalisé afin de déterminer s'il était bio-assimilable par les bactéries. L'étude réalisée en flacons agités a été menée pendant 21 jours.

milieu	Solution	Glucose mL L ⁻¹	Trinci mL L ⁻¹	KH ₂ PO ₄ g L ⁻¹	Na ₂ PO ₄ g L ⁻¹	NH ₄ Cl mg.L ⁻¹
I	ORII à 100 mg L ⁻¹ non photocatalysé	100	50	3.55	3.4	75
J	Solution d'ORII photocatalysé à 100%	100	50	3.55	3.4	75
K	Solution d'ORII photocatalysé à 100%	0	50	3.55	3.4	75

Tableau IV.9: Milieux de culture préparés à partir de solutions non irradiées et solutions irradiée à 100 % dans le visible en présence de Trinci

IV.2. b.1.B.1 Évolution de la concentration en ORII (Milieu I)

Aucune dégradation n'a eu lieu dans le milieu photodegradé dans le visible pour une concentration initiale de 100 mg/l en présence de glucose et sans milieu de Trinci, (milieu D). Pour le même milieu mais en présence d'une solution de Trinci, (milieu I), la concentration initiale en colorant (ORII) a diminué de 95.5 mg.L⁻¹ jusqu'à 60.1 mg.L⁻¹, soit une réduction de 37.08 %. Cette décoloration a essentiellement eu lieu pendant la 1^{ère} semaine d'incubation, puis la concentration en ORII s'est stabilisée à 60.1 mg.L⁻¹, **Figure IV.10**. Ces résultats montrent que la présence d'une source additionnelle de carbone et des oligo-éléments est nécessaire à la décoloration. Il semble que des phénomènes d'adsorption jouent un grand rôle dans la décoloration sans pour autant négliger la part de la biodégradation. Aucune croissance microbienne n'est observée dans les milieux montrant un déficit en oligo-éléments et en source de carbone assimilable.

Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature, puisqu'une décoloration est généralement observée en présence d'une source de carbone assimilable additionnelle [Blanquez, et al 2003 ; Lucas et al., 2006 ; Brosillon et al., 2008].

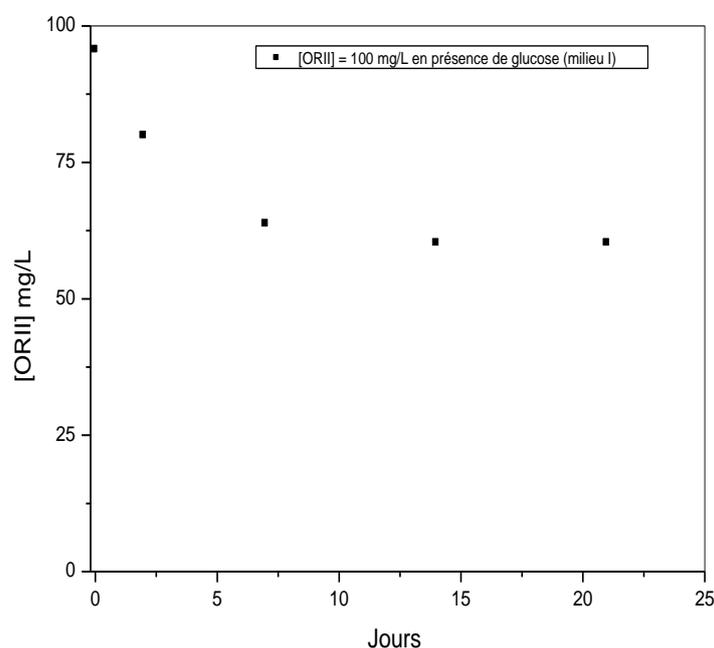


Figure IV.10: Evolution de la concentration en ORII pendant la bio-décoloration, milieu I (boues activées)

IV.2. b.1.B.2. Evolution de la DCO et du COT (Milieux I, J et K)

Des diminutions de la teneur en COT, et en DCO ont lieu uniquement durant la 1^{ère} semaine d'incubation. Les baisses de COT et DCO ont eu lieu seulement pour les milieux contenant une source de carbone supplémentaire, le glucose (milieux I et J) **Tableau IV.10**. Cette diminution coïncide avec la consommation du glucose par les boues activées.

Milieux	Δ COT		Δ DCO	
	2 semaines	3 semaines		2 semaines
I	24 %	23%	I	24 %
J	20 %	14%	J	20 %
K		1%	K	

Tableau IV.10: Evolution de la DCO et du COT pour les milieux I, J et K ; prétraitement TiO_2 /Visible et traitement biologique en présence

L'augmentation du COT après 10 jours de culture, peut s'expliquer par la lyse cellulaire; les micro-organismes relarguent dans le milieu des composés organiques.

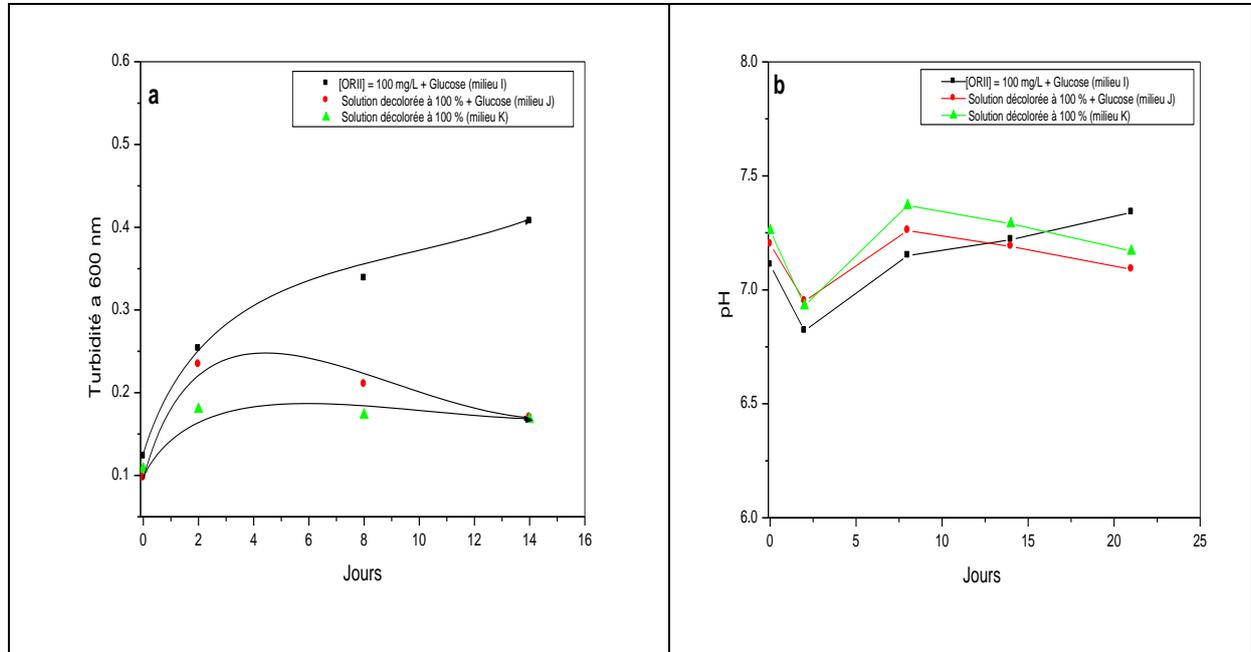
Ces résultats nous permettent de conclure que la solution irradiée d'ORII n'est pas biodégradée par les boues activées. Cette étude est en accord avec les résultats de biodégradabilité (DBO_5) montrant que pour la durée d'irradiation choisi, la solution n'est pas biodégradable, même si une amélioration a été constatée.

Les **Figures ci-dessous (IV.11a et b)** montrent que malgré l'ajout de glucose, d'ammonium et d'oligo-éléments, aucune croissance microbienne significative n'est observée pour les solutions décolorées jusqu'à 100 % (milieux (J) et (K)). Cependant, une augmentation de turbidité a été observée pour le milieu (I), soulignée par la diminution de pH observée après un jour de culture. Le pH augmente ensuite très légèrement, puis se stabilise après 8 jours de traitement biologique (la diminution de pH coïncide avec la consommation du glucose)

Toutefois, les valeurs données par la turbidité (absorbance à 600 nm) ne permettent pas de conclure quant à la viabilité des boues pour les solutions décolorées à 100%. Une précédente étude avait également montré une consommation totale du glucose après deux jours de culture [Yahiat, 2010]. L'ammonium a également été consommé uniquement pendant cette période (**Figure IV.12**), soit au maximum 20% de la concentration initiale pour les milieux I et J. Le milieu K ne contenant pas de supplément en glucose a présenté un taux de

consommation en ions ammonium de seulement $\approx 3\%$

La présence d'ORII et des intermédiaires réactionnels ne semblent donc pas avoir eu d'effets inhibiteurs sur la croissance microbienne.



Figures IV.11 : Evolution de la turbidité (a) et du pH (b) des milieux I, J et K (boues activées)

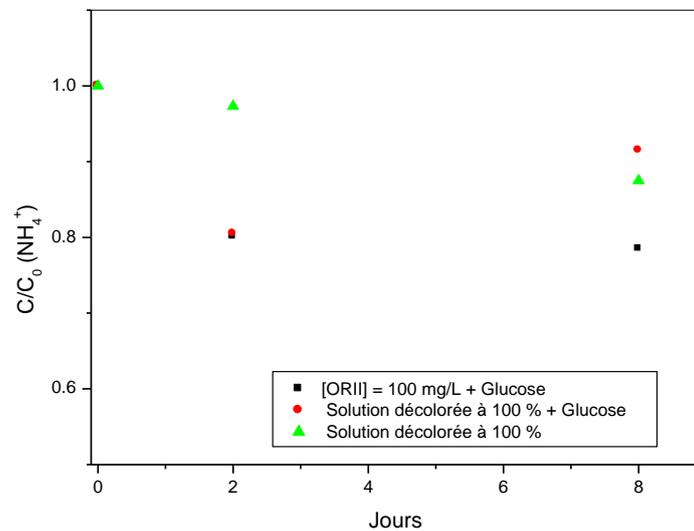


Figure IV.12 : Consommation de l'ammoniaque au cours de la biodégradation en présence de boues activées (1 g.L^{-1})

IV.3. Conclusion

Une stratégie générale pour élaborer un procédé couplé, photochimiques et biologiques pour le traitement des eaux usées biorécalcitrantes a été testé. Pour l'élaboration de cette stratégie, les points suivants doivent être considérés: la biodégradabilité initial des polluants (sans aucun prétraitement), les caractéristiques chimiques et biologiques des solutions photo-traitées, définir le temps de prétraitement optimal, choix de la biomasse et l'efficacité du réacteur couplé. En effet, la détermination des paramètres globaux tels que la DBO₅, DCO et COT sont indispensable afin d'évaluer l'évolution de la biodégradabilité des solutions après prétraitement photocatalytique.

Trois types d'irradiation sont appliqués dans le prétraitement photocatalytique (TiO₂/UV, TiO₂/Visible proche du solaire et TiO₂/Visible) afin de voir quel est le plus adapté pour le couplage avec un procédé biologique puisque ils ont montrés des mécanismes différents de dégradation des colorants azoïques. Une valeur nulle en DBO₅ est trouvée pour tous les colorants (avant photocatalyse) confirment donc la non-biodégradabilité des colorants étudiés. Après prétraitement photocatalytique dans l'UV jusqu'à décoloration complète des colorants, les valeurs en DBO₅ restent très faibles. Dans le meilleur cas une valeur de 5 mg O₂.L⁻¹ a été obtenue pour le MRSS. Des rapports DBO₅/DCO <0.4 des solutions décolorées des quarte colorants (ORII, AR183, BS, MRSS) par prétraitement, indiquent la non biodégradabilité dans nos conditions expérimentales. L'ORII a été retenue comme candidat pour un couplage avec un procédé biologique puisque après prétraitement il a montré une diminution de la toxicité (EC₅₀) comparé aux autres colorants étudiés, surtout le BS et l'AR183 dont la toxicité a fortement augmenté après prétraitement.

Après correction de pH (7 < pH < 7.5) des solutions prétraitées par POA, la biodégradation d'ORII est réalisée en flacons agités. Deux types de biomasses ont été essayés, une souche pure de *Pseudomonas fluorescens* et des boues activées.

Les testes en présence *Pseudomonas fluorescens* ont été réalisés en premier lieu (premières séries) dans des solutions non prétraités afin de voir la capacité des PF d'assimilés ou non le colorant azoïque. Les milieux contenant une source de carbone (glucose), d'oligoélément et d'azote ammoniacal ont montré une décoloration maximale de 20 % en 7 jours, tandis que les milieux ne contenant que le polluant seul, aucune décoloration n'a été signalé ou observé. En effet, la croissance bactérienne n'a été observée que dans les milieux contenant une source supplémentaire de carbone ce qui montre que le colorant (ORII) n'inhibe pas le développement bactérien. Les bactéries ont consommé le glucose pendant les premiers jours d'incubation. La diminution du pH, coïncide parfaitement avec la croissance

bactérienne et la consommation du glucose. La croissance bactérienne et la décoloration sont fortement ralenties au moment où il ne reste plus de carbone assimilable par les cellules (après consommation du glucose).

Un prétraitement photocatalytique dans le visible proche du solaire semble peut être favorable pour un couplage avec un système biologique puisque le mécanisme de décoloration s'apparente différent à celui de l'UV. Afin d'écarter la thèse d'une probable adsorption du colorant dans la matrice des bactéries dans les fortes concentrations en glucose et ammoniac (respectivement 5 et 1 g/L, cas précédent), une très faible concentration en glucose et ammoniac sont adoptés soit respectivement 100 et 75 mg/L.

La deuxième série de tests de biodégradabilité en présence de *Pseudomonas fluorescens*, (PF) pour des solutions prétraités dans le visible proche du solaire jusqu'à décoloration complète (décoloré a 100%) a été réalisé, le rapport $DBO_5/DCO = 0.58$ trouvé montre que la solution est biodégradable, mais le résiduel en matière organique est très faible pour un couplage, puisque la minéralisation va dans le même sens de la décoloration. Un temps de prétraitement dans le visible proche du solaire de 45 h, qui correspond à un taux de décoloration de 80% a été effectuée compte tenu que le temps nécessaire pour une décoloration totale du colorant dans le visible proche du solaire (92 h) semble non économique d'un point de vue durée d'irradiation en plus la quantité en sous-produits à 21 h de prétraitement est maximal (chapitre III).

A partir de le la solution photocatalysée dans le visible proche du solaire, trois systèmes ont été préparés. La solution irradiée à 80 % ne contenant pas de source de carbone (glucose) n'a pas montré de décoloration pendant le traitement biologique. Par ailleurs, seulement les milieux contenant du glucose et ou glucose/ammoniac ont montrés une décoloration. Cependant, la vitesse de décoloration est plus importante dans le milieu contenant du glucose et ammoniac. Un taux de réduction de la couleur de 58 % des 20 mg/L restant du prétraitement (POA) est obtenu (soit 12 mg.L^{-1}). Il semble que la décoloration cesse après disparition du glucose. Encore une autre fois la décoloration et le développement microbien sont fortement ralenties après la disparition du glucose qui a été consommé pendant les premières heures du traitement biologique.

Une autre série de traitement biologique a été effectué cette fois-ci en présence de boues activées avec des solutions prétraitées dans le visible. En effet, trois séries de milieux ont été testés: milieux sans glucose et sans oligoélément, milieux avec glucose et sans oligoéléments et enfin milieux avec glucose et oligoéléments. Les milieux sans glucose n'ont

pas montrés de décoloration ni développement bactérien, seules la solution totalement décoloré en prétraitement et les solutions glucosé ont montrés une diminution de la DCO et du COT. Les DCO et COT rabattus sont équivalents à la quantité du glucose initialement introduite dans les différents milieux. En ce qui concerne les milieux contenant du glucose et d'oligoéléments, une décoloration de 38% a été obtenue pour une concentration initiale en colorant de 100 mg.L^{-1} (solution non prétraité) contre seulement 20 % en présence de PF. Nous signalons que la concentration en glucose en présence de boues activées était de 100 mg/L contre 5 g/L en présence des PF.

Pour les solutions totalement décolorés par prétraitement photocatalytique, un léger développement bactérien a été constaté. Toutefois, les valeurs données par la turbidité (absorbance à 600 nm) ne permettent pas de conclure quant à la viabilité des boues pour les solutions décolorées à 100%. Le prétraitement photocatalytique en présence de (TiO_2 anatase) pousse la décoloration jusqu'à la minéralisation totale ce qui ne laisse pas de matière organique résiduels pour les procédés biologiques. Les boues activées ont un pouvoir décolorant (38%) meilleurs que les PF (20%) malgré une faible concentration en glucose

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'élimination des colorants azoïques présents dans les effluents d'industrie du textile et de la tannerie par le couplage d'un procédé d'oxydation avancée (POA) utilisé comme prétraitement et un traitement biologique conventionnel. Ainsi, cette recherche a comporté deux volets. Le premier s'est axé sur la dégradation photocatalytique avec trois types d'irradiations différentes (UV/TiO₂, Visible proche du solaire/TiO₂ et Visible/TiO₂). Dans chaque cas le photocatalyseur, TiO₂, était déposé sur de la cellulose non tissée. L'objectif de ce prétraitement par photocatalyse était de former des sous-produits moins toxiques et plus biodégradables que le polluant initial. Dans la deuxième partie nous sommes intéressés à la dégradation biologique des solutions prétraitées pour compléter l'épuration de l'effluent. Deux types de microorganisme ont été testés, une souche pure *Pseudomonas fluorescens* et des boues activées.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que la photocatalyse est efficace pour le traitement des eaux polluées par des colorants azoïques. La dégradation des colorants azoïques est effectuée par l'action oxydante des OH[•] produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux hydroxyles sont produit uniquement dans le système UV et visible proche du solaire. Les radicaux hydroxyles sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques. Dans le visible, un autre mécanisme qui intervient dans le processus de dégradation, soit uniquement un transfert d'électrons.

La photolyse des colorants étudiés, ORII, BS, AR183 et MRSS a donné de très faibles taux de décoloration après une journée d'exposition des colorants aux UV. Les travaux réalisés ont permis de montrer que tous les systèmes étudiés (TiO₂/UV, TiO₂/Vis proche du solaire, TiO₂/Vis) conduisent tous à une décoloration suivie d'une minéralisation plus au moins complète avec des mécanismes de dégradations photocatalytique différents.

Les colorants azoïques ayant des ions sulfonates dans leurs structures moléculaires ont des vitesses de décoloration et de minéralisation beaucoup plus rapides que celle ne contenant pas d'hétéroatomes comme le MRSS. En effet, un abattement de la couleur de 29%, 88%, 91% et 92% et une minéralisation de 9.6%, 62.12%, 68.2%, 72.5% en termes de COT sont obtenus après 5 h d'exposition à l'irradiation UV respectivement pour le MRSS, AR183, ORII et le BS.

La minéralisation va dans le même sens que la décoloration mais avec une vitesse plus faible. Un résiduel en COT dans la solution après une décoloration totale du polluant est

expliqué par la vitesse de clivage de la liaison azoïque qui est plus élevée par rapport à la rupture du noyau benzénique ce qui nécessite un temps plus important pour la minéralisation totale. La DCO évolue dans le même sens que le COT, leur rapport (DCO/COT), permet de rechercher donc les conditions optimales d'irradiation photocatalytique afin d'éliminer la toxicité et d'augmenter la biodégradabilité. Pour une concentration initiale de 100 mg L^{-1} , ce rapport est constant pendant la photocatalyse et égal à 3.54 pour l'ORII, il est légèrement décroissant pour le MRSS, pour le cas du BS, ce rapport est décroissant au début de la photodégradation et tend à se stabiliser vers la fin.

L'azote de la molécule du colorant azoïque se libère sous forme d'ions ammonium, nitrate et probablement en azote gazeux. La stœchiométrie n'est pas atteinte en ce qui concerne l'azote. La proportion en NH_4^+ par rapport aux NO_3^- est de 8.2, 10, 11 et 14,6 fois plus élevée respectivement pour l'AR183, ORII, MRSS et BS. D'autre part, les sulfonates sont transformés en SO_4^{2-} . La quantité de sulfate dosé dans la solution d'ORII est égale à 78%, pour le BS elle est de 71% et pour l'AR183 elle est égale à 36 % de la stœchiométrie. Le reste des ions sulfates sont probablement adsorbés sur le média catalytique puisque la surface du photocatalyseur (TiO_2) aux pH acides est sous forme TiOH_2^+ . Les ions chlorures de l'AR183 n'ont pas montré d'adsorption sur le média catalytique, tout le chlore de la molécule est dosé dans la solution irradiée sous forme de chlorures.

La vitesse de décoloration de l'ORII dans le **visible proche du solaire/ TiO_2** est nettement très faible que celle obtenue dans le système **UV/ TiO_2** . Le temps de décoloration est passé de 7h dans l'UV/ TiO_2 à 100 h dans le visible proche du solaire. La tendance globale de décoloration et de minéralisation est la même dans les deux types d'irradiations sauf que les vitesses sont nettement très différentes. Les ions NH_4^+ et NO_3^- formés en prétraitement dans le **visible proche du solaire/ TiO_2**

La dégradation de l'ORII dans le **visible/ TiO_2** est possible mais avec des vitesses de décoloration et de déminéralisation beaucoup plus lentes comparées aux systèmes (UV/ TiO_2 , TiO_2 /Visps). Aucune trace en ions NH_4^+ n'a été détectée durant l'irradiation, les ions NO_3^- formés se sont ensuite oxydés après avoir atteint un seuil maximal de 0.24 mg L^{-1} à 95 heures d'irradiation (soit 0.72% de la stœchiométrie). Le rapport DCO/COT est légèrement décroissant, donc le couplage avec un procédé biologique est favorable.

La concentration en SO_4^{2-} libérée dans la solution est inversement proportionnelle au COT résiduel. Les valeurs trouvées pour les trois systèmes après décoloration complète sont :

- 8.12 mg L^{-1} de SO_4^{2-} et 32.0 % COT pour le système Vis/ TiO_2

- 14.2 mg L⁻¹ de SO₄²⁻ et 23.8% COT pour le système Vis_{PS}/TiO₂

- 17.9 mg L⁻¹ de SO₄²⁻ et 18.3% COT pour le système UV/TiO₂.

Cette constatation permet de dire aussi qu'il reste une quantité de molécules organiques contenant des sulfonates.

Décoloration biologiques

La non-biodégradabilité des colorants étudiés est confirmée par la valeur nulle en DBO₅ trouvée pour tous les colorants. Le traitement biologique a été appliqué après un prétraitement photocatalytique par les trois systèmes photocatalytiques (TiO₂/UV, TiO₂/Visible proche du solaire et TiO₂/Visible).

Après prétraitement photocatalytique dans l'UV/TiO₂ jusqu'à décoloration complète des colorants, les valeurs en DBO₅ obtenues restent très faibles, soit 2 mgO₂L⁻¹ pour l'ORII. Des rapports DBO₅/DCO < 0.4 montrent la non-biodégradabilité des solutions décolorées par photocatalyse.

Le colorant choisi (ORII) pour le traitement biologique a montré une diminution de la toxicité après prétraitement contrairement aux autres colorants tels que BS et l'AR183. Les *Pseudomonas fluorescens* se sont montrés incapable d'assimiler le colorant dans les milieux sans glucose, d'oligoéléments et de source d'azote. Dans les milieux glucosés (5gL⁻¹), contenant des oligoéléments et d'azote ammoniacal (1gL⁻¹), la décoloration a atteint 20 % en 7 jours pour une concentration initiale en ORII de 100 mgL⁻¹. Il apparait que la diminution du pH, et la croissance bactérienne, coïncide avec la consommation du glucose. En effet, la croissance bactérienne et la décoloration sont fortement ralenties au moment où il ne reste plus de carbone assimilable (glucose) par les cellules. Le rapport DBO₅/DCO ≈ 0.60 montre que de la solution prétraitée dans le visible proche du solaire/TiO₂ jusqu'à décoloration complète est biodégradable mais le résiduel en matière organique est jugé faible pour un couplage avec le procédé biologique.

Un temps de prétraitement dans le visible proche du solaire de 45 h (80% de décoloration) semble économique d'un point de vue durée d'irradiation. Sachant, que 92 h étaient nécessaires pour une décoloration totale. En effet, seuls les milieux contenant du glucose seul et glucose + ammoniacale (100 mg.L⁻¹ de glucose et 75 mgNH₄⁺L⁻¹), ont montré une décoloration. Un taux de réduction de la couleur de 58 % des 20 mg.L⁻¹ restant du prétraitement (POA) est obtenu. Encore une fois, la décoloration et le développement microbien sont fortement ralentis après consommation du glucose pendant les premières

heures du traitement biologique.

Le traitement biologique effectué en présence de **boues activées** avec des solutions prétraitées dans le **visible**, a montré une diminution de la DCO et du COT uniquement pour la solution totalement décolorée, donc sur les sous-produits. Les DCO et COT consommés sont plus au moins équivalents à la quantité du glucose initialement introduite dans les différents milieux. En ce qui concerne le milieu contenant du glucose et d'oligoéléments, les boues activées ont montré un pouvoir dégradatif supérieur au *Pseudomonas fluorescens* puisque une décoloration de **38%** a été obtenue pour une concentration initiale en colorant de 100 mg L^{-1} (solution non prétraitée) contre seulement **20 %** en présence de *Pseudomonas fluorescens*. Les sous-produits issus de la photocatalyse sont donc non toxiques et non inhibiteurs pour les milieux biologiques

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

References bibliographiques

- Abdullah, M., Low, G.K.C., Matthews, R.W.** Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated TiO₂. *J. Phys. Chem.* 94 (1990), pp. 6820–6825.
- Adams C.D., Kuzhikannil J.J.,** Effects of UV/H₂O₂ preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. *Water Res* 34 (2000), pp. 668–672.
- Aguedach A., Brosillon S., Morvan J., El Kbir L.,** Photocatalytic degradation of azo dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Appl Catal, Environ.*, 57(2005), pp. 55-62.
- Aguedach A, Brosillon S, Morvan J., El Kbir L.,** Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO₂ coated on non woven paper with SiO₂ as a binder. *J HazardMater* 150 (2008), pp. 250-256.
- Ahmad A.A., Hameed B.H.,** Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010), pp. 298-303.
- Aieta E.M., Regan K.M., Lang J.S., McReynolds L., Kang J.W., Glaze W.H.,** Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: pilot scale evaluations, *J. AWWA* 80, 64 (1988).
- Ajona J. I., Vidal A.,** The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results, *Solar Energy*, 68 (1) (2000), pp. 109-120.
- Alvares A. B. C., Diaper C. and Parsons S. A.,** Partial oxidation of hydrolysed textile azo dyes by ozone and the effect on biodegradability, *Trans IChemE, Part B*, 79 (2001), pp. 103-108.
- Al-Sawah M.A., Richard D., De Bellefon C., Chovelon J.-M., Ferronato C.,** Photocatalytic degradation of ammonium ions in the presence of doped TiO₂, *Comptes Rendus Chimie*, 13 (2010), pp. 502-507.
- Al-Momani F., Gonzalez O., Sans C., Esplugas S.,** Combining photo-Fenton process with biological sequencing batch reactor for 2,4 dichlorophenol degradation, *Water Sci. Technol.* 49 (4) (2004), pp. 293-298.
- Anderson, M. A., Tunesi S., Xu Q.,** Degradation of Organic Chemicals with Titanium Ceramic Membranes, U.S. Patent 5035784 A, 910730 (1991).
- Andersson S., Wadsley A. D.,** On the description of complex inorganic crystal structures//*Nature*. V. 211 (1966), pp. 581-591.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R.,** Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999), pp. 51-59.
- Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Auki K., Taga Y.,** Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293 (2001), pp. 269-271.
- Arslan I, Balcioglu, I.A., Tuhkanen, T,** H₂O₂/UV-C and Fe²⁺/H₂O₂/UV-C versus TiO₂/UV-A treatment for reactive dye wastewater, *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 126 (10) (2000), pp. 903-911 .
- Arslan I, Balcioglu A., Tuhkanen T.,** Oxidative treatment of simulated dye-house effluent UV and near-UV light-assisted Fenton's reagent, *Chemosphere* 39 (1999), pp. 2767-2783.
- Augugliaro V., Baiocchi C., Prevot A. B., Garcia-Lopez E., Loddo V., Malato S., Giuseppe M., Palmisano L., Pazzi M., Pramauro E.,** Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation, *Chemosphere*, 49 (2002), pp. 1223-1230.
- Bae, E., Choi W.,** Highly enhanced photoreductive degradation of perchlorinated compounds on dye-sensitized metal/TiO₂ under visible light. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003), pp. 147-152.
- Bahnemann, D.W., Bockelmann, D., Goslich, R., Hilgendorff, M.,** Photocatalytic detoxification of polluted

aquifers: novel catalysts and solar applications. In: Helz, G.R., Zepp, G.R., Crosby, D.G. (Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*. Lewis Publishers, Boca Raton, (1994), pp. 349–367.

Bahnemann D., Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, 77 (2004), pp. 445-459.

Baiocchi C., Brussino Maria C., Pramauro E., Prevot Alessandra Bianco, Palmisano L., Marci Giuseppe, Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV–VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry* 214 (2002), pp. 247-256.

Balanosky E., Lopez A., Kiwi J., Degradation of naphthalene-1,5-disulphonate in a flow reactor. Modelling via reduced dimensionless centered variables, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 119 (1998), pp. 151-164.

Balcioglu A., Arslan I., Treatment of textile waste water by heterogenous photocatalytic oxidation processes, *Environmental Technology*, 18 (10) (1997), pp. 1053-1059.

Ballesteros Martin M.M., Sanchez Perez J.A., Acien Fernandez F.G., Casas Lopez J.L., Garcia-Ripoll A.M., Arques A., Oller I., Malato Rodriguez S., Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics, *Chemosphere*, 70 (2008), pp. 1476-1483.

Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., Microbial decolorization of textile-dye-containing effluent: a review. *Biores. Technol.* 58 (1996), pp.217–227.

Bandara J., Klehm U., Kiwi J., Raschig rings-Fe₂O₃ composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007), pp. 73-81.

Bandara J., C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, Degradation / Decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents, *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, 99 (1996), pp. 57-66.

Bandara J, Mielczarski JA, Kiwi J, Molecular mechanism of surface recognition. Azo dyes degradation on Fe, Ti, and Al oxides through metal sulphonate complexes. *Langmuir*, 15 (1999), pp. 7670-7679.

Baran Wojciech, Adamek Ewa, Makowski Andrzej, The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension, *Chemical Engineering Journal*, 145 (2008), pp. 242-248.

Barclay S., Buckley C., Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).

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

Barragan B.E., Costa CA, Marquez MC, Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solide media. *Dyes Pigment*, 75 (2007):73-81.

Bauer R., Fallmann H., The photo-Fenton oxidation-a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermed.*, 23(4) (1997), pp. 341-354.

Bauer C., Jacques P., Kalt A., Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140 (2001), pp. 87-92.

Bauer C., Jacques P., Kalt A., Investigation of the interaction between a sulfonated azo dye AO7 and a TiO surface, *Chemical Physics Letters* 307 (1999), pp. 397-406.

- Baughman, G.L., Weber, E.J.**, Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products, *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994), pp. 267-276.
- Baxendale J. H., Wilson, J. S.**, The Photolysis of Hydrogen Peroxide at High Light Intensities, *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957), pp. 344-356.
- Beltran F.J., Encinar J.M., Gonzalez J. F.**, Industrial wastewater advanced oxidation. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water research.*, 31(10) (1997), pp. 2415-2448.
- Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A.**, Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation process. *Chemosphere*, 42 (2001), pp. 351-359.
- Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., Rubio F.J., Leal A.I.**, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Wat. Res.* [35 \(5\)](#) (2001), pp. 1338-1343.
- Benoit-Marquié F., Wilkenhöner U., Braun A.M., Oliveros E., Maurette M.-T., Lampes à excimère au Xe et XeCl adaptées à la photochimie, applications à la dégradation de matière organique en phase gaz, 4^e Colloque sur les Sources cohérentes et incohérentes UV, VUV et X Applications et développements récents J. Phys. IV France 09 (1999), pp. Pr5-113-Pr5-116*
- Bessekhouad Y., Robert D., Weber J.V.**, Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *J. Photochem. Photobiol. A: chemistry*, 157 (2003), pp. 47-53.
- Bilal-Butt S., Nasir Masood M., Nasir Hayat Hengra, Mansha Ch M.**, Gamma Radiolytic Degradation of 4-Chlorophenol Determination of Degraded Products with HPLC and GC-MS, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* Vol. 8, (1 & 2) (2007), pp. 75-81.
- Bizani E, Fytianos K, Poullos I, Tsiridis V.**, Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006), pp. 85-94.
- Blake D.M.**, Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. Update number 3 to January 1999, NREL/TP-570-26797. National Technical Information Service (NTIS), U.S. Department of Commerce, Springfield, 1999, VA 22161.
- Blanquez P., Casas N., Font X., Gabarrell X., Sarrà M., Caminal G., Vicent T.**, Mechanism of textile metal dye biotransformation by *Trametes versicolor*, *Water Res.*, 38 (2004), pp. 2166-2172.
- Bockelmann D., Lindner M., Bahnemann D.**, From Nano-Sized Particles to Commercial Products: The Search for Novel Photocatalysts. *NATO ASI Ser.* 3(12) (1996), pp. 675-689.
- Bolton J.R., Cater S.R.**, Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction, in *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp, and D.G. Crosby, Editors. Lewis Publishers: Boca Raton, USA, (1994), pp. 467-490.
- Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan Jr., L.P., Strawb M., Worner M.**
- Boukhenoufa A.**, Contribution à l'étude de la dégradation photocatalytique d'un tensioactif anionique (NaDBS) dans une suspension aqueuse de particules de TiO₂, thèse de magister, 1998, Université de Constantine
- Bourikas K., Styliadi M., Kondarides D.I., Verykios X.E.**, Adsorption of Acid Orange 7 on the Surface of Titanium Dioxide, *Langmuir*, 21 (2005), pp. 9222-9230.
- Bowers A. R., Cho S. H., Singh A.**, Chemical oxidation of aromatic compounds; comparison of H₂O₂, KMnO₄ and O₃ for toxicity reduction and improvement in biodegradability. In *Chemical Oxidation Technologies for the Nineties*, eds. A. R. Eckenfelder, A. R. Bowers and J. A. Roth, Technomic Publish. Co., Lancaster, PA. (1991), pp. 11-25.
- Braun A.M.**, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A.*, 102 (1998), pp. 5542-5550.

Brosillon S., Lhomme L., Vallet C., Bouzaza A., Wolbert D., Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis: Interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008), pp. 232–241.

Brown DH, Hitz HR, Schafer L, The assessment of the possible inhibitory effect of dyestuffs on aerobic wastewater bacteria. Experience with a screening test. *Chemosphere*, 10 (1981), pp. 245-261.

Bube Richard H., *Electrons in solids: An Introductory Survey*, academic press Third Edition, 1992.

Bui Thu Hoai, *Degradation photocatalytique, des principaux colorants azoïques présents dans les effluents aqueux, issue de l'industrie du textile*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 2005.

Calza Paola, Minero Claudio, Pelizzetti Ezio. Photocatalytically Assisted Hydrolysis of Chlorinated Methanes under Anaerobic Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 31 (8) (1997), pp. 2198–2203.

Capon M., Courilleu V., Valette C., *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, 1999.

Carp O., Huisman C.L., Reller A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004), pp. 33-177.

Carliell C.M., Barclay S.J., Naidoo N., Bucley C.A., Mulhland D.A., Senior, E., Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA*, 21 (1) (1995), pp. 61-69.

Cassano A. E. Alfano O. M., Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors, *Catal. Today*, 58(2-3) (2000), pp. 167-197.

Coleman, H.M., Abdullah M.I., Eggins B.R., Palmer F.L., Photocatalytic degradation of 17- β -oestradiol, oestriol and 17- α -wthyloestradiol in water monitored using fluorescence spectroscopy, *Appl. Catal. B Environ.*, 55(1) (2005), pp. 23-30.

Ciambelli Paolo, Diana Sannino, Vincenzo Palma, Vincenzo Vaiano, Roberto S. Mazzei, Improved Performances of a Fluidized Bed Photoreactor by a Microscale Illumination System, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy Volume 2009, 7 pages, Article ID 709365,

Contreras S., Rodriguez M., Chamarro E., Esplugas S., UV and UV/Fe(III) enhanced ozonation of nitrobenzene in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 142 (2001), pp. 79-83.

Chacon Juan Matias, Leal Ma. Teresa, Sanchez Manuel, Bandala Erick R., Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process, *Dyes and Pigments*, 69 (2006), pp. 144-150.

Chen R.Z., Pignatello J.J., Role of quinone intermediates as electron shuttle in Fenton and photoassisted Fenton oxidation of aromatic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), pp. 2399-2406

Chen D., Ray A.K., Photodegradation kinetics of 4-Nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Res.*, 32 (11) (1998), pp. 3223-3234.

Chen Y., Wang K., Lou L., Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163 (2004), pp. 281-287

Chen Y., Yang S., Wang K., Lou L., Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172 (2005), pp. 47-54.

Cheng Shao-An, Fung Wai-Kit, Chan Kwong-Yu, Shen P.K., Optimizing electron spin resonance detection of hydroxyl radical in water, *Chemosphere* 52 (2003), pp. 1797-1805.

Chin-Chuan Liu, Yung-Hsu Hsieh, Pao-Fan Lai, Chia-Hsin Li, Chao-Lang Kao, Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process, *Dyes and Pigments*, 68 (2006), pp. 191-195.

- Chiron S, Fernandez-Alba A, Rodriguez A, Garcia-Calvo E.**, Pesticide chemical oxidation: State of the art. *Wat Res*, 34 (2000), pp. 366-377.
- Chu W., Tsui S.M.**, Modeling of photodecoloration of azo dye in a cocktail photolysis system, *Water Res.*, 36 (13) (2002), pp. 3350-3358.
- Chuncheng Chen, Xiangzhong Li, Wanhong Ma, Jincai Zhao**, Effect of Transition Metal Ions on the TiO₂ Assisted Photodegradation of Dyes under Visible Irradiation: A Probe for the Interfacial Electron Transfer Process and Reaction Mechanism, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), pp. 318-324.
- Cooper G. A.**, Photocatalyst in a Glass Wool Matrix between Plates, U.S. Patent 4, 888, 101, (1989).
- Cooper, G. A., Ratcliff M. A.**, System for and Method for Decontaminating a Contaminated Fluid by Using Photocatalytic Particles, WO 9108813 A1 910627, (1991).
- Coughlin MF, Kinkle BK, Bishop PL.** Degradation of acid orange 7 in an aerobic biofilm. *Chemosphere* 46 (2002), pp. 11-19.
- Cromer D.T., Herrington K.**, The Structures of Anatase and Rutile, *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955), pp. 4708-4709.
- Cunningham, J., A. S. G., Srijaranai S.**, Adsorption of model pollutants onto TiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water., in *Aquatic and surface photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp, and D.G. Crosby, Editors., Lewis Publishers: Boca Raton. (1994), pp. 317-348.
- Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R.**, Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO₂, *J.Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 160 (2003), pp.195-201.
- Danion A., Disdier J., Guillard C., Abdelmalek F., Jaffrezic-Renault N.**, Characterization and study of a single-TiO₂-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52 (3) (2004), pp. 213-223.
- Deacon J.W.**, *Modern Mycology*, 3rd edn., Blackwell Science Ltd., Osney Mead., Oxford 6X2 OEL, UK, (1997).
- De Heredia J.B., Torregrosa J., Dominguez J.R., J.A.**, Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, *Chemosphere*, Kidlington, 45 (2001), pp. 85-90.
- De Laat J., Gallard H.**, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999), pp. 2726–2732.
- Dionysiou D., Balasubramanian G. Suidan M. T., Khodoust A. P. Baudin I., Laine J.M.**, Rotating disk photocatalytic reactor : Development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water, *Water research*, 34 (11) (2000), pp. 2927-2940 .
- Diebold U.**, The Surface Science of TiO₂, *Surface Science Reports*, 48 (2003), pp. 53-229.
- Djebbar K., Aliouche S., Chenini H., Sehili T.**, Decolourization process of an azo dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium, *Desalination*, 247 (2009), pp. 412-422.
- Donlon B., Razo-Flores E., Luijten M., Swarts H., Lettinga H., Fiel J.A.**, Detoxification and partial mineralization of the azo dye Mordant Orange 1 in a continuous upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47 (1997), pp. 83-90.
- Draper R.B., Fox M.A.**, Titanium dioxide photosensitized reactions studied by diffuse reflectance flash photolysis in: Aqueous suspensions of TiO₂ powder, *Langmuir*, 6 (1990), pp. 1396-1402.
- Dutta Paritam K., Ray Ajay K.**, Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004), pp. 5249-5259.

- Epling Gary A., Lin C.**, Investigation of retardation effects on the titanium dioxide photodegradation system, *Chemosphere*, 46 (2002), pp. 937-944.
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M.** Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Research*, 36 (2002), pp. 1034-1042.
- Evgenidou E., Bizani E., Christophoridis C., Fytianos K.**, Heterogeneous photocatalytic degradation of prometryn in aqueous solutions under UV-Vis irradiation, *Chemosphere* 68 (2007), pp. 1877-1882.
- Fox M.A., Dulay M.T.**, Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev*, 93 (1993), pp. 341-357.
- Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato S., Blanco J.**, Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides, *Catalysis Today*, 54 (2-3) (1999), pp. 309-319.
- Fernandez J.**, Degradation of the azo-dye orange II on structured materials and homogeneous solutions these de doctorat, École polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 2003.
- Fersi C., Dhahbi M.**, Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse, *Desalination*, 222 (2008), pp. 263-271.
- Fongsatitkul P., Elefsiniotis P., Yamasmit A., Yamasmit N.**, Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry, *J. Biochem. Eng.* 21 (2004), pp. 213-220.
- Fotiadis C., Xekoukoulotakis N. P., Mantzavinos D.**, Photocatalytic treatment of wastewater from cottonseed processing: Effect of operating conditions, aerobic biodegradability and ecotoxicity, *Catalysis Today*, 124 (2007), pp. 247-253
- Garcia-Montano J.**, Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal, these de doctorat, Université autonome de Barcelone, Espagne, 2007.
- Garcia-Montano J., Torrades Francesc, Garcia-Hortal J.A., Domenech X., Peral J.**, Combining photo-Fenton process with aerobic sequencing batch reactor for commercial hetero-bireactive dye removal, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006), pp. 86-92.
- Galindo C., Patrice J., Kalt A.**, Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141 (2001), pp. 47-56
- Galindo C., Jacques P., Kalt A.**, Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and Vis/TiO₂ Comparative mechanistic and kinetic investigations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 130 (2000), pp. 35-47.
- Galindo C., Kalt A.**, UV/H₂O₂, Oxidation of azo dyes in aqueous media: evidence of a structure degradability relationship, *Dyes and Pigments* 42 (1999), pp. 199-207.
- Gallard H.**, Modélisation cinétique de la décomposition de H₂O₂ et de composés organiques en milieux aqueux dilués par des procédés d'oxydation H₂O₂/Fe(II) et H₂O₂/Fe(III). Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1998.
- Gallard H., De Laat J., Legube B.**, Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by FeII/H₂O₂. Mechanisms and simulation. *New J Chem*, (1998), pp. 263-268.
- Gallard H., De Laat, J.**, Kinetic modelling of Fe(III) by H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Res*, 34 (2000), pp. 3107-3116.
- Gernjak W., Fuerhacker M., Fernandez-Ibanez P., Blanco J., Malato S.**, Solar photo-Fenton treatment—process parameters and process control. *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006), pp. 121-130.
- Glaze W.H., Kang J.W., Aieta E.M.**, Ozone-Hydrogen peroxide systems for control of organics in municipal water supplies, in: *Proc. 2nd Int. Conf. on the Role of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. Tek Tran

Intern., Ltd., Edmonton, Alberta, April 28–29 (1987), p. 233-.

Gong J., Liu Y., Sun X., O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater, *Water Search* 42 (2008), pp. 1238-1244

Goldstein S., Meyerstein D., Comments on the mechanism of the 'Fenton-like' reaction. *Acc. Chem. Res.* 32 (1999), pp. 547-550.

Gökçen F, Özbelge T. A., Pre-ozonation of aqueous azo dye (Acid Red-151) followed by activated sludge process, *Chemical Engineering Journal*, 123 (3) (2006), pp. 109-115.

Grzechulska J., Morawski A.W., Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black1 in water over modified titanium dioxid, *Appl. Catal. B: Environ.*, 36 (2002), pp. 45-51

Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J. M., Influence of Chemical Structure of Dyes, of pH and of Inorganic Salts on Their Photocatalytic Degradation by TiO₂ Comparison of the Efficiency of Powder and Supported TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 158 (2003), pp. 27-36.

Gulyas H., Sturmer R., Hintze L., Experiences with solar application of photocatalytic oxidation for dye removal from a model textile industry wastewater. *Prog. Water Resources* 3 (2001), pp. 153-165.

Gultekin I., Ince N.H., Degradation of aryl-azo-naphthol dyes by ultrasound, ozone and their combination: effect of alpha-substituents, *Ultrason. Sonochem.* 13 (3) (2006), pp. 208-214.

Gumy D., Fernandez-Ibanez P., Malato S., Pulgarin C., Enea O., Kiwi J., Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-Fenton degradation of Orange II under solar irradiation, *Catalysis Today* 101 (2005), pp. 375–382.

Guivarch E. Z., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004

Guivarch E. Z., Trevin S., Lahitte C. Oturan M.A., Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process, *Environmental Chemistry Letters*, 1 (1) (2003b), pp. 38-44,

Halmann M., Photodegradation of Water Pollutants, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.

He Feng, Lei Le-cheng, Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process, *J Zhejiang Univ SCI* 5 (2) (2004), pp. 198-205.

He Fang, Hu Wenrong, Li Yuezhong, Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium, *Chemosphere* 57 (2004), pp. 293–301

Henderson R.B., Robertson M.K., Fluid purification by photodegradation of organic pollutants and microorganisms, patent EP 3063301 A1 890308, (1989)

Henderson M.A., The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surface Science Reports*, 46 (2002), pp. 1-308.

Heller A., Brock J. R., Materials and Methods for Enhanced Photocatalysis of Organic Compounds in Oil Spill Treatment, patent WO 9317971 A1 930916, (1993).

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

Herrmann J.M, Guillard C, Arguello M, Aguera A, Tejedor A, Piedra L., Fernandez-Alba A. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catal. today*, 54 (1999), pp. 353-367.

Herrmann J.M., Guillard C., Pichat P., Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, 17 (1993), pp. 7-20.

Herrmann J.M., Active agents in heterogeneous photocatalysis: atomic oxygen species vs. OH[•] radicals: related quantum yields, *Helv. Chim. Acta* 84 (2001), pp. 2731-2750.

Herrmann J.M., Duchamp C., Karkmaz M., Bui T. H., Lachheb H., Puzenat E., Guillard C., Environmental green chemistry as defined by photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007), pp. 624-629.

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi X., Bahnemann W.D., Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev*, 95 (1995), pp. 69-75.

Hofstadler K., Bauer R., Nova S., Helsler G., New Reactor Design for Photocatalytic Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol, *Environ. Sci. and Technol.*, 28 (1994), pp. 670-674.

Hosokawa, M., K. Yukimitsu, Treatment of Waste Fluids with Titania Particles, patent JP 63042793 A2 880223, (1988).

Hoigne J., Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. *Water Sci. and Technol.*, 35 (4) (1997), pp.1-8.

Hoeben W.F.L.M., Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water, PhD Thesis Faculteit. Natuurkunde, Technische Universiteit Eindhoven 2000.

Hong X., Wang Z., Cai W., Lu F., Zhang J., Yang Y., Ma N., Liu Y., Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide, *Chem. Mater.* 17 (2005), pp. 1548-1552.

Huchon Raphaël, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports «Medias», Application à la conception d'un photocatalyseur pilote, thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2006.

Hu C., Jimmy C., Hao Yu Z, Wong P.K., Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003), pp. 35-47.

Ibhadon A.O., Greenway G.M., Yue Y., Falaras P., Tsoukleris D., The photocatalytic activity and kinetics of the degradation of an anionic azo-dye in a UV irradiated porous titania foam, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008), pp. 351-355.

Isik M., Sponza D.T., Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye. *Bioresource Technology* 96 (2005a), pp. 633-643.

Jardim W.F., Moraes S.G., Takiyama M.M.K., Photocatalytic Degradation of Aromatic Chlorinated Compounds Using TiO₂: Toxicity of Intermediates. *Water Res.* 31(7) (1997), 1728-1732.

Jarosz-Wilkolazka A., Kochmanska-Rdest J., Malarcz_yka E., Wardasb W., Leonowicza A., Fungi and their ability to decolourize azo and anthraquinonic dyes, *Enzyme and Microbial Technology* 30 (2002), pp. 566-572

Jones B. M. , Sakaji R.H., Daughton C.G.; Effects of ozonation and ultraviolet irradiation on biodegradability of oil shale wastewater organic solutes, *Water research*, 19 (11) (1985) pp. 1421-1428.

José Farré M., Combination of Advanced Oxidation Processes with biological treatment for the remediation of water polluted with herbicides. Thèse de doctorat, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 2007

José Farre M., Brosillon S., Domenech X., Peral J., Evaluation of the intermediates generated during the degradation of Diuron and Linuron herbicides by the photo-Fenton reaction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189 (2007), pp. 364-373.

José Farre M., 2006 , Doménech X., Peral J. Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water, *water research* 40 (2006), pp. 2533-2540

José Farré M.; Garcia-Montano J.; Ruiz N.; Munoz I.; Domenech X.; Peral J., Life cycle assessment of the removal of diuron and linuron herbicides from water using three environment ally friendly technologies, *Environmental Technology*, *Environmental Technology*, 28 (7) (2007), pp. 819-830.

Juster N. J., Color and Chemical Constitution, California Association of Chemistry Teachers, *Journal of Chemical Education*, 39 (11) (1962), pp. 596-601.

Kalme S.D., Parshetti G.K., Jadhav S.U., Govindwar S.P., Biodegradation of benzidine based dye Direct Blue-6 by *Pseudomonas desmolyticum* NCIM 2112, *Bioresource Technology* 98 (2007), pp. 1405-1410.

Kajitvichyanukul P., Suntronvipart N., Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method, *Journal of Hazardous Materials B138* (2006), pp. 384-391.

Karkmaz M., Puzenat E., Guillard C., Herrmann J.M., Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004), pp. 183-194

Karunakaran C., Dhanalakshmi R., Photocatalytic performance of particulate semiconductors under natural sunshine-Oxidation of carboxylic acids, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008), pp. 588-593.

Kenfack S., Helio-Photo-Fenton enhancement of the biodegradability ofbiorecalcitrant wastewaters: Physico-chemical and technical aspects, these de doctorat N°3550, École Polytechnique Fédérale de Lausanne2006.

Khadhraoui M., Trabelsi H., Ksibi M., Bouguerra S., Elleuch B., Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009), pp. 974-981

Khare S.K., Ponday K.K., Srivastrara R.M., Singh V.N., Removal of basic dye (crystal violet) from water using wallastonite as adsorbent. *Env. Tech. Let.*, 9 (1988), pp. 1163-1172.

Khataee A.R., Pons M.N., Zahraa O., Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009), 451-457

Khehra Manjinder Singh, Saini Harvinder Singh, Sharma Deepak Kumar, Chadha Bhupinder Singh, Chimni Swapandeep Singh, Biodegradation of azo dye C.I. Acid Red 88 by an anoxiceaerobic sequential bioreactor, *Dyes and Pigments* 70 (2006), pp. 1-7.

Kim S., Hwang S. J., Choi W., Visible light active platinum-ion-doped TiO₂ photocatalyst, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), pp. 24260-24267.

Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V., Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of significant amount of radical scavenger (Cl⁻). *Environ. Sci. Technol.* **34** (11) (2000), pp. 2162-2168.

Konstantinou K. I., Sakkas Vasilios A., Albanis Triantafyllos A., Photocatalytic degradation of the herbicides propanil and molinate over aqueous TiO₂ suspensions: identification of intermediates and the reaction pathway, *Applied Catalysis B: Environmental* 34 (2001), pp. 227-239

Konstantinou K.I., Albanis T.A., Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide

suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways. *Appl Catal B : Environ*, 42 (2003), pp. 319-335.

Konstantinou K. I., Albanis T.A., TiO₂ assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004), pp.1-14

Kotsou M, Kyriacou A., Lasaridi K., Pilidis G., Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with Fenton's reagent for the processing of green table olive wastewater, *Process Biochem.* 399 (2004), pp. 1653-1660.

Kormann C., Bahnemann D., Hoffmann M., Photolysis of Chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions. *Environmental Science and Technology*, 25 (1991), pp. 494-500.

Kremer, M.L., Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999), pp. 3595-3607.

Kuo W.G., Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Wat. Res.*, 26 (7) (1992), pp. 881-886.

Kurniawan Tonni A., Wai-hung Lo, Chan G.Y.S., Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate, *Chemical Engineering Journal* 125 (2006), pp. 35-57.

Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M., The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes Pigments*, 54 (2002), pp. 67-78.

Ku Y., Leu R.-M., Lee K. C., Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Wat. Res.*, 30 (11) (1996), pp.2569-2578.

Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.-M., *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002), pp. 75-90.

Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarin C., Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 186 (2007), pp. 34-40.

Lapertot M., Pulgarin C., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M.I., Perez-Estrada L., Oller I., Gernjak W., Malato S., Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Res.* 40 (2006), pp. 1086-1094.

Lee Y., von Gunten U., Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical), *Water Research*, 44 (2) (2010), pp. 555-66.

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical Processes for Water-Treatment. *Chem Rev*, 93(2) (1993), pp. 671-698.

Lewis N. S., Rosenbluth M. L. In *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; (Serpone, N., Pelizzetti, E., Eds.); Wiley Interscience: New York, (1989), p 45-121.

Lide D.R., *Hanbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water*, 79e Ed., Cleveland (OH) : Chemical Rubber Co., (1999), pp. 8-86.

Li D., Haneda H., Labhsetwar N.K., Hishita S., Ohashi N., Visible-lightdriven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies, *Chem. Phys. Lett.* 401 (2005), pp. 579-584.

Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N., Visible-light-driven nitrogendoped TiO₂ photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants, *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* 117 (2005), pp. 67-75.

Linsebigler Amy L., Guangquan Lu, John T., Yates Jr, Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995), pp. 735-758.

- Lin L., Lin W., Xie J.L., Zhu Y.X., Zhao B.Y., Xie Y.C.**, Photocatalytic properties of phosphor-doped titania nanoparticles, *Appl. Catal. B-Environ.* 75 (2007), pp. 52-58.
- Lin S.H., Lai C.L.**, Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds, *Water Res.* 34 (3) (2000), pp. 763-772.
- Lin, S. S., Gurol, M.D.**, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanisms, and implications. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), pp. 1417-1423.
- Lin S.H., Lo C.C.**, Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Wat.Res.*, 31 (8) (1997), pp. 2050-2056.
- Li-Puma G., Bono A., Krishnaiah D., Collin J.G.**, Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper, *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008), pp. 209-219.
- Li Puma G., Lock Yue Po**, The modeling of a fountain photocatalytic reactor with a parabolic profile, *Chemical Engineering Science* 56 (2001), pp. 721-726
- Lopez Jorge L., Garcia Einschlag Fernando S., González Mónica C., Capparelli Alberto L., Oliveros Esther, Hashem Tarek M., Braun André M.**, Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 137 (2000), pp. 177-184.
- Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D., Dussaud J.**, Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media, [Applied Catalysis B: Environmental](#) 61, (3-4) (2005), pp. 227-235.
- Lhomme L.**, Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support: application aux effluents agricoles, these de doctorat, UMR 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Université de Rennes 1, 2006.
- Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D.**, Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media. *Chemosphere* 70 (2008), pp. 381-386
- Lodha B., Chaudhari S.**, Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions, *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007), pp. 459-466
- Lodato A., Alfieri F., Olivieri G., Donato A. Di, Marzocchella A., Salatino P.**, Azo-dye conversion by means of *Pseudomonas* sp. OX1, *Enzyme and Microbial Technology* 41 (2007), pp. 646-652
- Lu Xujie, Yang Bo, Chen Jihua, Sun Rui**, Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and upflow biological aerated filter process, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009), pp. 241-245.
- Lucas M.S., Peres J.A.**, Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes, *Dyes and Pigments* 74 (2007), pp. 622-629.
- Lucas M.S., Amaral C., Sampaio A., Peres J.A., Dias A.A.**, Biodegradation of the diazo dye Reactive Black 5 by a wild isolate of *Candida oleophila*, *Enzyme Microb. Technol.*, 39 (2006), pp. 51-55.
- Maeda M., Watanabe T.**, Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007), pp. 9309-9312.
- Macounova K., Krysova H., Ludvik J., Jirkovsky J.**, Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO₂ particles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156 (2003), pp.273-282.

- Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W.,** Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today* 147 (2009), pp. 1-59.
- Malato S., Blanco J.,** Solar Detoxification, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, (2003).
- Malpei F. I.,** Coloranti organici: biodegradazione ed implicazione nel trattamento delle acque-Parte I. IA Ingeneria, *Ambientale XXV* (1996), pp. 190-199.
- Mallakin A., McConkey B.J., Miao G., McKibben B., Snieckus V., Dixon D. G., Greenberg B. M.,** Impacts of Structural Photomodification on the Toxicity of Environmental Contaminants: Anthracene Photooxidation Products, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 43 (1999), pp. 204-212
- Masuda R., Kawashima K., Takahashi W., Murabayashi M., Ito K.,** Photocatalysts for Treatment of Harmful Substances and Its Apparatus, patent JP 06320010 A2 941122, (1994).
- Matthews R. W.,** Coating Photoactive Metal Oxides onto Substrates and Their Use in Water Purification, patent AU 600289 B2 900809, (1990).
- Matthews R. W.,** Semiconductor Photocatalytic Method and System for Determining Organic Matter in an Aqueous Solution Including an Oxidizing Agent, U.S. Patent WO 8806730, Australian Patent A1 880907, (1988)
- Meagher E., P., Lager, G.A.,** Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: *Can. Mineral.* 17 (1979), pp. 77-85.
- Meehan C., Banat I.M., McMullan G., Nigam P., Smyth F., Marchant, R.,** Decolourization of Remazol Black-B using a thermotolerant yeast *Kluyveromyces marxianus* IMB3. *Environ. Int.* 26 (2000), pp. 75-79.
- Miano F., Borgarello E.,** Method for the Heterogeneous Catalytic Photodegradation of Pollutants, patent EP 417847 A1 910320, (1991).
- Mills A., Davies R. H., Worsley D.,** Water Purification by Semiconductor, *Photocatalysis Chemical Society Reviews*, 22 (1993), pp. 417-425.
- Mosteo R., Sarasa J., Ormad Maria P., Ovelleiro J. L.,** Sequential Solar Photo-Fenton-Biological System for the Treatment of Winery Wastewaters, *J. Agric. Food Chem.*, 56 (2008), pp. 7333-7338.
- Moncayo-Lasso A., Pulgarin C., Benitez N.,** Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor, *Water Research* 42 (2008), pp. 4125-4132.
- Monteagudo J.M., Duran A., Lopez-Almodovar C.,** Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II solutions. *Appl Catal B-Environ* 83 (2008), pp. 46-55.
- Monteagudo J.M., Duran A.,** Fresnel lens to concentrate solar energy for the photocatalytic decoloration and mineralization of orange II in aqueous solution, *Chemosphere* 65 (2006), pp. 1242-1248.
- Mrowetz M., Selli E.,** Effects of iron species in the photocatalytic degradation of an azo dye in TiO₂ aqueous suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004), pp. 89-95.
- Nataraj S.K., Hosamani K.M., Aminabhavi T.M.,** Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures, *Desalination* 249 (2009), pp. 12-17.
- Neamtu M., Siminiceanu I., Yediler A., Kettrup A.,** Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes Pigment* 53 (2002), pp. 93-99.
- Neppolian B., Choi H.C., Sakthivel S., Arabindoo B., Murugesan V.,** Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere* 46 (2002), pp. 1173-1181.

Neyens E., Baeyens J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater*, 98 (2003), pp. 33-50.

Nicole I, De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. *Wat Res*, 24 (1990), pp. 157-168.

Nguyen Dinh An C., Conception et réalisation d'un pilote pour le traitement photocatalytique d'effluents gazeux pollués en composés organiques volatils, application à l'élimination du méthanol. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2001

Onal I., Soyer S., Senkan S., Adsorption of water and ammonia on TiO₂-anatase cluster models, *Surface Science* 600 (2006), pp. 2457-2469.

Oppenländer T., Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VCH, 2003.

Ollis D.F., Al-Ekabi H., Eds, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1993), pp. 421-434.

Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., Heterogeneous Photocatalysis in the environment: Application to Water purification, in *Photocatalysis: Fundamentals and applications*, N. Serpone and E. Pelizzetti, Editors. 1989, Wiley: New York, pp. 603-637.

Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science and Technology*, 25 (9) (1991), pp. 1522-1529.

Oller I., Malato S., Sanchez-Perez J.A., Gernjak W., Maldonado M.I., Perez-Estrada L.A., Pulgarin C., A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale, *Catalysis Today* 122 (2007), pp. 150-159.

Oliveros et al., 1986

Ohno T., Tsubota T., Toyofuku M., Inaba R., Photocatalytic activity of a TiO₂ photocatalyst doped with C4+ and S4+ ions having a rutile phase under visible light, *Catal. Lett.* 98 (2004), pp. 255-258.

Oonada J., Water Purifying Method, patent JP 06071256 A2 940315, (1994).

Ong S.A., Toorisaka E., Makoto H., Tadashi H., Treatment of azo dye Orange II in a sequential anaerobic and aerobic-sequencing batch reactor system. *Environ Chem. Lett.* 2 (2005), pp. 203-207.

Padjama M., Madison C., Hydroxyl radical-induced oxidation of azo dyes: a pulse radiolysis study. *J. Phys. Org. Chem.*, 12 (1999), pp. 221-226

Pagga U., Brown D., The degradation of dyestuffs. Part II. Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere* 15 (1986), pp. 479-491.

Pagga U., Taeger K., Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research* 28 (5) (1994), pp. 1051-1057.

Palmieri G., Cennamo G., Sannia G., Remazol Brilliant Blue R decolorization by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system. *Enzyme Microb Technol* 36 (2005), pp. 17-24.

Park H., Choi W., Effects of TiO₂ Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), pp. 4086-4093.

Park S.E., Joo H., Kang J.W., Effect of impurities in TiO₂ thin films on trichloroethylene conversion, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83 (2004), pp. 39-.

Parra Cardona Sandra Patricia, coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: Catalytic and Technological aspects, These N° 2470, Département de Génie Rural Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2001).

Parra S., Malato, C. Pulgarin, New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002), pp. 131-144.

Parra, S., Olivero, J., and Pulgarin, C. Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*. 36(1) (2002). 75-85.

Parra S., Sarria V., Malato S., Péringier P., Pulgarin C., Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon, *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000), pp. 153-168.

Pelizzetti, E., Concluding remarks on heterogeneous solar photocatalysis. *Solar energy materials and solar cells*, 38 (1995). pp. 453-457.

Peternel Igor T., Koprivanac N., Loncaric Bozic Ana M., Kusic Hrvoje M., Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007), pp. 477-484.

Petit N., couplage des procédés d'absorption sur charbon actif et de photocatalyse TIO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse de doctorat N 3656, 2007, Université de Rennes 1, école supérieure de chimie de Rennes, UMR 6226, Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés.

Peral J., Domenech X., Ollis D.F., Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70 (1997), pp.117-140.

Pierce J., Colour in textile effluents, the origins of the problem, *J Soc Dyers Colourists*;110 (1994), pp.131-4.

Pitter P., Chudoba J., Biodegradability of organic substances in the aquatic environment, Boca Raton, Ann Arbor, CRC Press 5 (1990), pp.14-18.

Pichat, P., Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phase. *Catalysis Today*, 19 (1994), pp. 313-334.

Poulios I., Spathis P., Grigoriadou A., Delidou K., Tsoumparis P., *J. Environ. Sci. Health A: Toxic/Haz. Subs. Environ. Eng.* 34 (1999), pp. 1455-1472.

Prado A.G.S., Leonardo Costa L., Photocatalytic decoloration of malachite green dye by application of TiO₂ nanotubes, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009), pp. 297-301.

Praveen S., Lakhinder S., Neeraj D., Biodegradation of Orange II dye by *Pharerochaete chrysosporium* in simulated wastewater. *J Sci Ind Res* 68 (2009), pp. 157-161.

Prairie R.M, Evans R.L., Stange M.B., Martinez S.L., An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ Sci Technol*, 27 (1993), pp. 1776-1782.

Prousek, J., Fenton reaction after a century. *Chem. Lisý.* 89 (1995), pp. 11-21.

Pulgarin C., Invernizzi M., Parra S., Sarria V., Polania R., Péringier P., Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants, *Catalysis Today* 54 (1999), pp. 341-352.

Qamar M., Muneer M., Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Journal of Hazardous Materials B120* (2005), pp. 219-227.

- Ramirez J.H., Maldonado-Hodar F.J., Perz-Cadenas A.F., Moreno-Castilla C., Costa C.A., Madeira L.M.,** Azo dye Orange II degradation by heterogenous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Appl Catal B-Environ* 75 (2007), pp. 312-323.
- Ray Ajay K., Beenackers Antonie A. C. M.,** Development of a new photocatalytic reactor for water purification, *Catalysis Today*, 40 (1, 2) (1998), pp. 73-83
- Reisz, E., Schmidt W.,** Photolysis of Ozone in Aqueous Solutions in the Presence of Tertiary Butanol. *Environ. Sci. Technol.* 37(9) (2003), pp. 1941-1948.
- Ren W., Ai Z., Jia F., Zhang L, Fan X., Zou Z.,** Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂, *Appl. Catal. B-Environ.* 69 (2007), pp. 138-144.
- Reutergarth L.B., Iangphasuk M.,** Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: a comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis, *Chemosphere* 35 (3) (1997), pp. 585-596.
- Rideh L., Wehrer A., Ronze D., Zoulalian A.,** Modelling of the kinetic of 2-chlorophenol catalytic photooxidation, *Catal. Today*, 48(1-4) (1999), pp. 357-362.
- Rivas F.J., Beltran F.J., Gimeno O., Frades J.,** Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J Agric Food Chem* 49 (2001), pp. 1873-1880.
- Ritchie D.G.,** Photocatalytic Fluid Purification Apparatus having Helical Nontransparent Substrate, patent US 5069885 A 911203 (1991).
- Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P.,** Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol*; 77 (2000), pp. 247-55.
- Rodriguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C.,** Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151 (2002), pp. 129-135.
- Roques H.** *Chemical Water Treatment – Principles and Practice.* VCH Publishers Inc. New York – Weinheim-Cambridge, 1996
- Safarzadeh-Amiri A.,** O₃/H₂O₂ treatment methyl-tert-butyl ether in contaminated waters: effect of background COD on the O₃-dose, *Ozone Sci. Eng.* 24 (2002), pp. 55-62.
- Sagawe G., Lehnard A., Lübber M., Bahnemann D.,** The Insulated Solar Fenton Hybrid Process: Fundamental Investigations. *Helv. Chem. Act.* 84 (2001), 3742-3759.
- Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V.,** Solar Energy Mater. *Solar Cells*, 77 (2003), pp. 65-82.
- Sanz J., Lombrana J.I., De Louis A.M., Ortueta M., Varona F.,** Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environ Chem Lett*, 1 (2003), pp. 45-50.
- Saqui M., Muneer M.,** TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments*, 56 (2003), pp. 37-49.
- Sarantopoulos C.,** photocatalyseurs a base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- Sarayu K., Swaminathan K., Sandhya S.,** Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation, *Dyes and Pigments* 75 (2007), pp. 362-368.
- Sarria M.V.M.,** Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for wastewater treatment, These de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausannen, 2003.

Sarria M.V.M., Parra S., Adler N., Péringer P., Benitez N., Pulgarin C., Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds *Catalysis Today* 76 (2002), pp. 301-315.

Sato K., Drinking water container capable of decomposing organic halogen compounds by light irradiation, JP Patent, 04114791 A2 920415, 1992.

Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F., Zahraa O., Cinétique et catalyse. Technique et Documentation, Lavoisier Paris, (1996), pp. 396-433.

Scott J.P., Ollis D.F., Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations, *Environ. Prog.* 14 (2) (1995), pp. 88-103.

Sczechowski J.G., Koval C.A., Noble R.D., A Taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis. *Chemical Engineering Science* 50 (20) (1995), pp. 3163-3173.

Selli E., Bianchi C.L., Pirola C., Cappelletti G., Ragaini V., Efficiency of 1,4-dichlorobenzene degradation in water under photolysis, photocatalysis on TiO₂ and sonolysis, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008), pp. 1136-1141.

Serpone N., Pelizzetti E., Hidaka H. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier Science Publishers, 1993.

Shu H.Y., Chang M.C., Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes, *Dyes and Pigments*, 65 (2005), pp. 25-31.

Simonič M., Efficiency of ultrafiltration for the pre-treatment of dye-bath effluents, *Desalination* 245 (2009), pp. 701-707.

Silva A.C., Pic J.S., Sant'Anna Jr. G.L., Dezotti M., Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009), pp. 965-971.

Sleiman M., Vildoza D., Ferronato C., Chovelon J.M., Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007), pp. 1-11.

Slokar Y. M., Le-Marechal A. Majcen, Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37, 4 (1998), pp. 335-356.

Sökmen M., Özkan A., Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis, Short communication, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 147 (2002), pp. 77-81.

So C.M., Cheng M.Y., Yu J.C., Wong P.K., Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 46 (2002), pp. 905-912.

Spadaro J.T., Isabelle L., Renganathan V., Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994), pp. 1389-1393.

Spacek W., Bauer R., Heisler G., Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment-comparison between photodegradation with TiO₂ and the photo-Fenton reaction. *Chemosphere*, 30(3) (1995), pp. 447-484.

Stock N.L., Peller J., Vinodgopal K., Kamat P.V., Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000), pp. 1747-1750.

Strickland F., Perkins S., Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozone, *Text. Chem. Color.* 5 (1995), pp.11-16.

- Stylidi M., Kondarides Dimitris I., Verykios Xenophon E.,** Pathways of solar light induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (2003), pp. 271-286.
- Stylidi M., Kondarides Dimitris I., Verykios Xenophon E.,** Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (2004), pp. 189-201.
- Sychev A.Y., Isak V.G.,** Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and the oxidation of organic substrates. *Russian Chem Rev*, 12 (1995), pp. 1105-1129.
- Sudarjanto G., Keller-Lehmann B., Keller J.,** Optimization of integrated chemical–biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology, *Journal of Hazard. Material. B*, 138 (2006), pp.160-168.
- Sun J., Qiao L., Sun S., Wang G.,** Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, [155 \(1-2\)](#) (2008), pp. 312-319.
- Sun J., Wang X., Sun J., Sun R., Sun S., Qiao L.,** Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO₂/AC photocatalyst, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 260 (2006), pp. 241–246.
- Suwanchawalit Cheewita, Wongnawa Sumpun,** Influence of calcination on the microstructures and photocatalytic activity of potassium oxalate-doped TiO₂ powders, *Applied Catalysis A: General* 338 (2008), pp. 87-99
- Tabrizi G. B., Mehrvar M.,** Integration of Advanced Oxidation Technologies and Biological Processes: Recent Developments, Trends, and Advances, *Journal of environmental science and health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* A39, 11–12 (2004), pp. 3029–3081.
- Tang W.Z., An H.,** UV/TiO₂ Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions, *Chemosphere* 31 (1995), pp. 4157-4170.
- Terzian R., Serpone N.,** Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization of xylenols by illuminated TiO₂ in oxygenated aqueous media, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89 (1995), 163-175.
- Tanaka K., Padermpole K., Hisanaga T.,** Photocatalytic degradation of commercial azo-dyes, *Water Res.* 34 (2000), pp. 327-333.
- Tasaki T., Wada T., Fujimoto K., Kai S., Ohe K., Oshima T., Baba Y., Kukizaki M.,** Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009), pp. 1103-1110.
- Turchi C.S., Ollis D.F.,** Mixed reactant photocatalysis. *J. Catal.* 119 (1989), pp. 483-496.
- Turchi C.S., Ollis D.F.,** Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack *J Catal* 122 (1990), pp. 178-192.
- Trillas M, Peral J., Donènech X.,** Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4- Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a flow system. *J Chem Technol Biotechnol*, 67 (1996), pp. 237-242.
- van der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C.,** Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure driven membrane processes, *Environ. Sci. Techn.* 37(17) (2003), pp. 3733-3738.
- van der Zee, F.P., Lettinga, G., Field, J.A.,** Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. *Chemosphere* 44 (2001), pp. 1169–1176.
- Vendevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W.,** Treatment and reuse of wastewater from the textile wet processing industry. *J. Chem. Technol.* 7 272 (1998), pp. 289-302.

- Venceslau M.C., Tom S., Simon J.J.**, Characterization of textile wastewater – a review. *Environ. Technol.*, 15 (1994), pp. 917-929.
- Vidal, 1998. A. Vidal** , Development in solar photocatalysis for water purification. *Chemosphere*, 36 12 (1998), pp. 2593-2606
- Vinodgopal K., Wynkoop, D.E., Kamat, P.V.**, Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO₂ particles using visible light. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996), pp. 1660-1666.
- Vinodgopal K., Peller J.**, Hydroxyl radical-mediated advanced oxidation processes for textile dyes: a comparison of the radiolytic and sonolytic degradation of the monoazo dye Acid Orange 7, *Res. Chem. Intermed.* 29 (2003), pp. 307-316.
- Vlyssides A.G., Loizidou M., Karlis P.K.**, Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using Pt/Ti electrode. *J. Hazard Mater. B.*, 70 (1999), pp. 41-52.
- von Gunten U.**, Ozonation of drinking water. Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Res.* 37 (2003a), pp. 1443-1467.
- Walling C.**, Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975), pp. 125-131.
- Wang K.H., Hsieh Y.H., Chou M.Y., Chang C.Y.**: Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Appl. Catal. B: Environ.* 21 (1999), pp. 1-8
- Wang K.H., Hsieh Y.H., Wu C.H., Chang C.H.**, The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methylbenzoic acid in TiO₂ aqueous suspension. *Chemosphere*, 40 (2000), pp. 389-394.
- Wang K. H., Tsai H. H., Hsieh Y. H.**, The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bead, *Applied Catalysis B: Environmental*, 17 (1998), 313-320.
- Wang Q.W., Lemley A. T.**, Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment. *Wat. Res.*, 36 (2002), pp. 3237-3244.
- Wang Kan, Zhang Jianying, Lou Liping, Yang Shiyang, Chen Yingxu**, UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165 (2004), pp. 201-207
- Wang F.Y., Wang Y.P., Lin L.M.**, Direct observation of crystal surface structure of powdery TiO₂ photocatalyst by SAD in TEM. *Photocat. Purif. Treat. D.F. Ollis and H Al-Ekabi (Editors)*, Elsevier Science Publishers B.V. 1993.
- Wang, Y., Hong C.S.**, TiO₂-mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: the role of O₂. *Water research*, 34 (10) (2000), pp. 2791-2797.
- Wang H., Lewis J.P.**, Second generation photocatalytic materials aniondoped TiO₂, *J. Phys. Condense Matter*, 18 (2006), pp. 421-434.
- Wang C., Yediler A., Lienert D., Wang Z., Kettrup A.**, Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products, *Chemosphere* 52 (2003), pp. 1225-1232.
- Watson S.S., Beydoun D., Scott J.A., Amal R.**, The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles, *Chemical Engineering Journal*, 95 (1-3) (2003), pp. 213-220.
- Weber, E.J., Adams, R.L.** Chemical-and sediment-mediated reduction of the azo dye disperse blue 79. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 29, N°5 (1995), pp. 1163-1170.
- Willem H. Koppenol**, Facts and Fiction in Free Radical Biochemistry: The Haber-Weiss Cycle Oxygen 2000 Sunrise Free Radical School, these de doctorat, 2000,

Wojciech B., Ewa A., Andrzej M., The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension, *Chemical Engineering Journal* 145 (2008), pp. 242-248

Wu F., Nansheng D., Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview, *Chemosphere* 41 (2000), pp. 1137-1147.

Wu J., Wang T., Ozonation of aqueous azo dye in a semi batch reactor, *Wat. Res.*, 35 (4) (2001), pp. 1093-1099.

Yahiat S., Traitement des perturbateurs endocriniens par un procédé intégré: Photocatalyse-Biodégradation. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de chimie de Rennes, Université de Rennes1, 2010.

Yamazaki S., Tanaka S., Tsukamoto H., Kinetic studies of oxidation of ethylene over a TiO₂ photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 121 (1999), pp.55-61.

Yin S., Ihara K., Aita Y., Komatsu M., Sato T., Visible-light induced photocatalytic activity of TiO₂-xAy (A =N, S) prepared by precipitation route, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 179 (2006), pp. 105-114.

Yuan Songhu., Tian M., Cui Y.; Lin L.; Lu X., Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods. *Journal of hazardous materials B*137 (1) (2006), pp.573-580.

Yuan P.S., Li X.Q., Zhang W.X., Wang H.P., Characterization of zerovalent iron nanoparticles, *Adv. Colloid Interface Sci.* 120 (2006), pp. 47-56.

Zang Y., Farnood R., Photocatalytic decomposition of methyl tert-butyl ether in aqueous slurry of titanium dioxide, *Appl. Catal. B Environ.*, 57(4) (2005), pp.275-282.

Zhao J., Wu T., Wu K., Oikawa K., Hidaka H., Serpone N., Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in Aqueous Anionic Surfactant/TiO₂ Dispersions under Visible Light Irradiation: Evidence for the Need of Substrate Adsorption on TiO₂ Particles.” *Environ. Sci. Technol.* 32(16) (1998), pp. 2394–2400.

Zhang Tianyong, Toshiyuki O., Akio A., Hisao H., Jincai Z., Nick S., photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(2) (2001), pp. 163-172.

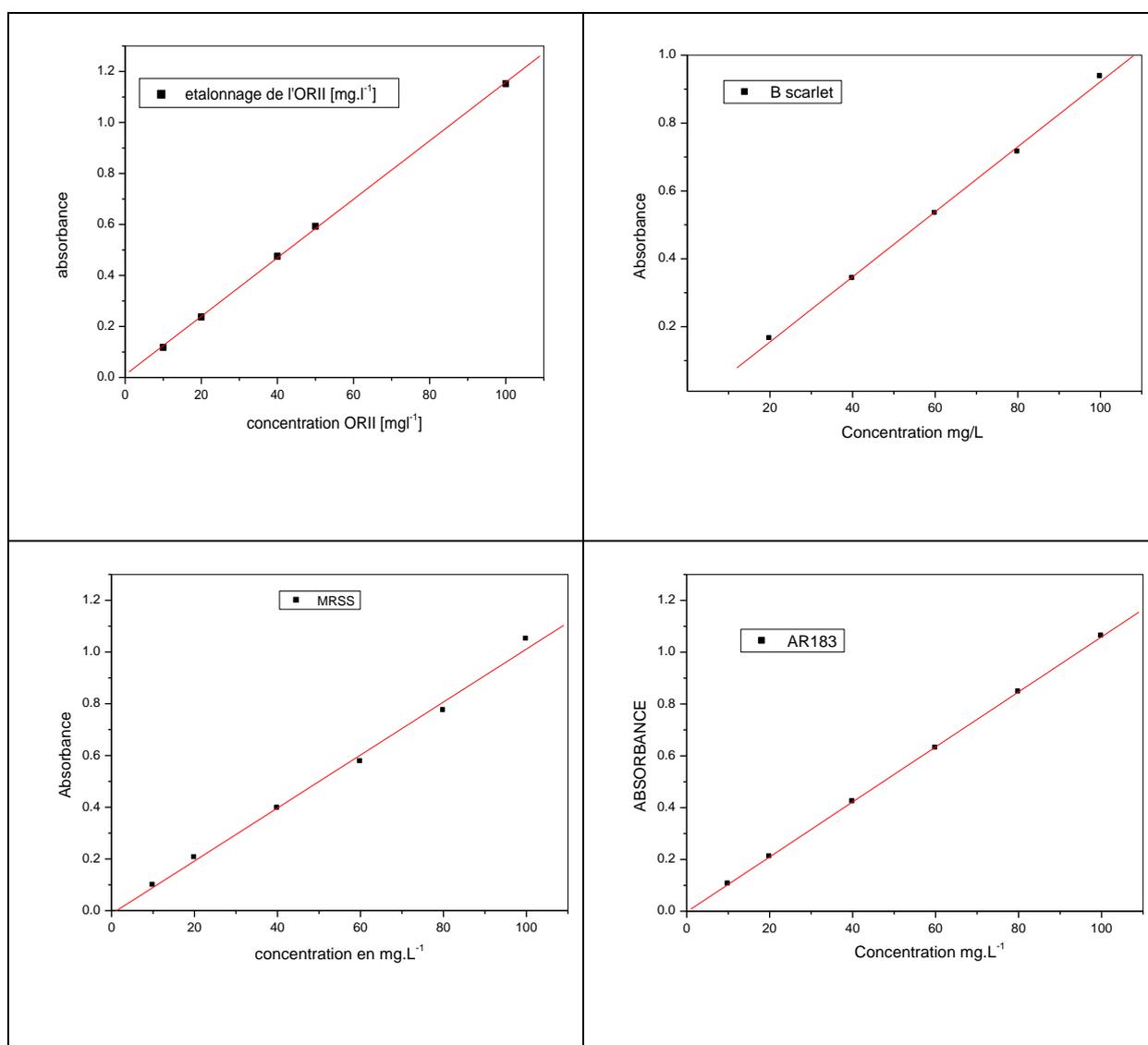
Zhang F., Yediler A., Liang X, Kettrup A., Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydroxylzed C.I. Reactive Red 120. *Dyes and pigments*, 60 (2004), pp. 1-7.

Zhou J., Takeuchi M., Zhao X.S., Ray A.K., Anpo M., Photocatalytic decomposition of formic acid under visible light irradiation over V-ionimplanted TiO₂ thin film photocatalysts prepared on quartz substrate by ionized cluster beam (ICB) deposition method, *Catal. Lett.* 106 (2006), pp. 67-70.

Annexes

ANNEXE 1 : Composition de la solution d'oligo-éléments (milieu de Trinci)

- EDTA di Na, 2H₂O = 15g/l
- NaOH (10M) = 5 ml/l
- MgSO₄, 7H₂O = 5g/l
- CaCl₂, 2H₂O = 1.3g/l
- ZnSO₄, 7H₂O = 0.4g/l
- MnSO₄, 1H₂O = 0.3g/l
- CuSO₄, 5H₂O = 0.1g/l
- K₄Fe(CN)₆, 3H₂O = 3.017g/l
- Na₂MoO₄, 2H₂O = 0.09721g/l

ANNEXE 2 : courbes d'étalonnage des colorants à λ_{max} et au point isobestique pour le MRSS.**Droites d'étalonnage pour les colorants azoïques**

*PUBLICATIONS
COMMUNICATIONS*

Publications et communications

Publications

D. Chebli^a, F. Fourcade^{b,c*}, S. Brosillon^d, S. Nacef^a and A. Amrane^{b,c}, Supported photocatalysis as a pre-treatment prior to biological degradation for the removal of some dyes from aqueous solutions; Acid Red183, Biebrich Scarlet, Methyl Red Sodium Salt, Orange II, *J Chem Technol Biotechnol* **85**, 2010, pp 555–563

Derradji Chebli^a; Florence Fourcade^{bc}; Stephan Brosillon^d; Saci Nacef^a; Abdeltif Amrane^{bc}, Integration of photocatalysis and biological treatment for azo dye removal-application to AR183, *Environmental Technology*, [32, Issue 5](#), 2011, pp. 507 – 514

Brosillon Stephan, Fourcade Florence, Chebli Derradji, Yahiat Souhila, Amrane Abdeltif. Stratégie pour l'intégration d'un procédé d'oxydation avancée (Photocatalyse) avec un traitement biologique pour le traitement de composés bio récalcitrants –antibiotiques et colorants azoïques. Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 98 – **2009** 2-910239-72-1, Ed. SFGP, Paris, France.

Communications

D. Chebli, F. Fourcade, S. Brosillon, S. Nacef, A. Amrane. Etude d'un procédé intégré pour la biodégradation du méthyle orange: Couplage de la photocatalyse et d'un traitement biologique **GAGEP Alger Mai 2009**

D. Chebli, F. Fourcade, S. Brosillon, S. Nacef, A. Amrane. Integration of photocatalysis and biological treatment for azo dye–Application to AR183. GPE-EPIC 2nd International Congress on Green Process Engineering 2nd European Process Intensification Conference 14-17 June **2009 - Venice (Italy)**

Derradji Chebli, Florence Fourcade, Stephan Brosillon, Saci Nacef and Abdeltif Amrane, “Photocatalyse (UV/TiO₂/SiO₂) et décoloration biologique du Biebrich Scarlet », 7^{ème} Conférence Internationale sur la Science des Matériaux (CSM7), Mai 2010 Beyrouth – Liban

Derradji Chebli, Florence Fourcade, Stephan Brosillon, Saci Nacef and Abdeltif Amrane, “Couplage de la photocatalyse dans le visible de l'acide orange 7 et d'un traitement biologique», 2^{ème} Journées Matériaux et Environnement (JME2), Juin 2010, Meknes – Maroc