



UNIVERSITE FRERES MENTOURI – CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre : 60/DS/2024

Série : 05/CH/2024

Etude de la dégradation par photolyse directe et induite de polluants organiques en milieu homogène

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT en SCIENCES

Par

Mme Mouna HAMLAOUI épouse LIFA

Devant le Jury Composé de :

Abdelaziz BOULKAMH: Président	Professeur	Univ. Frères Mentouri-Constantine1
Abdenmour ZERTAL : Directeur	Professeur	Univ. Frères Mentouri-Constantine 1
Wahiba KAABAR : Examinatrice	Professeur	Univ. Frères Mentouri-Constantine 1
Sabrina HALLADJA : Examinatrice	Professeur	Univ. 20 Août 1955 Skikda
Mustapha CHIKHI : Examineur	Professeur	Univ. Salah Boubnider-Constantine 3
Kerroum DERBAL : Examineur	Professeur	Ecole Nationale Polytechnique de Constantine

Soutenue publiquement
le **14/11/2024**

Remerciements

Je remercie **ALLAH** de m'avoir guidé, de m'avoir aidé à poursuivre mes recherches, et de m'avoir donné foi et courage tout au long de mon chemin.

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Techniques Innovantes de Préservation de l'Environnement (LTIPE) à l'Université Mentouri - Constantine 1.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur **Abdennour ZERTAL**, Directeur de ce Laboratoire et aussi Directeur de ma thèse pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son équipe, et avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de la réalisation de cette étude. Sa disponibilité, ses compétences scientifiques, ses orientations, ses conseils bien avisés, ses encouragements, son aide précieuse, ces remarques pointues et pertinentes, sa gentillesse et ses grandes qualités humaines, m'ont permis de mener à bien ce travail. Merci pour tout.

Je suis très reconnaissante à Monsieur **Abdelaziz BOULKAMH**, Professeur à l'Université Frères Mentouri - Constantine 1, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury d'examen de cette thèse.

J'exprime également mes vifs remerciements à Madame **Wahiba KAABAR**, Professeur à l'Université Frères Mentouri - Constantine 1, à Madame **Sabrina HALLADJA**, Professeur à l'Université 20 Août 1955 Skikda, à Monsieur **Mustapha CHIKHI**, Professeur à l'Université de Salah Boubnider-Constantine 3, et à Monsieur **Kerroum DERBAL**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique Malek Bennabi de Constantine, d'avoir bien voulu faire partie de ce jury de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur **Housseem BOULEBD**, Maître de conférence à l'Université Frères Mentouri - Constantine 1, pour avoir réalisé l'étude théorique DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité).

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à mes parents, qu'ALLAH tout puissant les bénissent et les protègent. Mes remerciements seraient incomplets sans mentionner mon conjoint, qui n'a cessé de m'encourager dans les moments les plus difficiles. Je te remercie, **Farid**, pour ton aide et ta compréhension.

Qu'ALLAH le Miséricordieux soit loué pour m'avoir donné une fille, ma petite puce, **Assil**. Ta présence dans ma vie est une source infinie de bonheur, de joie et de force. Je chéris chaque moment passé à tes côtés.

Je ne manquerai pas de remercier chaleureusement mes sœurs, mes frères, mes neveux et mes nièces.

Je tiens également à remercier mes beaux-frères et belles-sœurs.

Enfin, je souhaiterais exprimer toute ma sympathie à l'ensemble des membres du Laboratoire pour le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoignée. Merci à toute personne qui a participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction Générale **1**

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I.1 Rayonnements UV et principes de la photochimie	3
I.1.1 Généralités	3
I.1.2 Rappel des principes fondamentaux de la photochimie	4
a) Energie des photons	4
b) Transformation photochimique	5
I.1.3 Rendement quantique	5
I.1.4 Détermination du flux photonique (actinométrie)	6
I.2 Généralités sur les colorants	7
I.2.1 Chimie des colorants	7
I.2.1.1 Généralités	7
I.2.1.2 Différents types de colorants	7
I.2.2 Classification et Application des colorants	8
I.2.2.1 Classification	8
a) Classification tinctoriale	9
b) Classification chimique	9
I.2.2.2 Utilisation et application des colorants	9
I.2.3 Colorimétrie et spectrophotomètre	10
I.2.3.1 Spectrophotomètres	10
I.2.3.2 Analyse spectrophotométrique	10
I.2.3.3 Couleur absorbée – couleur complémentaire	10
I.2.4 Colorants azoïques	12
I.2.4.1 Définition	12
I.2.4.2 Synthèse	12
I.2.4.3 Réactivité	12
I.2.4.4 Toxicité	12
I.2.5 Procédés de traitement des colorants	13
I.2.5.1 Procédés classiques	13
a) Méthodes Biologiques	14

b) Méthodes Physiques	14
c) Méthodes Chimiques	14
I.2.5.2 Photolyse directe	15
I.3 Procédés d'Oxydation Avancés (POAs)	16
I.3.1 Principe général	16
I.3.2 Les radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$)	17
I.3.2.1 Réactivité des radicaux	17
I.3.2.2 Constante de vitesse de réaction	18
I.3.2.3 Mécanisme réactionnel du radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$)	19
a) Arrachement d'atome d'hydrogène	19
b) Addition électrophile sur une double liaison	20
c) Transfert d'électrons (oxydo-réduction)	20
I.3.4 Peroxyde d'hydrogène	20
a) Généralités	20
b) Couplage $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{H}_2\text{O}_2$	21
I.3.5 Couplage $\text{UV}_{254\text{nm}}$ /acétone	22
I.3.6 Ions persulfate	24
a) Généralités	24
b) Constante d'acidité	24
c) Production du radical sulfate	25
d) Activation thermique des ions persulfate	26
e) Photolyse des ions persulfate	26
I.4 Théorie fonctionnelle de la densité	28
Références	29

Chapitre II

Matériels et Techniques

Introduction	35
II.1 Produits chimiques	35
II.1.1 Molécules modèles	35
a) Direct Rouge 80 (DR80)	35
b) Réactive Orange 4 (RO4)	36

c) Réactive Rouge 184 (RR184)	36
II.1.2 Réactifs chimiques	37
II.2 Dispositifs d'irradiation	38
II.2.1 Irradiation UV-C (254 nm)	38
II.2.2 Irradiation polychromatique UV-A	38
II.2.3 Irradiation à 310 nm	39
II.2.4 Irradiation en lumière solaire	39
II.2.5 Activation thermique	39
II.3 Méthodologie expérimentale	39
II.3.1 Préparation des solutions	39
II.3.2 Etude de la dégradation directe (photolyse)	40
II.3.3 Procédés UV/oxydant (H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$) et UV/Acétone	40
II.4 Méthodes d'analyse	40
II.4.1 pH-métrie	40
II.4.2 Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	41
II.4.3 Étalonnage du spectrophotomètre	42
Références	44

Chapitre III

Photolyse directe des colorants

Introduction	45
III.1 Etude spectrale	45
III.1.1 Equilibre tautomérique	45
III.1.2 Spectres d'absorption UV-Visible	46
III.1.3 Evolution des spectres d'absorption en fonction du pH	48
III.2 Irradiation à 254 nm	48
III.2.1 Photolyse directe sous irradiation UVc	48
III.2.2 Effet de la concentration initiale du colorant	50
III.3 Effet de la longueur d'onde d'irradiation	52
III.3.1 irradiations UVA ($\lambda \geq 365$ nm) et UVB ($\lambda = 310$ nm)	53
III.3.2 Irradiation solaire	55
III.4 Etude comparative	55
III.5 Rendements quantiques de photolyse	56

III.5.1 Influence de la concentration initiale du colorant	58
III.6 Discussion	59
III.6.1 Mécanisme réactionnel	60
III.6.2 Calculs théoriques et corrélation	63
III.7 Conclusion	65
Références	67

Chapitre IV

Photodégradation des colorants par les procédés

UV/H₂O₂ et UV/acétone

Introduction	69
IV.1 Procédé UV _{254nm} /H ₂ O ₂	69
IV.1.1 Spectre UV-Visible de H ₂ O ₂	69
IV.1.2 Oxydation par le peroxyde d'hydrogène seul	70
IV.1.3 Couplage UV _{254nm} /H ₂ O ₂	70
IV.1.3.1 Effet de la concentration initiale de H ₂ O ₂	70
IV.1.3.2 Effet des alcools	73
IV.1.3.3 Effet du pH	74
IV.2 Procédé Acétone/UV _{254nm}	75
IV.2.1 Spectre UV-Visible de l'acétone	76
IV.2.2 Couplage Acétone/UV _{254 nm}	76
IV.2.2.1 Etude préliminaire	76
IV.2.2.2 Cinétiques de photodégradation des colorants	77
IV.2.2.3 Discussion	79
✓ La photosensibilisation	79
✓ Mécanisme radicalaire	80
a) Radical méthyle	80
b) Radicaux dérivés de l'acétone	80
c) Radicaux dérivés des molécules cibles (colorants)	81
IV.2.3 Identification des radicaux	82
IV.3 Etude comparative	82
IV.3.1 Décoloration compétitive des colorants	83
IV.3.2 Calculs Théoriques	85

IV.3.3 Comparaison des trois systèmes	90
IV.4 Conclusion	91
Références	92

Chapitre V
Dégradation des colorants par
la photoactivation et l'activation thermique des ions $S_2O_8^{2-}$

Introduction	97
V.1 Etude spectrale	97
V.1.1 Spectre d'absorption UV-Visible de PS ($S_2O_8^{2-}$)	98
V.1.2 Comportement des colorants en présence du PS	98
V.2 Couplage PS/UV _{254 nm}	98
V.3 Influence de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$	100
V.4 Influence de la concentration initiale des colorants	102
V.5 Identification des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et $\bullet OH$	103
V.6 Activation thermique de PS	106
V.6.1 Effet de la chaleur seule	106
V.6.2 Procédé PS/chaleur	106
V.6.3 Etude thermodynamique	108
V.6.3.1 Calcul des Energies d'activation	108
V.6.3.2 Paramètres thermodynamiques	110
V.7 Etude Comparative	113
V.7.1 Comparaison de la dégradation des colorants par PS/UV et Chaleur/UV	113
V.7.2 Comparaison des performances des deux procédés PS/UV et PS/Chaleur	114
V.7.3 Comparaison des procédés acétone/UV, H_2O_2 /UV, PS/UV et PS/chaleur	115
V.8 Conclusion	116
Références	118
Conclusion générale	120
Annexe	123
Résumés	129

Introduction Générale

Dans notre monde actuel, tout est coloré : nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. En effet, de plus en plus de colorants synthétiques sont utilisés pour obtenir ces couleurs. La facilité et la rapidité de leur processus de fabrication, ainsi que la large gamme de couleurs offerte par rapport aux colorants naturels, expliquent leur intérêt grandissant. Actuellement, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et une composante essentielle de la chimie moderne. Leur diversité structurale résulte à la fois de la variété des groupes chromophores qu'ils contiennent, tels que les groupes azoïques, anthraquinones, triarylméthanés et phtalocyanines et des diverses techniques d'application (coloration réactive, directe, disperse, et de cuve).

Cependant, l'industrie du textile, en particulier les processus de teinture, consomme des quantités considérables d'eau et utilise principalement des produits chimiques nocifs pour la santé, tels que certains colorants azoïques cancérigènes. Les rejets de ces industries entraînent donc une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques qui pose des problèmes tant esthétiques que sanitaires.

En milieu naturel, il existe un risque de contamination pour les espèces animales, tandis que dans les installations industrielles inappropriées, il existe un risque d'émission de gaz nocifs pour la santé et l'environnement [1-2]. Par conséquent, il est important de trouver des méthodes de recyclage de l'eau qui soient rentables et efficaces pour sa réutilisation dans le même domaine.

L'oxydation a longtemps été présentée comme une solution propre, produisant peu ou pas de déchets, et capable de rendre les effluents biodégradables. Cependant, les procédés utilisant des oxydants traditionnels tels que le chlore et ses dérivés, l'ozone, le dioxyde de chlore, le peroxyde d'hydrogène, le permanganate, etc., ne permettent pas toujours de dégrader complètement les composés organiques. De plus, ces oxydants traditionnels, pour la plupart électrophiles, sont sélectifs et peuvent introduire de nouveaux atomes dans les molécules à oxyder, générant ainsi des sous-produits d'oxydation souvent toxiques. C'est pourquoi les chercheurs se sont tournés vers des procédés d'oxydation avancés (POAs) plus puissants, tels que l'ozonation, la photolyse, le procédé Fenton, etc. Ces POAs produisent des espèces réactives vis-à-vis des polluants organiques, comme les radicaux hydroxyle ($\text{HO}\cdot$) et les radicaux sulfates ($\text{SO}_4\cdot^-$), qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé [3].

De même, l'irradiation UV est souvent utilisée dans le traitement de l'eau, principalement à des fins de désinfection. Cependant, elle peut également être utilisée pour la décontamination, impliquant deux processus différents : la photolyse directe et la photolyse induite. La photolyse directe se produit lorsque la molécule cible absorbe les radiations UV, passant ainsi à un état excité qui favorise sa décomposition. En revanche, la photolyse induite

se produit lorsque la lumière est absorbée par une molécule autre que les composés chimiques cibles, créant ainsi des intermédiaires excités qui réagissent avec les composés chimiques à traiter, induisant ainsi leur dégradation [4].

Dans ce travail, cinq procédés d'oxydation avancés sont examinés : la photolyse UV₂₅₄, H₂O₂/UV₂₅₄, acétone/UV₂₅₄, ainsi que l'activation par la lumière UV et l'activation thermique des persulfates (S₂O₈²⁻/UV₂₅₄, S₂O₈²⁻/chaleur). L'objectif était de comparer les performances de ces procédés vis-à-vis de la dégradation de quelques micropolluants organiques issues de l'industrie locale du textile. Il s'agit du Rouge Direct 80, du Rouge Réactif 184 et de l'Orange réactif 4. Une étude de corrélation entre les résultats obtenus et les structures chimiques des trois molécules choisies est également effectuée.

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique qui présente l'état actuel des connaissances concernant, (i) les colorants : définition, classification, propriétés chimiques et toxicité(s); (ii) les méthodes de traitement des eaux de rejets de colorants ; (iii) les procédés d'oxydation avancés (POAs) caractérisés par la production des radicaux réactifs (hydroxyle : HO•, sulfate : SO₄^{-•} et méthyle : •CH₃).

Le deuxième chapitre est entièrement dédié à l'ensemble des méthodes et des protocoles expérimentaux utilisés lors de cette étude.

Les trois derniers chapitres présentent successivement la photolyse directe des trois colorants sous irradiation UV₂₅₄ (chapitre III), l'oxydation par les procédés H₂O₂/UV₂₅₄, acétone/UV₂₅₄ (chapitre IV) et S₂O₈²⁻/UV₂₅₄ et par l'activation thermique des persulfates (chapitre V). Les résultats présentés dans le chapitre III ont été également confirmés par des calculs théoriques en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour Density Functional Theory).

Référence :

- [1] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, **(2000)**.
- [2] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 **(1982)** Lyon, France.
- [3] Bessekhoud Y., Robert D., Weber J.V., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 157 **(2003)** 47-53.
- [4] Alkhuraiji Turki, Ionisation par faisceau d'électrons de solutions aqueuses de benzènesulfonate et naphthalènesulfonate et sous-produits, l'université de Poitiers, Thèse de doctorat, **(2013)**.

Chapitre I
Synthèse Bibliographique

Pour dépolluer les eaux résiduaires industrielles, il peut être nécessaire de mettre en œuvre une étape d'oxydation chimique dans la filière de traitement. Dans le cas de l'industrie textile, l'oxydation chimique peut être utilisée pour décolorer les eaux résiduaires.

Au cours des quatre dernières décennies, de nombreuses études ont été réalisées sur des procédés avancés d'oxydation, à la fois à l'échelle du laboratoire et à l'échelle d'unités pilotes.

Parmi ces méthodes, on peut citer :

- les procédés utilisant la photochimie (rayonnement ultraviolet et visible),
- les procédés basés sur l'activation, du peroxyde d'hydrogène, de l'acétone, des persulfates, de l'ozone...etc.
- les procédés électrochimiques.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons des notions fondamentales sur la photochimie et quelques données bibliographiques concernant les colorants et les procédés d'oxydation avancés.

I.1 Rayonnements UV et principe de la photochimie

I.1.1 Généralités

La photochimie consiste à :

- examiner les effets de la lumière sur les molécules en se concentrant plus spécifiquement sur la détermination des états excités réactifs des molécules suite à leur absorption de la lumière,
- analyser les processus de désactivation de ces états, notamment ceux qui conduisent à la formation de produits distincts des réactifs exposés à la lumière,
- comprendre les mécanismes secondaires dus aux réarrangements intramoléculaires et intermoléculaires provoqués par l'exposition à un rayonnement lumineux.

Par comparaison aux processus chimiques, qui ont lieu dans le visible ou à l'obscurité et qui sont le fait de molécules en équilibre thermique avec leur environnement, la photochimie est le domaine d'étude d'un milieu réactionnel dans lequel des molécules d'une espèce donnée se trouvent sélectivement portées dans un état excité.

Les rayonnements ultraviolets (UV) sont des ondes électromagnétiques dont le spectre se situe entre celui des rayons X et celui de la lumière visible, avec des longueurs d'onde comprises entre 100 et 400 nm. Le spectre UV est généralement subdivisé en trois bandes (figure I.1) :

- le rayonnement UV-A : $320 < \lambda < 400$ nm

- le rayonnement UV-B : $280 < \lambda < 320$ nm
- le rayonnement UV-C : $100 < \lambda < 280$ nm

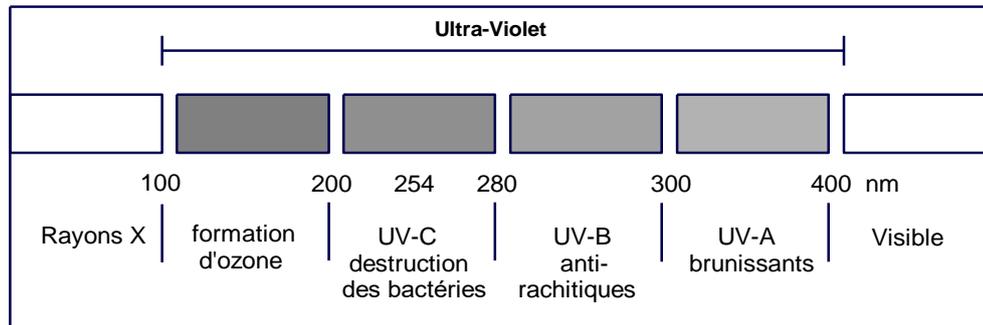


Fig. I.1 : Spectre des UV et leurs différents effets [1]

Les rayonnements ultraviolets sont de plus en plus utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls (notamment en désinfection), soit combinés avec des oxydants chimiques, (principalement peroxyde d'hydrogène, ozone et etc...), des catalyseurs (principalement dioxyde de titane) ou les deux (principalement réactif de photo-Fenton) [2]. Sans oublier que les rayonnements UV ont des effets indésirables sur la santé, on peut citer : Vieillesse de peau, Cancer et Photokératite. Ainsi que plusieurs autres.

I.1.2 Rappel des principes fondamentaux de la photochimie

a) Energie des photons

L'interaction d'une radiation électromagnétique et d'une molécule peut conduire à l'absorption d'un photon de radiation par cette molécule. La quantité d'énergie portée par ce photon est donnée par la loi de Planck (eq.I.1):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad [J. \text{ photon}^{-1}] \quad \text{Eq.I.1}$$

Avec h : Constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s.photon⁻¹)

c : Vitesse de la lumière (3×10^8 m.s⁻¹)

ν : Fréquence de la radiation (s⁻¹)

λ : Longueur d'onde de la radiation (m)

Quand le milieu réactionnel reçoit une radiation (eq.I.2), une partie P_a du flux photonique incident P_0 est absorbée, une partie P_r est réfléchi et une partie P_t est transmise :

$$P_0 = P_a + P_r + P_t \quad \text{Eq.I.2}$$

Ceci nous conduit à la définition des facteurs d'absorption α , de réflexion r et de transmission T avec $\alpha = P_a / P_0$, $r = P_r / P_0$ et $T = P_t / P_0$, respectivement.

Le facteur de transmission interne d'un milieu homogène, irradié par un faisceau de lumière monochromatique, et contenant une seule substance qui absorbe à la longueur d'onde d'irradiation, est donné par la loi de Beer- Lambert (eq.I.3) [3]:

$$T = P_t/P_o = 10^{-\epsilon l C} \quad \text{Eq.I.3}$$

ϵ : Coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

l : Epaisseur de la solution traversée par la lumière (cm), appelé aussi trajet optique.

C : Concentration de l'espèce absorbante [$mol \cdot L^{-1}$]

La forme logarithmique est souvent employée et le produit $\epsilon l C$, appelé densité optique (DO) ou Absorbance (A), est donné par la relation suivante (eq.I.4) :

$$\text{Log} \frac{P_o}{P_t} = \epsilon l C = DO = A \quad \text{Eq.I.4}$$

La loi de Beer-Lambert ne s'applique rigoureusement que si les interactions entre les molécules absorbantes sont faibles (solutions diluées, absence du phénomène d'agrégation).

Si le milieu réactionnel est composé de plusieurs substances absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, ce qui conduit à l'excitation des molécules, la densité optique devient une propriété additive et la loi de Beer-Lambert s'écrira (eq.I.5) :

$$D.O = \text{Absorbance} = l \cdot \sum_{i=1}^n \epsilon_i \cdot C_i \quad \text{Eq.I.5}$$

b) Transformation photochimique

Après absorption d'un photon, l'énergie acquise par la molécule électroniquement excitée peut se dissiper par diverses voies comme :

- les processus de désactivation non radiative : relaxation vibrationnelle, conversion interne, croisement intersystème,
- les processus de désactivation radiative : avec émission de la lumière (luminescence), fluorescence, phosphorescence,
- les transferts d'énergie entre deux molécules (donneurs-accepteurs),
- les processus de transformation photochimique qui conduisent à la formation de produits primaires et de produits secondaires.

I.1.3 Rendement quantique

En photochimie, il est indispensable d'évaluer l'efficacité d'un processus déclenché par un photon, ce qui se fait en mesurant son rendement quantique. Le rendement quantique de disparition d'un produit au cours d'une réaction photochimique désigne le rapport (eq.I.6) entre le nombre de molécules de ce produit transformées et le nombre de photons absorbés par le système pendant un temps t :

$$\phi = \frac{\Delta n}{N_a} \quad \text{Eq. I. 6}$$

Δn : nombre de molécules ayant réagi pendant un temps t .

N_a : nombre de photon absorbés par le système pendant le même temps t .

Le rendement quantique est influencé par le flux de photons incident et la longueur d'onde d'excitation. Comprendre le rendement quantique revêt une grande importance pour décrypter les mécanismes des réactions photochimiques. Selon sa valeur, différentes hypothèses de processus sont envisageables:

- $\phi = 1$: chaque photon absorbé génère une transformation photochimique.
- $\phi < 1$: d'autre processus de désactivation ou d'autres réactions entrent en compétition avec la réaction photochimique.
- $\phi > 1$: une réaction en chaine peut se produire à partir d'un produit primaire.

I.1.4 Détermination du flux photonique (actinométrie)

Il est essentiel de quantifier la quantité de photons émise par une lampe UV afin de l'utiliser efficacement dans une réaction photochimique. En effet, la vitesse de dégradation ou de formation d'un composé dépend étroitement de la quantité de photons absorbés par les réactifs. De plus, la connaissance du flux photonique est nécessaire pour calculer le rendement quantique d'une réaction photochimique. La détermination du nombre de photons incidents peut être réalisée grâce à l'actinométrie.

L'actinométrie chimique permet de mesurer le flux photonique incident d'une source lumineuse à une longueur d'onde et à une température spécifique. Cette méthode repose sur l'utilisation d'une substance, appelée actinomètre chimique.

Il est évident qu'un actinomètre chimique doit présenter les caractéristiques suivantes :

- un rendement quantique bien défini, peu sensible à la longueur d'onde, à la concentration, à la dose d'irradiation et à la température.
- un coefficient d'absorption molaire élevé à la longueur d'onde d'irradiation.
- des sous-produits de photolyse qui n'absorbent pas la lumière à la longueur d'onde d'irradiation.
- une analyse simple et précise de la transformation.

I.2 Généralités sur les colorants

Dans cette partie, nous présenterons des généralités ainsi que l'essentiel des données bibliographiques sur les colorants de synthèse notamment ceux utilisés dans l'industrie du textile.

I.2.1 Chimie des colorants

I.2.1.1 Généralités

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers. Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation [4].

Il est bien admis que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part, elle est le complément de la radiation absorbée (c'est-à dire que la couleur observée résulte de la superposition des radiations non absorbées). Ceci se traduit par des transitions électroniques des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration à une conjugaison très étendue à plusieurs instaurations qui contribuent hautement à son intensité, appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S ainsi que les cycles aromatiques (tableau I.1), ce qui confère donc aux colorants une structure assez complexe.

De plus, ces chromophores possèdent souvent des auxochromes comme -OH, -NH₂ et des halogènes (tableau I.1). Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption, et par conséquent de la couleur en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat.

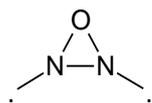
I.2.1.2 Différents types de colorants

Le premier colorant synthétique, la mauvéine a été obtenue par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, mauvéine

etc...), par des noms de minerais (vert de malachite, aura mine etc. ...) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...).

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [5-8]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
<ul style="list-style-type: none"> •Azo (-N=N-) •Nitroso (-N=O ou -N-OH) •Carbonyle (>C=O) •Vinyl (-C=C-) •Nitro (-NO₂ ou =NO-OH) •Thiocarbonyle (>C=S) •Méthine (-CH=, -CR=) •Azométhine (-CH=NH) •Azométhine N substitué (-CH=N-) •Azoxy (-N=NO) ou 	<ul style="list-style-type: none"> •Amine primaire (Amino -NH₂) •Amine secondaire (-NHCH₃) •Amine tertiaire (-N (CH₃)₂) •Hydroxyl (-OH) •Alkoxy (-OR) •Groupes donneurs d'électrons •NH₃, -COOH, -SO₃H. •Iodo (I⁻) •Bromo (Br⁻) •Chloro (Cl⁻)



Actuellement, les colorants sont répertoriés en fonction de leur couleur, de leur marque commerciale, du procédé d'application et d'un code qui les caractérise. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y, G ou J=Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans le *Colour Index*. En outre, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acide yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application. Dans le dernier cas, la classification est directement liée à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes [9].

I.2.2 Classification et Application des colorants

I.2.2.1 Classification

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale. La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [10], alors que la classification tinctoriale est basée sur les modes d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

a) Classification tinctoriale

- Les colorants acides ou anioniques.
- Les colorants basiques ou cationiques
- Les colorants de cuve
- Les colorants directs
- Les colorants à mordants
- Les colorants réactifs
- Les colorants développés
- Les colorants dispersés

b) Classification chimique

- Les colorants azoïques
- Les colorants anthraquinoniques
- Les colorants indigoïdes
- Les colorants xanthène
- Les phtalocyanines
- Les colorants nitrés et nitrosés
- Les colorants de triphénylméthane

I.2.2.2 Utilisation et application des colorants

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [11]:

- Résistance à l'abrasion,
- Stabilité photolytique des couleurs,
- Résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

Les colorants sont appliqués dans beaucoup de domaines notamment les industries suivantes [12]:

- textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- matières plastiques (pigments).
- bâtiment : peintures (pigments).
- pharmaceutique (colorants)
- cosmétiques.
- agroalimentaire (colorants alimentaires).

Les colorants sont également utilisés dans d'autres industries, telles que la production de carburants et d'huiles et dans l'industrie de l'imprimerie (encres, papier). Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux colorants utilisés dans l'industrie du textile, plus particulièrement les azoïques. La suite de cette bibliographie sera donc focalisée sur cette famille de colorants.

I.2.3 Colorimétrie et spectrophotomètre

Comme il a été décrit précédemment, de nombreuses méthodes expérimentales d'investigation qualitative et quantitative de la structure de la matière reposent sur l'interaction de celle-ci avec un rayonnement électromagnétique qui peut provoquer, par

absorption, des transitions entre niveaux d'énergie quantifiés. Cette interaction dépend, entre autres, de la structure de l'entité chimique concernée.

On désigne sous le terme d'absorptiométrie, une méthode générale dont le principe repose sur la mesure de la proportion d'énergie lumineuse absorbée à une longueur d'onde particulière (ou à toutes les longueurs d'onde d'un domaine) par une solution limpide partiellement transparente. Du point de vue relation mathématique, l'absorptiométrie repose sur la loi de Beer-Lambert.

I.2.3.1 Spectrophotomètres

Comme le montre la figure I.2, dans un spectrophotomètre, il y a toujours quatre dispositifs fondamentaux [13] : la source de lumière, le monochromateur, le porte-échantillons (cuves de références et d'échantillon) et le récepteur.

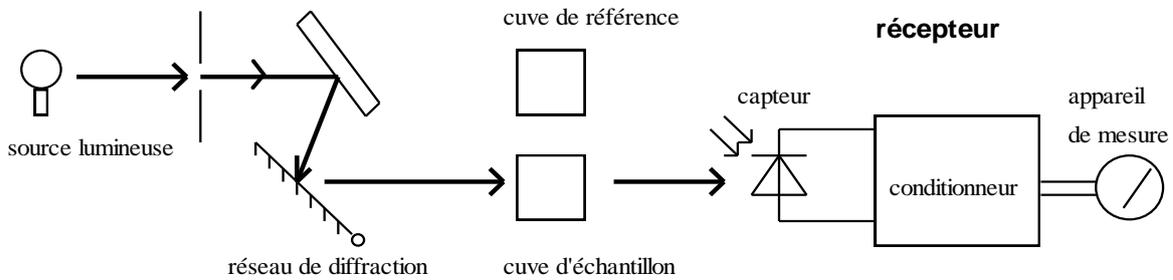


Fig.1.2 : Dispositifs fondamentaux d'un spectrophotomètre [13]

I.2.3.2 Analyse spectrophotométrique

(Méthode de la droite d'étalonnage)

Cette méthode consiste à mesurer la densité optique des solutions contenant des quantités connues et croissantes de l'élément M à doser. On trace la droite d'étalonnage $D = f(\text{concentration de M})$. On détermine ensuite le coefficient ϵ qui n'est d'autre que la pente de la droite, dans le cas d'un trajet optique de 1 cm, et la densité optique de la solution de concentration inconnue. Cette valeur, portée sur le graphique, permet alors de déterminer la concentration de la substance inconnue.

I.2.3.3 Couleur absorbée – couleur complémentaire

Une substance peut absorber dans plusieurs zones du spectre de la lumière blanche. Dans ce cas, sa couleur est plus complexe : par exemple, si elle absorbe à la fois dans le bleu et le rouge, elle apparaît verte. Voici, succinctement exposée, la méthode permettant de déterminer la couleur d'une solution à partir de la connaissance de sa zone d'absorption.

La Commission Internationale de l'Éclairage a défini trois sources primaires R (700 nm), V (546,1 nm) et B (435,8 nm), sommets d'un triangle constitué de l'ensemble des teintes

proches de celles du spectre de la lumière blanche et d'une ligne dite « ligne des pourpres », dont les teintes ne sont réalisables que par une synthèse additive de rouge et de bleu [14].

La couleur d'une solution éclairée en lumière blanche est complémentaire de l'ensemble des radiations absorbées. Elle s'obtient en traçant le segment joignant le centre de la zone d'absorption au point W (blanc, centre de gravité du triangle) et en prolongeant vers le côté opposé du triangle (ou vers la ligne des pourpres). A titre d'exemple :

- le permanganate absorbe autour de 530 nm, sa solution a donc une teinte pourpre (magenta) ;
- le diiode absorbe dans le domaine visible bleu, la couleur de la solution diluée apparaît jaune ;
- la forme basique du bleu de bromothymol absorbe à 620 nm, la solution apparaît bleue.

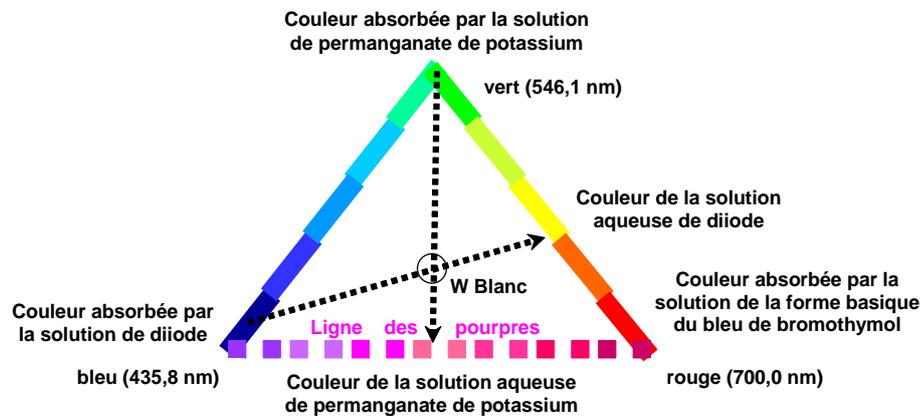


Fig.I.3 : Domaine d'absorption de quelques colorants

Tableau I.2 : Gamme de longueurs d'onde approximative définissant une « couleur absorbée » [14]

Longueurs d'ondes absorbées (nm)	Couleur « absorbée » par le corps	Couleur complémentaire
400 - 435	Violet	Vert-jaunâtre
435 - 480	Bleu	Jaune
480 - 490	Bleu-verdâtre	Orange
490 - 500	Vert-bleuâtre	Rouge
510 - 560	Vert	Pourpre
560 - 580	Vert-jaunâtre	Violet
580 - 595	Jaune	Bleu
595 - 610	Orange	Bleu-verdâtre
610 - 750	Rouge	Vert-bleuâtre

I.2.4 Colorants azoïques

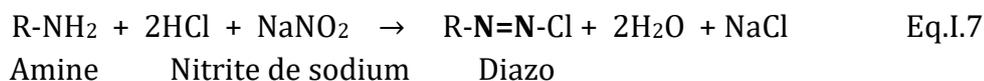
Dans l'industrie du textile, nous distinguons essentiellement les colorants à mordant et les colorants azoïques. Les colorants à mordant, sont solubles et nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par exemple par l'intermédiaire de groupe hydroxyles voisins.

I.2.4.1 Définition

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les diasazoïques et les polyazoïques.

I.2.4.2 Synthèse

Les colorants azoïques constituent la famille la plus utilisée dans l'industrie (60-70%). Ils sont produits en général par deux réactions : diazotation et condensation. La première consiste en une transformation des amines aromatiques primaires par l'acide nitreux en composés diazoïque peu stables appelés communément « diazo », la réaction chimique étant :



La deuxième est une réaction d'un composé diazotique avec un phénol ou une amine aromatique conduisant à un colorant azoïque stable [5,15]:



I.2.4.3 Réactivité

L'introduction de groupes azo ou de groupes amine ou phénol entre deux noyaux aromatiques, conduit au déplacement du spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi la présence de substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, augmente le phénomène de résonance et influe directement sur l'attaque par les radicaux.

I.2.4.4 Toxicité et taux de fixation sur la fibre textile

La présence de ces colorants dans l'eau potable, avec des concentrations supérieures à 3,1 µg/L, engendre de graves problèmes de santé pour l'être humaine. Ces effets nocifs peuvent inclure des réactions allergiques, des troubles gastro-intestinaux, des problèmes de peau et même des effets cancérogènes potentiels.

La toxicité des colorants azoïques pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans les milieux aqueux et à la présence de substituant sur les noyaux aromatiques notamment les halogènes (particulièrement Cl) et les groupes nitro (-NO₂). Par ailleurs, leur non biodégradabilité est dû à leur poids moléculaire élevé et à leur structure complexe. Ainsi, les colorants azoïques sont peu disposés au catabolisme oxydatif dans les conditions environnementales aérobies, à cause de leur déficience électronique générée par l'électro-attraction des groupes azo [5,6,11,16].

Il est important de noter que la toxicité des colorants azoïques peut varier en fonction du type de colorant spécifique, de sa concentration dans un produit, de l'exposition et de la sensibilité individuelle. Par conséquent, il est essentiel de surveiller et de réglementer de manière adéquate l'utilisation de ces colorants afin de minimiser les risques potentiels pour la santé humaine. Par conséquent, de nombreux pays ont établi des réglementations strictes concernant l'utilisation de colorants azoïques dans les produits alimentaires et les produits de consommation pour minimiser les risques pour la santé. Sur le tableau I.3, on peut trouver des exemples de classes de colorants, des fibres utilisées et les taux de fixation.

Tableau I.3 : Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques [17].

Classe de colorant	Fibres utilisées	Fixation (%)	Rejet (%)
Acide	Laine, nylon	80 – 93	7 – 20
Basique	Acrylique	97 – 98	2 – 3
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Directe	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	80 – 92	8 – 20
Réactif	Cellulose	50 – 80	20 – 50
Dispersé	Cellulose	60 - 70	30 – 40

I.2.5 Procédés de traitement des colorants

I.2.5.1 Procédés classiques

Les méthodes traditionnelles employées par les stations de traitement des eaux usées se révèlent souvent inadéquates pour éliminer les colorants. La plupart de ces méthodes sont excessivement sélectives quant aux types de colorants à traiter, et au lieu d'éliminer la pollution, elles se contentent de la déplacer ailleurs. De plus, même lorsque certaines approches semblent prometteuses, les coûts d'investissement ou de fonctionnement deviennent souvent prohibitifs lorsqu'il s'agit d'une mise en œuvre à grande échelle. Dans la partie suivante sont présentées les principales méthodes classiques de traitement des colorants organiques (figure I.4).

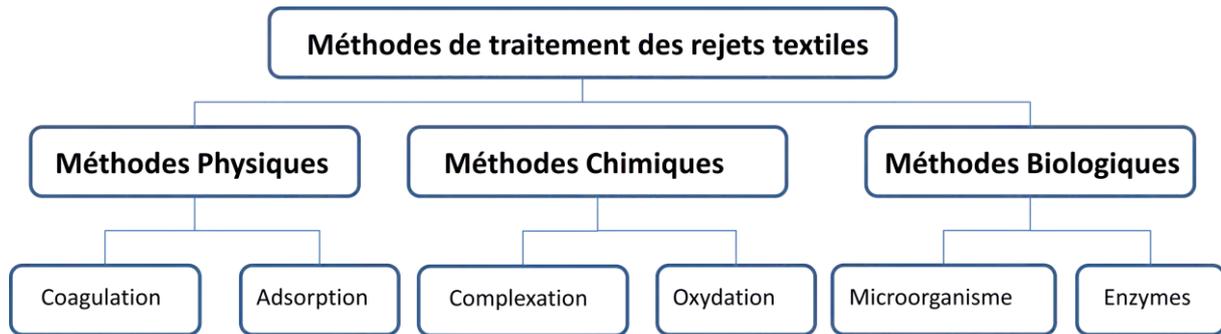


Fig.I.4 : Méthodes de traitement des rejets textiles

a) Méthodes Biologiques

Elles sont basées sur les microorganismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène). Ce procédé peut conduire, soit à une biodégradation totale avec formation de CO₂ et de H₂O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente de celle du produit parent. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation [18]. Une décoloration de l'ordre de 22% a été obtenue par traitement biologique pour des colorants employés dans la teinture des fibres polyester et du coton [19].

b) Méthodes Physiques

Le traitement des eaux contaminées, peut se faire par plusieurs méthodes physiques. Il est possible de mentionner la coagulation, la floculation, la sédimentation, la filtration, l'adsorption, l'osmose inverse et l'incinération.

c) Méthodes Chimiques

Il existe différentes méthodes classiques comme l'oxydation par des produits chimiques tels que le Cl₂, l'O₂, l'H₂O₂, l'O₃, etc..., la réduction (utilisation de Na₂S₂O₄), la complexation et l'échange d'ions utilisant différentes résines.

Parmi ces méthodes, l'oxydation chimique est la plus utilisée. Elle est fréquemment utilisée pour le traitement des eaux usées qui contiennent des polluants non biodégradables et/ou toxiques, même à des concentrations élevées. Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter.

Cependant, les méthodes biologiques, physiques et chimiques ne conduisent pas à la minéralisation totale des colorants. Ils ne font, en général, que déplacer la pollution d'une phase à une autre ; il devient donc nécessaire de développer des méthodes plus efficaces

permettant une minéralisation complète. Dans ce cas, on fait appel aux procédés avancés d'oxydation.

I.2.5.2 Photolyse directe

La photolyse directe est un processus chimique qui implique la décomposition directe d'une substance chimique par l'action de la lumière, en particulier de la lumière ultraviolette (UV) et visible. Ce processus est souvent utilisé pour décomposer des substances chimiques indésirables, en particulier dans le domaine du traitement de l'eau. La lumière UV peut déclencher des réactions chimiques qui conduisent à la décomposition ou à la transformation des substances présentes dans un environnement donné. De nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour oxyder certains polluants organiques.

Ces derniers peuvent être décomposés par excitation UV directe, à condition qu'ils aient une forte capacité d'absorption de la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. En général, le composé qui subit une oxydation lors de la première étape de photo-excitation (eq I.9) réagit ensuite avec le dioxygène dissous dans l'eau, donnant lieu à la formation de sous-produits (éqs I.10-11).



L'irradiation en milieu aqueux d'un composé organique peut engendrer une réaction chimique qui se déroule par deux voies principales :

- soit par le transfert d'un électron d'une orbitale moléculaire à une autre énergétiquement plus élevée (300 à 600 kJ.mol⁻¹) pour provoquer diverses transitions électroniques : $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$.
- soit par la rupture des liaisons simples telles que :
C-H (412 kJ.mol⁻¹), C-C (345 kJ.mol⁻¹), C-Cl (338 kJ.mol⁻¹), C-O (357 kJ.mol⁻¹)
et C-S (372 kJ.mol⁻¹).

La vitesse de photodégradation des composés organiques dépend principalement de l'intensité de la lumière absorbée, du coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde d'excitation, du rendement quantique de la réaction et des conditions opératoires utilisées [20].

I.3 Procédés d'Oxydation Avancés (POAs)

Les chimistes des solutions aqueuses ont initié les recherches sur les POA par l'étude de couplage d'oxydants chimiques et/ou de procédés conduisant à la production importante de radicaux hydroxyle, oxydant extrêmement puissant et peu sélectif. C'est ainsi que le couplage du peroxyde d'hydrogène avec l'irradiation UV (à 254 nm) ont fait l'objet d'un très grand nombre de travaux. Les chimistes de la catalyse hétérogène ont également contribué au développement des applications des POA en traitement des eaux, initialement et principalement par le biais de la photocatalyse (dioxyde de titane) en milieu aqueux.

Enfin, les physiciens ont apporté plus récemment une part significative au développement des POA pour la dépollution. On peut citer les techniques comme l'oxydation par voie humide, la sonification, les décharges électriques dans l'eau ou le bombardement d'électrons comme procédés capables de générer des radicaux hydroxyles.

I.3.1 Principe général

Les Procèdes d'Oxydation Avancés (POAs) sont des techniques développées pour dépolluer les eaux usées. Ces procédés peuvent permettre l'élimination et l'oxydation de polluants organiques difficiles à traiter par les voies de traitements classiques, ainsi que la désinfection de l'eau par l'élimination des bactéries et des virus [21-23]. En effet, quel que soit le procédé d'oxydation utilisé, l'objectif est le même. Il s'agit de la génération d'espèces radicalaires très réactives in situ, ces radicaux sont très puissants et peu sélectifs (tableau I.4). L'une de ces espèces radicalaires puissantes formée lors de l'application de ces procédés est principalement le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$). Ce radical possède la capacité d'oxyder de façon non-sélective la quasi-totalité des polluants organiques rencontrés dans le milieu réactionnel avec des constantes cinétiques de réaction très élevées. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent être produit par différents procédés.

Les types de POAs dépendent des espèces chimiques, des techniques et des catalyseurs utilisés dans le processus (figure I.5), dans le but ultime d'oxyder et, par conséquent, de minéraliser le polluant en anhydride carbonique CO_2 , eau H_2O et éléments inorganiques.

D'après ce qui a été mentionné précédemment, les POAs peuvent être classés en cinq catégories [24]:

- Les procédés d'oxydation homogènes : les radicaux sont générés par la réaction de Fenton ($\text{FeII}/\text{H}_2\text{O}_2$), ou Like-Fenton (persulfate(PS)/métal, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{métal}$).
- La photolyse homogène UV : ce procédé emploient la photolyse UV de H_2O_2 , O_3 , PS, Fe(II) et acétone en solution homogène pour générer les radicaux $\text{OH}\cdot$, $\text{SO}_4\cdot^-$ et $\text{CH}_3\cdot$.

- La photocatalyse hétérogène : une source lumineuse induit des réactions photochimiques à la surface d'un catalyseur (semi-conducteur) tel que ZnO et TiO₂.
- La radiolyse: les espèces OH• et H• sont produites par irradiation à forte énergie (rayon-γ) des solutions à traiter.
- Procédés électrochimiques d'oxydation: les radicaux sont générés dans le milieu à partir des réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

Ces procédés offrent de nombreux avantages [25]:

- ✓ Simples à réaliser;
- ✓ Élimination rapide des polluants;
- ✓ Production in-situ de radicaux réactifs;
- ✓ Pas de déchets secondaires;
- ✓ Efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables.

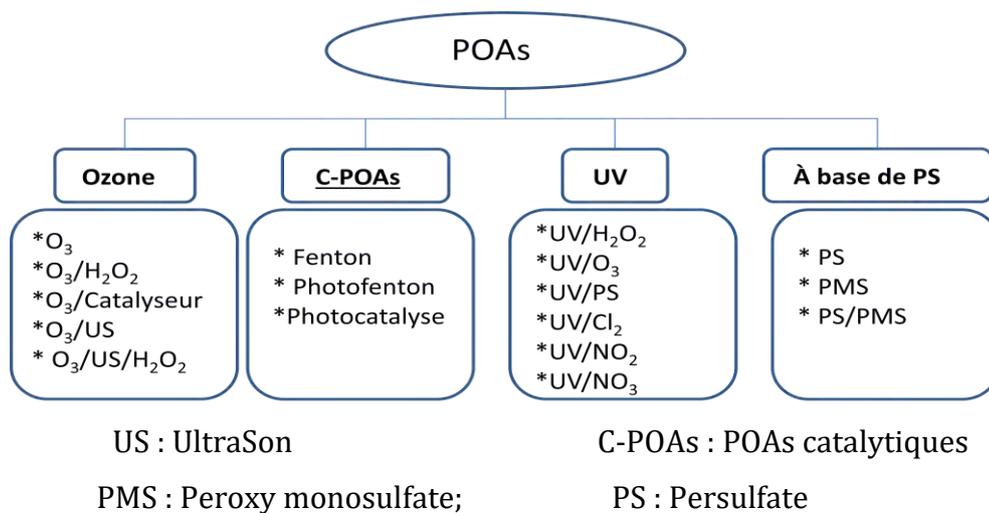


Fig. I.5: Quelques Procédés d'Oxydation Avancés [24]

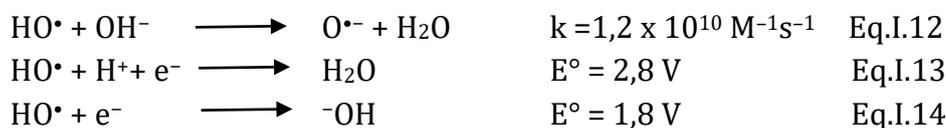
Nous porterons une attention plus particulière aux procédés UV/oxydant et UV/acétone, car nous avons utilisé ces procédés pour dégrader les molécules cibles choisies. Une brève description de ces systèmes est présentée dans la partie suivante.

I.3.2 Les radicaux hydroxyle (•OH)

I.3.2.1 Réactivité des radicaux

Le radical hydroxyle est une espèce radicalaire qui possède un très fort pouvoir oxydant par rapport aux autres oxydants classiques utilisés pour le traitement de l'eau (tableau I.4). Son

potentiel standard d'oxydo-réduction (E°) est de 2,8 V (ESH) (éq.I.13). En milieu fortement alcalin ($pK_a = 11,9$), les radicaux HO^\bullet existent sous leur forme conjuguée qui est l'anion radical oxygène ($O^{\bullet-}$) (éq.I.12). Mais pour les pH inférieurs à 7, c'est la forme acide (HO^\bullet) qui prédomine (éq.I.7). Néanmoins en solution neutre, ce potentiel (E°) est de 1,8 V (éq.I.14) [26].



Le radical montre une bande d'absorption entre 180 et 240 nm avec un coefficient d'absorption molaire (ϵ) de $500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [26]. Ainsi, son maximum d'absorption à 235 nm dans l'eau a été évalué par Herrmann [28], avec un coefficient d'absorption molaire (ϵ) de $600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La durée de vie du radical hydroxyle est particulièrement courte, elle est estimée comme étant inférieure à 70 ns avec un rayon de diffusion d'environ 20 \AA dans l'eau.

Tableau I.4 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants [27]

Oxydant	Pot. d'oxydation (V/ENH)	Oxydant	Pot. d'oxydation (V/ENH)
Fluore	3,03	Acide hypobromeux	1,59
Radical hydroxyle	2,80	Dioxyde de chlore	1,57
Radical sulfate	2,70	Acide hypochloreux	1,49
Oxygene singulet	2,42	Acide hypochlorique	1,45
Ozone	2,07	Chlore	1,36
Peroxyde d'hydrogene	1,78	O ₂	1,32
Radical perhydroxyle	1,70	Brome	1,09
Permanganate	1,68	Iode	0,54

I.3.2.2 Constante de vitesse de réaction

Les radicaux HO^\bullet présentent une extrême réactivité vis-à-vis de la plupart des composés organiques (tableau I.5). A titre d'exemple, ces radicaux peuvent être employés dans le traitement des eaux contenant des phenols, nitrophenols, colorants et composés pharmaceutiques [29-33]. Ils peuvent également être utilisés dans le traitement des gaz [34, 35].

On peut déduire des valeurs de constantes cinétiques de ces deux tableaux (I.5.a ; I.5.b) que :

- Le radical hydroxyle réagit plus vite avec les aromatiques monosubstituées qu'avec les poly-substitués.

- Le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés aromatiques porteurs de groupements activant (Hydroxyle, -OH ; Amine -NH₂) que sur ceux présentant des groupements désactivant (Nitro, -NO₂ ; Carboxyle -COOH).
- Le radical hydroxyle a une faible réactivité vis-à-vis des composés aliphatiques tels que les acides carboxyliques qui sont généralement des sous-produits d'oxydation.

Tableau I.5 : Constantes cinétiques de réaction du radical hydroxyle avec des composés organiques en milieux aqueux

(a) : Composés aliphatiques [26]

Composé	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	Composé	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
Methane	1,1 x 10 ⁸	Acide Acétique	1,6 x 10 ⁷
Methanol	9,7 x 10 ⁸	Acide formique	1,3 x 10 ⁸
Methyle amine	4,2 x 10 ⁹	Acide citrique	5,0 x 10 ⁷
Dimethyle ether	1,0 x 10 ⁹	Ethanol	1,9 x 10 ⁹
Acetone	1,1 x 10 ⁸	Acide oxalique	1,4 x 10 ⁶
Acetonitrile	2,2 x 10 ⁷		

(b) : Composés aromatiques [26,36]

Composé	k (10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹)	composé	k (10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹)
Benzène	7,8	Phthalates	4,0
Phénol	14	tri-chlorobenzène	4,0
Aniline	15	PCBs	6,0
Toluène	3,0	PAHs	1,0
Acide benzoïque	4,3	Atrazine	2,6
Nitrobenzène	3,9	Simazine	2,8
Alachlor	7,0	Chlorobenzène	5,5

PCBs, PAHs : composés organique poly substitué

I.3.2.3 Mécanisme réactionnel du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont de nature électrophile [37-39], c'est pour cela qu'il s'agit d'oxydants non sélectifs qui peuvent réagir suivant trois mécanismes possibles [26]:

- L'arrachement d'un atome d'hydrogène.
- La formation d'un ou plusieurs radicaux organiques R \cdot , par addition sur une double liaison ou un cycle aromatique.
- Le transfert d'un électron.

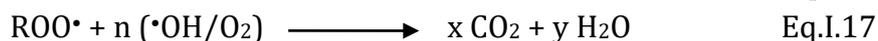
a) Arrachement d'atome d'hydrogène

Les $\cdot\text{OH}$ peuvent oxyder les composés organiques par arrachement d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et ou le

dioxygène dissous pourra ensuite réagir. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison carbone-hydrogène selon l'éq.I.15 [40].



Ensuite, le radical $\text{R}\cdot$ formé réagit avec l'oxygène moléculaire dissous pour donner le radical peroxy $\text{ROO}\cdot$, conduisant à une séquence de réaction de dégradation qui peut mener après à la minéralisation du polluant organique, comme illustré par les équations I.16-17 [26]:



b) Addition électrophile sur une double liaison

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent donc sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes (équation I.18) :



Cette réaction conduit à l'hydroxylation des cycles aromatiques. Le produit formé étant plus riche en électrons, l'attaque du radical hydroxyle donne souvent lieu à des polyhydroxylation des cycles aromatiques [41].

c) Transfert d'électrons (oxydo-réduction)

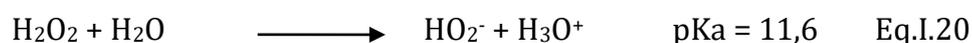
Le radical hydroxyle réagit également par simple transfert d'électron. Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule, équation I.19 [27].



I.3.4 Peroxyde d'hydrogène

a) Généralités

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant puissant bien connu en tant qu'agent d'oxydation efficace vis-à-vis des polluants organiques. Il est largement appliqué dans le traitement des eaux usées. En solution aqueuse, H_2O_2 donne naissance à un équilibre acido-basique caractérisé par un $\text{pK}_a = 11,6$. Lorsque le pH est inférieur au pK_a , la forme moléculaire H_2O_2 est prédominante. Par contre à des pH supérieurs, c'est la forme anionique HO_2^- qui domine.



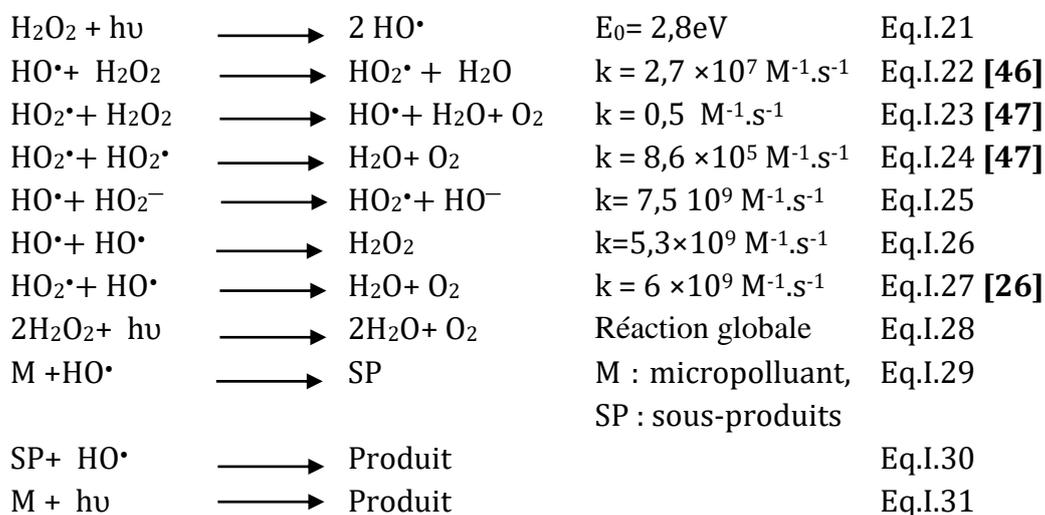
Le peroxyde d'hydrogène peut se décomposer spontanément en eau et en oxygène. Cette réaction de décomposition est utilisée dans diverses applications, y compris le traitement de l'eau, la stérilisation, la désinfection et la décontamination.

b) Couplage UV₂₅₄/H₂O₂

L'utilisation du rayonnement UV seul n'est pas toujours très efficace pour dégrader des composés organiques. Une approche plus efficace consiste à combiner le rayonnement UV et le peroxyde d'hydrogène. Cette combinaison facilite la décomposition de H₂O₂ en produisant deux radicaux hydroxyle, ce qui améliore la dégradation de ces composés.

L'irradiation ultraviolette (200 à 300 nm) d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène(H₂O₂) provoque donc une coupure homolytique de la liaison oxygène-oxygène (-O-O-) de la molécule H₂O₂ selon l'équation I.21. Les radicaux HO• formés, avec potentiel d'oxydation égal à 2,8 ev, peuvent détruire complètement les polluants organiques présents dans les eaux usées [26,42-44].

Leur vitesse de production dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, la concentration en peroxyde d'hydrogène et les caractéristiques de la lampe UV utilisée [45]. Cette production déclenche ensuite une série de réactions radicalaires en chaîne. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



À longueur d'onde 253,7 nm, le coefficient d'absorption molaire de l'anion superoxyde (HO₂⁻) est plus élevé que celui de H₂O₂ selon le pH, et les valeurs sont respectivement ε = 18,6 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et ε = 240 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (figure I.6).

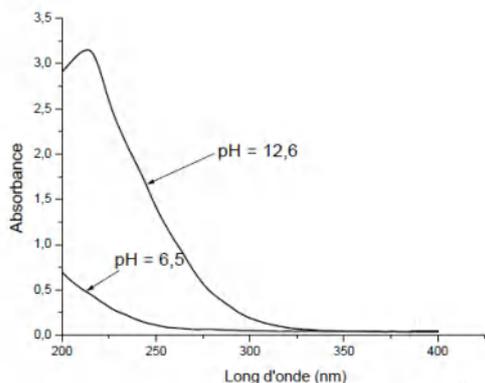


Fig.I.6 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de H_2O_2 (50 mM) en fonction du pH

En outre, le procédé UV_{254}/H_2O_2 a plusieurs avantages par rapport aux autres POAs.

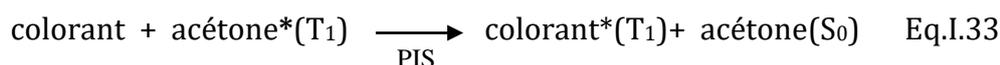
- Efficace et peu coûteux.
- Il n'y a aucune formation des boues pendant le traitement.
- Il peut être effectué dans les conditions ambiantes.
- L'oxygène formé dans cette méthode est également utile pour le processus du traitement biologique en aérobie.

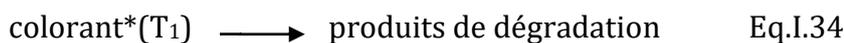
I.3.5 Couplage $UV_{254}/$ acétone

La photolyse de l'acétone peut améliorer la dégradation des polluants par deux mécanismes: (i) l'implication du radical méthyle et (ii) la photosensibilisation.

La photosensibilisation est un processus de transformation d'un composé organique par l'intermédiaire d'un chromophore activé par la lumière ($h\nu$). On outre, la littérature a montré que l'acétone peut être utilisée comme photosensibilisateur, car la molécule peut rapidement transférer son énergie à la plupart des colorants acides, directs, réactifs, et les complexes métalliques en solution. [48-51].

Le mécanisme proposé par la littérature est simple. Une fois que l'acétone est excitée par les rayons ultraviolets, l'acétone triplet se produit (éq.I.32). Ensuite, cet état triplet (acétone* T_1), présentant une énergie élevée (79-82 kcal/mole), entre en collision avec les molécules de colorant entraînant un transfert d'énergie qui se traduit par la dégradation du colorant, comme indiqué dans l'éqs.I.33 et 34. Il se forme ainsi l'oxygène singulet 1O_2 comme produit (éq.I.35) avec le recyclage de l'acétone. Cette forme d'oxygène c'est la forme excitée. Il est à noter que l'oxygène singulet 1O_2 intervient dans la photooxydation de la plupart des composés organiques [49, 51-52]. Un schéma explicatif de ce mécanisme est représenté sur la figure I.7.



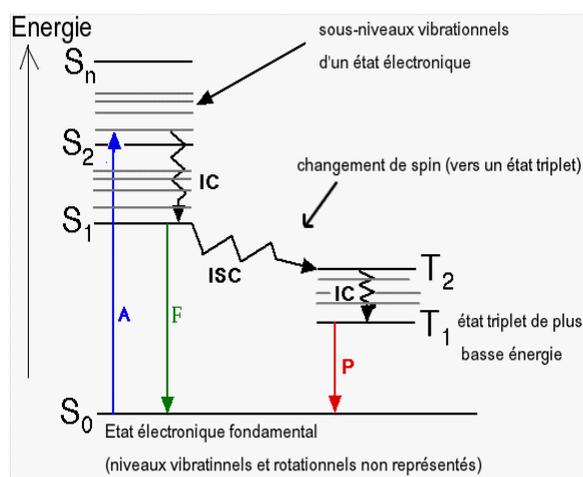


S_1 : état singulet T_1 : état triplet

PIS : passage intersystème (naissance de T_1) TE : Transfert d'énergie.

Cependant, certains rapports expérimentaux ont montré qu'une irradiation à 253-270 nm décompose efficacement l'acétone en solution aqueuse. Les données disponibles indiquent que cette décomposition s'effectue principalement par un mécanisme radicalaire [53-56].

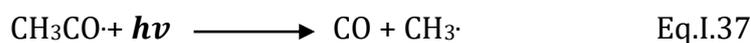
D'autre part, la photolyse de l'acétone (190-300 nm) a été étudiée par de nombreux chercheurs dans les deux phases liquide et gazeuse [54, 56-58]. Le mécanisme et les produits de la photolyse des vapeurs d'acétone sont bien établis (éqs. I.36-I.39). Le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6) et le monoxyde de carbone (CO) ont été identifiés par de nombreux auteurs [54,58-59].



A : absorption, F : fluorescence, P : phosphorescence

ISC : passage inter système IC : transfert d'énergie

Fig.I.7 : Production de l'état singulet et triplet par photosensibilisation



L'attaque des radicaux libres, via le radical méthyle, pourrait constituer une alternative potentielle au processus de photosensibilisation en vue de l'oxydation des polluants organiques par le procédé UV/acétone. Cela peut être corroboré par le fait que le $\cdot\text{CH}_3$ a montré une forte réactivité à certains composés dans des solutions aqueuses. Semblable à

d'autres radicaux réactifs, le radical méthyle peut réagir avec les substrats par addition et/ou soustraction d'atomes [56, 60-64].

I.3.6 Ions persulfate

a) Généralités

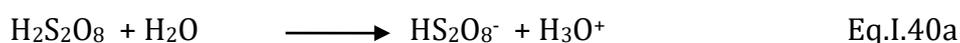
Le sel de persulfate est de plus en plus utilisé comme agent oxydant pour traiter une large variété de micropolluants organiques. Lorsque ce sel se dissocie dans l'eau, il forme l'ion persulfate ($S_2O_8^{2-}$), noté PS. Les persulfates sont généralement fabriqués sous forme de sels de sodium ($Na_2S_2O_8$), de potassium ($K_2S_2O_8$) et d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$) [65]. L'ion persulfate est l'oxydant le plus puissant de la famille des composés peroxydes et l'un des plus forts oxydants utilisés dans l'assainissement [65-66]. En raison de ses nombreux avantages, le PS est devenu très populaire en tant que désinfectant pour l'eau, et son utilisation ne cesse de croître [67]. On peut citer, à titre d'exemple :

- le coût relativement faible,
- la stabilité dans le transport et le stockage,
- la non toxicité des sous-produits finaux,
- la disponibilité des sels de persulfate,
- le rendement élevé de la formation des radicaux,
- une grande variété de méthodes disponibles pour activer le persulfate,
- une dépendance moindre de l'efficacité du traitement vis-à-vis des paramètres opérationnels (par exemple : le pH, la dose initiale en peroxyde, les constituants du milieu).

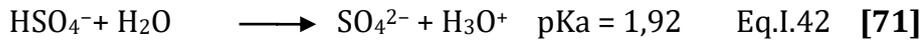
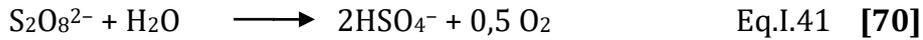
Le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple ($S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$) est de 2,01 V. Ce potentiel est plus grand que celui de H_2O_2 (1,77 V), de peroxymonosulfate HSO_5^- (1,4 V) ou du permanganate MnO_4^- (1,67 V), mais il est comparable à celui de l'ozone (2,07 V). Malgré ce potentiel élevé, les réactions d'oxydation des contaminants sont lentes mais peuvent être accélérées.

b) Constantes d'acidité

Les données disponibles sur les constantes d'acidité des persulfates ($-O_3S-O-O-SO_3^-$) sont peu nombreuses (éq.I.40). La première constante d'équilibre semble être inférieure à 0,05 [68].



Il est à noter par ailleurs que, lors de la réduction d'ion persulfate conduisant aux ions HSO_4^- et SO_4^{2-} dans des solutions aqueuses en absence d'autres solutés, le pH diminue conformément aux équations suivantes [69].



c) Production du radical sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)

Les méthodes développées pour l'activation du PS peuvent être regroupées en deux grandes classes (figure I.8) :

1/ Les méthodes conventionnelles : comprenant la voie thermique, l'irradiation UV, l'utilisation des alcalins et la transition métal-ion.

2/ Les méthodes émergentes : il s'agit dans ce cas des microondes, d'oxydes de métaux, du carbone et des ultrasons [72-73].

Par ailleurs, la source majoritaire des radicaux sulfate sont le persulfate (PS) et le peroxymonosulfate (PMS). Le PS, comme le PMS, peut se décomposer pour former des radicaux sulfate hautement réactifs (figure I.9).

Les réactions des ions persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) avec divers composés organiques et inorganiques ont été étudiées par House [75] et Berlin [76]. La formation des espèces hautement réactives telles que le radical sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) a été mise en évidence.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'activation thermique des ions persulfate et les irradiations UV.

Ce radical peut être généré par la scission de la liaison peroxyde de l'ion persulfate $[-\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3-]^{2-}$. Lorsque le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ entre en contact avec des composés organiques, il peut initier une série de réactions radicalaires en chaîne (éqs.I.46-55) et conduire par la suite à l'oxydation ou à la minéralisation du composé organique.

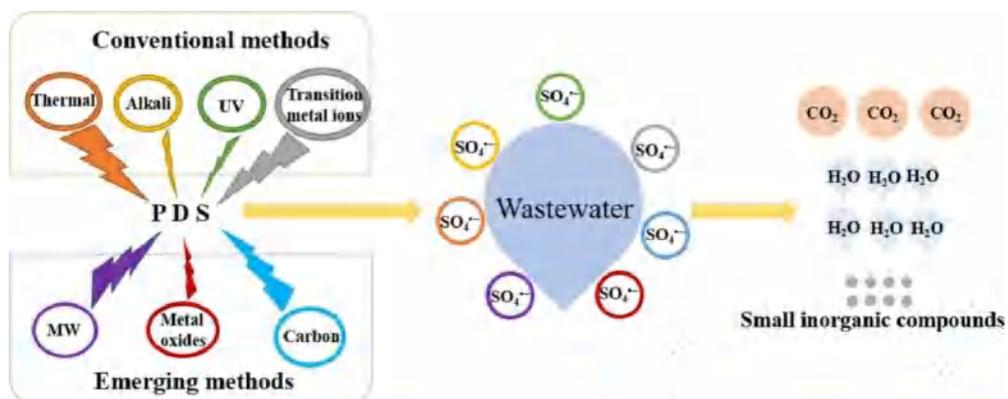


Fig. I.8 : Différentes méthodes d'activation de PS [67]

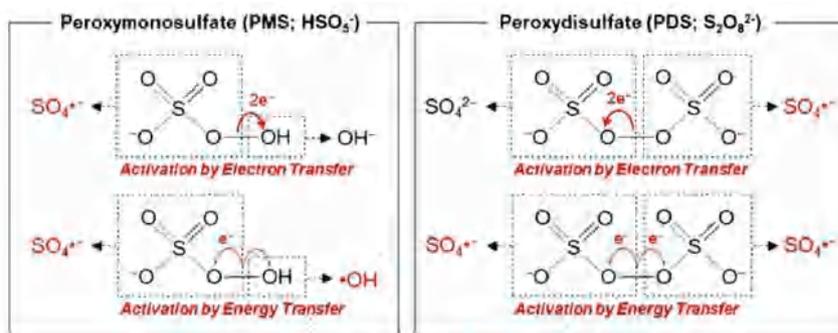


Fig.I.9 : Formation des radicaux sulfate [74]

d) Activation thermique des ions persulfate

Lorsque les ions persulfate en solution aqueuse sont soumis à une activation thermique dans la plage de 30 à 100 °C [72,77], cela entraîne une coupure homolytique de la liaison entre les deux atomes d'oxygène (O-O) pour former l'ion radical sulfate selon l'équation I.45.

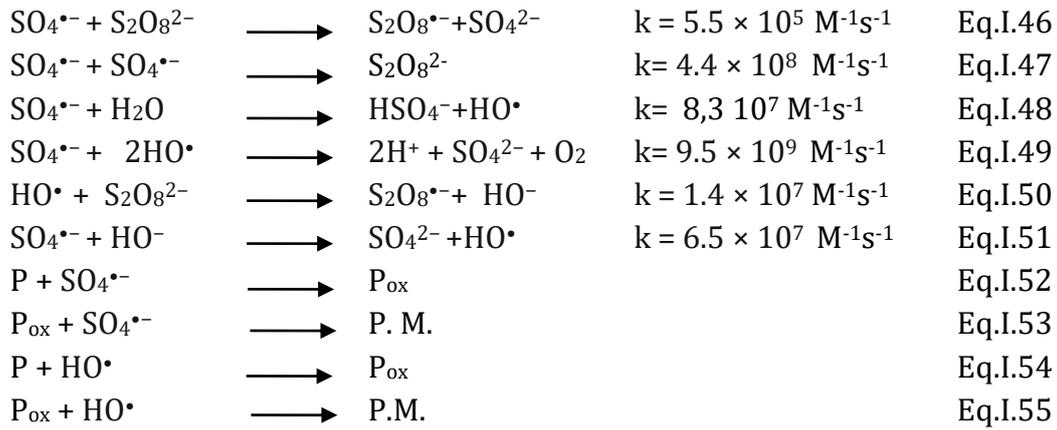
Kolthoff et Miller [78] indiquent que l'énergie d'activation nécessaire pour obtenir la rupture thermique de la liaison O-O par la réaction non catalysée est de 140,2 kJ/mol (33,5 kcal/mol). Suite à une activation thermique, une chaîne de réactions radicalaires se produit générant plusieurs autres molécules oxydantes, y compris des radicaux libres organiques, qui peuvent participer à la dégradation du composé [éqs.I.45-55].

e) Photolyse des ions persulfate

Parmi les diverses combinaisons de procédés d'oxydation avancés (POAs), on retrouve les procédés photochimiques qui reposent sur l'utilisation d'oxydants puissants tels que H₂O₂, O₃, et S₂O₈²⁻, associés à l'irradiation UV. La combinaison S₂O₈²⁻/UV conduit à la rupture de la liaison peroxyde pour donner naissance simultanément à deux radicaux-anions sulfate (SO₄^{•-}) selon la réaction I.44 [79]. Ce procédé est particulièrement adapté non seulement pour la dégradation, mais aussi pour la minéralisation des polluants organiques présents dans les milieux aqueux.

Le radical sulfate peut également arracher un électron à une molécule de H₂O pour donner un radical hydroxyle (éq.I.48). Les radicaux SO₄^{•-} formés peuvent initier une série de réactions radicalaires [76], dont les plus importantes sont rapportées dans le schéma réactionnel suivant où P, P_{ox} et P.M représentent la molécule du polluant, le produit de son oxydation et les produits de minéralisation, respectivement.





Le radical-anion-sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est un oxydant puissant. Son potentiel d'oxydation $E_0 = 2,5-3,1 \text{ V}$ est plus élevé que celui des radicaux hydroxyle ($E_0 = 1,9-2,8 \text{ V}$) [26] et de PS lui-même. Le $\text{SO}_4^{\bullet-}$ peut rapidement oxyder la plupart des composés organiques et peut même conduire à la minéralisation de certains composés après une exposition prolongée (figure I.8). Sa durée de vie plus longue (30 à 40 μs) par rapport à celle de $\bullet\text{OH}$ (70 ns) rend sa réactivité vis-à-vis des matières organiques, plus efficace [80]. Le processus d'oxydation avancée basé sur le PS a été privilégié par les chercheurs en raison de sa forte capacité d'oxydation, de sa vitesse de réaction rapide et de sa large applicabilité aux polluants présents dans les eaux usées [70,81-84].

Par ailleurs, le coefficient d'absorption molaire (ϵ) de l'ion persulfate à 254 nm a été évalué à $20 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [85]. Des études ont mis en évidence le spectre d'absorbance du radical sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) avec un maximum d'absorption à 450 nm (figure I.10), avec un coefficient d'extinction molaire à cette longueur d'onde égale à $1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [86-88].

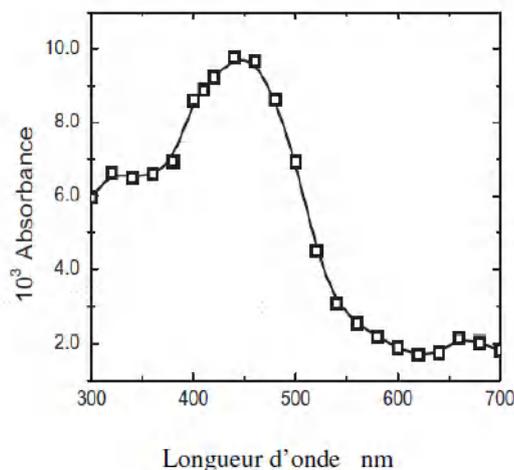


Fig. I.10 : Spectre d'absorption du radical sulfate [88]

I.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour *Density Functional Theory*) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au lieu de se concentrer sur la trajectoire individuelle de chaque électron, la DFT se base sur la distribution électronique, c'est-à-dire la densité électronique.

En DFT, on cherche à déterminer la distribution de densité électronique qui minimise l'énergie du système. Cette distribution électronique est utilisée pour calculer diverses propriétés, telles que l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique, les constantes de vitesse de réaction, les géométries moléculaires plus stable, etc. La DFT est couramment utilisée pour résoudre des problèmes complexes en chimie quantique et en sciences des matériaux.

C'est une technique puissante qui permet de passer du domaine temporel au domaine fréquentiel, ce qui peut faciliter l'identification des composants chimiques et des interactions moléculaires dans un échantillon.

L'avantage de la DFT est d'être plus rapide que certaines autres méthodes de calcul, telles que la méthode de Hartree-Fock ou la théorie de la perturbation, tout en fournissant des résultats précis pour de nombreuses propriétés électroniques et structurales. Elle est largement utilisée dans la modélisation moléculaire, la conception de matériaux, la catalyse, et bien d'autres domaines de la recherche en chimie et en physique (voir annexe, p123).

Références

- [1] Braun A.M., Maurette M.Tet Oliveros E. ; Technologie Photochimique, Presse Polytechniques Romandes, **(1986)**.
- [2] Hoang Lê vin. Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse doctorat, université de Poitiers, **(2009)**.
- [3] Suppan P., Principales of photochemistry, Monographs for teachers, Chemical society 22, **(1972)**.
- [4] Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, **(2003)**.
- [5] Perrin R. et Scharff J.P. **(1993)** "Chimie Industrielle (2)", Edition Masson.
- [6] Van der Zee F.P, "Anaerobic azo dye reduction", these doctorat; Wagening en University, the Netherlands, **(2002)**.
- [07] Zille .A,"Laccase Reactions for Textile Applications ", these Doctorat; University do Minho Escola of Engenharia , **(2005)**.
- [08] Bizani E., Fytianos K., Poullos I, Tsiridis V., "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", J. Hazardous Materials 136**(2006)**, 85-94.
- [09] Hung-Yee Shu., Ming-Chin Chang, "Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H₂O₂ process", J. Hazardous Materials B125**(2005)**, 96-101.
- [10] Swamy.J "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametesversicolor", these doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March, **(1998)**.
- [11] Zawlot zkiguivarch. E, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques", thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, **(2004)**.
- [12] Crepy M.N., "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, **(2004)**.
- [13] Hesse M., "Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique", Edition Masson**(2004)**.
- [14] Gillet S., **(2009)**, <http://perso.latribu.com/shagar>
- [15] Zille. A,"Laccase Reactions for Textile Applications ", these Doctorat ; University do Minho Escola of Engenharia , **(2005)**.
- [16] Bae J.-S., Freeman H.S, "Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the Daphnia magna", J. Dyes and Pigments 73**(2007)**, 126-132.
- [17] Azbar N., T. Yonar , T. et K. Kesti oglu. Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing. Chemosphere journal, 55**(2004)**, 35-43. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.046>
- [18] Ren S., J. Guo et G. Zeng. Guoping sun decolorization of triphenylmethane, azo, and anthraquinone dyes by a newly isolated Aeromonas hydrophila strain. Appl. Microbiol. Biotechnol., 72**(2006)**, 1316-1321.
- [19] Ben Mansour Hedi, Boughzala Oualid, Dridi Dorra, Barillier Daniel, Chekir-

- Ghedira Leila et Mosrati Ridha « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24 (2011), 209-238.
- [20] Nicole I., Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organotalogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Etude Cinétique et modélisation. Université de Poitiers, Thèse de doctorat, (1990).
- [21] Kim, S. C. ;Adesogan, A. T. ; Arthington, J. D., Optimizing nitrogen utilization in growing steers fed forage diets supplemented with dried citrus pulp. *J. Anim. Sci.*, 85(2007), 2548-2555.
- [22] Gehringer M.M., Kewada V., Coates N., Downing TG..The use of *Lepidium sativum* in a plant bioassay system for the detection of microcystin-LR.*Toxicol* 41(2003), 871-876
- [23] Basfar I. A .A , Abdel Rehim F., Disinfection of wastewater from a Riyadh Wastewater Treatment Plant with ionizing radiation *Radiation Physics and Chemistry* 65(2002), 527-532.
- [24] Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U.,. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – a critical review. *Water Res.* 139(2018), 118–131.
- [25] Anbar M., Meyerstein D. Néta P.J. *Phy. Chem.* 70(1966)2260-2262.
- [26] Buxton G.V., Green Stock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($^{\circ}\text{OH}/\text{O}^{\circ-}$) in aqueous solution – *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (1988), 513-886.
- [27] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. Photochemical processes for water treatment – *Chem. Rev.* 93(1993), 671–698.
- [28] 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*, 14(2007), 624-629.
- [29] Goi, A. ; Trapido, M., Hydrogen peroxide photolysis, fenton reagent and photo-fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere* 46(2002), 913–922.
- [30] Guivarch, E., Trévin, S., Lahitte, C., Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters* 1(2003), 138-144.
- [31] Roshani B. and Karpel Vel Leitner N.. The influence of persulfate addition for the degradation of micropollutants by ionizing radiation. *Chem. Eng. J.*, 168(2011), 784–789.
- [32] Rivas, J. F., Beltran, J. F., Gimeno, O., Frades, J. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural & Food Chemistry* 49(2001), 1873- 1880.
- [33] Sánchez-Polo, M., López-Pen_lver, J., Prados-Joya, G., Ferro-Garc_a, M. A., Rivera-Utrilla, J., Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment. *Water research* 43(2009), 4028-4036.
- [34] Basfar A. A., Fageeha O. I., Kunnummal N., Al-Ghamdi S., Chmielewski A. G., Licki J., Pawelec A., Tymiski B., Zimek Z. Electron beam flue gas treatment (EBFGT)

- technology for simultaneous removal of SO₂ and NO_x from combustion of liquid fuels. *Fuel*, 87(2008), 1446–1452.
- [35] Chmielewski, A. G., Sun, Y., Licki, J., Pawelec, A., Witman, S., Zimek, Z., Electron beam treatment of high NO_x concentration off-gases. *Radiation Physics and Chemistry* 81(2012), 1036–1039.
- [36] Haag, W. and Yao, C. C. D. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 26(1992), 1005–1013.
- [37] Oturan M. A., Pinson J., Deprez D., Terlain B., Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated •OH radicals. *New Journal of Chemistry*. 16(1992), 705–710.
- [38] Pratap, K., Lemley, A. T. Fenton electrochemical treatment of aqueous atrazine and metolachlor. *J. Agric Food Chem.* 46(1998), 3285–3291.
- [39] Do, J. S. and Chen, C. P., In situ oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. *J. Electrochem Soc.* 140(1993):1632–1637.
- [40] Colonna, G. M., Caronna, T., Marcandalli, B., Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *J. Dyes Pigments* 41(1999):211–220.
- [41] Calindo, 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. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 130(2000):35–47.
- [42] Muthukumar M, Selvakumar N. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. *Dyes Pigments*. 62 (2004), 223–230.
- [43] Mierzwa Jose´ C., Raphael Rodrigues and Antonio C.S.C. Teixeira. UV-Hydrogen Peroxide Processes, Chapter 2 in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, Elsevier Inc. (2018).
- [44] Behnajady M.A., Modirshahla N., Shokri M., Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *J. Chemosphere*, 55(2004), 129–134.
- [45] Gottschalk, C., Libra, J. A. and Saupe, A. *Ozonation of Water and Waste Water*. Wiley-VCH, (2000).
- [46] Christensen H.S., Sehested H. and Cartizan H.; *J. Phys. Chem.*, 86(1982), 1588.
- [47] Weinstein J. et H.J. Bielski H.J. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1(1979), 58–62.
- [48] Blitz M.A., Heard D.E., Pilling M.J., Study of acetone photodissociation over the wavelength range 248–330 nm: Evidence of a mechanism involving both the singlet and triplet excited states*, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 6742–6756.
- [49] Chu Wei., Sui-Mei Tsui, photosensitization of diazo disperse dye in aqueous acetone. *Journal Chemosphere*, 39 (1999), 1667–1677.
- [50] Tsui Sui-Mei, Chu Wei, Quantum yield study of photodegradation of hydrophobic dye in presence of acetone sensitize, *Journal Chemosphere*. 44 (2001), 17–22.
- [51] Banat Fawzi, S. Al-asheh, M.Al-rawashdeh, M. Nusair. Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes. *J.*

- Desalination. 181(2005), 225-232.
- [52] Foote CS., Ching T Y., Chemistry of singlet oxygen. XXI. Kinetics of bilirubin photooxygenation. *Journal of the American Chemical Society*, 97 (1975) 6209-6214.
- [53] McNesby J.R., T.W. Davis, A.S. Gordon, The mechanism of acetone pyrolysis, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 956-956. doi:10.1063/1.1699091.
- [54] Pieck R., E.W.R. Steacie, The photolysis of acetone in the liquid phase: the gaseous products, *Can. J. Chem.* 33 (1955) 1304-1315. doi:10.1139/v55-159.
- [55] Anpo M., Y. Kubokawa, Reactivity of excited triplet alkyl ketones in solution. I. Quencher and hydrogen abstraction of triplet acetone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1977).
- [56] Bendjama H., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., UV-photolysis of Chlorazol Black in aqueous media: Process intensification using acetone and evidence of methyl radical implication in the degradation process, *Journal of Photochemistry and amp; Photobiology, A: Chemistry* (2018).
- [57] Ridge M.J., E.W.R. Steacie, The photolysis of acetone in presence of bromide, *Can. J. Chem.* 33 (1954) 383-390. doi:10.1063/1.1750963.
- [58] Matsuura T., A.E. Cassano, M. Matsuura Smith, Acetone photolysis: kinetic studies in a flow reactor, *AIChE J.* 15 (1969) 495-501.
- [59] Trotman-Dickenson A.F., E.W.R. Steacie, The reactions of methyl radicals. I. The photolysis of acetone, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 1097-1100. doi:10.1063/1.1747868.
- [60] Christie M.I., The Photochemical decomposition of methyl iodide in presence of nitric oxide. I. The reaction of methyl radicals with nitric oxide, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 249 (1959), 248-257. doi:10.1098/rspa.1959.0020.
- [61] Mickewich D., J. Turkevich, Methyl radicals in aqueous solution as studied by electron spin resonance spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 72 (1968), 1966-1969.
- [62] Turkevich J., D.J. Mickewich, G. Reynolds, Chemiluminescence in reaction of methyl radicals with oxygen in aqueous solution, *Zeitschrift Für Phys. Chemie Neue Folge.* 82 (1972), 185-194.
- [63] Arican H., N.L. Arthur, Reactions of methyl radicals. IV * Hydrogen abstraction from tetramethylsilane by methyl radicals produced by the photolysis of both acetone and azo methane, *Aust. J. Chem.* 36 (1983), 2185-2194.
- [64] Bendjama H, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M, UV-photolysis of Chlorazol Black in aqueous media: Process intensification using acetone and evidence of methyl radical implication in the degradation process, *Journal of Photochemistry and amp; Photobiology, A: Chemistry* 368 (2019), 268-275.
- [65] Liang, C. J., Bruell, C. J., Marley, M. C., Sperry, K. L. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. *Soil Sediment Contam.* 12 (2003), 207-228.
- [66] Chen K. F., Kao C. M., Wu L. C., Surampalli R. Y. and Liang S. H., Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) Degradation by Ferrous Ion-Activated Persulfate Oxidation: Feasibility and Kinetics Studies, *Water Environment Research* 81 (2009), 687-694.
- [67] Jae sang Lee, Urs von Gunten, and Jae-Hong Kim. Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks. *Environ. Sci.*

- Technol. 54 (2020), 3064–3081.
- [68] Gupta, S. S. and Gupta, Y. K., Hydrogen ion dependence of the oxidation of iron (II) with peroxydisulfate in acid perchlorate solutions. *Inorg. Chem.* 20 (1981) (2), 454–457.
- [69] Liang, C. and Lai, M. C., Trichloroethylene Degradation by Zero Valent Iron Activated Persulfate Oxidation. *Env. Eng. Sci.* 25 (2008), p 1071 – 1077.
- [70] Hart, E. J., Free Radical Induced Reaction between Formic Acid and Perdisulfuric Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (3) (1961), pp 567–571.
- [71] Hart, E. J., Free Radical Induced Reaction between Formic Acid and Perdisulfuric Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (3) (1961), pp 567–571.
- [72] Jie Ma , Yi Ding, Liping Chi, Xin Yang, Yingjie Zhong, Zhiheng Wang and Quan Shi. Degradation of benzotriazole by sulfate radical-based advanced oxidation process. *Environmental Technology*, (2019).
- [73] Yiting Luo & Rongkui Su & Haisong Yao & Aoshan Zhang & Siyuan Xiang & Lei Huang. Degradation of trimethoprim by sulfate radical-based advanced oxidation processes: kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices. *Environmental Science and Pollution Research* 28 (2021), 62572–62582.
- [74] Ke Tian, Limin Hu, Letian Li, Qingzhu Zheng, Yanjun Xin, Guangshan Zhang. Recent advances in persulfate-based advanced oxidation processes for organic wastewater treatment. *Chinese Chemical Letters* 33 (2022), 4461-4477.
- [75] House D. A., Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chem. Rev.* 62(1962), 185-203.
- [76] Berlin A. A., Kinetics of radical-chain decomposition of persulfate in aqueous solutions of organic compounds. *Kinet. Catal.* 27(1986), 34-39.
- [77] Dahmani, M., Huang, K., and Hoag, G., Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (USEPA superfund innovative technology evaluation programme). *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 6(2006), 127–141.
- [78] Kolthoff, I. M. and Miller, I. K., The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *Journal of the American Chemical Society* 73(1951), 3055-3059.
- [79] Tsao, M. S. and Wilmarth, W. K. The aqueous chemistry of inorganic free radicals. I. The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate-hydroxyl radical interconversion equilibrium. *J. Phys. Chem.* 63 (1959), 346–353.
- [80] Nguyen Tien Hoang, Vo Thang Nguyen, Nguyen Dinh Minh Tuan, Tran Duc Manh, Phuoc-Cuong Le, Dinh Van Tac, Fredrick M. Mwazighe. Degradation of dyes by UV/Persulfate and comparison with other UV-based advanced oxidation processes: Kinetics and role of radicals. *Journal of Chemosphere* 298 (2022) 134197.
- [81] Peng-fei Xiao, Lu An, De-dong Wu. The use of carbon materials in persulfate-based advanced oxidation processes: A review. *New Carbon Materials*, 35 (2020), 667-683.
- [82] Bilal M, Adeel M, Rasheed T, et al. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation-A review [J]. *Environment International*, 124 (2019), 336-353.

- [83] Xiao P.F., Jiang S.J., Research progress in remediation of organic contaminated soil by activated persulfate oxidation [J]. *Chemical industry and Engineering Progress*, 37(2018): 4862-4873.
- [84] Matzek L. W., Carter K. E., Activated persulfate for organic chemical degradation: A review [J]. *Chemosphere*, 151 (2016), 178-188.
- [85] Mark, G., Schuchmann, M. N., Schuchmann, H. P., Von Sonntag, C., The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of tert-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation. *J. of Photochem. and Photobiology A* 55(1990), 157-168.
- [86] Dogliotti, L. and Hayon, E., Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical anions. *J. of Physical Chemistry* 71(1967), 2511-2516.
- [87] Rickman, K. A. and Mezyk, S. P., Kinetics and mechanisms of sulfate radical oxidation of slactam antibiotics in water. *Chemosphere* 81(2010), 359-365.
- [88] Mark G., Schuchmann M.N., Schuchmann H.P. et Von Sonntag C. The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of *tert* butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 55 (1990), 157-168.
- [89] Alkhurairi Turki, Ionisation par faisceau d'électrons de solutions aqueuses de benzènesulfonate et naphthalènesulfonate et sous-produits, l'université de Poitiers, Thèse de doctorat, (2013).
- [90] Chenini Halima, étude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène, université Mentouri-Constantine, thèse de doctorat, (2009).
- [91] Tafer Radia, photodégradation directe et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azoïque), université Mentouri-Constantine, magister en chimie analytique, (2007).
- [92] Bousnoubra Ibtissem, contribution à l'élimination de colorants (vert de méthyle et bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (vert de méthyle) sur ZnO, université Mentouri-Constantine, thèse doctorat (2017).
- [93] Laid Nassima, étude comparative de la photodégradation d'un colorant cationique et d'un colorant anionique en phase homogène et hétérogène: modélisation des cinétiques à l'aide des plans d'expériences, université Mentouri-Constantine, thèse doctorat (2017).

Chapitre II

Matériels et Techniques

Introduction

Afin d'étudier et de mettre en évidence la faisabilité des procédés étudiés dans l'épuration d'eaux usées, la photodégradation de trois colorants de l'industrie du textile, choisis pour représenter les polluants organiques, a été effectuée en milieu homogène en utilisant des réacteurs photochimiques de laboratoire. Ainsi, ce chapitre a pour objectif de fournir un aperçu détaillé sur les conditions expérimentales réalisées afin de pouvoir reproduire ces essais.

Il consiste en :

- Une description détaillée du matériel et des dispositifs, avec des schémas explicatifs,
- Une caractérisation des produits chimiques utilisés,
- Un rappel des techniques analytiques adoptées,
- Une description des méthodes et procédures opératoires.

II.1 Produits chimiques

II.1.1 Molécules modèles

Dans cette étude, les trois colorants testés appartiennent à la grande famille des colorants azoïques. Il s'agit de deux colorants réactifs : le Réactive Orange 4 (RO4) et le Réactive Rouge 184 (RR184) et un direct : le Direct Rouge 80 (DR80). Ces trois colorants sont fournis par l'unité COTEST Chaabat-Erassas de l'industrie du textile de Constantine. Ces colorants font partie des produits organiques utilisés dans quelques études comme molécules réelles, notamment dans les tests d'efficacité de nouvelles techniques d'élimination de micropolluants organiques des eaux, ce qui permet de se rapprocher des conditions réelles de l'environnement. Le choix de ces colorants est également renforcé par les caractéristiques suivantes :

- solubilité élevée dans l'eau,
- analyse simple par spectrophotométrie UV/visible.
- volatilité très faible, voire nulle.
- composés facilement oxydable.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces colorants sont regroupées dans le tableau II.1.

a) Le Direct Rouge 80 (DR80)

Le Direct Rouge 80 ou le rouge solophényle 3 BL est également connu sous le nom de sel Hexasodique. Son numéro CAS (Chemical Abstract Service) est 2610-10-8, alors que selon l'index des colorants (C.I), le numéro est 35780. Il appartient à la classe des colorants azoïques (polyazoïque). Il se présente sous forme de poudre rouge noir, complètement

Tableau II.1 : Quelques caractéristiques physicochimiques des trois colorants étudiés

Index de Couleur (C.I.)	Reactive Red 184	Directe Red 80	Reactive Orange 4
Nom commercial	Rouge Cibacrone FB	Rouge Solophenyle 3BL	Procion Orange MX 2R
Formule brute	$C_{29}H_{19}ClFN_7O_{13}S_4$	$C_{46}H_{26}N_{10}Na_6O_{22}S_6$	$C_{24}H_{13}Cl_2N_6Na_3O_{10}S_3$
Abbréviation	RR184	DR80	RO4
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	856,21	1401,08	781,6
λ_{max} (nm)	540	530	490
pH (0,05 mM)	6,40	5,05	5,55
Solubilité (g/l) 20°C	élevée	élevée	élevée

soluble dans l'eau (60 g.L⁻¹ à 20 °C). Sa formule chimique est $C_{46}H_{26}N_{10}Na_6O_{22}S_6$ avec une masse moléculaire de 1401,08 g.mole⁻¹. Sa structure développée est donnée sur la figure II.1 [1-2]. Stable dans les conditions normales d'utilisation et de stockage, sa combustion peut conduire à du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, des oxydes de soufres et des oxydes d'azote.

b) Réactive Orange 4 (RO4)

Le nom selon l'indice des colorants est le Réactive Orange 4, mais il est aussi appelé le Procion Orange MX-2R (nom commercial). D'après l'AIPAC, il s'agit du 2-[(2Z)-2-[6-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)-methylamino]-1-oxo-3-sulfonaphthalen-2-ylidene]hydrazinyl]naphthalene-1,5-disulfonic acide. Le numéro CAS correspondant est 70616-90-9 et son numéro C.I est 18260. Le RO4 est un colorant monoazoïque disponible sous forme de poudre orange foncée. Sa formule chimique est $C_{24}H_{13}Cl_2N_6Na_3O_{10}S_3$ lorsqu'il est sous forme de sel avec une masse molaire de 781,6 g mol⁻¹ (voir figure II.1) [3-4].

c) Réactive Rouge 184 (RR184)

Le troisième polluant sélectionné est le Réactive rouge 184 (cas no: 85496-373-3). Le RR184, ou encore Rouge cibacrone FB, est un colorant réactif, sous forme de poudre rouge, utilisé en particulier dans les opérations de teinturerie et d'ennoblissement des articles de textile. La formule chimique de la forme acide est $C_{29}H_{19}ClFN_7O_{13}S_4$, avec une masse molaire égale à 855,5 g mol⁻¹. Sa formule développée est représentée sur la figure II.1 [5].

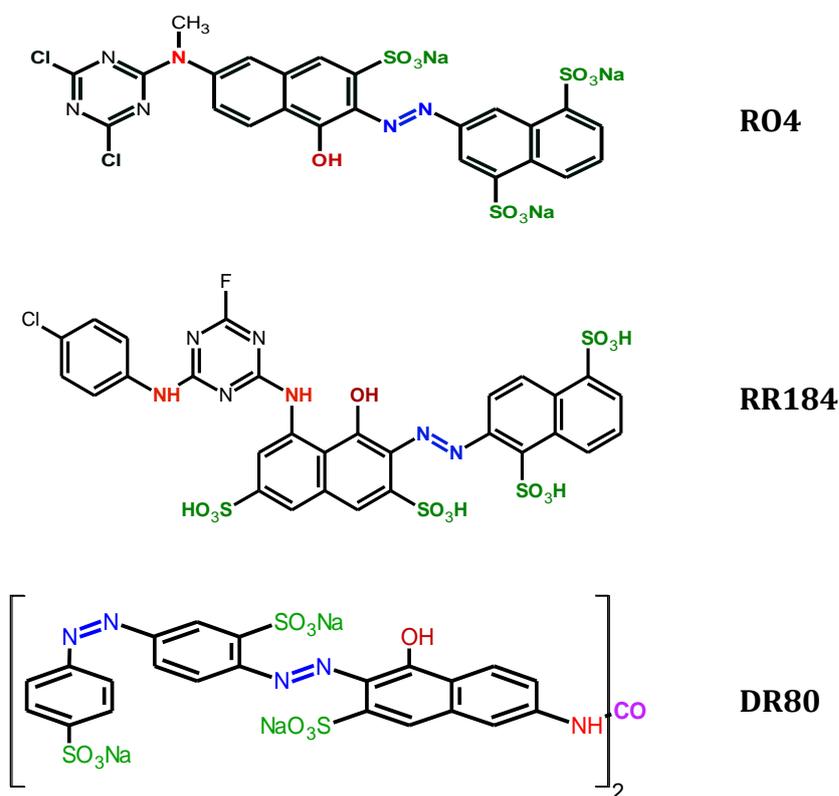


Fig. II.1 : Structures chimiques développées des colorants étudiés

II.1.2 Réactifs chimiques

Dans ce travail, nous avons utilisé quelques produits chimiques nécessaires à l'élaboration des manipulations. Tous ces produits sont de qualité analytique et sont utilisés sans purification préalable (tableau II.2).

Tableau II.2 : Produits chimiques utilisés

Produit	Origine
✓ Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	✓ Labosi (30%, d =1,11)
✓ Persulfate de sodium (K ₂ S ₂ O ₈)	✓ Sigma-Aldrich (99 %)
✓ Acide chlorhydrique (HCl)	✓ Prolabo (37%)
✓ Acide sulfurique(H ₂ SO ₄)	✓ Merck(95%-97%, d=1,84)
✓ Hydroxyde de sodium (NaOH)	✓ Prolabo (99 %)
✓ Chlorure de sodium (NaCl)	✓ Sigma-Aldrich (99 %)
✓ Sulfate de sodium (Na ₂ SO ₄)	✓ Merck (99 %)
✓ Ethanol	✓ Speci Lab(99 %)
✓ Méthanol	✓ Biochem(99 %)
✓ T-butanol	✓ Sigma-Aldrich (99 %)
✓ Isopropanol	✓ Sigma-Aldrich (99%)
✓ Acétone C ₃ H ₆ O	✓ Scharlan (99 %, d=0,79)
✓ t-butanol	✓ Sigma-Aldrich (99 %)

II.2 Dispositifs d'irradiation

II.2.1 Irradiation UV-C (254 nm)

L'étude de la photolyse directe et induite des trois substrats en solution homogène (Colorant/UV, Colorant/Oxydant/UV et Colorant/Acétone/UV) a nécessité l'utilisation d'un même dispositif d'irradiation à 254 nm.

Ainsi, toutes les irradiations à 254 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. Un réacteur en quartz de capacité égal à 200 ml et d'un diamètre égal à 2,5 cm est placé au centre. Le dispositif est équipé d'une lampe UV de type General-Electric GI 5T8 germicide 15 W, à vapeur de mercure basse pression, émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm (plus de 80% de la puissance rayonnante). Le réacteur et la lampe sont placés dans le sens vertical du cylindre (figure II.2). L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

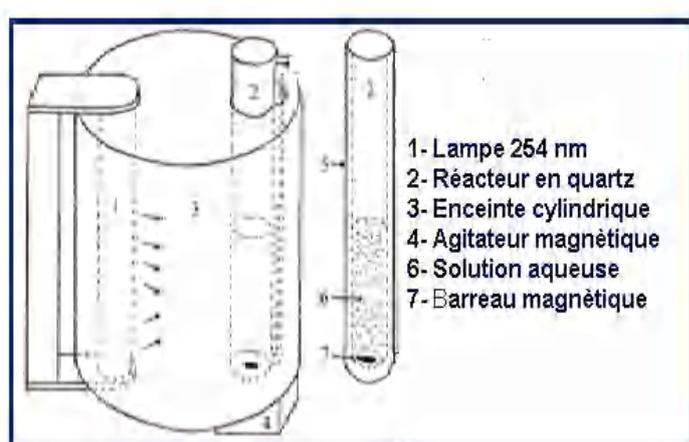
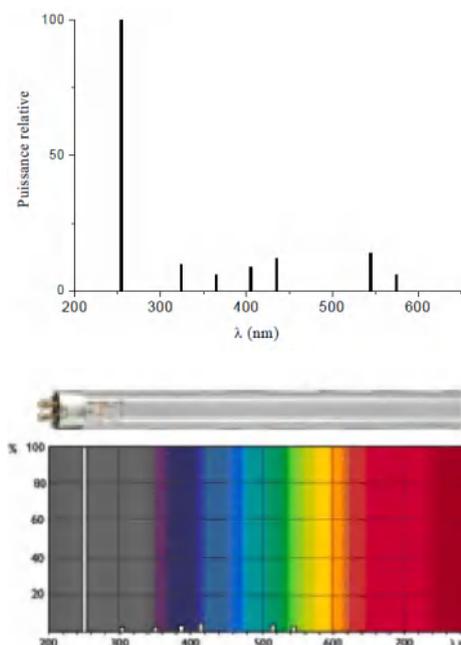


Fig.II.2: Dispositif d'irradiation à 254 nm et Spectre d'émission de la lampe germicide 15W



II.2.2 Irradiation polychromatique UV-A

Les irradiations ont été effectuées à 365 nm, à l'aide d'un dispositif équipé d'une, deux ou trois lampes de Sylvania F 15 W BL 350, entouré d'un miroir cylindrique. Les lampes sont des lampes à vapeur de mercure moyenne pression, et le spectre d'émission de ces lampes présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm. Le réacteur, en Pyrex et muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part, l'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

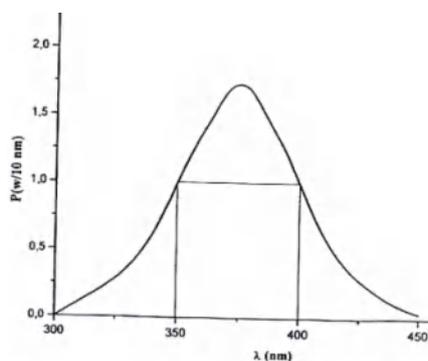


Fig.II.3 : Spectre d'émission de lampe Sylvania F 15 W BL 350 entre 300 et 450 nm

II.2.3 Irradiation à 310 nm

Les expériences ont été effectuées dans un photoréacteur en pyrex. Le système est maintenu sous agitation magnétique modérée durant tout le procédé. L'irradiation de la solution à traiter se fait à l'aide d'une lampe de type DUKE Sun lampe 20 W GL20E. La lampe émet une lumière UV entre 275 et 350 nm avec un maximum à 310 nm.

II.2.4 Irradiation en lumière solaire

Les solutions ont été exposées à la lumière solaire durant les mois Juin, juillet, octobre et novembre 2009 à Constantine (environ 600 m d'altitude). Des tubes à essai, posés horizontalement sur le sol étaient remplis au tiers de leur volume, de façon à présenter une surface suffisante au rayonnement solaire.

II.2.5 Activation thermique

Dans ce cas, le mode opératoire des expériences effectuées comporte les étapes suivantes:

- Introduction de 100 ml de mélange colorant (0,1 mM)/persulfate (5mM) dans le réacteur à double enveloppe (figure II.4).
- Mise en agitation (800 tpm) à différentes températures (40, 50, 60 et 70 °C).
- Prélèvements effectués aux temps réguliers à l'aide de seringues.
- Analyse directe des échantillons par spectrophotométrie UV-visible.

II.3 Méthodologie expérimentale

II.3.1 Préparation des solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée en gardant le même mode opératoire pour toutes les expériences de dégradation. Le colorant est dissous dans une fiole jaugée de 250 ml pour préparer une solution mère de concentration égale à 1mM. Par la suite,

les solutions filles, de concentrations différentes, sont fraîchement préparées à partir de cette solution mère.

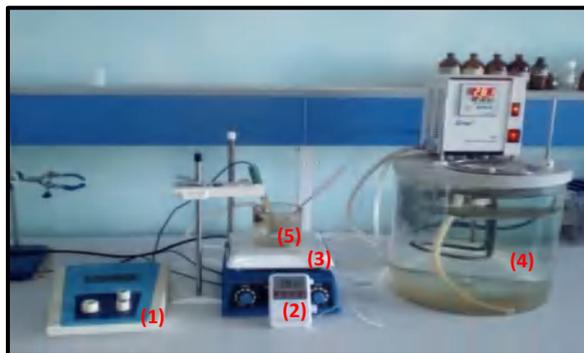


Fig.II.4 : *Dispositif expérimental pour l'activation thermique*
(1) pH mètre, (2) thermomètre, (3) agitateur magnétique, (4) bain thermostat, (5) réacteur en verre muni d'une double enveloppe

II.3.2 Etude de la dégradation directe (photolyse)

Dans le cas de la photolyse, la solution aqueuse de chaque colorant de concentration désirée est irradiée par des lampes UV émettant à 254 nm, 365 nm ou 310 nm, suivi par des prélèvements d'échantillons et leurs analyses. Le même mode opératoire est effectué dans le cas de l'étude de l'effet de concentration.

II.3.3 Procédés UV/oxydant (H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$) et UV/Acétone

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées, en appliquant le même protocole que celui suivi dans la photolyse. On prépare 100 ml d'une solution de colorant de concentration donnée. Après addition d'une concentration donnée de H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$ ou acétone, ce mélange est introduit dans le réacteur en quartz. Durant l'irradiation, des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps réguliers.

L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer la concentration résiduelle du colorant.

II.4 Méthodes d'analyse

II.4.1 pH-métrie

Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide de deux pH-mètres de laboratoire le premier modèle est Jenway et le deuxième est de type M 210MeterLab équipé d'une électrode de verre combinée. Chaque pH-mètre est préalablement étalonné avec des tampons commerciaux de

pH = 4, pH = 7 et pH = 10. Le pH des solutions à irradier a été ajusté aux valeurs désirées par ajout de HCl (0.1 M) ou NaOH (0.1 M).

II.4. 2 Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité I du faisceau initial

On définit l'absorbance A d'une solution comme :

$$A = \text{Log} (I_0 / I) \quad \text{Eq.II.1}$$

La loi de Beer-Lambert pour une longueur d'onde λ est donnée :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C \quad \text{Eq.II.2}$$

Avec:

ϵ_λ : Coefficient d'extinction molaire du chromophore.

C : Concentration molaire de la solution.

l : Épaisseur de l'échantillon en cm.

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- la lumière utilisée est monochromatique car ϵ est fonction de la nature du corps absorbant.
- la concentration n'est pas trop élevée : $c \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en général pour que les interactions entre les molécules soient négligeables.
- la solution n'est pas fluorescente : pas de réémission de lumière dans toutes les directions.
- la solution doit être limpide (pas de précipité ou de trouble qui entraîneraient une diffusion de la lumière).

L'évolution spectrale et les mesures de l'absorbance des solutions de chaque colorant, ont été suivies, à différents temps de réaction, par deux spectrophotomètres «Optizen 3220 UV» et «Shimadzu UV 1800», chacun est piloté par un ordinateur. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

La spectrophotométrie permet de suivre la décoloration des solutions grâce à la mesure des absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement aux longueurs d'onde égale à 490 nm, 530 nm et 540 nm correspondant aux maximums d'absorbance des trois colorants.

II.4.3 Étalonnage du spectrophotomètre

Dans ce travail, deux courbes d'étalonnage ont été obtenues à l'aide d'une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solutions filles de concentrations bien déterminées (0,001 mM à 0,15 mM) à partir d'une solution mère (1mM). Par la suite, ces solutions sont analysées par spectrophotométrie. Les absorbances obtenues, pour les trois colorants sont utilisées pour représenter les courbes d'étalonnage (figure II.5), c'est-à-dire l'absorbance de la solution en fonction de la concentration en colorant. Pour chaque colorant, la lecture de l'absorbance a été réalisée à la longueur d'onde maximale caractéristique. Dans le cas des solutions ayant des absorbances > 2, et afin de respecter la loi de Beer-Lambert, les échantillons ont été dilués avant la lecture.

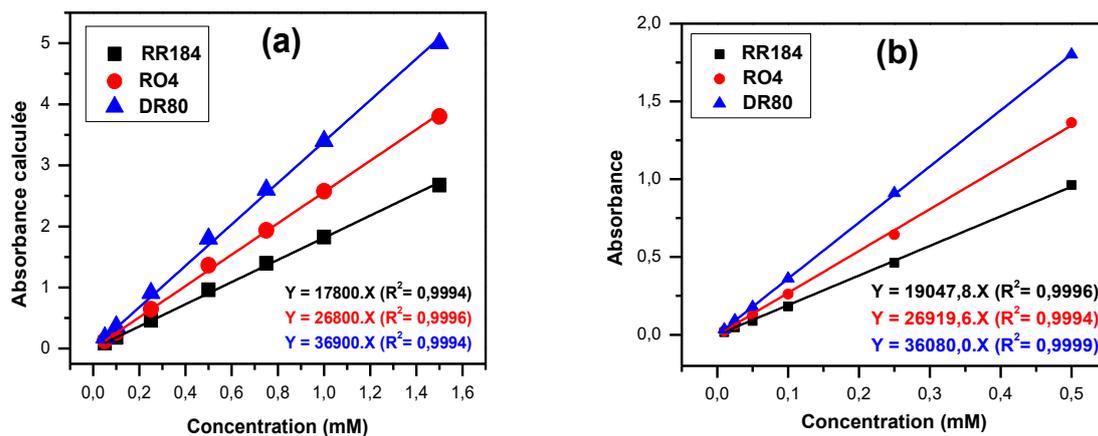


Fig. II.5 : Courbes d'étalonnages des trois colorants RO4, DR80 et RR184
a) milieux concentrés (Abs > 2) ; b) milieux dilués (Abs < 2)

La figure II.5 montre la linéarité des points expérimentaux avec de très bons facteurs de corrélation dans l'intervalle de concentration allant de 0 à 0,15mM.

Dans ce travail, la concentration 0,1mM en colorant a été choisie dans la plupart des expériences, car c'est la concentration caractéristique moyenne adoptée par la majorité des chercheurs [6-8]. En outre, cette valeur de concentration donne un temps suffisant pour le bon suivi de l'évolution de la décoloration des solutions en fonction du temps de réaction.

Tableau II.3 : Coefficients d'extinction molaires et spécifique des trois colorants
(Valeurs déduites des courbes d'étalonnage)

Colorant	RR184	DR80	RO4
λ_{max} (nm)	540	528	488
ϵ'_{max} (L.mole ⁻¹ .cm ⁻¹)	17800	36900	26800
R ²	0,9994	0,9994	0,9996
ϵ_{max} (g ⁻¹ .L.cm ⁻¹)	21	27	34

Références

- (1) Mahmoodi N.M., Arami M., Yousefi Limaee N., Salman Tabrizi N, Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst, *Chem. Eng. J.*, 112 (2005), 191-196.
- (2) Habibi M.H., Hassanzadeh A., Zeini-isfahani A, The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 172 (2005), 89-96.
- (3) Riera-Torres M., Gutiérrez Maria-Carmen. Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment. *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 114–120
- (4) Molina J., Fernandez J., Del Rio A.I., Bonastre J., Cases F., Characterization of azo dyes on Pt and Pt/polyaniline/dispersed Pt electrodes. *Journal Applied Surface Science*. 258 (2012), 6246– 6256.
- (5) Petr Cesla, J. Fischer, E. Tesarova, P. Jandera and V. Stanek. Effects of capillary coating and β -cyclodextrin additive to the background electrolyte on separation of sulphonated azo dyes by capillary zone electrophoresis. *Journal of chromatography A*, 1149 (2007), 358-367.
- (6) Dai S., Song W., Zhuang Y. and Yan H., Biotechnical treatment of wastewater containing azo dyes. In: Proceedings of the 4th Mainland Taiwan Environmental Technology Seminar, 1 (1996), 407–41.
- (7) Arslan I. and Kmechm A. et Balcioglu I., Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes and Pigments*, 43 (1999), 95–108.
- (8) Vautier M., Guillard C., Herrmann J.M., Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. *J. Catal.* 201 (2001), 46–59.

Chapitre III
Photolyse directe des colorants

Introduction

Plusieurs processus physiques, chimiques et biologiques peuvent être utilisés pour éliminer les micropolluants organiques des milieux aquatiques. Les processus de dégradation induits par la lumière, comprenant la photolyse directe, où le produit absorbe directement la lumière, doivent particulièrement être pris en compte. Dans ce cas, le taux de photolyse dépend du coefficient d'absorption molaire, du flux photonique et de l'efficacité de la transformation photochimique, exprimée généralement par le rendement quantique de photolyse.

Du point de vue pratique, l'eau potable et les eaux usées sont souvent désinfectées avec de la lumière ultraviolette (UV) à l'aide de lampes au mercure basse pression, qui émettent principalement de la lumière monochromatique à 254 nm.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement photochimique de trois colorants de l'industrie du textile. Il s'agit de la photolyse directe de RR184, RO4 et DR80. En tenant compte du fait que la majorité des colorants est très soluble dans l'eau pure, il était facile d'étudier leur photodégradation en milieu aqueux dilué en absence de tout solvant organique.

Dans tous les cas, l'approche cinétique a été centrée sur la détermination des constantes de vitesse et des rendements quantiques. Les conditions opératoires et en particulier les concentrations des colorants ont été choisies dans l'objectif d'être aussi représentatives que possible du milieu naturel. Ceci aurait supposé l'utilisation des teneurs très faibles. Néanmoins, pour faciliter un suivi analytique assez rapide et compatible avec la sensibilité des appareils et pour que la vitesse de photodécomposition soit en accord avec la loi de cinétique d'ordre 1 apparent, les concentrations choisies étaient comprises entre 2,5 μM et 100 μM . Toutes les expériences de photolyse ont été réalisées à pH libre, à température ambiante et à l'air libre en présence d'oxygène dissous (concentration en oxygène dissous $\approx 0,26 \text{ mM}$).

Enfin, une attention particulière a été portée à la corrélation entre l'ordre de réactivité des colorants, exprimé en termes de rendement quantique, et leurs structures chimiques dans le but de confirmer les résultats obtenus.

III.1 Etude spectrale

III.1.1 Equilibre tautomérique

Les équilibres tautomériques sont des réactions chimiques réversibles dans lesquelles une molécule peut se transformer en une autre forme isomère en redistribuant la position des atomes, généralement atome d'hydrogène, et des électrons. Les tautomères sont donc des isomères qui se différencient par la position d'un atome d'hydrogène et d'un doublet

d'électron (figure III.1) [1]. L'existence des tautomères est conditionnée par leur équilibre, qui dépend à la fois des conditions et des propriétés de la molécule.

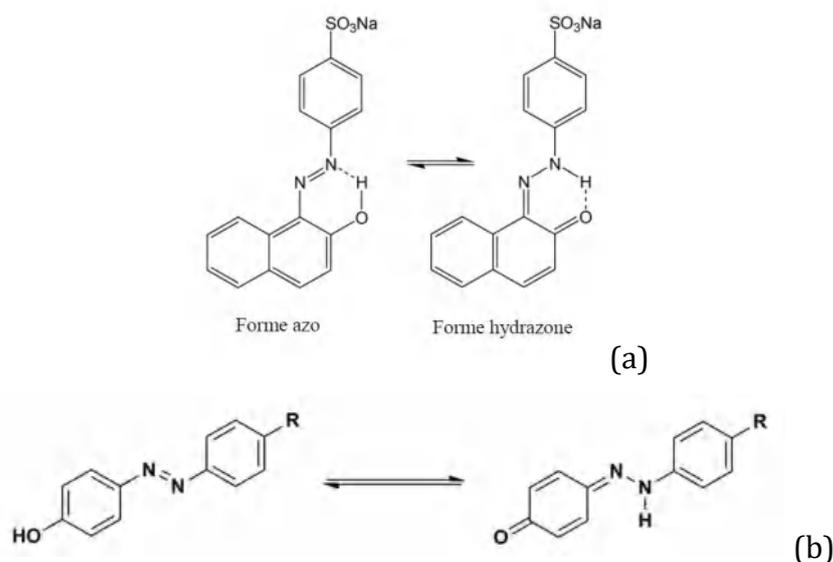


Fig.III.1 : Structures moléculaires des tautomères azo-hydrazone de colorants azoïques
(a) : Groupement OH en position ortho ; (b) Groupement OH en position para

Les colorants azoïques, contenant des groupes fonctionnels tels que NH, OH ou SH, sont aussi désignés sous le nom de composés hydrazones en raison de leur capacité à exister sous les deux formes azoïque et hydrazone [2]. Dans ces molécules qui comportent un atome d'hydrogène positionné en ortho ou para par rapport à la liaison N=N-, il existe un équilibre entre ces deux formes (azo/hydrazone). Par conséquent, le réarrangement de la densité électronique dans la molécule, induit par le transfert de protons, peut engendrer des modifications significatives dans les caractéristiques spectrales et photochimiques de la molécule. Ce transfert de protons peut se produire à la fois à l'état fondamental et/ou excité [3].

III.1.2 Spectres d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption UV - visible expérimentaux des trois composés étudiés (RR184, R04 et DR80) ont été enregistrés en milieu dilué (0,05 mM) à pH libre (pH ≈ 6,8). Les spectres de la figure III.2 montrent l'existence d'une bande maximale à 285 nm, qui résulte de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ due à la présence des cycles benzéniques et/ou naphthaléniques [2,4], ainsi que des bandes caractéristiques dans la région du visible, 490, 530 et 540 nm pour le R04, DR80 et RR184 respectivement, relatives à la transition $n \rightarrow \pi^*$. Ces bandes sont dues à la présence du groupe azoïque (-N=N-).

En ce qui concerne les caractéristiques spectrales de ces composés, la figure III.2 permet également la détermination des longueurs d'onde maximales, mais aussi le calcul des énergies (E) correspondantes et les coefficients d'extinction molaire ϵ aux longueurs d'onde d'intérêt pratique (254, 310 et 365 nm) et aux longueurs d'onde maximales. Il convient de signaler qu'à partir de ces courbes, les valeurs des différents ϵ ont été évaluées avec une certaine incertitude.

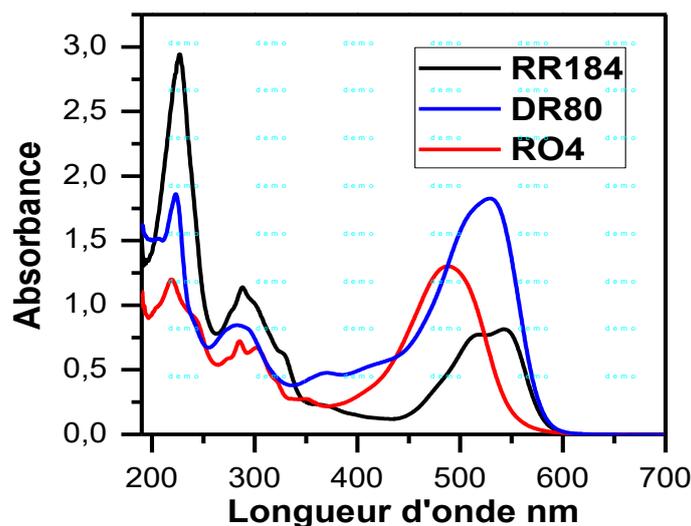


Fig.III.2 : Spectres d'absorption UV-Visible des trois colorants en solution aqueuse (0,05 mM) à pH libre.

Notons par ailleurs que les valeurs exactes des ϵ'_{max} ont été déduites des droites d'étalonnage. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau III.1. Ces résultats sont similaires à ceux du tableau II.3 (chapitre II).

Tableau III.1 : Caractéristiques spectrophotométriques des trois colorants (Valeurs déduites des courbes d'étalonnage)

Colorant	RR184	DR80	RO4
λ_{max} (nm)	540	530	490
ϵ'_{max} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	17800	36900	26800
ϵ_{max} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	18050	36080	26900
ϵ_{365} (L. mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	4568	9410	4442
ϵ_{310} (L. mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	16908	11390	11398
ϵ_{254} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	18008± 140	13456± 180	12652± 120

A 254 nm, le RR184 est caractérisé par un coefficient d'extinction molaire plus élevé que ceux de RO4 et DR80, qui sont d'ailleurs très proches. On peut donc s'attendre à ce que la réactivité

de RR184 à cette longueur d'onde soit supérieure à celles des deux autres. Cependant, le coefficient d'absorption d'un composé organique n'est pas le seul paramètre déterminant lors de sa phototransformation directe par irradiation UV [5].

Dans la région visible, le spectre de RR184 présente deux maximums centrés à 520 et 540, ce qui peut être considéré comme indice de la présence d'une tautomérie azo-hydrazone. La forme hydrazone est déplacée vers les longueurs d'onde supérieures (effet bathochrome) comparée à la forme azo et possède une force tinctoriale supérieure. En phase aqueuse, les deux formes tautomères sont en équilibre. Donc, la bande majeure localisée à 540 nm ($\epsilon = 17800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est caractéristique du groupement azoïque, avec une deuxième vers 520 nm ($\epsilon = 15448 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) qui oriente vers la formation du tautomère (liaison hydrogène). Aucun changement n'est observé sur les spectres UV-Visibles des trois colorants lors de l'ajout d'un oxydant ou de l'acétone. En effet dans la zone UV/Visible (200 – 800 nm), les allures des courbes sont pratiquement insensibles à la présence de PS, H₂O₂ et acétone.

III.1.3 Evolution des spectres d'absorption en fonction du pH

Dans les régions UV et Visible du spectre électromagnétique, les composés organiques, en particulier ceux avec un haut degré de conjugaison, tels que les colorants, ont une forte capacité à absorber la lumière. Cela dit, la polarité du solvant et le pH du milieu peuvent influencer considérablement les spectres d'absorption de ces composés et même altérer la couleur de certains d'entre eux. Ainsi, des solutions diluées en colorants (0,05 mM) ont été préparées à différents pH (2 à 12). Le pH des solutions a été ajusté à la valeur désirée par l'ajout de HCl ou NaOH (0.1M). La figure III.3 montre l'évolution des absorbances en fonction du pH du milieu pour les longueurs d'onde d'intérêt pratique 254, 310, 365 nm et maximales λ_{max} . Il en ressort que l'influence de ce paramètre sur l'absorbance des trois colorants est négligeable dans la gamme de pH allant de 2 à 12. En effet, aucun changement significatif des absorbances à λ_{max} , $\lambda_{254\text{nm}}$, $\lambda_{310\text{nm}}$ et $\lambda_{365\text{nm}}$ n'a été enregistré dans cet intervalle de pH.

III.2 Irradiation à 254 nm

III.2.1 Photolyse directe sous irradiation UVc

Toutes les expériences ont été réalisées dans un réacteur statique en quartz. Les cinétiques de décoloration ont été déterminées à partir de la mesure des densités optiques à 540, 530 et 490 nm, caractéristiques de la fonction-N=N-, pour RR184, DR80 et R04, respectivement.

Les irradiations des solutions (0,1 mM en colorant) à 254 nm, à pH libre et température ambiante, ont conduit à la diminution de la concentration des colorants (figure III.4.a).

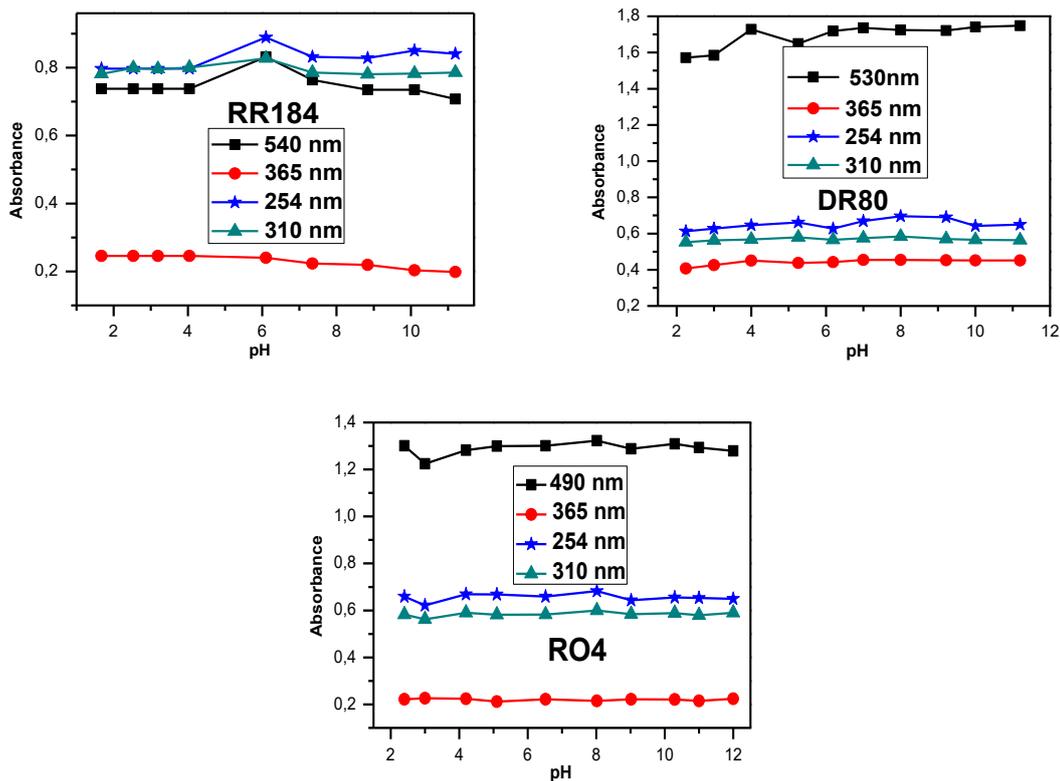


Fig.III.3 : Evolution du pH sur l'absorbance des colorants RR184, DR80 et RO4 ($C_0=0,1$ mM, température ambiante)

Les courbes relatives aux deux colorants RO4 et RR184 sont presque superposables. Par contre, il est bien clair que DR80 est le moins réactif à cette longueur d'onde.

Au bout de cinq heures d'irradiation, le taux de décoloration est d'environ 12 %, 33 % et 35 % pour DR80, RO4 et RR184, respectivement.

La représentation logarithmique de l'évolution de la concentration normalisée en colorant est donnée sur la figure III.3b. La photolyse directe des colorants est bien décrite par une cinétique d'ordre un : $\ln([C]_0/[C]) = k_{app}.t$.

Les caractéristiques des cinétiques obtenues (constante de vitesse apparente k_{app} , temps de demi-vie $t_{1/2}$ et coefficient de corrélation R^2) sont résumées dans le tableau III.2. Il convient de souligner que les demi-vies sont des valeurs calculées dans ce cas ($t_{1/2}=\ln 2/k_{app}$). D'après les données de ce tableau, l'ordre de décoloration semble être le suivant:

$$\mathbf{RO4 > RR184 > DR80}$$

Enfin, les résultats obtenus montrent que l'élimination totale des colorants par irradiation UV_{254nm} dans les conditions opératoires choisies, concentration 0,1mM, pH libre et température ambiante, nécessite des temps d'irradiation beaucoup plus longs (>> 60 heures).

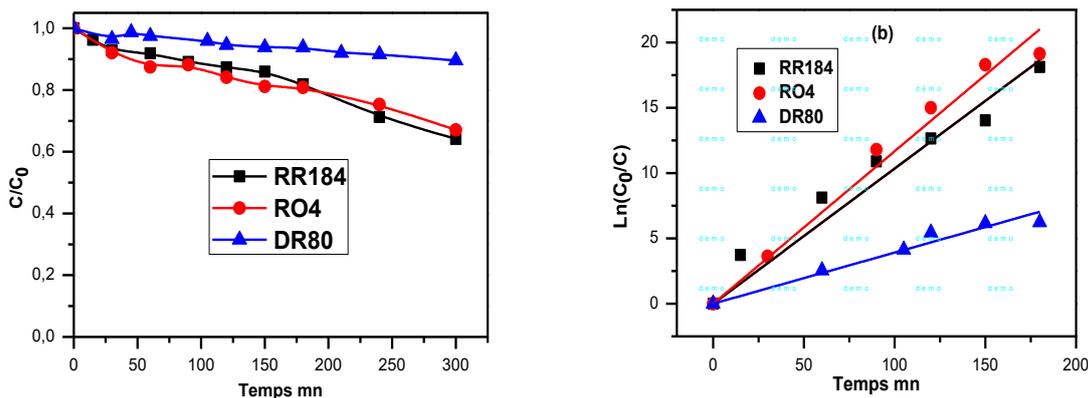


Fig.III.4: Cinétique et linéarisation de la photolyse directe des trois colorants
 $[colorant]_0=0,1mM$, $\lambda_{irr}=254nm$ ($pH_{DR80}=6,68$, $pH_{RO4}=5,78$, $pH_{RR184}=6,87$)

Tableau III. 2: Caractéristiques cinétiques de la photolyse directe des colorants à 254 nm

Colorant	RR184	RO4	DR80
$k_{app} \times 10^3 (\text{min}^{-1})$	1,27	1,42	1,06
$t_{1/2} (\text{min})$	618	488	654
R^2	0,9857	0,9984	0,9882
$t_{99\%} (\text{min})$	3626 (≈ 60 h)	3243 (≈ 54 h)	4345 (≈ 72 h)

$t_{99\%}$: temps nécessaire pour la disparition de 99 % de la concentration initiale.

III.2.2 Effet de la concentration initiale du colorant

Dans le cadre de l'étude de l'efficacité du traitement photochimique, l'effet de la concentration initiale des colorants a été examiné. Les concentrations choisies sont comprises entre $2,5 \mu\text{M}$ à $100 \mu\text{M}$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.5.

D'après la figure (III.5.a), il est bien clair que le taux de disparition devient plus important lorsque la dose initiale des trois substrats diminue. En effet, une couleur intense, traduisant une concentration élevée, limite la transmission des rayonnements à travers la solution en raison du grand nombre de molécules initiales présentes. Cette diminution de la diffusion des irradiations réduit leur pénétration dans la solution, ce qui ralentit la vitesse de la réaction.

Les courbes représentées sur la figure (III.5.a), montrent également une allure exponentielle avec des variations linéaires de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, ce qui indique que la réaction photochimique suit une cinétique d'ordre apparent 1 ($C_t = C_0 \times e^{-k \cdot t}$). La constante de vitesse k_{app} étant la pente de la droite $\ln(C_0/C_t)$ en fonction de t (figure III.5.b).

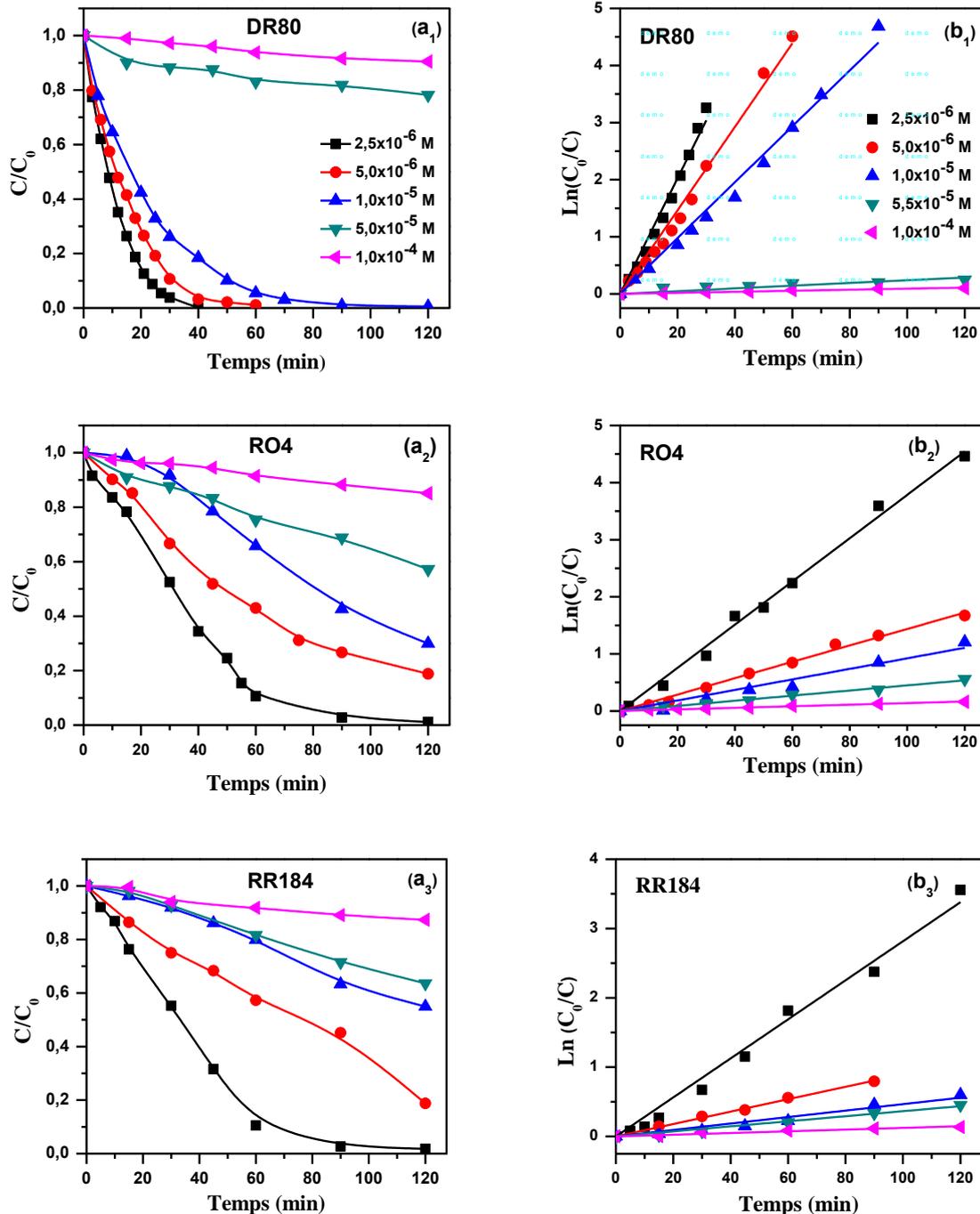


Fig.III.5 : Effet de la concentration initiale du colorant sur les cinétiques de décoloration par photolyse directe
 $[colorant]_0 = 2,5 \mu M$ à $100 \mu M$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$, pH libre et milieu aéré:
(a) cinétiques de décoloration ; **(b)** linéarisation des cinétiques de décoloration

Les courbes illustrées sur la figure III.5.b et les données du tableau III.3 font apparaître que la décoloration de la solution prend un temps plus long quand la concentration initiale du colorant est élevée, ce qui peut être attribué à la diminution de la constante de vitesse k_{app} . Cette diminution exprime la difficulté croissante à éliminer des concentrations de plus en plus élevées.

Tableau III. 3: Constantes de vitesse de réaction à différentes concentrations, les coefficients de corrélation (R^2) et l'ordre de réactivité

C_0 (mM)	k_{app} (10^{-2} min $^{-1}$)			Ordre de réactivité
	RR184	DR80	RO4	
0,0025	$2,816 \pm 8,280 \times 10^{-2}$ (0,9923)	$10,126 \pm 0,249$ (0,9934)	$3,786 \pm 6,784 \times 10^{-2}$ (0,9971)	a*
0,005	$0,895 \pm 1,412 \times 10^{-2}$ (0,9985)	$7,316 \pm 0,163 \times 10^{-2}$ (0,9941)	$1,436 \pm 2,764 \times 10^{-2}$ (0,9967)	a*
0,01	$0,466 \pm 2,818 \times 10^{-2}$ (0,9749)	$4,893 \pm 9,875 \times 10^{-2}$ (0,9955)	$0,923 \pm 5,381 \times 10^{-2}$ (0,9767)	a*
0,05	$0,364 \pm 1,488 \times 10^{-2}$ (0,9901)	$0,239 \pm 2,599 \times 10^{-2}$ (0,9227)	$0,448 \pm 1,224 \times 10^{-2}$ (0,9948)	b*
0,1	$0,123 \pm 0,906 \times 10^{-2}$ (0,9685)	$0,091 \pm 0,367 \times 10^{-3}$ (0,9888)	$0,138 \pm 0,423 \times 10^{-2}$ (0,9925)	b*
(a*) DR80 >> RO4 > RR184			(b*) RO4 > RR184 > DR80	

Du point de vue réactivité, et à des concentrations initiales inférieures ou égales à 0,05mM, le DR80 s'est avérée être le plus réactif, affichant une réactivité supérieure à celle de RO4 et RR184. Par contre, à des concentrations initiales plus élevées ($> 0,05$ mM), le RO4 prend la tête en termes de réactivité surpassant DR80 et RR184. Cette variation dans l'ordre de réactivité démontre que la concentration initiale est un facteur à prendre en considération lors de l'étude de la dégradation des colorants par irradiation UV.

D'après Guoyang et Shujuan (2020) [6], la rupture de la liaison azoïque ne résulte pas uniquement de la photolyse directe des colorants à une longueur d'ondes entre 300 et 365 nm, mais également d'une attaque radicalaire, en particulier par les espèces réactives de l'oxygène (1O_2 , $O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 et HO^{\cdot}). Toutefois, en raison de la complexité du milieu réactionnel, il est difficile d'identifier les espèces réactives principales.

III.3 Effet de la longueur d'onde d'irradiation

Cette partie expérimentale a été réalisée pour montrer l'effet de la nature de la source d'irradiation sur la photolyse directe des colorants. En effet, la dégradation des colorants peut être initiée par l'irradiation dans l'UV à des longueurs d'onde plus élevées que 254 nm, à savoir 310 nm et 365 nm. Par ailleurs, et afin de se rapprocher des conditions naturelles, nous avons jugé utile de soumettre aussi les trois colorants au rayonnement solaire. La photolyse directe par absorption de la lumière solaire des trois molécules a été donc envisagée du moment que cette lumière dans la troposphère a un spectre d'émission situé dans l'UV proche et le Visible ($\lambda > 290$ nm) et que les colorants absorbent à ces longueurs d'onde.

III.3.1 irradiation par UVA ($\lambda \geq 365$ nm) et UVB ($\lambda = 310$ nm)

Des solutions aqueuses en colorants (0,1 mM), à pH libre, ont été irradiées à 365 nm dans le dispositif décrit au chapitre 2.

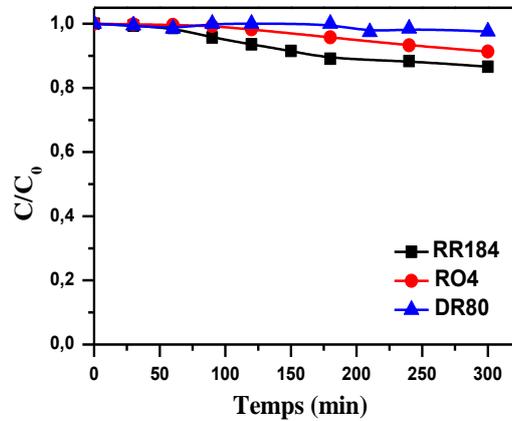


Fig.III.6 : Cinétique de la photolyse directe des trois colorants $[colorant]_0=0,1mM$, $\lambda_{irr}=365$ nm, pH libre et milieu aéré

Les résultats obtenus montrent la très faible réactivité des trois colorants à cette longueur d'onde (figure III.6). En effet, le taux de disparition n'est que de 11 % pour RR184, 9 % pour RO4 et seulement 4 % pour le DR80 après 5h d'irradiation. De plus on s'attendait à ce que la réactivité de DR80 à cette longueur d'onde soit plus importante que celles des deux autres. Toutefois, comme nous l'avons souligné précédemment, le coefficient d'absorption d'un composé organique n'est pas le seul élément à prendre en compte lors de sa dégradation par exposition aux UV [5]. Cette faible réactivité et ce chevauchement d'ordre de réactivité sont probablement dus aux faibles et différents rendements quantiques relatifs à ce processus. Dans ce contexte, il convient de rappeler que ces colorants ont quand même des coefficients d'absorption molaire élevés à 365 nm ($\epsilon_{365nm} = 4442, 4568$ et 9410 L.mole⁻¹.cm⁻¹ pour RO4, RR184 et DR80, respectivement).

Des expériences complémentaires ont été réalisées dans les mêmes conditions mais en présence de différentes concentrations initiales en colorants (0,025 mM à 0,1 mM).

Les résultats obtenus (figure III.7) montrent, là encore, la faible dégradation des trois colorants quelle que soit la concentration initiale de la solution irradiée ; le taux de disparition est inférieur à 16 % après 5 h d'irradiation pour toute la gamme de concentrations choisies.

Afin d'élargir l'intervalle des longueurs d'onde d'irradiation, des solutions de chaque colorant (0,1 mM) ont été également soumises aux irradiations UV à 310 nm dans les mêmes conditions opératoires. Mais, les résultats obtenus ont indiqué que les colorants ne se dégradent pas à cette longueur d'onde ; le taux de décoloration ne dépassait pas 5 % après

5 h d'irradiation (figure III.8a). Il est à signaler, là aussi, que les ϵ des trois molécules sont élevés à cette longueur d'onde ($\epsilon_{RR184}=16908$, $\epsilon_{DR80}=11390$ et $\epsilon_{RO4}=11400$ L.mole⁻¹.cm⁻¹).

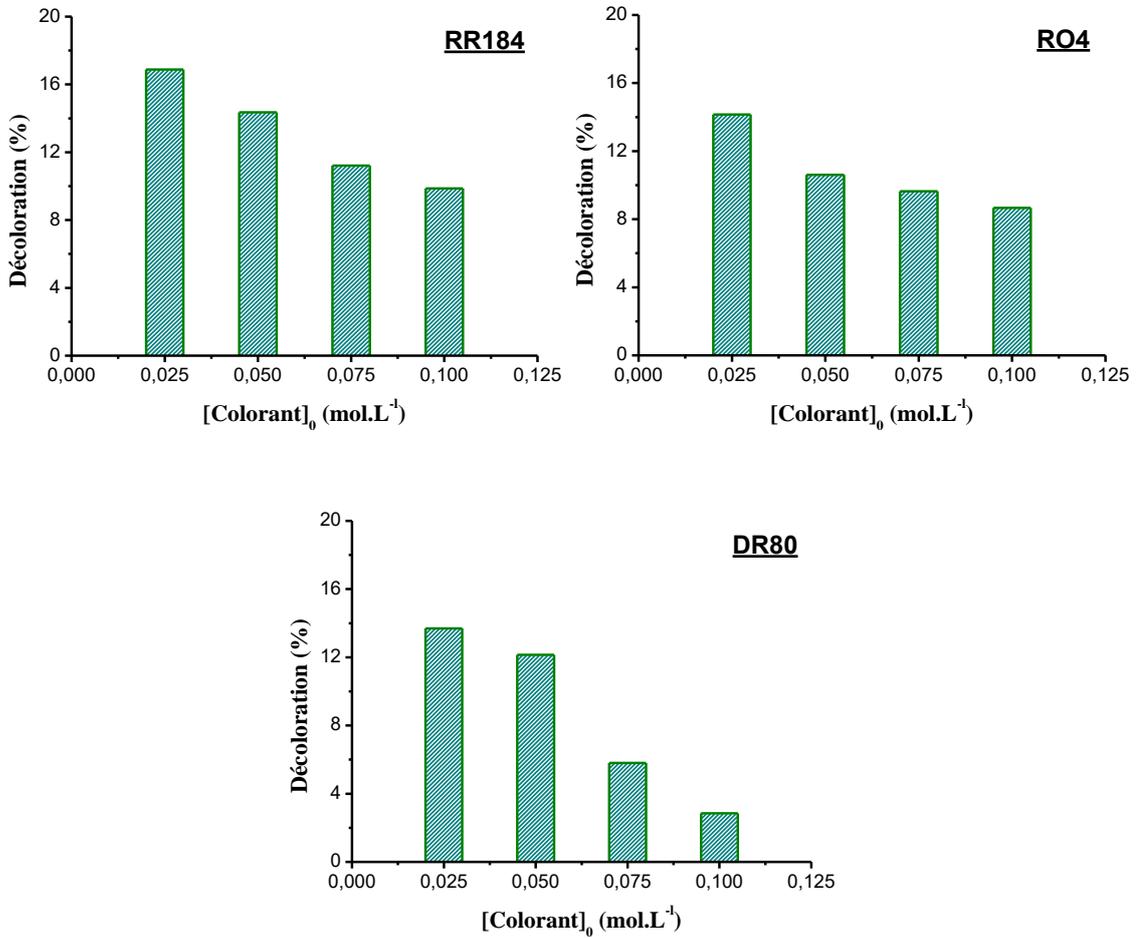


Fig.III.7 : Taux de disparition des colorants après 300 min de photolyse directe [*colorant*]₀=0,025 mM à 0,1 mM, $\lambda_{irr}=365$ nm, pH libre et milieu aéré

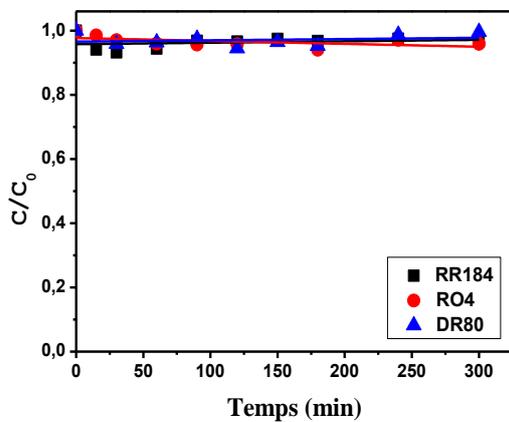


Fig.III.8a : Cinétique de la photolyse directe des trois colorant [*colorant*]₀= 0,1 mM, $\lambda_{irr}=310$ nm.

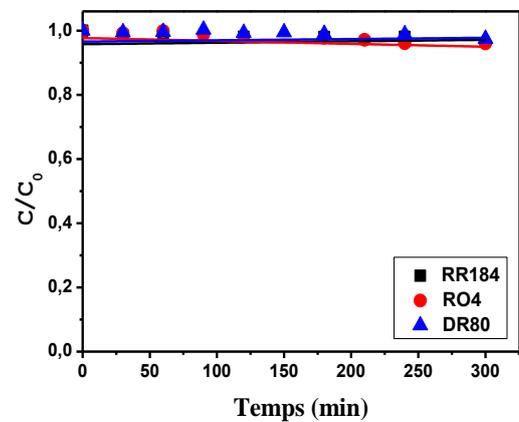


Fig.III.8b : Cinétique de la photolyse directe des trois colorants sous irradiation solaire [*colorant*]₀= 0,1 mM

III.3.2 Irradiation solaire

La photolyse directe par absorption de la lumière solaire a été aussi envisagée dans le but de se rapprocher des conditions naturelles. Ainsi, des solutions aqueuses en colorants (0,1 mM) ont été exposées à la lumière solaire durant les mois de juillet et août de la même année à Constantine (Latitude : 36°21'54" Nord, Longitude : 6°36'52" Est). Des prélèvements réguliers ont été effectués afin de permettre la comparaison des cinétiques d'élimination des substances examinées. La figure III.8b présente les résultats obtenus. Aucune amélioration sensible du rendement d'élimination des trois colorants n'a été notée malgré la température élevée durant le mois de juillet ; la température à l'intérieur du réacteur était de 45°C.

III.4 Etude comparative

Compte tenu des taux d'élimination élevés obtenus lors de l'irradiation des colorants à 254 nm, nous nous sommes focalisés sur l'étude détaillée des réactions correspondantes, notamment la détermination des rendements quantiques. Une analyse comparative entre les résultats des vitesses de phototransformation et ceux des rendements quantiques devrait permettre de conclure sur l'ordre de réactivité enregistré.

Les constantes cinétiques déduites des courbes de photolyse directe des trois colorants, à $\lambda_{irr} = 254$ nm et à différentes concentrations initiales, sont illustrées sur la figure III.9.

Il est bien clair que les vitesses de dégradation de ces substrats sont presque similaires pour les concentrations supérieures à 0,05mM, mais le DR80 est le composé qui se photolyse le moins vite. Au-dessous de cette valeur, la décoloration de DR80 devient de plus en plus importante et supérieur à celles de RO4 et RR184. Ce dernier semble être le moins réactif à cette longueur d'onde.

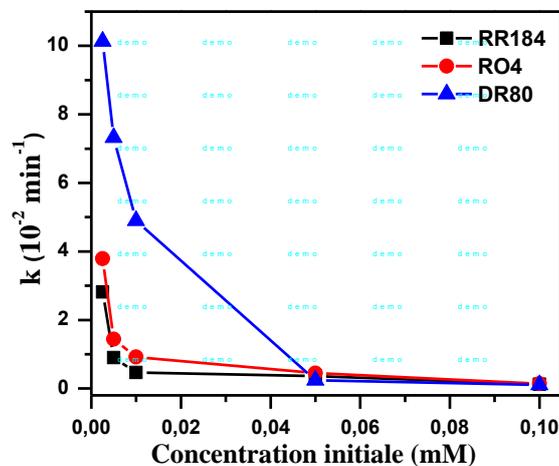


Fig.III.9 : Photolyse directe des trois colorants
 [Colorant]₀=2,5 μ M à 0,1 mM, λ_{irr} = 254 nm et pH libre et milieu aéré

Il est donc utile de noter l'existence de deux ordres de réactivité :

- ✓ Concentrations ≥ 0.05 mM :

$$k_{app}(RO4) \geq k_{app}(RR184) \geq k_{app}(DR80)$$

- ✓ Concentrations < 0.05 mM :

$$k_{app}(DR80) \gg k_{app}(RO4) > k_{app}(RR184)$$

Ces résultats n'étaient pas attendus puisque, comme le montre la figure 1, le RR184 absorbe mieux le rayonnement UV254 nm que les deux autres colorants.

Comme nous l'avons précédemment fait remarquer, la phototransformation d'un produit sous irradiation UV ne dépend pas uniquement du coefficient d'absorption (ϵ) mais aussi du rendement quantique de la réaction. C'est pour cette raison que nous avons eu recours à la détermination de ce paramètre afin de vérifier l'ordre de réactivité obtenu.

III.5 Rendements quantiques de photolyse

A la longueur d'onde donnée ($\lambda_{irr}=254$), il est possible de relier la vitesse de photolyse de chaque colorant au flux photonique absorbé par la solution et au rendement quantique selon la relation suivante [7]:

$$-\frac{d[C]}{dt} \cdot V = -\phi \cdot I_a = \phi \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-D}) \quad \text{Eq. III. 1}$$

Les rendements quantiques de photodégradation ont été évalués en utilisant les constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de disparition des trois composés, ainsi que les valeurs du flux photonique déterminées par radiométrie. Deux cas de figure peuvent alors être distingués en fonction de la valeur de la densité optique (D) :

- **D < 0,02** (faible absorption):

L'expression cinétique devient :

$$-\frac{d[C]}{dt} \cdot V = \phi \cdot I_0 \cdot (2,303 \cdot \epsilon \cdot \ell \cdot [C]) \quad \text{Eq. III. 2}$$

dont la forme intégrée est :

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = -\frac{2,303 \cdot \epsilon \cdot \ell \cdot \phi \cdot I_0 \cdot t}{V} = -k_{app} \cdot t \quad \text{Eq. III. 3}$$

Soit

$$\phi = \frac{k_{app} \cdot V}{2,303 \cdot \epsilon \cdot \ell \cdot I_0} \quad \text{Eq. III. 4}$$

avec, ϕ :rendement quantique

V: volume de la solution irradiée (L)

k_{app} : constante de vitesse d'ordre un apparent (s^{-1})

ℓ : trajet optique de la solution traversée par la lumière (cm)

ϵ_{254} : coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

I_0 : flux photonique incident ($photons \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$)

• **$D \geq 0,02$:**

Dans ce cas la forme intégrée est donnée par :

$$\ln(10^D - 1) = \ln(10^{D_0} - 1) - \frac{2,303 \cdot \epsilon \cdot \ell \cdot \Phi \cdot I_0 \cdot t}{V} \quad \text{Eq. III. 5}$$

la valeur de Φ est calculée pour un temps t donné (le même que celui adopté pour la détermination de I_0).

Compte tenu des valeurs de la densité optique obtenues dans cette étude, i.e. $0,02 < D < 2$, et du fait que toutes les cinétiques ont été bien décrites par un ordre un apparent, le calcul du rendement quantique a été effectué par les deux méthodes.

A titre d'exemple, les solutions de concentration $C_0 = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ correspondent toutes à des densités optiques supérieures à 0,02, mais qui conduisent comme même à des cinétiques d'ordre un apparent. Par conséquent, on peut exprimer la loi de vitesse de photolyse du colorant en lumière monochromatique :

- Soit de la manière suivante :

$$\ln \frac{[colorant]_t}{[colorant]_0} = -2,303 \cdot \epsilon_{254} \cdot \ell \cdot \Phi_{254} \cdot I_0 \cdot \frac{t}{V} = -k_{app} \cdot t \quad \text{Eq. III. 6}$$

donc

$$\Phi_{254} = \frac{k_{app}}{\epsilon_{254}} \cdot \beta \quad \text{Eq. III. 7}$$

où β est une constante qui ne dépend que des caractéristiques du dispositif d'irradiation (réacteur et lampe UV) ; elle ne dépend ni de la nature ni de la concentration du colorant :

$$\beta = \frac{V}{2,303 \cdot \ell \cdot I_0} \quad \text{Eq. III. 8}$$

Connaissant ϵ_{254} et k_{app} , exprimée en s^{-1} , on peut calculer Φ_{254} pour chaque colorant ($F_0 = 0.04 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\ell = 2,5 \text{ cm}$, $I_0 = 1,089 \times 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\beta = 1,276 \times 10^6$).

- Soit à partir de la relation suivante :

$$\ln \frac{10^{D_0} - 1}{10^D - 1} = \frac{2,303 \cdot \epsilon \cdot \ell \cdot \Phi \cdot I_0 \cdot t}{V} \quad \text{Eq. III. 9}$$

donc :

$$\Phi_{254} = \frac{\beta}{\epsilon_{254} \cdot t} \cdot \ln \frac{10^{D_0} - 1}{10^D - 1} \quad \text{Eq. III. 10}$$

Il est à signaler que le temps pris pour faire les calculs est de 3 minutes. Les résultats obtenus, dans les deux cas, sont indiqués dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Rendements quantiques de photolyse des trois colorants en milieu aéré, $c_0 = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Colorant	RR184	DR80	RO4
$\epsilon_{254} (\text{L.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	18008 ± 140	13460 ± 180	12650 ± 120
D_0 (u.a.)	0,1126	0,0841	0,0791
$D_{3 \text{ min}}$ (u.a.)	0,1074	0,0652	0,0724
$k_{\text{app}} (10^{-2} \text{ min}^{-1})$	$2,816 \pm 0,083$	$10,126 \pm 0,25$	$3,786 \pm 0,068$
Φ_{254}	1 ^{ère} méthode	$0,033 \pm 0,003$	$0,160 \pm 0,017$
	2 ^{ème} méthode	$0,021 \pm 0,002$	$0,146 \pm 0,012$
$\Delta\Phi_{254} = (\Phi_{254})_1 - (\Phi_{254})_2$	0,012	0,014	0,010

Dans ce cas, il est facile de déduire que le rendement quantique de la photolyse de DR80 est 2,5 à 2,7 et 4,8 à 7,0 fois supérieur à ceux de RO4 et RR184, respectivement, alors que Φ_{254} de RO4 est 1,9 à 2,6 fois supérieur à celui de RR184. Par conséquent, DR80 est le colorant qui se photolyse le mieux à 254 nm alors que le RR184 présente le rendement quantique de disparition le plus faible. L'échelle de réactivité pour ces composés est donc la suivante :

$$\text{DR80} > \text{RO4} > \text{RR184}$$

Ce résultat est parfaitement en accord avec l'ordre de réactivité observé pour des concentrations initiales en colorants égales à 5 μM et déduit des constantes de vitesse de photolyse. La différence enregistrée entre les valeurs des rendements quantiques des trois colorants pourrait s'expliquer par le mode de désactivation et ou par la participation d'états électroniques excités différents en fonction de leurs structures chimiques.

III.5.1 Influence de la concentration initiale du colorant

Une analyse similaire des données obtenues, lors de l'irradiation des solutions à différentes concentrations initiales, a été effectuée pour la détermination des rendements quantiques. Les résultats de cette analyse sont consignés dans le tableau III.5.

Les données de ce tableau montrent sans ambiguïté que les rendements quantiques de photolyse diminuent avec la hausse de la concentration initiale des colorants. De plus, les valeurs de Φ_{254} caractérisant la phototransformation de DR80 sont toujours plus grandes que

celles de RO4, qui elles-mêmes sont plus grandes que celles de RR184 pour des concentrations inférieures à 0,05 mM.

Tableau III.5 : Rendements quantiques de photolyse des trois colorants en milieu aéré. Effet de la concentration des colorants

Co (mM)	Méthode	RR184	DR80	RO4
0,0025	1	0,033 ± 0,003	0,160 ± 0,017	0,064 ± 0,006
	2	0,021 ± 0,002	0,146 ± 0,012	0,054 ± 0,004
0,005	1	0,0105	0,1156	0,0243
	2	0,0121	0,1297	0,0168
0,01	1	0,0055	0,0773	0,0156
	2	0,0035	0,0806	0,0046
0,05	1	0,0043	0,0038	0,0076
	2	0,0015	0,0119	0,0025
0,1	1	0,0014	0,0014	0,0023
	2	0,0005	0,0015	0,0004

Pour les autres concentrations, on note un léger chevauchement de l'ordre de réactivité obtenu dans le premier cas, mais, les valeurs enregistrées sont, en général, très proches et extrêmement faibles.

Ces résultats viennent donc confirmer et expliquer ceux de l'étude cinétique de la photolyse des substrats sélectionnés, en particulier l'ordre de leur réactivité.

III.6 Discussion

Les résultats de cette étude ont révélé que les colorants textiles examinés peuvent être dégradés sous irradiation UV₂₅₄ à pH libre et à température ambiante. Lorsque la durée d'irradiation augmente, les rendements chimiques d'élimination observés augmentent également et dépendent de la nature chimique de la molécule initiale. D'après des expériences complémentaires effectuées avec des concentrations initiales inférieures à 0,05 mM, il est confirmé que le colorant DR80 possède une vitesse de photolyse plus élevée que RO4 ou RR184, alors que cet ordre de réactivité n'est plus le même pour des concentrations ≥ 0,05 mM où les vitesses de photolyse étaient particulièrement lentes.

Concernant les milieux concentrés, c'est-à-dire denses, le comportement photochimique des colorants examinés peut être expliqué par le nombre élevé de molécules présent qui agit

comme un écran ; le rayonnement se propage à travers la solution, mais sa diffusion est ralentie, ce qui entraîne un ralentissement de la vitesse de réaction.

En ce qui concerne les milieux dilués, les rendements chimiques élevés de photolyse des colorants témoignent d'une bonne diffusion de la lumière à travers les solutions irradiées. Néanmoins, la question pertinente qui se pose dans ce cas est de comprendre et expliquer l'ordre de réactivité des substrats étudiés.

Dans ce contexte et d'après des données de la littérature, la tendance d'un colorant à transformer sous un rayonnement ultraviolet ($\lambda=254$ nm) est liée :

- au nombre de fonctions azoïques présentes dans chaque structure. Ainsi, les colorants di ou polyazoïques se dégradent presque deux fois plus lentement que les composés monoazoïque **[8-10]**.
- à la présence des halogènes dans leurs structures chimiques. En effet, il est admis que la dégradation par photolyse directe des composés organiques contenant l'atome de chlore est plus rapide par comparaison avec ceux qui n'en contiennent pas **[11-13]**. Cependant, il s'agit ici des composés organiques autres que les colorants. Ainsi la photolyse des produits organohalogénés en milieu aqueux conduit généralement à des dérivés où l'halogène est remplacé par un groupement OH. L'attaque se fait sur les atomes de carbone halogéné avec une substitution de l'atome d'halogène soit par un atome d'hydrogène soit par un groupement OH **[14-18]**.

Apparemment, ces données bibliographiques semblent en désaccord avec les structures chimiques des colorants; R04 et RR184 sont deux colorants mono-azoïques contenant chacun deux halogènes, alors que DR80, un poly-azoïque, en est dépourvue.

Cependant, d'autres études de recherche mettent en avant la conjugaison des électrons π en concluant que l'augmentation de la conjugaison dans les colorants azoïques rend la photolyse plus facile. Dans notre cas, le nombre de liaisons non saturées est de 17, 9 et 8 pour le DR80, R04 et RR184, respectivement, ce qui est tout à fait en harmonie avec l'ordre de réactivité obtenu.

III.6.1 Mécanisme réactionnel

Le mécanisme des réactions photochimiques des composés organiques, y compris les colorants, en milieu aqueux et en présence d'oxygène dissous est souvent complexe **[19-21]**. Cependant, il est bien admis que, dans le cas de réactions caractérisées par des rendements quantiques très élevés ($\Phi > 0,5$), la transformation chimique suivant l'excitation est le processus majoritaire et les autres processus de désactivation sont de moindre importance. A

l'inverse, dans le cas des rendements quantiques relativement faibles ($\Phi \ll 0,5$), les autres processus de désactivation sont prépondérants.

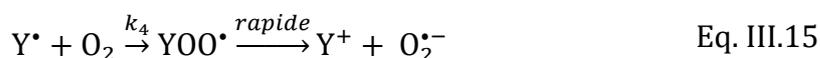
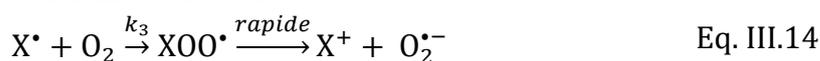
Dans nos conditions opératoires, la photodégradation des colorants induits par la lumière UV peut être réalisée par le clivage des chaînes conjuguées, qui déplacera les spectres d'absorbance hors de la région visible [22]. Dans ce contexte, il a été signalé que le radical anion superoxide $O_2^{\bullet -}$ peut être généré lorsque les UV sont absorbés par l'oxygène dissous pour jouer, par la suite, un rôle clé dans le processus de photodégradation [23-24].

Les voies de formation et le rendement quantique global de l'oxygène singulet 1O_2 , un autre oxydant puissant, ont été examinés en détail par plusieurs chercheurs [25-26]. Ainsi, en se basant sur les résultats expérimentaux, les principes photochimiques et les données bibliographiques, un mécanisme de photodégradation des trois colorants étudiés est proposé :

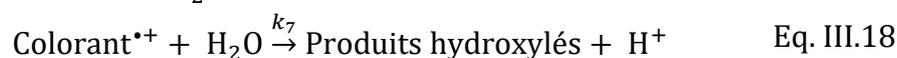
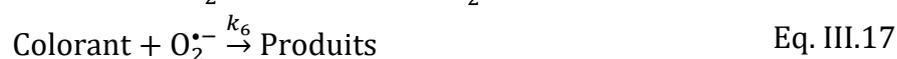
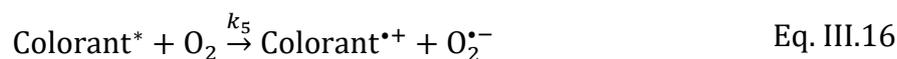
Dans un premier temps, l'excitation du colorant se produit par absorption d'un photon :



Φ_{254} , étant le rendement quantique global du colorant, correspondant au passage de l'état fondamental à l'état excité. Le colorant excité (colorant*) est ensuite désactivé à son état fondamental (Eq.III.12) ou peut être décomposé par clivage homolytique en radicaux (X^\bullet et Y^\bullet) qui réagissent ensuite avec l'oxygène dissous pour former XOO^\bullet et YOO^\bullet , tandis que les XOO^\bullet et YOO^\bullet sont rapidement décomposés pour donner X^+ , Y^+ et $O_2^{\bullet -}$ (21, 27).

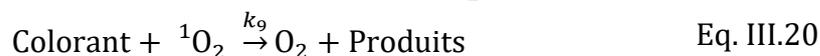
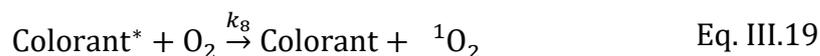


Un électron est transféré du colorant à l'état excité (Colorant*) vers l'oxygène moléculaire à l'état fondamental formant un cation radical Colorant^{•+} et l'anion superoxide $O_2^{\bullet -}$ comme indiqué par l'Eq.III.16 (19,21). Ce dernier réagit davantage avec le colorant (Eq. III.17), alors que Colorant^{•+} est hydrolysé (Eq.III.18).



Le colorant excité (Colorant*) peut se désactiver en transférant son énergie à l'oxygène moléculaire sous sa forme fondamentale pour redonner le colorant à l'état fondamental et

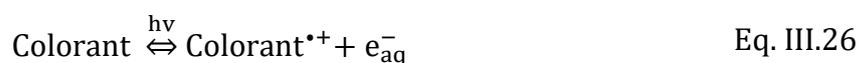
l'oxygène singulet 1O_2 , comme le montre l'Eq.III.19, qui va aussi réagir avec le colorant (Eq. III.20) [21,28] :



Les radicaux formés à partir des réactions ci-dessus se terminent comme suit :



Par ailleurs, d'après d'autres données de la littérature, deux autres processus différents interviennent lors de la photolyse directe des produits organiques en milieu aqueux et aéré : formation de l'état excité triplet et de l'électron solvaté, ce qui aboutit au radical cation à partir de l'état excité singulet. La détection de ces espèces est généralement rendue possible grâce à des études en cinétique rapide.



En présence d'oxygène, le triplet est désactivé par le transfert de charge qui entraîne la formation d'un oxygène singulet. L'oxygène joue également un rôle important dans le processus de photoionisation en empêchant la recombinaison radical cation/électron solvaté. Donc, la photoconversion des colorants implique à la fois des états excités triplet et singulet. Afin de résumer les mécanismes précédemment mentionnés, la figure III.10 peut être utilisée pour schématiser les différentes voies de photodégradation du colorant sous le rayonnement UV de 253,7 nm en présence d'oxygène dissous.

En étudiant les vitesses de consommation des radicaux dans les équations (14), (15) et (17), on constate que les vitesses de consommation des radicaux des équations (23)–(27) sont infimes. En conséquence, les équations (23)–(27) sont généralement négligées [21].

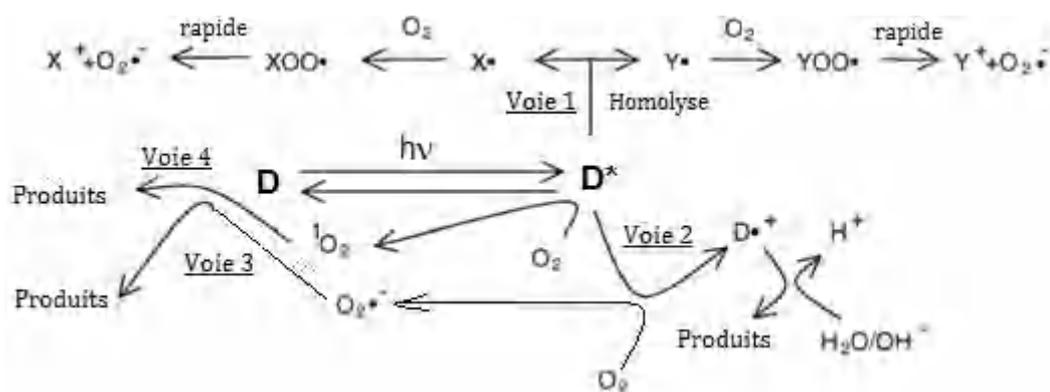


Fig.III.10 : Diagramme des processus de photodégradation des trois colorants (D : colorant) [21]

Comme le montre la figure III.10, il existe quatre voies de photodégradation du colorant. La première est l'homolyse du colorant excité (voie 1) pour donner les radicaux X^\bullet et Y^\bullet , qui réagissent ensuite avec l'oxygène dissous pour former XOO^\bullet et YOO^\bullet , tandis que les XOO^\bullet et YOO^\bullet se décomposent rapidement en X^+ , Y^+ et $O_2^{\bullet-}$. La deuxième implique le transfert d'un électron du colorant excité à l'oxygène moléculaire à l'état fondamental (voie 2) pour former un anion radical superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) et un cation radical. La troisième est la décomposition du colorant par l'anion radical superoxyde (voie 3). La quatrième voie est que le colorant excité transfère son énergie à l'oxygène moléculaire à l'état fondamental, formant un colorant à l'état fondamental et un oxygène singulet 1O_2 . Ce dernier peut également réagir avec le colorant (voie 4).

Enfin, il faut mentionner que dans les milieux aqueux aérés les espèces actives de l'oxygène sont : 1O_2 , $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 et HO^\bullet . Toutes ces espèces pourraient contribuer à la photodégradation des colorants. Cependant, en raison de la complexité du processus, il est difficile d'identifier les principales espèces mises en jeu [6,29-31].

III.6.2 Calculs théoriques et corrélation

Dans cette partie de notre travail, nous avons tenté de corréler les résultats de la photolyse des colorants examinés, notamment les valeurs des constantes cinétiques d'ordre un apparent et les rendements quantiques aux différents paramètres de réactivité globale en lien avec les structures chimiques. L'objectif est de corréler l'ordre de réactivité, mais aussi les rendements quantiques, aux informations caractérisant les structures chimiques. Ainsi, des calculs théoriques ont été réalisés en utilisant la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), telle qu'implémentée dans le logiciel de calcul de structure électronique ORCA [32-33]. Une optimisation de la géométrie a été effectuée, en utilisant la fonctionnelle B3LYP [34-35] et en employant la base def2-SVP [36-37] ainsi que la base auxiliaire def2/J [38]. Le détail des

paramètres descripteurs ainsi que quatre combinaisons d'énergies d'orbitales moléculaires pionnières, y compris le gap énergétique LUMO-HOMO ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$), la dureté de la molécule (η), l'électronégativité (χ) et le potentiel chimique (μ) qui se sont avérés importants dans les études relatives à la photolyse des produits chimiques sont énumérés dans le tableau III.6. Les valeurs de η et χ ont été déterminées par les équations suivantes :

$$\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$$

$$\chi = -(E_{LUMO} + E_{HOMO})/2$$

Les résultats des calculs effectués sont présentés dans le Tableau III.6.

Tableau III.6: Descripteurs de réactivité globale des colorants étudiés

Colorant	DR80	R04	RR184
E_{HOMO} (eV)	-5.79	-5.85	-5.69
E_{LUMO} (eV)	-3.07	-2.78	-2.90
Gap= $E_{LUMO}-E_{HOMO}$	2.71	3.07	2.79
Electronegativité (χ)	4.43	4.32	4.29
Dureté (η)	1.36	1.53	1.39
Mollesse globale(S)	0.37	0.33	0.36
Indice de l'électrophilie(ω)	7.23	6.08	6.61
Potentiel d'ionisation (IP)	5.79	5.85	5.69
Affinitéélectronique (EA)	3.07	2.78	2.90
Potentiel Chimique (μ)	-4.43	-4.32	-4.29

L'énergie de la plus haute orbitale moléculaire E_{HOMO} correspond à l'énergie de l'électron le plus énergétique dans la molécule. De même, l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire non occupée E_{LUMO} correspond à l'énergie de l'électron ayant la plus basse énergie dans la molécule excitée.

La stabilité électronique de la molécule est mesurée par l'écart énergétique, qui correspond à la différence entre E_{HOMO} et E_{LUMO} . Plus cet écart est important, plus il est probable que la stabilité soit élevée. Dans notre cas, le DR80 présente l'écart énergétique le plus faible, ce qui le rend le moins stable parmi les trois substrats. Cela signifie que le DR80 est facile à exciter par rapport au deux autres colorants. Ce résultat vient confirmer partiellement l'ordre de réactivité obtenu lors de la photolyse sous irradiations UV à 254 nm. En effet, les écarts

énergétiques des deux autres molécules ne respectent pas l'ordre de leur réactivité : R04 est caractérisé par un Gap plus élevé que celui de RR184 et devrait donc avoir une plus grande stabilité. Or, ce dernier est le colorant le moins photolysable.

Contrairement aux autres descripteurs de réactivité globale, les résultats de l'électronégativité, qui permet de mesurer l'aptitude d'un atome d'une molécule à attirer des électrons, sont en bon accord avec l'ordre de réactivité obtenu lors de la photolyse des colorants, ainsi que l'ordre des rendements quantiques correspondants : DR80 > R04 > RR184.

D'après les résultats du tableau III.6, il semble que la corrélation recherchée ne devrait pas tenir compte de la valeur d'un descripteur seul ou plus, mais d'une combinaison de plusieurs descripteurs. Dans ce cas, l'étude quantitative des propriétés de structure (QSPR) devrait être réalisée à l'aide de plusieurs descripteurs en se basant sur différents outils chimiométriques, notamment la régression linéaire multiple (MLR) et les moindres carrés partiels (PLS) pour la prédiction des constantes cinétiques de réaction des colorants ou de leurs rendements quantiques. Ce travail est en cours de réalisation.

III.7 Conclusion

Les cinétiques de phototransformation des trois colorants (RR184, DR80 et R04) ont été étudiées en milieux aqueux aérés ($[O_2] \approx 0,26$ mM), dilués et concentrés, à pH naturel et à température ambiante. Les expériences de photolyse ont été réalisées dans un réacteur en quartz en mode statique sous irradiations monochromatique (254 nm), polychromatique ($\lambda > 280$ nm) et solaire. Les résultats expérimentaux ont montré que les taux de décoloration des solutions (0,1 mM) sous 5 h d'irradiation polychromatique et sous 6h d'irradiation solaire sont très faibles (< 5%) à l'exception de celles enregistrées à $\lambda = 365$ nm, mais qui restent aussi non significatifs (< 15 %).

En revanche, des taux élevés de photodégradation ont été obtenues par irradiation UV à 254 nm. Dans ce cas, les cinétiques, bien décrites par l'ordre apparent un, font ressortir deux comportements différents pour les trois substrats :

- En milieu dilué ($C_0 < 0,05$ mM): les efficacités photochimiques et les rendements quantiques montrent que le DR80 se photolyse presque 3,6 et 2,7 plus vite que le RR184 et R04 ($C_0 = 2,5$ μ M) Δ
 - efficacité (k , 10^{-2}min^{-1}) : DR80 (10,126) > R04 (3,786) > RR184 (2,816)
 - rendement quantique (Φ_{254}) : DR80 (0,160) > R04 (0,064) > RR184 (0,033)

La structure chimique de la molécule joue donc un rôle important dans le processus de photolyse.

- En milieu concentré ($C_0 \geq 0,05$ mM): les résultats mettent en évidence un chevauchement de l'ordre de réactivité, des efficacités ainsi que des rendements quantiques très faibles ($C_0 = 0,1$ mM)
 - efficacité (k , 10^{-2} min^{-1}) : RO4 (0,138) > RR184 (0,123) > DR80 (0,009)
 - rendement quantique (Φ_{254}) : RO4 (0,0023) > DR80 (0,0014) = RR184 (0,0014)

Ces faibles valeurs peuvent être attribuées à un effet écran qui diminue la fraction de la lumière absorbée par le colorant et donc ralenti le processus de phototransformation.

En ce qui concerne le mécanisme de réaction, et bien que la caractérisation des produits de réaction n'ait pas fait l'objet de notre étude, il est bien admis par de nombreux chercheurs que la photolyse directe des composés organiques est un processus complexe faisant intervenir, en plus de l'homolyse, plusieurs espèces réactives oxygénées ($^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, H_2O_2 et HO^\bullet).

Références

- (1) Smith M.B., March J. Tautomerism. In: March's advancedorganic chemistry. 5th ed. Wiley-Interscience; **2001** (Chapter 2).
- (2) Hihara Toshio, Okada Yasuyo, Morita Zenzo. Azo-hydrazone tautomerism of phenylazonaphtholsulfonates and their analysis using the semiempirical molecular orbital PM5 method. *Dyes and Pigments* **59**(**2003**) 25-41.
- (3) Toullec J. Enolisation of simple carbonyl compounds and related reactions. *Advances in Physical Organic Chemistry*, **18**:1 (**1982**)-77.
- (4) Rauf M.A., Ashraf S.S., Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chem. Eng. J.* **151** (2009), 10-18,
- (5) Wan H.B., Wong M.K., Mok C.Y., Comparative Study on the Quantum Yields of Direct Photolysis of Organophosphorus Pesticides in Aqueous Solution. *Journal Agric. Food Chem.*, **42**(**1994**) 2625-2630.
- (6) Guoyang Zhang, Shujuan Zhang, Quantitative structure-activity relationship in the photodegradation of azo dyes, *journal of environmental sciences* **90** (**2020**) 41-50.
- (7) Braun A.M., Frimmel F.H., Hoigné J. Singlet Oxygen Analysis in Irradiated Surface. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **27**(**1986**), 137-149.
- (8) Aleboeh, A., Moussa, V., and Aleboeh, H., *ibid.*, 2005, vol 66, no. 1, 129-134.
- (9) Gómez Badhin, Likhanova N. V., Domínguez-Aguilar M. A., Martínez-Palou R., Alberto Vela and José L. Gázquez. Quantum Chemical Study of the Inhibitive Properties of 2-Pyridyl-Azoles. *J. Phys. Chem. B* **110**:18 (**2006**), 8928-8934.
- (10) Goncharuk V. V., Soboleva N. M., and Nosonovich A. A., Photooxidative Destruction of Organic Compounds by Hydrogen Peroxide in Water. *Journal of water chemistry and technology*, **32** (**2010**) 17-32.
- (11) Svetlichnyi V. A., Chaikovskaya O. N., Bazyl O. K., Kuznetsova R. T., Sokolova I. V., Kopylova T. N., Meshalkin Yu. P., Photolysis of Phenol and para-Chlorophenol by UV Laser Excitation. *High Energy Chemistry*, **35**:4 (**2001**), 258-264.
- (12) Czaplicka M., Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **134**, 2006, Pages 45-59.
- (13) Hoang Lê vinh, Comparaison des Rendements Energétiques de Dégradation de Trois Composés Organiques par Plusieurs Procédés d'Oxydation Avancés en Milieu Aqueux, thèse de Doctorat, université de Poitiers, (**2009**).
- (14) Crosby D. G., Tutass H. O., Photodecomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. *J. Agric. Food Chem.* (**1966**) **14** :6, 596-599.
- (15) Plimmer J.R., Klingebiel U.I., Hummer B.E., Photooxidation of DDT and DDE. *Science*, **167**(**1970**), 67-69.
- (16) Plimmer, J. R., The Fate of Pesticides in the Environment: Pesticide Chemistry Vol. VI. Gordon and Breach Science Publishers Inc., New York, **47**(**1972**).
- (17) Guittonneau S.; Momege S.; Schafmeier A.; Viac P. O.; Meallier P., Etude comparative de la dégradation du bromoxynil et du bromoxynilheptanoate par photolyse UV et par oxydation chimique (H₂O₂/UV; O₃/Cl₂). *Revue des sciences de l'eau (Paris)*= *Journal of water science*. **2** (**1995**), 201-216.
- (18) Guittonneau S., Laat J. de, Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogene. *Environmental Technology Letters*. **9**(**1988**), 1115-1128.
- (19) Legrini O., Oliveros E., Braun A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93**(**1993**), 671-698.
- (20) Aranyosi P., Czilik M., Rémi E., Parlagh G., Vig A., Ruzsna I., The light stability of azo dyes and azodyeings IV. Kinetic studies on the role of dissolved oxygen in the

- photofading of two heterobifunctional azo reactive dyes in aqueous solution. *Dyes and Pigments*. 43 (1999), 173-182.
- (21) Zhao W., Wu Z., Shi H., Wang D., UV photodegradation of azo dye Diacryl Red X-GRL. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 171 (2005), 97–106.
- (22) Chu W., Ma C.W., Reaction kinetics of UV-decolourization for dye materials, *Chemosphere* 37 (1998), 961–974.
- (23) Pajares A., Gianotti J., Haggi E., Stettler G., Amat-Guerri F., Bertolotti S., Criado S., García N.A., Visible light-promoted interactions between riboflavin and 3-hydroxypyridine in aqueous solution, *Dyes Pigments* 41 (1999), 233–239.
- (24) Yang S., Tian H., Xiao H., Shang X., Gong X., Yao S., Chen K., Photodegradation of cyanine and merocyanine dyes, *Dyes Pigments*, 49 (2001), 93–101.
- (25) Wilkinson F., Helman W.P., Ross A.B., Quantum yields for the photosensitized formation of the lowest electronically excited singletstate of molecular oxygen singlet oxygen in solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22 (1993), 113–262.
- (26) Richard, C., Canonica, S., Aquatic phototransformation of organic contaminants induced by coloured dissolved natural organic matter. In: *Environmental Photochemistry Part II. The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, 2 (2005), 299-323.
- (27) Miller J.S., Olejnik D., Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Water Res.* 35 (2000) 233–243.
- (28) Neta P., Huie R.E., Ross A.B., Rate constants for reactions of peroxy radicals in fluid solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19 (1990), 413–513.
- (29) Kuramoto N., Kitao T., Contribution of Singlet Oxygen to the Photofading of Some Dyes. *Coloration Technology*. 98 (1982), 334-340.
- (30) Kuramoto N., Kitao T., Contribution of Superoxide Ion to the Photofading of Dyes. 98, (1982), 159-162.
- (31) Hayyan M., Hashim M.A., AlNashef I.M., Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications. *Chem. Rev.* 116 (2016), 3029–3085.
- (32) Neese, F., The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, (2012)2(1): p. 73-78.
- (33) Neese, F., Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, (2018)8(1): p. e1327.
- (34) Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, (1993)98(7): p. 5648-5652.
- (35) Becke, A.D., Density functional calculations of molecular bond energies. *The Journal of Chemical Physics*, (1986)84(8): p. 4524-4529.
- (36) Weigend, F. and R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2005)7(18): p. 3297-3305.
- (37) Weigend, F., Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2006)8(9): p. 1057-1065.
- (38) Beiknejad D., Chaich M. J., Estimation of photolysis half-lives of dyes in a continuous-flow system with the aid of quantitative structure-property relationship. *Front. Environ. Sci. Eng.* 8 (2014) p. 683-692.

Chapitre IV
Photodégradation des colorants
par les procédés
UV/H₂O₂ et UV/acétone

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que la photolyse directe n'élimine pas efficacement les colorants dans nos conditions expérimentales. Il est donc intéressant de tester d'autres systèmes de photo-oxydation tels que la photolyse de H₂O₂ (UV_{254nm}/H₂O₂) et de l'acétone (UV_{254nm}/acétone), pour vérifier l'efficacité de ces systèmes dans l'élimination des colorants étudiés à partir d'une approche cinétique.

Dans tous les cas, l'approche cinétique a été centrée sur la détermination des constantes de vitesse. Les conditions opératoires et en particulier les concentrations des colorants ont été choisies dans l'objectif d'être aussi représentatives que possible du milieu naturel. Ceci aurait supposé l'utilisation des teneurs très faibles. Toutefois pour permettre un suivi analytique relativement rapide et compatible avec la sensibilité des appareils, les concentrations choisies sont comprises entre 1mM et 100mM. Les objectifs étant :

- la détermination des cinétiques de dégradation des colorants par les différents procédés,
- la mise en évidence de l'influence de quelques paramètres opératoires sur les vitesses de photodégradation,
- la comparaison des vitesses de dégradation par les deux procédés,
- la corrélation entre l'ordre de réactivité des colorants et leurs structures chimiques réalisée à l'aide des calculs thermodynamiques basés sur la DFT. Ces calculs ont été effectués pour expliquer la dégradation initiée par HO• des colorants azoïques étudiés et pour confirmer le rôle essentiel de la structure chimique.

IV.1 Procédé UV₂₅₄/H₂O₂

Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'effet de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène, du pH et de la présence de piègeurs de radicaux hydroxyles sur la dégradation des substrats choisis.

IV.1.1 Spectre UV-Visible de H₂O₂

Le spectre UV-visible a été réalisé avec une concentration de 10 mM à pH libre (fig.IV.1). Cette figure montre que H₂O₂ n'absorbe pas les longueurs d'ondes supérieures à 300 nm, bien qu'il absorbe mieux aux longueurs d'onde plus courtes comprises entre 200 et 300 nm. A 254 nm, le coefficient d'extinction molaire est d'environ 20 L.mol⁻¹.cm⁻¹, ce qui est en parfait accord avec les données bibliographiques [1-2].

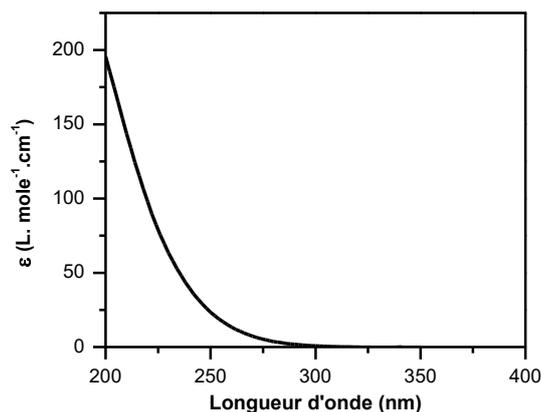


Fig.IV.1 : Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène (10 mM) à pH=6,86

IV.1.2 Oxydation des colorants par le peroxyde d'hydrogène seul

Avant d'étudier l'efficacité du procédé UV_{254nm}/H₂O₂ à dégrader les trois colorants, il a fallu tout d'abord vérifier la part de l'effet thermique de H₂O₂, c'est-à-dire la transformation des colorants en présence du peroxyde d'hydrogène à l'obscurité. Pour ce faire, des solutions avec une concentration fixe du colorant (0,1 mM) et différentes doses en H₂O₂, allant de 1 à 100 mM, ont été préparées.

Les résultats obtenus ont montré que le taux d'oxydation ne dépassait pas 5 % après trois heures de contact pour les concentrations élevées utilisées (50 et 100mM). L'effet de H₂O₂ seul sur les colorants sera donc négligé.

IV.1.3 Couplage UV_{254nm} /H₂O₂

Compte tenu du spectre d'absorption de H₂O₂, celui-ci peut subir une transformation photochimique par irradiation UV. Les données bibliographiques indiquent que l'irradiation de solution de H₂O₂ à 254 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyle (HO•) par coupure homolytique de la liaison O-O. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires [2-4]. En outre, la quantité de HO• générée sera conditionnée par les paramètres expérimentaux, notamment la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et le pH initial de la solution.

IV.1.3.1 Effet de la concentration initiale de H₂O₂

Afin de montrer l'influence de ce paramètre sur l'efficacité du procédé étudié, les colorants ont été soumis à une série d'irradiation à 254 nm en présence de différentes doses de H₂O₂ (1 mM à 100 mM), soient des rapports [H₂O₂]₀/[colorant]₀ de 10 à 10³.

Les résultats des figures IV.2.a montrent que la vitesse d'oxydation des colorants augmente avec l'accroissement du rapport $[H_2O_2]_0/[colorant]_0$, ce qui traduit la grande efficacité du procédé UV_{254nm}/H₂O₂. En effet, la hausse de la concentration de H₂O₂ dans le milieu permet la production d'une quantité supplémentaire de radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation.

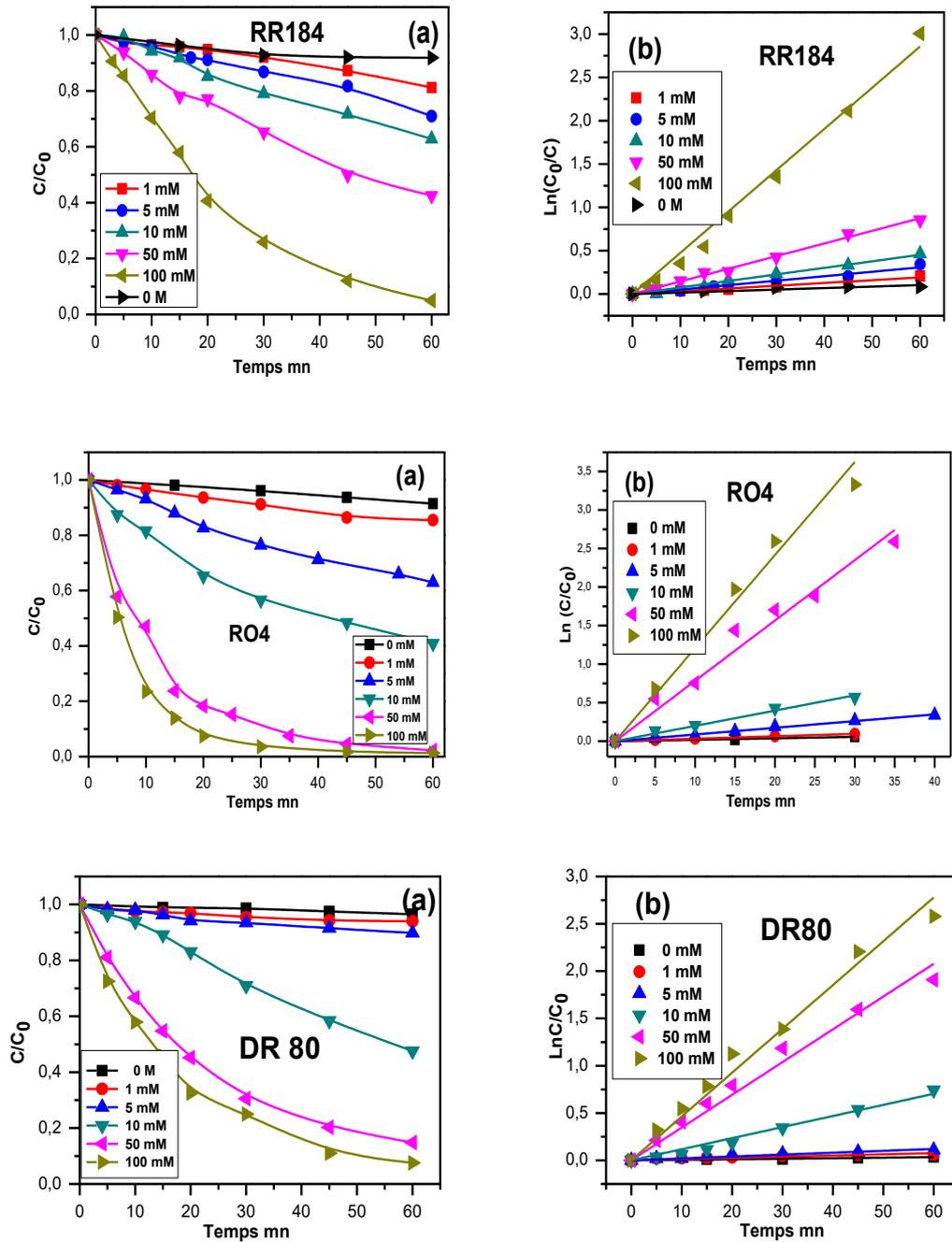


Fig.IV.2 : Effet de la concentration initiale H₂O₂
 $[H_2O_2]_0 = 1 \text{ mM}$ à 100 mM , $[colorant]_0 = 0,1 \text{ mM}$, pH libre, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$ et milieu aéré
(a) Cinétiques de dégradation
(b) Linéarisation des cinétiques de dégradation

Il est intéressant de noter, par ailleurs, l'absence de l'effet inhibiteur dû à la présence de H₂O₂ en quantités très élevées dans le milieu réactionnel. Ce résultat est en accord avec certaines données bibliographiques qui révèlent des résultats similaires [5-6] et en opposition avec d'autres qui mettent en évidence la présence de l'effet inhibiteur lors de l'utilisation de fortes doses de H₂O₂ [7-14]. Cependant, avec les doses 50 et 100 mM de H₂O₂ et contrairement aux courbes obtenues avec RR184, les courbes cinétiques de la dégradation de RO4 et DR80 sont très proches. Ceci permet de déduire que pour des doses supérieures à 100 mM, l'effet d'auto-inhibition peut avoir lieu. D'après ces résultats, on peut conclure que la structure de la molécule organique joue un rôle aussi important que la dose de H₂O₂ lors de la dégradation des micropolluants par le procédé H₂O₂/UV.

Les taux d'élimination des colorants après 60 minutes d'irradiation en présence des doses variées de H₂O₂ sont résumés sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1: *Effet de la dose de H₂O₂ sur le taux de décoloration (%) après une heure de réaction, [colorant]₀=0,1mM, pH libre*

[H₂O₂]₀(mM)	1	5	10	50	100
RR184	20	30	38	60	95
RO4	15	38	60	100	100
DR80	8	10	51	85	92

Le processus de décoloration UV_{254nm}/H₂O₂ est bien représenté par une cinétique d'ordre apparent 1 (figures IV.2.b). Dans tous les cas, un accroissement de la vitesse de décoloration des solutions est obtenu au fur et à mesure que la concentration en H₂O₂ augmente. Ces résultats montrent clairement que la cinétique de décoloration:

- est faiblement influencée par les doses de H₂O₂ inférieures ou égales à 5 mM dans le cas de DR80,
- devient de plus en plus importante avec les doses de H₂O₂ supérieures ou égales 10 mM,
- dépend fortement de la structure chimique du colorant ; le RO4 semble être le plus sensible au système UV_{254nm}/H₂O₂. En effet, l'écart entre la courbe décrivant la cinétique de décoloration et celles des deux autres (DR80 et RR184) est important. A titre d'exemple, pour une dose de 50 mM en H₂O₂, les rapports k(RO4)/k(DR80) et k(RO4)/k(RR184) sont d'environ 2 et 5, respectivement.

En conclusion, le RO4 montre une photoréactivité vis-à-vis des radicaux hydroxyle, produits par la photolyse de H₂O₂, plus rapide que celle des deux autres.

IV.1.3.2 Effet des alcools

Il est bien connu que les alcools agissent comme des pièges de radicaux HO• lors des transformations se produisant en milieux homogènes ou hétérogènes. Les alcools permettent ainsi de confirmer le rôle joué par les radicaux HO• dans les processus de photooxydation en raison de leur forte réactivité avec ces espèces radicalaires. Dans le cas du méthanol (MeOH) et de l'éthanol (EtOH), les constantes de vitesse de réaction avec HO• sont respectivement $1,2-2,8 \times 10^9$ et $9,7 \times 10^8$ M⁻¹.s⁻¹. C'est pourquoi, ces deux alcools sont largement utilisés comme piègeurs de ces radicaux (7, 15-18).

Afin de confirmer le rôle de ces radicaux lors de l'irradiation des colorants sélectionnés, des mélanges colorants (0,1 mM)/H₂O₂ (100 mM) ont été irradiés en présence du méthanol et de l'éthanol (0,5%). Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure IV.3.

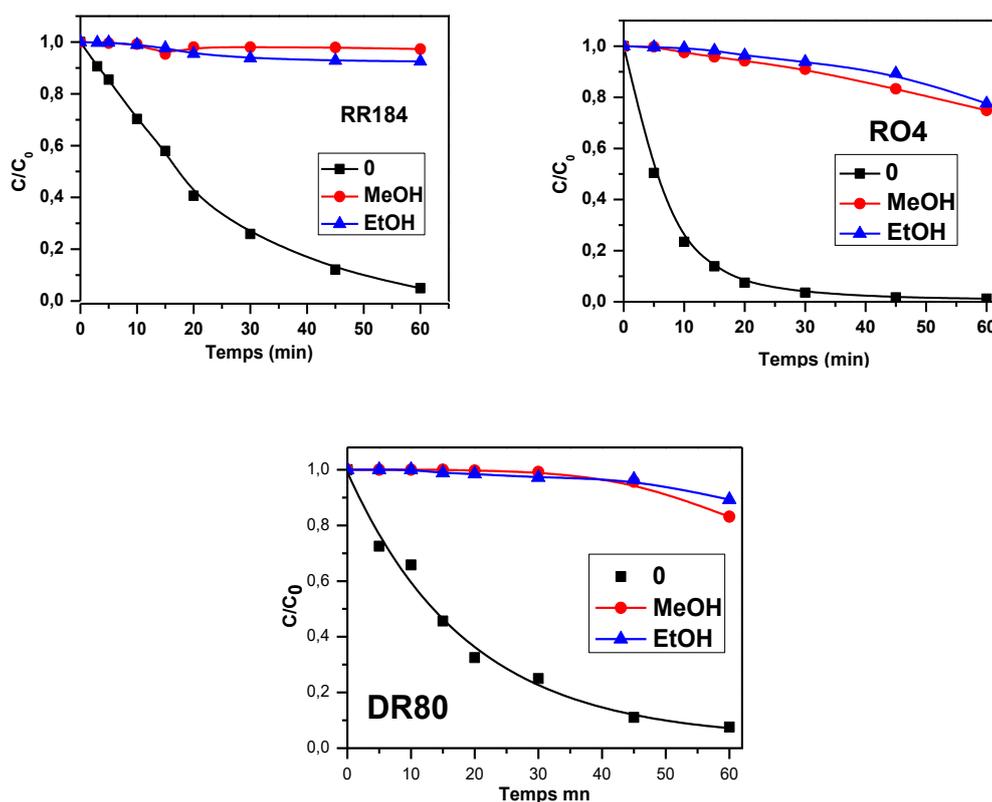


Fig. IV.3 : Effet des alcools sur le procédé UV_{254nm}/H₂O₂
 [Colorant]₀ = 0,1mM, [H₂O₂] = 100mM, [alcool] = 0,5%, λ_{irr} = 254 nm, pH libre et milieu aéré

En se basant sur les taux de dégradation obtenus pour chaque colorant, le pourcentage d'inhibition de décoloration (T_{inh}) est calculé à partir de l'équation suivante :

$$T_{inh} = \frac{[(C/C_0)_{min} - (C/C_0)_{max}]}{1 - (C/C_0)_{max}} \times 100$$

Où $(C/C_0)_{max}$: taux maximal (0 % d'alcool) et $(C/C_0)_{min}$: taux minimal (0,5 % d'alcool).

Comme le montre la figure IV.3, les deux alcools utilisés semblent avoir le même effet sur la photodégradation des trois colorants par le procédé UV_{254nm}/H₂O₂; aucune différence significative n'a été enregistrée sur les taux de décoloration des solutions étudiées. A titre d'exemple, après 60 minutes de réaction, l'éthanol inhibe la réaction photochimique à 77 %, 88 % et 92 % dans le cas de RO4, DR80 et RR184, respectivement. Cette importante inhibition, permet de confirmer une nouvelle fois le rôle joué par les radicaux HO• dans le processus d'oxydation des polluants, mais démontrent également leur réactivité élevée vis-à-vis de RO4 vu son taux d'inhibition le moins important, suivi de DR80 puis RR184. En termes d'ordre de réactivité, ce résultat soutient et confirme la capacité du système UV_{254nm}/H₂O₂ à éliminer les colorants avec l'ordre : RO4 > DR80 > RR184.

IV.1.3.3 Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel pouvant avoir le plus d'impact sur le procédé photochimique. Dans notre cas, l'effet du pH sur la dégradation photochimique des colorants a été étudié aux pH acide (2,94), libre (~ 6,5) et basique (9,50). Il est à rappeler que le pH des solutions a été ajusté par addition de NaOH (0,1M) pour les milieux basiques et HCl (0.1 M) pour les milieux acides. Les expériences ont été réalisées avec des solutions de concentration initiale en colorant de 0,1 mM.

Les résultats rapportés dans la figure IV.4 mettent en évidence une faible photodégradation des colorants en milieux acide et basique. Cependant, ces derniers sont plus réactifs à pH neutre (pH libre ou naturel).

Le pH joue un rôle important et complexe dans le système UV_{254nm}/H₂O₂. Dans ce contexte, il est intéressant de souligner que la gamme de pH étudiée est entre 3 et 9,5. En effet, le pKa de H₂O₂ est de 11,7 (éq IV.1) et à partir de pH 8,5-8,7, l'effet de la présence de HO₂⁻ est significatif [19-20]. La répartition des formes moléculaires et dissociée de cet oxydant peut donc être envisagé pour l'explication des résultats.

Donc, la diminution de la vitesse de réaction en milieu basique est probablement due à :

- La réaction des radicaux HO• avec les ions hydroxydes selon l'équation IV.2. Ainsi, une partie des radicaux générés sont captés par les ions OH⁻ conduisant à un fort ralentissement de la décoloration des solutions.

- La compétition entre H₂O₂ et HO₂⁻ ; la constante de vitesse du radical •OH avec l'ion HO₂⁻ est 100 fois plus grande qu'avec la molécule de peroxyde d'hydrogène (Eqs.IV.1-5).

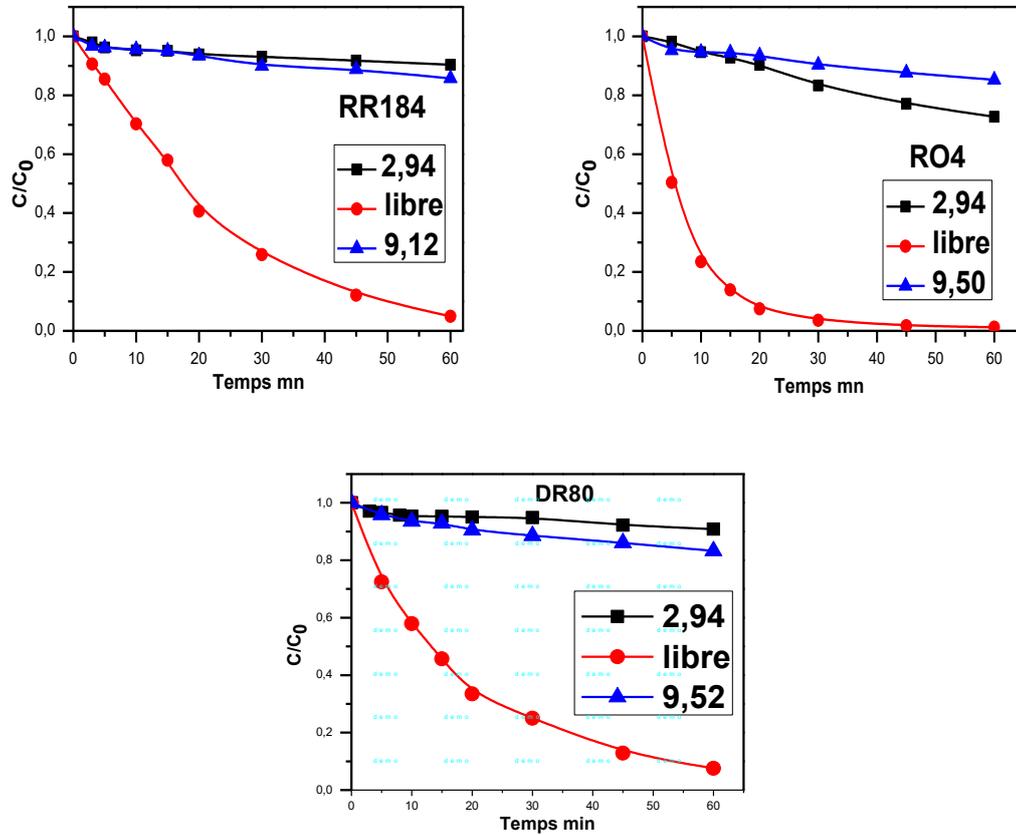
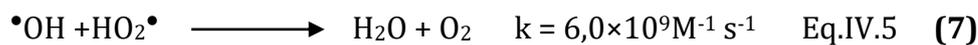
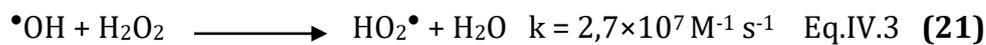
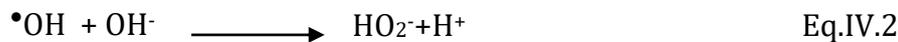
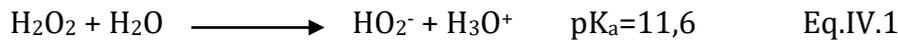


Fig. IV.4 : Incidence du pH sur la décoloration des colorants par le procédé UV_{254nm}/H₂O₂ [colorant]=0,1mM, [H₂O₂]=100 mM, λ_{irr} = 254 nm et milieu aéré



A pH acide le ralentissement de la réaction peut être attribué à la présence des ions chlorures, issus de l'acide chlorhydrique utilisé pour l'acidification du milieu. Les ions Cl⁻ sont également connus par leur grande réactivité avec les radicaux HO• pour former les radicaux HOCl• et Cl• selon les deux équations IV.6 et IV.7 [23].



IV.2 Procédé Acétone/UV_{254nm}

Il a été démontré que le taux de photodécomposition des substances chimiques par l'irradiation UV peut être amélioré en utilisant l'acétone comme sensibilisant, ce qui pourrait éliminer la plupart de ces substances des milieux aqueux [24-26]. Nous avons donc examiné la photodécomposition des trois colorants sous irradiation UV_{254nm} en présence de l'acétone en milieu aqueux. Une attention particulière a été consacrée à l'effet de la dose initiale en acétone.

IV.2.1 Spectre UV-Visible de l'acétone

Une étude spectrale de l'acétone, montre que son spectre est constitué d'une bande d'absorption faible et large entre 210 et 310 nm avec un maximum vers 264 nm (figure IV.5). Cette bande est dû à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupe carbonyle (27), avec un faible coefficient d'extinction molaire ($\epsilon \approx 17 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Au-delà de 300 nm, aucune bande d'absorption n'est observée.

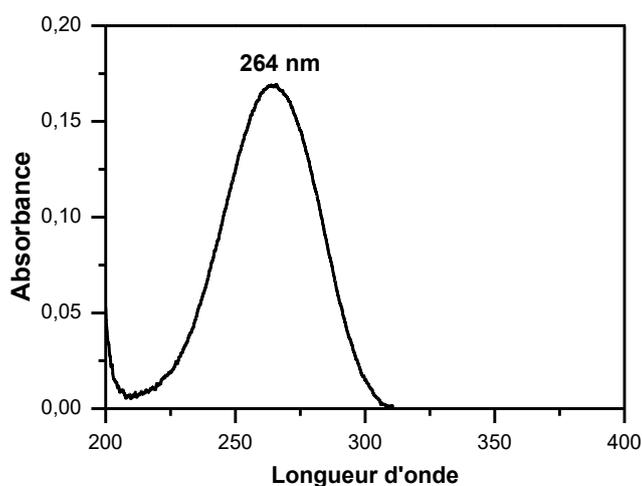


Fig.IV.5 : Spectre d'absorption Uv-visible de l'acétone (10 mM)

IV.2.2 Couplage Acétone/UV_{254 nm}

La photoactivation de l'acétone sous irradiation UV_{254nm} est une approche émergente pour l'élimination des composés organiques [25-26,28].

L'objectif de cette partie de notre travail était donc d'étudier l'effet de l'acétone sur la photodégradation des trois colorants azoïques.

Afin de vérifier cet effet, deux concentrations différentes d'acétone ont été utilisées (50 mM et 100 mM) à pH libre et sans irradiation et l'étude a été effectuée dans les conditions suivantes :

- transformation du colorant en présence d'acétone à l'obscurité.

- photolyse directe des colorants en absence d'acétone.
- photodégradation des colorants sous irradiation UV_{254nm} en présence d'acétone, en milieu aéré.

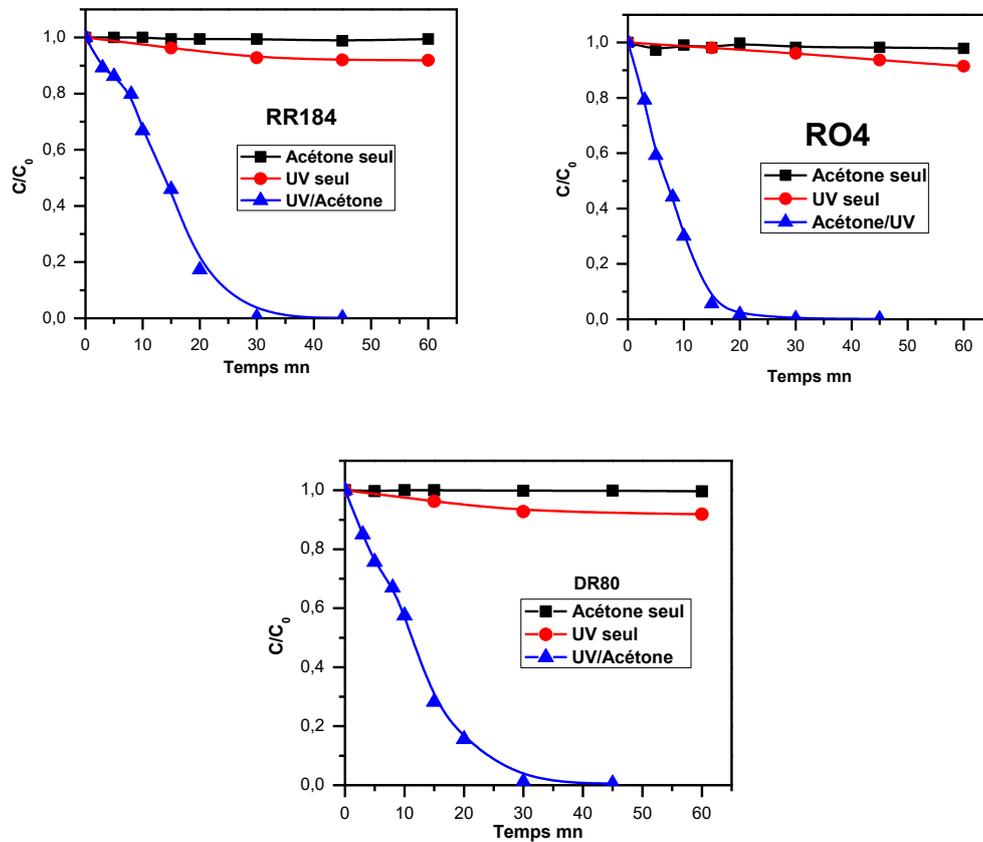


Fig.IV.6 : Influence de l'ajout de l'acétone sur la dégradation des colorants [colorant]=0,1mM, [acétone]=100mM, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$, pH libre et milieu aéré

En présence d'acétone à l'obscurité, la figure 6 montre que le taux de dégradation des colorants est faible, ne dépassant pas 1,5 % après 60 minutes de contact même avec une concentration élevée (100 mM). Les colorants résistent encore à la photolyse directe à 254 nm. Le taux de dégradation ne dépasse pas 10 % pendant 1 heure d'irradiation. Cependant, le couplage acétone/UV_{254nm} améliore d'une manière significative leur dégradation. Ainsi, une décoloration totale des solutions est obtenue après 40 min de contact. Ce résultat montre que le couplage acétone/UV_{254nm} est très efficace pour la dégradation des colorants.

IV.2.2.1 Cinétiques de photodégradation des colorants

Afin de confirmer cette efficacité, nous avons combiné le rayonnement UV_{254nm} avec l'acétone à différentes concentrations initiales : 5 mM à 100 mM (fig IV.7).

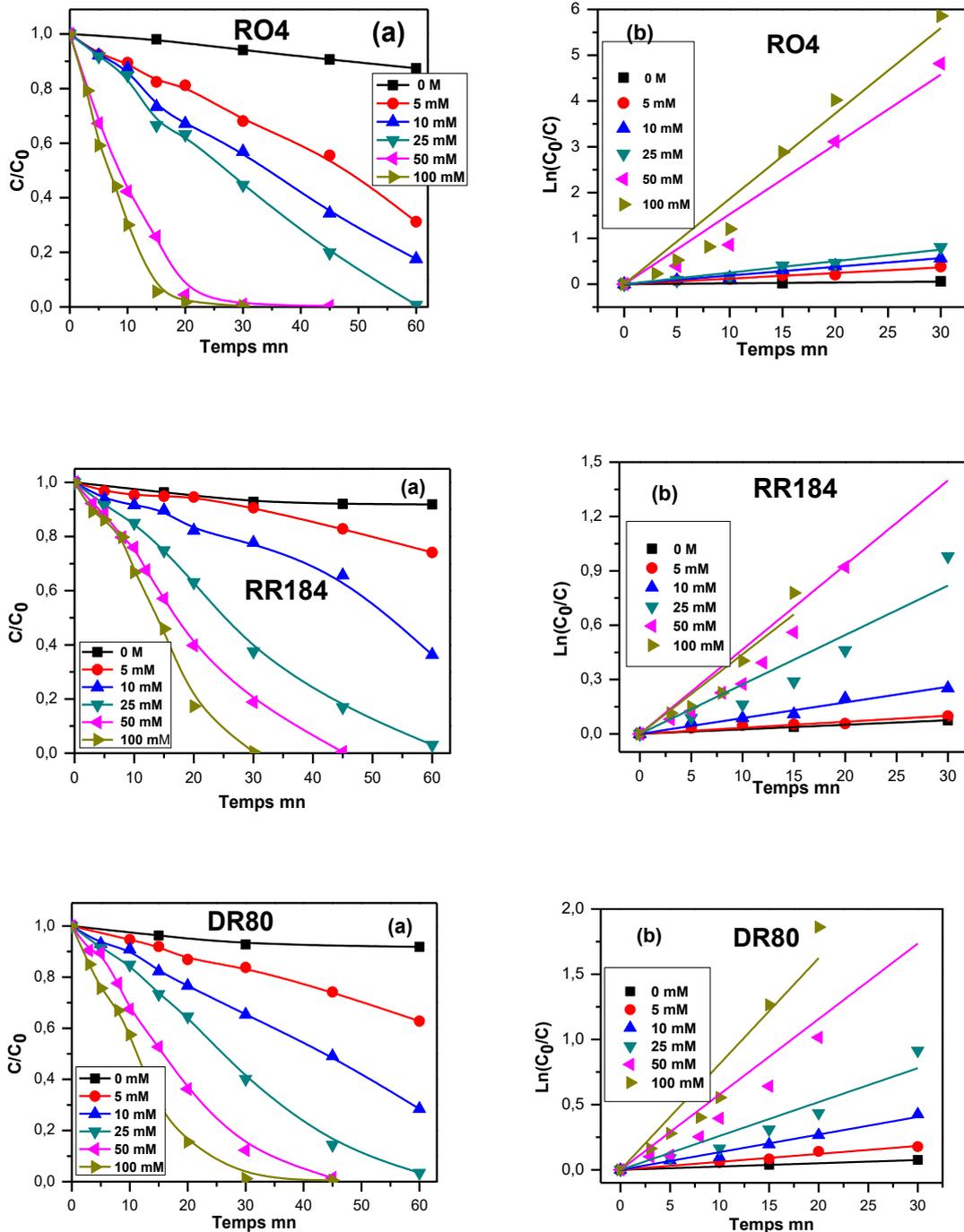


Fig.IV.7: Effet de la concentration initiale de l'acétone:
(a) Cinétiques de décoloration, **(b)** Linéarisation des cinétiques
 [Colorant]₀ = 0,1mM, [acétone]₀ = 5 mM à 100 mM, pH libre, λ_{irr} = 254 nm et milieu aéré

La présence d'acétone en forte concentration (100 mM) provoque une décoloration totale de la solution après 20, 30 et 35 minutes d'irradiation de RO4, RR184 et DR80, respectivement. Cependant, pour une faible dose de 5 mM en acétone, on observe un palier durant les 10 premières minutes de réaction, suivi d'une cinétique de disparition rapide. Ainsi, RO4 est décoloré à 70 %, RR184 à 20 % et DR80 atteint 25 % après 60 min d'irradiation. Par rapport à

la photolyse, le système acétone/UV_{254nm} est beaucoup plus efficace vis-à-vis de la dégradation de R04, RR184 et DR80. Les différents taux d'élimination obtenus après 40 minutes d'irradiation sont récapitulés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Taux d'élimination des colorants à différentes concentrations de l'acétone après 40 mn d'irradiation

[Acétone](mM)	0	5	10	25	50	100
RR184	8	15	25	75	92	100
R04	10	30	58	70	100	100
DR80	7	22	35	75	95	100

D'après ces résultats, la photolyse de l'acétone semble avoir un effet remarquable sur l'évolution des trois substrats.

Concernant les cinétiques de réaction, toutes les réactions d'élimination des colorants sont bien décrites par une cinétique apparente d'ordre 1 (figure IV.7.b). Les vitesses initiales obtenues lors de l'utilisation de différentes concentrations en acétone sont résumées sur le tableau IV.4. Ce tableau montre que la vitesse de décoloration augmente avec l'accroissement de la concentration de l'acétone.

Tableau IV.4: Vitesses initiales d'élimination (UV/Acétone) et coefficients de corrélation

[Acétone] ₀ mM	v ₀ x10 ⁶ (mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹)			R ²		
	RR184	DR80	R04	RR184	DR80	R04
0	0,127	0,106	0,142	0,9857	0,9881	0,9983
5	0,335	0,610	1,219	0,9627	0,9902	0,9895
10	0,868	1,352	1,897	0,9859	0,9918	0,9923
25	2,516	2,598	2,729	0,9422	0,9563	0,9832
50	4,346	5,784	15,260	0,9489	0,9402	0,9764
100	4,662	8,118	18,641	0,9488	0,9565	0,9752

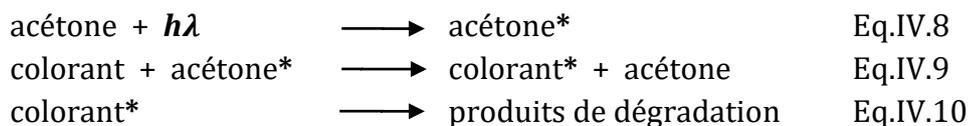
IV.2.2.2 Discussion

En milieu aqueux, l'acétone activée photochimiquement peut agir sur les composés organiques selon les deux mécanismes différents suivants :

✓ **La photosensibilisation**

L'acétone a une énergie élevée à l'état triplet (79-82 kcal/mole), ce qui rend le processus de photosensibilisation possible [29]. Une fois excitée par la lumière UV_{254nm}, une collision entre

le triplet acétone (acétone*) et la molécule de colorant accomplira un transfert d'énergie, ce qui entraîne la décomposition du colorant, comme le montre les trois équations suivantes :



En augmentant la concentration de l'acétone (état fondamental), la quantité d'acétone excitée (état triplet), qui a la capacité de transférer l'énergie au colorant, augmentera également. Ainsi, plus d'état excité du colorant sera généré et un taux de décoloration plus élevé sera atteint. Cependant, les résultats de la photolyse directe ont mis en avant l'incidence faible, vis-à-vis de la dégradation des colorants, des rayonnements UV utilisés seuls lorsque le temps d'exposition est de 60 minutes. Nous en avons conclu que les colorants sous leurs états excités, après absorption de cette lumière, avaient tendance à se désactiver plutôt que de réagir (se décomposer). Par conséquent, le processus de photosensibilisation ne peut expliquer à lui seul les taux d'élimination élevés enregistrés en présence de l'acétone.

✓ Mécanisme radicalaire

a) Radical méthyle

Ce mécanisme, basé sur le radical méthyle ($\cdot\text{CH}_3$) initialement formé par la photolyse de l'acétone (éq IV.11) et qui présente une réactivité plus sélective, vis-à-vis des composés organiques, implique deux voies compétitives de transformation, à savoir un arrachement d'atomes d'hydrogène et/ou une addition sur un cycle aromatique ou un composé oléfinique [30].

b) Radicaux dérivés de l'acétone

D'après l'éq (IV.11), la photolyse de l'acétone conduit à la formation des radicaux méthyle ($\text{CH}_3\cdot$) et des radicaux acétyle ($\cdot\text{CO}-\text{CH}_3$). Ces derniers, faisant partie des radicaux centrés sur le carbone, peuvent à leur tour agir directement sur les colorants, de manière similaire à l'action des radicaux méthyle, et induire leur décomposition ou jouer le rôle de précurseurs des radicaux oxyde et peroxyde résultant de l'addition de l'oxygène moléculaire aux colorants.



c) Radicaux dérivés des molécules cibles (colorants)

Ces radicaux peuvent également se former, suite à l'attaque de CH₃• et/ou •CO-CH₃, rendant ainsi très complexe l'identification des radicaux présents dans le milieu et la mesure de leurs contributions respectives à l'élimination des colorants.

Il est donc bien admis que la photolyse de l'acétone conduit à la formation des radicaux méthyle qui peuvent dégrader les polluants organiques. Mais, elle peut également induire la formation d'autres radicaux de réactivité généralement plus faible.

D'après cette étude, les cinétiques de disparition ainsi que les mécanismes de réaction du colorant en présence d'acétone semblent dépendre fortement de la dose initialement appliquée mais aussi de la structure moléculaire du substrat étudié [6;28-29;31-33].

- Dans le cas de RO4, on remarque deux comportements différents. Pour les doses de 5 à 25 mM d'acétone, les cinétiques de photodégradation sont un peu lentes, ce qui peut être expliqué par une faible production de radicaux et/ou un processus de transfert d'énergie très lent. Par contre l'utilisation des concentrations plus élevées (> 25 mM) provoque une disparition directe et plus rapide du colorant. Ceci est certainement dû à l'action efficace des radicaux méthyles fortement produits dans le milieu. Ce résultat est en bon accord avec les données bibliographiques [6,25,28-29,32-34].
- Avec le deuxième colorant (RR184), toutes les courbes obtenues présentent un plateau plus ou moins significatif. Ce qui démontre la dominance du transfert d'énergie sur l'attaque des radicaux méthyles dans le cas des doses d'acétone ≤ 10 mM [35-37].
- Enfin, le DR80 présente un comportement similaire à celui de RO4 vis-à-vis de l'acétone. C'est-à-dire, la présence d'une partie caractéristique des réactions d'auto accélération lorsque de faibles concentrations d'acétone sont utilisés (5 à 25 mM). En revanche les réactions de dégradation semblent être directes et rapides pour les doses élevées (> 25 mM). Dans ce cas, l'attaque du colorant par les radicaux est le mécanisme dominant.

D'après cette étude, les cinétiques de disparition ainsi que les mécanismes de réaction des colorants en présence de l'acétone semblent dépendre fortement de la concentration de l'acétone mais également de la structure moléculaire du substrat étudié. Les mécanismes avancés peuvent être renforcés par le fait que les radicaux méthyle montrent une forte réactivité vis-à-vis de certains composés et une autre plus faible par rapport à d'autres [6,24,29,31-33].

IV.2.3 Identification des radicaux

Selon Mickewich [26,36], lorsque le nitrite est ajouté dans le système avec des doses inférieures à 0,5 mM, l'intensité de chimioluminescence générée par le radical méthyle tombe à zéro. Ceci indique que le NO₂⁻ est un capteur efficace des radicaux •CH₃ [36]. Afin d'apprécier la contribution de chaque mécanisme (radicalaire et/ou photosensibilisation) à la dégradation des colorants, on a utilisé le nitrite de sodium comme agent de piégeage. Ceci devrait mettre la mise en évidence de la présence de •CH₃ supposé être l'espèce radicalaire primaire essentielle dans ce processus d'oxydation avancé (POA) utilisant l'acétone [10,17,26,37-39]. Des expériences d'inhibition de radicaux sont donc menées sur des mélanges de solutions de colorants (0,1 mM)/acétone (50mM), sous irradiation UV, afin d'examiner les différences de réactivité des radicaux •CH₃ vis-à-vis des ions nitrite.

Les résultats représentés dans la figure IV.8 montrent que les cinétiques de décoloration des solutions sont fortement ralenties mais pas totalement inhibées. De plus, les allures des courbes relatives aux cinétiques de disparition des colorants en présence de l'agent piégeur, indiquent que les ions nitrite agissent presque de la même manière sur la dégradation des colorants. Ainsi, après 30 min d'irradiation, temps correspondant à la disparition quasi totale du colorant RO4, le taux d'inhibition enregistré est d'environ 82 %. Dans le cas de RR184 et DR80, les taux d'inhibition obtenus après 45 min d'irradiation sont de 84 % et 81 %, respectivement. Il est donc tout à fait clair que les ions nitrite ralentissent nettement la réaction mais ne l'inhibent pas totalement. Ces résultats démontrent que la dégradation des colorants sous irradiation UV_{254nm} en présence de l'acétone est essentiellement due aux radicaux méthyle (plus de 80 %). Cependant, même pour des concentrations élevées de l'acétone, une disparition faible mais non négligeable reste observée, ce qui peut être attribué à la photolyse directe, la photosensibilisation et la contribution d'autres espèces radicalaires [26].

IV.3 Etude comparative

Dans le but de faciliter la visualisation des résultats expérimentaux et de favoriser une discussion et une comparaison approfondies des différents comportements des colorants, lors

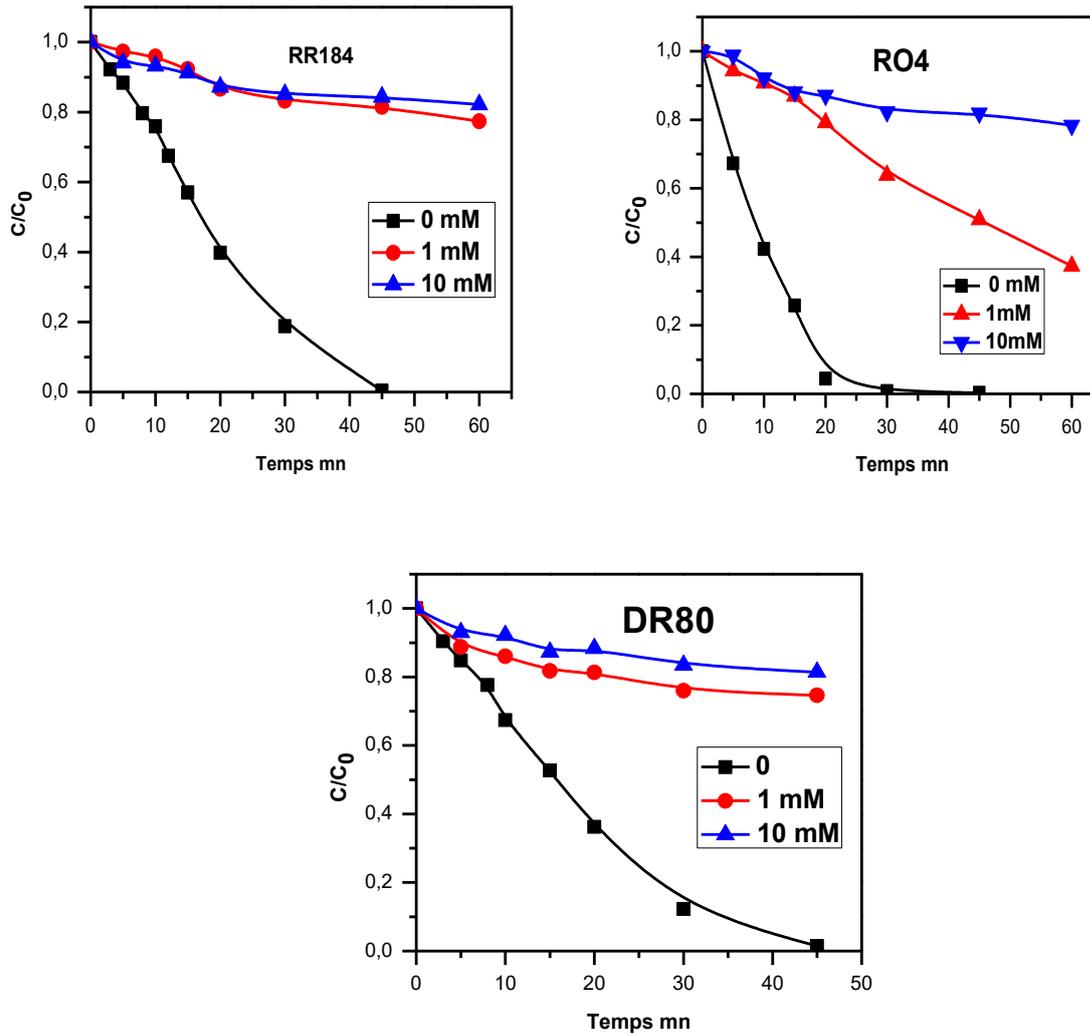


Fig.IV.8 : Effet des nitrites sur le procédé acétone/UV
 [colorant]₀=0,1mM, [acétone]=50 mM, $\lambda_{irr} = 254$ nm, pH libre et milieu aéré

de l'application des deux systèmes H₂O₂/UV et acétone/UV, nous avons jugé utile de représenter les résultats relatifs à :

- un système de dégradation (exemple : H₂O₂/UV/colorant),
- un colorant (exemple : UV, acétone, H₂O₂/RR184).

IV.3.1 Décoloration compétitive des colorants

La photodégradation d'un colorant par l'irradiation directe et l'irradiation en présence d'un oxydant ou de l'acétone, dans un milieu aqueux, dépend de plusieurs facteurs, notamment, sa structure moléculaire. En effet, la structure chimique du colorant joue un rôle crucial car elle détermine l'efficacité avec laquelle le système appliqué peut attaquer les groupes fonctionnels en vue de perturber les sites actifs du colorant. En règle générale, la liaison azoïque (-N=N-)

et les sites proches de cette liaison sont les sites d'attaque préférés dans le processus de dégradation [40-41].

Les constantes cinétiques correspondant aux courbes de photooxydation des colorants (0,1 mM) par le système H₂O₂/UV_{254nm} et acétone/UV_{254nm} à pH libre sont illustrées sur la figure IV.9 (a et b). Il en ressort que, quelle que soit la concentration initiale, l'ordre général pour les deux procédés, est le suivant :

$$k_{app}(RO4) > k_{app}(DR80) > k_{app}(RR184)$$

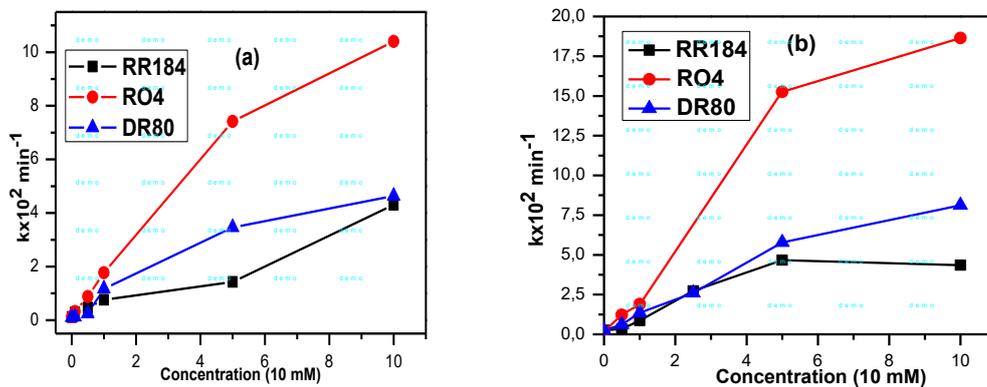


Fig.IV.9 : Photooxydation des colorants (0,1mM), $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$, pH libre et milieu aéré par le système : **a)** UV_{254nm}/H₂O₂: [H₂O₂]₀ = 1 mM à 100 mM, **b)** UV_{254nm} /acétone: [acétone]₀ = 5 mM à 100 mM.

On remarque un grand changement de l'ordre de réactivité par rapport à la photolyse directe. D'après certaines données bibliographiques, cette différence de comportement en présence de H₂O₂ ou d'acétone peut être expliquée en grande partie par les caractéristiques structurales des colorants [22,42-48]. En tenant compte de ces données on peut discuter l'ordre de réactivité obtenu :

- Dans le cas de RO4 (mono-azoïque) et DR80 (poly-azoïque), le nombre de fonctions azoïques présentes dans la molécule joue un rôle important. En effet, d'après la littérature, les colorants di ou polyazoïques se dégradent presque deux fois plus lentement que les composés monoazoïques [22,42-43].
- Les colorants ne possédant que des cycles naphtaléniques dans leur structure subissent une décoloration plus rapide que les colorants ayant des noyaux benzéniques et naphtaléniques (RO4 par rapport à DR80 et RR184). Les colorants ayant un nombre plus élevé de groupes sulfonique dans leur structure sont plus faciles à décolorer. L'augmentation du nombre de groupes azoïques augmente le temps de décoloration (DR80 par rapport à RR184) [44-45].

La couleur est le résultat de l'interaction entre une fonction azoïque, les deux espèces aromatiques (benzène et naphthalène) et les sites proches de cette fonction, qui sont les sites d'attaque préférés dans le processus de dégradation. La présence des groupements sulfoniques augmente la solubilité de la molécule organique dans l'eau et favorise ces interactions [46].

Le taux d'élimination d'une couleur ne dépend pas de la structure moléculaire des colorants ni des espèces générées dans le milieu réactionnel, mais c'est dû plutôt à une combinaison de quelques caractéristiques qui déterminent ce taux. D'après la littérature la combinaison entre le nombre des fonctions sulfoniques et le nombre des cycles aromatique favorise un bon taux d'élimination [45-48]. Le tableau IV.5 répertorie les colorants étudiés du plus réactif au moins réactif, ainsi que les caractéristiques structurelles significatives de chaque colorant. Mais comme on le constate, ce rapport n'a pas donné une bonne corrélation des résultats obtenus. Plus encore, nous avons aussi essayé la corrélation avec d'autres fonctions, par exemple la fonction azoïque et la fonction hydroxyle, mais le résultat était le même.

Tableau IV.5 : Comparaison structurale des trois colorants

Colorant	Nombre de					Cycle aromatique/ groupeSO ₃ ⁻
	Groupe sulfonique	Groupe azoïque	Cycle aromatique	Cycle benzénique	Cycle naphthalénique	
RO4	3	1	5	0	2	1,67
DR80	6	4	8	4	2	1,33
RR184	4	1	6	1	2	1,50

Ce résultat négatif de la corrélation des résultats par cette approche, nous a encouragés à faire recours à d'autres méthodes de calcul. Il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Pour expliquer et confirmer l'ordre de réactivité des trois colorants, nous avons effectué des calculs théoriques en collaboration avec le professeur Boulebd. L'état thermodynamique de la réaction de photodégradation entre les radicaux HO• et les colorants azoïques a été donc examiné, en tenant compte bien sûr de l'influence du solvant, dans notre cas c'est l'eau distillée.

IV.3.2 Calculs Théoriques

La théorie fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique qui permet de comprendre comment les électrons sont arrangés dans les molécules. Elle est largement appliquée pour la description thermodynamique des réactions ; elle permet de calculer l'énergie totale d'un système.

Dans notre étude, nous nous concentrons sur la réaction entre les colorants azoïques et le radical hydroxyle HO• et nous essayons de comprendre pourquoi ces molécules réagissent de cette manière. Les propriétés thermodynamiques de la réaction entre les colorants azoïques et le radical hydroxyle sont étudiées selon un processus appelé la formation d'adduit radicalaire RAF (Eq.IV.14) (radical adduct formation), ou le radical HO• est directement ajouté à la molécule [49]. Pour mieux comprendre ce processus, nous avons calculé l'énergie libre de Gibbs de la réaction, qui va nous aider à décrire thermodynamiquement ce mécanisme [50-52].



Dans un premier temps, nous avons effectué une étude approfondie de la géométrie moléculaire des trois colorants, ainsi que la détermination de la configuration électronique la plus stable pour chaque molécule. Les calculs thermodynamiques de ce travail ont été réalisés en utilisant l'approche DFT (théorie fonctionnelle de la densité) au niveau M06-2X/6-311G(d,p). Ce choix a été fait sur la base d'une étude antérieure qui confirme sa précision dans le cadre des calculs associés aux réactions radicalaires [53-55]. Sans oublier l'effet de la solution aqueuse, qui a été modélisé à l'aide d'un modèle de solvation SMD [56]. Les fonctions de Fukui négatives (f-) ont été calculées comme indiqué dans la littérature [57-58]. Tous les calculs DFT ont été effectués avec la suite de programme Gaussian 09 [59].

Pour réduire le temps de calcul de la molécule DR80, nous avons remplacé l'un des deux fragments identiques par un groupe phényle. Cela a un effet négligeable sur la réactivité de la molécule puisque les groupes N=N de chaque fragment sont relativement éloignés l'un de l'autre. Les géométries les plus stables obtenues sont représentées sur la figure IV.10.

Comme on peut le constater, les colorants étudiés présentent essentiellement une géométrie plane, ce qui se traduit par une délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule. Ces configurations géométriques expliquent les propriétés électroniques remarquables de ces colorants. De plus, la configuration azoïque des deux molécules DR80 et R04 s'avère plus stable, tandis que la forme hydrazone est la plus favorisée pour le composé RR184. La présence de cette forme est confirmée par l'allure du spectre UV-Vis (voir chapitre III, paragraphe III.1.2). Par conséquent, dans la suite de cette étude, seule la configuration la plus stable de chaque molécule sera prise en compte.

Les radicaux HO• réagissent avec les colorants azoïques selon le processus RAF au niveau des liaisons N-N ou C-N [60-63]. Toutefois, l'attaque au niveau de la liaison N-N est fréquemment favorisée cinétiquement et thermodynamiquement par rapport à la liaison C-N. Cette attaque est considérée comme l'étape décisive dans la dégradation des colorants [61, 64-65].

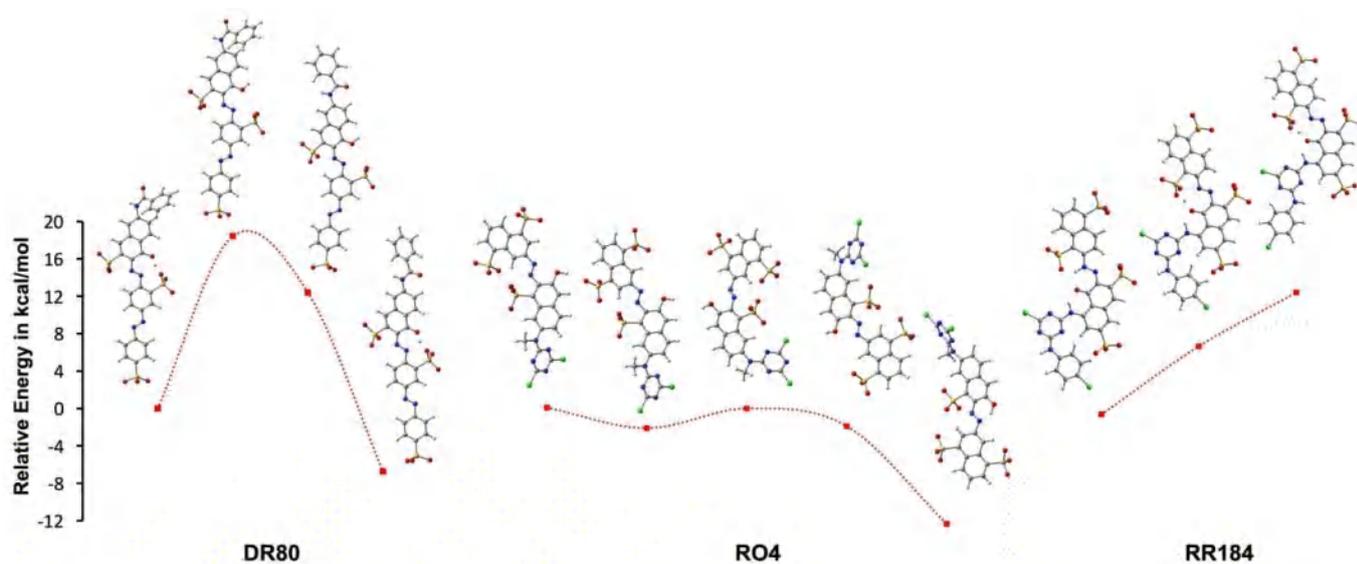


Fig.IV.10 : Énergies relatives des géométries les plus stables de DR80, RO4 et RR184 (kcal/mol)

La fonction de Fukui est une approche théorique, qui a été développée par le chimiste japonais Kenichi Fukui, cette théorie fait référence à la théorie des réactivités en chimie quantique, en particulier à la chimie quantique des réactions chimiques. La fonction de Fukui est utilisée pour prédire les sites réactifs d'une molécule lors d'une réaction chimique. Elle se base sur la densité électronique des orbitales moléculaires et permet d'identifier les endroits où une molécule est plus susceptible de subir une réaction chimique. Donc, elle est souvent utilisée pour obtenir une image complète du comportement réactif d'une molécule. On distingue généralement deux fonctions [57,66] :

- fonction de Fukui nucléophile (f^+) : Elle indique la susceptibilité d'un site dans une molécule à attirer des électrons, et donc à réagir comme un électrophile.
- fonction de Fukui électrophile (f^-) : Elle indique la susceptibilité d'un site dans une molécule à perdre des électrons, et donc à réagir comme un nucléophile.

Autrement dit, l'ajout d'un électron se portera plus facilement dans une zone où la fonction (f^+) est importante (ce qui se relie donc au caractère électrophile de la molécule), tandis qu'un retrait d'électron s'effectuera plus facilement là où la fonction (f^-) est importante (ce qui se relie donc au caractère nucléophile de la molécule) [66].

Pour confirmer les deux tendances, nous avons calculé les fonctions de Fukui négatives (f^-) pour les trois molécules étudiées, et les résultats sont présentés dans la figure IV.11. Comme nous pouvons le voir, les fonctions de Fukui négatives se situent principalement sur les fonctions azoïques, ce qui suggère que ces sites devraient être les plus sensibles aux attaques radicalaires. Par conséquent, seules les attaques sur les liaisons N-N ont été représentées dans notre étude.

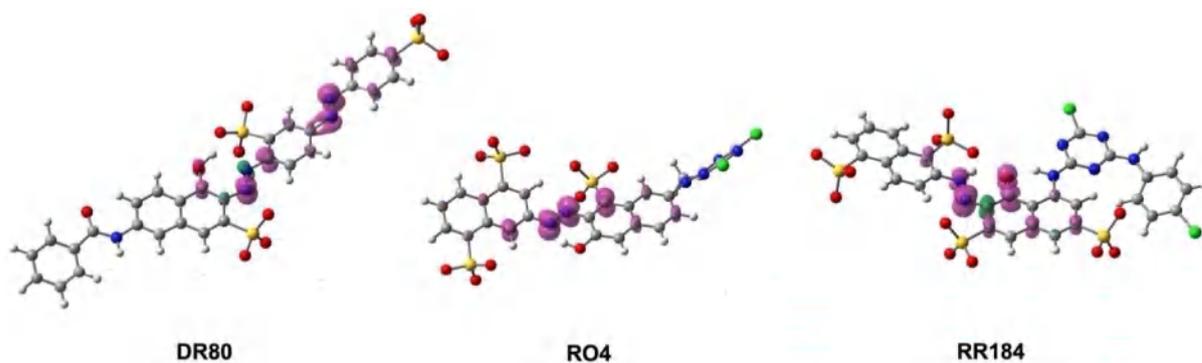


Fig.VI.11: Répartition de la fonction Fukui (f^-) pour DR80, RO4 et RR184.

Les valeurs calculées de la fonction de Gibbs (ΔG) pour toutes les réactions RAF possibles sur les groupes azoïques sont présentés dans la figure IV.12. Les résultats indiquent que la réaction de chaque molécule par le mécanisme RAF est hautement exogène (une substance qui provienne de l'extérieur d'un système chimique donné), avec des ΔG descendant jusqu'à -25,2 kcal/mol.

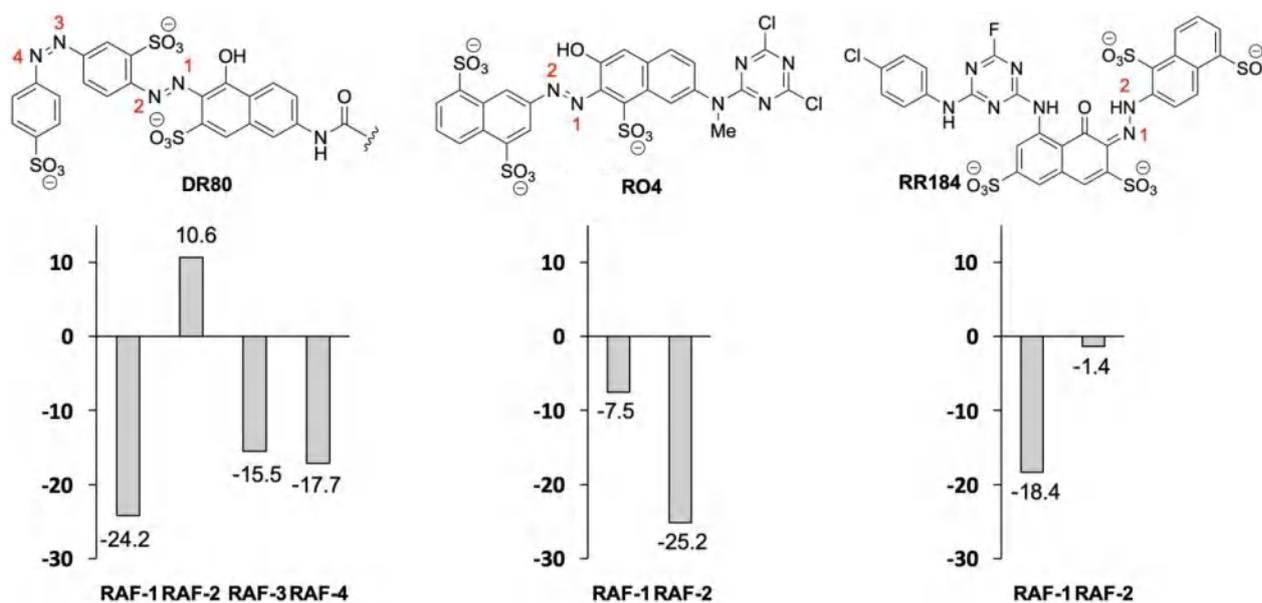


Fig.IV.12 : Analyse thermodynamique des réactions RAF de DR80, RO4 et RR184 avec le radical HO[•] dans l'eau

Il est évident que pour les trois colorants, toutes les réactions sur les sites d'attaque ciblés se produisent de manière spontanée, ce qui les rend possibles :

- Dans le cas du composé DR80, qui possède quatre sites d'attaque, les valeurs de ΔG calculées sont -24,2, -17,7, -15,5 et +10,6 kcal/mol pour N1, N4, N3 et N2 respectivement. La position N1 est thermodynamiquement la plus favorisée par rapport aux autres sites. Ceci peut être expliqué en analysant la structure moléculaire et la distribution du spin des produits radicalaires résultants (figure IV.13).

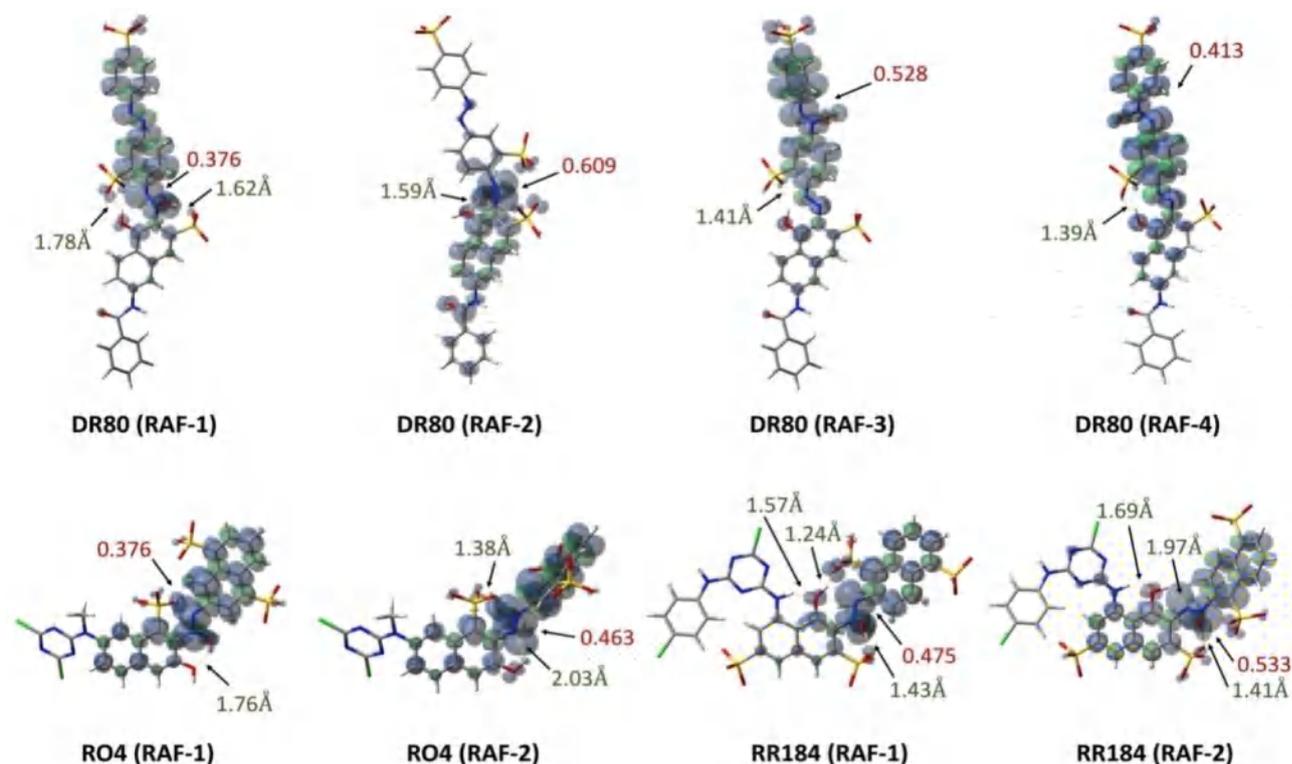


Fig.IV.13 : Distribution du spin des produits radicalaires des réactions RAF de DR80, RO4 et RR184

Comme le montre cette figure, l'attaque radicalaire du site N1 a la distribution de spin la plus faible (0,376 contre 0,413, 0,528 et 0,609 pour les trois autres sites) et le plus grand nombre de liaisons hydrogènes intramoléculaires (2 contre 1), ce qui rend le radical plus stable et donc plus facile à former.

- Concernant la molécule RO4, la position N2 semble plus réactive que N1 d'après la valeur de ΔG calculée (-25,5 kcal/mol vs -7,5 kcal/mol). Selon cette position, le radical résultant à une distribution de densité de spin légèrement supérieure à celle résultant de N1 (0,463 contre 0,376). En outre, la stabilité de cette position est renforcée par la présence de deux liaisons hydrogènes intramoléculaires (figure IV.13).
- Avec la molécule RR184, le site N1, ayant énergie libre égale -18,4 kcal/mol, est significativement plus réactif que le site N2 dont ΔG n'est que de -1,4 kcal/mol. Dans ce cas, la distribution de spin peut expliquer la stabilité du radical dérivé de N2 par rapport à celui dérivé de N1 (0,475 vs 0,533, figure IV.13), qui a le même nombre de liaisons hydrogènes intramoléculaires.

Enfin, en comparant les ΔG les plus basses de chaque molécule, on peut conclure que la réactivité de ces trois molécules est dans l'ordre suivant :



Cet ordre de réactivité est le même que celui obtenu expérimentalement. Ce résultat implique que RAF peut être le mécanisme principal de la dégradation des colorants étudiés initiée par les radicaux HO•.

IV.3.3 Comparaison des trois systèmes

Sur la figure IV.14, est présentée l'efficacité des trois procédés utilisés pour la dégradation de chaque colorant (0,1 mM) en solution aqueuse. Dans cette comparaison, en plus de la présentation des résultats des cinétiques de décoloration des solutions, nous nous sommes également basés sur le taux de décoloration obtenu après 30 minutes de réaction à pH libre, avec la même concentration sélectionnée $[H_2O_2]_0 = [AC]_0 = 50$ mM.

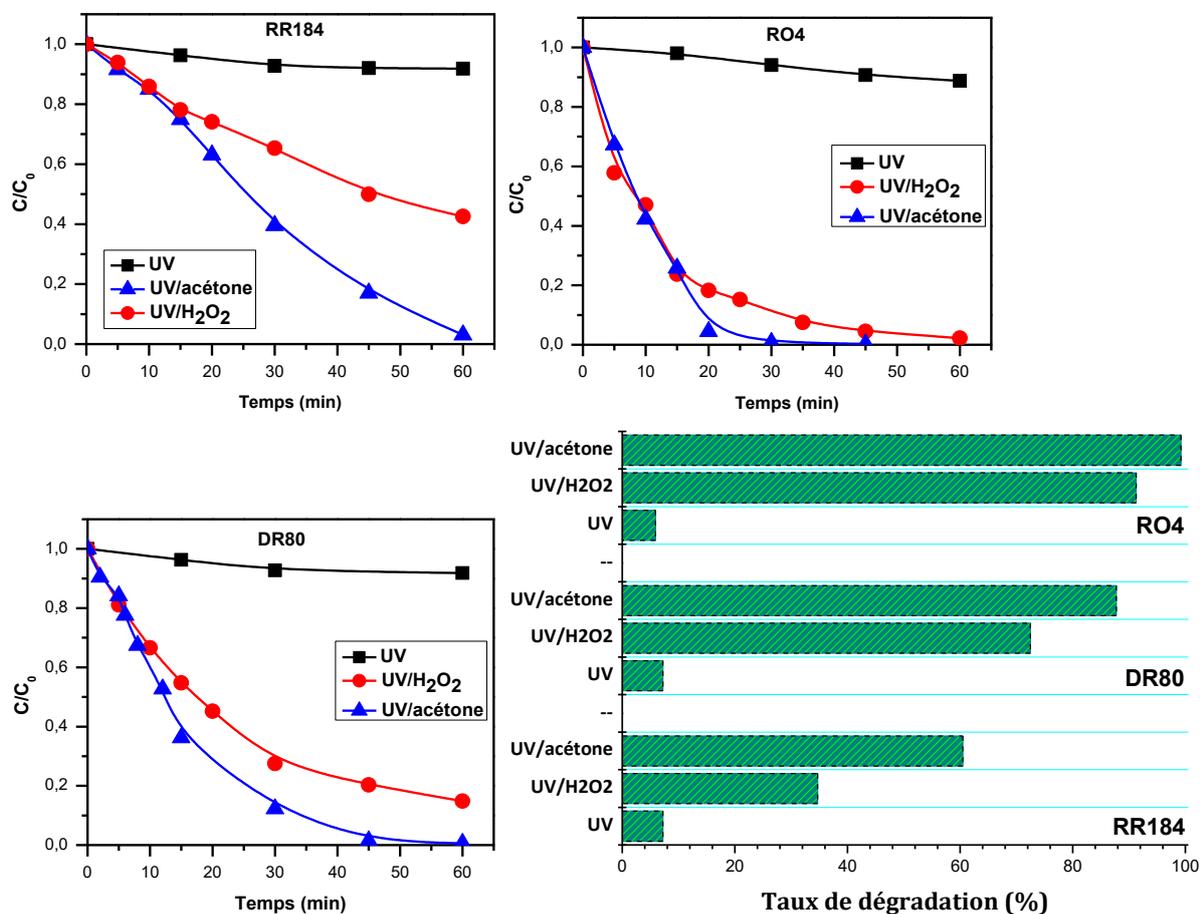


Fig.IV.14 : Comparaison de l'efficacité des procédés d'oxydation étudiés $[colorant] = 0,1$ mM, $[H_2O_2] = [Acétone] = 50$ mM, $\lambda_{irr} = 254$ nm, pH libre et milieu aéré

Il est tout à fait clair que le procédé acétone/UV est plus performant et plus efficace que l'autre le procédé H₂O₂/UV. Le taux de disparition de RR184 après 30 min d'irradiation en présence d'acétone est d'environ 60 %, alors qu'il n'est que la moitié (30 %) en présence de

H₂O₂. Dans le cas de R04, la disparition est quasi totale en présence d'acétone, le taux enregistré est d'environ 99 %, et sa réactive avec le deuxième procédé est élevée (90 %), mais inférieure à celle de l'acétone. Alors que pour DR80, les taux obtenus sont de 72 % et 88 % pour le H₂O₂ et l'acétone respectivement.

Il ressort de cette comparaison que l'ordre d'efficacité des procédés utilisés est le suivant :

UV₂₅₄/acétone > UV₂₅₄/H₂O₂ > Photolyse directe

La grande efficacité du procédé acétone/UV₂₅₄ par rapport à celle du procédé H₂O₂/UV peut être attribuée à la contribution des espèces radicalaires méthyle (CH₃•) et acétyle (•CO-CH₃) et la photosensibilisation dans le processus de photodégradation des colorants.

Enfin, cette comparaison permet de confirmer une nouvelle fois la réactivité élevée de R04, suivi de DR80 puis de RR184 : en termes d'ordre de réactivité, ce résultat soutient et confirme l'ordre trouvé antérieurement (R04 > DR80 > RR184).

IV.4 Conclusion

L'irradiation des trois colorants textiles (RR184, R04 et DR80) à 254 nm en présence du peroxyde d'hydrogène ou de l'acétone accélère considérablement leur décomposition. De plus, le procédé UV/acétone était plus efficace que le système UV/H₂O₂ lors de l'élimination de ces composés. En utilisant des piègeurs de radicaux, le radical prédominant avec UV/H₂O₂ était •OH, alors que celui du système UV/acétone était •CH₃. L'ordre de réactivité pour les deux systèmes est le même : R04 > DR80 > RR184, ce qui indique que les radicaux méthyliques sont plus sélectifs dans la dégradation des colorants que les radicaux hydroxyles. Sur la base de ce comportement, il a été possible de conclure que l'efficacité de dégradation des colorants textiles étudiés par les deux procédés d'oxydation avancés est étroitement liée à leurs structures chimiques. D'après les calculs DFT, le mécanisme RAF à N1, N2 et N1 pour DR80, R04 et RR184, respectivement, a pu expliquer l'ordre de réactivité initiée par HO•.

D'autres recherches sont nécessaires pour déterminer les conditions de dégradation optimales par le procédé UV/acétone (pH, dose de colorant, intensité UV, température et configuration du réacteur) avant de considérer cette méthode comme l'une des plus propres pour le traitement des eaux usées.

Références

- [1] Cataldo F., Hydrogenperoxide photolysis with different UV light sources including a new UV-Led light source. *New Front. Chem.* 23(2) (2014), 99-110.
- [2] Mierzwa Jose´ C., Raphael Rodrigues and Antonio C.S.C. Teixeira. UV-Hydrogen Peroxide Processes, Chapter 2 in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, Elsevier Inc. (2018).
- [3] Laid N., étude comparative de la photodégradation d'un colorant cationique et d'un colorant anionique en phase homogène et hétérogène: modélisation des cinétiques à l'aide des plans d'expériences. Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, Algérie, (2017).
- [4] Alkhurajji Turki, Ionisation par faisceau d'électrons de solutions aqueuses de benzènesulfonate et naphthalènesulfonate et sous-produits, l'université de Poitiers, Thèse de doctorat, (2013).
- [5] Behnajady M.A., Modirshahla N., Fathi H., Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes. *Journal of Hazardous Materials B136* (2006) 816–821.
- [6] Fassi S., Bousnoubra I., Sehili T., Djebbar K., Degradation of "bromocresol green" by direct UV photolysis, Acetone/UV and advanced oxidation processes (AOP's) in homogeneous solution (H₂O₂ /UV, S₂O₈²⁻ /UV). Comparative study, *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (2012) 732–743.
- [7] Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., A.B. Ross, Critical-Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen-Atoms and Hydroxyl Radicals(*OH/*O⁻) in aqueous-solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 513-886. <http://dx.doi.org/10.1063/1.555805>
- [8] Galindo C., Jacques P., Kalt A. J. *Photochem. Photobiol., A : Chem.* 141 (2001) 47-56.
- [9] Muruganandham, M., Swaminathan, M., Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV/H₂O₂ process. *Journal Dyes Pigm.* 62 (2004), 269-275.
- [10] Aleboyeh A., Moussa Y., Aleboyeh H., *J. Separation and Purification Technology*, 43(2005), 143-148.
- [11] Nogueira, R.F.P., Trovó, A.G., Silva, M.R., Villa, R.D., Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. *Quim. Nova* 30 (2007), 400-408.
- [12] Rezaee A., Taghi Ghaneian, M., Jamalodin Hashemian, S., Moussavi, G., Khavanin, A., Ghanizadeh, G., Decolorization of Reactive Blue 19 dye from textile wastewater by the UV/H₂O₂ process. *Journal Appl. Sci.* 8 (2008), 1108-1112.
- [13] Hu, Q., Zhang, C., Wang, Z., Chen, Y., Mao, K., Zhang, X., Xiong, Y., Zhu, M., Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. *Journal of Hazardous Materials.* 154 (2008), 795-803.
- [14] Elmorsi, T.M., Riyad, Y.M., Mohamed, Z.H., Abd El Bary, H.M.H., Decolorization of mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *J. Hazard. Mater.* 174 (2010), 352-358.
- [15] C. Liang and H.W. Su, Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated Persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009), 5558-5562.

- [16] Neta P.; Huie R. E.; Ross A. B., Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17(1988), 1027-1284.
<https://doi.org/10.1063/1.555808>.
- [17] George P Anipsitakis, Dionysios D Dionysiou . Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Journal of Environ. Sci. Technol.* 2004 (38). 3705-3712. <https://doi:10.1021/es035121o>
- [18] M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chem. Eng. J.* 151(2009), 10–18.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>
- [19] Guittonneau S, De Laat J, Dore M, Duguet J.P, Bonnel C, Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse U.V. et par photolyse du peroxyde d'hydrogène, *Environnement Technologie. Letters*, 9 (1988b) 1115–1128.
- [20] Tace E.M., De Laat J., Dore M., Photodécomposition de l'atrazine en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène, *Journal Français d'Hydrologie*, 23 (1992) 233–249.
- [21] Christensen H.S., Sehested H. and Cartizan H.; *J. Phys. Chem.*, 86(1982), 1588.
- [22] Aleboye, A., Moussa, Y., Aleboye, H., The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of acid blue 74. *Dyes Pigment.* 66(2005), 129–134.
- [23] Liao, C. H., Kang, S. F., Wu, F. A. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process. *Chemosphere.* 44 (2001), 1193-1200.
- [24] Tsui S.M., Chu W., Quantum yield study of photodegradation of hydrophobic dye in presence of acetone sensitize, *Chemosphere.* 44 (2001), 17-22.
[https://doi:10.1016/S0045-6535\(00\)00379-9](https://doi:10.1016/S0045-6535(00)00379-9)
- [25] Banat F., Al-ashah S., Al-rawashdeh M., Nusair M., Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes, *Desalination.* 181(2005), 225-232.<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.005>.
- [26] Bendjama H., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., UV-photolysis of Chlorazol Black in aqueous media: Process intensification using acetone and evidence of methyl radical implication in the degradation process, *J. Photochem. Photobio. A.* 368 (2019) 268-275.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.047>
- [27] Blitz M.A., Dwayne E. Heard, and Michael J. Pilling. Study of Acetone Photodissociation over the Wavelength Range 248-330 nm: Evidence of a Mechanism Involving Both the Singlet and Triplet Excited States. *J. Phys. Chem. A* 110(2006), 6742-6756.
- [28] Chu W., Tsiu S.M., Photoreductive model of disperse orange 11 in aqueous acetone and triethylamine, *J. Environ. Eng.* 127 (2001), 741-747.
[doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:8\(741\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:8(741)).
- [29] Chu W., Tsui S.M., Photosensitization of diazo disperse dye in aqueous acetone, *Chemosphere.* 39 (1999) 1667-1677. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00067-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00067-3).
- [30] Buckley R.P., Leavitt F., Szwarc M., Reactions of Methyl Radicals with Substrates Acting as Hydrogen Donors and as Methyl Radical Acceptors, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5557–5560. <https://doi.org/10.1021/ja01602a025>.

- [31] Gennari G., Jori G., Acetone-sensitized anerobic photo-oxidation of methionine, *FebsLett.* 10 (1970) 129–131.
- [32] Bousnoubra I., Djebbar K., Abdessemed A., Sehili T., Decolorization of methyl green and bromocresolpurple in mono and binary systems by photochemical processes: direct UV photolysis, Acetone/UV and H₂O₂/UV. A comparative study, *Desalin. Water Treat.* (2016) 1–16. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2016.1174741>
- [33] Aliouche S., Djebbar K., Sehili T., Removal of an azo dye (Alizarin yellow) in homogeneous medium using direct photolysis, acetone/UV, H₂O₂/UV, /UV, H₂O₂//UV, and /heat, *Desalination Water Treatment* (2015) 1–12. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1090915>
- [34] Chenini H., Djebbar K., Zendaoui S.M.. Removal of an Azo Dye (Orange G) by Various Methods in Homogenous Phase: Comparative Study. *Jordan Journal of chemistry* 146 (2011), 1-13.
- [35] Matsuura T., Cassano A.E., Matsuura Smith M., Acetone photolysis: kinetic studies in a flowreactor, *AIChE J.* 15 (1969), 495–501.
- [36] Mickewich D., Turkevich J., Methyl radicals in aqueous solution as studied by electron spin resonance spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 1966–1969.
- [37] Turkevich J., Mickewich D.J., Reynolds G., Chemiluminescence in reaction of methyl radicals with oxygen in aqueous solution, *Zeitschrift Für Phys. Chemie Neue Folge.* 82(1972), 185–194.
- [38] Laufer A.H., Bass A.M., Rate constants of the combination of methyl radicals with nitric oxide and oxygen, *Int. J. Chem. Kinet.* VII (1975), 639–648.
- [39] Xiaoyang Chen, Zhiyong Xue, Yanlai Yao, Weiping Wang, Fengxiang Zhu, and Chunlai Hong. Oxidation Degradation of Rhodamine B in Aqueous by UV/S2O8²⁻ Treatment System. *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy* (2012), 5 pages.
- [40] Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.M., Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizarin S, crocein orange g, methyl red, congo red, methylene blue) in water by UV-irradiated titania. *Appl. Catal. B: Environ* 39: (2002); 75–90.
- [41] Zhang T., Oyama T., Horikoshi S., Hidaka H., Zhao J., Serpone N., Photocatalyzed Ndemethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 73 (2002) 287–303.
- [42] Cláudia Gomes Silva, Wendong Wang 1, Joaquim Luís Faria. Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181 (2006) 314–324.
- [43] Goncharuk V. V., M.Soboleva N., and Nosonovich A. A., Photooxidative Destruction of Organic Compounds by Hydrogen Peroxide in Water. *Journal of water chemistry and technology*, 32 (2010) 17–32.
- [44] Muthukumar M, Selvakumar N. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. *Dyes Pigments.* 62 (2004) 223-230.

- [45] Muthukumar M., Sargunamani D., Selvakumar N.. Statistical analysis of the effect of aromatic, azo and sulphonic acid groups on decolouration of acid dye effluents using advanced oxidation processes. *Dyes and Pigments* 65 (2005) 151-158.
- [46] Byberg R. & Cobb J. & Diez L., Martin & Thompson R.W. & Camesano T. A. & Zahraa O. & Pons M. N., Comparison of photocatalytic degradation of dyes in relation to their structure. *Journal of Environ Sci Pollut Res* 20 (2013) 3570–3581.
- [47] 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.
- [48] Khataee A.R., Kasiri M.B., Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of the chemical structure of dyes. *J Mol Catal A-Chem* 328 (2010) 8–26.
- [49] Samuni A., Goldstein S., Russo A., Mitchell J.B., Krishna M.C., Neta P., Kinetics and Mechanism of Hydroxyl Radical and OH-Adduct Radical Reactions with Nitroxides and with Their Hydroxylamines, *Journal of the American Chemical Society* 124(29) (2002) 8719-8724 <https://doi.org/10.1021/ja017587h>
- [50] Boulebd H., Modeling the peroxy radical scavenging behavior of Carnosic acid: Mechanism, kinetics, and effects of physiological environments, *Phytochemistry* 192 (2021) 112950 <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112950>.
- [51] Boulebd H., Radical scavenging behavior of butylated hydroxytoluene against oxygenated free radicals in physiological environments: Insights from DFT calculations, *International Journal of Chemical Kinetics* 54(1) (2022) 50-57 <https://doi.org/10.1002/kin.21540>
- [52] Boulebd H., Is cannabidiolic acid an overlooked natural antioxidant? Insights from quantum chemistry calculations, *New Journal of Chemistry* 46(1) (2022) 162-168 <https://doi.org/10.1039/D1NJ04771J>
- [53] Galano A., Alvarez-Idaboy J.R., Kinetics of radical-molecule reactions in aqueous solution: A benchmark study of the performance of density functional methods, *Journal of Computational Chemistry* 35(28) (2014) 2019-2026 <https://doi.org/10.1002/jcc.23715>.
- [54] Zhao Y., Truhlar D.G., How Well Can New-Generation Density Functionals Describe the Energetics of Bond-Dissociation Reactions Producing Radicals?, *Journal of Physical Chemistry A* 112(6) (2008) 1095-1099 <https://doi.org/10.1021/jp7109127>.
- [55] Zhao Y., Schultz N.E., Truhlar D.G., Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, *Journal of Chemical Theory and Computation* 2(2) (2006) 364-382 <https://doi.org/10.1021/ct0502763>
- [56] Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G., Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *Journal of Physical Chemistry B* 113(18) (2009) 6378-6396 <https://doi.org/10.1021/jp810292n>.
- [57] Fuentealba P., Cardenas C., Pino-Rios R., Tiznado W., Topological Analysis of the

- Fukui Function, in: R. Chauvin, C. Lepetit, B. Silvi, E. Alikhani (Eds.), Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry, Springer International Publishing, Cham, (2016), 227-241.
- [58] Boulebd H., Lahneche Y.D., Khodja I.A., Benslimane M., Belfaitah A., New Schiff bases derived from benzimidazole as efficient mercury-complexing agents in aqueous medium, Journal of Molecular Structure 1196 (2019) 58-65 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.06.060>
- [59] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J.E.P. Jr., F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, Fox D.J., Gaussian 09, Wallingford, CT, (2009).
- [60] Panajkar M.S., Mohan H., Investigations of transients produced on reactions of OH radicals with azobenzene in aqueous solutions, Indian J. Chem. 32 (1993) 25-27
- [61] Meetani M.A., Rauf M.A., Hisaindee S., Khaleel A., AlZamly A., Ahmad A., Mechanistic studies of photoinduced degradation of Orange G using LC/MS, RSC Advances 1(3) (2011) 490-497 <https://doi.org/10.1039/C1RA00177A>.
- [62] Sajjad A.K.L., Shamaila S., Tian B., Chen F., Zhang J., Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO₂ photocatalyst, Journal of Hazardous Materials 177(1) (2010) 781-791 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.102>
- [63] Towns A.D., Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components, Dyes and Pigments 42(1) (1999) 3-28 [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(99\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(99)00005-4).
- [64] Özen A.S., Aviyente V., Klein R.A., Modeling the Oxidative Degradation of Azo Dyes: A Density Functional Theory Study, The Journal of Physical Chemistry A 107(24) (2003) 4898-4907 <https://doi.org/10.1021/jp026287z>
- [65] Özen A.S., Aviyente V., De Proft F., Geerlings P., Modeling the Substituent Effect on the Oxidative Degradation of Azo Dyes, The Journal of Physical Chemistry A 108(28) (2004) 5990-6000 <https://doi.org/10.1021/jp037138z>
- [66] Moncomble A., Tognetti V., Fonctions de Fukui : un outil pour l'étude de la réactivité chimique, Bulletin de l'Union des Physiciens 108 (2014), 239-254.

Chapitre V
Dégradation des colorants par
la photoactivation et l'activation
thermique des ions $S_2O_8^{2-}$

Introduction

Au cours des dernières années, on a accordé de plus en plus d'importance aux procédés d'oxydation avancés basés sur les radicaux sulfates $SO_4^{\bullet-}$ (POA-RS) en raison de leur performance et de leur stabilité relativement élevées, ainsi que de leur coût relativement modéré. Dans ces procédés, les radicaux sulfate sont généralement produits à partir du persulfate (PS). Les réactions directes du PS avec les polluants organiques, à savoir leur oxydation, sont extrêmement lentes. Mais lorsqu'il est activé de manière appropriée, le PS peut se décomposer pour former le radical-anion sulfate $SO_4^{\bullet-}$ qui est un oxydant puissant, comparable au radical hydroxyle [1]. Il est donc capable d'oxyder la plupart des composés organiques lors de son application dans la dépollution des eaux usées.

Plusieurs méthodes sont disponibles pour activer le persulfate et produire les radicaux sulfate. Cependant, l'activation par les rayonnements UV et l'activation thermique (utilisation de la chaleur) sont généralement les plus étudiées et les plus utilisées [2-3].

Dans cette dernière partie de notre travail, nous examinerons en détail plusieurs aspects liés à la décoloration des colorants en milieu aqueux par ces procédés POA-RS.

V.1 Etude spectrale

V.1.1 Spectre d'absorption UV-Visible de PS ($S_2O_8^{2-}$)

La figure V.1 représente le spectre d'absorption UV-visible d'une solution 1 mM de persulfate de potassium à pH libre.

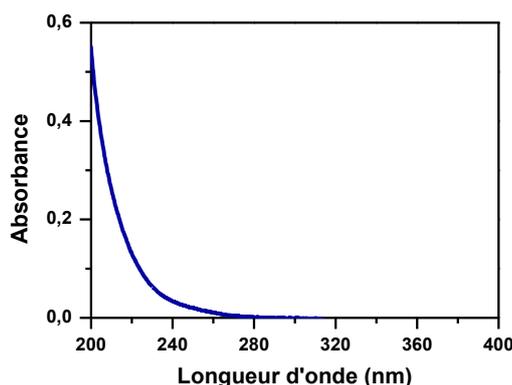


Fig.V.1 : Spectre d'absorption UV-visible du Persulfate de potassium (1 mM)

Ce spectre typique des peroxydes, ne présente aucune bande d'absorption spécifique, mais une augmentation progressive de la densité optique entre 400 et 200 nm. A 254 nm, le coefficient d'extinction molaire est de $16 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Cette faible valeur est très proche de celle de H_2O_2 ($20 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$) à la même longueur d'onde [4].

V.1.2 Comportement des colorants en présence de PS

Avant de commencer l'étude de la dégradation des colorants étudiés par le procédé UV/PS, il est important de vérifier, en premier lieu, l'effet de la présence de PS sur les spectres UV-Visible des colorants. Pour ce faire, des solutions colorant (0,05 mM)/PS (1mM) ont été analysées par spectrophotométrie. En se basant sur les résultats obtenus (fig.V.2), on peut affirmer que l'effet de PS sur les spectres UV-visibles est faible et peut être négligée lorsque la lecture de l'absorbance s'effectue à la longueur d'onde maximale de chaque colorant.

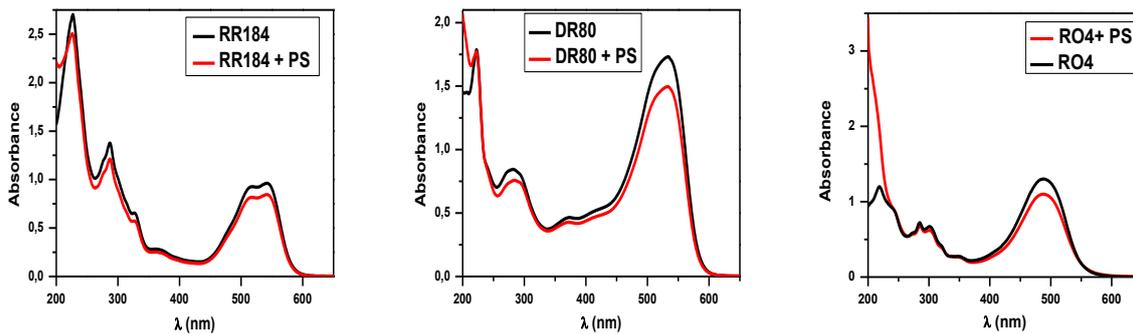


Fig.V.2 : Spectres UV/Vis des mélanges Colorants/PS
[colorant]₀=0,05 mM, [PS]=1mM

V.2 Couplage PS/UV

Avant d'étudier l'efficacité du procédé PS/UV à dégrader les trois colorants, il a fallu tout d'abord vérifier la part de l'effet thermique de PS. Dans ce contexte, des solutions contenant une concentration fixe du colorant (0,1 mM) et différentes doses en PS, allant de 0,1 mM à 5 mM, ont été préparées. Les résultats obtenus ont montré que le taux d'oxydation ne dépassait pas 5 % après 90 minutes de contact pour toutes les concentrations utilisées. L'effet de PS seul sur les trois colorants sera donc négligé.

Par la suite, des mélanges colorant (0,1 mM)/PS (5 mM) ont été irradiées à 254 nm (fig.V.3).

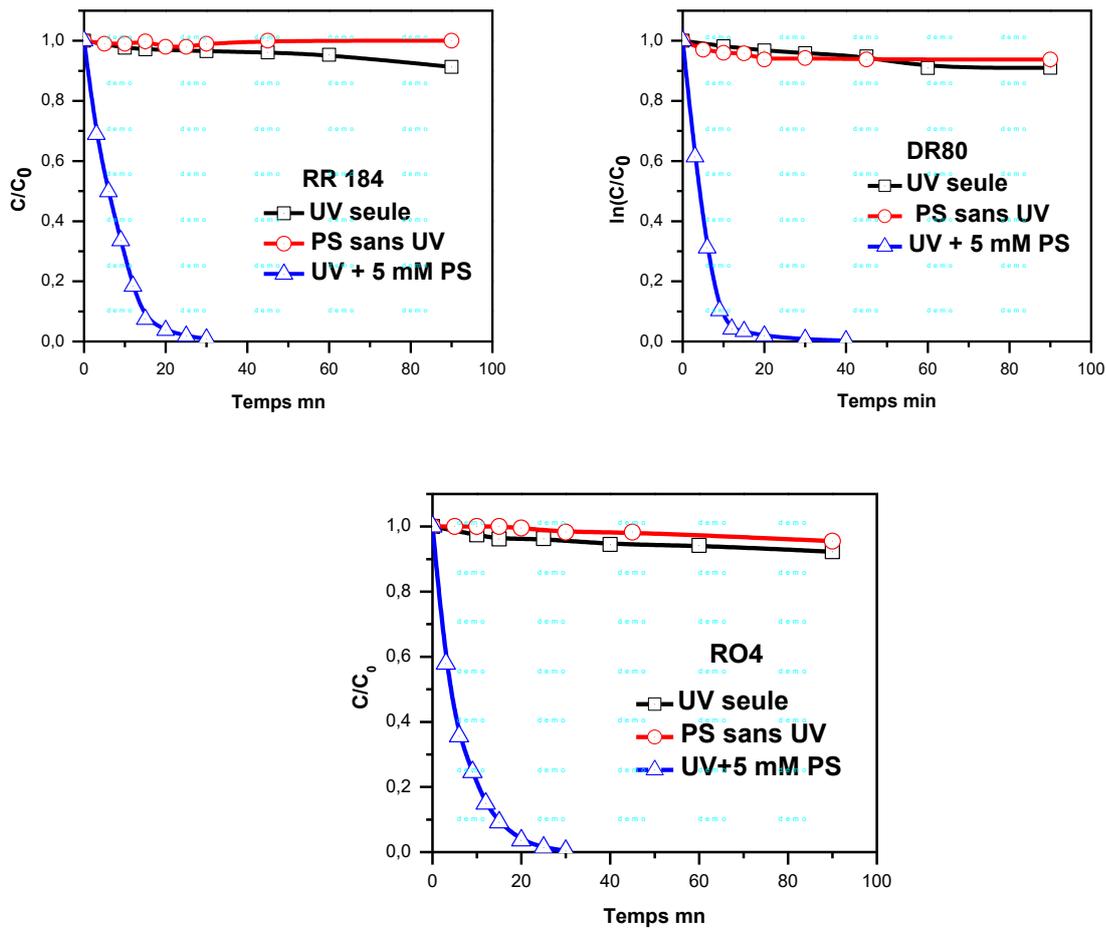


Fig.V.3 : Dégradation des colorants par la combinaison UV/PS
[colorant]₀ = 0,1mM, [PS]₀ = 5mM, pH libre, λ_{irr} = 254 nm et milieu aéré

Le couplage PS/UV améliore fortement la dégradation des trois colorants. En effet, on note une décoloration totale des solutions après seulement 30 min d'irradiation. Le système PS/UV est donc à considérer pour une dégradation efficace de ses substances.

Du point de vue modélisation des cinétiques de dégradation, les réactions de décoloration sont bien décrites par une cinétique d'ordre apparent un :

$$\ln([C]_0/[C]_t) = k_{app} \cdot t$$

Les caractéristiques des cinétiques obtenues (constante de vitesse k_{app} , temps de demi-vie $t_{1/2}$ et coefficient de corrélation R^2) sont résumées dans le tableau V.1. Il est à noter dans ce cas, que le temps de demi-vie est une valeur calculée ($t_{1/2} = \ln 2 / k_{app}$).

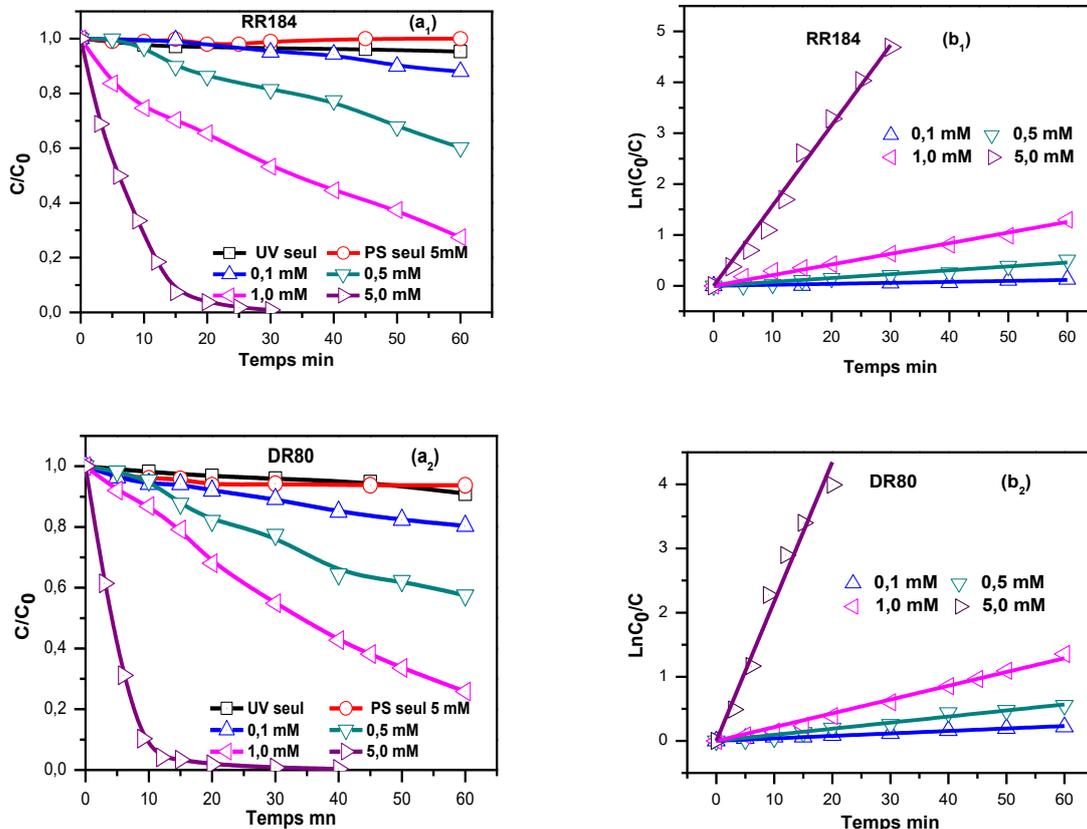
Tableau V.1 : Caractéristiques des cinétiques de dégradation
 $[colorant]_0 = 0,1mM$, $[PS]_0 = 5mM$

Colorant	R04	DR80	RR184
$k_{app} 10^{+2} (min^{-1})$	17,30	16,91	15,75
R^2	0,9963	0,9897	0,9943
$t_{1/2} (min)$	4	4,09	4,40

Par ailleurs, les résultats obtenus (figure V.3 et tableau V.1), indiquent clairement que le R04 se dégrade de manière plus efficace que les colorants RR184 et DR80 sous l'action du système PS/UV. Il ressort de cette analyse que le système PS/UV est plus performant avec le colorant R04 qu'avec les deux autres colorants.

V.3 Influence de la concentration initiale de PS

Afin de confirmer l'efficacité du procédé PS/UV dans la dégradation des colorants, nous avons procédé à des irradiations de solutions contenant une concentration fixe de colorant (0,1 mM) avec différentes doses initiales de PS (0,1 mM à 5 mM), à pH libre. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.4.



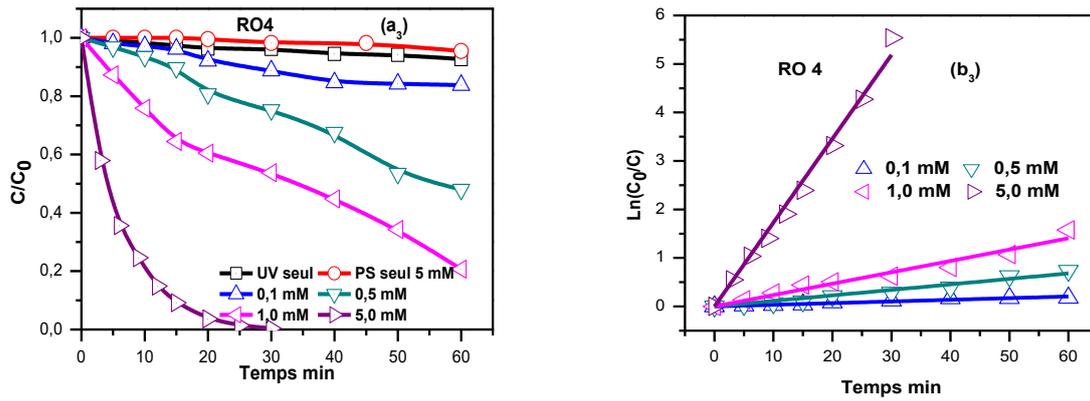


Fig.V.4 : Effet de la concentration initiale de PS :
(a) Cinétiques de décoloration des trois colorants
(b) Linéarisation des cinétiques de décoloration.

Conditions : $[colorant]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[PS]_0 = 0,1 \text{ mM}$ à 5 mM , $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$, pH libre, milieu aéré

Les résultats obtenus confirment de façon évidente l'efficacité du procédé PS/UV. De plus, l'augmentation de la dose initiale de PS permet d'accroître considérablement cette efficacité. En d'autres termes, plus nous insérons de molécules de persulfate dans le milieu, plus nous générons de radicaux-anions supplémentaires nécessaires à l'oxydation de la matière organique. À titre d'exemple, pour une dose initiale de 5 mM en persulfate, les colorants RO4, DR80 et RR184 sont éliminés à 95 %, 85 % et 60 % respectivement après seulement 10 minutes de contact.

Tableau V.2 : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation

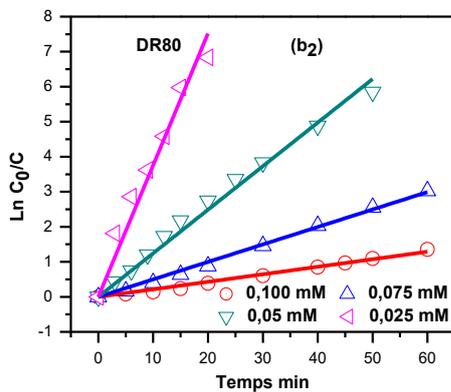
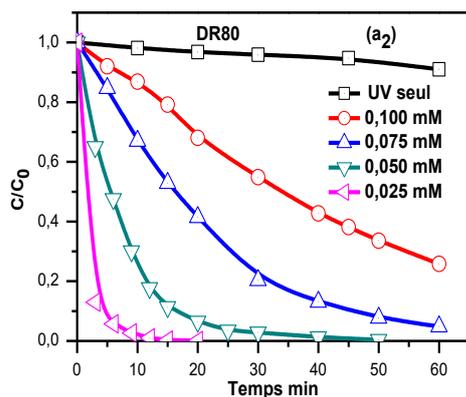
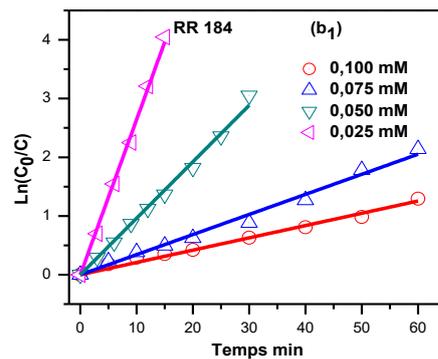
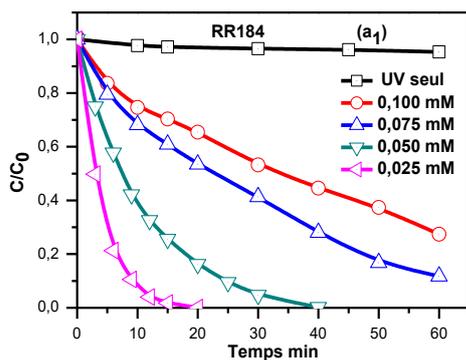
	RO4		RR184		DR80	
$[S_2O_8^{2-}]_0$ (mM)	$k_{app} \cdot 10^{+2}(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_{app} \cdot 10^{+2}(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_{app} \cdot 10^{+2}(\text{min}^{-1})$	R^2
0,1	0,386	0,9763	0,192	0,9555	0,342	0,9914
0,5	1,136	0,9817	0,761	0,9817	0,948	0,9894
1	2,342	0,9839	2,093	0,9945	2,148	0,9953
5	17,30	0,9963	15,75	0,9943	16,91	0,9897

Le tableau V.2 met en évidence l'augmentation de la constante de vitesse de dégradation des colorants avec la hausse de la dose appliquée des ions $S_2O_8^{2-}$. En outre, il semble qu'il y ait une différence de réactivité entre les colorants testés ; le RO4 se dégrade toujours mieux que les deux autres.

V.4 Influence de la concentration initiale des colorants

Les expérimentations de la dégradation de RR184, RO4 et DR80 par le système PS/UV ont été également réalisées en ajustant la concentration initiale des composés étudiés de 0,025 mM à 0,1 mM et en maintenant la dose fixe du PS (1 mM), à pH naturel.

L'allure reste globalement inchangée en passant d'une concentration à l'autre, c'est-à-dire une décroissance exponentielle avec une cinétique d'ordre apparent égal à 1 dans tous les cas (figure V.5 et tableau V.3). Il ressort également des courbes obtenues que la décoloration de la solution prend un temps d'autant plus long que la concentration initiale du colorant est élevée. Cela peut être expliqué par la quantité élevée de molécules du colorant qui va réagir avec le même nombre de radicaux générés dans le milieu. Autrement dit, le nombre de molécules de colorants augmente mais celui des radicaux reste constant. Ce comportement peut aussi être expliqué par la diffusion du rayonnement UV à travers les solutions, qui devient de plus en plus faible avec l'élévation de la concentration des polluants.



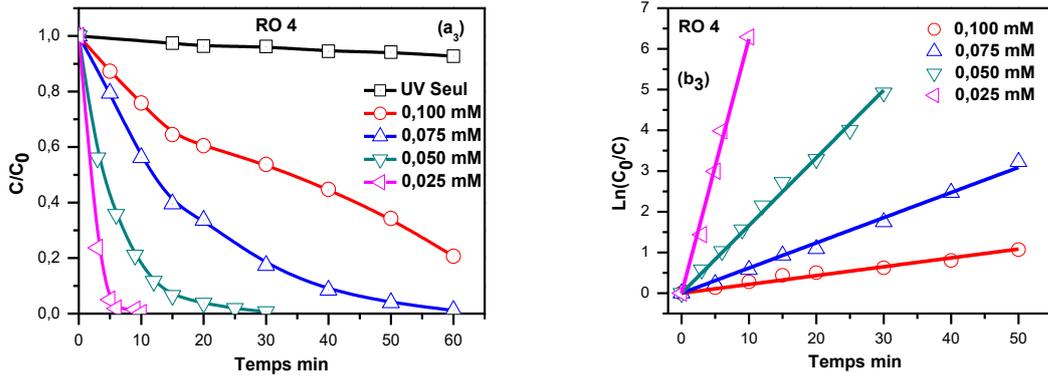


Fig.V.5 : Procédé PS/UV. Effet de la concentration initiale des colorants :
(a) Cinétiques de dégradation des trois colorants ;
(b) Linéarisation des cinétiques de décoloration.
 [PS]=1 mM, [colorant]₀ = 0,025 mM à 0,1 mM, pH libre, λ_{irr} = 254 nm et milieu aéré

Tableau V.3 : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation

	RO4		RR184		DR80	
[Colorant] ₀ (mM)	k _{app} .10 ⁺² (min ⁻¹)	R ²	k _{app} .10 ⁺² (min ⁻¹)	R ²	k _{app} .10 ⁺² (min ⁻¹)	R ²
0,025	62,41	0,9950	26,43	0,9988	37,60	0,9866
0,050	16,62	0,9980	9,916	0,9976	12,44	0,9952
0,075	6,179	0,9969	3,421	0,9947	4,988	0,9976
0,100	2,342	0,9839	2,093	0,9945	2,148	0,9953

V.5 Identification des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et $\bullet OH$

Il est bien admis, que la photolyse d'une mole d'ions persulfate conduit à la formation de deux moles de radicaux anions $SO_4^{\bullet-}$. Dans les milieux aqueux, le radical $SO_4^{\bullet-}$ peut arracher un électron à une molécule d'eau pour former un radical hydroxyle selon l'équation V.1.



Donc, suite à l'application du procédé PS/UV, l'oxydation des produits organiques présents dans le milieu s'effectue par les radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et $\bullet OH$ ainsi générés. Afin de déterminer la contribution de chacun de ces deux radicaux dans le processus de décoloration, des expériences de piégeage de radicaux libres ont été menées ; en mélangeant les colorants (0,1 mM) et le persulfate (5 mM) en présence d'éthanol (EtOH) et du *t*-butanol (TBA) à différentes concentrations initiales : 0,5 - 1 et 5%. Ces derniers agissent comme étant des piègeurs de radicaux ($SO_4^{\bullet-}$ et $\bullet OH$). Les résultats pour les doses initiales de 0,5 % et 1 % étant comparables à ceux obtenus pour la dose 5 %, nous avons préféré ne représenter que les résultats relatifs à cette dernière (5 %) (fig.V.6).

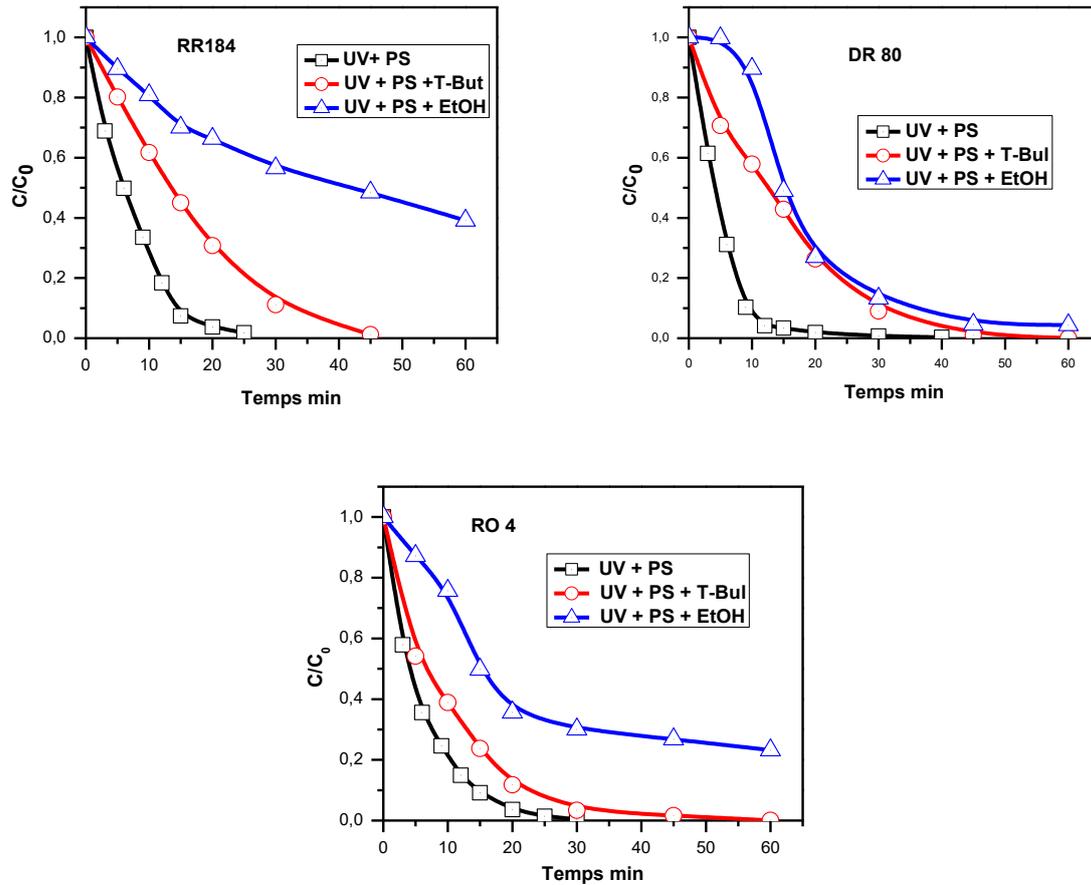


Fig.V.6 : Influence des alcools sur le procédé PS/UV

$[colorant]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[S_2O_8^{2-}] = 5 \text{ mM}$, $[alcool] = 5\%$, pH libre, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$ et milieu aéré

Les constantes de vitesse des colorants en absence et en présence des deux alcools sont reportées sur le tableau V.4.

Tableau V.4 : Constantes de vitesse de dégradation des colorants en absence et en présence des alcools et coefficients de corrélation

	RO4		RR184		DR80	
$[Colorant]_0$ (0,1 mM)	$k_{app} \cdot 10^{+2}$ (min^{-1})	R^2	$k_{app} \cdot 10^{+2}$ (min^{-1})	R^2	$k_{app} \cdot 10^{+2}$ (min^{-1})	R^2
PS seul	17,29	0,9963	15,75	0,9943	16,91	0,9897
TBA	10,83	0,9950	06,51	0,9753	07,17	0,9785
EtOH	5,22	0,9730	1,68	0,9841	06,20	0,9731

L'expérience de piégeage des radicaux (quenching), en les capturant et en les quantifiant au moyen de piègeurs spécifiques, généralement des alcools, est une approche intéressante et efficace pour déterminer leur contribution lors de l'application du procédé PS/UV [5-7]. Dans

notre cas, en raison de leur disponibilité, le *tert*-butanol (TBA) et le méthanol (EtOH) ont été sélectionnés pour confirmer la présence des radicaux $\bullet OH$ et $SO_4\bullet$. La réactivité de TBA est plus marquée pour les radicaux hydroxyles que pour les radicaux sulfate. Les constantes de vitesse correspondantes sont respectivement de $(3,8-7,6) \times 10^8 M^{-1}$ et $(4-9,1) \times 10^5 M^{-1}.s^{-1}$. Par contre, les constantes de vitesse de réaction de EtOH avec ces deux radicaux sont très proches : $(1,6-7,7) \times 10^7 M^{-1}.s^{-1}$ et $(1,2-2,8) \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$, respectivement. Par conséquent, EtOH est choisi comme un piègeur de $HO\bullet$ et $SO_4\bullet$, tandis que TBA est plus performant pour détecter $\bullet OH$ [6, 8-11].

En se basant sur les résultats de cette étude visant à identifier les radicaux responsables de la décoloration des solutions examinées, on peut en déduire les conclusions suivantes :

- Selon les données de la figure V.6, l'avancement de la réaction de décoloration de RO4 en présence de TBA (97 %) est presque identique à celui obtenu en absence de cet alcool (100 %) après 30 minutes d'irradiation, entraînant ainsi une disparition totale du colorant. En tenant compte des données antérieures [5,7], en particulier la valeur significativement élevée de la constante de vitesse $k(\bullet OH)$ par rapport à celle de $k(SO_4\bullet)$, on peut conclure que la contribution (3 %) des radicaux hydroxyle à l'oxydation de ce colorant est négligeable. En d'autres termes, lors de l'utilisation du système UV/ $SO_4\bullet$, le RO4 réagit principalement avec les radicaux $SO_4\bullet$. Les résultats obtenus avec l'ajout d'éthanol confirment également cette conclusion. Dans ce cas, le taux d'inhibition enregistré n'est que de 30 % après 30 minutes de contact, alors qu'on s'attendait à une inhibition presque totale. En réalité, le taux d'inhibition dépend considérablement de la dose (ou du pourcentage) d'alcool ajouté.

Dans le cas de RR184, on remarque que l'effet inhibiteur de TBA sur la réaction de photodégradation est d'environ 21 %, alors que celui d'EtOH est de 61 %. Ces deux valeurs confirment que ce colorant réagit également avec les radicaux $\bullet OH$ formés, mais la réaction avec les radicaux $SO_4\bullet$ reste majoritaire (plus de 79 %). En conséquence, les radicaux sulfate et hydroxyle contribuent tous les deux à la dégradation du RR184, avec des pourcentages différents.

- Enfin, si le comportement de DR80 vis-à-vis de TBA est similaire à ceux des deux autres substrats, il n'en est pas de même pour la réactivité avec EtOH. En effet, après 10 min de réaction le colorant est éliminé à plus de 91,4 %, alors qu'en présence de TBA et EtOH, il est réduit à 42 % et 10,4 % respectivement, soit des taux d'inhibition de 54 % et 88,6 %. Ainsi, les radicaux $\bullet OH$ ont un rôle significatif dans la dégradation de DR80.

Ces résultats sont en parfait accord avec les données de la littérature, qui mettent en évidence le rôle des deux radicaux $\bullet OH$ et $SO_4^{\bullet -}$ dans la dégradation des colorants, avec une prédominance générale de ces derniers lors de l'utilisation du procédé PS/UV [5-7;11-14].

V.6 Activation thermique de PS

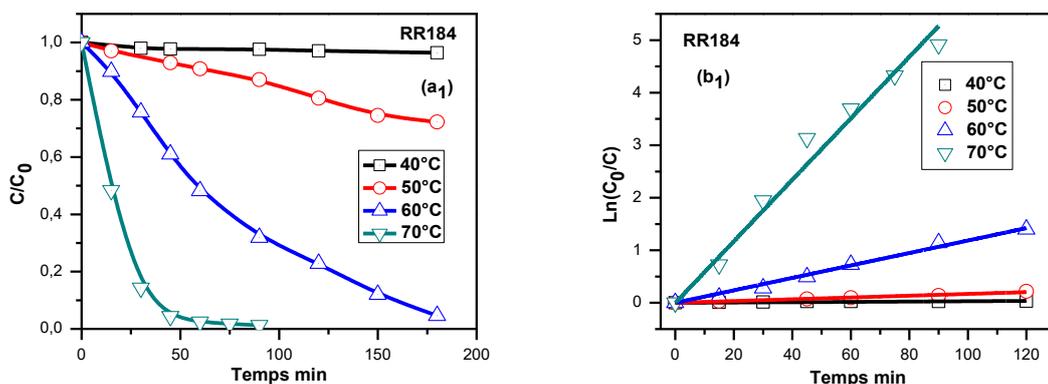
Comme mentionné précédemment dans le chapitre 1, il y a plusieurs façons d'activer le PS, comme l'activation par les UV, les métaux de transition, les minéraux et les oxydes métalliques, la chaleur, les alcalins et les ultrasons. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés, en plus de l'irradiation UV, à l'activation thermique du persulfate. Pour se faire, le réacteur à double paroi, contenant le mélange colorant (0,1 mM)/PS (5 mM), à pH naturel, a été relié à un bain thermostaté, ce qui permet de contrôler la température de la réaction à des températures de 40 °C à 70 °C.

V.6.1 Effet de la chaleur seule

Avant d'examiner l'efficacité du procédé chaleur/PS pour dégrader les trois colorants, il a été indispensable de vérifier leur comportement vis-à-vis de la chaleur seule (absence de PS). Les résultats obtenus ont montré qu'il n'y avait pas une décomposition significative ni à 60 °C ni même à 70 °C. Les solutions examinées sont donc extrêmement stables dans la plage de températures sélectionnée (40 à 70°C).

V.6.2 Procédé PS/Chaleur

L'activation thermique de PS, entre 40 °C et 70 °C, conduit à des cinétiques de décoloration très rapide comme le montre la figure V.7. Les courbes de cette figure indiquent que l'élévation de la température favorise la dégradation des colorants.



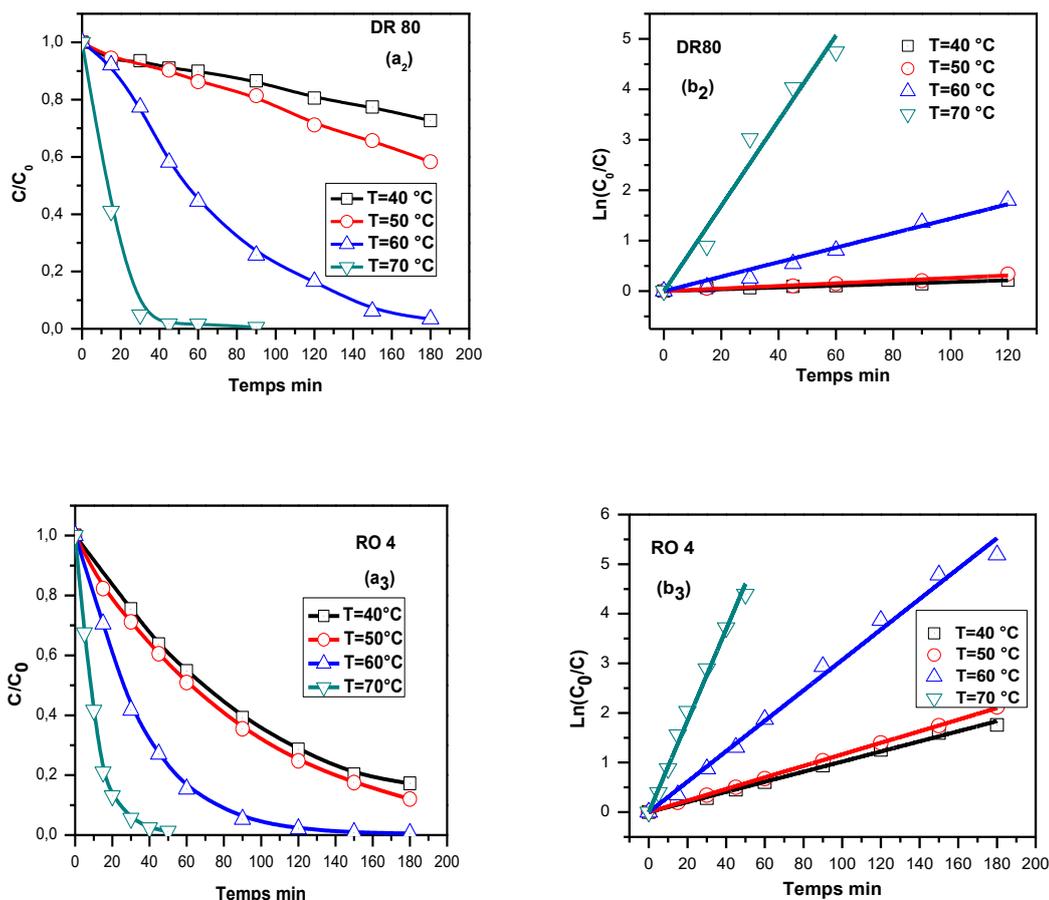


Fig.V.7 : Dégradation des colorants par le procédé PS/chaleur
(a) Cinétiques de dégradation ; (b) Linéarisation des cinétiques de dégradation
 Conditions : $[colorant]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[S_2O_8^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$, pH libre, milieu aéré

A titre d'exemple, les taux d'élimination de RO4 enregistrés sont de 45, 50 et 85 % après 60 min de réaction à 40°C, 50 °C et 60 °C, respectivement, alors qu'une décoloration totale a pu être obtenue en 50 minutes à 70 °C.

D'après la figure V.7.b et le tableau V.5 on constate que les constantes de vitesse sont faibles à 40°C et 50°C. Mais à des valeurs plus élevées (> 50 °C), ces constantes augmentent considérablement.

**Tableau V.5 : Constantes de vitesse de dégradation des colorants
par le procédé PS/chaleur**

	RO4		RR184		DR80	
Température	$k_{app} \cdot 10^{+2}(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_{app} \cdot 10^{+2}(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_{app} \cdot 10^{+2}(\text{min}^{-1})$	R^2
40 C°	1,02	0,9984	0,044	0,9804	0,18	0,9720
50 C°	1,17	0,9998	0,17	0,9941	0,26	0,9866

60 C°	3,07	0,9968	1,19	0,9863	1,44	0,9947
70 C°	9,21	0,9968	6,11	0,9933	8,45	0,9866

Il est démontré par ces résultats qu'une amélioration remarquable de la décomposition des colorants peut être obtenue en augmentant simplement la température de la solution. Cette efficacité est due à l'augmentation de la rupture de la liaison superoxyde O-O dans la structure de PS ((SO₃-O-O-SO₃)²⁻) pour produire des espèces réactives. En effet, après avoir absorbé l'énergie thermique, une molécule de PS peut se décomposer pour former deux radicaux sulfate (SO₄^{•-}). Une température plus élevée entraînera donc la formation de plus de SO₄^{•-} (Eq.V2), ce qui conduit à une oxydation plus rapide des colorants.



Il a été rapporté que l'énergie d'activation requise pour rompre thermiquement le lien O—O dans la réaction non catalysée est de 130 à 140 kJ/mol [15-16]. Le fait que cette énergie d'activation soit relativement élevée suggère que la réaction de décomposition thermique du persulfate sera lente à la température ambiante. De plus, plusieurs auteurs affirment que la décomposition du persulfate en milieu aqueux ne peut se produire qu'à une température de 50 °C [15-16].

V.6.3 Etude thermodynamique

V.6.3.1 Calcul des Energies d'activation

L'énergie d'activation est la quantité d'énergie thermique nécessaire pour lancer un processus chimique, le plus souvent une réaction. En effet, pour démarrer un processus, on doit souvent faire face à une barrière énergétique (c'est-à-dire apporter un minimum d'énergie pour le démarrage). Cette quantité est exprimée, selon le système international d'unités, en kJ/mol. L'énergie peut être calculée selon la loi d'Arrhenius, qui permet le calcul de la constante de vitesse **k** en fonction de la température par la relation suivante [17]:

$$k_{app} = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{Eq.V.3}$$

Où :

k_{app} : la constante de vitesse ; **A** : le facteur pré-exponentiel ; **E_a** : l'énergie d'activation de la réaction ; **R** : la constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹) et **T** : la température absolue (°K).

L'équation V.3 peut également s'écrire sous la forme logarithmique (eq.V.4) ; forme très utile pour la détermination graphique de l'énergie d'activation :

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad \text{Eq.V.4}$$

Les courbes de variation de $\ln(k)$ en fonction de l'inverse de la température sont représentées sur la figure V.8. Les droites ainsi obtenues permettent facilement le calcul des énergies d'activation des colorants en utilisant leurs pentes (tableau V.6).

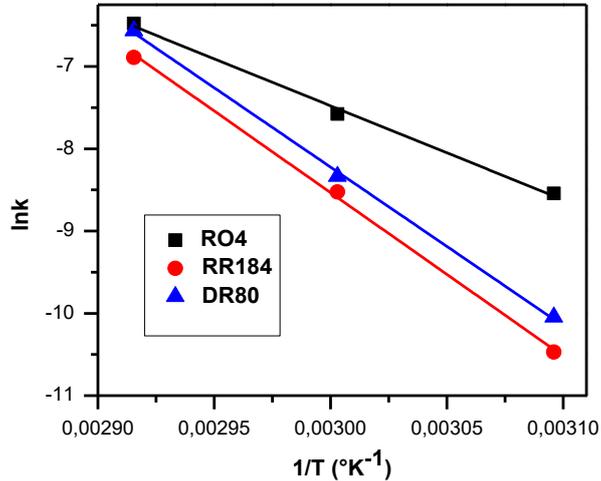


Fig.V.8 : Variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$
Conditions : $[colorant]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[S_2O_8^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$, pH libre, milieu aéré

En ce qui concerne la fiabilité des données, les trois colorants présentent des coefficients R^2 élevés, indiquant une excellente corrélation.

Tableau V.6 : Energies d'activation des colorants

Colorant	E_a (kJ/mol)	A (s^{-1})	R^2
RO4	$94,934 \pm 5,207$	$4,259 \times 10^{11}$	$0,9940$
RR184	$165,056 \pm 5,379$	$1,445 \times 10^{22}$	$0,9979$
DR80	$160,250 \pm 4,315$	$3,484 \times 10^{21}$	$0,9985$

En se basant sur les informations fournies dans le tableau V.6, l'énergie d'activation la plus basse est observée pour le RO4 (94,934 kJ/mol), ce qui signifie que ce colorant nécessite la moindre quantité d'énergie pour se dégrader. Par contre, les deux autres colorants (RR184 et DR80) requièrent des énergies d'activation plus élevées, ce qui indique qu'ils sont plus stables et moins réactifs que RO4.

Ces résultats démontrent que la dégradation de nos colorants par l'activation thermique des persulfates requiert une énergie d'activation significative. Il est donc évident que la réaction devient plus difficile à déclencher lorsque l'énergie d'activation est élevée.

Enfin, on peut également constater que les énergies d'activation de DR80 et RR184 sont respectivement 1,74 et 1,69 plus élevées que celle de RO4. Par ailleurs, la valeur de E_a qui caractérise le RO4 est proche de celles de l'oxydation de quelques composés chimiques, par le même procédé, tels que le bisphenol (112,9 kJ/mol) et le biosoprolol (119,8 kJ/mol) [2,18].

V.6.3.2 Paramètres thermodynamiques

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final. L'énergie de Gibbs est composée de deux termes : enthalpique (ΔH° : variation d'enthalpie) et entropique (ΔS° : variation d'entropie) (équation 5). Le premier exprime l'énergie d'interaction entre les molécules, et le second leur modification ou leur réorganisation [19].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{Eq.V.5}$$

Lorsque ΔG° est négative, la réaction est spontanée et libère de l'énergie. Si elle est positive, c'est la réaction dans le sens inverse qui est spontanée. Quand elle est nulle, la réaction est à l'équilibre thermodynamique.

Il est bien admis qu'à toute réaction est associée une constante d'équilibre, elle-même reliée à l'enthalpie libre standard de réaction par la relation :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad \text{Eq.V.6}$$

Ou encore

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad \text{Eq.V.7}$$

K : étant la constante d'équilibre qui représente le rapport entre la concentration du colorant dégradé et sa concentration restante, **R** : la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹), et **T** : la température absolue (K).

D'autre part, la constante d'équilibre (**K**) est reliée à la constante de vitesse (**k**) par la relation simple suivante [20-21]:

$$k = K.T.(k_B/h) \quad \text{Eq.V.8}$$

Où, **h** et **k_B** sont les constantes de Planck (6,62×10⁻³⁴ J.s) et de Boltzmann (1,38×10⁻²³ J.K⁻¹), respectivement.

En tenant compte des trois équations V.4, V.7 et V.8, on aboutit à deux autres équations d'une importance capitale pour la détermination de ΔH° et ΔS° , également connues sous le nom des relations d'Eyring [3, 21] :

- la première décrit la constante de vitesse des réactions chimiques en fonction de la température :

$$\ln(k/T) = \left(\ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Eq.V.9}$$

- la deuxième relie l'énergie d'activation à l'enthalpie [21-22] :

$$E_a = \Delta H^\circ + RT \quad \text{Eq.V.10}$$

L'équation V.9 donne la variation de $\ln(k/T)$ en fonction de l'inverse de la température. C'est une droite dont la pente est $\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right)$ et l'intersection avec l'axe des ordonnées $\ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$.

Grâce aux droites de la figure V.9, il a été possible de calculer l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre, caractérisant la dégradation des colorants examinés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.7.

Les colorants présentent des enthalpies positives, ce qui indique que leur dégradation par le procédé chaleur/PS est un processus endothermique. Autrement dit, les réactifs absorbent la chaleur du milieu pendant la réaction. Ce résultat était prévu en raison de l'augmentation de la vitesse de réaction avec la hausse de la température. Les colorants montrent donc des tendances similaires en termes d'endothermicité dans la gamme de température 40° - 70 °C.

Du point de vue ordre de réactivité, les valeurs de ΔH° obtenues confirment l'ordre cité auparavant, c'est à dire : **RO4 > DR80 > RR184**.

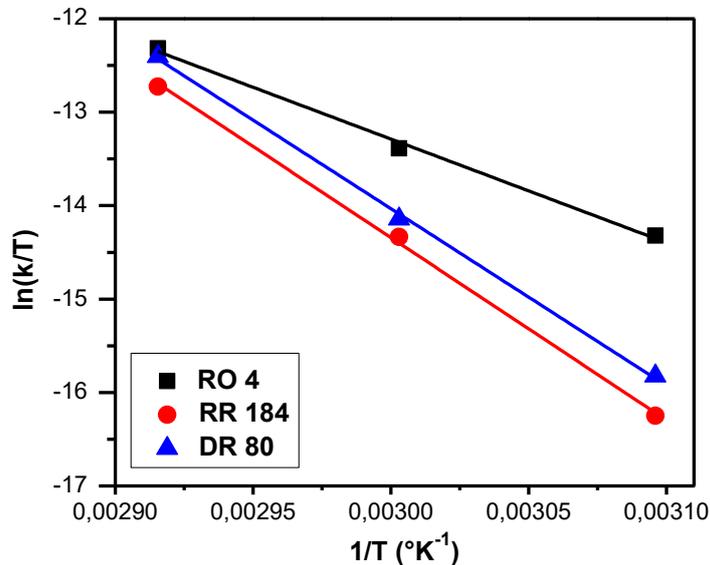


Fig.V.9 : Variation de $\ln(k/T)$ en fonction de $1/T$
Conditions : $[colorant]_0 = 0,1$ mM, $[S_2O_8^{2-}]_0 = 5$ mM, pH libre, milieu aéré

Tableau V.7 : Dégradation des colorants par le système Chaleur/PS
Paramètres thermodynamiques (valeurs de ΔH° , ΔS° et ΔG°)

Colorant	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	T (°K)	ΔG° (kJ/mol)
RO4	92,168 ± 5,183	-31,500 ± 15,580	323	102,342 ± 0,151
			333	102,657 ± 0,042
			343	102,972 ± 0,161
RR184	162,290 ± 5,403	+ 189,224 ± 16,241	323	101,171 ± 0,157
			333	99,278 ± 0,043
			343	97,386 ± 0,168
DR80	157,487 ± 4,292	+ 177,396 ± 12,899	323	100,188 ± 0,126
			333	98,414 ± 0,035
			343	96,640 ± 0,132

Il est également observé une augmentation de l'entropie ($\Delta S^\circ > 0$), et par conséquent une complexité dans le système, ou encore une croissance du désordre dans le milieu réactionnel des systèmes associés à RR184 et DR80. Ceci est certainement dû à la régénération dans le milieu de plusieurs espèces réactives, notamment radicalaires, mais aussi à la formation de différents sous-produits de dégradation des colorants. Au contraire, le RO4 présente une entropie négative. Dans ce cas, le milieu semble être plus ordonné que celui des deux cas précédents.

Les trois colorants ont des ΔG° positives pour toutes les températures sélectionnées. Cela suggère que les réactions ne sont pas spontanées dans nos conditions opératoires. Ce résultat était inattendu, car en règle générale, les composés organiques se dégradent spontanément sous l'effet de l'attaque par les radicaux sulfate et hydroxyle. Cependant, il existe des cas de réactions où l'enthalpie libre est positive. Ces réactions sont endothermiques et requièrent beaucoup de chaleur (enthalpies très élevées), tout en ayant des valeurs d'entropie faibles. Le signe positif de l'enthalpie libre peut également être expliqué par le fait que la régénération des radicaux sulfate, responsables de la décomposition des colorants, est un processus non spontané : la rupture de la liaison peroxyde (SO₃-O-O-O₃S)²⁻ nécessite de grande quantité de chaleur.

A partir de l'énergie d'activation (Eq.V.10), il est également possible de calculer aisément l'enthalpie standard ΔH° à différentes températures, pour pouvoir déduire ensuite la valeur moyenne pour chaque colorant. Les valeurs obtenues sont comparées à celles calculées graphiquement (tableau V.8).

Tableau V. 8 : Calcul et Comparaison des enthalpies standards (ΔH°)

colorant	$\Delta H^\circ = E_a - RT$ (kJ.mol ⁻¹)			$\Delta H^\circ_{\text{moyenne}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H^\circ_{\text{(graphique)}}$ (kJ.mol ⁻¹)
	(323 K)	(333 K)	(343 K)		
RO4	92,249	92,165	92,082	92,165± 5,207	92,168± 5,183
RR184	162,374	162,291	162,208	162,291±5,379	162,290 ± 5,403
DR80	157,564	157,481	157,398	157,481± 4,315	157,487 ± 4,292

Les données du tableau V.8 indiquent clairement que les enthalpies calculées à partir de la relation d'Eyring et celles déterminées graphiquement sont identiques. Les deux méthodes peuvent donc être utilisées pour la détermination de ΔH° des réactions de photodégradation.

V.7 Etude Comparative

Afin de faciliter la visualisation des résultats expérimentaux et de permettre une comparaison approfondie des différents comportements des trois colorants vis-à-vis des deux systèmes PS/UV et PS/Chaleur, mais aussi par rapport aux deux autres systèmes examinés au chapitre IV, à savoir acétone/UV et H₂O₂/UV, nous avons jugé utile de présenter la Comparaison:

- de la dégradation de chaque colorant par les deux procédés PS/UV et PS/Chaleur,
- des performances deux procédés PS/UV et PS/Chaleur,
- des performances des procédés acétone/UV, H₂O₂/UV et PS/UV.

V.7.1 Comparaison de la dégradation des colorants par PS/UV et Chaleur/UV

La dégradation des colorants en présence de PS, en milieu aqueux, dépend de plusieurs facteurs, dont la concentration du colorant, la concentration et le mode d'activation des ions S₂O₈²⁻.

Les constantes cinétiques correspondant aux courbes de dégradation des trois colorants par les systèmes PS/UV et chaleur/PS sont illustrées sur la figure V.10 (a, b et c).

Quelle que soit la concentration initiale des colorants et de PS, l'ordre général pour les deux procédés est le suivant: **$k_{\text{app}}(\text{RO4}) > k_{\text{app}}(\text{DR80}) > k_{\text{app}}(\text{RR184})$**

En d'autres termes, RO4 réagit de manière plus favorable et plus rapide avec le couplage UV/PS et/ou chaleur/PS, conduisant ainsi à une dégradation plus efficace. Cette différence de réactivité des colorants peut être attribuée à leurs structures chimiques différentes et, par conséquent, à leurs capacités à interagir avec les radicaux produits. Ces informations sont importantes pour comprendre les mécanismes de dégradation des colorants et pour optimiser l'efficacité des processus de traitement.

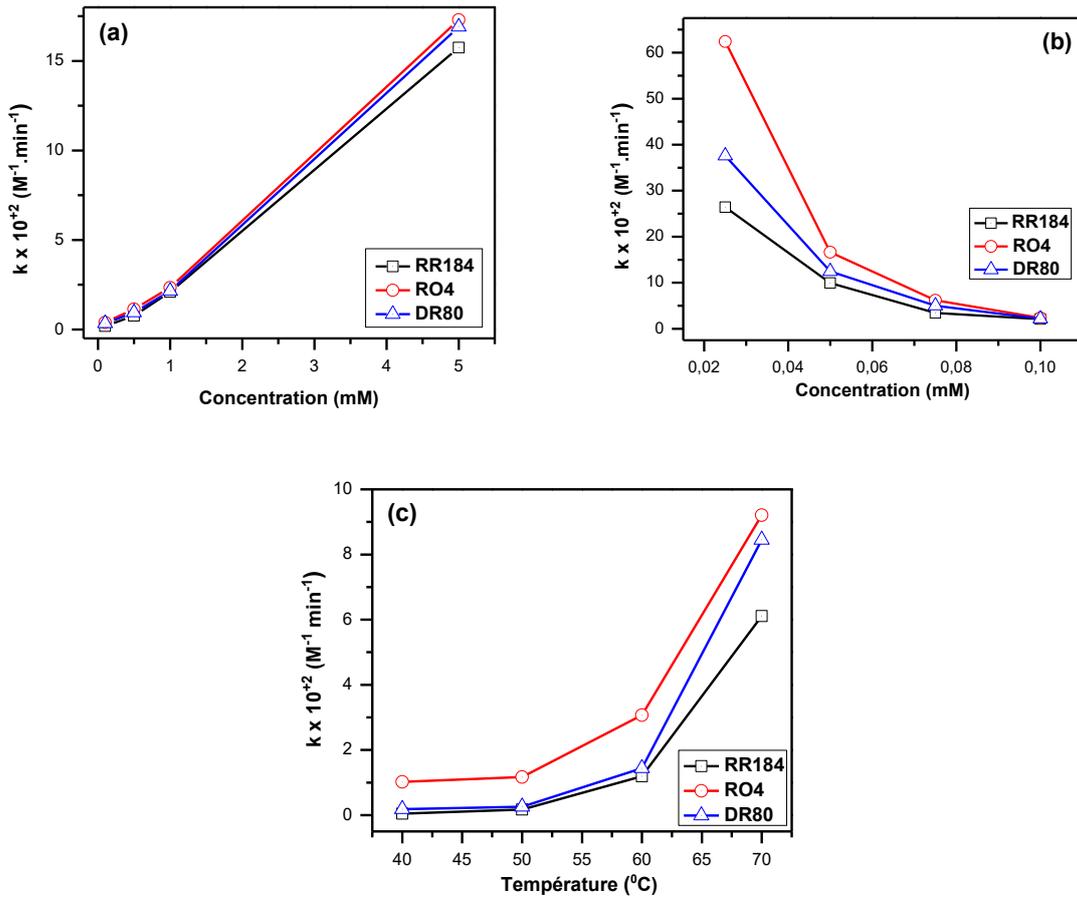


Fig.V.10 : Dégradation des trois colorants par le système :

- a) UV_{254nm}/PS : $[colorant]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[PS] = 0,1 \text{ à } 5 \text{ mM}$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$
- b) UV_{254nm}/PS : $[colorant]_0 = 0,025 \text{ mM à } 0,1 \text{ mM}$, $[PS] = 1 \text{ mM}$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$
- c) $Chaleur/PS$, $[PS] = 5 \text{ mM}$, $[colorant]_0 = 0,1 \text{ mM}$,
 pH libre et milieu aéré

En effet, l'ordre de réactivité obtenu pour les deux systèmes précédant (PS/UV et PS/Chaleur) est le même ordre obtenu pour les deux procédés utilisés dans le chapitre IV (UV/ H_2O_2 , UV/acétone).

Le procédé d'oxydation avancé basé sur l'activation physique (irradiation UV) et thermique de PS vient donc confirmer l'ordre de réactivité des colorants, à savoir :

$$k_{app}(RO4) > k_{app}(DR80) > k_{app}(RR184)$$

V.7.2 Comparaison des performances des deux procédés PS/UV et PS/Chaleur

Les courbes de la figure V.11 montrent clairement que les trois colorants ont un comportement presque similaire vis-à-vis des deux modes d'activation.

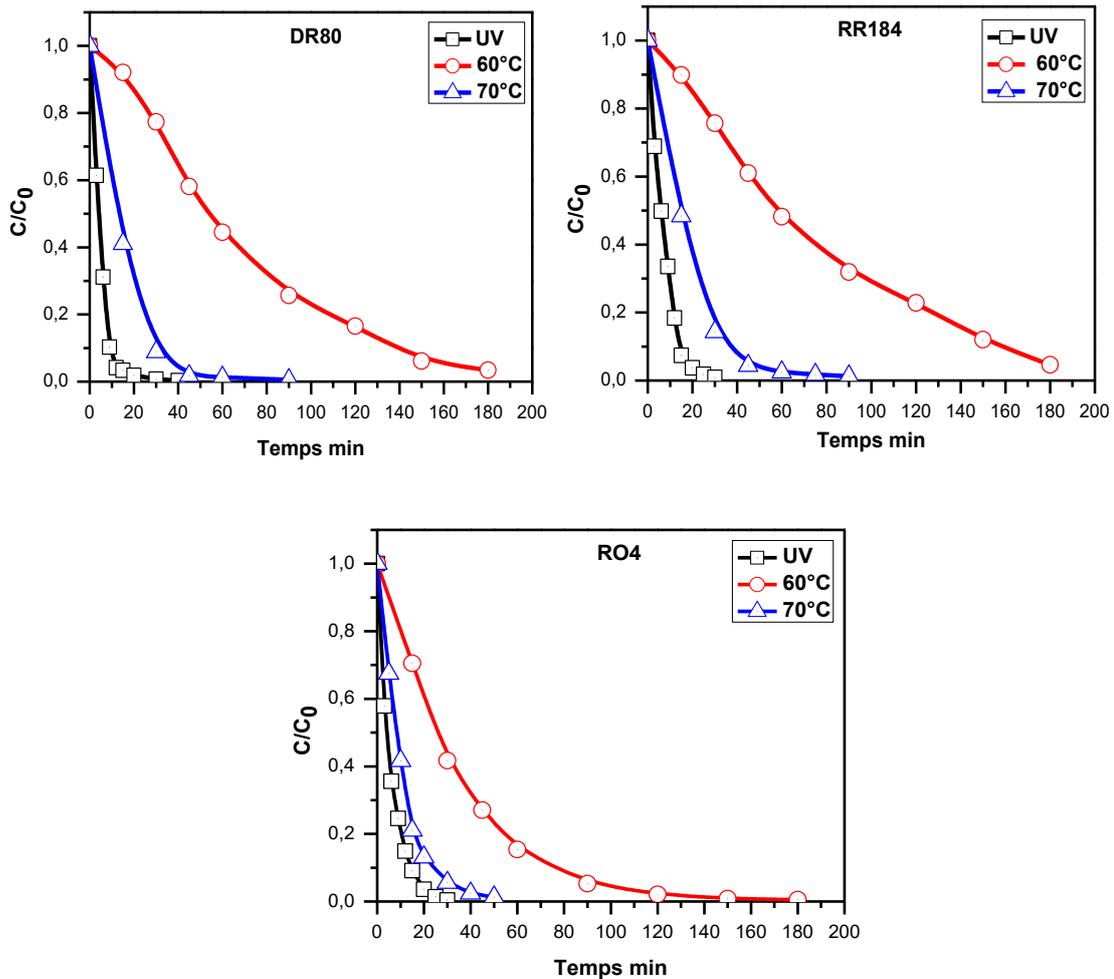


Fig.V.11 : Dégradation des trois colorants : Comparaison des deux modes d'activation de PS (Rayonnement UV et thermique)

L'augmentation de la température, de 40°C à 70 °C, entraîne une augmentation du taux de décoloration, mais les taux obtenus sont au-dessous de ceux enregistrés avec l'application de l'activation par le rayonnement UV (UV/PS). Par ailleurs, le procédé chaleur/PS est plus adopté en raison des effets secondaires indésirables des rayonnements UV sur la santé. Donc, on constate que pour les trois colorants examinés le procédé PS/UV est plus performant que le procédé PS/chaleur.

V.7.3 Comparaison des procédés acétone/UV, H_2O_2 /UV, PS/UV et PS/chaleur

Les résultats des deux chapitres IV et V permettent d'illustrer les différences de performances obtenues pour la dégradation des trois colorants par les différents procédés examinés dans ce travail (acétone/UV, H_2O_2 /UV, PS/UV et PS/chaleur) (figure V.12).

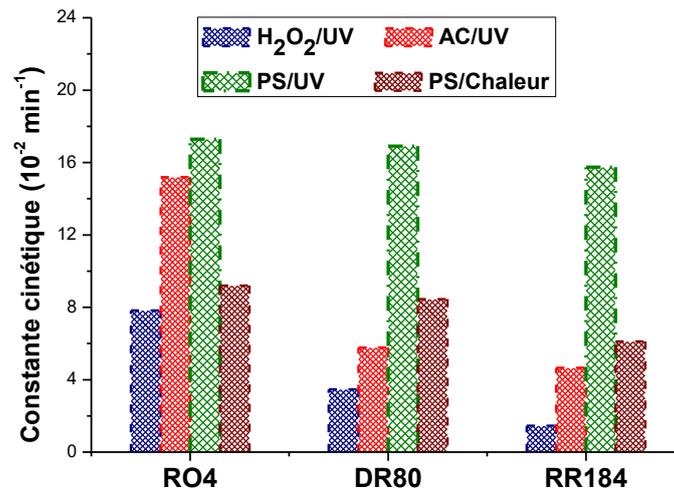


Fig.V.12 : Dégradation des colorants RO4, DR80 et RR184

Comparaison des performances des procédés H₂O₂/UV, acétone/UV, PS/UV et PS/chaleur ([colorant]₀ = 0,1 mM; [H₂O₂]₀ = [acétone]₀ = 50 mM; [S₂O₈²⁻]₀ = 5 mM; PS/chaleur (T = 70 °C))

La figure V.12 montre en particulier que :

- les cinétiques de dégradation les plus rapides sont obtenues avec le procédé PS/UV,
- l'élimination des polluants par les deux systèmes PS/UV et PS/chaleur nécessite des doses de réactifs chimiques (persulfate) beaucoup plus faibles qu'avec les systèmes acétone/UV, H₂O₂/UV (H₂O₂ et acétone),
- les performances du procédé PS/chaleur sont meilleures que celles d'acétone/UV et H₂O₂/UV. Autrement dit, l'ordre de performance est le suivant :

PS/UV > PS/chaleur > acétone/UV > H₂O₂/UV > UV

Cet ordre peut être expliqué par une cinétique de formation de radicaux sulfate et hydroxyles plus rapide dans les deux premiers procédés. De plus, les radicaux SO₄^{•-} ont un pouvoir oxydant plus élevé ($E_0(SO_4^{\bullet-}/SO_4^{2-}) = 2,60 - 3,10 V_{NHE}$) que celui des radicaux OH[•] ($E_0(OH^{\bullet}/OH^-) = 1,90 - 2,70 V_{NHE}$) [23]. Par ailleurs, l'excellent transfert de masse et la bonne interaction entre le radical SO₄^{•-} et le colorant cible sont rendus possibles par la durée de vie prolongée de ce radical librement diffusible ($t_{1/2} = 30-40 \mu s$) par rapport à •OH ($t_{1/2} < 1 \mu s$) [24-25].

V.8 Conclusion

Deux processus d'oxydation avancés très efficaces pour la dégradation des contaminants organiques dans l'eau ont été examinés. Les deux processus reposent sur l'activation du

persulfate ($S_2O_8^{2-}$ ou encore PS), ce qui aboutit à la formation d'espèces oxydantes extrêmement puissantes dans la phase aqueuse. Les trois contaminants modèles de l'industrie du textile présentant une diversité de structure ont été testés : RO4, DR80 et RR184.

Les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre, qui ont porté sur l'activation de $S_2O_8^{2-}$ par le rayonnement UV, ont permis de mettre en évidence l'efficacité élevée du processus et d'estimer les constantes de vitesse de décoloration des solutions ($17,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $16,91 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ et $15,75 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ pour RO4, DR80 et RR184 respectivement. Conditions : $[\text{colorant}]_0 = 0,1 \text{ mM}$; $[S_2O_8^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$ à pH libre).

Dans ce cas, les radicaux primaires sulfates ($SO_4^{\bullet-}$) et hydroxyle (OH^{\bullet}) ont été identifiés avec des études de piégeage de radicaux utilisant deux alcools spécifiques (Ethanol et *tert*-butanol).

L'étude de l'oxydation des colorants a également permis d'illustrer l'influence de la concentration du persulfate mais aussi celle des colorants sur les cinétiques de leur décomposition. En effet, la hausse de la dose initiale de PS (0,1 mM à 5 mM) permet d'accroître considérablement l'efficacité du procédé (augmentation des constantes de vitesse et des taux de dégradation des colorants). Par contre, il a été observé que la réaction de dégradation prend un temps plus long lorsque la concentration initiale du colorant augmente.

Les résultats obtenus dans la deuxième partie de cette étude ont montré que l'activation thermique de persulfate entre 40 °C et 70 °C, conduit à une élimination très rapide des colorants, notamment à $T = 70 \text{ °C}$. Les cinétiques obtenues ont été correctement modélisées par une cinétique d'ordre apparent 1. Par ailleurs, l'étude thermodynamique a permis le calcul des énergies d'activation (E_a), des enthalpies (ΔH°), des entropies (ΔS°) et des enthalpies libres (ΔG°) relatives à la dégradation des trois colorants. Il ressort de ces réactions que le processus est endothermique et non spontanée sur la gamme de température sélectionnée.

Les performances des procédés étudiés pour l'oxydation des trois colorants ont été comparées. L'oxydation par $S_2O_8^{2-}/UV$ était un peu plus rapide et efficace que par $S_2O_8^{2-}/\text{chaleur}$. Cette différence est expliquée par le fait que l'activation thermique est efficace pour des températures élevées ($> 70 \text{ °C}$). De plus, le $S_2O_8^{2-}/UV$ est plus performant que les deux autres procédés acétone/UV et H_2O_2/UV . Ceci est attribué au pouvoir oxydant très élevé des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et leur réactivité sélective par rapport aux radicaux OH^{\bullet} .

Enfin, l'ordre de réactivité des colorants vis-à-vis de tous les procédés appliqués est toujours le même : $RO4 > DR80 > RR184$. Ce comportement, lié aux structures chimiques des substrats, a été bien détaillé dans le chapitre V.

Références

- [1] Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.P and Ross A.B. Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet OH/O\bullet-$) in aqueous solution. *Journal Phys. Chem.*17 (1988), 513-886.
- [2] Jie Ma, Yi Ding, Liping Chi, Xin Yang, Yingjie Zhong, Zhiheng Wang & Quan Shi. Degradation of benzotriazole by sulfate radicalbased advanced oxidation process. *Journal of Environmental Technology* (2019). <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1625959>.
- [3] Yong-Tao Li, Jiu-Jiang Zhang, Yu-Hang Li, Jing-Lin Chen, Wan-Ying Du. Treatment of soil contaminated with petroleum hydrocarbons using activated persulfate oxidation, ultrasound, and heat: A kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal* 428 (2022), 131336.
- [4] Cataldo, F., Hydrogen peroxide photolysis with different UV light sources including a new UV-Led light source. *New Front. Chem.* 23(2) (2014), 99-110.
- [5] Xian, G., Niu, L., Zhang, G., Zhou, N., Long, Z., Zhi, R., An efficient CuO- γ Fe₂O₃ composite activates persulfate for organic pollutants removal: performance, advantages and mechanism. *Chemosphere* 242, 125191. Xiao, P.-f., An, L., Wu, D.-d., (2019).
- [6] Kang, Y.-G., Vu, H.C., Le, T.T., Chang, Y.-S., Activation of persulfate by a novel Fe (II)-immobilized chitosan/alginate composite for bisphenol A degradation. *Chem. Eng. J.* 353(2018), 736-745.
- [7] Zhou, L., Ferronato, C., Chovelon, J.-M., Sleiman, M., Richard, C., Investigations of diatrizoate degradation by photo-activated persulfate. *Chem. Eng. J.* 311(2017), 28-36.
- [8] Chenju Liang and Hsin-Wey Su, Identification of Sulfate and Hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009), 5558-5562.
- [9] Hung-Yee Shu., Ming-Chin Chang, "Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H₂O₂ process", *J. Hazardous Materials B125*(2005), 96-101.
- [10] Zhang, Y., Xiao, Y., Zhong, Y., Lim, T.-T.,. Comparison of amoxicillin photodegradation in the UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: reaction kinetics, degradation pathways, and antibacterial activity. *Chem. Eng. J.* 372(2019), 420e428.
- [11] Xinxin Ding , Leonardo Gutierrez , Jean-Philippe Croue , Minrui Li, Lijun Wang, Yuru Wang, Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Kinetics, mechanisms, and comparison. *J. Chemosphere* 253 (2020) 12665.
- [12] Shao, F., Wang, Y., Mao, Y., Shao, T., Shang, J.,. Degradation of tetracycline in water by biochar supported nanosized iron activated persulfate. *Chemosphere* 261(2020), 127844.
- [13] Carmen S.D. Rodrigues , Sofia n.A. Aziz , M.F.R. Pereira, O.S.G.P. Soares, Luís M. Madeira. Degradation of *p*-Nitrophenol by activated persulfate with carbon-based materials *Journal of Environmental Management* 343 (2023) 118140.
- [14] Liu yang He, Huan Chen , Li Wu , Zulin Zhang , Yongfei Ma, Jing Zhu, Jingxuan Liu, Xiaoke Yan, Hong Li, Lie Yang . Synergistic heat/UV activated persulfate for the treatment of nanofiltration concentrated leachate *Ecotoxicology and Environmental Safety* 208 (2021) 111522.
- [15] Kolthoff, I.M., et Miller, I.K.. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951): 3055-3059.

- [16] Price, G.J., et Clifton, A.A. Sonochemical acceleration of persulfate decomposition. *Polymer*, 37(17) (1996): 3971–3973.
- [17] Jagannadham V., How do we introduce the Arrhenius factor (A) to graduate students? *Creative Education*, Published by Scientific Research Publishing Inc (USA) 1, 128 (2010).
- [18] Shahin Ahmadi, Chinenye Adaobi Igwegbe & Somayeh Rahdar. The application of thermally activated persulfate for degradation of Acid Blue 92 in aqueous solution. *International Journal of Industrial Chemistry* (2019).
<https://doi.org/10.1007/s40090-019-0188-1>.
- [19] Zahaf F., Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de doctorat en sciences. Université Mustapha Stambouli-Mascara (2016).
- [20] Frost A. A. and Pearson R. G., *Kinetics and Mechanism*, Wiley Eastern, First reprint, New Delhi, (1971), 71
- [21] Sanjeev R., Padmavathi D. A., Jagannadham V., The 'Yard Stick' to Interpret the Entropy of Activation in Chemical Kinetics: A Physical-Organic Chemistry Exercise *World Journal of Chemical Education*, 1/6(2018), 78-81. DOI:10.12691/wjce-6-1-12.
- [22] Glasstone S., Laidler K. J. and Eyring H., *The theory of rate processes*, McGraw-Hill (1941).
- [23] Oh W.D., Dong Z., Lim T.T.; Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194 (2016), 169-201.
- [24] Matta R., Tlili S., Chiron S., Barbati S.; Removal of carbamazepine from urban wastewater by sulfate radical oxidation. *Environ. Chem. Lett.* 9, 3(2011) 347-353.
- [25] Olmez-Hanci T., Arslan-Alaton I.; Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chem. Eng. J.* 224 (2013) 10-16.

Conclusion
Générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux résiduelles industrielles, a eu pour objectif principal d'étudier la phototransformation directe de composés organiques et de montrer l'intérêt de l'association du rayonnement UV au peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂), à l'acétone (UV/H₂O₂) et au persulfate (UV/S₂O₈²⁻). L'étude a porté sur l'oxydation de deux colorants réactifs : le Réactif Orange 4 (RO4) et le Réactif Rouge 184 (RR184) et un colorant direct : le Rouge Direct 80 (DR80). Les trois colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile à Constantine (unité COTEST, Chaabat-Erssas).

Sur le plan expérimental, l'oxydation par les procédés étudiés a été réalisée dans un réacteur en quartz en mode statique à pH libre (6,5 -7,0) sous irradiation UVc (254 nm) en milieu aéré, à partir de solutions préparées dans l'eau distillée. Dans un premier temps, des expériences par irradiation UV seule ont été effectuées afin d'évaluer les performances de la photolyse directe.

❖ Photolyse directe des colorants par irradiation UV (254 nm)

Les résultats de l'étude de la phototransformation des trois colorants ont permis de montrer que l'irradiation UV, pendant 6 heures, n'entraîne que des taux faibles de décoloration des solutions. Sur le plan cinétique, toutes les réactions sont bien décrites par un ordre apparent un et ont mis en évidence l'effet de la concentration des colorants sur l'efficacité photochimique et le rendement quantique de dégradation.

- Ordre de réactivité en milieu dilué ($C_0 < 0,05$ mM): DR80 >> RO4 > RR184.
- Ordre de réactivité en milieu concentré ($C_0 \geq 0,05$ mM): RO4 > RR184 > DR80

Ce comportement a permis de conclure que la structure chimique de la molécule joue un rôle important dans le processus de photolyse.

❖ Photodégradation des colorants par les procédés UV/H₂O₂ et UV/acétone

La photolyse de l'acétone a été étudiée et comparée au procédé H₂O₂/UV pour l'élimination des trois colorants textiles commerciaux en solution aqueuse à pH = 6,5-6,8 et T = 20 ± 2 °C. Les deux systèmes ont réussi à dégrader les colorants étudiés, avec une élimination de plus de 98 % en 60 minutes ($[\text{colorant}]_0 = 0,1$ mM et $[\text{acétone}]_0$ ou $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50$ mM).

L'irradiation des solutions de RR184, de RO4 et de DR80 à 254 nm en présence de peroxyde d'hydrogène ou d'acétone accélère considérablement leur décoloration. Cependant, la combinaison UV/acétone était toujours plus efficace que le système UV/H₂O₂: les constantes de vitesse de réaction (k_{app}) obtenues avec UV/acétone étaient plus élevées qu'avec UV/H₂O₂,

ce qui indique que les radicaux méthyle sont plus sélectifs dans la dégradation des colorants que les radicaux hydroxyle.

Les tests de piégeage de radicaux effectués à l'aide de sondes spécifiques (alcools et nitrite), ont révélé que les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{CH}_3$ étaient les principales espèces responsables de la dégradation des colorants avec UV/H₂O₂ et UV/acétone (> 80 %), respectivement.

L'ordre de réactivité avec les deux procédés était le même : **RO4 > DR80 > RR184**.

Sur la base de ce comportement, il a été possible de conclure que l'efficacité d'élimination des colorants textiles par les deux processus est étroitement liée à leurs structures chimiques. Le mécanisme RAF à N1, N2 et N1 pour DR80, RO4 et RR184 a pu expliquer l'ordre de réactivité des trois colorants initiée par les $\cdot\text{OH}$ selon les calculs thermodynamiques basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

❖ Dégradation des colorants par la photoactivation et l'activation thermique de S₂O₈²⁻ :

Les deux processus reposent sur l'activation du persulfate (S₂O₈²⁻ ou encore PS), ce qui aboutit à la formation d'espèces oxydantes extrêmement puissantes dans la phase aqueuse.

Les résultats de l'activation de S₂O₈²⁻ par le rayonnement UV (254 nm), ont permis de mettre en évidence l'efficacité élevée du processus et d'estimer les constantes de vitesse de décoloration des solutions.

Les tests d'identification des radicaux, utilisant deux alcools spécifiques (Ethanol et *tert*-butanol), ont permis de montrer que les radicaux primaires sulfates(SO₄^{•-}) et hydroxyle (OH[•]) étaient responsables de la décoloration des différentes solutions.

L'étude de la dégradation des trois colorants a également permis d'illustrer l'influence de leur concentration mais aussi celle du persulfate sur les cinétiques de décomposition. En effet, la hausse de la dose initiale de PS a permis d'accroître considérablement l'efficacité du procédé, alors que la réaction de dégradation est moins rapide lorsque la concentration initiale du colorant augmente.

Dans la deuxième partie de cette étude, le persulfate de sodium activé par la chaleur (T = 40 à 70 °C) a démontré un potentiel prometteur pour l'élimination très rapide des colorants, notamment à T = 70 °C. Les cinétiques obtenues ont été correctement modélisées par une cinétique d'ordre apparent 1.

En outre, l'étude thermodynamique a permis le calcul des énergies d'activation (E_a), des enthalpies (ΔH°), des entropies (ΔS°) et des enthalpies libres (ΔG°) caractérisant la

Conclusion générale

dégradation des trois colorants. Ces résultats ont indiqué que le processus se produit de manière endothermique et non spontanée dans la plage de températures sélectionnée.

La comparaison des performances des procédés étudiés pour l'oxydation des trois colorants a révélé que l'oxydation par $S_2O_8^{2-}/UV$ était plus rapide et efficace que par $S_2O_8^{2-}/chaleur$. De plus, le $S_2O_8^{2-}/UV$ est plus performant que les deux autres procédés acétone/UV et H_2O_2/UV , qui nécessitent des doses beaucoup plus importantes de réactifs (acétone et H_2O_2).

En ce qui concerne l'ordre de réactivité, les colorants réagissent toujours de la même manière à tous les procédés appliqués : **RO4 > DR80 > RR184**. Ce comportement est certainement lié aux structures chimiques de ces substrats.

Si les résultats de cette étude ont permis de mettre en évidence, d'appréhender et de comparer l'effet de certains paramètres expérimentaux sur l'efficacité des procédés examinés, il peut être nécessaire de mener des études supplémentaires pour mieux comprendre, sur le plan fondamental, l'influence d'autres paramètres comme le pH, la matière organique naturelle et les différents ions (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ...).

En ce qui concerne l'application, il est difficile de se prononcer sur le choix du procédé d'oxydation le plus approprié pour traiter un effluent industriel et d'évaluer technico-économiquement les divers procédés en utilisant des expériences réalisées à l'aide de réacteurs de laboratoire. Ces tâches exigent des études sur des unités-pilotes de taille adéquate.

Annexe

1. Les fondements Théoriques de la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT, pour Density Functional Theory en anglais est une méthode puissante et largement utilisée en chimie quantique, en physique des solides, et en science des matériaux. Elle repose sur l'idée que toutes les propriétés fondamentales d'un système quantique (comme son énergie totale) peuvent être déterminées à partir de la densité électronique. Donc, elle permet de décrire les propriétés électroniques d'un système quantique (atomes, molécules, solides) en termes de la densité électronique (principe de base) plutôt que de la fonction d'onde [1-2]

La densité électronique est une grandeur dépendant de la position qui décrit la probabilité de trouver un électron en un point donné dans l'espace. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn 1964 constituent les fondements de la DFT, elles affirment que : i). Toute propriété d'un système électronique peut être déterminée uniquement à partir de sa densité électronique. ii) Il existe une fonctionnalité universelle qui repose sur la densité électronique à l'énergie totale du système : approche de Kohn-Sham 1965. Cette approche rend la DFT applicable en pratique, Walter Kohn et Lu Jeu Sham ont proposé un système fictif d'électrons non-interagissants. Ce système permet de calculer la densité électronique de manière approximative grâce à des équations dites équation de Kohn-Sham [3-6].

2. Approximations des fonctionnelles

Le succès de la DFT dépend largement de l'approximation utilisée pour l'énergie [7-9].

- a. LDA : Local Density Approximation
- b. GGA : Generalized Gradient Approximation
- c. Fonctionnelles Hybrides
- d. Méthodes avancées
 - Meta-GGA : inclut des dérivées secondes de la densité.
 - DFT+U : corrige les erreurs pour les matériaux fortement corrélés.
 - RPA (Random Phase Approximation) : permet d'approcher des interactions de van der Waals.

3. Avantages :

- a. **Efficacité** : La DFT est bien moins coûteuse en calculs.

- b. Polyvalence :** Applicable à une grande variété de systèmes (petites molécules, polymères, surfaces, solides).
- c. Prédiction :** Permet d'obtenir des propriétés fondamentales comme l'énergie, la structure électronique, ou les fréquences vibrationnelles.

4. Applications :

- a. Chimie
 - Optimisation de structures moléculaires.
 - Calcul des énergies de liaison et des états de transition.
 - Étude des réactions catalytiques.
- b. Physique
 - Prédiction des structures cristallines.
 - Étude des propriétés électroniques (densité d'états, bande interdite).
 - Simulation des interfaces et des surfaces.
- c. Science des matériaux
 - Conception de nouveaux matériaux (alliages, semi-conducteurs).
 - Étude des propriétés mécaniques et optiques.
- d. Nanosciences :
 - Analyse des nanotubes, des graphènes, et des nanostructures.

5. Outils et Logiciels

De nombreux logiciels utilisent la DFT pour réaliser des calculs : **[10-11]**

- Gaussian : souvent utilisé pour la chimie computationnelle.
- VASP : spécialisé dans les solides et les surfaces.
- Quantum ESPRESSO : logiciel open source pour des calculs DFT variés.
- ABINIT, WIEN2k, ORCA, etc.

6. Logiciel Gaussian 09

Tous les calculs DFT effectués avec le programme Gaussian 09 (version 2009) est un logiciel de chimie numérique, le nom vient de l'utilisation des fonctions gaussiennes pour représenter les orbitales atomiques (OA) pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. C'est un programme de structure électronique Gaussian.

Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les calculer des orbitales moléculaires (OM) à partir des orbitales atomiques (OA) [12, 13].

7. La base 6-311G

Les calculs thermodynamiques de ce travail ont été réalisés en utilisant l'approche DFT au niveau M06-2X/6-311G (d,p), chaque orbitale de cœur est représentée par six gaussiennes et chaque orbitale de valence par trois gaussiennes « interne » et une gaussienne « externe ». Dans la base 6-311G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes [12, 14].

8. Les Calculs Quantiques

Energie des orbitales moléculaires (HOMO, LUMO) E HOMO : est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, se réfère à l'aptitude électro-donneur de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons [15,18]. E LUMO : est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée, se réfère à l'aptitude électro-accepteur de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons [15,18].

Selon le théorème de Koopman [8] l'énergie de première ionisation (I) et l'affinité électronique (A) sont approximativement égales (avec le signe moins) à l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et à l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO), respectivement.

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (2)$$

HOMO et LUMO sont associés à la capacité de la molécule à donner des électrons (attaque électrophile) et à accepter des électrons (attaque nucléophile) respectivement. De plus, une petite valeur de la différence d'énergie entre le HOMO et le LUMO (écart énergétique ΔE_{gap}) indique une réactivité chimique relativement élevée, mais un gap élevé indique une stabilité relativement élevée.[9, 10].

$$\Delta E_{\text{Gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (3)$$

Le potentiel chimique μ , l'électro-négativité χ , la dureté globale η , la douceur globale S et l'indice électrophile ω sont définis comme suit [11]:

Le potentiel chimique μ , qui mesure la tendance d'un électron à s'échapper de l'équilibre :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi \quad (4)$$

Où χ est l'électro-négativité.

La dureté globale η peut être considérée comme la résistance au transfert de charges :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (5)$$

La douceur globale est définie comme l'inverse de la dureté globale,

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (6)$$

En utilisant une approximation par différence finie et le théorème de Koopmans, les expressions ci-dessus peuvent être écrites comme :

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(I + A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L + \epsilon_H) \quad (7)$$

$$\eta \approx -\frac{1}{2}(I - A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L - \epsilon_H) \quad (8)$$

Où I est le potentiel d'ionisation, A est l'affinité électronique, ϵ_L est l'énergie LUMO et ϵ_H est l'énergie HOMO.

L'indice électrophile ω représente l'énergie de stabilisation du système lorsqu'il est saturé par des électrons provenant du milieu environnant :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (9)$$

Récemment, deux nouveaux indicateurs globaux de réactivité chimique ont été proposés [15] pour calculer les pouvoirs électrodonneur (ω^-) et électroaccepteur (ω^+) (équations 12 et 13) qui indiquent respectivement la capacité d'une molécule à donner et à accepter une petite quantité fractionnelle de charge.

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad (12)$$

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad (13)$$

En outre, le concept d'électrophilie nette [17-18] a été proposé ($\Delta\omega^\pm$), qui atteint souvent sa valeur minimale pour un état stable ou une réaction favorable, (équations 14 et 15) ont été employées pour calculer ce paramètre.

$$\Delta\omega^\pm = \{\omega^+ - (-\omega^-)\} \quad (14)$$

Où

$$\Delta\omega^\pm = \left\{ \omega^+ - \left(\frac{1}{\omega^-} \right) \right\} \quad (15)$$

Une autre propriété caractéristique de la réactivité chimique est la rétro-donation ($\Delta E_{\text{back-d}}$) [16] utilisée à des fins de comparaison entre molécules dérivées (famille de molécules similaires) afin d'estimer la charge qui peut être reçue par chacune des molécules. Le $\Delta E_{\text{back-d}}$ a été calculé en utilisant (l'équation 16) proposée récemment par Gomez et al. [15], comme indiqué dans l'expression suivante :

$$\Delta E_{\text{back-d}} = - \frac{(\pi^+ - \pi^-)^2}{4\eta} = - \frac{\eta}{4} \quad (16)$$

9. Conclusion :

La DFT est un cadre théorique révolutionnaire qui a permis des avancées majeures dans la compréhension des systèmes quantiques complexes. Bien qu'elle présente des limitations dues aux approximations nécessaires, ses nombreuses applications en font un outil indispensable pour les sciences modernes.

Références :

1. Hanwell, M.D., et al, *Avogadro : un éditeur chimique sémantique avancé, une visualisation et une plateforme d'analyse*. Journal of Cheminformatics, 2012. **4**(1) : p. 17.
2. Neese, F., *Le système de programme ORCA*. Revues interdisciplinaires Wiley : Computational Molecular Science, 2012. **2**(1) : p. 73-78.
3. Neese, F., *Software update : the ORCA program system, version 4.0*. Revues interdisciplinaires Wiley : Computational Molecular Science, 2018. **8**(1) : p. e1327.
4. Becke, A.D., *Thermochimie fonctionnelle de la densité. III. The role of exact exchange*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(7) : p. 5648-5652.

5. Becke, A.D., *Density functional calculations of molecular bond energies*. The Journal of Chemical Physics, 1986. **84**(8) : p. 4524-4529.
6. Weigend, F. et R. Ahlrichs, *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn : Design and assessment of accuracy*. Physique Chimie Chimie Physique, 2005. **7**(18) : p. 3297-3305.
7. Weigend, F., *Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn*. Physique Chimie Chimie Physique, 2006. **8**(9) : p. 1057-1065.
8. Koopmans, T., *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms*. Physica, 1934. **1**(1-6) : p. 104-113.
9. Parr, R.G. et R.G. Pearson, *Absolute hardness : companion parameter to absolute electronegativity*. Journal of the American Chemical Society, 1983. **105**(26) : p. 7512-7516.
10. Parr, R.G., et al., *Electronegativity : The density functional viewpoint*. The Journal of Chemical Physics, 1978. **68**(8) : p. 3801-3807.
11. Geerlings, P., F. De Proft, et W. Langenaeker, *Conceptual Density Functional Theory*. Chemical Reviews, 2003. **103**(5) : p. 1793-1874.
12. Kokalj, A. et N. Kovačević, *On the consistent use of electrophilicity index and HSAB-based electron transfer and its associated change of energy parameters*. Chemical Physics Letters, 2011. **507**(1) : p. 181-184.
13. Kokalj, A., *On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces*. Physique chimique, 2012. **393**(1) : p. 1-12.
14. Pearson, R.G., *Absolute electronegativity and hardness : application to inorganic chemistry*. Chimie inorganique, 1988. **27**(4) : p. 734-740.
15. Gázquez, J.L., A. Cedillo, et A. Vela, *Electrodonating and Electroaccepting Powers*. The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(10) : p. 1966-1970.
16. Fleming, I., *Frontier orbitals and organic reactions*. J. Wiley & Sons, 1976.
17. Gómez, B., et al, *Quantum Chemical Study of the Inhibitive Properties of 2-Pyridyl-Azoles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(18) : p. 8928-8934.
18. Chattaraj, P.K., A. Chakraborty, et S. Giri, *Net Electrophilicity*. The Journal of Physical Chemistry A, 2009. **113**(37) : p. 10068-10074.

Résumés

Résumé:

Cette étude a eu pour objectif d'étudier la photodégradation de trois colorants textiles : le Réactive Orange 4 (RO4), le Réactive Rouge 184 (RR184) et le Direct Rouge 80 (DR80).

Dans un premier temps, l'étude a porté sur la transformation des colorants sous excitation directe ($\lambda=254$ nm). Celle-ci dépend fortement de la concentration du colorant : les concentrations faibles ($< 0,05$ mM) induisent des taux de dégradation significatifs, alors que les cinétiques restent lentes pour des concentrations élevées ($> 0,05$ mM).

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la transformation des colorants induite par excitation de l'acétone, du peroxyde d'hydrogène et du persulfate (PS) à $\lambda = 254$ nm. L'activation thermique de ce dernier a été également examinée.

Les procédés UV/H₂O₂ et UV/acétone accélèrent considérablement la dégradation des colorants, qui devient de plus en plus importante avec l'augmentation des doses initiales de H₂O₂ et d'acétone. Le système acétone/UV était plus efficace que le système UV/H₂O₂ et l'ordre de réactivité était toujours RO4 > DR80 > RR184. Les tests d'identification des radicaux ont révélé l'intervention des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{CH}_3$ (> 80 %) dans les procédés UV/H₂O₂ et UV/acétone, respectivement. Les calculs thermodynamiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), réalisés pour expliquer la dégradation des colorants initiée par les radicaux $\cdot\text{OH}$, ont confirmé l'ordre de réactivité obtenu, et donc le rôle crucial de la structure chimique.

L'élimination totale des colorants par la photoactivation du persulfate (UV/PS) était atteinte en moins de 30 minutes. Cette efficacité augmentait avec la dose initiale de PS mais diminuait avec la concentration initiale des substrats. L'activation thermique de PS (PS/chaleur) conduit également à des cinétiques rapides de décoloration, notamment à des températures supérieures à 50 °C. Ces réactions sont endothermiques et non spontanées. Par ailleurs, il est possible de classer les colorants selon leur aptitude à subir une transformation induite par les radicaux SO₄^{•-}, qui est la même que celle obtenue avec les deux autres procédés : **RO4 > DR80 > RR184**.

La comparaison des performances des procédés étudiés pour la dégradation des colorants sélectionnés a montré que les deux procédés UV/H₂O₂ et UV/acétone nécessitent des doses beaucoup plus importantes de réactifs (H₂O₂ et acétone) que par les deux procédés basés sur l'activation de PS. L'ordre des performances obtenues est:



Mot clés : Colorants, Rayonnement UV, Acétone, Peroxyde d'hydrogène, Ions persulfate, Radicaux hydroxyle, Radicaux sulfate, Phototransformation, Cinétique, Comparaison, DFT.

Abstract :

This work aimed to investigate the photodegradation of three textile dyes: Direct Red 80 (DR80), Reactive Orange 4 (RO4), and Reactive Red 184 (RR184).

The first area of investigation was dye transformation under direct excitation ($\lambda = 254$ nm). This is largely dependent on the concentration of the dye: kinetics remains sluggish at high doses (> 0.05 mM), but considerable degradation rates are induced at low concentrations (< 0.05 mM).

A second time, we were interested in dye transformations brought about by acetone, hydrogen peroxide, and persulfate (PS) excitation at a wavelength of $\lambda = 254$ nm. The thermal activation of the latter was also examined.

Significantly faster dye degradation occurs through UV/H₂O₂ and UV/acetone reactions, which becomes more significant as the initial doses of H₂O₂ and acetone increase. The reactivity sequence was always RO4 > DR80 > RR184, and the acetone/UV system was more effective than the UV/H₂O₂ system. According to tests for radical identification, more than 80 % of the UV/H₂O₂ and UV/acetone reactions involved $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{CH}_3$ radicals, respectively. In order to understand dye degradation caused by $\cdot\text{OH}$ radicals, thermodynamic calculations based on density functional theory (DFT) validated the reactivity order found and, consequently, the critical role of the chemical structure.

In less than 30 minutes, total dye removal was accomplished by photoactivating persulfate (UV/PS). In contrast to the initial concentration of substrates, this efficiency fell with the initial PS dose. There is also fast discolouration kinetics associated with thermal activation of PS (PS/heat), particularly above 50°C. These reactions are endothermic and not spontaneous. Furthermore, it is possible to classify dyes according to their ability to undergo a transformation induced by SO₄^{•-} radicals, which is the same as that obtained with the other two processes: **RO4 > DR80 > RR184**.

A comparative analysis of the degradation of the chosen dyes using all the investigated processes revealed that the UV/H₂O₂ and UV/acetone processes required significantly larger reagent (H₂O₂) and acetone dosages than the two processes that relied on PS activation. The acquired performances are arranged as follows:

UV/PS > PS/Heat >> UV/acétone > UV/H₂O₂ >> UV

Keywords : Dyes, UV radiation, Acetone, Hydrogene peroxyde, Persulfate ions, Hydroxyle radicals, Sulfate radicals, Phototransformation, Kinetics, Comparison, DFT.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تفكك ثلاثة أصباغ صناعية نسيجية (RR184, RO4 و DR80) في المرحلة الأولى ركزت الدراسة على تفكك الأصباغ تحت تفكك الذاتي بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية, هذا الأخير يعتمد على تركيز هذه الأصباغ. الألوان كبير لكن يكون هذا التفكك ذو أهمية عندما تكون تراكيزها صغيرة (اقل من 0.05 ميكرومولير).

المرحلة الثانية المستعملة لتفكك هذه الألوان هي المزج بين الأشعة فوق البنفسجية و الماء الاكسجيني و الأسيون (H₂O₂/UV et acétone/UV) حيث وجدنا ان هذا المزج يؤثر بشكل كبير و ايجابي على نسبة تفكك هته الألوان. فعالية هاتين الطريقتين في تفكك الألوان تزداد بزيادة كل من تركيز الماء الاكسجيني و الأستون و ان طريقة المزج بين الأشعة فوق البنفسجية و الأستون أكثر فعالية من طريقة المزج بين الأشعة فوق البنفسجية و الماء الاكسجيني. أوضحت التجارب ان الجذور المسؤولة على تفكك هته الألوان هي •OH et •CH₃ في حالة الطريقتين السابقتين. أكدت الحسابات النظرية DFT ذلك. و ان اللون أكثر فعالية من حيث التفكك هو RO4 و الترتيب لجميع الألوان هو **RO4 > DR80 > RR184**

تقييم فعالية المؤكسد Persulfate في تفكك الألوان السابقة و ذلك باستخدام نظامين لتنشيط المؤكسد Persulfate / لأشعة فوق البنفسجية و الحرارة/Persulfate. في حالة استخدام التنشيط الضوئي للمؤكسد التفكك يكون كلي في مدة أقصها 30 دقيقة تزداد هذه الفعالية بشكل كبير مع زيادة التركيز الابتدائي للمؤكسد , و لكنها تتناقص بسرعة مع الزيادة في تركيز الألوان. التنشيط الحراري للمؤكسد ما بين 40 و 70 درجة مئوية يؤدي إلى تفكك سريع للمحاليل المائية خصوصا 60 و 70 درجة. من وجهة نظر آلية التفاعل اظهر البحث أن جذور SO₄• هي المسؤولة عن تفكك الملوثات وذلك في النظام مؤكسد/أشعة فوق بنفسجية و دورها الغالب في التفاعل من بين الجذور الموجودة و ذلك باستخدام الكحول t-butanol و الايثانول. كما لا ينبغي إهمال دور جذور •OH في تفكك الألوان خاصة DR80. و يبقى دائما ترتيب الألوان من حيث الفعالية هو **RO4 > DR80 > RR184** أظهرت المقارنة بين الطرق المستعملة ان العمليتين UV/H₂O₂ و UV/acétone تتطلبان تراكيز اكبر من استعمال البرسلفات المنشط ضوئيا أو حراريا.

الكلمات المفتاحية :

ألوان صناعية- المؤكسد – أسيون- برسلفات- الماء الاكسجيني- تفكك- فعالية- الأشعة فوق البنفسجية- الحرارة- حركية التفكك- الجذور.

Mme Mouna HAMLAOUI épouse LIFA

**Etude de la dégradation par photolyse directe et induite de
polluants organiques en milieu homogène**

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT en SCIENCES

Résumé:

Cette étude a eu pour objectif d'étudier la photodégradation de trois colorants textiles : le Réactive Orange 4 (RO4), le Réactive Rouge 184 (RR184) et le Direct Rouge 80 (DR80). Dans un premier temps, l'étude a porté sur la transformation des colorants sous excitation directe ($\lambda=254$ nm). Celle-ci dépend fortement de la concentration du colorant : les concentrations faibles ($< 0,05$ mM) induisent des taux de dégradation significatifs, alors que les cinétiques restent lentes pour des concentrations élevées ($> 0,05$ mM). Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la transformation des colorants induite par excitation de l'acétone, du peroxyde d'hydrogène et du persulfate (PS) à $\lambda = 254$ nm. L'activation thermique de ce dernier a été également examinée. Les procédés UV/H₂O₂ et UV/acétone accélèrent considérablement la dégradation des colorants, qui devient de plus en plus importante avec l'augmentation des doses initiales de H₂O₂ et d'acétone. Le système acétone/UV était plus efficace que le système UV/H₂O₂ et l'ordre de réactivité était toujours RO4 > DR80 > RR184. Les tests d'identification des radicaux ont révélé l'intervention des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{CH}_3$ ($> 80\%$) dans les procédés UV/H₂O₂ et UV/acétone, respectivement. Les calculs thermodynamiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), réalisés pour expliquer la dégradation des colorants initiée par les radicaux $\cdot\text{OH}$, ont confirmé l'ordre de réactivité obtenu, et donc le rôle crucial de la structure chimique. L'élimination totale des colorants par la photoactivation du persulfate (UV/PS) était atteinte en moins de 30 minutes. Cette efficacité augmentait avec la dose initiale de PS mais diminuait avec la concentration initiale des substrats. L'activation thermique de PS (PS/chaleur) conduit également à des cinétiques rapides de décoloration, notamment à des températures supérieures à 50 °C. Ces réactions sont endothermiques et non spontanées. Par ailleurs, il est possible de classer les colorants selon leur aptitude à subir une transformation induite par les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$, qui est la même que celle obtenue avec les deux autres procédés : **RO4 > DR80 > RR184**. La comparaison des performances des procédés étudiés pour la dégradation des colorants sélectionnés a montré que les deux procédés UV/H₂O₂ et UV/acétone nécessitent des doses beaucoup plus importantes de réactifs (H₂O₂ et acétone) que par les deux procédés basés sur l'activation de PS. L'ordre des performances obtenues est:

UV/PS > PS/chaleur >> UV/acétone > UV/H₂O₂>> UV

Mot clés : Colorants, Rayonnement UV, Acétone, Peroxyde d'hydrogène, Ions persulfate, Radicaux hydroxyle, Radicaux sulfate, Phototransformation, Cinétique, Comparaison, DFT.

Directeur de thèse : **Abdenmour ZERTAL**- Université Constantine 1 Frères Mentouri.