

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

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

N° d'ordre :101/D3C/2019

Série :16/Ch/2019

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

OPTION : Chimie Analytique et Environnement

**PHOTODEGRADATION D'UN LIQUIDE IONIQUE A BASE
DE CATION PYRIDINIUM EN SOLUTION AQUEUSE
HOMOGENE ET HETEROGENE**

Par

M^{me} Oualida Nour El Houda KAABECHE

Devant le jury :

Président : Mr H. ALI-KHODJA Prof. Université Frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur : Mme R. ZOUAGHI Prof. Université Frères Mentouri Constantine 1

Examineur: Mr A. BOULKAMH Prof. Université Frères Mentouri Constantine 1

Examineur: Mme A. KACEM CHAOUCH M.C.A Université Salah Boubnider Constantine 3

Examineur: Mr S. BEKKOUCHE M.C.A Université Salah Boubnider Constantine 3

Thèse soutenue le : 24 Octobre 2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail ;

A Mes parents.

Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A Mon cher époux Moud.

Aucune dédicace, aussi expressive qu'elle soit, ne saurait exprimer la profondeur de mes sentiments. Tu m'as toujours soutenu, compris et réconforté. Tu es et restera toujours ma source d'inspiration. Merci pour ta tendresse, ton attention, ta patience et tes encouragements; Merci pour tout. Quisse Dieu nous préserver du mal, nous combler de santé, de bonheur et nous procurer une longue vie pour le service de Dieu....

A Mon fils adoré Syed Foucef

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut... Tous les mots ne sauraient exprimer l'amour... Bref, tu es la joie de ma vie. J'espère que ma thèse sera pour toi source de fierté et qu'elle sera un exemple à suivre. Ta joie de vivre et ton sourire ont été pour moi le meilleur encouragement que je puisse avoir. Que Dieu te garde et te protège.

A Mes tres chers sœurs Ryma, Romaisa

Je vous dédie ce travail en témoignage de mon amour et mon attachement. Quisse nos fraternels liens se pérenniser et consolider encore. Je ne pourrais d'aucune manière exprimer ma profonde affection et mon immense gratitude pour tous les sacrifices consentis, votre aide et votre générosité extrêmes ont été pour moi une source de courage, de confiance et de patience. Je remercie spécialement Ryma pour sa contribution à la réalisation de ce travail. Qu'il me soit permis aujourd'hui de vous assurer ma profonde et ma grande reconnaissance. J'implore Dieu qu'il vous apporte bonheur, amour et que vos rêves se réalisent.

A Mes grands amis et collègues

En tête de liste ; Besma et Imen, et aussi Nesrine, Soraya, Seyf, Mehdi, Mlle Sihem Belaidi, Mlle Nassira Seraghni, Mme Lamia Mameri, Mme Sara Bellattar ...etc
En souvenir des moments merveilleux que nous avons passés et aux liens solides qui nous unissent. Un grand merci pour votre soutien, vos encouragements, votre aide. J'ai trouvé en vous le refuge de mes chagrins et mes secrets. Avec toute mon affection et estime, je vous souhaite beaucoup de réussite et de bonheur, autant dans votre vie professionnelle que privée. Je prie Dieu pour que notre amitié et fraternité soient éternelles...

Remerciement

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université des frères Mentouri Constantine 1.

*Je tiens à remercier tous d'abord Mr **Tahar Sehili**, directeur du Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement de Constantine, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et avoir permis que les portes me soient toujours ouvertes pour réaliser ce travail de thèse.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à ma directrice de thèse Mme **Razika Zouaghi**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri - Constantine1 d'avoir dirigé et assuré la responsabilité scientifique de ce travail. Qu'elle trouve ici témoignage de ma reconnaissance pour la formation qu'elle m'a permis d'acquérir, l'aide précieuse et les conseils qu'elle m'a prodigué.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Mr **Hocine Ali-Khoudja**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri - Constantine1, de m'avoir fait l'honneur d'être le président de mon jury de soutenance. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.*

*Mes remerciements vont également à Mr **Abdelaziz Boulkamh**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri - Constantine1, d'avoir accepté de faire partie du jury.*

*Je tiens également à remercier profondément à Mme **Akila Kacem Chaouch**, Maître de conférences de l'Université Constantine 3 qui a bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'examiner ma thèse.*

*Je suis très honorée de la présence à ce jury Mr **Salim Bekkouche**, Maître de conférences à l'Université de Constantine 3. Je lui adresse mes remerciements pour avoir bien voulu accepter de juger ce mémoire et d'en être l'examineur.*

Abréviations et symboles

LIs : Liquides ioniques

HPyBr : Bromure de 1-hexylpyridinium

RTIL's : Liquides ioniques à température ambiante (Room Temperature ionic liquids)

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

$\cdot\text{OH}$: Radicaux hydroxyles

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

e^- : électron

h^+ : Trou positif

E_g : Energie de la bande gap

I_0 : Intensité lumineuse

DCO : Demande Chimique en Oxygène

COT : Carbone Organique Total.

CE50 : Concentration efficace médiane

CL50 : Concentration létale médiane

UV : Ultra-violet

E° : Potentiel standard d'oxydo-réduction

ESH : Electrode Standard à Hydrogène

pKa : Constante d'acidité

PZC : Point de zero charge

k : Constante de vitesse de la réaction

λ : Longueur d'onde

ϵ_{max} : Coefficient d'adsorption molaire

R^2 : Coefficient de détermination

$t_{1/2}$: Temps de demi-vie

V_0 : Vitesse initiale

k_r : Constante de réaction

K_{L-H} : Constante de Langmuir- Hinshelwood

CLHP : Chromatographie liquide à haute performance

BET : Brunauer-Emmet-Teller

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscope électronique à balayage

EDX : Energie Dispersive de rayons X

SH: Substances humiques

RB5: Reactive Black 5 (colorant)

Liste des figures

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Cations des liquides ioniques.....	5
Figure I.2 : Anions des liquides ioniques.....	5
Figure I.3 : Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques entre 1997 et 2016.....	7
Figure I.4 : Différents domaines d'application des liquides ioniques.....	12
Figure I.5 : Différents procédés d'oxydation avancée.....	19
Figure I.6 : Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle.....	23
Figure I.7 : Principe de la photocatalyse hétérogène.....	28
Figure I.8 : Recombinaison des charges photoinduites.....	30
Figure I.9 : Piégeage des électrons en surface ou en profondeur.....	31
Figure I.10 : Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende (c) hexagonal (wurtzite).....	37
Figure I.11 : Dioxyde de titane de structure rutile et anatase présentant les longueurs et les angles entre atomes.....	39

Chapitre II: Techniques expérimentales et méthodes analytiques

Figure II.1 : Diffractogramme de la poudre ZnO vieille montagne.....	67
Figure II.2 : Diffractogramme X de ZnO [00-005-0664] extrait du fichier ASTM.....	68
Figure II.3 : microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400.....	69
Figure II.4 : L'image MEB du ZnO vieille montagne d'émission monochromatique UV-A d'une lampe globe noir 365nm (b).....	70
Figure II.5 : Dispositif expérimental utilisé pour les irradiations à 254nm (a). Spectre d'émission d'une lampe germicide 254 nm (b).....	71
Figure II.6 : Dispositif expérimental utilisé pour les irradiations à 365nm (a). Spectre d'émission monochromatique UV-A d'une lampe globe noir 365nm (b).....	71
Figure II.7 : Schéma du photoréacteur utilisé(a). Spectre d'émission de la lampe polychromatique (Philips TL-D), $300 \text{ nm} < \lambda \text{ irr} < 450 \text{ nm}$ (b).....	72
Figure II.8 : Schéma du réacteur en mode solaire.....	73
Figure II.9 : Spectrophotomètre UV-Visible «Thermo scientific».....	77
Figure II.10 : Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage du HPyBr par spectromètre UV-Visible.....	78
Figure II.11 : Chromatographie CLHP Shimadzu du laboratoire LSTE.....	79

Figure II.12 : Chromatogramme HPLC d'une solution de HPyBr, [HPyBr]= 10^{-4} mol L ⁻¹	79
Figure II.14 : Photographie d'un pH mètre de type HANNA.....	81
Figure II.15 : Radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX.....	81
Figure II.16 : Photographie de l'analyseur Teledyne Tekmar COT.....	82
Figure II.17 : Réacteur de type DCO –HANNA C 9800 pour la combustion des échantillons à 480°C.....	83
Figure II.18 : Courbe d'étalonnage de la DCO.....	84
Figure II.19 : Courbe d'étalonnage pour dosage de Fe ²⁺	85
Figure II.20 : Courbe d'étalonnage pour dosage de H ₂ O ₂	86
Figure II.21 : Courbe d'étalonnage du phénol par CLHP à 270 nm.....	87

Chapitre III : Dégradation du HPyBr en milieu homogène

Figure III.1 : Spectre d'absorption UV-Visible du HPyBr ([HPyBr] = 10^{-4} mol L ⁻¹ , pH=5,9).....	90
Figure III.2 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de HPyBr (10^{-4} mol L ⁻¹) à différents pH.....	90
Figure III.3 : Suivi d'une solution de HPyBr (10^{-4} mol L ⁻¹) à l'obscurité pendant 4 heures.....	91
Figure III.4 : Evolution des spectres UV-visible d'une solution aqueuse de HPyBr (10^{-4} mol L ⁻¹) irradiée à 254 nm pendant 2 heures.....	92
Figure III.5 : Cinétique de dégradation du HPyBr (10^{-4} mol L ⁻¹) à $\lambda= 254$ nm.....	93
Figure III.6 : Comparaison des cinétiques de dégradation du HPyBr (10^{-4} mol L ⁻¹) à $\lambda= 254$ nm, suivie par CLHP et spectroscopie UV-Visible.....	94
Figure III.7 : Effet de la concentration initiale en HPyBr (10^{-4} mol L ⁻¹) sur la photolyse directe à 254 nm.....	95
Figure III.8 : Variation de k_{app} en fonction de la concentration initiale en HPyBr lors de l'irradiation à 254 nm.....	95
Figure III.9 : Effet de la longueur d'onde d'irradiation et la source lumineuse sur la photolyse directe du HPyBr (10^{-4} mol L ⁻¹).....	96
Figure III.10 : Evolution thermique du mélange HPyBr (10^{-4} mol L ⁻¹) + H ₂ O ₂ (10^{-2} mol L ⁻¹) à l'obscurité.....	97
Figure III.11 : Cinétique de dégradation du HPyBr par photolyse directe UV et H ₂ O ₂ /UV ([HPyBr] = 10^{-4} mol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = $7,5 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , pH = 5, 9).....	98
Figure III.12 : Effet de la concentration en H ₂ O ₂ sur la photodégradation du HPyBr dans le système H ₂ O ₂ /UV ([HPyBr] = 10^{-4} mol L ⁻¹ , pH = 5,86).....	99
Figure III.13 : Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène lors de l'irradiation à 254 nm ; (a) : Variation du ln (C ₀ /C) en fonction de temps d'irradiation, (b) : Variation de k_{app} en fonction de la concentration du H ₂ O ₂	100

Figure III.14 : Effet du pH sur la photodégradation du HPyBr dans le système H ₂ O ₂ /UV ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 7,5 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹).....	102
Figure III.15 : Cinétiques de dégradation du HPyBr (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹) en présence et en absence d'isopropanol (1%, v/v) par le système H ₂ O ₂ /UV à 254 nm.....	103
Figure III.16 : Effet de la concentration de H ₂ O ₂ sur l'oxydation du HPyBr par le procédé Fenton, (pH≈3, [Fe ²⁺]= 5×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ et T = 20 °C).....	104
Figure III.17 : Effet de la concentration de Fe ²⁺ sur l'oxydation du HPyBr par le procédé Fenton (pH≈3, [H ₂ O ₂]= 1,3 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , [HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ et T ambiante).....	106
Figure III.18 : Évolution de la concentration de Fe ²⁺ en fonction du temps lors de la dégradation du HPyBr par le procédé Fenton ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; [Fe ²⁺] ₀ = [H ₂ O ₂] ₀ = 1,3×10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; pH≈3).....	107
Figure III.19 : Évolution de la concentration de H ₂ O ₂ en fonction du temps lors de la dégradation du HPyBr par le procédé Fenton ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; [Fe ²⁺] ₀ = [H ₂ O ₂] ₀ = 1,3×10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; pH≈3).....	108
Figure III.20 : Cinétiques de dégradation du HPyBr par les procédés Fenton, Photo-Fenton à 365 nm ([HPyBr]=10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [Fe ²⁺] = [H ₂ O ₂] = 1,3×10 ⁻³ mol L ⁻¹ à pH≈3).....	109
Figure III.21 : Comparaison des performances des différents procédés en milieu homogène.....	110

Chapitre IV : Dégradation du HPyBr en milieu hétérogène

Figure IV.1 : Cinétique d'adsorption du HPyBr par les deux catalyseurs ZnO et TiO ₂ ([catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , [HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ à pH naturel = 5,9 ± 0,2 et T = 20 ° C).....	116
Figure IV.2 : Cinétique de dégradation photocatalytique du HPyBr par les deux systèmes ZnO/UV et TiO ₂ /UV à 365 nm ([catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , [HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ à pH naturel = 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	117
Figure IV.3 : Effet du type de catalyseur sur la dégradation photocatalytique de HPyBr à 365 nm ([catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , [HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ à pH naturel = 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	118
Figure IV.4 : Formation des radicaux [•] OH dans les deux systèmes ZnO/UV et TiO ₂ /UV ([catalyseur] = 1 g L ⁻¹).....	119
Figure IV.5 : Effet de la masse du catalyseur sur la cinétique de dégradation photocatalytique du HPyBr par les deux systèmes ZnO/UV (a) et TiO ₂ /UV (b) : ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ à pH naturel = 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	120
Figure IV.6 : Constante de vitesse de la dégradation du HPyBr en fonction de la masse des deux catalyseurs ZnO et TiO ₂ lors de l'irradiation à 365 nm ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ à pH naturel = 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	121

Figure IV.7 : Variations de k_{app} (a) et $1/k_{app}$ (b) en fonction de la concentration initiale en HPyBr ([Catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , pH naturel = 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	123
Figure IV.8: Effet du pH sur la dégradation de HPyBr par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO ₂ /UV (b) à 365 nm; dans l'insert: variation de k_{app} en fonction du pH ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	126
Figure IV. 9: Effet de la concentration du H ₂ O ₂ sur la dégradation de HPyBr par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO ₂ /UV (b) à 365 nm ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).	129
Figure IV.10: Constante de vitesse de la dégradation du HPyBr en fonction de la concentration du H ₂ O ₂ par les deux systèmes ZnO/UV et TiO ₂ /UV à 365 nm. ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	129
Figure IV.11. Cinétiques de dégradation photocatalytique du HPyBr en présence et en absence du chloroforme et d'isopropanol par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO ₂ /UV (b) à 365 nm ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , pH naturel = 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	131
Figure IV.12. Cinétiques de dégradation photocatalytique du HPyBr en présence et en absence du triéthanolamine par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO ₂ /UV (b) à 365 nm ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , pH naturel = 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	133
Figure IV.13: Effet de la concentration des substances humiques sur la dégradation de HPyBr par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO ₂ /UV (b) à 365 nm ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , pH= 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	135
Figure IV.14 : Effet de la concentration des ions chlorures sur la vitesse dégradation de HPyBr par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO ₂ /UV (b) à 365 nm ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , pH= 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	137
Figure IV.15. Effet de la concentration des ions sulfates sur la vitesse de dégradation de HPyBr par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO ₂ /UV (b) à 365 nm ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , pH= 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	138
Figure IV.16. Effet de la concentration des ions bicarbonates sur la vitesse de dégradation de HPyBr par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO ₂ /UV (b) à 365 nm ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [catalyseur] = 1 g L ⁻¹ , T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	140
Figure IV.17: Effet des ions carbonates sur la dégradation photocatalytique du HPyBr par ZnO (a) et TiO ₂ P25 (b): ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [catalyseur] = 1g L ⁻¹ , T= 20°C et I= 0,45 mW cm ⁻²).....	141
Figure IV.18: Variation de k_{app} en fonction de la concentration en carbonates ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [Catalyseur] = 1g L ⁻¹ , pH = 11, T = 20°C et I = 0,45 mW cm ⁻²).....	142

Figure IV.19: Effect de l'ajout d'IPA et TEA sur la dégradation photocatalytique du HPyBr; (a): TiO ₂ /UV, (b): TiO ₂ / CO ₃ ²⁻ /UV ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [Na ₂ CO ₃] = 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , [TiO ₂] = 1g L ⁻¹ , T= 20 °C et I= 0,45 mW cm ⁻²).....	145
Figure IV.20: Comparaison de la dégradation et la minéralisation (DCO, COT) du HPyBr dans les deux systèmes ZnO/UV (a) et TiO ₂ P25/UV (b) : ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [catalyseur] = 1g L ⁻¹ à pH = 5.9 ± 0.2, T= 20 °C et I= 0,45 mW cm ⁻²).....	147
Figure IV.21: Cinétiques de dégradation du HPyBr par les deux systèmes ZnO/UV et TiO ₂ /UV en présence de la lumière naturelle et artificielle ([HPyBr] = 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ , [Catalyseur] = 1 g L ⁻¹ à pH = 5,9±0,2).....	149

Liste des tableaux

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : La concentration létale CL50 des cations de liquides ioniques à base de pyridinium et imidazolium.....	13
Tableau I.2 : Potentiel standard d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide $\text{pH} = 0$ et à $T = 25^\circ\text{C}$, ESH : Electrode Standard à Hydrogène.....	21
Tableau I.3 : Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs.....	37
Tableau I.4 : Propriétés électriques du ZnO.....	38

Chapitre II: Techniques expérimentales et méthodes analytiques

Tableau II.1 : Propriétés et caractéristique physico-chimiques du HPyBr.....	64
Tableau II.2 : Réactifs et solvants utilisés.....	65
Tableau II.3 : Les caractéristiques physico-chimiques des semiconducteurs utilisés.....	66
Tableau II.4 Pourcentage massique et atomique du ZnO.....	70

Chapitre III : Dégradation du HPyBr en milieu homogène

Tableau III.1 : Photooxydation du HPyBr ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de détermination, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction.....	101
--	------------

Chapitre IV : Dégradation du HPyBr en milieu hétérogène

Tableau IV.1 : Les constantes de Langmuir–Hinshelwood de divers polluants organiques sur TiO_2 P25 et ZnO.....	123
Tableau IV.2 : Taux de dégradation du HPyBr en présence et en absence des pièges chimiques et en fonction des conditions expérimentales par les deux systèmes ZnO/UV et TiO_2/UV	133
Tableau IV.3 : Constante de vitesse de dégradation photocatalytique du HPyBr en présence des différentes concentrations des substances humiques par les deux systèmes ZnO/UV et TiO_2/UV à 365 nm ($[\text{HPyBr}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH naturel} = 5,9 \pm 0,2$, $T = 20^\circ \text{C}$ et $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).....	135
Tableau IV.4 : Les constantes de vitesse k_{app} , temps de demi-vie $t_{1/2}$ et les constantes de détermination R^2	149

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références bibliographiques.....	3
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
INTRODUCTION.....	4
1. Généralités sur les liquides ioniques.....	4
1.1. Définition.....	4
1.2. Historique.....	6
1.3. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	7
1.3.1. Point de fusion.....	7
1.3.2. Densité.....	8
1.3.3. Viscosité.....	9
1.3.4. Stabilité chimique et thermique.....	9
1.3.4.1. Stabilité chimique.....	9
1.3.4.2. Stabilité thermique.....	10
1.3.5. Solubilité.....	10
1.3.6. Conductivité.....	10
1.4. Application des liquides ioniques.....	11
1.5. Toxicité.....	12
2. Les procédés de traitement des eaux.....	13
2.1. Procédés de traitement classiques.....	14
2.1.1. Procédés biologiques.....	14
2.1.2. Procédés physico-chimiques.....	15
2.1.2.1. Adsorption.....	15
2.1.2.2. Techniques membranaires.....	16
2.1.2.3. Coagulation – Flocculation – Décantation.....	16
2.1.2.4. L'incinération.....	17
2.2. La photochimie : Photolyse directe et Procédés D'oxydation Avancée.....	17
2.2.1. La photolyse directe.....	18
2.2.2. Procédés d'oxydation avancée.....	18
2.2.3. Principaux radicaux intervenant dans les procédés d'oxydation avancée.....	20
2.2.3.1. Les radicaux hydroxyles.....	20
2.2.3.2. Mécanisme d'oxydation.....	21
a) Par arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H (déshydrogénation).....	21
b) Par addition électrophile sur des liaisons π ou des cycles aromatiques (hydroxylation).....	21
c) Par transfert d'électrons (oxydoréduction).....	22
2.2.3.3. Les radicaux hydroperoxyde et superoxyde ($HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$).....	23
2.2.3.4. Les radicaux carbonates $CO_3^{\bullet-}$	24

2.2.4. Procédés d'oxydation en phase homogène et en phase hétérogène	24
2.2.4.1. Procédés d'oxydation en phase homogène	24
a) Procédé H ₂ O ₂ /UV.....	24
b) Procédé Fenton et Photo-Fenton	25
2.2.4.2. Procédés d'oxydation en phase hétérogène (photocatalyse)	26
a) Principe de la photocatalyse hétérogène	27
b) Recombinaison et piégeage des charges photo-induites.....	29
• Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline.....	30
• Piégeage des trous par un donneur d'électron.....	31
• Piégeage des électrons par un accepteur	31
c) Cinétique hétérogène dans le procédé de photocatalyse	31
d) Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène	33
• Influence de la concentration en catalyseur	33
• Influence de la concentration du polluant	33
• Influence de l'intensité lumineuse.....	34
• Influence du pH de la solution	34
• Influence de la température	35
• Influence des ions inorganiques.....	35
• Influence de la présence d'accepteurs d'électron.....	36
e) Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse.....	36
• L'oxyde de ZnO.....	37
• Le dioxyde de titane (TiO ₂)	38
3. Traitement des liquides ioniques par les procédés d'oxydation avancée	40
4. Conclusion	43
Références bibliographiques.....	44

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

1. Produits chimiques	64
1.1. Substrat étudié.....	64
1.2. Réactifs chimiques	65
1.3. Semi-conducteurs (Catalyseurs).....	66
1.3.1. Caractérisation de la poudre ZnO	67
1.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	67
Calcul de la taille cristalline estimable	68
1.3.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB /EDX)	69
2. Photoréacteurs et sources d'irradiation	70
2.1. Irradiation monochromatique à 254 nm	70
2.2. Irradiation en lumière monochromatique à 365 nm	71
2.3. Irradiation polychromatique (300 nm λ_{irr} <math>< 450\text{ nm}</math>).....	72
2.4. Irradiation en lumière solaire naturelle	72
3. Méthodologie et démarche expérimentales	73
3.1. Préparation des solutions mères	73
3.2. Préparation des solutions des mélanges substrat/sels	74

3.3. Etude thermique du substrat.....	75
3.4. Les essais d'adsorption	75
3.5. Photo-oxydation en milieu homogène	75
3.6. Photo-oxydation en milieu hétérogène	76
4. Techniques analytiques.....	76
4.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible	76
4.2. Analyse par CLHP du HPyBr.....	78
4.3. pH-métrie.....	80
4.4. Radiométrie	81
4.5. Suivi de la minéralisation.....	81
4.5.1. Analyse par COT (Carbone Organique Total).....	81
4.5.2. Demande chimique en oxygène (DCO).....	82
5. Méthodes de dosage chimiques.....	84
5.1. Dosage du Fe^{2+}	84
5.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène par la méthode au chlorure de titane.....	85
5.3. Dosage des radicaux hydroxyle $\cdot OH$ par la méthode de benzène	86
Références bibliographiques.....	88

CHAPITRE III : ETUDE DE LA DEGRADATION PHOTOCHEMIQUE DU

HPyBr EN MILIEU HOMOGENE

INTRODUCTION	89
1. Spectre d'absorption UV-Visible du bromure de 1-hexylpyridinium.....	89
2. Etude de la phototransformation directe du HPyBr	91
2.1. Etude thermique (Stabilité du substrat à l'obscurité)	91
2.2. Dégradation photochimique du HPyBr à $\lambda=254$ nm.....	91
2.2.1. Etude spectroscopique	92
2.2.2. Etude chromatographique par CLHP.....	92
2.2.3. Comparaison de l'analyse par CLHP et UV-Visible.....	93
2.2.4. Influence de la concentration initiale du HPyBr	94
2.2.5. Influence de la source lumineuse sur la photolyse directe du HPyBr	96
3. Photolyse assistée (H_2O_2/UV) à $\lambda=254$ nm	96
3.1. Oxydation du HPyBr par le peroxyde d'hydrogène	97
3.1.1. Etude thermique	97
3.1.2. Etude photochimique.....	98
3.2. Influence de quelques paramètres sur la cinétique de dégradation du HPyBr par le système H_2O_2/UV	98
3.2.1. Influence de la concentration de peroxyde d'hydrogène.....	98
3.2.2. Influence du pH.....	101
3.3. Mise en évidence du rôle des radicaux $\cdot OH$ dans le procédé H_2O_2/UV	103
4. Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2).....	103
4.1. Effet de la concentration initiale de H_2O_2	104
4.2. Effet de la concentration initiale de Fe^{2+}	105

4.3. Dosage du Fe^{2+} au cours de la dégradation du HPyBr par le système Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2).....	106
4.4. Dosage de peroxyde d'hydrogène au cours de la dégradation du HPyBr par le système Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2).....	107
5. Procédé photo-Fenton $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (365 nm).....	108
6. Comparaison de l'efficacité des procédés étudiés.....	109
7. CONCLUSION.....	110
Références bibliographiques.....	112

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA DEGRADATION PHOTOCHEMIQUE DU

HPyBr EN MILIEU HETEROGENE « ETUDE COMPARATIVE »

Introduction	115
1. Adsorption de HPyBr sur ZnO et TiO₂ P25	115
2. Dégradation photocatalytique du HPyBr par les systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV	116
2.1. Etude cinétique.....	116
2.2. Etude de l'influence de différents paramètres sur la cinétique de dégradation du HPyBr par les deux systèmes ZnO/UV et TiO ₂ /UV.....	119
2.2.1. Effet de la masse du semiconducteur.....	119
2.2.2. Influence de la concentration initiale du substrat.....	121
2.2.3. Influence du pH initial.....	124
2.2.4. Effet de l'ajout d'accepteur d'électron (H_2O_2).....	126
2.2.5. Détermination des espèces radicalaires responsables à la dégradation photocatalytique du HPyBr pour les deux systèmes ZnO/UV et TiO ₂ /UV.....	130
2.2.5.1. Cas des radicaux $\cdot OH$ et $HO_2\cdot/O_2^{\cdot-}$	130
2.2.5.2. Cas des trous positifs h_{BV}^+	132
2.2.6. Influence d'ajout des substances humiques (SH).....	134
2.2.7. Influence de différents anions inorganiques.....	135
2.2.7.1. Les ions chlorures et sulfates.....	136
a) Cas des chlorures.....	136
b) Cas des sulfates.....	137
2.2.7.2. Les ions carbonates et bicarbonates.....	138
a) Cas des bicarbonates.....	139
b) Cas des carbonates.....	141
2.3. Etude de la minéralisation.....	146
2.4. Effet de l'irradiation solaire.....	147
3. Conclusion	150
Références bibliographiques	152
CONCLUSION GENERALE	158
RESUMES	160

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Depuis le début des années 2000, le sujet des liquides ioniques (LIs) a suscité un vif intérêt. Leurs propriétés physicochimiques uniques telles qu'une très faible tension de vapeur, une grande stabilité thermique et non inflammabilité les rendent intéressants aussi bien dans le domaine académique qu'industriel [1]. Ils sont conçus comme des solvants plus écologiques pour remplacer les solvants organiques volatils conventionnels. Les liquides ioniques présentent des perspectives de plus en plus prometteuses dans divers domaines de la synthèse [2], la catalyse / biocatalyse [3-5], la science des matériaux [6,7], l'électrochimie [8,9], la biochimie [10], la pharmacologie [11] et la technologie de séparation [12,13]. Toutes ces contributions représentent une motivation dans l'application des LIs. Cependant, l'utilisation de plus en plus intensive de ces composés et leur stabilité peut devenir à long terme des polluants persistants dans l'environnement. D'après la littérature, les liquides ioniques présentent un large éventail de toxicités, une faible biodégradabilité et une accumulation potentielle dans les sols. Leur toxicité vers tous les organismes testés est plus importante par rapport à celle des solvants organiques traditionnels substitués. De plus, les LIs peuvent être partiellement ou totalement miscibles à l'eau, on s'attend donc à ce que leur application à grande échelle génère des eaux usées contenant des LIs, qui exigeront des solutions appropriées. Pour cette raison, une étape de traitement en aval peut être nécessaire pour éliminer ces composés à partir des écoulements aqueux. Généralement, ces composés sont purifiés ou recyclés par décantation et distillation, étant donné que ces techniques sont malheureusement insuffisantes pour être efficaces et peuvent subir une pollution secondaire, nécessitant un traitement supplémentaire plus coûteux pour supprimer les liquides ioniques à des faibles concentrations. Pour cela, de nouvelles techniques de traitement des eaux usées ont émergé au cours de ces dernières années, parmi ces techniques ; les Procédés d'Oxydation Avancée « POA ». La tâche principale de ces derniers est de promouvoir la formation *in situ* des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ dans des solutions aqueuses responsables à la dégradation des polluants organiques. Ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en quasi-totalité la plupart des composés organiques et organométalliques. Les procédés d'oxydation incluent une variété de type d'oxydation tels que : l'oxydation chimique en phase homogène comme: ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), l'oxydation photocatalytiques, l'oxydation sonochimique et l'oxydation électrochimique. L'objectif de cette thèse est d'étudier l'efficacité de différents POA tels que $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, Photo-Fenton, photocatalyse hétérogène ainsi que la photolyse directe sur la

Introduction Générale

dégradation d'un liquide ionique à base de cation pyridinium (bromure de 1-hexylpyridinium (HPyBr)) en solution aqueuse. Cette molécule a été choisie à cause de leur forte utilisation sur l'échelle mondiale. Etant donné que la toxicité potentielle de ce liquide ionique, son élimination des eaux naturelle s'avère une réelle nécessité.

Ce travail est divisé en quatre chapitres principaux suivant une introduction générale.

Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques, consacré à leur définition, leur développement historique, leur importante propriété physico-chimiques, leur application, leur impact environnementale et, enfin, sont rassemblées des études récentes sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA).

Le second chapitre s'attache d'exposer l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé lors de ce travail.

Le troisième chapitre a été consacré sur l'étude photochimique du HPyBr par voie homogène où nous avons également étudié la cinétique de disparition de ce composé par photolyse directe et par les procédés H_2O_2/UV , Fenton et Photo-Fenton. L'effet de quelques paramètres opératoire a été effectué. Ce chapitre se termine par une comparaison de l'efficacité des procédés homogène étudiés.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude de la dégradation et la minéralisation du HPyBr par photocatalyse hétérogène utilisant l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO_2 P25 degussa) comme catalyseurs. Le but de ce chapitre est de comparer la photoactivité de deux semiconducteurs en déterminant les constantes de vitesse de dégradation. L'étude a porté sur l'effet de plusieurs paramètres opératoires tels que : la concentration du HPyBr, la masse du catalyseur, le pH initiale, l'ajout des accepteurs d'électrons, l'ajout de piègeurs chimique et l'addition des ions inorganique. Ce chapitre se termine par le suivi de la minéralisation du HPyBr en utilisant la demande chimique en oxygène (micro DCO) et le carbone organique total COT.

A la fin de ce travail, une conclusion générale représente les résultats les plus importantes de cette étude est donnée.

Références bibliographiques

- [1] Plechkova, N. V., & Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 123-150.
- [2] Hallett, J. P., & Welton, T. (2011). Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chemical reviews*, 111(5), 3508-3576.
- [3] Pârvulescu, V. I., & Hardacre, C. (2007). Catalysis in ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107(6), 2615-2665.
- [4] van Rantwijk F, Sheldon R. (2007). Biocatalysis in ionic liquids. *Chem.Rev*, 107(6):2757-85.
- [5] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., & Morvan, D. (2010). Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373(1-2), 1-56.
- [6] Itoh, H., Naka, K., & Chujo, Y. (2004). Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation. *Journal of the American Chemical Society*, 126(10), 3026-3027.
- [7] Nakashima, T., & Kimizuka, N. (2003). Interfacial synthesis of hollow TiO₂ microspheres in ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 125(21), 6386-6387.
- [8] Hapiot, P., & Lagrost, C. (2008). Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids. *Chemical reviews*, 108(7), 2238-2264.
- [9] Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H., & Scrosati, B. (2011). Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. In *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 129-137).
- [10] Jain, N., Kumar, A., Chauhan, S., & Chauhan, S. M. S. (2005). Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 5(61), 1015-1060.
- [11] Hough, W. L., Smiglak, M., Rodríguez, H., Swatloski, R. P., Spear, S. K., Daly, D. T., ... & Davis Jr, J. H. (2007). The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New Journal of Chemistry*, 31(8), 1429-1436.
- [12] Han X, Armstrong DW. (2007). Ionic liquids in separations. *Acc.Chem.Res.*;40:1079-86.
- [13] Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I., & Davis, J. H. (2002). CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. *Journal of the American Chemical Society*, 124(6), 926-927.

*CHAPITRE I : Synthèse
bibliographique*

Introduction

Depuis une vingtaine d'années, les liquides ioniques (LIs) connaissent un intérêt incontestable. En raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques, ils sont considérés comme des solvants alternatifs au solvant organiques traditionnelles. Leur utilisation est rependue dans différents domaines chimiques comme la synthèse, les réactions de catalyse, l'électrochimie, la séparation et la purification. Cependant, avec ce nombre croissant d'applications industrielles, elles se retrouveront tôt ou tard dans les eaux usées industrielles. De plus, certaines applications nécessitent des LIs chimiquement stables, souvent non biodégradables, qui, après utilisation, doivent être régénérées ou récupérées, mais néanmoins, elles apparaîtront éventuellement dans les déchets. Par conséquent, le rejet de ces produits chimiques dans l'environnement posera un problème et des options d'élimination doivent donc être développées.

1. Généralités sur les liquides ioniques**1.1. Définition**

Les liquides ioniques sont des sels organiques liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus liquides par une température de fusion inférieure à 100°C [1], (la limite 100 °C n'a de pertinence que du point de vue historique. Elle provient de la volonté originale de recherche des sels qui seraient liquides lors du chauffage à l'aide d'un bain marie. Arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition d'eau) [2]. Le grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante, appelée RTIL's («room temperature ionic liquids») [3]. Ces solvants sont formés par l'association d'un cation organique et d'un anion organiques ou inorganique de taille variable.

Les cations présents dans les LIs sont en général des cations organiques volumineux possédant une faible symétrie. Parmi les plus étudiés, on peut citer les ammoniums quaternaires et des composés aromatiques polycycliques tels que les noyaux imidazolium et pyrrolidinium. Tandis que, les cations alkylpyridinium, alkylphosphonium ou alkylsulfonium sont moins fréquemment rencontrés (**Figure 1.1**). De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développée notamment des cations portant des groupements amines, alcools ou éthers, acides carboxyliques ou esters, thiols, vinyl et allyl, alcynes ou encore nitriles [4].

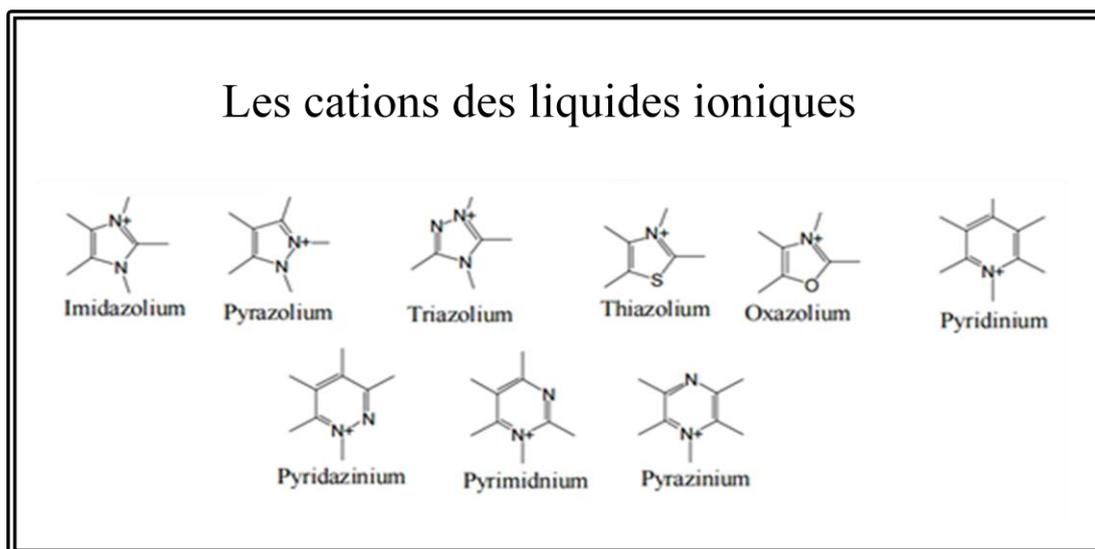


Figure I.1 : Cations des liquides ioniques.

Les anions mis en œuvre sont soit des anions inorganiques soit des anions organiques. Les anions inorganiques tels que le tétrafluoroborate (BF_4^-), l'hexafluorophosphate (PF_6^-), et les halogènes (Cl^- , Br^-) sont les plus couramment employés en chimie organique ou organométallique car ils confèrent une solubilité recherchée aux espèces ioniques qui sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques volumineux à charge délocalisée, les anions fluorocarboxylates (CF_3CO_2^-) et les dérivés sulfoniques (CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$) sont également très étudiés (*Figure I.2*).

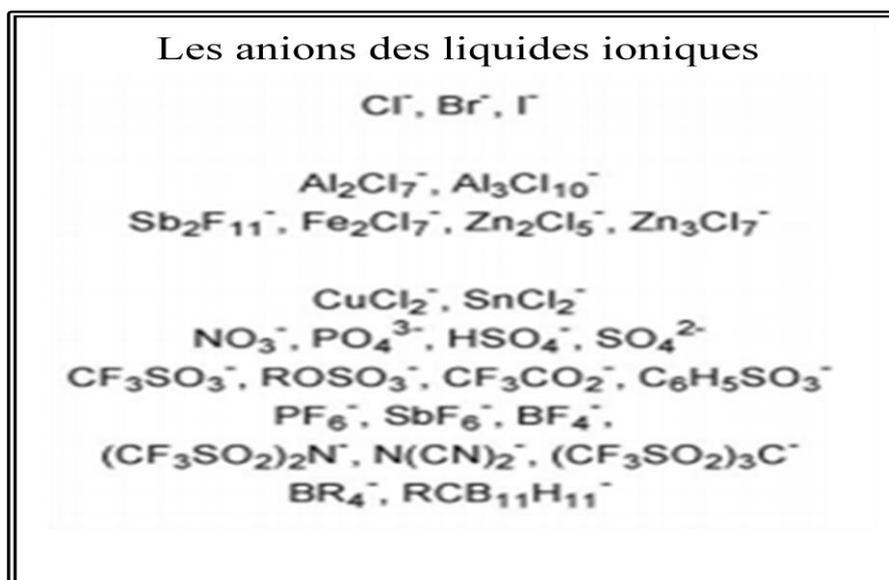


Figure I.2: Anions des liquides ioniques.

En effet, la combinaison du couple cation/anion, mène à la formation d'un très grand nombre de structures, ayant des propriétés physiques et chimiques très variées et possède différentes applications ($> 10^6$ combinaisons binaires différentes et $> 10^{18}$ combinaisons tertiaires [5,6]).

1.2. Historique

Les liquides ioniques ou les sels fondus sont connus depuis fort longtemps, rappelant que la description du premier liquide ionique remonte au 19^{ème} siècle par Friedel et Craft sous la forme de la célèbre « huile rouge » observée dans l'une de leurs réactions. Par contre le premier LI officiellement appelée liquide ionique à température ambiante (RTIL) fut le nitrate d'éthylammonium ($[(C_2H_5) NH_3]^+ [NO_3]^-$) qui a été découvert par **Paul Walden et al** en 1914 [7], dont la température de fusion est de 12°C. Ces découvertes furent le début de l'ère des liquides ioniques tels qu'ils sont connus à ce jour. Un programme sera lancé pour développer ce type de composés dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [8]. En effet, dans les années 1940, **Hurley et al** et **Gale et al** ont mis au point la première synthèse des LIs par des mélanges eutectiques d'halogénures d'alkylpyridinium avec le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) ou le bromure d'aluminium ($AlBr_3$). Durant les années 1970 et 1980, ces LIs ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Malheureusement, ces anions (chloroaluminates en particulier) sont trop facilement réductibles et donc très sensibles à l'hydrolyse, ce qui a limité leur champ d'application. Dix ans plus tard, des liquides ioniques stables à l'humidité, l'air et l'eau, basés sur le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium avec le tétrafluoroborate ou l'hexafluorophosphate comme anions (liquides ioniques de deuxième génération) ont été synthétisés et élaborés par **Wilkes et Zaworotko en 1992** [9]. C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux liquides ioniques prit son essor, tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. Très rapidement, de nombreux LIs dérivés des cations d'imidazolium ou pyridinium ont été synthétisés en faisant varier la forme et la nature des substituants sur ces cations et la nature du contre-ion. Il existe de ce fait un très grand nombre de LIs issus de ces familles (imidazolium et pyridinium), pour lesquels les propriétés physico-chimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau, ...) peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés. L'utilisation des LIs s'est vulgarisée dans de nombreux domaines tels que la synthèse organique, la catalyse, la spectroscopie, l'électrochimie, l'extraction, la séparation ou encore la préparation de nanomatériaux. Dans la dernière décennie, les nombreuses applications des liquides ioniques ont été motivées par le

besoin de solvants compatibles avec l'environnement. En effet, Le nombre de publications consacrées a ces composes et leur utilisation croit de façon quasi exponentielle (*Figure I.3*) [10].

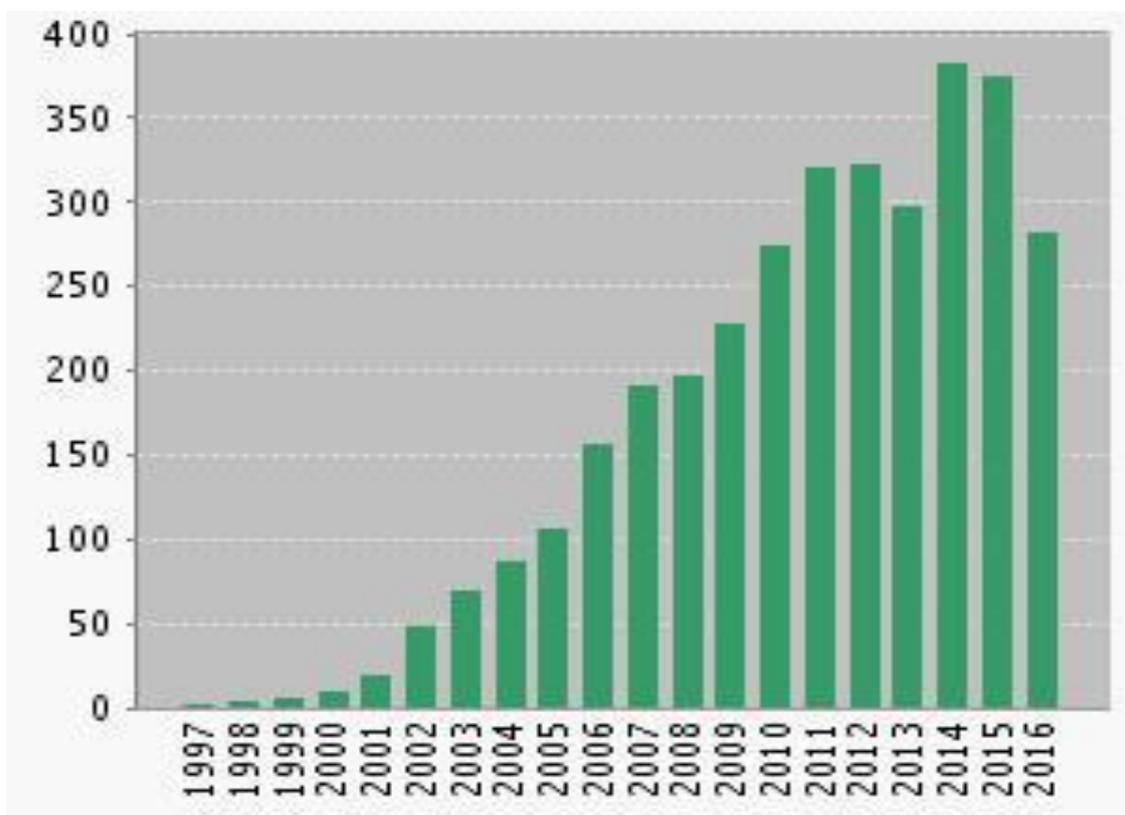


Figure I.3: Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques entre 1997 et 2016 [10].

1.3. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

En raison de leurs propriétés physico-chimiques, les liquides ioniques présentent un grand intérêt dans différentes domaine d'application. En effet, leurs caractéristiques physico-chimiques telles que le point de fusion, la viscosité, la densité et la conductivité dépendent fortement de la nature de l'anion, du cation et/ou de la chaîne alkyle. Malheureusement, les données concernant la pureté des liquides ioniques ne sont pas systématiquement mentionnées dans la littérature car les méthodes de détermination des impuretés sont encore en cours de recherche. Ce manque de données peut, en grande partie expliquer la grande variabilité des valeurs des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques purs issues de la littérature [11].

1.3.1. Point de fusion

Le paramètre essentiel pour un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Ce dernier peut être influencé par des principaux facteurs tels que la distribution de charge sur les

ions, les capacités des liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de *VAN DER WAALS*. L'augmentation de la taille des ions comprise les cations et les anions entraîne une diminution de l'attraction coulombienne qui baisse par la suite la température de fusion [12]. En effet, les cations encombrés et portant des substituants dissymétriques conduisent à des LIs à plus bas point de fusion. Pour exemple, l'influence de la symétrie du cation (plus particulièrement sur les cations N, N'-alkylméthylimidazolium) 1,3-dialkylimidazolium sur la valeur du point de fusion des liquides ioniques a été étudiée par *Ngo et al.,2000* [13]. Les résultats de leurs études indiquent une diminution notable du point de fusion des liquides ioniques lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituant du cation imidazolium.

Concernant l'effet de l'anion sur le point de fusion, la littérature indique que dans le cas des liquides ioniques constitués de cations imidazolium combinés avec des anions TfO⁻ ou NTf₂⁻, de faibles valeurs de points de fusion sont mesurées (généralement des liquides au dessus de -30°C à -50°C). Ce constat est probablement attribué à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction par les liaisons d'hydrogène.

Il apparaît aussi que la longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence sur leur point de fusion. Généralement les LIs constitués de cations à courte chaîne alkyle sont des solides cristallins dans lesquels les interactions sont fortes à l'état solide. Ceux qui porte des chaînes alkyles de longueurs modérées possèdent de grands domaines liquides et ont tendance à se solidifier à l'état vitreux. Enfin les LIs ayant de longues chaînes alkyles se comportent comme des composés amphiphiles et conduisent à la formation de mésophases et la cristallisation en feuillets [14]. Par conséquent, lorsqu'on augmente la chaîne alkyle du méthyle au butyle, puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyle supérieure à l'hexyle, la valeur du point de fusion diminue. Ce phénomène a été systématiquement étudié par *Holbrey et al.,1999* et *Gutel et al.,2007* [14, 4].

1.3.2. Densité

La densité de la plupart des liquides ioniques est comprise entre 1 et 1,6 g.cm⁻³. Généralement, elle est plus grande que celle de l'eau. Cependant, l'exception a été donnée pour les tétraalkylborates et plus précisément le tétrafluoroborate d'1-Octyl-3-MéthylImidazolium [C₈mimBF₄] qui possède une densité proche de celle de l'eau (d = 1,08 à 25°C). Elle dépend principalement au nombre total de carbone présent dans les chaînes alkyles latérales portés sur le cation. En revanche, dans le cas des LIs à base des cations imidazolium, la densité diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyl liées à ces cations

augmente. [15-18]. Ainsi, l'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium entraîne une diminution de la densité [18]. Par contre, la densité augmente toujours pour un même cation quand la masse molaire de l'anion associé augmente et cela selon l'ordre : $\text{Cl}^- < \text{BF}_4^- < \text{CF}_3\text{CO}_2^- < \text{NTf}_2^-$. La densité des différents cations des liquides ioniques diminue dans l'ordre suivant [19] : pyridinium > imidazolium > ammonium > piperidinium. D'autres facteurs peuvent aussi influencer sur la densité des liquides ioniques tels que la température et la présence des impuretés comme l'eau ou les halogénures (les ions chlorures) [16, 20, 21].

1.3.3. Viscosité

La viscosité des LIs est en général plus élevée que celle des solvants organiques conventionnels tels que l'acétonitrile ($\eta_d = 0,37$ mPa.s à 25°C) [22]. Les valeurs de viscosité des LIs de type 1,3 dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s. Par comparaison, les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25 °C sont respectivement : 0,89, 16,1 et 934 mPa.s [23]. La viscosité est déterminée par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de *Van der Waals*. Elle augmente avec l'élongation de la chaîne alkyle des cations [24, 20]. Pour un même cation, la viscosité évolue dans le sens: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NTf}_2^-$. Ainsi, la délocalisation de la charge sur l'anion dans le cas des LIs constitués de l'anion NTf_2^- semble favoriser une viscosité plus faible par l'affaiblissement des liaisons hydrogène avec le cation [25].

Récemment, une synthèse d'une nouvelle famille de LIs constitués de l'anion dicyanamide DCA^- [23]. Le liquide ionique [EMIM][DCA] présente une viscosité à 25 °C, de 21 mPa.s, permettant son utilisation dans des procédés [23]. D'après les recherches de *G. Moutiers et I. Billard., 2011*, il semble que la viscosité des liquides est modulable mais reste toujours élevées. En effet, ce facteur doit être pris en compte dans les procédés car des lenteurs inhérentes à cette viscosité sont inévitables (dissolution, homogénéisation, établissement des équilibres, etc.) [23].

1.3.4. Stabilité chimique et thermique

1.3.4.1. Stabilité chimique

La manipulation des liquides ioniques dépend de la stabilité de l'anion vis-à-vis de l'hydrolyse [26]. La pureté de ces derniers est très importante pour le déroulement des réactions. Ces sels ne peuvent être distillés et doivent être synthétisés de manière pure. Les LIs peuvent être stockés pendant une longue période sans décomposition [27]. Cependant, les sels d'imidazoliums en particulier sont inertes et peuvent dans certaines conditions engendrer des réactions parasites. Par exemple, les liquides ioniques associés à des anions AlCl_4^- ou BF_4^- et

PF_6^- sont sensibles à l'hydrolyse, ils conduisent à la génération des gaz très corrosifs tels que l'HCl et l'HF respectivement [28,29].

1.3.4.2. Stabilité thermique

Les liquides ioniques ont en général des températures de décomposition assez élevées [30], [31]. Elle comprise généralement entre 350°C et 450°C. En effet, la stabilité thermique d'un liquide ionique est liée à la nature et la structure de l'anion [32]. Ainsi, les anions présentant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, dans l'ordre suivant [33] : $\text{PF}_6^- > \text{NTf}_2^- \approx \text{BF}_4^- > \text{ions halogénure (I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-)$

1.3.5. Solubilité

La solubilité en général dépend de la nature du solvant, soit l'eau soit les solvants organiques. En effet, la miscibilité de liquides ioniques avec de l'eau est très intéressante car tous les liquides ioniques décrits à ce jour sont hygroscopiques. Si certains se mélangent avec de l'eau dans toutes les proportions, d'autres se saturent et forment ensuite deux couches. Ce problème est principalement contrôlé par l'anion du liquide ionique et avec le cation il joue un effet secondaire. La raison est que de fortes liaisons hydrogène peuvent se former entre l'eau et l'anion du liquide ionique [34].

Les solvants organiques polaires comme les alcools à courte chaîne (par exemple, méthanol, acétonitrile, tétrahydrofurane, dichlorométhane, acétone, etc.) dissolvent bien les LI. Cette miscibilité dépend également de la nature du cation et de l'anion formant le liquide ionique. En revanche, il est important de noter que les liquides ioniques sont en générale non miscible avec les solvants organiques non polaires comme les alcanes, le dioxane, le toluène et le diéthyléther à cause de leur constant diélectrique faible [23].

1.3.6. Conductivité

La conductivité d'un solvant est un critère fondamental pour les applications électrochimiques. Dans le cas des liquides ioniques, la valeur de la conductivité est très importante (elle est de l'ordre de 10^{-1} S.m^{-1}) grâce à la forte concentration des ions. Les facteurs influençant sur la valeur de la conductivité tels que la viscosité, la masse molaire, la densité, le degré de dissociation, les rayons de l'anion et du cation ont été étudiés par **BONHÔTE et al.,1996** [35]. En particulier, la haute viscosité des LI a un impact majeur sur la conductivité (inversement proportionnel). Bien qu'il existe une corrélation forte, la viscosité seule ne peut pas expliquer l'ensemble des disparités des valeurs de conductivité. A

titre d'exemple, [EMIM][OTf] et [BMIM][NTf₂] montrent des viscosités et des densités similaires mais des conductivités qui diffèrent d'un facteur 2.

D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation conduit à la diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros [36]: imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium. Ainsi, la conductivité peut être influencée par la variation de la longueur de chaîne alkyle [36]. Dans la famille des dialkyl-imidazolium, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne simultanément l'augmentation de la viscosité et la diminution de la conductivité. En revanche, l'existence d'une corrélation simple entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité s'avère extrêmement délicate.

1.4. Application des liquides ioniques

Le fait de pouvoir adapter les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques en fonction du couple cation/anion est un excellent avantage. Dans le domaine de la synthèse organiques et la catalyse, les liquides ioniques sont utilisés comme solvants pour les réactions chimiques car ils permettent en effet, de par la grande variété de leurs propriétés physico chimiques, de solubiliser à la fois les molécules ioniques et polaires ainsi ils possèdent une stabilité thermique et chimiques supérieure aux solvants classiques [37–39]. Les LIs synthétisés à partir de ressources renouvelables peuvent également être utilisés dans la dispersion de nanotubes de carbone [40]. Leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait l'objet de les utilisés dans le domaine de l'électrochimie tels que les piles à combustible [41], les batteries [41–49], les cellules solaires [50–59] ou les supercapacités [60,61]. Les LIs sont également employés comme solvant dans la synthèse de matériaux, et plus particulièrement de matériaux nanostructurés: oxydes mésoporeux, nanoparticules métalliques ou particules anisotropes (nanofeuillets ou nanorods) [62]. Ils sont utilisés comme fluides fonctionnels (huiles hydrauliques, lubrifiants, fluides thermiques), [63–65] surfactants [66] ou encore comme additifs pour matériaux [67–71]. Plus récemment, de nombreux chercheurs ont tenté de mettre en évidence l'intérêt des liquides ioniques dans le domaine des procédés technologiques, et plus particulièrement dans les sciences séparatives tels que l'extraction liquide – liquide [72–76], la chromatographie en phase liquide et gazeuse, l'électrophorèse capillaire et la purification. La *figure 1.4* résume les différents domaines d'application des liquides ioniques.



Figure I.4 : Différentes domaines d'application des liquides ioniques [23].

1.5. Toxicité

Les liquides ioniques sont souvent présentés comme des solvants de la chimie verte. Jusqu'à présent la toxicité des LI est mal connue bien que, récemment, des études ont été entreprises afin d'évaluer leurs propriétés toxicologiques [23]. Les liquides ioniques sont hautement toxiques pour le corps humain (leucémie) [77]. En revanche, **Richardson et Ternes., 2014** et **Pham et al., 2010 [78,79]** ont découvert que plusieurs facteurs pourraient contribuer à leur toxicité, tels que la nature du fragment cationique, les espèces d'anions, la biodégradabilité et le caractère lipophile du composé [80,81].

Dans les études précédentes, plusieurs auteurs ont observé que la toxicité des LI augmentait avec l'allongement de la chaîne alkyle latérale substituée de cation [82, 83]. En outre, leur intervalle de toxicité va de valeurs négligeables ($CE_{50} > 5000 \text{ mg L}^{-1}$) à des substances fortement toxiques ($CE_{50} < 0,3 \text{ mg L}^{-1}$) avec une chaîne alkyle croissante de C2 à C16 [82]. En effet, le caractère toxique des LI est relié à leur hydrophobicité. L'introduction d'une

chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Ainsi, *Matsumoto et al.*, 2004 [83] ont également montré dans leurs travaux que certaines bactéries pourraient se développer aussi bien en présence qu'en absence de liquide ionique et que l'augmentation de la chaîne alkyle portée par le cation du liquide ionique provoque une baisse de l'activité microbienne [84]. De plus, l'anion des LIs a un effet moins important sur la toxicité, cependant les LIs constitués de l'anion NTf₂⁻ ont un impact toxicologique sur l'environnement où ces LIs n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables [85]. La conclusion la plus intéressante de ces travaux, est que les liquides ioniques sembleraient plus toxiques que les solvants organiques traditionnels [86-88]. Le *tableau I.1* présente la toxicité CL50 (La concentration létale qui provoque 50% de mortalité dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné, par administration unique) des cations de liquides ioniques à base de pyridinium et imidazolium [89].

Tableau I.1 : La concentration létale CL50 des cations de liquides ioniques à base de pyridinium et imidazolium [89].

Liquide ionique	Dreissena polymorpha	Artemia salina
Imidazolium	21,8 – 1290 mg L ⁻¹	0,079 – 0,114 mmol L ⁻¹
Pyridinium	21,4 – 901 mg L ⁻¹	0,086 – 0,117 m mol L ⁻¹

2. Les procédés de traitement des eaux

La large applicabilité des liquides ioniques nous force à répondre à une question: ce qui arrivera quand un LI va passer à travers l'environnement? Leur faible pression de vapeur garantit la protection de l'air à partir des émissions de vapeurs toxiques, mais de l'autre côté leur stabilité les rendent dangereux pour l'eau et le sol. En effet, certaines quantités de ces derniers seront bientôt présentes dans les eaux usées. Pour cette raison, différentes techniques de traitements, peuvent être nécessaires pour éliminer ces liquides ioniques à partir des écoulements aqueux.

Les techniques de traitement des eaux n'ont pas cessé de se développer depuis des dizaines d'années, les recherches se sont concentrées sur le développement de nouvelles techniques permettant la dégradation de ces polluants et le recyclage des eaux usées ou polluées par un certain type de molécule chimique. On distingue aujourd'hui deux types de procédés ; les

procédés classiques qui sont souvent utilisés pour les traitements primaires des eaux usées et les procédés d'oxydation avancée qui se sont avérés très avantageux et qui mènent souvent à la minéralisation des molécules organiques présentes dans le milieu aquatique.

2.1. Procédés de traitement classiques

2.1.1. Procédés biologiques

Le principe des procédés d'épuration par voie biologique repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques.

Ces techniques peuvent être utilisées in situ ou ex-situ (à travers des bioréacteurs) sous des conditions aérobies ou anaérobies [90]. Le traitement in situ présente de nombreux avantages en termes de simplicité, de coût et d'efficacité [91]. Au sein d'une station d'épuration, il est souvent utilisé en aval des procédés physiques.

Un bioréacteur est un système dans lequel la dégradation biologique des contaminants est effectuée ex-situ selon des paramètres (température, pH, aération, agitation) bien définis et contrôlés. Par ce procédé, il a été rapporté dans la littérature de nombreux cas réussis de traitement d'eau contaminée par divers polluants chimiques (perchlorates [92], bromates [93], hydrocarbures chlorés [94] ou encore des hydrocarbures aromatiques polycycliques [95]).

Les principaux inconvénients des bioréacteurs sont l'apport d'énergie nécessaire et le pompage de l'eau à traiter.

Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité.

En revanche, ces techniques sont communément utilisées pour le traitement des liquides ioniques. En effet, des recherches récentes ont démontré que la plupart des liquides ioniques sont toxiques [79] et résistantes à la biodégradation [96].

Docherty et al., 2007; Gathergood et al., 2004; Stolte et al., 2011 [87, 97,98] ont étudiées l'influence de la structure des LIs sur le potentiel de biodégradation. Ils ont conclu que le degré de la biodégradation est fortement influencé par la longueur de la chaîne alkyl, et par la présence de groupes fonctionnalisés. Tandis que, l'impact de la structure des anions est moins prononcé. Par exemple, *Stolte et al., 2008* [99] ont étudié la biodégradation de 27 LIs avec différents groupes de têtes et chaînes latérales attachées et ils ont constaté que les LIs à base de cation imidazolium se révélaient moins dégradables que le pyridinium, tandis que les longues chaînes latérales étaient plus susceptibles à la biodégradation. Cependant,

Markiewicz et al., 2011 [100] ont également observé que les LIs à longue chaîne alkyle étaient également plus toxiques pour les microorganismes à boues activées. De plus, *Neumann et al., 2012 [101]* ont déterminé la biodégradation des différents liquides ioniques à base d'Imidazolium, Pyridinium et Diméthylaminopyridinium sous les conditions de dénitrification. Ils ont constatés que tous ces LIs ne sont pas biodégradables sous les conditions aérobies et anaérobies, ou adsorbé en boues activées pendant le traitement de l'eau. Il est à noter que tous les évaluations biologiques montrent que les liquides ioniques sont plus toxiques pour les cellules que les solvants organiques traditionnels [83, 102].

Ces procédés ne peuvent pas être toujours applicables au traitement des rejets industriels à causes de leurs grandes teneurs en polluants organiques et de leur très faible biodégradabilité. En revanche ces techniques peuvent être appliquées au traitement des eaux résiduaires urbaines [103, 104]. L'inconvénient majeur de ces techniques est la génération de grandes quantités de boues biologiques à retraiter et avec un coût supplémentaire élevé.

2.1.2. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques sont des procédés classiques regroupant les techniques de séparation solide-liquide, précipitation, coagulation [105], floculation [106], décantation et les techniques de l'adsorption [107-109], les techniques d'échange d'ions [110], l'adsorption sur charbon actif [111, 112] et les technologies membranaires [113-115].

Ces techniques transforment les polluants de la phase aqueuse vers une autre phase et par conséquent un traitement secondaire est nécessaire, leur principe est basé sur la concentration et sur la séparation des polluants pour les éliminer, puis les incinérés ou les mettre en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

2.1.2.1. Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou inorganiques présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Ce procédé est basé sur le contact entre l'effluent et la poudre ou les granules poreux, tels que le charbon actif, l'argile, déchets agricoles et les grignons d'olive.

L'élimination des liquides ioniques par adsorption a été étudiées par plusieurs chercheurs. *Laurence Reinert et al., 2012* ont étudiés l'adsorption de cinq liquides ioniques à base d'imidazolium et pyridinium par la Na-montmorillonite [116]. Ils ont démontrés que la capacité maximale d'adsorption des substrats étudiés était étroitement liée à la nature du

cation organique et à la longueur de la chaîne alkyle. L'adsorption des liquides ioniques sur différents types de charbon actif a été étudiée par *Amjad Farooq et al., 2012 [117]*. Les résultats de leur recherche montrent que :

- L'interaction entre les cations organiques et la surface de charbon est liée à la quantité d'oxygène à la surface et au type de liquide ionique.
- L'adsorption du cation qui a la plus longue chaîne et ceux à base de pyridinium étaient les plus favorables.
- L'adsorption est favorable à pH basique (pH = 9).

Toutefois, cette technique présente l'inconvénient du fait que la pollution déplace de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures et onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

2.1.2.2. Techniques membranaires

Les techniques dites de séparation par membranes sont de nouvelles techniques, très performantes dans le domaine du traitement de l'eau qui ont vu récemment le jour. Leur principe consiste non pas à éliminer chimiquement les micropolluants mais à les extraire physiquement. Elles présentent en effet l'avantage de n'utiliser aucun réactif chimique. Le principe d'action de ces membranes est simple puisqu'il consiste en un filtrage mécanique. De nouvelles techniques d'ingénierie ont développé avec succès des réacteurs à base de biofilms fixés sur des membranes pour le traitement des eaux usées industrielles et municipales. Puisque dans l'environnement, les bactéries ont la capacité de coloniser les surfaces pour former des structures en 3 dimensions complexes appelées biofilms.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants, à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

2.1.2.3. Coagulation – Flocculation – Décantation

La *Clarification* par «coagulation-flocculation-décantation» est un des procédés physico-chimiques les plus utilisés. Il permet l'élimination des matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport en sels minéraux (de fer ou d'aluminium). Il y a

formation de floccs qui entraînent les particules coagulées. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques [118, 119].

La **Précipitation** par ajout d'un agent chimique permet de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. Par exemple, le phosphore difficilement dégradable par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate (PO_4^{3-}) à l'aide de sels de fer(III) ou d'aluminium(III) [120]. Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium [121].

Par ailleurs, ce procédé ne peut être utilisé pour les polluants organiques fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

2.1.2.4. L'incinération

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé [122, 123]. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération.

Conclusion

Malheureusement, l'utilisation de ces procédés afin de réduire ou éliminer ces substances dangereuses sont dans leur majorité, insuffisantes pour être efficaces et peuvent souvent être des sources de pollution secondaire, nécessitant un traitement supplémentaire plus coûteux. Pour cela de nouvelles méthodes photochimiques de traitement des eaux usées sont appliquées appelées Procédés d'Oxydation Avancée «POA».

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons plus en détail les différents types de POA qui sont appliqués dans ce travail.

2.2. La photochimie : Photolyse directe et Procédés D'oxydation Avancée

D'après la première loi de la photochimie, celle qui est énoncée en 1817 par **Grothus** et confirmée par **Draper** en 1843, une substance chimique doit absorber la lumière pour qu'une réaction photochimique puisse avoir lieu. En d'autres termes, les molécules qui n'absorbent pas la lumière à une fréquence donnée ne subissent aucune réaction photochimique lorsqu'elles sont irradiées à cette fréquence. En 1913, **Stark-Einstein** a énoncée la deuxième loi de la photochimie. Il considère que chaque photon de lumière absorbé par un système chimique n'active qu'une seule molécule dans la réaction photochimique. Cette loi, également

connue comme la loi de la photoéquivalence, fut énoncée par *Albert Einstein*, à l'époque où la théorie quantique de la lumière était développée entre autres, par le physicien allemand *Max Planck* et le physicien français *Louis de Broglie*. D'après une loi apparentée, l'importance de la photoréaction est directement proportionnelle au produit de l'intensité lumineuse mise en jeu et du temps d'éclairement photochimiques.

2.2.1. La photolyse directe

Les polluants organiques peuvent être dissociés par une excitation directe UV avec des longueurs d'onde en dessous de 300 nm. Ce processus produit des espèces oxydantes puissantes qui peuvent dégrader les contaminants dans l'eau [124]. Pour ce faire, Ces polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant.

Généralement, le composé irradié réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (*Réactions I.1 - I.3*). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [125].

La première étape, dans un mécanisme d'oxydation, consiste en l'absorption d'un photon par la molécule pour donner un état excité :



Ce dernier peut retourner à son état initial lorsqu'il réagit avec l'oxygène, ou génère un radical cation par un mécanisme de transfert d'électrons selon les équations :



2.2.2. Procédés d'oxydation avancée

L'impossibilité des systèmes classiques conventionnels d'éliminer les polluants toxiques et/ou récalcitrants d'une part, et l'existence d'une législation plus stricte concernant le contrôle de la pollution d'autre part, rendent nécessaire le développement de nouveaux traitements alternatives appelées *Procédés d'Oxydation Avancée* «POA» [126].

Le principe des réactions d'oxydation avancée est basé sur la génération en milieu aqueux de radicaux hautement réactifs (radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ en particulier), généralement à la température ambiante. L'oxydation des molécules organiques les transforme de façon ultime en dioxyde de carbone, eau et composés minéraux, ou au moins conduit à des produits

intermédiaires le plus souvent inoffensifs (acides carboxyliques). Ces nouvelles technologies, qui permettent potentiellement d'éliminer les composés organiques réfractaires, ont été qualifiées de «traitements du 21^{ème} siècle» [127].

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyle, l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. En effet, on peut distinguer six types de procédés d'oxydation avancée (**Figure I.5**):

- 1) Les procédés d'oxydation homogènes: Les radicaux sont générés par une réaction chimique ; Fenton, ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2 .
- 2) La photolyse homogène UV: ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $\cdot OH$.
- 3) La photocatalyse hétérogène: Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 , ZnO ...
- 4) La radiolyse: Des espèces $\cdot OH$, $H\cdot$, sont produites par irradiation de forte énergie des solutions à traiter (rayon- γ).
- 5) Les procédés électrochimiques d'oxydation: les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).
- 6) Procédés électriques et sonochimiques : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentielle, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique.

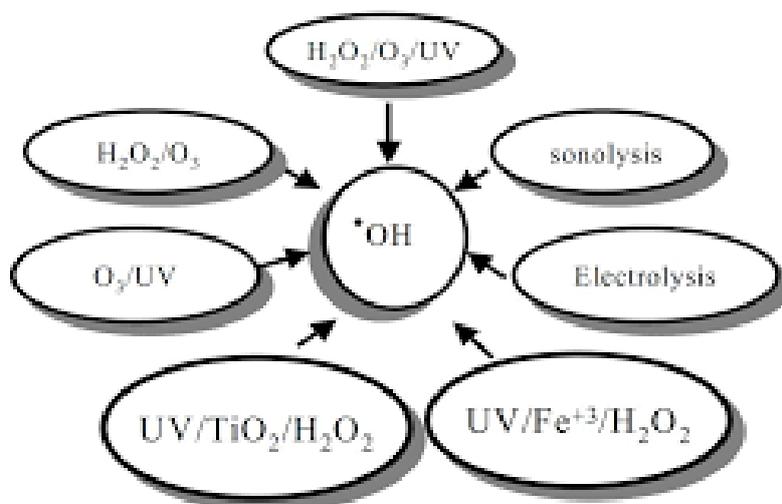


Figure I.5 : Différents procédés d'oxydation avancée.

L'efficacité de ces procédés dépend fortement de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, ainsi que la composition du milieu, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des $\cdot\text{OH}$ par des composés organiques et/ou inorganique [128-130].

Les principaux avantages des POA résident dans leur vitesse d'oxydation élevée des polluants organiques, leur flexibilité vis à vis des fluctuations de concentration et la dimension réduite des équipements associés par rapport à ceux utilisés pour le traitement biologique.

2.2.3. Principaux radicaux intervenant dans les procédés d'oxydation avancée

2.2.3.1. Les radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ est une molécule composée de deux atomes ; un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène, ce radical possède sur son orbitale externe un électron célibataire. Le radical hydroxyle se produit par une rupture homolytique d'une liaison covalente ; les deux électrons de cette liaison se partagent sur chaque atome. Cette caractérisation lui confère un caractère fortement polaire, et par conséquence, il est très réactif vis-à-vis des composés organiques, inorganiques et même bactériens, ces radicaux hydroxyle sont caractérisés par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec.

Les radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ sont des espèces oxydantes les plus réactives ($E^0 = 2,8\text{V/ENH}$) [131], après le fluor $E^0 = (3,05 \text{ V/ESH à } 25 \text{ °C})$ [132]. Ces radicaux ne sont pas sélectifs et réagissent rapidement avec la majorité des composés organiques réputés difficilement oxydables par les voies de traitement classiques avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [133]. Cependant, Il faut signaler que d'autres espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux peroxy, hydroperoxy et superoxy peuvent également avoir un pouvoir oxydant sur la matière organique. Le **tableau I.2** résume les potentiels de réduction des oxydants couramment utilisés en milieux aqueux.

Tableau I.2 : Potentiel standard d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide pH = 0 et à T = 25°C, ESH : Electrode Standard à Hydrogène [134].

Réaction rédox	Potentiel standard, E° (V/ESH) pH = 0
$\text{XeF} + e^{-} \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^{-}$	3,4
$2\text{OF}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+} + 4e^{-} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{HF}$	3,29
$\cdot\text{OH} + \text{H}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
$\text{O}_3 + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76
$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5e^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{ClO}_2 + e^{-} \rightarrow \text{Cl}^{-} + \text{O}_2$	1,50
$\text{Cl}_2 + 2e^{-} \rightarrow 2\text{Cl}^{-}$	1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

Les réactions des radicaux $\cdot\text{OH}$ avec les composés organiques, organométalliques et minéraux se font selon trois mécanismes principaux et mènent principalement à la formation de radicaux carbocentrés [135]:

2.2.3.2. Mécanisme d'oxydation

a) Par arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H (déshydrogénation)

Le radical $\cdot\text{OH}$ réagit sur ces substances par arrachement d'un atome d'hydrogène. Cette réaction conduit à la formation d'un radical R^{\cdot} et d'une molécule



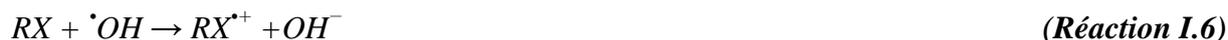
b) Par addition électrophile sur des liaisons π ou des cycles aromatiques (hydroxylation)

Dans ce cas, le radical $\cdot\text{OH}$ réagit sur le cycle aromatique comme un substituant électrophile en s'additionnant sur les doubles liaisons ; ce qui conduit donc à la formation du radical [136]. Cette réaction conduit à la formation d'un composé hydroxylé. C'est aussi une substitution

électrophile aromatique [137]. En présence de substituent, l'attaque des radicaux $\cdot\text{OH}$ se produit de préférence sur les sites ortho ou para et faiblement sur les sites méta [136]. De plus, cette réactivité varie selon le caractère donneur de ces substituant. Ainsi, en présence de groupements donneurs d'électrons, l'attaque des radicaux $\cdot\text{OH}$ se produit en grande majorité sur le site para.



c) Par transfert d'électrons (oxydoréduction)



Dans le cas des anions organiques comme les carboxylates, cette réaction conduit à la formation du radical RCOO^\cdot qui subit une décarboxylation (*Réactions I.7 et I.8*).



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (*Figure I.6*):

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

Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupés par des halogènes, conduisant à la génération des phénols correspondant. *Atkinson et al., 1994* [138] ont démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique.

La nature activant ou désactivant des substituants joue aussi un rôle très important dans la réactivité de ces radicaux. Il est à noter que CCl_4 et C_2Cl_6 ne subissent pas de dégradation par le radical hydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni de double liaison, ni d'atome d'hydrogène.

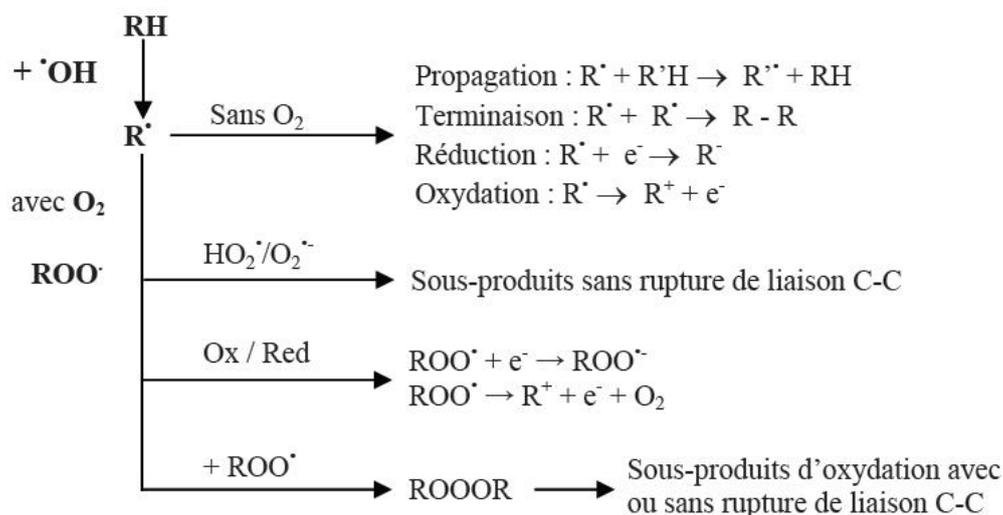


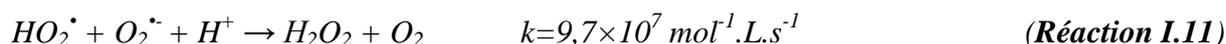
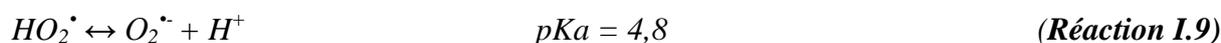
Figure 1.6 : Schema d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle.

2.2.3.3. Les radicaux hydroperoxyde et superoxyde ($\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$)

Les radicaux hydroperoxyde $\text{HO}_2\cdot$ et superoxyde $\text{O}_2\cdot^-$ constituent un couple acidobasique ou leur pKa étant de 4,8 (**Réaction I.9**) [139]. Ils sont formés, entre autres, lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau, de la décomposition des radicaux peroxyde $\text{ROO}\cdot$, de la réduction électrochimique du dioxygène (électro-Fenton) ou encore par réaction de $\cdot\text{OH}$ avec H_2O_2 .

La réactivité de $\text{O}_2\cdot^-$ dépend grandement de la nature de la solution [140]. En effet, $\text{O}_2\cdot^-$ est beaucoup plus réactif dans des solvants aprotiques qu'en solutions aqueuses. Dans un milieu aprotique, c'est un bon nucléophile et réducteur et il réagit avec de nombreux composés.

En milieu aqueux, la recombinaison des radicaux $\text{HO}_2\cdot$ conduit à la formation de H_2O_2 et O_2 par dismutation selon les réactions (**Réactions I.10 et I.11**) [141]. La réaction de $\text{HO}_2\cdot$ avec sa base conjuguée (**Réaction I.11**) est encore plus efficace. Cependant, en milieu acide dilué ou neutre, il y a en effet présence simultanée des deux espèces acido-basiques $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$.



La vitesse de dismutation est donc fortement dépendante du pH et elle est beaucoup plus rapide à $\text{pH} = \text{pKa} = 4,8$. Ainsi, en solutions aqueuses, $\text{O}_2\cdot^-$ est considérablement plus réactif avec des métaux même en traces qu'avec des substances organiques selon les réactions suivantes :





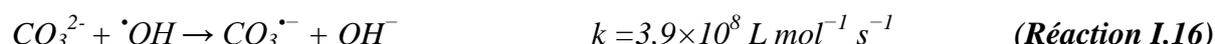
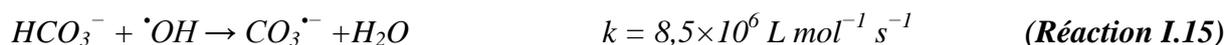
A l'instar des radicaux peroxyde, les radicaux hydroperoxyde et superoxyde sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis des composés organiques que le radical $\bullet OH$. L'ion superoxyde n'est pas un bon oxydant en raison de l'instabilité de l'anion peroxyde ($O_2^{\bullet -}$) résultant. Cependant, ils peuvent réduire ROO^{\bullet} en $ROOH$ et l'ion superoxyde possède un pouvoir réducteur suffisamment fort ($E^{\circ}O_2/O_2^{\bullet -} = -0,16 \text{ V/ENH}$) pour permettre la réduction de quinones [142].

2.2.3.4. Les radicaux carbonates $CO_3^{\bullet -}$

Les radicaux carbonates sont des espèces très réactives dont le potentiel d'oxydation est élevé [143]. A $\text{pH} = 7,0$, le potentiel d'oxydoréduction de couple $CO_3^{\bullet -}/HCO_3^{-}$ est établie à $1,78 \text{ V/ENH}$ [144].



Ces radicaux peuvent être formés à partir de la réaction entre les ions carbonates ou hydrogencarbonates et les radicaux $\bullet OH$ selon les réactions suivantes [131] :



2.2.4. Procédés d'oxydation en phase homogène et en phase hétérogène

2.2.4.1. Procédés d'oxydation en phase homogène

a) Procédé H_2O_2/UV

Afin d'accélérer le processus de la photolyse, beaucoup de chercheurs ont jugé utile de combiner la photolyse à un ajout d'oxydant propre et non toxique tel que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

La combinaison du rayonnement UV avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peut constituer un moyen simple, peu coûteux et efficace pour la dégradation des micropolluants organiques [145]. De plus, la vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs [146] dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité).

Sous irradiation Ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse à des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm et en particulier à 254 nm pour conduire à la formation des radicaux hydroxyle $\bullet OH$ (Réaction I.17). Ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant plus élevé ($E^{\circ} = 2,80 \text{ V}$) et conduisent à des attaques rapides et non sélectivement sur la plus part des composés organiques.



De plus, le coefficient d'absorption du peroxyde d'hydrogène à pH libre est de l'ordre de 18,8 L mol⁻¹ cm⁻¹.

Il s'est révélé que le taux de photolyse du peroxyde d'hydrogène dépend du pH de la solution irradiée, l'acidification du milieu est préférée car HO₂[·] possède probablement un coefficient d'absorption molaire plus élevé à 254 nm, les radicaux hydroxyle peuvent attaquer le peroxyde d'hydrogène menant à la séquence suivante :



Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines [147], pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc...[148]. Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne.

b) Procédé Fenton et Photo-Fenton

En 1894, **Henry John Horstman Fenton** a découvert le procédé Fenton. Le principe de ce procédé est basé sur l'activation du peroxyde d'hydrogène avec les sels de fer (II) [149], en particulier à pH acide (pH=3). 40 ans plus tard (en 1934), **Haber et Weiss** [150] ont proposés son mécanisme et ils ont montré que les espèces responsables de l'oxydation des différentes molécules organiques par Fenton sont des radicaux hydroxyles selon la réaction suivante :



De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon les conditions opératoires.



La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques pour régénérer le fer ferreux suivant la réaction:



L'utilisation du Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène dans le domaine de la dépollution des eaux ne présente aucun danger pour l'environnement car le fer est présent dans les sols, les compartiments aquatiques et aussi dans l'atmosphère. Ainsi, la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène conduit à la formation de l'eau et l'oxygène. Cependant, le réactif de Fenton présente deux inconvénients majeurs. Le premier consiste à la limitation de la valeur du pH étant donné que la réaction ne se produit qu'à $pH=3$, au-delà de cette valeur la réaction de Fenton semble défavorisée en raison de la précipitation du Fe^{3+} . Le deuxième inconvénient est que la constante de réaction est très faible ($55 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$), ce qui nécessite l'utilisation de grande quantités de réactifs.

L'irradiation UV du système Fenton conduit à un autre système appelé « photo-Fenton ». Dans ce système, l'implication des rayonnements UV ($\lambda > 260 \text{ nm}$) favorise la régénération du Fe^{2+} à partir de la photolyse du Fe^{3+} (**Réaction I.27**). Cette activation augmente d'une manière considérable la vitesse de la formation des radicaux $\cdot OH$ et les taux de minéralisation par rapport au procédé Fenton classique. En effet, les radicaux hydroxyles sont formés en continu par deux voies principales : la première est l'oxydation du Fe^{2+} par le peroxyde d'hydrogène (**Réaction I.28**) et la seconde est la réduction du Fe^{3+} produit dans la première étape (**Réaction I.26**) [151].



L'efficacité des procédés Fenton et photo-Fenton dépend fortement de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche [152–157], dont les principaux sont : le pH, la concentration de Fe^{2+} , la concentration de H_2O_2 , la concentration initiale des polluants, l'intensité de la lumière d'irradiation dans le cas de photo-Fenton et la température.

2.2.4.2. Procédés d'oxydation en phase hétérogène (photocatalyse)

Durant les années quatre-vingt, de nombreux travaux de recherche ont montré que l'excitation électronique d'un semiconducteur (appelé photo-catalyseur) par la lumière UV permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète des polluants organiques en CO_2 et H_2O et ions inorganiques. Ce phénomène est appelé « photocatalyse hétérogène » (Ce procédé est dit hétérogène car il comporte deux phases actives : solide et liquide).

Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- ✓ Etre photoactif,

- ✓ Etre en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible,
- ✓ Etre biologiquement et chimiquement inerte,
- ✓ Etre photostable (non photocorrosif),
- ✓ Etre peu couteux et non toxique.

Plusieurs photocatalyseurs (semi-conducteurs) ont été testés : TiO₂, SnO₂, ZnO, ZnS, CdS ... etc. Ces semi-conducteurs sont caractérisés par une bande de valence (BV) et une bande de conduction (BC), l'espace entre les deux bandes est appelé bande interdite (bande gap).

a) Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E \geq E_g$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (BV) qui est remplie à la bande de conduction (BC) (**Figure I.7**). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+_{BV}) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydo- réducteur est créé (**Réaction I.29**).



L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur, et non à celle des contaminants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. Pour TiO₂, la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,02 eV, cela impose un rayonnement tel que $\lambda < 400 \text{ nm}$ [158].

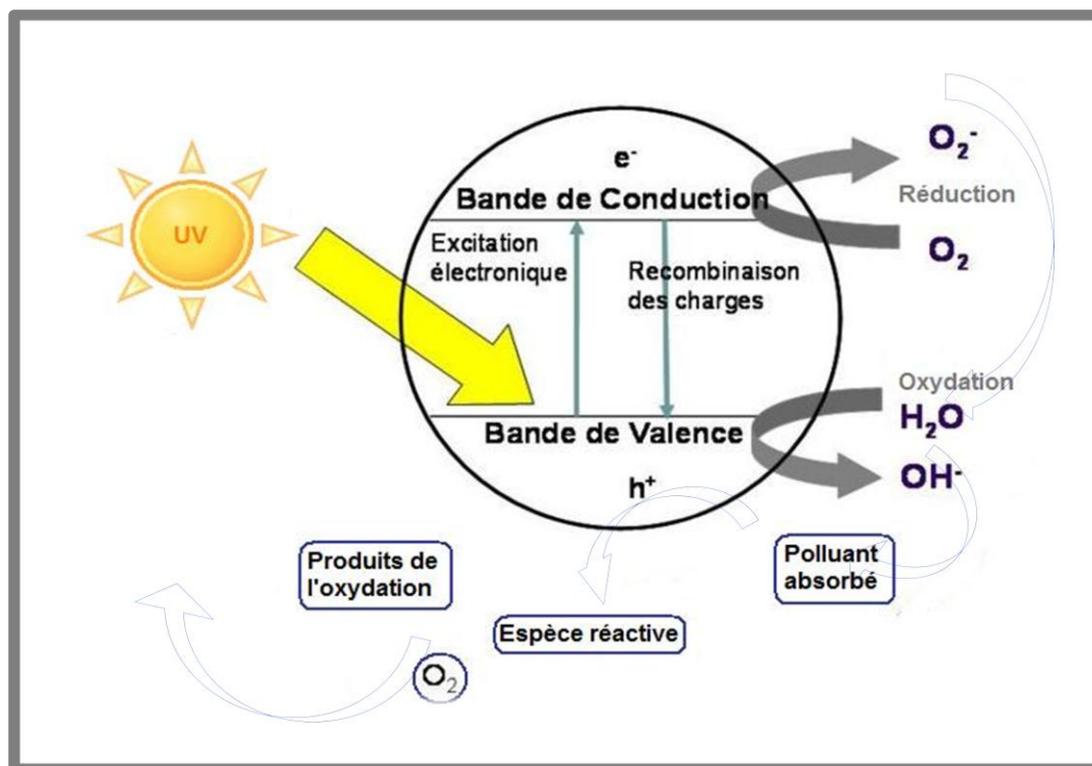


Figure I.7 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

Les entités formées e^-_{BC} et h^+_{BV} peuvent ensuite se recombiner, être piégées ou séparer pour réagir avec d'autres espèces présentes à la surface du photocatalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e. oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e. réducteur).

Ces entités peuvent aussi contribuer directement à la dégradation de composés organiques à la surface du catalyseur, car leur potentiel est suffisant pour réduire ou oxyder respectivement de nombreuses molécules organiques : entre +0,5 et -1,5V/ENH, et entre +1 et 3,5 V/ENH respectivement [159, 160].

Ainsi, les trous positifs (h^+_{BV}) peuvent réagir avec les donneurs d'électron tels que l'eau et les anions OH^- pour produire des radicaux hydroxyles selon la réaction suivante [161]:



De plus, les électrons générés dans la bande de conduction (e^-_{BC}) sont susceptibles de réagir avec l'oxygène dissous pour produire les radicaux superoxydes $O_2^{\cdot -}$ [162] :



Les espèces radicalaires formées jouent un rôle essentiel dans l'oxydation des substrats en solution [160]. En fait, en vue d'une minéralisation, les espèces oxydantes les plus réactives dans un tel système sont h^+_{BV} et $\cdot OH$. Le pouvoir oxydant des radicaux $\cdot OH$ est utilisé en

photocatalyse, ils sont très réactifs et majoritairement impliqués dans la dégradation des composés organiques. Ces derniers peuvent être attaqués par le radical hydroxyle de différentes manières :

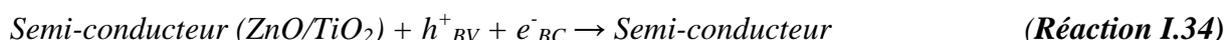
- Il peut oxyder directement une molécule organique par attraction d'hydrogène :



- Il peut s'approprier des électrons :



En revanche, en absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison) [163] :



Cette réaction montre l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [164]. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [165].

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semiconducteur par d'autres métaux [166] (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) limitant la recombinaison des charges. [167-170].



b) Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

Le phénomène de la recombinaison des charges photogénérées (paire e^-_{BC}/h^+_{BV}) est limitant pour la réaction de photocatalyse, il diminue fortement les réactions d'oxydation et de réduction qui sont à l'origine de la dégradation des polluants. Que ce soit à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface (**Figure I.8**), la recombinaison s'accompagne d'une perte d'énergie qui se manifeste en général par un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie.

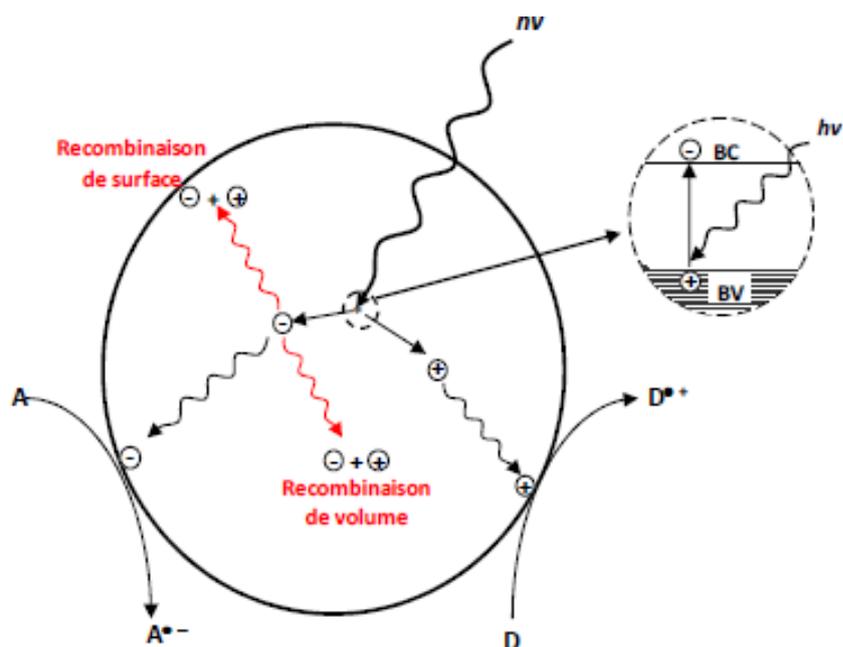


Figure I.8: Recombinaison des charges photoinduites.

La recombinaison étant un phénomène très rapide de l'ordre de quelques nanosecondes [171], sa limitation ne peut être efficace qu'avec une prédisposition du matériau à piéger les espèces photogénérées. Les défauts de la structure cristalline du photocatalyseur peuvent être des pièges pré-associés au catalyseur avant même son excitation.

- ***Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline***

Dans chaque matériau semi-conducteur utilisé dans la photocatalyse, il existe des irrégularités dans son réseau cristallin qui sont créées lors des étapes de synthèse. Ces irrégularités peuvent être surfaciques ou à l'intérieur du volume, et sont généralement associées à des états énergétiques différents de ceux du semi-conducteur. Leur niveau d'énergie étant situé généralement dans la bande interdite du semi-conducteur, ces irrégularités constituent des pièges pour les électrons photogénérés permettant d'éviter la recombinaison (*Figure I.9*) [172].

Le nombre de sites défectueux est un paramètre difficile à contrôler et généralement lié à la méthode de synthèse du matériau, il est de l'ordre de 10^{18} par cm^3 pour les semiconducteurs commerciaux [173].

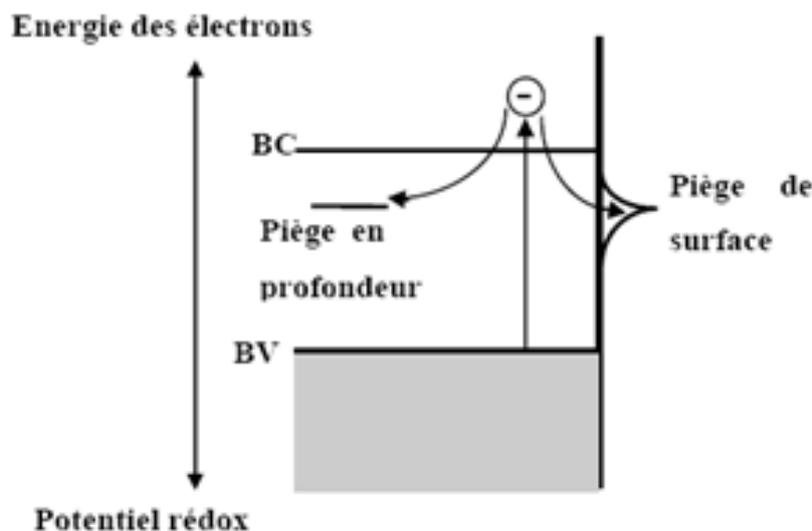


Figure I.9: Piégeage des électrons en surface ou en profondeur.

- **Piégeage des trous par un donneur d'électron**

Dans le cas du piégeage des trous, la recombinaison étant réduite, l'électron peut alors être transféré. Le piégeage des trous est réalisé par des donneurs d'électrons (triéthylamine, hydroquinone, H₂O) adsorbés à la surface du photocatalyseur [174].

Dans le cas de l'oxydation de H₂O, il y a formation du HOH⁺ qui se fragmente rapidement pour donner un radical [•]OH et un proton [175].

- **Piégeage des électrons par un accepteur**

Dans le cas du TiO₂, le potentiel rédox de la bande de conduction est très proche du potentiel de réduction de l'oxygène [176]. Ce dernier sert souvent de piège à électrons dans les réactions photocatalytiques. L'anion superoxyde et le radical hydroperoxyde sont formés:



c) Cinétique hétérogène dans le procédé de photocatalyse

La vitesse de la réaction de photocatalyse dépend des réactions hétérogènes à la surface du solide. Comme le radical hydroxyle réagit très rapidement et peu sélectivement et que le système est parfaitement agité, on peut faire l'hypothèse que le phénomène d'adsorption/désorption joue un rôle très important dans la cinétique de la photocatalyse.

En catalyse hétérogène, un modèle simplifié est utilisé, Ce modèle dit de «Langmuir-Hinshelwood» couple entre la cinétique de réaction et l'équilibre d'adsorption. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [177]. Son expression est de la forme suivante :

$$v_0 = \frac{-dC}{dt} = k\theta = \frac{kKC_e}{1 + KC_e}$$

Ou

v_0 : vitesse initiale apparente (mesurée) de disparition du polluant ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$).

θ : Taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat (provenant de l'isotherme de Langmuir) ;

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_{max}} = \frac{KC_e}{1 + KC_e}$$

K : Constante d'adsorption de Langmuir sous irradiation UV (L mol^{-1}).

k : Constante de vitesse de réaction ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$).

C_e : Concentration du polluant à l'équilibre.

Pour des faibles concentrations en polluants, KC_e devient négligeable devant 1 ($KC_e \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en polluant. La réaction est alors du premier ordre, elle s'écrit selon l'équation :

$$v_0 = kKC_e$$

Pour de grandes concentrations en polluants, $KC_e \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k , elle est maximale et d'ordre zéro [178, 179].

Ainsi, le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps est une droite qui permet de déterminer la constante de vitesse apparente. Ce modèle prend donc en compte les phénomènes d'adsorption, même faibles, et considère qu'ils jouent un rôle dans la réaction photocatalytique. Toutefois, différents travaux ont montré que l'efficacité de photodégradation n'était pas uniquement liée aux phénomènes d'adsorption [180-183].

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood ne s'applique pas toujours [184-187].

Il a cependant l'avantage d'être relativement simple à exploiter. Des tentatives de construction de modèle plus élaboré, ont été rapportées dans la littérature mais elles butent sur la difficulté d'accès à la caractérisation détaillée des phénomènes (adsorption, désorption, réactions de surface) et sur la complexité des réactions hétérogènes (existence de plusieurs sites d'adsorption, photo-adsorption, hétérogénéité des pores...) [188, 189, 183].

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est également souvent appliqué aux conditions initiales (c'est-à-dire que le traitement des données expérimentales consistera par exemple à tracer la vitesse initiale de dégradation d'un polluant en fonction de la concentration initiale de ce polluant, de la masse initiale de catalyseur...).

d) Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène

La dégradation photocatalytique des composés organiques dépend d'un certain nombre de paramètres : la concentration initiale en catalyseur, la concentration initiale du polluant à dégrader, l'intensité du rayonnement UV, le pH de la solution, la température, des anions inorganiques et la concentration dans le milieu des donneurs et accepteurs d'électrons (en particulier la concentration en oxygène dissous).

- ***Influence de la concentration en catalyseur***

Dans un photo-réacteur, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée dans le domaine des faibles concentrations. Cependant à partir d'une certaine valeur, cette vitesse de réaction devient constante et indépendante de la masse du catalyseur [190,191]. La concentration optimale correspond à la quantité optimale du catalyseur pour laquelle un maximum de particules est irradié. Il a été observé que cette concentration dépend fortement de la géométrie du photoréacteur, du flux photonique incident et également de son chemin optique. De plus, lorsque la concentration du catalyseur augmente au-dessus de la valeur optimale, le taux de dégradation diminue à cause de l'interception de la lumière par la suspension [192]. En outre, l'augmentation de la concentration en catalyseur au-delà de l'optimum peut entraîner l'agglomération des particules du catalyseur. Ainsi, la surface du catalyseur devient indisponible pour l'absorption des photons et le taux de dégradation diminue [193, 194].

- ***Influence de la concentration du polluant***

Pour une faible concentration en polluant, l'expression de la vitesse de photo minéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [195].

Quatre cas sont alors possibles :

- La réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant ;
- La réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé ;
- La réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution ;
- La réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle de L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution. Bien que l'isotherme de L-H a été rapidement utilisé dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont « apparents ». Ils servent à décrire la vitesse de dégradation, et peuvent être utilisés pour optimiser un réacteur, mais ils n'ont pas de réalité physique, et ne peuvent être utilisés pour identifier les réactions de surface [196].

- ***Influence de l'intensité lumineuse***

Plusieurs auteurs ont montré que la vitesse de dégradation photocatalytique peut être influencé par l'intensité lumineuse. Des expériences ont montré que :

- Pour les faibles flux lumineux (inférieur à 20 mW cm^{-2}), la vitesse de réaction d'un polluant suit un pseudo ordre 1 avec une pseudo constante proportionnelle au flux photonique incident ($v = k I$). Dans ce cas, le processus photocatalytique passe par l'activation photoinduite du catalyseur, avec la participation des entités photogénérées (électrons et trous positifs) au mécanisme de réaction.

- Au-delà d'un certain flux photonique, *Ollis et al., 1991, Al-Sayyed et al., 1991* ont montré que l'ordre de la réaction passe de 1 à 0,5 [196, 197]. Ces chercheurs ont expliqué cette diminution par une concurrence entre les réactions d'oxydation du polluant par les radicaux $\cdot\text{OH}$ et les réactions de combinaison de ces radicaux, due à une concentration trop élevée de radicaux à la surface du photocatalyseur [198].

- Pour de fortes intensités lumineuses, la vitesse de dégradation reste constante la vitesse de réaction est constante ($v = k I_0, 0$). Dans ce cas, la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de matière [199, 200]. Cela peut être expliqué par la recombinaison très rapide des e^-_{BC}/h^+_{BV} vis-à-vis de l'oxydation du polluant.

- ***Influence du pH de la solution***

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. En effet, des observations similaires sur plusieurs réactions

photocatalytiques ont prouvé l'existence d'une valeur optimale de pH pour les meilleurs rendements photocatalytiques, le meilleur taux de dégradation du méthyle orange a été obtenu à pH= 2,4 en présence du bismuth de titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [201]. Cependant, une meilleure dégradation de la même molécule a été obtenue à pH= 3 suivi par le pH= 9 en présence de TiO_2 [202]. La dépendance de la photoactivité au pH peut être interprétée par quatre aspects :

- a) Interactions électrostatiques entre les particules chargées du semi-conducteur et le polluant.
- b) Variation du potentiel des bandes du semi-conducteur.
- c) Piégeage des charges par H_2O et OH^- .
- d) Structure des molécules organiques en solution.

- ***Influence de la température***

Le processus photocatalytique n'exige pas de chaleur et peut se produire à température ambiante, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente E_a soit très faible (5-20 kJ mol^{-1}) pour une gamme de température moyenne entre 20 et 80 °C. Cependant, La photocatalyse fait intervenir divers phénomènes fortement influencés par la température de la solution tels que les réactions chimiques et l'adsorption- désorption à la surface du catalyseur. En effet, lorsque la température du milieu réactionnel augmente (au dessus de 80°C), l'adsorption exothermique des polluants adsorbés à la surface du catalyseur est défavorisée [158]. A l'inverse, lorsque la température est inférieure à 0°C, le processus de désorption devient alors le phénomène limitant et implique une diminution de l'activité photocatalytique [158, 203].

- ***Influence des ions inorganiques***

Certains ions inhibent partiellement la minéralisation des composés organiques par les processus photocatalytiques alors que certains d'autre améliorent cette même minéralisation. L'effet de ces ions sur la dégradation photocatalytique dépend de plusieurs facteurs tels que la charge ionique de chaque ion (anion ou cation), sa concentration dans la solution, du pH de la solution et de la nature de la molécule à traiter. Il est à noter que l'effet négatif observé lors de la présence de certains anions (phosphate, sulfate, nitrate et chlorure) proviendrait de leur compétition avec les polluants vis-à-vis des espèces oxydantes ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$) et de leur adsorption sur les sites actifs à la surface du semi-conducteur [204], ce qui provoque une diminution de l'efficacité photocatalytique [205-207]. En revanche, il a été montré que la présence des cations (Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+) dans la solution augmente le taux d'adsorption du colorant (RB5) à la surface du $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, en conduisant à l'augmentation du taux de dégradation de ce même colorant [208].

- *Influence de la présence d'accepteurs d'électron*

Le principal problème dans le processus photocatalytique est d'éviter la recombinaison électron-trou. L'existence d'accepteur d'électrons en solution semble être un moyen pour éviter ce problème. Habituellement l'oxygène moléculaire est utilisé comme accepteur d'électrons dans le processus photocatalytique. La recombinaison électron-trou peut également être réduite par l'ajout d'accepteurs d'électrons tels que H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$, et KBrO_3 [209-211].

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation. En effet, c'est un meilleur accepteur d'électrons par rapport à l'oxygène [212].

L'énergie minimale requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3,0 eV tandis que pour le H_2O_2 elle est de 2,2 eV. De plus, en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ pour la dégradation photocatalytique. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend de sa concentration et du système étudié.

e) Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

Les oxydes métalliques sont des matériaux très résistants à la photo-corrosion, ils possèdent une structure électronique à bande interdite réduite. La stabilité et le caractère non toxique sont des critères importants du choix d'un photocatalyseur pour son utilisation dans le domaine de traitement des eaux. A travers la bibliographie, il apparaît que l'oxyde de zinc et surtout l'oxyde de titane sont les semiconducteurs les plus étudiés dans les applications en photocatalyse hétérogène. Le **tableau I.3** donne l'énergie et la position de la bande gap de ces oxydes métallique et quelques photocatalyseurs.

Tableau I.3 : Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs [213].

Photocatalyseur	Energie de la bande gap (eV)	Photocatalyseur	Energie de la bande gap (eV)
Si	1,1	ZnO	3,2
TiO ₂ (rutile)	3,0	TiO ₂ (anatase)	3,2
WO ₃	2,7	CdS	2,4
ZnS	3,7	SrTiO ₃	3,4
SnO ₂	3,5	WSe ₂	1,2
Fe ₂ O ₃	2,2	α Fe ₂ O ₃	3,1

- *L'oxyde de ZnO*

L'oxyde de zinc a fait l'objet d'intérêt dès les années 1970. C'est un composé inorganique de formule chimique ZnO. Il est sous la forme d'une poudre blanche. Cette poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est présent dans la croûte terrestre comme un zincite minérale mais la majorité de zinc utilisé dans l'industrie est produit par synthèse. L'oxyde de zinc cristallise suivant trois structures différentes qui sont l'hexagonale wurtzite de paramètre $a = 3,249\text{\AA}$ et $c = 5,205\text{\AA}$, le cubique zinc blende et la cubique rocksalt (*Figure I.10*).

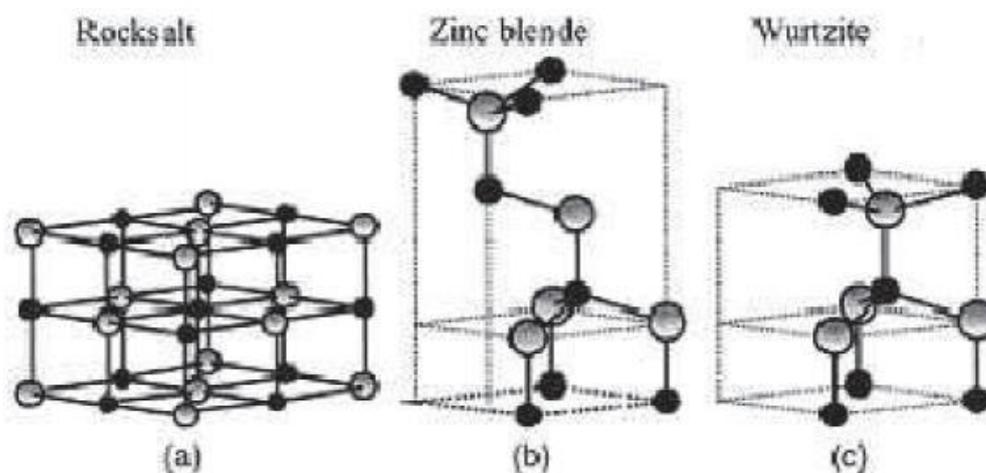


Figure I.10 : Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende (c) hexagonal (wurtzite).

Ce matériau à des propriétés fondamentales attractives telles qu'une large bande de gap, une grande énergie de liaison d'excitation, une structure géométrique hexagonale compacte et le plus important non toxique [214]. Le *tableau I.4* présente quelques propriétés de ZnO.

Tableau I.4 : Propriétés électriques du ZnO [215].

Propriétés électriques	
Energie de cohésion de la liaison Zn-O (eV)	5,658
Point de fusion à 1,06 Bars (°C)	1975
Chaleur spécifique ($\text{w m}^{-1} \text{K}^{-1}$) à 20°C	37
Chaleur spécifique ($\text{w m}^{-1} \text{K}^{-1}$) à 1000 °C	4
E_g (eV) à 27°C	3,1~3,2
Liaison Zn-O (Å°)	2,016
Liaison O-O (Å°)	5,304

- **Le dioxyde de titane (TiO_2)**

L'oxyde de titane est le photocatalyseur qui a été globalement le plus étudié dans la littérature. Ce matériau présente de nombreux avantages : non toxique, stable, peu coûteux. TiO_2 appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20^{ème} siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs qui sont très toxiques.

D'un point de vue commercial, l'utilisation du TiO_2 est réponde dans différents domaines, notamment dans les peintures, les plastiques et l'industrie du papier comme pigment blanc. Il rentre également dans les produits pharmaceutiques tels que les dentifrices, excipient pour comprimés et gélules ou encore dans l'agroalimentaire comme colorant. Sa consommation mondiale annuelle dépasse les quatre millions de tonnes. Naturellement, le type de TiO_2 qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photocatalyse. La photoactivité du TiO_2 joue un rôle positif pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritant, la dégradation des produits toxiques et la désinfection des bactéries.

Le dioxyde de titane existe sous trois formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes: anatase (quadratique), rutile (tétragonale) et métastable brookite (orthorhombique). Les trois formes allotropiques sont représentées par la *figure I.11*. La forme brookite n'est pas utilisée en photocatalyse car elle est instable. Cependant, La photoactivité de l'anatase est supérieure à celle du rutile dans le procédé photocatalytique. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée au niveau de fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile. De plus, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase (TiO_2 dégussa par exemple) était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase [216].

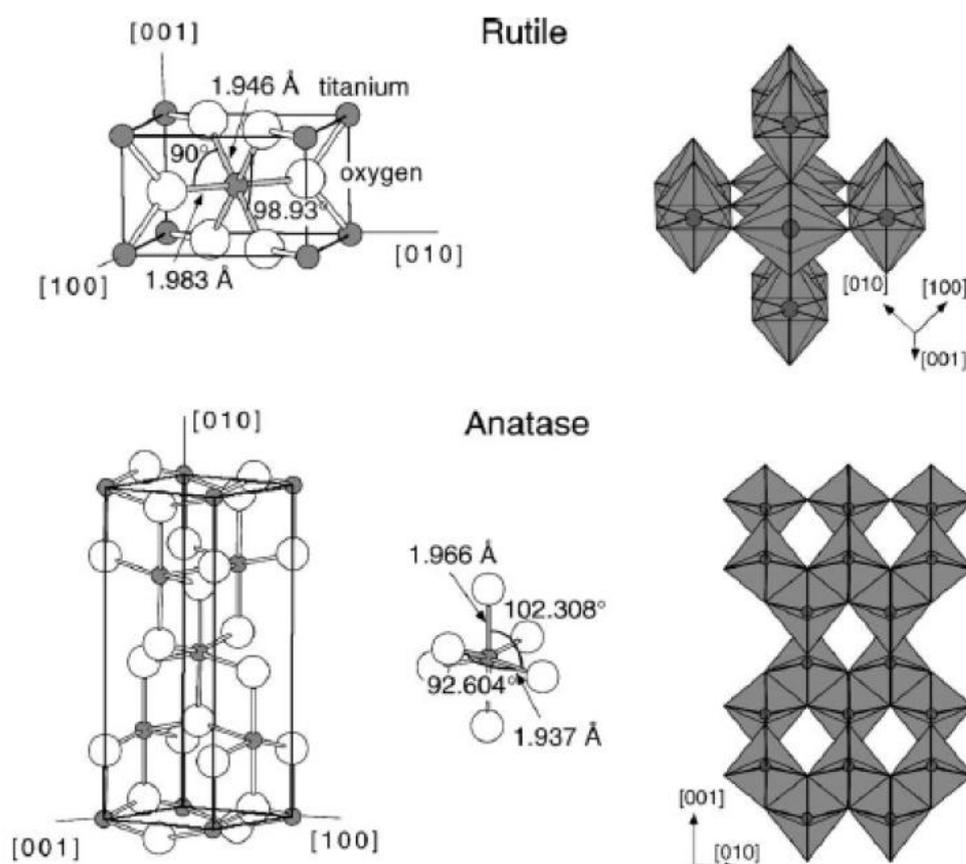


Figure I.11 : Dioxyde de titane de structure rutile et anatase présentant les longueurs et les angles entre atomes [217].

Les largeurs de la bande interdite du dioxyde de titane pour la forme anatase et rutile sont donnés dans le *tableau I.3*. Le TiO_2 absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 387 et 413

nm respectivement pour les formes anatase et rutile. Le Degussa P25 en poudre est l'oxyde de titane le plus employé dans les applications environnementales [218-120]. Il est devenu un matériau de référence dans les études photocatalytiques. Il est produit à haute température (> 1200°C) par hydrolyse de TiCl_4 en présence d'hydrogène et d'oxygène. TiO_2 ainsi formé, est traité à l'état de vapeur afin d'éliminer le HCl formé. La pureté du TiO_2 résultant est de 99,5 % et la forme cristalline est anatase : rutile en proportions respectives de 80:20. La poudre du Degussa P25 a une surface spécifique de $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et un diamètre de particule de 25 – 35 nm.

3. Traitement des liquides ioniques par les procédés d'oxydation avancée

La toxicité et la résistance des liquides ioniques vers les traitements biologiques et conventionnels ont forcées l'application des procédés d'oxydation avancée, pour l'élimination de ces substances récalcitrantes. En effet, des études ont été menées récemment sur la phototransformation des LIs par différentes procédés tels que le Fenton, like Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, photocatalyse par TiO_2 et les procédés électrochimiques. Ces derniers ont été utilisés avec succès pour dégrader les LIs. La première étude sur la dégradation des liquides ioniques a été étudiée par *Piotr Stepnowski et Zaleska.,2005* [221], ils ont comparés l'efficacité de trois différents procédés (UV, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ et UV/TiO_2) sur l'élimination de plusieurs liquides ioniques à base de cation imidazolium en solution aqueuse. Ils ont démontrés que le système le plus efficace est le $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ pour tous les composés étudiés. Selon cette étude, la vitesse de la dégradation de ces liquides ioniques diminue lorsque la longueur des chaines alkyles greffées sur le cation augmente. Il apparait également que ces liquides ioniques, sous irradiation UV, sont stables. Parmi les liquides ioniques étudiés le 1,3-diethylimidazolium est le plus stable. D'autres études ont été rapportés par *E.M. Siedlecka et al.,2008* où ils ont examiné l'influence du contre-ions (anions) sur les vitesses de dégradation du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium (bmim^+) par le système Fenton à partir d'une solution aqueuse. Leurs résultats montrent que le taux de dégradation de bmim^+ était influencé par les anions particuliers selon l'ordre suivant: $\text{Cl}^- > \text{C}(\text{CN})_3^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ [222]. Sur le même système (Fenton), des études ont menées par *Munoz et al., 2015*, *Domínguez et al., 2014* et *Munoz et al., 2015* pour l'oxydation de différents liquides ioniques en jouant sur l'effet de la structure chimique du cation et la nature de l'anion des liquides ioniques afin de savoir leur écotoxicité et leur réactivité. Ils ont démontrés que la conversion des LIs a été réalisée en moins de 10 min, avec des réductions de COT supérieures à 60% sur un temps de réaction de 4 h, sauf pour le phosphonium IL. Par conséquent, l'utilisation de ce procédé va permettre de réduire

leurs écotoxicité et amélioré leurs biodégradabilité. Ils ont conclu que l'oxydation par le système Fenton s'avère être une solution prometteuse pour la dégradation de la plupart des LIs testés [223-225].

Une étude menée par *Itakura et al., 2009*, a démontré que les deux systèmes UV/TiO₂ et UV/Pt- TiO₂ sont très efficaces pour dégrader les liquides ioniques étudiés, alors que les anions ne sont pas dégradés. Afin d'éliminer efficacement la partie anionique inorganique, telle que les anions hexafluorophosphate (PF₆⁻) et tetrafluoroborate (BF₄⁻), ces chercheurs ont utilisé le traitement hydrothermale avec le minéralisateur Ca(OH)₂ [226].

Des études d'élimination des liquides ioniques à base de morpholinium, d'imidazolium et de pyrrolidinium par les système micro-électrolyse et ultrasons utilisant le charbon active et le fer zéro valent (ZVI/AC) ont été élaborées par *Haimei Zhou et al., 2013* et *Haimei Zhou et al., 2015*. Ils ont constatés d'après leurs résultats que le couplage de la micro-électrolyse ZVI/AC avec l'irradiation par ultrasons pourrait constituer une technologie de traitement efficace pour éliminer la plupart des LIs présents dans les eaux usées [227, 228].

D'autres chercheurs ont utilisés des procédés électrochimiques afin de dégrader des liquides ioniques. Parmi eux, *Ewa M. Siedlecka et al., 2013* et *Aleksandra Pieczyn'ska et al., 2015* ont étudiés la dégradation du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (IM14Cl) dissous dans l'eau à l'aide d'anodes stables (IrPt, IrO₂, PbO₂) et de diamants dopés au bore (BDD). Les résultats de la voltamétrie cyclique a démontré que l'oxydation électrochimique de l'IM14⁺ avait principalement lieu indirectement via [•]OH et par d'autres entités chimiques telles que les espèces de chlore actif. Ainsi que les électrodes classiques (IrPt, IrO₂) ne sont pas efficace pour éliminer le IM14Cl. Cependant, l'efficacité d'une oxydation électrochimique a été réalisée au niveau d'électrodes «non actives» telles que PbO₂ et BDD [229, 230].

Un autre procédé électrochimique a été proposée par *J. Gao et al., 2014*. Ils ont étudiés la dégradation de liquides ioniques à base d'imidazolium en solution aqueuse par électrolyse au plasma. Leurs résultats ont indiqué que les LIs avec des concentrations initiales de 1,0 à 4,0 g/100 ml se décomposaient facilement sous une tension appliquée de 600 V en moins de 120 minutes. De plus, le rendement énergétique était généralement supérieur à 2,0 g/kWh, ce qui correspond à environ 100 fois la dégradation du méthylorange. Ils ont conclu que la production d'oxygène, des radicaux hydroxyles et de peroxyde d'hydrogène par électrolyse au plasma étaient importants lors de l'oxydation des LIs testés [231].

La dégradation du salicylate de 1-butyl-3-méthylimidazolium ([bmim][sal]) a été menée par **Banic et al., 2016**. Ils ont comparé l'efficacité de quatre procédés différents ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2 Degussa P25, $7,2\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ and H_2O_2) à l'obscurité et en présence de UVA ou de rayonnement solaire. Les expériences menées à l'obscurité ont montré que le système $7,2\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ est le plus efficace. Ainsi, en présence de la lumière, il apparaît une dégradation de bmim très efficace, dans tous les cas étudiés. Les auteurs ont pris en compte l'influence de la nature de l'eau, cinq différentes eaux ont été examinées (étang, pluie, puisard, rivière et condensat) à l'obscurité et sous une lumière solaire simulée. Pour tous les processus et tous les types d'eau en présence de rayonnement solaire, un effet positif remarquable de la matière organique naturellement dissoute sur l'efficacité de la dégradation a été observé [232].

Des études de dégradation par photocatalyse hétérogène ont été élucidées par plusieurs chercheurs. **Paola Calza et al., 2015** ont étudiés la dégradation La transformation photo-induite de deux liquides ioniques, l'hydrogénosulfate de 1-méthylimidazolium (HMIM) et l'hydrogénosulfate de 1-éthyl-3 méthylimidazolium (EMIM) en présence de dioxyde de titane (TiO_2). Ils ont surveillés la disparition du substrat, les produits de transformation (TP), le degré de minéralisation et la toxicité des systèmes irradiés. Ils ont constatés qu'une minéralisation complète et une libération stœchiométrique d'azote ont été obtenues pour les deux composés moins de 4 heures après l'irradiation [233]. D'autres études concernant le même procédé (photocatalyse hétérogène) ont été étudiés par **Ameur BOUTITI et al., 2016** [234]. Ils ont comparés deux différents procédés UV/ H_2O_2 et UV/ TiO_2 pour la Photodégradation du 1-hexyl-3-méthylimidazolium en jouant sur le rôle du pH et des ions chlorures en solution aqueuse. Ils ont constatés que l'effet du pH sur la vitesse de dégradation dépend non seulement de la charge de surface de TiO_2 , mais également de la formation de radicaux hydroxyles libres. Ainsi, ils ont démontrés l'absence d'effet des concentrations de chlorure sur la dégradation de HMImCl dans le mélange UV (254)/ H_2O_2 à pH naturel. Cependant, dans le procédé UV (300-800 nm)/ TiO_2 , le chlorure à une concentration élevée a entravé la dégradation. Ils ont conclus que la photodégradation du HMImCl était fortement affectée par les concentrations de chlorure en solution aqueuse acide dans les deux procédés étudiés. Récemment, **Paola Calza et al., 2018** ont évalués la transformation photocatalytique de liquides ioniques à base de pyridinium dans l'eau. Ils ont notamment analysé l'effet de la longueur de la chaîne alkyle, le type d'ion inorganique et le type de substituant sur le taux de disparition, l'étendue de la minéralisation, la toxicité aiguë et le mécanisme de transformation. Leurs résultats ont démontrés que quelle que soit la chaîne alkyle ou le nombre de substituant,

la transformation implique une attaque de la chaîne alkyle, se poursuit par la formation de composés inoffensifs et la minéralisation est facilement obtenue en 4 heures [235].

4. Conclusion

Dans ce chapitre, une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques a été réalisée. Ainsi, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les liquides ioniques. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées.

Ce chapitre a démontré également que l'ensemble des travaux antérieurs prouvent la capacité des radicaux hydroxyles, en tant qu'oxydants puissants, à dégrader la matière organique. Ces radicaux produits par divers processus sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Ils sont essentiellement produits par plusieurs processus tels que : l'ozonation, la photochimie, la sonolyse (irradiation ultrasonique), par voie électrochimique ou par la réaction de Fenton et photo-Fenton.

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photochimiques d'un liquide ioniques à base de pyridinium (le bromure de hexylpyridinium) en solution aqueuse en utilisant différents procédés d'oxydation avancée en milieu homogène et hétérogène tels que UV, H₂O₂/UV, Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), Photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) et la photocatalyse hétérogène par ZnO et TiO₂ P25.

Références bibliographiques

- [1] Revelli, A. L. (2010). *Etude thermodynamique des liquides ioniques: applications à la protection de l'environnement* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [2] Dunod, P., Vaultier, M. (2010). Liquides Ioniques et Sels d'Onium à Tâches Spécifiques comme nouveaux outils pour le développement durable. *UMR CNRS 6510, SESO, Campus de Beaulieu, Université de Rennes /Rennes, 35042 cedex, France.*
- [3] Chowdhury, S., Mohan, R. S., & Scott, J. L. (2007). Reactivity of ionic liquids. *Tetrahedron*, 63(11), 2363-2389.
- [4] Gutel, T. (2007). *Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [5] Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.
- [6] Rogers, R. D. (2007). Materials science: reflections on ionic liquids. *Nature*, 447(7147), 917.
- [7] Walden, P. (1914). Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)*, 1800.
- [8] Wilkes, J. S. (2002). A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2), 73-80.
- [9] Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 965-967.
- [10] Bouchardy, L. (2016). *Elaboration de liquides ioniques (chiraux) réversibles et applications en catalyse organique et en glycochimie. Carbènes N-hétérocycliques chiraux: synthèse et application dans la réaction d'addition conjuguée* (Doctoral dissertation).
- [11] P. Joan Brennecke.P. Kenneth Seddon.P. Kenneth Marsh.Dr. Joe Magee “Workshop on Ionic Liquids: Properties of Ionic Liquids and their Application in Chemical Engineering ». IACT/IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics,Rostock, Germany, 27 July to 2 August 2002.
- [12] BATOUCHE Khaled, « Intercalation de liquides ioniques dans les argiles ». Mémoire magister, Constantine, 2010.
- [13] Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.

- [14] Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2133-2140.
- [15] Pereiro, A. B., & Rodriguez, A. (2007). Study on the phase behaviour and thermodynamic properties of ionic liquids containing imidazolium cation with ethanol at several temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(6), 978-989.
- [16] Pereiro, A. B., Verdía, P., Tojo, E., & Rodríguez, A. (2007). Physical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate as a function of temperature. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(2), 377-380.
- [17] Branco, L. C., Rosa, J. N., Moura Ramos, J. J., & Afonso, C. A. (2002). Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids. *Chemistry—A European Journal*, 8(16), 3671-3677.
- [18] Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N., & Brennecke, J. F. (2004). Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4), 954-964.
- [19] Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green chemistry*, 3(4), 156-164.
- [20] Tokuda, H., Tsuzuki, S., Susan, M. A. B. H., Hayamizu, K., & Watanabe, M. (2006). How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19593-19600.
- [21] Seddon, K. R., Stark, A., & Torres, M. J. (2000). Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and applied chemistry*, 72(12), 2275-2287.
- [22] Aminabhavi, T. M., & Gopalakrishna, B. (1995). Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in aqueous mixtures of N, N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N, N-dimethylacetamide, acetonitrile, ethylene glycol, diethylene glycol, 1, 4-dioxane, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, and 2-ethoxyethanol at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(4), 856-861.
- [23] Revelli, A. L. (2010). *Etude thermodynamique des liquides ioniques: applications à la protection de l'environnement* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).

- [24] Dzyuba, S. V., & Bartsch, R. A. (2002). Influence of structural variations in 1-alkyl (aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis (trifluoromethylsulfonyl) imides on physical properties of the ionic liquids. *ChemPhysChem*, 3(2), 161-166.
- [25] Francois, Y. (2006). *Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC* (Doctoral dissertation).
- [26] Fortunato, R., Afonso, C. A., Reis, M. A. M., & Crespo, J. G. (2004). Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms. *Journal of Membrane Science*, 242(1-2), 197-209.
- [27] Strehmel, V., Rexhausen, H., & Strauch, P. (2008). Synthesis of a new ionic spin probe for investigation of polar and non-polar solvents. *Tetrahedron Letters*, 49(50), 7143-7145.
- [28] Smith, G., Cole-Hamilton, D. J., Gregory, A. C., & Gooden, N. G. (1982). Reactions of dichlorobis (ditertiaryphosphine)-ruthenium (II) with carbon monoxide: Preparation of dicarbonylbis (ditertiaryphosphine) ruthenium (II) cations. *Polyhedron*, 1(1), 97-103.
- [29] Webb, P. B., Sellin, M. F., Kunene, T. E., Williamson, S., Slawin, A. M., & Cole-Hamilton, D. J. (2003). Continuous flow hydroformylation of alkenes in supercritical fluid–ionic liquid biphasic systems. *Journal of the American Chemical Society*, 125(50), 15577-15588.
- [30] Mutelet, F., & Jaubert, J. N. (2006). Accurate measurements of thermodynamic properties of solutes in ionic liquids using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1102(1-2), 256-267.
- [31] Nikitenko, S. I., Berthon, C., & Moisy, P. (2007). Instability of actinide (IV) hexachloro complexes in room-temperature ionic liquid [BuMeIm] PF₆ due to hydrolysis of the hexafluorophosphate anion. *Comptes Rendus Chimie*, 10(10-11), 1122-1127.
- [32] Revelli, A. L. (2010). *Etude thermodynamique des liquides ioniques: applications à la protection de l'environnement* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [33] Wang, Y., Li, H., & Han, S. (2005). Structure and conformation properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide ionic liquids: A density-functional theory study. *The Journal of chemical physics*, 123(17), 174501.
- [34] Wang, S., Jacquemin, J., Husson, P., Hardacre, C., & Gomes, M. F. C. (2009). Liquid–liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(11), 1206-1214.

- [35] Bonhote, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- [36] MOUTIERS, G., & Billard, I. (2005). Les liquides ioniques: des solvants pour l'industrie. *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, (AF6712).
- [37] Olivier-Bourbigou, H., & Magna, L. (2002). Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182, 419-437.
- [38] Welton, T. (2004). Ionic liquids in catalysis. *Coordination chemistry reviews*, 248(21-24), 2459-2477.
- [39] Earle, M., Forestier, A., Olivier-Bourbigou, H., & Wasserscheid, P. (2008). Ionic liquids in synthesis.
- [40] Mincheva, R., Meyer, F., Verge, P., Raquez, J. M., Billiet, L., Du Prez, F., & Dubois, P. (2011). Synthesis of Clicked Imidazolium-Containing Biosourced Copolymers and Application in Carbon Nanotube Dispersion. *Macromolecular rapid communications*, 32(24), 1960-1964.
- [41] Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H., & Scrosati, B. (2011). Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. In *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 129-137).
- [42] Appetecchi, G. B., Kim, G. T., Montanino, M., Alessandrini, F., & Passerini, S. (2011). Room temperature lithium polymer batteries based on ionic liquids. *Journal of Power Sources*, 196(16), 6703-6709.
- [43] Garcia, B., Lavallée, S., Perron, G., Michot, C., & Armand, M. (2004). Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte. *Electrochimica Acta*, 49(26), 4583-4588.
- [44] Kim, J. K., Matic, A., Ahn, J. H., & Jacobsson, P. (2010). An imidazolium based ionic liquid electrolyte for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 195(22), 7639-7643.
- [45] Kühnel, R. S., Böckenfeld, N., Passerini, S., Winter, M., & Balducci, A. (2011). Mixtures of ionic liquid and organic carbonate as electrolyte with improved safety and performance for rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 56(11), 4092-4099.
- [46] Scrosati, B., & Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of power sources*, 195(9), 2419-2430.

- [47] Wang, Y., Zaghbi, K., Guerfi, A., Bazito, F. F., Torresi, R. M., & Dahn, J. R. (2007). Accelerating rate calorimetry studies of the reactions between ionic liquids and charged lithium ion battery electrode materials. *Electrochimica acta*, 52(22), 6346-6352.
- [48] Xiang, H. F., Yin, B., Wang, H., Lin, H. W., Ge, X. W., Xie, S., & Chen, C. H. (2010). Improving electrochemical properties of room temperature ionic liquid (RTIL) based electrolyte for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(18), 5204-5209.
- [49] Yun, Y. S., Song, S. W., Lee, S. Y., Kim, S. H., & Kim, D. W. (2010). Lithium metal polymer cells assembled with gel polymer electrolytes containing ionic liquid. *Current Applied Physics*, 10(4), e97-e100.
- [50] Cao, Y., Zhang, J., Bai, Y., Li, R., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., & Wang, P. (2008). Dye-sensitized solar cells with solvent-free ionic liquid electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(35), 13775-13781.
- [51] Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Palomares, E., Otero, L., Kuang, D., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2007). Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(17), 6550-6560.
- [52] Gao, F., Wang, Y., Shi, D., Zhang, J., Wang, M., Jing, X., ... & Grätzel, M. (2008). Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(32), 10720-10728.
- [53] Kuang, D., Walter, P., Nüesch, F., Kim, S., Ko, J., Comte, P., ... & Grätzel, M. (2007). Co-sensitization of organic dyes for efficient ionic liquid electrolyte-based dye-sensitized solar cells. *Langmuir*, 23(22), 10906-10909.
- [54] Kuang, D., Wang, P., Ito, S., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2006). Stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on tetracyanoborate ionic liquid electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7732-7733.
- [55] Kuang, D., Brillet, J., Chen, P., Takata, M., Uchida, S., Miura, H., ... & Grätzel, M. (2008). Application of highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells. *ACS nano*, 2(6), 1113-1116.
- [56] Lee, H. J., Yum, J. H., Leventis, H. C., Zakeeruddin, S. M., Haque, S. A., Chen, P., ... & Nazeeruddin, M. K. (2008). CdSe quantum dot-sensitized solar cells exceeding efficiency 1% at full-sun intensity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(30), 11600-11608.

- [57] Qin, H., Wenger, S., Xu, M., Gao, F., Jing, X., Wang, P., ... & Grätzel, M. (2008). An organic sensitizer with a fused dithienothiophene unit for efficient and stable dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(29), 9202-9203.
- [58] Wang, Q., Zhang, Z., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2008). Enhancement of the performance of dye-sensitized solar cell by formation of shallow transport levels under visible light illumination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(17), 7084-7092.
- [59] Xi, C., Cao, Y., Cheng, Y., Wang, M., Jing, X., Zakeeruddin, S. M., ... & Wang, P. (2008). Tetrahydrothiophenium-based ionic liquids for high efficiency dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(29), 11063-11067.
- [60] Abdallah, T., Lemordant, D., & Claude-Montigny, B. (2012). Are room temperature ionic liquids able to improve the safety of supercapacitors organic electrolytes without degrading the performances?. *Journal of power sources*, 201, 353-359.
- [61] Appetecchi, G. B., Scaccia, S., Tizzani, C., Alessandrini, F., & Passerini, S. (2006). Synthesis of hydrophobic ionic liquids for electrochemical applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(9), A1685-A1691.
- [62] Lin, I. J., & Vasam, C. S. (2005). Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety. *Journal of organometallic chemistry*, 690(15), 3498-3512.
- [63] Predel, T., Schlücker, E., Wasserscheid, P., Gerhard, D., & Arlt, W. (2007). Ionic liquids as operating fluids in high pressure applications. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 30(11), 1475-1480.
- [64] Brennecke, J. F., & Maginn, E. J. (2001). Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing. *AIChE Journal*, 47(11), 2384-2389.
- [65] Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., & Hortaçsu, Ö. (2007). A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), 150-180.
- [66] Mester, P., Wagner, M., & Rossmanith, P. (2012). Ionic liquids designed as chaotrope and surfactant for use in protein chemistry. *Separation and purification technology*, 97, 211-215.
- [67] Jiménez, A. E., Bermúdez, M. D., Iglesias, P., Carrión, F. J., & Martínez-Nicolás, G. (2006). 1-N-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel–aluminium contacts. *Wear*, 260(7-8), 766-782.
- [68] Lu, J., Yan, F., & Texter, J. (2009). Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Progress in Polymer Science*, 34(5), 431-448.

- [69] Jiménez, A. E., & Bermúdez, M. D. (2008). Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium–steel lubrication. *Wear*, 265(5-6), 787-798.
- [70] Qu, J., Truhan, J. J., Dai, S., Luo, H., & Blau, P. J. (2006). Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives. *Tribology Letters*, 22(3), 207-214.
- [71] Somers, A., Howlett, P., MacFarlane, D., & Forsyth, M. (2013). A review of ionic liquid lubricants. *Lubricants*, 1(1), 3-21.
- [72] Bogdanov, M. G., Svinjarov, I., Keremedchieva, R., & Sidjimov, A. (2012). Ionic liquid-supported solid–liquid extraction of bioactive alkaloids. I. New HPLC method for quantitative determination of glaucine in *Glaucium flavum* Cr.(Papaveraceae). *Separation and Purification Technology*, 97, 221-227.
- [73] Cláudio, A. F. M., Ferreira, A. M., Freire, C. S., Silvestre, A. J., Freire, M. G., & Coutinho, J. A. (2012). Optimization of the gallic acid extraction using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology*, 97, 142-149.
- [74] Freudenmann, D., Wolf, S., Wolff, M., & Feldmann, C. (2011). Ionic liquids: new perspectives for inorganic synthesis?. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(47), 11050-11060.
- [75] Ha, S. H., Mai, N. L., & Koo, Y. M. (2010). Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid–liquid extraction. *Process Biochemistry*, 45(12), 1899-1903.
- [76] Müller, A., & Górak, A. (2012). Extraction of 1, 3-propanediol from aqueous solutions using different ionic liquid-based aqueous two-phase systems. *Separation and purification technology*, 97, 130-136.
- [77] Torrecilla, J. S., García, J., Rojo, E., & Rodríguez, F. (2009). Estimation of toxicity of ionic liquids in Leukemia Rat Cell Line and Acetylcholinesterase enzyme by principal component analysis, neural networks and multiple lineal regressions. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 182-194.
- [78] Richardson, S.D. and Ternes, T.A. (2014). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*, 86(6), pp.2813-2848.
- [79] Pham, T. P. T., Cho, C. W., & Yun, Y. S. (2010). Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water research*, 44(2), 352-372.
- [80] Pernak, J., Sobaszekiewicz, K., & Mirska, I. (2003). Anti-microbial activities of ionic liquids. *Green Chemistry*, 5(1), 52-56.

- [81] Pernak, J., & Chwała, P. (2003). Synthesis and anti-microbial activities of choline-like quaternary ammonium chlorides. *European journal of medicinal chemistry*, 38(11-12), 1035-1042.
- [82] Stolte, S., Matzke, M., Arning, J., Bösch, A., Pitner, W. R., Welz-Biermann, U., ... & Ranke, J. (2007). Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids. *Green Chemistry*, 9(11), 1170-1179.
- [83] Ranke, J., Mölter, K., Stock, F., Bottin-Weber, U., Poczobutt, J., Hoffmann, J., ... & Jastorff, B. (2004). Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays. *Ecotoxicology and environmental safety*, 58(3), 396-404.
- [84] Matsumoto, M., Mochiduki, K., & Kondo, K. (2004). Toxicity of ionic liquids and organic solvents to lactic acid-producing bacteria. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 98(5), 344-347.
- [85] Guy, L. C. M. (2013). *Contribution à la caractérisation des profils de dangers physico-chimiques des liquides ioniques* (Doctoral dissertation, Compiègne).
- [86] Garcia, M. T., Gathergood, N., & Scammells, P. J. (2005). Biodegradable ionic liquids Part II. Effect of the anion and toxicology. *Green Chemistry*, 7(1), 9-14.
- [87] Docherty, K. M., & Kulpa Jr, C. F. (2005). Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 7(4), 185-189.
- [88] Couling, D. J., Bernot, R. J., Docherty, K. M., Dixon, J. K., & Maginn, E. J. (2006). Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling. *Green Chemistry*, 8(1), 82-90.
- [89] Amde, M., Liu, J. F., & Pang, L. (2015). Environmental application, fate, effects, and concerns of ionic liquids: a review. *Environmental science & technology*, 49(21), 12611-12627.
- [90] Farhadian, M., Duchez, D., Vachelard, C., & Larroche, C. (2008). Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review. *Water research*, 42(6-7), 1325-1341.
- [91] Dott, W., Feidieker, D., Steiof, M., Becker, P. M., & Kämpfer, P. (1995). Comparison of ex situ and in situ techniques for bioremediation of hydrocarbon-polluted soils. *International biodeterioration & biodegradation*, 35(1-3), 301-316.
- [92] Min, B., Evans, P. J., Chu, A. K., & Logan, B. E. (2004). Perchlorate removal in sand and plastic media bioreactors. *Water Research*, 38(1), 47-60.

- [93] Butler, R., Ehrenberg, S., Godley, A. R., Lake, R., Lytton, L., & Cartmell, E. (2006). Remediation of bromate-contaminated groundwater in an ex situ fixed-film bioreactor. *Science of the total environment*, 366(1), 12-20.
- [94] Ohlen, K., Chang, Y., Hegemann, W., Yin, C. R., & Lee, S. T. (2005). Enhanced degradation of chlorinated ethylenes in groundwater from a paint contaminated site by two-stage fluidized-bed reactor. *Chemosphere*, 58(3), 373-377.
- [95] Guieysse, B., Bernhoft, I., Andersson, B. E., Henrysson, T., Olsson, S., & Mattiasson, B. (2000). Degradation of acenaphthene, phenanthrene and pyrene in a packed-bed biofilm reactor. *Applied microbiology and biotechnology*, 54(6), 826-831.
- [96] Coleman, D., & Gathergood, N. (2010). Biodegradation studies of ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 39(2), 600-637.
- [97] Gathergood, N., Garcia, M. T., & Scammells, P. J. (2004). Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. *Green Chemistry*, 6(3), 166-175.
- [98] Stolte, S., Steudte, S., Igartua, A., & Stepnowski, P. (2011). The biodegradation of ionic liquids-the view from a chemical structure perspective. *Current Organic Chemistry*, 15(12), 1946-1973.
- [99] Stolte, S., Abdulkarim, S., Arning, J., Blomeyer-Nienstedt, A. K., Bottin-Weber, U., Matzke, M., ... & Thöming, J. (2008). Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds. *Green Chemistry*, 10(2), 214-224.
- [100] Markiewicz, M., Stolte, S., Lustig, Z., Łuczak, J., Skup, M., Hupka, J., & Jungnickel, C. (2011). Influence of microbial adaption and supplementation of nutrients on the biodegradation of ionic liquids in sewage sludge treatment processes. *Journal of hazardous materials*, 195, 378-382.
- [101] Neumann, J., Cho, C. W., Steudte, S., Köser, J., Uerdingen, M., Thöming, J., & Stolte, S. (2012). Biodegradability of fluoroorganic and cyano-based ionic liquid anions under aerobic and anaerobic conditions. *Green Chemistry*, 14(2), 410-418.
- [102] Jastorff, B., Störmann, R., Ranke, J., Mölter, K., Stock, F., Oberheitmann, B., ... & Filser, J. (2003). How hazardous are ionic liquids? Structure-activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation. *Green Chemistry*, 5(2), 136-142.

- [103] Vroumsia, T., Steiman, R., Seigle-Murandi, F., Benoit-Guyod, J. L., & Khadrani, A. (1996). Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron, and isoproturon) by soil fungi. A comparative study. *Chemosphere*, 33(10), 2045-2056.
- [104] Daumer, M. L., Beline, F., Guiziou, F., & Sperandio, M. (2007). Influence of pH and biological metabolism on dissolved phosphorus during biological treatment of piggery wastewater. *Biosystems engineering*, 96(3), 379-386.
- [105] Xing, Z. P., & Sun, D. Z. (2009). Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 1264-1268.
- [106] Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F. (2009). Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresource technology*, 100(7), 2138-2146.
- [107] Barbot, E., & Moulin, P. (2008). Swimming pool water treatment by ultrafiltration–adsorption process. *Journal of Membrane Science*, 314(1-2), 50-57.
- [108] Bui, T. X., & Choi, H. (2009). Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 602-608.
- [109] Braschi, I., Blasioli, S., Gigli, L., Gessa, C. E., Alberti, A., & Martucci, A. (2010). Removal of sulfonamide antibiotics from water: evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 218-225.
- [110] Berbar, Y., Amara, M., & Kerdjoudj, H. (2008). Anion exchange resin applied to a separation between nitrate and chloride ions in the presence of aqueous soluble polyelectrolyte. *Desalination*, 223(1-3), 238-242.
- [111] Ormad, M. P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J. M., & Ovelleiro, J. L. (2008). Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71(1), 97-106.
- [112] Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., ... & Yoon, Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202(1-3), 156-181.
- [113] Cluzeau S. Index phytosanitaire. Paris : 33 éditions ACTA, 1997.
- [114] Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H., & Giger, W. (2007). Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 372(2-3), 361-371.
- [115] Saravia, F., & Frimmel, F. H. (2008). Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination*, 224(1-3), 168-171.

- [116] Reinert, L., Batouche, K., Lévêque, J. M., Muller, F., Bény, J. M., Kebabi, B., & Duclaux, L. (2012). Adsorption of imidazolium and pyridinium ionic liquids onto montmorillonite: characterisation and thermodynamic calculations. *Chemical engineering journal*, 209, 13-19.
- [117] Farooq, A., Reinert, L., Levêque, J. M., Papaiconomou, N., Irfan, N., & Duclaux, L. (2012). Adsorption of ionic liquids onto activated carbons: effect of pH and temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158, 55-63.
- [118] Lefebvre, E., & Legube, B. (1990). Coagulation par Fe (III) de substances humiques extraites d'eaux de surface: Effet du pH et de la concentration en substances humiques. *Water Research*, 24(5), 591-606.
- [119] Franceschi, M., Girou, A., Carro-Diaz, A. M., Maurette, M. T., & Puech-Costes, E. (2002). Optimisation of the coagulation–flocculation process of raw water by optimal design method. *Water research*, 36(14), 3561-3572.
- [120] Metcalf, I. N. C. (2003). *Wastewater engineering; treatment and reuse*. McGraw-Hill.
- [121] Ratnaweera, H., Ødegaard, H., & Fettig, J. (1992). Coagulation with prepolymerized aluminium salts and their influence on particle and phosphate removal. *Water Science and Technology*, 26(5-6), 1229-1237.
- [122] Ahling, B., & Wiberger, K. (1979). Incineration of Pesticides Containing Phosphorus 1. *Journal of Environmental Quality*, 8(1), 12-13.
- [123] Lide D.R, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 72ème édition (1991-1992).
- [124] Huang, H., Leung, D. Y., Kwong, P. C., Xiong, J., & Zhang, L. (2013). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation. *Catalysis today*, 201, 189-194.
- [125] Mallakin, A., Dixon, D. G., & Greenberg, B. M. (2000). Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere*, 40(12), 1435-1441.
- [126] Sarría Muñoz V. (2003). Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for Wastewater Treatment. Thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [127] Goi, A. (2005). *Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation*. Tallinn: Tallinn University of Technology Press.
- [128] Flotron, V. (2004). *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires* (Doctoral dissertation).

- [129] Huchon, R. (2006). *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports " medias": application à la conception d'un photoréacteur pilote* (Doctoral dissertation, Lyon 1).
- [130] Kuo S. H., Thèse de doctorat. University of China, (2004).
- [131] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 17(2), 513-886.
- [132] Karthikeyan, S., Titus, A., Gnanamani, A., Mandal, A. B., & Sekaran, G. (2011). Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination*, 281, 438-445.
- [133] Balci, B., Oturan, N., Cherrier, R., & Oturan, M. A. (2009). Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. *Water research*, 43(7), 1924-1934.
- [134] CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook) (1985). Boca Raton Florida: Edit by Weast R.C, Aste M.J and Beyer W.H. CRC Press.
- [135] Bossmann, S. H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L., ... & Braun, A. M. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(28), 5542-5550.
- [136] Cercek, B., & Ebert, M. (1968). Radiolytic transients from p-nitrophenol and their inter- and intramolecular reactions.
- [137] Anbar M., Meyerstein D., Néta P., J. Phy. Chem, 70, n_ 8 (1966) 2260-2262.
- [138] Atkinson, D. B., & Smith, M. A. (1994). Radical-molecule kinetics in pulsed uniform supersonic flows: termolecular association of $\text{OH} + \text{NO}$ between 90 and 220 k. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(23), 5797-5800.
- [139] Ferradini, C., Foos, J., Houee, C., & Pucheault, J. (1978). The reaction between superoxide anion and hydrogen peroxide. *Photochemistry and Photobiology*, 28(4- 5), 697-700.
- [140] Aust, S. D., Morehouse, L. A., & Thomas, C. E. (1985). Role of metals in oxygen radical reactions. *Journal of free radicals in biology & medicine*, 1(1), 3-25.
- [141] Bielski, B. H., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., & Ross, A. B. (1985). Reactivity of HO_2/O^- radicals in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 14(4), 1041-1100.

- [142] Sawyer, D. T., & Valentine, J. S. (1981). How super is superoxide?. *Accounts of Chemical Research*, 14(12), 393-400.
- [143] Huie, R. E., Shoute, L. C. T., & Neta, P. (1991). Temperature dependence of the rate constants for reactions of the carbonate radical with organic and inorganic reductants. *International Journal of Chemical Kinetics*, 23(6), 541-552.
- [144] Bonini, M. G., & Augusto, O. (2001). Carbon dioxide stimulates the production of thiyl, sulfinyl, and disulfide radical anion from thiol oxidation by peroxyxynitrite. *Journal of Biological Chemistry*, 276(13), 9749-9754.
- [145] Fdil, F., Aaron, J., Oturan, N., Chaouch, A., & Oturan, M. (2003). Dégradation photochimique d'herbicides chlorophenoxyalcanoïques en milieux aqueux. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 16(1), 123-142.
- [146] Crissot, F. (1996). Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. *University of Poitiers, Poitiers, France*.
- [147] Eckenfelder W., A.R. Bowers et J.A. Roth. (1992), Chemical oxidation: technologies for the nineties. Dans: Chemical Oxidation: Technology for the Nineties, Proceedings of the first international symposium, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 20 au 22 février 1991, Technomic Pub. Co., Lancaster, PA.
- [148] Doré M., Chimie des oxydants et traitement des eaux. TEC. DOC. LAVOISIER (Éditeur), Paris, France, 505 p, 1989.
- Doré, M. (1989). *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Lavoisier. (Éditeur), Paris, France, p 505.
- [149] Barbusiński, K. (2009). Henry John Horstman Fenton-short biography and brief history of Fenton reagent discovery. *Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*, 14.
- [150] Haber, F., & Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 147(861), 332-351.
- [151] Catastini, C., Sarakha, M., Mailhot, G., & Bolte, M. (2002). Iron (III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solutions. *Science of the Total Environment*, 298(1-3), 219-228.
- [152] Arnold, S. M., Hickey, W. J., & Harris, R. F. (1995). Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environmental science & technology*, 29(8), 2083-2089.
- [153] Lee, B. D., Iso, M., & Hosomi, M. (2001). Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density. *Chemosphere*, 42(4), 431-435.

- [154] Chan, K. H., & Chu, W. (2005). Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system. *Journal of hazardous materials*, 118(1-3), 227-237.
- [155] Deng, Y., & Englehardt, J. D. (2006). Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water research*, 40(20), 3683-3694.
- [156] Núñez, L., García-Hortal, J. A., & Torrades, F. (2007). Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, 75(3), 647-652.
- [157] Siedlecka, E. M., Więckowska, A., & Stepnowski, P. (2007). Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *Journal of hazardous materials*, 147(1-2), 497-502..
- [158] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- [159] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- [160] Wen S., Zhao J., Sheng G., Fu J., et Peng P. (2002) « Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces ». *Chemosphere*, 46, 871-877.
- [161] Yamazaki, S., Matsunaga, S., & Hori, K. (2001). Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets. *Water Research*, 35(4), 1022-1028.
- [162] Tanaka K., Capule M., Hichanaga T., *Chemical Physics Letters*, 187 (1, 2) (1991)73-76.
- [163] Piscopo A., Thèse de doctorat en science, Metz, (2002).
- [164] Inel, Y., & Ökte, A. N. (1996). Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96(1-3), 175-180.
- [165] Rothenberger, G., Moser, J., Graetzel, M., Serpone, N., & Sharma, D. K. (1985). Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. *Journal of the American Chemical Society*, 107(26), 8054-8059.
- [166] Cunningham, J., & Sedláč, P. (1994). Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂-sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives 1. aqueous monochlorophenol—TiO₂ (P25) suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77(2-3), 255-263.

- [167] Rothenberger, G., Moser, J., Graetzel, M., Serpone, N., & Sharma, D. K. (1985). Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. *Journal of the American Chemical Society*, 107(26), 8054-8059.
- [168] Cunningham, J., & Sedláč, P. (1994). Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂-sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives 1. aqueous monochlorophenol—TiO₂ (P25) suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77(2-3), 255-263.
- [169] Brezova, V., Blažková, A., Karpinský, L., Grošková, J., Havlinova, B., Jorik, V., & Čeppan, M. (1997). Phenol decomposition using Mn⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 109(2), 177-183.
- [170] Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O., & Bouchy, M. (2001). Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and pigments*, 49(2), 117-125.
- [171] Nosaka, Y., & Fox, M. A. (1988). Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(7), 1893-1897.
- [172] Nanostructured, I. (2008). Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion, ed. MD Archer and AJ Nozik.
- [173] Haddou, M. (2010). *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [174] Shiragami, T., Pac, C., & Yanagida, S. (1989). Nonmetallised CdS-catalysed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and/or pinacols. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 831-832.
- [175] Gerischer H., Photocatalytic treatment of water and air, D.F Ollis, H. AL-Ekabi, Eds, Elsevier : Amsterdam, p. 117, (1993).
- [176] Gerischer, H., & Heller, A. (1992). Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(1), 113-118.
- [177] Posner, A. M., & Bowden, J. W. (1980). Adsorption isotherms: should they be split?. *Journal of Soil Science*, 31(1), 1-10.

- [178] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- [179] Arslan, I., Balcioglu, I. A., & Bahnemann, D. W. (2000). Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(3), 193-206.
- [180] Parra, S., Olivero, J., & Pulgarin, C. (2002). Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(1), 75-85.
- [181] Lhomme, L., Brosillon, S., Wolbert, D., & Dussaud, J. (2005). Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61(3-4), 227-235.
- [182] Brahmia, O., Boulkamh, A., Sehili, T., Aguer, J. P., & Richard, C. (2002). Kinetics of photocatalytic decomposition of Fenuron over TiO₂ in aqueous solution. *International Journal of Photoenergy*, 4(2), 85-89.
- [183] Chenini, H. (2012). Etude de la dégradation par voie photochimique de Polluant organique «orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène.
- [184] Glaze, W. H., Kenneke, J. F., & Ferry, J. L. (1993). Chlorinated byproducts from the titanium oxide-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water. *Environmental science & technology*, 27(1), 177-184.
- [185] Mills, G., & Hoffmann, M. R. (1993). Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on titanium dioxide particles: identification of intermediates and mechanism of reaction. *Environmental science & technology*, 27(8), 1681-1689.
- [186] Tang, W. Z., & An, H. (1995). Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution. *Chemosphere*, 31(9), 4171-4183.
- [187] Chen, H. Y., Zahraa, O., & Bouchy, M. (1997). Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 37-44.
- [188] Vidal, A., Dinya, Z., Mogyorodi Jr, F., & Mogyorodi, F. (1999). Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(4), 259-267.
- [189] Devipriya, S., & Yesodharan, S. (2005). Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar energy materials and solar cells*, 86(3), 309-348.

- [190] Dionysiou D., Suidan M., Bekou E., Baudin I., Laine J., Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B : Environmental*, 26 (2000) 153-171.
- [191] Muneer, M., Theurich, J., & Bahnemann, D. (1999). Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron. *Research on chemical intermediates*, 25(7), 667-683.
- [192] Chakrabarti, S., & Dutta, B. K. (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of hazardous materials*, 112(3), 269-278.
- [193] Huang, M., Xu, C., Wu, Z., Huang, Y., Lin, J., & Wu, J. (2008). Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite. *Dyes and pigments*, 77(2), 327-334.
- [194] Bouanimba N., (2014). Thèse doctorat en science en chimie. Université Mentouri-Constantine,
- [195] Cunningham, J., Al-Sayyed, G., Sedlak, P., & Caffrey, J. (1999). Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 145-158.
- [196] Ollis D. F., Pelizzetti E., Serpone N., Environ. (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Sci. Technol.*, 25, 1523-1529.
- [197] Al-Sayyed G., D'Oliveira J.-C., Pichat P. (1991). Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 58, 99-114.
- [198] Bahnemann D., Cunningham J., Fox M. A., Pelizzetti E., Pichat P., Serpone N. (1994). *Aquatic and surface Photochemistry*, Eds. Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G., Lewis Pub., 21, 261.
- [199] Chang H. T., Wu N.-M, Zhu F. (2000). A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. *Water Research*, 34 (2), 407-416.
- [200] Matthews R. W. (1988). Comment. Photocatalytic reactor design: an example of mass transfer limitations with an immobilized catalyst. *Journal of physical Chemistry*, 92, 6852- 6853.
- [201] Yao, W. F., Xu, X. H., Wang, H., Zhou, J. T., Yang, X. N., Zhang, Y., ... & Huang, B. B. (2004). Photocatalytic property of perovskite bismuth titanate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52(2), 109-116.

- [202] Yao, W. F., Xu, X. H., Wang, H., Zhou, J. T., Yang, X. N., Zhang, Y., ... & Huang, B. B. (2004). Photocatalytic property of perovskite bismuth titanate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52(2), 109-116.
- [203] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today*, 147(1), 1-59.
- [204] Qourzal, S., Tamimi, M., Assabbane, A., & Ait-Ichou, Y. (2007). Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β -naphtol en présence de TiO₂. *Comptes Rendus Chimie*, 10(12), 1187-1194.
- [205] Abdullah, M., Low, G. K., & Matthews, R. W. (1990). Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry*, 94(17), 6820-6825.
- [206] Amine-Khodja A., Sehili T., Pilichowski J-F and Boule P. (2001). Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. *J. Photochem. Photobiol., A : Chemistry*, 141, 231-239.
- [207] D'Oliveira J.-C., Minero C., Pelizzetti E., Pichat P. (1993). Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of the Cl atoms and identification of the intermediates. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72, 261-267.
- [208] Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J., & Lhadi, E. K. (2008). Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO₂ coated on non woven paper with SiO₂ as a binder. *Journal of hazardous materials*, 150(2), 250-256.
- [209] Hirakawa, T., & Nosaka, Y. (2002). Properties of O₂^{•-} and OH[•] formed in TiO₂ aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H₂O₂ and some ions. *Langmuir*, 18(8), 3247-3254.
- [210] Saquib, M., & Muneer, M. (2002). Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. *Dyes and Pigments*, 53(3), 237-249.
- [211] Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and pigments*, 68(2-3), 133-142.
- [212] Baudin I., Laine J. M., Dionysiou D. D., Suidan M. T. (2000), *Appl. Catal. B*, 26 153-171.

- [213] Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A. A. C. M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 77(1), 102-116.
- [214] Ozerov, I., Bulgakov, A., Nelson, D., Castell, R., Sentis, M., & Marine, W. (2003, June). Ablation de ZnO par laser UV (193 nm): nano-agrégats en phase gazeuse. In *Journal de Physique IV (Proceedings)* (Vol. 108, pp. 37-40). EDP sciences.
- [215] Shen, X., Pederson, M. R., Zheng, J. C., Davenport, J. W., Muckerman, J. T., & Allen, P. B. (2006). Electronic Structure of ZnO nanowire. *arXiv preprint cond-mat/0610002*.
- [216] Bickley, R. I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J. S., Palmisano, L., Tilley, R. J. D., (1991). *Journal of Solid State Chemistry*, . s.l. : Volume 92, Issue 1, 178-190.
- [217] Tracy Lea Thompson, (2000). thèse : Photocatalysis on titanium dioxide surfaces. B.S. Chemistry & Exercise Physiology, Baldwin-Wallace College,
- [218] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.1995.
- [219] Litter, M. I. (1999). Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied catalysis B: environmental*, 23(2-3), 89-114.
- [220] Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.
- [221] Stepnowski, P., & Zaleska, A. (2005). Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170(1), 45-50.
- [222] Siedlecka, E. M., Mroziak, W., Kaczyński, Z., & Stepnowski, P. (2008). Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 893-900.
- [223] Munoz, M., Domínguez, C. M., de Pedro, Z. M., Quintanilla, A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2015). Ionic liquids breakdown by Fenton oxidation. *Catalysis Today*, 240, 16-21.
- [224] Munoz, M., Domínguez, C. M., de Pedro, Z. M., Quintanilla, A., Casas, J. A., Ventura, S. P., & Coutinho, J. A. (2015). Role of the chemical structure of ionic liquids in their ecotoxicity and reactivity towards Fenton oxidation. *Separation and Purification Technology*, 150, 252-256.
- [225] Domínguez, C. M., Munoz, M., Quintanilla, A., de Pedro, Z. M., Ventura, S. P., Coutinho, J. A., ... & Rodriguez, J. J. (2014). Degradation of imidazolium- based ionic

liquids in aqueous solution by Fenton oxidation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(8), 1197-1202.

[226] Itakura, T., Hirata, K., Aoki, M., Sasai, R., Yoshida, H., & Itoh, H. (2009). Decomposition and removal of ionic liquid in aqueous solution by hydrothermal and photocatalytic treatment. *Environmental chemistry letters*, 7(4), 343-345.

[227] Zhou, H., Shen, Y., Lv, P., Wang, J., & Fan, J. (2013). Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid by ultrasound and zero-valent iron/activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 104, 208-213.

[228] Zhou, H., Shen, Y., Lv, P., Wang, J., & Li, P. (2015). Degradation pathway and kinetics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromides oxidation in an ultrasonic nanoscale zero-valent iron/hydrogen peroxide system. *Journal of hazardous materials*, 284, 241-252.

[229] Siedlecka, E. M., Fabianska, A., Stolte, S., Nienstedt, A., Ossowski, T., Stepnowski, P., & Thöming, J. (2013). Electrocatalytic oxidation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride: effect of the electrode material. *Int J Electrochem Sci*, 8, 5560-5574.

[230] Pieczyńska, A., Ofiarska, A., Borzyszkowska, A.F., Białk-Bielińska, A., Stepnowski, P., Stolte, S. and Siedlecka, E.M., 2015. "A comparative study of electrochemical degradation of imidazolium and pyridinium ionic liquids: a reaction pathway and ecotoxicity evaluation." *Separation and Purification Technology*, 156, pp.522-534.

[231] Gao, J., Chen, L., He, Y. Y., Yan, Z. C., & Zheng, X. J. (2014). Degradation of imidazolium-based ionic liquids in aqueous solution using plasma electrolysis. *Journal of hazardous materials*, 265, 261-270.

[232] Banić, N., Abramović, B., Šibul, F., Orčić, D., Watson, M., Vraneš, M., & Gadžurić, S. (2016). Advanced oxidation processes for the removal of [bmim][Sal] third generation ionic liquids: effect of water matrices and intermediates identification. *RSC Advances*, 6(58), 52826-52837.

[233] Calza, P., Vione, D., Fabbri, D., Aigotti, R., & Medana, C. (2015). Imidazolium-based ionic liquids in water: assessment of photocatalytic and photochemical transformation. *Environmental science & technology*, 49(18), 10951-10958.

[234] Boutiti, A., Zouaghi, R., Bendjabeur, S. E., Guittonneau, S., & Sehili, T. (2017). Photodegradation of 1-hexyl-3-methylimidazolium by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂: Influence of pH and chloride. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336, 164-169.

[235] Calza, P., Fabbri, D., Noè, G., Santoro, V., & Medana, C. (2018). Assessment of the photocatalytic transformation of pyridinium-based ionic liquids in water. *Journal of hazardous materials*, 341, 55-65.

*CHAPITRE II : Techniques
expérimentales et méthodes analytiques*

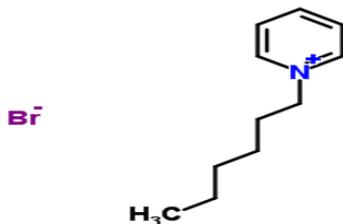
Dans ce chapitre, nous présentons les produits et les réactifs utilisés, les propriétés physico-chimiques du polluant étudié, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques propres pour cette étude.

1. Produits chimiques

1.1. Substrat étudié

Le substrat utilisé comme composé modèle appartient de la famille des liquides ioniques à base d'un cation pyridinium : le bromure de 1-hexylpyridinium. Ce substrat est fourni par la société Iolitec avec une pureté > 99%. Ce dernier a été utilisé sans aucune purification supplémentaire. L'ensemble des propriétés et des caractères physico-chimiques de ce polluant sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Propriétés et caractéristique physico-chimiques du HPyBr.

Propriété	
Structure	
Formule brute	C ₁₁ H ₁₈ NBr
Masse molaire (g mol ⁻¹)	244,17
Point de fusion (°C)	109
Forme physique	Couleur jaune, Sel liquide
Solubilité	Très soluble
Utilité	Solvant pour l'extraction liquide-liquide et solide-liquide pour la récupération élective de composites plastiques [1]
Toxicité (mg L ⁻¹)	CL50 envers Daphnia Magna, Vibrio Fisheri et Artemia Salina = 2,86, 175 et 21 [2]

1.2. Réactifs chimiques

Les réactifs utilisés sont regroupés dans le *tableau II.2*.

Tableau II.2 : Réactifs et solvants utilisés

Nom	Formule	Provenance	Pureté
Acide perchlorique	HClO ₄	VWR Prolabo	70%
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	VWR Prolabo	100%
Acide humique		Sigma-Aldrich	
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	Sigma-Aldrich	≥ 85%
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Panreac	98%
1, 10 O-phénanthroline	C ₁₂ H ₈ N ₂	Fluka	> 99%
Chlorure de sodium	NaCl	Labosi	99,5 %
Chloroforme	CH ₃ CH	VWR Prolabo	99%
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Labosi	99%
Dichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	VWR Prolabo	99%
Sulfate de fer heptahydraté	FeSO ₄ .7H ₂ O	Codex	99,5% – 104,5%
Hydroxyde de sodium	NaOH	VWR Prolabo	> 98%
Hydrogénocarbonate de sodium	NaHCO ₃	VWR Prolabo	99,7 – 100,3 %
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	Scharlau	99,8%
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	VWR Prolabo	30%
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	99%
Acetonitrile	CH ₃ CN	VWR Prolabo	99% grade CLHP
Sulfate de mercure	HgSO ₄	VWR Prolabo	98%
Sulfate d'argent	AgSO ₄	Fluka	99%
Dichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	VWR Prolabo	99%
Phtalate de potassium (KHP)	C ₈ H ₅ O ₄ K	Sigma-Aldrich	99,95%
Benzène	C ₆ H ₆	VWR Prolabo	99,5% ;

Chlorure de titane	TiCl ₄	Fluka Analytical	98 %
Acétate de sodium	C ₂ H ₃ NaO ₂	VWR Prolabo	> 99%;

1.3. Semi-conducteurs (Catalyseurs)

Deux différents photocatalyseurs ont été utilisés dans cette étude, sont les plus communément connus en photocatalyse, à savoir :

- L'oxyde de titane TiO₂ Degussa P25
- L'oxyde de zinc ZnO vieille montagne.

Le TiO₂ P25 a été obtenu de la société Degussa et était principalement sous forme d'anatase (80% d'anatase, 20% de rutile), avec une taille de particule moyenne de 20 nm et une surface spécifique BET de 55 m²g⁻¹ [3].

L'oxyde de zinc (ZnO) a été fourni par Vieille-Montagne SA (France). Sa surface spécifique (BET) était de 9,4 m²g⁻¹ [4] et la taille moyenne des particules était de 43 nm selon la DRX (formule Debye – Scherrer). Les principales impuretés sont le Cd, le Fe et le Pb [4].

Le **tableau II.3** récapitule les caractéristiques physico-chimiques des deux semi-conducteurs utilisés.

Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques des semiconducteurs utilisés.

Paramètres	Valeurs	
	ZnO	TiO ₂ P25 Degussa
Bande-gap (eV)	3,2	3,2
Surface spécifique par BET (m ² g ⁻¹)	9,4	55
Taille moyenne des particules (nm)	43 selon DRX (Figure II.1)	20
Composition (%)	80,16 % Zn 19,84 % O selon EDX	80 % anatase 20 % rutile
Impuretés (ppm)	Cd = 3,5×10 ⁻³ Fe = 2×10 ⁻⁴ Pb = 10 ⁻⁴	

1.3.1. Caractérisation de la poudre ZnO

1.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode ne s'applique qu'aux matériaux cristallins (mono- ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer la forme et la taille des cristallites.

Le spectre de diffraction des rayons X sur la poudre ZnO vieille montagne a été enregistré sur d'un diffractomètre de type XPERT-PRO ou un rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du cuivre allant de 5 à 100 °, de longueur d'onde $\lambda = 1,540980 \text{ \AA}$ avec $V = 40$ volt et $I = 40$ mA.

La diffraction des rayons X constitue une empreinte de chaque matériau. L'identification du matériau et de la structure est effectuée par une comparaison des spectres obtenus avec les données d'une base de référence nommées ASTM (*American Society of Testing Materials*).

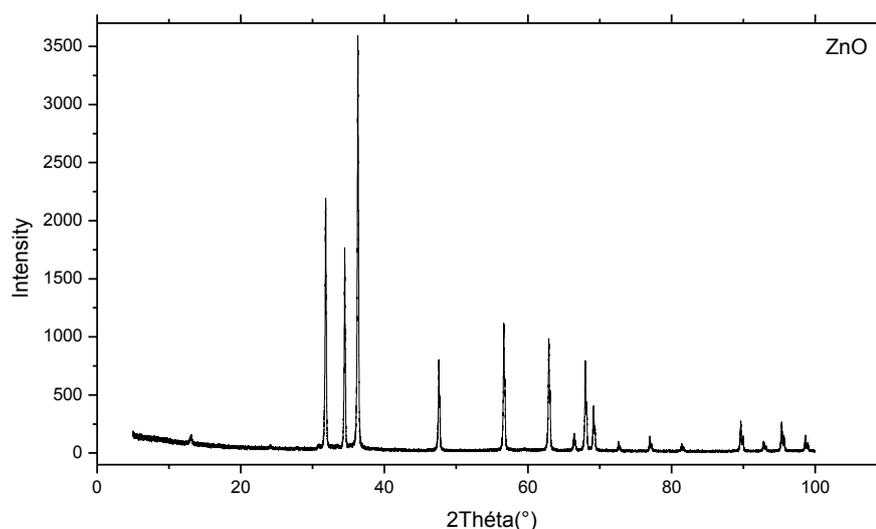


Figure II.1: Diffractogramme de la poudre ZnO vieille montagne.

Le diffractogramme présenté sur la **figure II.1**, dans un domaine angulaire en 2 théta allant de 5 à 100°, montre bien que le composé analysé est l'oxyde de zinc de type Würtzite, avec des raies intenses et symétriques indiquant une bonne cristallinité du composé. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction X est relativement large ce qui montre que la taille des cristallites de l'oxyde ZnO est de l'ordre nano.

La comparaison avec les données des fichiers ASTM (*Figure II.2*) montre que la poudre obtenue n'est autre que ZnO pur avec une structure hexagonale compacte.

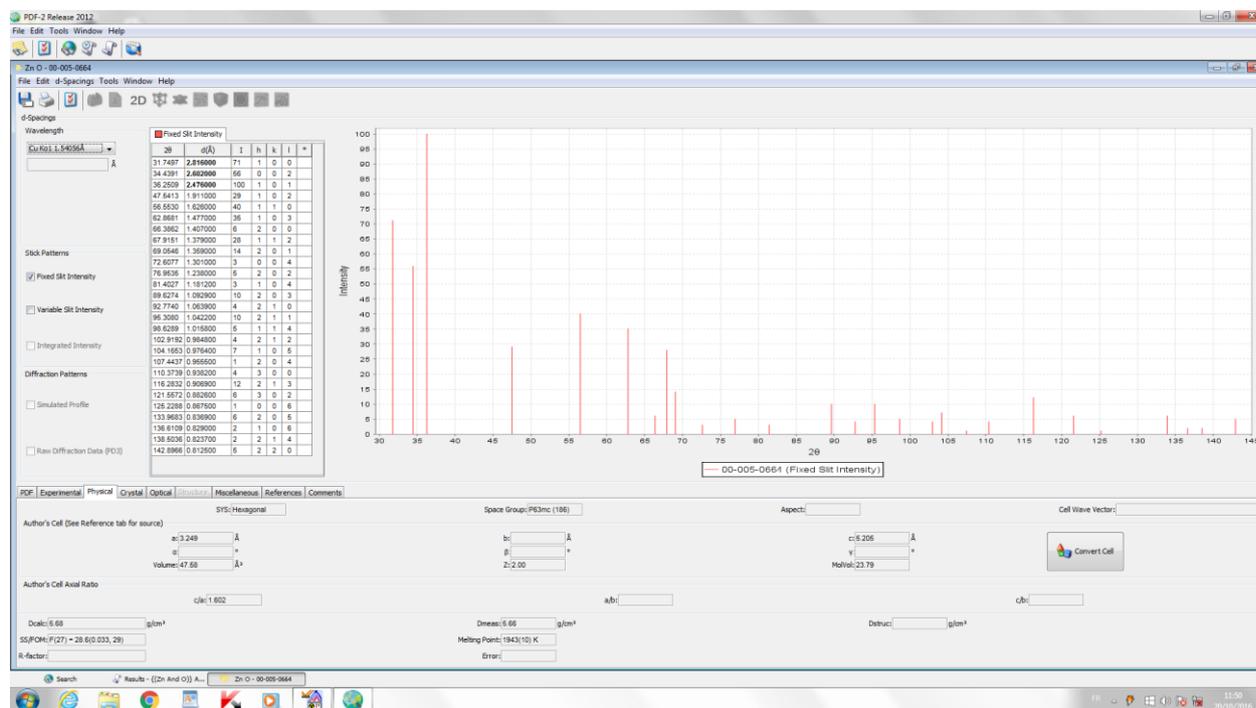


Figure II.2 : Diffractogramme X de ZnO [00-005-0664] extrait du fichier ASTM.

Les trois pics plus intenses situés à $2\theta = 31,814$ (100), $2\theta = 34,492$ (002), $2\theta = 36,316$ (101) de structure hexagonale et paramètres de maille élémentaire $a = b = 3,24332 \text{ \AA}$ et $c = 5,19626 \text{ \AA}$ d'après le fichier du logiciel JCPDF2 (00-05-0664).

Calcul de la taille cristalline estimable

La taille de cristallite (D) estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics diffraction (B) a été calculée en utilisant la formule de Debye – Scherrer suivante [5]:

$$D = \frac{0,9 \times \lambda (A^\circ)}{\beta (rad) \times \cos \theta} \tag{Equation II.1}$$

On a $\lambda = 1,540980 \text{ \AA}$

$\cos \theta = \cos (2\theta/2)$

D'après le plan hkl du pic (101)

$2\theta (101) = 36,3169$

$\theta = 36,319/2 = 18,158^\circ$

$\cos (18,158) = 0,9501$

$\beta = 0.1974^\circ = 0,003447 \text{ radian}$

Alors :

$$D = \frac{0,9 \times 1,540980 \text{ \AA}^{\circ}}{0,0034473(\text{rad}) \times 0,9501} = 423,38 \text{ \AA}^{\circ} \approx 43 \text{ nm.}$$

1.3.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB /EDX)

Le microscope électronique à balayage présenté sur la *figure II.3* est de type Jeol JSM 6400, disponible à l'unité de microscopie des services de soutien à la recherche de l'Université de La Corogne (Espagne).



Figure II.3 : microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400.

Cet équipement a été utilisé afin de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition élémentaire d'un objet solide. Ce dernier est constitué de deux appareillages couplés : un MEB ; une technique qui consiste en la détection des signaux provenant de l'interaction d'un faisceau d'électrons d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un microanalyseur X ; qui permet d'obtenir simultanément des informations sur les éléments (nature et concentration relative) présents au sein de l'échantillon (via le signal des rayons X).

L'image MEB de la poudre ZnO est représentée dans la *figure II.4*.

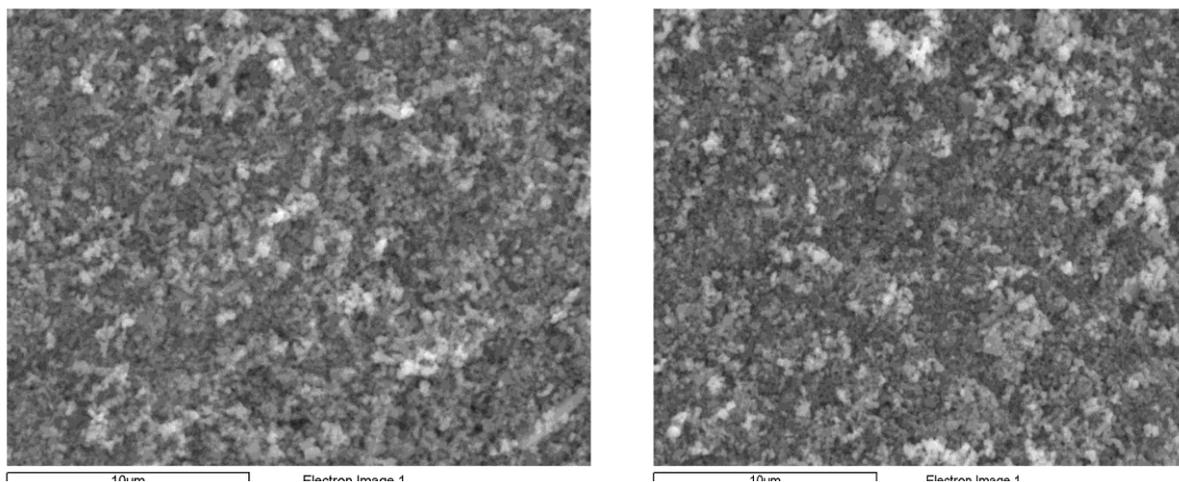


Figure II.4. L'image MEB du ZnO vieille montagne.

Le **tableau II.4** reporte les pourcentages massique et atomique des constituants du ZnO obtenus par microanalyse.

Tableau II.4 : Pourcentage massique et atomique du ZnO.

Elément	Intensité	% masse	% atome	Elément	Intensité	% masse	% atome
O	0,9939	19,84	50,27	O	0,9827	18,37	47,91
Zn	0,9439	80,16	49,73	Zn	0,9239	81,63	52,09
Total		100,00		Total		100,00	

2. Photoréacteurs et sources d'irradiation

2.1. Irradiation monochromatique à 254 nm

Les expériences d'irradiation à 254 nm, ont été réalisées dans une enceinte cylindrique, comprenant un réacteur tubulaire en quartz placé au centre de 2,5 cm de diamètre et d'une lampes UV « germicides » à vapeur de mercure basse pression ($I = 0,04 \text{ mW cm}^{-2}$) et entourant ce réacteur dans une symétrie parfaite, le refroidissement est assuré par un ventilateur. L'émission de cette lampe est caractérisée par un rayonnement monochromatique à 254 nm. Il est à préciser que tout le dispositif interne est placé dans le sens vertical de l'enceinte. Le spectre d'émission de cette lampe est présenté sur la **Figure II.5**.

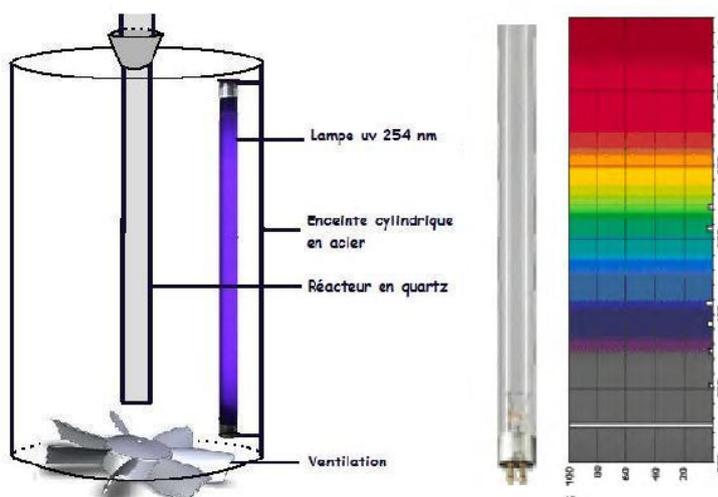


Figure II.5 : Dispositif expérimental utilisé pour les irradiations à 254nm (a). Spectre d'émission d'une lampe germicide 254 nm (b).

2.2. Irradiation en lumière monochromatique à 365 nm

Le dispositif d'irradiation à 365 nm a été réalisé dans une enceinte cylindrique. La lampe UV utilisée est une lampe Philips HPW 125 émettant principalement un rayonnement monochromatique à 365 nm filtrées par un globe noir (plus de 80 % de la puissance rayonnante), est placée dans le sens vertical du cylindre. Cette lampe est à vapeur de mercure moyenne pression. Un réacteur en pyrex de diamètre 2 cm est placé au centre, entouré par une circulation d'eau de façon à éviter l'échauffement de la solution. L'agitation magnétique assure l'homogénéité de la solution pendant les irradiations. L'intensité lumineuse à 365 nm est mesurée à l'aide d'un radiomètre $1,9 \text{ mWcm}^{-2}$ (Figure II.6).

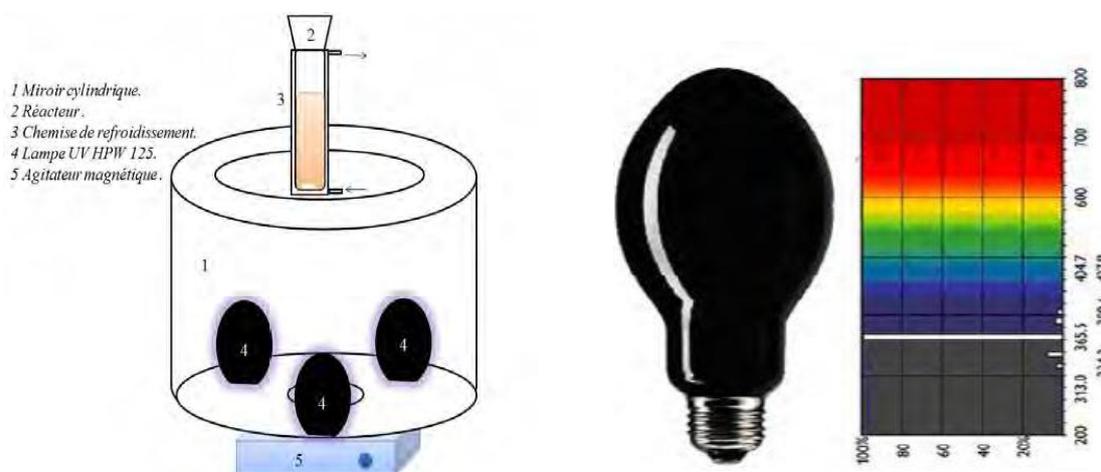


Figure II.6: Dispositif expérimental utilisé pour les irradiations à 365nm (a). Spectre d'émission monochromatique UV-A d'une lampe globe noir 365nm (b).

2.3. Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$)

Le dispositif d'irradiation utilisé est constitué d'un cylindre métallique à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent ($I = 0,45 \text{ mW cm}^{-1}$) de type « Philips TLAD 15 W/05 » (**Figure II.7.a**). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (**Figure II.7.b**). Le réacteur en Pyrex muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau (diamètre de 2 cm), est placée 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. Les essais ont été effectués dans un système réactionnel isotherme ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) maintenue avec un bain d'eau.

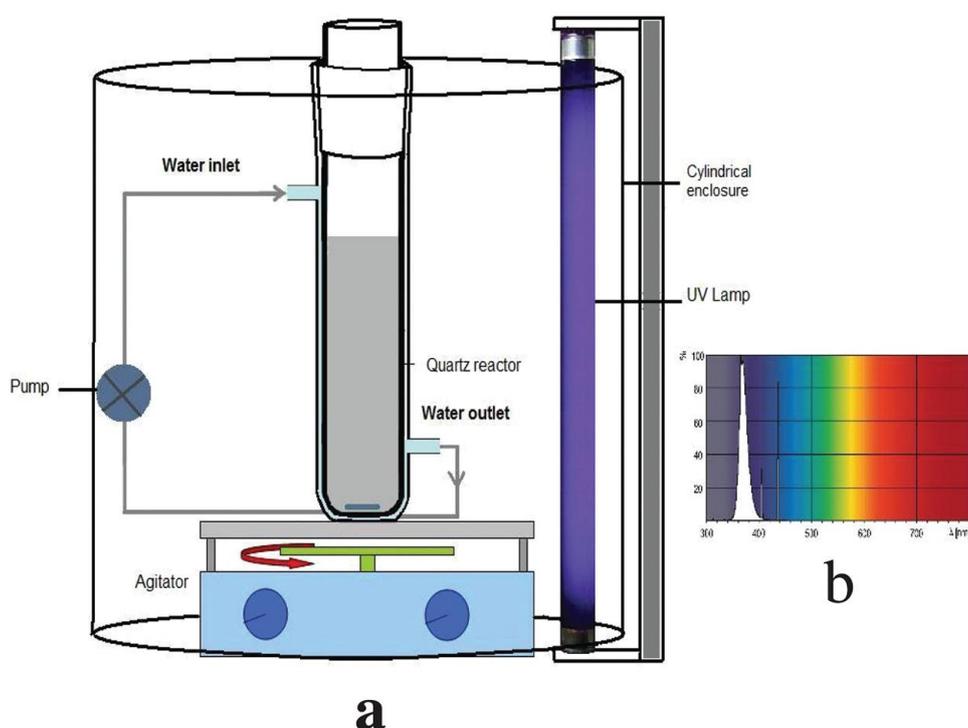


Figure II.7 : Schéma du photoréacteur utilisé(a). Spectre d'émission de la lampe polychromatique (Philips TL-D), $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ (b).

2.4. Irradiation en lumière solaire naturelle

Les tests sous rayonnement solaire naturel ont été effectués pendant des journées ensoleillées à Constantine (Algérie), dans la station solaire du laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement pendant le mois de juin 2017, latitude $36^\circ 20' \text{ N}$, longitude $6^\circ 37' \text{ E}$. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur cylindrique en pyrex (40 cm de long et 2,5 cm de diamètre) placée verticalement (**Figure II.8**). Le mélange réactionnel a été agité en continu

avec un barreau magnétique. L'intensité UV été mesurée à la surfacé du réacteur par un radiomètre VLX-3W de Vilber équipé de sondes centrées sur 254 et 365 nm. La moyenne du flux photonique à 365 nm est de $1,785 \text{ mW cm}^{-2}$. Dans toutes ces conditions environnementales, la température de la solution augmente avec les temps d'irradiation pour atteindre 38°C à la fin de l'expérience.

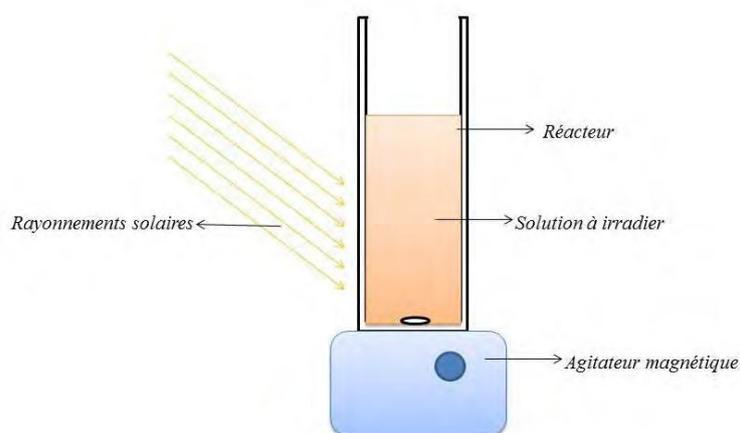


Figure II.8 : Schéma du réacteur en mode solaire.

3. Méthodologie et démarche expérimentales

Durant ces travaux, tous les solvants utilisés sont de qualité analytique, les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure fournie par un appareil Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). L'eau est contrôlée par son pH et sa résistivité ($>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

3.1. Préparation des solutions mères

➤ Solution mère du HPyBr ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)

0,01221 g du HPyBr a été dissoute dans 500 ml d'eau ultra pure à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation a été maintenue pour obtenir la concentration voulue du HPyBr. Les concentrations exactes des solutions filles du HPyBr ont été déterminées par CLHP. Les solutions et la phase mobile ont été filtrées avant l'analyse CLHP à l'aide d'un filtre millipore ($0,45 \mu\text{m}$).

➤ Solution mère du Fe^{2+} ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)

0,139 g de $\text{Fe}(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été dilué dans une fiole de 50 ml à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue, la solution est fraîchement préparée.

➤ **Solution mère du 1,10 O-phénanthroline (1 g L^{-1})**

Une quantité de 0,1 g de 1,10 O-phénanthroline a été dissoute dans 1000 ml d'eau ultra pure à température ambiante. Une protection contre la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète des cristaux a été maintenue, la solution est fraîchement préparée.

➤ **Tampon acétate de sodium (pH = 4,5)**

La solution tampon a été préparée dans une fiole de 1000 ml par mélange de 600 ml d'une solution 1 N d'acétate de sodium, 360 ml d'acide sulfurique (1 N) et complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

➤ **Solution mère du peroxyde d'hydrogène (1 mol L^{-1})**

0,097 ml du peroxyde d'hydrogène (30 %) a été diluée dans 100 ml à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue. Après préparation, la solution est conservée au réfrigérateur, une vérification de l'absorbance est faite avant chaque utilisation.

➤ **Solution acide de chlorure de titane pour le dosage du peroxyde d'hydrogène**

La solution acide a été préparée en diluant 10 ml de TiCl_4 dans 1 litre d'une solution d'acide sulfurique (2N).

Notation : Le TiCl_4 présente un risque de sa capacité à réagir de façon explosive avec l'eau. Au contact de l'air humide, il forme des nuages opaques de dioxyde de titane et de chlorure d'hydrogène. Il est donc impératif de travailler avec précaution.

➤ **Solution mère du benzène ($2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) pour le dosage des radicaux $\cdot\text{OH}$**

0,89 mL de benzène a été dilué dans 500 mL à température ambiante et à l'abri de la lumière. L'agitation a été maintenue jusqu'à homogénéisation. La solution est ensuite conservée au réfrigérateur. Des solutions filles de $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ont été préparées à partir de la solution mère pour le dosage des radicaux hydroxyle dans les différents systèmes étudiés.

➤ **Solution acide pour la mesure de la DCO**

Pour la préparation de la solution acide, 0,66 g de sulfate d'argent cristallisé ont été dissouts dans 100 ml d'acide sulfurique concentré.

3.2. Préparation des solutions des mélanges substrat/sels

D'une part, on prépare 500 ml d'une solution mère du HPyBr avec une concentration égale à $10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$; d'autre part, une solution de sels (NaCl , Na_2SO_4 , NaHCO_3 et Na_2CO_3) de

concentration égale à 1 mol L^{-1} est préparée. Une série de concentration filles de sels ayant de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ jusqu'à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ est rajoutée à une concentration initiale du liquide ionique égale à $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, avec un volume global de 100 ml de solution a irradié. Ce mélange est introduit dans le réacteur à double enveloppe, en présence de 1 g L^{-1} du catalyseur (soit ZnO ou TiO_2).

3.3. Etude thermique du substrat

Avant de procéder toute étude sur la photodégradation de notre polluant, nous avons tout d'abord suivi la stabilité du substrat à l'obscurité et à température ambiante appelée « évolution thermique » afin de nous affranchir de tout processus autre que photochimique.

Pour cela, des expériences ont été effectuées dans des fioles de 100 ml, enveloppées par un capuchon noir et laissées à température ambiante. Les résultats expérimentaux montrent que le substrat est stable en solution aqueuse.

3.4. Les essais d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été menées dans un **batch réacteur** de 100 ml de volume. Ces essais ont été réalisés à l'obscurité en introduisant une masse de chaque catalyseur (soit ZnO ou TiO_2) avec une concentration similaire de 1 g L^{-1} , pendant 120 min à une température constante ($T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) et sous agitation magnétique continue (300 tours/min). La température est contrôlée par la circulation d'eau dans la double enveloppe du réacteur et assurée par un bain thermostaté. Les prélèvements effectués aux temps de contact requis à l'aide d'une seringue et filtrées sur des membranes (Millipore HA $0,45\mu\text{m}$) permettant la séparation des phases solides et liquides. L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles des substrats étudiés au cours du temps durant le processus d'adsorption.

3.5. Photo-oxydation en milieu homogène

Pour l'étude de la photolyse à 254 nm et à 365 nm, des solutions en HPyBr ont été irradiés dans trois photoréacteurs différents (**Figures II.5, II.6 et II.7**). Les prélèvements ont été effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue. Dans le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (254 nm), un volume approprié de chaque concentration de H_2O_2 est ajouté. Pour le procédé Fenton, l'ajout des réactifs (H_2O_2 , Fe^{2+}), à la solution contenant le polluant se fait l'un immédiatement après l'autre, l'addition du deuxième réactif et après avoir compléter le volume avec de l'eau ultra pure et homogénéisation de la solution, détermine le temps $t = 0$ de la réaction. Par contre pour le procédé photo-Fenton c'est l'illumination qui détermine le

temps $t = 0$ et qui se fait directement après homogénéisation de la solution contenant les trois réactifs (substrat, H_2O_2 , Fe^{2+}).

Dans cette partie, Nous avons évalué l'influence de différents paramètres sur le processus photochimique en milieu homogène afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Parmi ces paramètres, nous avons considéré:

- La concentration initiale du substrat,
- La longueur d'onde d'irradiation,
- Influence d'ajout de peroxyde d'hydrogène sur la photolyse,
- La concentration optimale en H_2O_2 ,
- Effet de pH de la solution dans le système ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$),
- La présence de piègeurs de radicaux,
- Effet des concentrations initiales de Fe^{2+} et d' H_2O_2 sur le procédé Fenton.

3.6. Photo-oxydation en milieu hétérogène

Une fois l'équilibre d'adsorption est atteint, des suspensions des semi-conducteurs avec le polluant en concentrations appropriées sont maintenues sous agitation magnétique afin d'assurer l'homogénéité du milieu réactionnel et irradiées à 365 nm, cette longueur d'onde est représentative de la lumière naturelle et fait partie du spectre d'émission solaire. Par ailleurs, la température est contrôlée par la circulation d'eau dans la double enveloppe du réacteur et assurée par un bain thermostaté. Les échantillons sont prélevés à différents temps de réaction. Les particules du semi-conducteur sont éliminées par filtration à travers des filtres en acétate de cellulose (Millipore 0,45 μm).

L'influence de différents paramètres sur le processus photochimique en milieu hétérogène tels que la concentration du substrat, la masse des catalyseurs, le pH initial, l'ajout du peroxyde d'hydrogène, l'ajout des piègeurs à radicaux et des trous positifs, l'ajout des ions inorganiques et les substances humiques a été étudiée.

4. Techniques analytiques

4.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type «Thermo scientific spectrophotometer» piloté par un ordinateur et contrôlé par le logiciel « Thermo INSIGHT » pour la mémorisation et le traitement des spectres (**Figure II.9**). Les mesures ont été réalisées dans des cellules en quartz avec un trajet

optique de 1 cm. Les blancs sont réalisés dans une cellule en quartz identique à la précédente avec de l'eau ultra pure.



Figure II.9 : Spectrophotomètre UV-Visible «Thermo scientific».

Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage en utilisant la loi de Beer-Lambert qui sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon LC \quad (\text{Equation II.2})$$

Où $\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ représente l'absorbance A

Avec: ε : Coefficient d'extinction molaire.

C : Concentration

L : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

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

- Lumière monochromatique
- Solutions très diluées
- Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en liquide ionique variant de 5×10^{-5} mol L⁻¹ à 2×10^{-4} mol L⁻¹ à pH naturel. La courbe d'étalonnage du HPyBr est représentée sur la **figure II.10**.

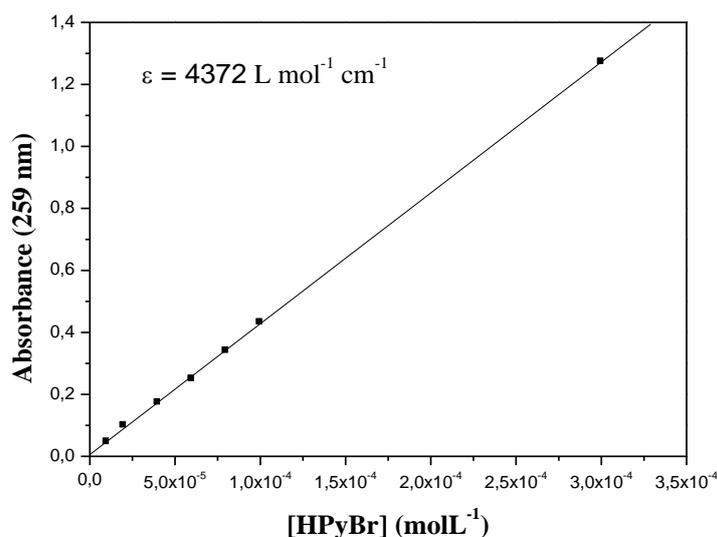


Figure II.10 : Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage du HPyBr par spectromètre UV-Visible.

4.2. Analyse par CLHP du HPyBr

Les concentrations du HPyBr ont été analysées par Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) Shimadzu, équipée d'une colonne Supelco HC-C18 (5 μ m, 250 mm \times 4,6 mm) et d'un détecteur à barrette d'iode SPD-M10A VP, d'un contrôleur model SCL-10A VP et d'une pompe model LC 8A (**Figure II.11**). La phase mobile est un mélange d'acetonitrile et d'eau ultra-pure avec un ratio de 70/30 acidifié à l'aide de l'acide acétique concentré (100% v/v) jusqu'au pH=3. Le débit utilisé au cours de l'analyse est de 0,5 ml min⁻¹. La longueur d'onde de détection a été fixée à 259 nm. Le système est contrôlé par le logiciel « LC solution » pour la sauvegarde et le traitement des chromatogrammes.



Figure II.11: Chromatographie CLHP Shimadzu du laboratoire LSTE.

D'après les conditions précédentes, le HPyBr (10^{-4} mol L $^{-1}$) a un temps de rétention de $t_r = 8$ à 10 minutes selon la **Figure II.12**.

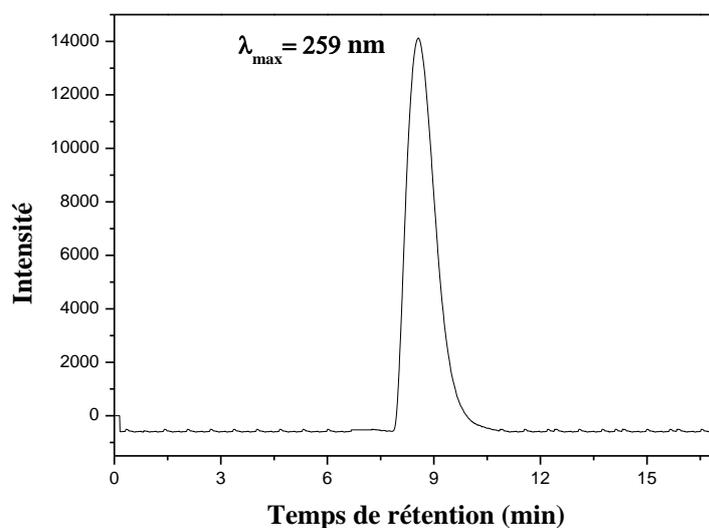


Figure II.12 : Chromatogramme HPLC d'une solution de HPyBr, $[HPyBr] = 10^{-4}$ mol L $^{-1}$.

La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide de la courbe d'étalonnage construite à partir des concentrations connues standard (**Figure II.13**).

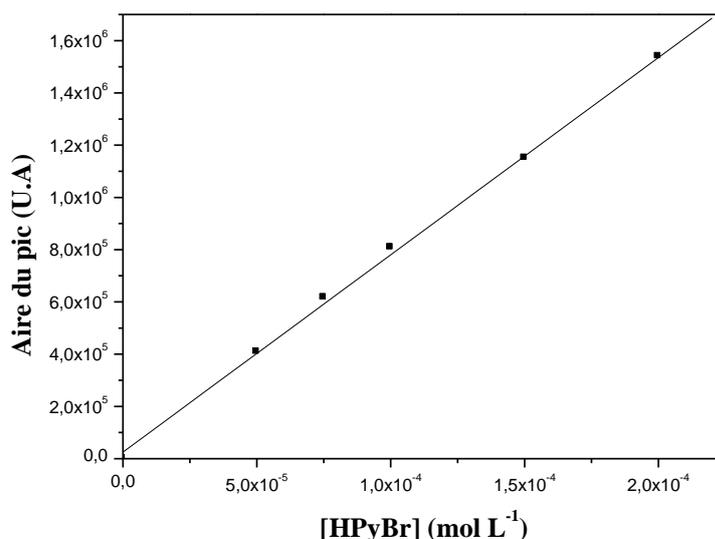


Figure II.13 : Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage du HPyBr par CLHP.

En effet, la concentration initiale du HPyBr a été fixée à 10^{-4} mol L⁻¹ pour la plupart des expériences. Cette concentration, très supérieure au niveau de pollution usuelle, a été choisie pour des raisons de faciliter l'analyse quantitative car nous ne disposons pas de techniques permettant de suivre les produits organiques à l'état de traces. De plus, cette valeur de concentration donne un temps de contact largement suffisant pour le bon suivi de l'évolution de la concentration en fonction du temps de traitement; et permet aussi de suivre l'absorbance par spectrophotomètre et l'aire du pic par CLHP sans avoir recours à des dilutions de la solution du liquide ionique.

4.3. pH-métrie

Les mesures de pH des différentes solutions ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre du type «HANNA instruments» équipé d'une électrode de verre combinée (**Figure II.14**). Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons commerciales (pH = 4,7 et 10 de VWR Prolabo). La précision des mesures est de l'ordre de 0,01 unité. Du HClO₄ (1N) et / ou du NaOH (1N) ont été majoritairement utilisés pour l'ajustement du pH à des valeurs précises.



Figure II.14: Photographie d'un pH mètre de type HANNA.

4.4. Radiométrie

Un radiomètre VLX-3W issu par Vilber Lourmat, Marne la Vallée, France (**Figure II.15**), équipé de deux sondes (cellules photo-électriques) permettant la mesure de l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes. Les intensités lumineuses à 365 et 254 nm sont évaluées à $1,9 \text{ mW cm}^{-2}$ et $0,04 \text{ mW cm}^{-2}$ respectivement.

- ✓ Sonde CX-365 : calibrée pour la zone spectrale 355-375 nm (UV-A).
- ✓ Sonde CX-254 : calibrée au spectrale 254 nm (UV-C).



Figure II.15 : Radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX.

4.5. Suivi de la minéralisation

4.5.1. Analyse par COT (Carbone Organique Total)

Les mesures du carbone organique total permettent le suivi de la minéralisation de la solution sous irradiation et sa contenance en matière organique.

Les mesures de la teneur en carbone organique total des solutions ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Teledyne Tekmar (**Figure II.16**). Les valeurs de COT ont été déterminées par

l'oxydation catalytique. L'analyseur est équipé d'un injecteur d'échantillons et un détecteur IR. Le volume d'injection des échantillons était de 2 mL. La calibration a été ajustée en utilisant une solution de phthalate de potassium hydrogène comme standard.

Pour déterminer la teneur totale en carbone, les molécules organiques sont oxydées en CO₂ par l'acide phosphorique qui est ensuite mesuré à l'aide d'un détecteur IR avec un débit de 175 mL min⁻¹. L'oxygène a été utilisé comme gaz vecteur. La combustion a été réalisée à 750°C.

Avant l'étape de mesure de la teneur du carbone organique total, il s'agit de traiter notre polluant au sein du notre laboratoire (LSTE) par des catalyseurs de TiO₂ et ZnO et des lampes UV à 365 nm. Après 7 heures d'irradiation du polluant, 20 échantillons ont été prélevés et filtrés à l'aide d'un support filtre en acier. Ces échantillons ont été dilués 2 fois avec de l'eau ultra pure, puis introduisis dans des flacons injectables et placées directement dans le COT mètre.



Figure II.16: Photographie de l'analyseur Teledyne Tekmar COT.

4.5.2. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est un paramètre qui représente le degré de la pollution d'une eau. Ce paramètre est basé sur la consommation en dioxygène par les

oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Durant ce travail, la minéralisation en termes de DCO a été évaluée par la micro- DCO décrite selon Thomas et Mazas [6], en utilisant le dichromate de potassium comme oxydant. Le principe repose sur l'oxydation à chaud en milieu sulfochromique concentré des matières organiques présentes dans l'échantillon et sur le dosage du chrome hexavalents résiduel.

Mode opératoire :

Introduire dans des tubes à essai :

- 3 ml de la solution acide (0,66 g de sulfate d'argent dissout dans 100 ml d'acide sulfurique 96%).
- 0,1 g de sulfate de mercure.
- 2 ml d'échantillon ou d'eau distillée pour le blanc.
- 1 ml de dichromate de potassium ($8,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pour les valeurs de DCO comprises entre 5-150 mg L^{-1} ou $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ pour la gamme 2-30 mg L^{-1}). En effet, la gamme utilisée dans notre cas est celle entre 5-150 mg L^{-1}

Après fermeture hermétique et homogénéisation, les tubes sont placés dans un thermoréacteur (*Figure II.17*) WTW CR 3200 pendant 2 h à 150°C.

Laisser refroidir pendant environ 1 heure.



Figure II.17: Réacteur de type DCO –HANNA C 9800 pour la combustion des échantillons à 480°C.

L'absorbance est mesurée par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde de 440 nm (longueur d'onde d'absorption maximale du dichromate de potassium).

La valeur de la DCO correspondante est exprimée par la relation :

$$DCO(\%) = \frac{[DCO_{(blanc)} - DCO_{(t)}]}{DCO_{blanc}} \times 100 \quad (\text{Equation II.3})$$

DCO_(blanc) : DCO du blanc (mg L⁻¹).

DCO_(t) : DCO de l'échantillon au temps t (mg L⁻¹).

La droite d'étalonnage obtenue en traçant la DCO en fonction de l'absorbance est représentée sur la *figure II.18*.

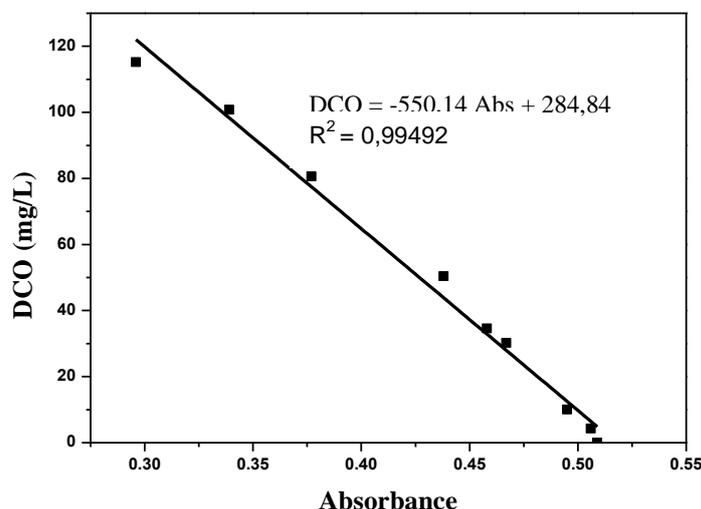


Figure II.18 : Courbe d'étalonnage de la DCO.

5. Méthodes de dosage chimiques

5.1. Dosage du Fe²⁺

Dans le but de doser les ions Fe²⁺ lors de l'irradiation, une méthode de dosage colorimétrique a été utilisée. En présence d'ortho-phénanthroline, les ions Fe²⁺ réagissent avec apparition d'un complexe stable de coloration rouge-orangé [7]. La concentration en ions Fe²⁺ d'une solution peut alors être déterminée par la mesure de son absorbance après réalisation d'une courbe d'étalonnage (*Figure II.19*). Le coefficient d'extinction molaire ϵ à 510 nm est de 11725 L mol⁻¹cm⁻¹ [8].

Protocole expérimentale

Dans une fiole jaugée de 25 ml on introduit dans l'ordre :

- Un volume VE de l'échantillon à analyser,
- 2,5 ml de la solution tampon d'acétate de sodium (pH= 4,5), cette solution est préparée à partir d'un mélange d'acétate de sodium (1N) et l'acide sulfurique (1N).
- 2,5 ml de 1,10-ortho-phénanthroline (1 g L⁻¹).

Le volume est complété avec de l'eau ultra-pure jusqu'au trait de jauge.

Après 60 minutes de réaction à l'obscurité, l'absorbance (DO) est mesurée à 510 nm, et les concentrations en Fe^{2+} sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$[Fe^{2+}] (molL^{-1}) = \Delta DO \times VT \times \varepsilon \times l \times VE \quad (\text{Equation II.4})$$

ΔDO : (Absorbance de l'échantillon – Absorbance du blanc de réactif) mesurées à 510 nm,

VE : Volume de la prise d'essai (ml),

VT : Volume totale de la fiole jaugée (ml),

L : trajet optique (cm),

ε : coefficient d'absorption molaire déterminé par étalonnage.

En gardant la solution à l'obscurité pendant environ une heure, il se forme un complexe stable rouge-orangé de Fe(II) coordonné par trois ligands de phénanthroline. La solution tampon d'acétate de sodium (pH= 4,5) assure une acidité stable et nécessaire à la formation du complexe.

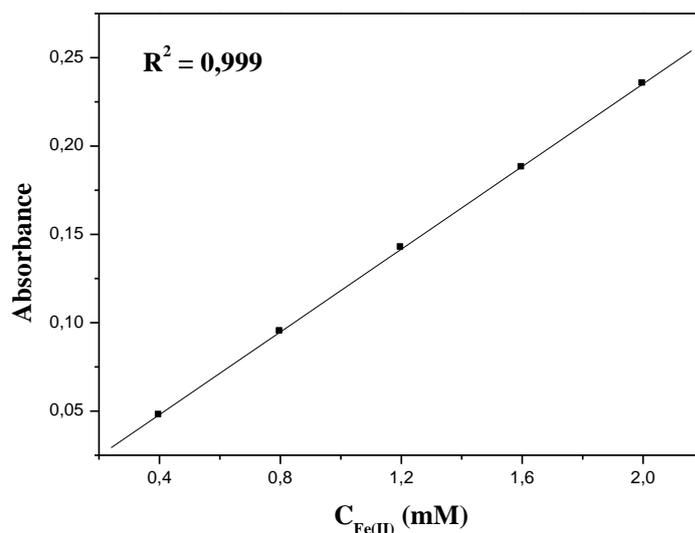
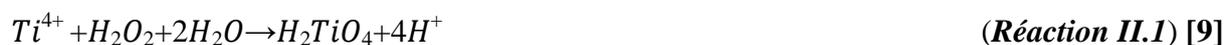


Figure II.19: Courbe d'étalonnage pour dosage de Fe^{2+} .

5.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène par la méthode au chlorure de titane

Le dosage du peroxyde d'hydrogène pour des concentrations entre 10^{-5} et 10^{-2} mol L^{-1} a été effectué par la méthode au chlorure de titane. Le principe de cette technique est basé sur la formation d'un complexe jaune résultant de la réaction du peroxyde d'hydrogène et le Ti(IV) en milieu acide par le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) en présence de l'acide sulfurique (H_2SO_4) selon la réaction suivante (**Réaction II.1**):



Le protocole expérimental de cette technique consiste à mettre dans une fiole jaugée de 25ml:

- 2 ml d'une solution acide de chlorure de titanium.
- 2 ml d'une solution d'acide sulfurique concentrée (36 N).
- 5 ml de l'échantillon a analysé.

La solution est ensuite complétée avec de l'eau ultra-pure.

Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ 10 min pour que tout le peroxyde d'hydrogène réagisse. La lecture de l'absorbance s'effectue à 410 nm [9].

Les concentrations en H₂O₂ sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$[H_2O_2] \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = \Delta DO \times VT \varepsilon \times l \times VE \quad \text{(Equation II.5)}$$

ΔDO : (Absorbance de l'échantillon – Absorbance du blanc de réactif) mesurée à 410 nm.

Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à 737 L mol⁻¹ cm⁻¹, il est proche de celle de la littérature [10] (Figure II.20).

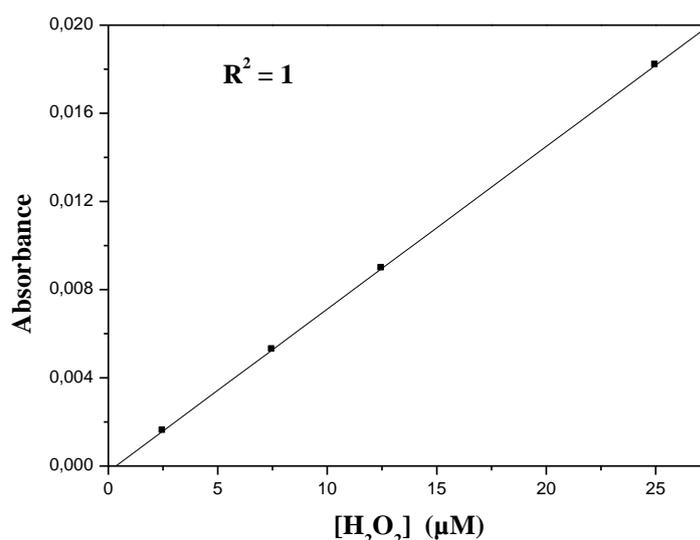
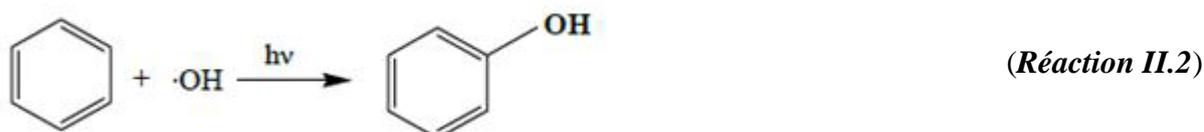


Figure II.20: Courbe d'étalonnage pour dosage de H₂O₂.

5.3. Dosage des radicaux hydroxyle [•]OH par la méthode de benzène

Le piégeage des radicaux [•]OH par le benzène à une concentration élevée (7 mmol L⁻¹) a été utilisé pour déterminer le rendement de la formation des radicaux [•]OH [11,12]. En effet, l'hydroxylation du benzène par les [•]OH pour produire le phénol (Réaction II.2) est un processus sélectif avec (k = 8,11 × 10⁹ L mol⁻¹ s⁻¹).



Théoriquement tous les OH devraient être piégés par le benzène. La formation du phénol a été suivie par chromatographie où l'éluant est constitué d'un mélange acétonitrile/eau (30/70, v/v) avec un débit de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ et en fixant la longueur d'onde de détection à 270 nm . La concentration de phénol a été déterminée par interpolation de la droite d'étalonnage représentée sur la *Figure II.21*.

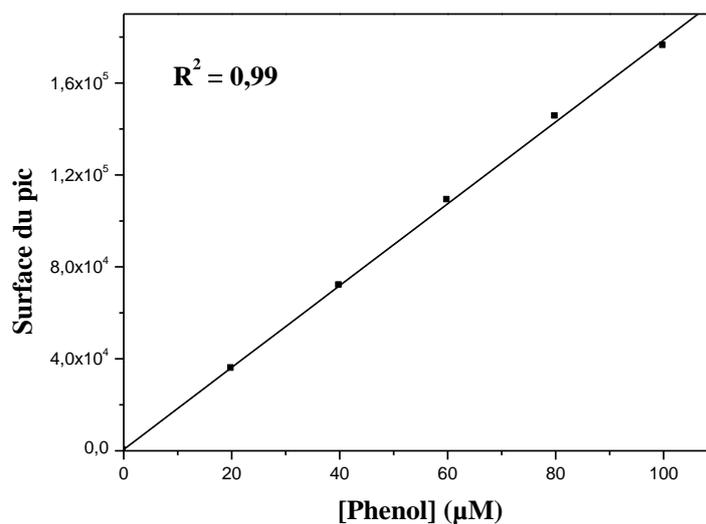


Figure II.21: Courbe d'étalonnage du phénol par CLHP à 270 nm.

Références bibliographiques

- [1] Lanzhou Greenchem ILs (OR Center for Green chemistry and Catalysis), <http://www.ioniquid.org/en/product/pyridinium/2014-04-21/176.html>. [Accessed 18 February 2017].
- [2] Hafez, N. F. M., Mutalib, M. I. A., Bustam, M. A. B., El-Harbawi, M., & Leveque, J. M. (2016). Ecotoxicity of pyridinium based ILs towards guppy fish and four bacterial strains. *Procedia engineering*, 148, 830-838.
- [3] Bousnoubra, I., Djebbar, K. and Sehili, T., 2017. "Study of The Adsorption of a Cationic Dye (Methylgreen) on Zinc Oxide in Aqueous Medium. Validity of Some Isotherm Models in This Process." *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*, 8(1), pp.1812-1821.
- [4] Laid, N., Bouanimba, N., Zouaghi, R. and Sehili, T., 2016. "Comparative study on photocatalytic decolorization of an anionic and a cationic dye using different TiO₂ photocatalysts." *Desalination and Water Treatment*, 57(41), pp.19357-19373.
- [5] Debye, P. et Scherrer, P. (1996). Interférences sur les particules orientées de manière aléatoire dans la lumière des rayons X. *Phys. Z*, 17, 277.
- [6] Thomas, O., & Mazas, N. (1986). La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués. *Analisis*, 14(6), 300-02.
- [7] Gartiser, S., Brinker, L., Erbe, T., Kummerer, K., & Willmund, R. (1996). Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG. *Acta hydrochimica et Hydrobiologica*, 24(2), 90-97.
- [8] Zuo, Y. (1995). Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(15), 3123-3130.
- [9] Eisenberg, G. (1943). Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15(5), 327-328.
- [10] Frew, J. E., Jones, P., & Scholes, G. (1983). Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution. *Analytica Chimica Acta*, 155, 139-150.
- [11] Liu, X., Wu, F., & Deng, N. (2004). Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp. *Environmental science & technology*, 38(1), 296-299.
- [12] Kochany, J., & Bolton, J. R. (1992). Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of hydroxyl radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of hydrogen peroxide. *Environmental science & technology*, 26(2), 262-265.

*CHAPITRE III : Etude de la
dégradation photochimique du
HPyBr en milieu homogène*

Introduction

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation. En effet, l'application de la lumière UV pour la photodégradation des polluants organiques peut être classée selon deux principaux secteurs :

- Photodégradation directe, qui procède à l'excitation directe du polluant par la lumière UV.
- Photooxydation (photolyse combinée), qui comporte l'utilisation de la lumière UV et d'un oxydant, principalement le peroxyde d'hydrogène H_2O_2/UV , l'ozone, O_3/UV ou le réactif de Fenton, pour lancer l'oxydation, par la production des radicaux qui attaquent les polluants organiques.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus et les discussions concernant les expériences portées sur la dégradation du bromure de hexylpyridinium (HPyBr) en milieu homogène par méthode photochimique pure (photolyse directe) ou par différents procédés d'oxydation avancée en phase homogène (H_2O_2/UV , Fenton, photo-Fenton). Pour ce faire, nous avons déterminé successivement :

- La photolyse directe du HPyBr à différentes longueurs d'ondes : 254 nm, 365 nm (mono et polychromatique) et en milieu solaire.
- La photo-oxydation par H_2O_2/UV à 254.
- le système fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) et photo-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$).

L'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la vitesse de dégradation comme : le pH de la solution, la concentration initiale du substrat, le flux photonique et celle du peroxyde d'hydrogène sera examinée.

Finalement, une étude comparative sera dégagée entre les différents procédés de dégradation.

1. Spectre d'absorption UV-Visible du bromure de 1-hexylpyridinium

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de HPyBr (10^{-4} mol L^{-1}) à pH naturel ($pH = 5,9 \pm 0,2$) représente un épaulement autour de $\lambda = 210$ nm et une absorption maximale à $\lambda_{max} = 259$ nm qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$ située sur le cycle pyridinium. Le coefficient d'absorption molaire ϵ égal à 4372 ± 10 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ comme il est illustré sur la *figure III.1*.

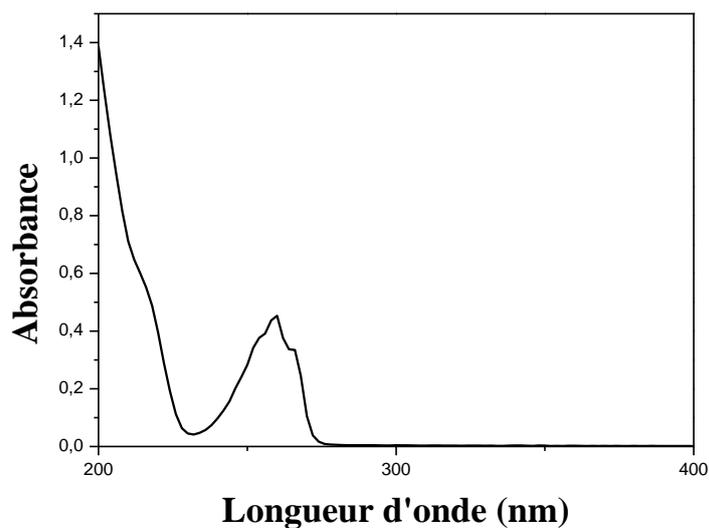


Figure III.1 : Spectre d'absorption UV-Visible du HPyBr ($[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $pH=5,9$).

De plus, les spectres UV-Visible de la solution ont été enregistrés à pH libre = 5,9, à pH acide= 2 et 3 et à pH alcalin= 8 et 11. Le pH n'affecte pas le comportement du substrat en milieu aqueux, l'étude ne montre aucun déplacement de la bande d'absorption maximale lors de la variation du pH de la solution, ce qui traduit que cette molécule est stable à différents pH (Figure III.2).

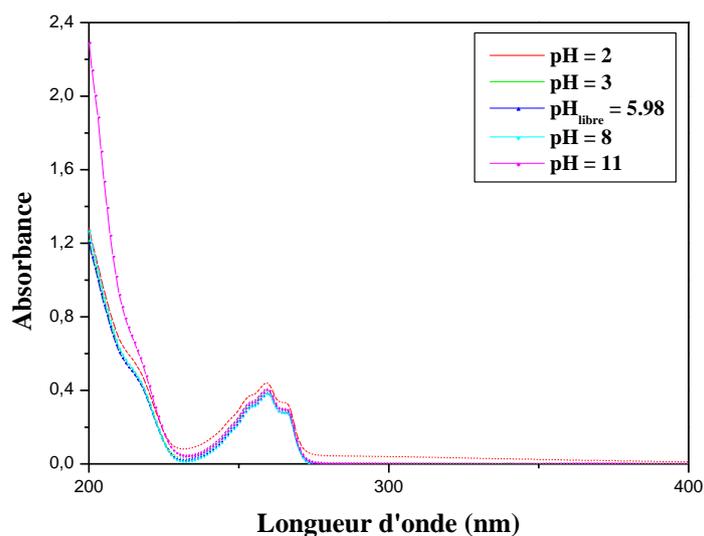


Figure III.2 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de HPyBr ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) à différents pH.

2. Etude de la phototransformation directe du HPyBr

Étant donné que la lumière représente une composante fondamentale du procédé photocatalytique, la dégradation du HPyBr par photolyse directe a été examinée, dans le but de vérifier la contribution de celle-ci dans le processus de la photocatalyse dans nos conditions expérimentales ($\text{pH} = 5,9 \pm 0,2$ et $T = 20 \pm 1$ °C). En effet, Il est connu que les rayonnements UV sont susceptibles d'exciter les molécules organiques à des longueurs d'ondes adéquates, le résultat est une rupture homolytique conduisant dans certains cas à des radicaux, espèces très réactives pouvant dégrader le polluant.

2.1. Etude thermique (Stabilité du substrat à l'obscurité)

A l'obscurité, la concentration d'une solution aqueuse de (10^{-4} mol L⁻¹) de HPyBr est restée relativement constante pendant la période des expériences (**Figure III.3**). Donc les solutions de HPyBr sont stables thermiquement : il n'y a pas de dégradation en absence de la lumière et à température ambiante. On peut donc conclure que la phototransformation reste la voie principale de sa dégradation.

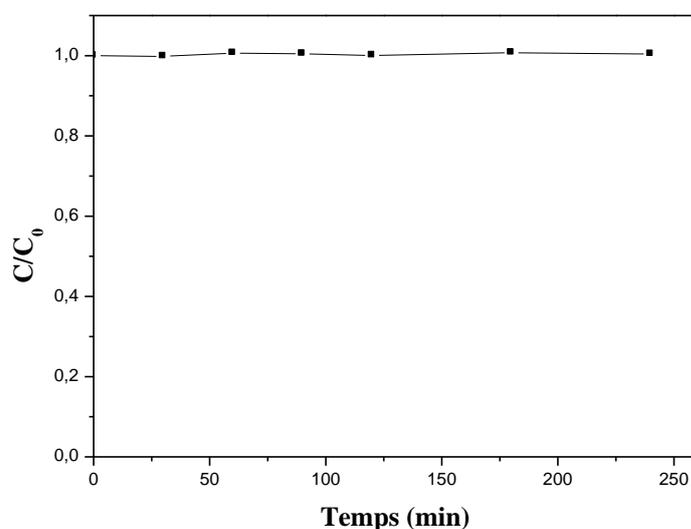


Figure III.3 : Suivie d'une solution de HPyBr (10^{-4} mol L⁻¹) à l'obscurité pendant 4 heures.

2.2. Dégradation photochimique du HPyBr à $\lambda=254$ nm

L'étude de la phototransformation du HPyBr en solution aqueuse et sous irradiation à 254 nm a été réalisée par deux méthodes; (i) Méthode spectroscopique : le suivi du spectre d'absorption de la solution permet d'obtenir des renseignements globaux sur l'évolution de la solution pendant l'irradiation, (ii) : Méthode chromatographique; le suivi du chromatogramme

de la solution permet de connaître les cinétiques de disparition du HPyBr ainsi que celles des apparitions des sous-produits.

2.2.1. Etude spectroscopique

L'irradiation à 254 nm d'une solution de HPyBr (10^{-4} mol L⁻¹) a été suivie par spectrophotométrie UV-visible. L'évolution du spectre UV-Visible d'une solution de HPyBr irradiée pendant 2 heures montre une forte diminution de l'absorbance dans le domaine 230-270 nm, se traduisant par une diminution de la concentration du substrat (**Figure III.4**). L'évolution des spectres montre également une augmentation de l'absorbance entre 330 et 410 nm. Cela peut être dû à la formation d'intermédiaires réactionnels qui absorbent dans ce domaine. Deux points isobestiques à 236 nm et à 273 nm ont été observés lors du déplacement du maximum d'absorption qui se produit essentiellement pendant 5 minutes d'irradiation, se traduisant par la formation de sous-produits de dégradation.

L'examen de ces spectres ne permet pas d'évaluer la disparition du HPyBr, ni de déterminer la nature des sous-produits. En effet, les sous-produits et le substrat absorbent dans le même domaine de longueur d'onde, l'étude cinétique et analytique ont été suivis alors par HPLC.

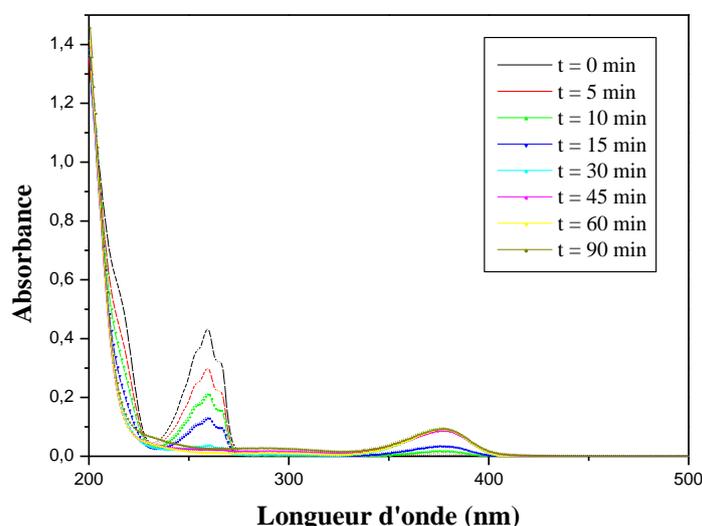


Figure III.4 : Evolution des spectres UV-visible d'une solution aqueuse de HPyBr (10^{-4} mol L⁻¹) irradiée à 254 nm pendant 2 heures.

2.2.2. Etude chromatographique par CLHP

La **figure III.5** présente l'évolution de la concentration de HPyBr (10^{-4} mol L⁻¹) en fonction du temps d'irradiation. Une dégradation totale du substrat est observée au bout de 60 minutes d'irradiation. On observe aussi une décroissance rapide au début puis elle diminue, cela est

attribué à la diminution de la concentration du substrat qui est en compétition avec la formation des sous-produits. La variation de $\ln C_0/C$ en fonction du temps, où C_0 et C représentent les concentrations de HPyBr à $t=0$ et à l'instant t respectivement, est bien linéaire avec un coefficient de détermination (R^2) égale à 0,99. La cinétique de dégradation est de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse de réaction apparente (k) de $0,124 \text{ min}^{-1}$ et le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) est de l'ordre de 5,6 minutes.

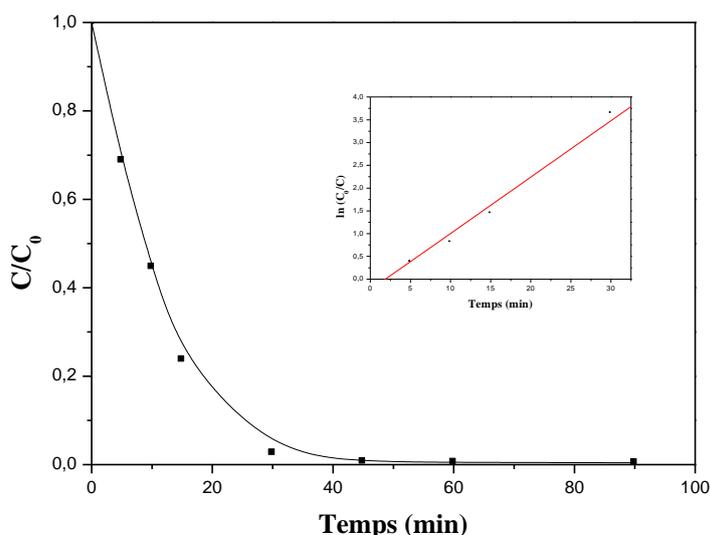


Figure III.5 : Cinétique de dégradation du HPyBr ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) à $\lambda = 254 \text{ nm}$, Dans l'insert : variation de $\ln C_0/C$ en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont complètement différents, de ceux obtenus par *Boutiti et al., 2017* [1] ; où ils ont trouvé que seulement 38% d'un liquide ionique de la famille des imidazolium (BMImCl) a été dégradé après 4 h d'irradiation par photolyse directe avec $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BMImCl. *Stepnowski et al., 2005* [2] aussi ont trouvé que les taux de dégradation par photolyse directe de cette même famille (imidazolium) tels que l'OMIM, HMIM, EEIM, MIM et BMIM après 6 h d'irradiation sont 8%, 12%, 18%, 65% et 57% respectivement avec une concentration initiale du liquide ionique de 1 mol L^{-1} . Cette différence de résultats peut être expliquée par la forte absorbance de la lumière UV (254 nm) par les molécules du HPyBr dans le domaine 230 nm à 270 nm. Tandis que les imidazoliums n'absorbent pas à 254 nm, ils possèdent un maximum d'absorption seulement à $210 \pm 2 \text{ nm}$.

2.2.3. Comparaison de l'analyse par CLHP et UV-Visible

La vitesse initiale de disparition du HPyBr analysée par CLHP ($V_0 = 5,13 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) est du même ordre de grandeur comparée à celle analysée par spectrophotométrie UV-Visible

($V_0 = 4,61 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), Cependant, la disparition du substrat est moins rapide après 10 minutes d'irradiation (**Figure III.6**). Cette différence est due à la contribution des produits intermédiaires dans la mesure de l'absorbance. On peut donc conclure que l'CLHP est le moyen le plus adéquat pour le suivi cinétique du liquide ionique.

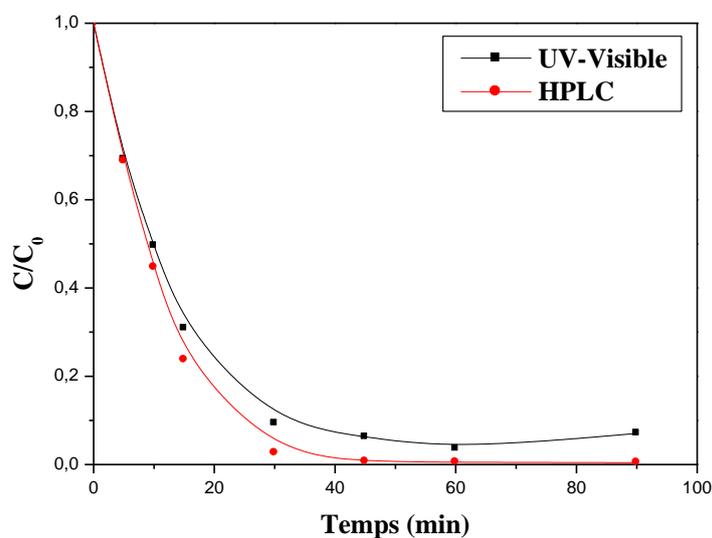


Figure III.6 : Comparaison des cinétiques de dégradation du HPyBr ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) à $\lambda = 254 \text{ nm}$, suivie par CLHP et spectroscopie UV-Visible.

2.2.4. Influence de la concentration initiale du HPyBr

Les expériences de la phototransformation du HPyBr par photolyse à 254 nm ont été réalisées à différentes concentrations initiales du composé. La **figure III.7** montre l'évolution cinétique du processus de dégradation du polluant, pour différentes concentrations (5×10^{-5} , 10^{-4} et $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) en fonction du temps d'irradiation.

Les résultats obtenus dans ces conditions, permettent de déduire que le rendement d'élimination augmente lorsque la concentration initiale augmente aussi. En effet, après 30 minutes d'irradiation, nous avons obtenus des rendements et des concentrations photodégradées de : $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($C_{\text{disparue}} = 1,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($C_{\text{disparue}} = 0,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) et $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($C_{\text{disparue}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Ces expériences montrent que la baisse de concentration en substrat facilite la photolyse directe. En effet, la concentration de 10^{-4} en HPyBr a été bien choisie pour tous les procédés de dégradation étudiée.

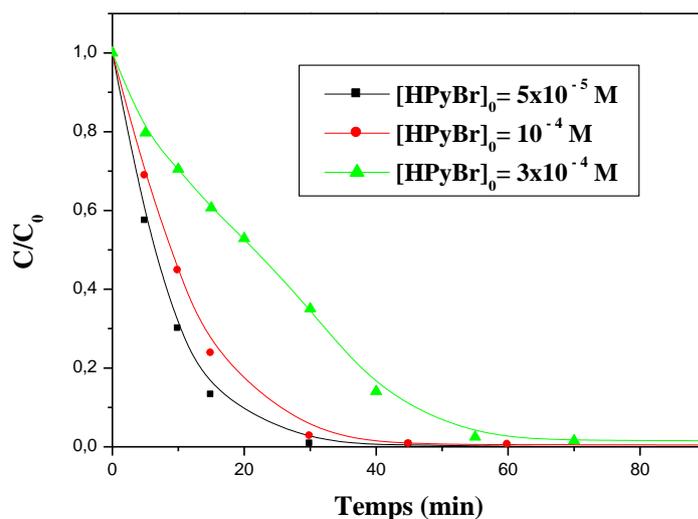


Figure III.7 : Effet de la concentration initiale en HPyBr ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) sur la photolyse directe à 254 nm.

De plus et après avoir calculé les constantes de vitesses en fonction de la concentration initiale du substrat, nous observons que k_{app} diminue lorsque la concentration du substrat augmente (**Figure III.8**).

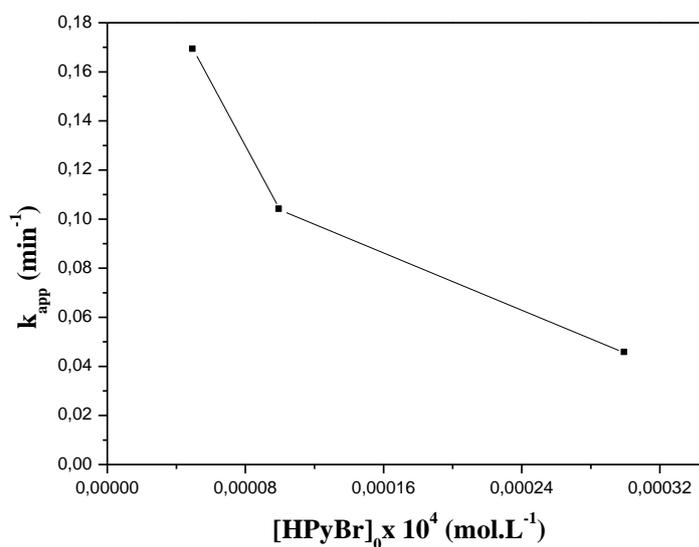


Figure III.8 : Variation de k_{app} en fonction de la concentration initiale en HPyBr lors de l'irradiation à 254 nm à pH=5,9.

2.2.5. Influence de la source lumineuse sur la photolyse directe du HPyBr

Afin de se rapprocher des conditions naturelles, nous avons jugé utile de soumettre d'abord ce polluant à une irradiation en lumière artificielle monochromatique (365 nm) et polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$) et en lumière naturelle solaire. Les expériences de phototransformation par photolyse directe du substrat ont été effectuées en réacteur statique, à leur pH naturel et à $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de concentration initiale. Les résultats obtenus montrent que la phototransformation du HPyBr par la lumière artificielle monochromatique et polychromatique est pratiquement faible et négligeable ($< 5 \%$) après 3 heures d'irradiation (**Figure III.9**). Ce qui pourrait être attribué à une absorption quasi-nulle de la molécule au-delà de 300 nm. Aussi bien, en lumière solaire ($T=32 \text{ }^\circ\text{C}$, $I= 1,875 \text{ mW cm}^{-2}$) et pour les mêmes conditions expérimentales, nous n'avons noté aucune amélioration sensible du rendement d'élimination du substrat malgré le large spectre du système solaire. Ce qui pourrait être attribué à une faible absorption du flux photonique incident. Donc la contribution de la photolyse directe est négligeable à $\lambda > 290 \text{ nm}$ et qu'il est possible d'étudier à ces longueurs d'onde la transformation photocatalytique de notre substrat.

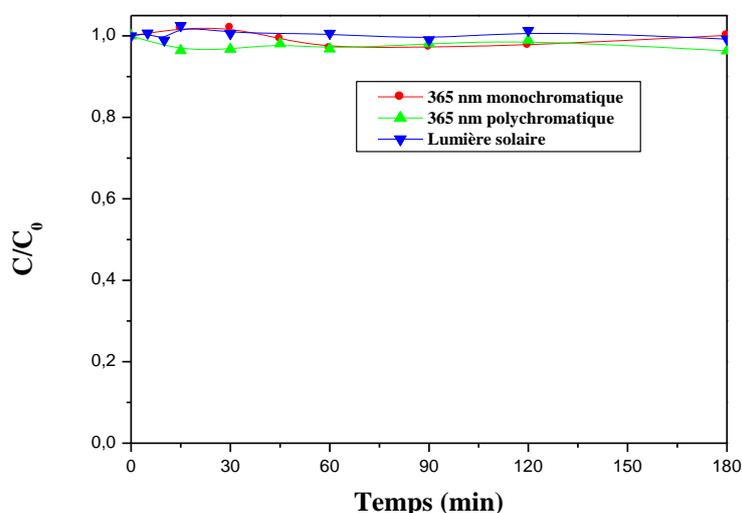


Figure III.9 : Effet de la longueur d'onde d'irradiation et la source lumineuse sur la photolyse directe du HPyBr ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

3. Photolyse assistée ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) à $\lambda=254 \text{ nm}$

Comme il a été démontré dans l'étude précédente (photolyse directe à 254 nm), le rayonnement UV est capable de dégrader les molécules du HPyBr. La vitesse peut cependant

s'avérer trop modeste pour les besoins de dépollution des eaux à l'échelle industrielle et engendrer des surcoûts importants en raison d'une forte consommation électrique.

Afin d'accélérer le processus de la photolyse de notre polluant, différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène ont été ajoutées dans le milieu aqueux.

3.1. Oxydation du HPyBr par le peroxyde d'hydrogène

3.1.1. Etude thermique

Avant de commencer l'étude du processus de dégradation du HPyBr par H_2O_2/UV , il est nécessaire de vérifier les réactions d'oxydation possibles qui peuvent se produire entre le peroxyde d'hydrogène et notre liquide ionique en l'absence du rayonnement UV (254 nm). L'évolution thermique du mélange ($H_2O_2+HPyBr$) a été suivie pendant 5h sous agitation à l'obscurité, où la concentration du substrat était de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et celle du peroxyde d'hydrogène est de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (la concentration la plus élevée étudiée).

Les résultats reportés sur la *figure III.10* montrent que le taux d'oxydation est quasi nul. Donc, le substrat est stable en présence de peroxyde d'hydrogène. La réaction à l'obscurité du peroxyde d'hydrogène sur HPyBr sera donc négligeable devant la réaction photochimique dans le traitement des résultats.

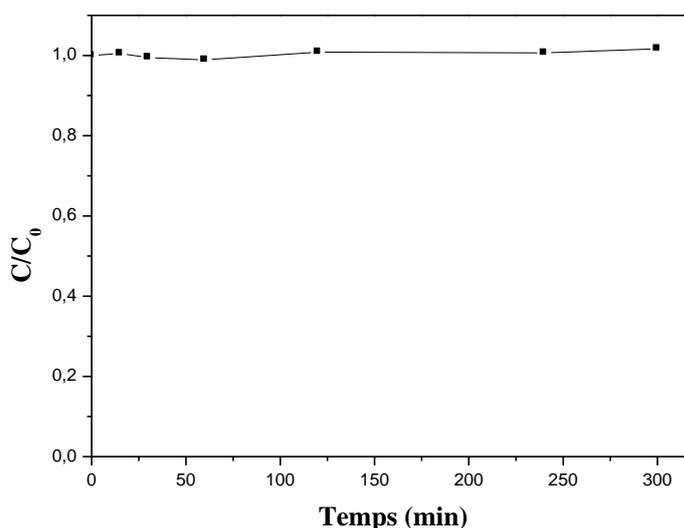


Figure III.10 : Evolution thermique du mélange HPyBr ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) + H_2O_2 ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) à l'obscurité.

3.1.2. Etude photochimique

Les expériences de cette étude photochimique ont été effectuées en milieu aqueux avec une concentration initiale de 10^{-4} mol L⁻¹ de substrat à pH libre (pH=5,9) sous rayonnements UV à 254 nm en ajoutant une concentration de $7,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ du peroxyde d'hydrogène. Comme attendu, on observe clairement l'effet positif du système H₂O₂/UV par rapport à la photolyse UV seule. En effet, la photolyse de H₂O₂ produit des radicaux $\cdot\text{OH}$ (**Réaction III.1**), ces derniers améliorent de manière considérable le processus de dégradation du HPyBr.

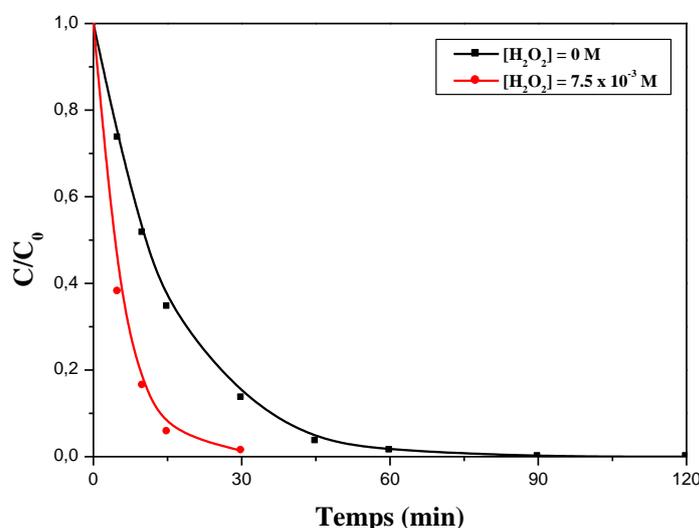


Figure III.11 : Cinétique de dégradation du HPyBr par photolyse directe UV et H₂O₂/UV
[HPyBr] = 10^{-4} mol L⁻¹, [H₂O₂] = $7,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, pH = 5, 9.

3.2. Influence de quelques paramètres sur la cinétique de dégradation du HPyBr par le système H₂O₂/UV

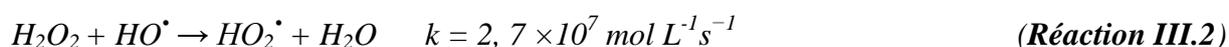
3.2.1. Influence de la concentration de peroxyde d'hydrogène

Afin de montrer l'efficacité de ce procédé, une série d'irradiation à 254 nm a été effectuée sur des solutions contenant une concentration fixe du HPyBr (10^{-4} mol L⁻¹) et différentes concentrations en H₂O₂ allant de 10^{-4} mol L⁻¹ jusqu'à 10^{-2} mol L⁻¹. (**Figure III.12**).

D'après les résultats présentés sur la **figure III.12**. Nous observons que la dégradation du HPyBr (10^{-4} mol L⁻¹) par ce procédé, s'améliore avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂ jusqu'à 7,5 mmol L⁻¹. Cela est dû au fait que les radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ peuvent être produits par la photolyse du peroxyde d'hydrogène en présence de rayonnement UV (**Réaction III.1**), qui peuvent à leur rôle dégrader de façon plus importante le HPyBr. En

effet, lorsque la concentration en H_2O_2 augmente, le taux de génération de radicaux hydroxyles augmente aussi car une plus grande quantité de rayons UV est absorbée par H_2O_2 . Ce qui conduit à un taux de décomposition plus élevé de HPyBr.

Cependant, pour la concentration la plus élevée en H_2O_2 ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), un ralentissement de la vitesse de dégradation a été observé. La raison est simple: en présence d'une concentration élevée d' H_2O_2 , plus de radicaux hydroxyle seraient générés. D'une part, les radicaux hydroxyle ont réagi avec l'excès de H_2O_2 pour produire des radicaux peroxyde (**Réaction III.2**), qui réagissent à leur tour avec les radicaux hydroxyle [3-7]. D'autre part, les radicaux peroxyde produits à la suite de la **Réaction III.2**, pourrait également réagir avec des radicaux hydroxyle (**Réaction III.3**). En conséquence, les radicaux hydroxyle produit à forte concentration se dimérisent en H_2O_2 (**Réaction III.4**) [8].



Par conséquent, un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur de la concentration a été bien créé. Plusieurs auteurs ont rapporté l'effet auto-inhibiteur des concentrations élevées de H_2O_2 à la dégradation des molécules organiques [9-11].

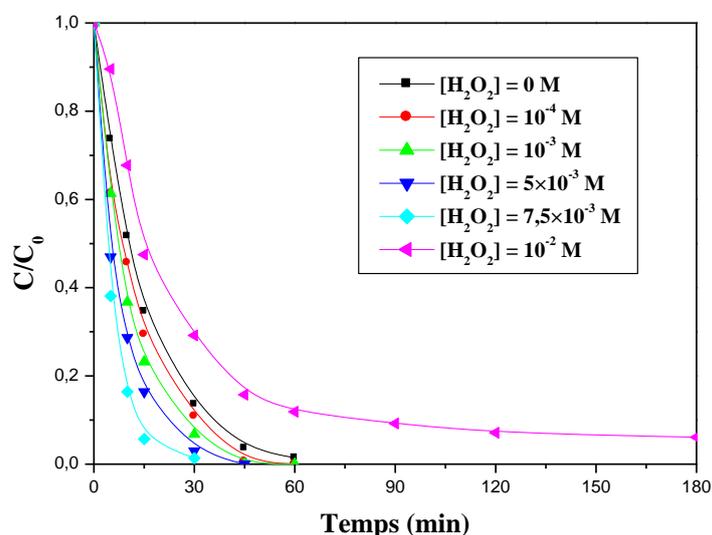


Figure III.12 : Effet de la concentration en H_2O_2 sur la photodégradation du HPyBr dans le système H_2O_2/UV ($[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 5,86$).

Ce procédé est correctement décrit par une loi cinétique apparente d'ordre 1 (**Figure III.13**), où l'on constate un accroissement de la vitesse de dégradation du substrat au fur et à mesure

que la concentration en H_2O_2 augmente jusqu'à une certaine valeur limite de celle-ci. Les constantes apparentes, les pourcentages d'élimination, les coefficients de détermination et les temps de demi-réactions ($t_{1/2}$) sont reportés dans le *tableau III.1*.

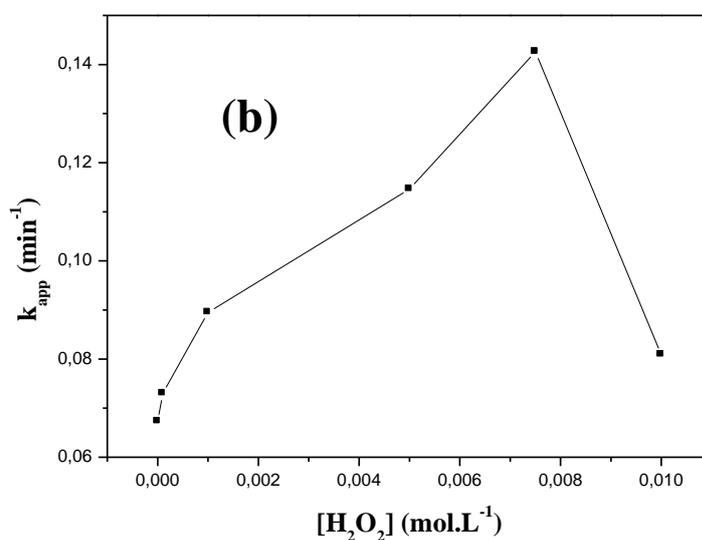
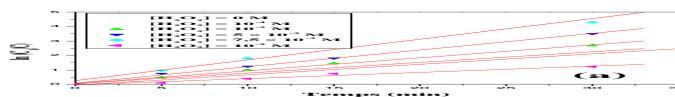


Figure III.13 : Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène lors de l'irradiation à 254 nm ; (a) : Variation du $\ln(C_0/C)$ en fonction de temps d'irradiation, (b) : Variation de k_{app} en fonction de la concentration du H_2O_2 ($[\text{HPyBr}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à pH = 5,9).

Tableau III.1: Photooxydation du HPyBr (10^{-4} mol L $^{-1}$) par H $_2$ O $_2$ /UV (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de détermination, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction.

[H $_2$ O $_2$] (M)	Pourcentage d'élimination (%)	Constante de vitesse k_{app} $\times 10^2$ (min $^{-1}$)	Coefficients de détermination R^2	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (min $^{-1}$)
0	86	6,73	0,99	10,29
10^{-4}	90	7,30	0,99	9,49
10^{-3}	94	8,95	0,99	7,74
$7,5 \times 10^{-3}$	99	14,26	0,99	4,86
10^{-2}	89	8,09	0,98	8,57

Après avoir mis en évidence le rôle bénéfique du peroxyde d'hydrogène dans la décomposition du HPyBr, nous avons abordé la question de la détermination de la dose optimale de H $_2$ O $_2$. Pour cela, Nous avons tracé la courbe de la constante de vitesse en fonction de la concentration du peroxyde d'hydrogène introduite initialement dans le milieu. D'après les résultats présentés sur la **figure III.13 (b)**, on remarque que la constante de vitesse croit rapidement pour atteindre une valeur maximale. Dans ces conditions, la concentration optimale de H $_2$ O $_2$, déduite à partir de ce graphe est égale à $7,5 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$. Il faut cependant noter que cette concentration-limite dépend de la nature du substrat et surtout de sa concentration initiale dans le milieu réactionnel.

Une influence similaire du peroxyde d'hydrogène a été observée par **Chen et al.,1997** [12], **Goi et al.,20002** [13] et **De Laat et al.,1994** [14] pour la dégradation du phénol, des nitropénols et des chloroéthanes respectivement.

3.2.2. Influence du pH

Le pH joue un rôle très important sur la réactivité de H $_2$ O $_2$ et les taux de dégradation du HPyBr. Pour cela, nous avons étudié l'effet de ce paramètre à différentes valeurs: pH= 3, pH=5,9 et pH= 11. Les cinétiques de dégradation du HPyBr à différentes valeurs de pH pour une concentration initiale de HPyBr de 10^{-4} mol L $^{-1}$ ont été tracées et illustrées sur la **figure III.14**.

D'après cette figure, nous observons que le taux de dégradation du HPyBr diminuait avec l'augmentation du pH. La faible dégradation dans des conditions alcalines peut être due aux raisons suivantes. Premièrement, dans une solution alcaline, le radical hydroxyle réagit facilement avec OH^- formant un O^- qui possède un faible pouvoir oxydant (**Réaction III.6**) [8], diminuant ainsi la concentration de radical hydroxyle. Deuxièmement, la déprotonation en H_2O_2 provoque la formation d'anions d'hydro-peroxyde, qui réagissent avec une molécule non dissociée de H_2O_2 en formant du dioxygène et de l'eau selon la **Réaction III.7** [8]. De ce fait, la concentration de radicaux hydroxyles produits par H_2O_2 sous irradiation UV est inférieure à celle attendue. Troisièmement, à un niveau élevé de solution de pH, la désactivation du radical hydroxyle est plus importante. Il a été rapporté que la vitesse de réaction du radical hydroxyle avec l'anion hydroperoxyde est environ 100 fois plus rapide que celle avec H_2O_2 [15]. De plus, le taux d'auto-décomposition de H_2O_2 (**Réaction III.8**) augmente également fortement avec l'augmentation de la valeur du pH [16]. Par conséquent, les conditions acides sont favorables à la dégradation du HPyBr dans le processus $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

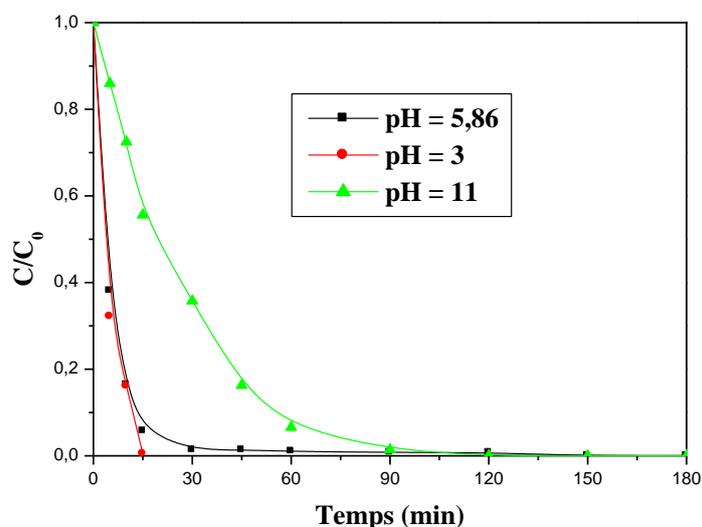
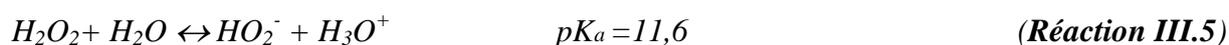


Figure III.14 : Effet du pH sur la photodégradation du HPyBr dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($[\text{HPyBr}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

3.3. Mise en évidence du rôle des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Pour mettre en évidence la contribution des radicaux hydroxyles dans le mécanisme de la photodégradation du HPyBr par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Nous avons irradié une solution du HPyBr ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) en présence de peroxyde d'hydrogène ($7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) en ajoutant 1% d'isopropanol, largement connue comme un capteur de radicaux hydroxyles [15]. Les résultats représentés dans la *figure III.15* montrent un ralentissement lors de l'addition d'alcool, où le pourcentage de dégradation du substrat a été diminué totalement (100%). On peut noter aussi que la vitesse de dégradation du HPyBr en présence d'isopropanol est similaire à celle de la photolyse directe du substrat (*Figure III.15*). Ce fait indique que la photodégradation du HPyBr par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ est accélérée par les radicaux $\cdot\text{OH}$ par rapport à la photolyse seule.

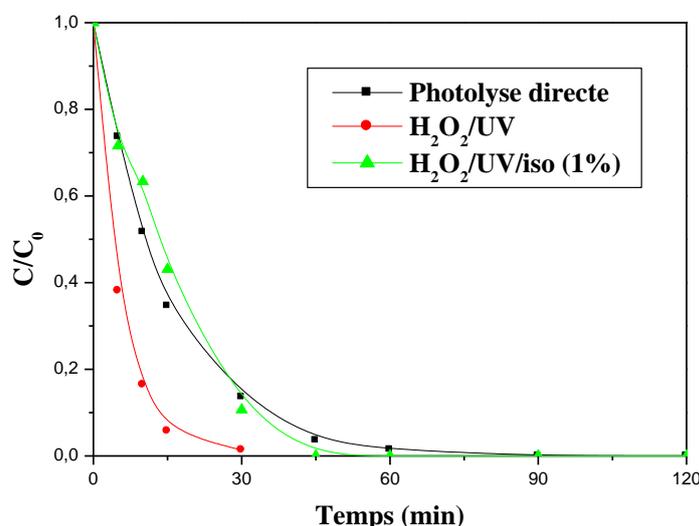


Figure III.15 : Cinétiques de dégradation du HPyBr ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) en présence et en absence d'isopropanol (1%, v/v) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ à 254 nm.

4. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Récemment, plusieurs études ont déjà démontré que le procédé Fenton était relativement efficace pour dégrader certains polluants organiques. Cette efficacité réside à considérer cette méthode parmi les techniques rapides, peu onéreuses et très adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques [17].

Dans cette partie, nous avons cherché les conditions permettant l'oxydation de notre liquide ionique dans le but d'améliorer le rendement de sa dégradation. Cette méthode met en réaction les cations ferreux et le peroxyde d'hydrogène en milieu acide pour produire des radicaux hydroxyle selon la réaction suivante (*Réaction III.9*):



Tout d'abord, nous avons étudié l'influence des concentrations initiales en réactifs sur la dégradation du HPyBr, par exemple : la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène et la concentration initiale du Fe^{2+} . Puis, nous avons étudié la cinétique d'oxydation du HPyBr selon les conditions optimales pour diminuer le coût du traitement d'une part, et rendre le procédé plus efficace d'autre part.

4.1. Effet de la concentration initiale de H_2O_2

La sélection de la concentration optimale de peroxyde d'hydrogène responsable de la transformation des composés organiques par la réaction Fenton est importante de point de vue économique. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en H_2O_2 sur la cinétique de dégradation du HPyBr ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) par le système Fenton. Nous avons fixé la concentration du Fe^{2+} à $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et nous avons varié celle de H_2O_2 de 5×10^{-4} à $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont regroupés dans la *figure III.16*.

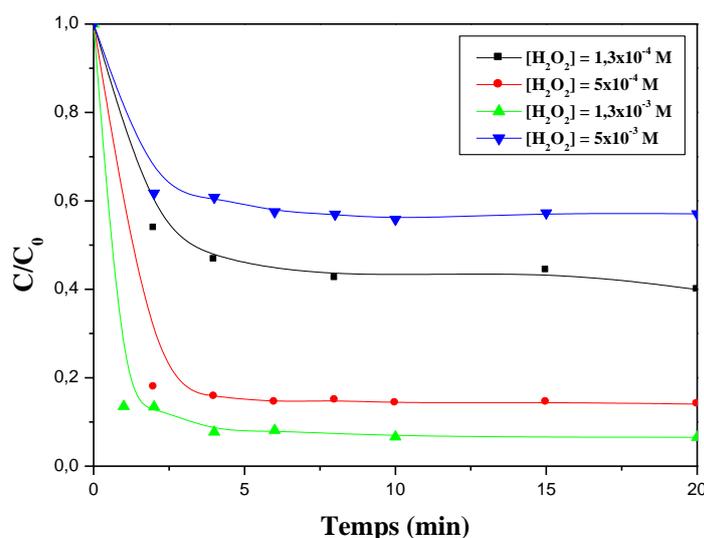
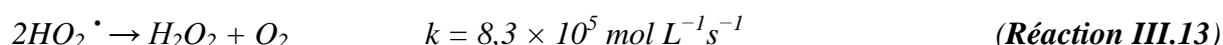
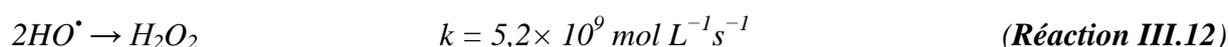
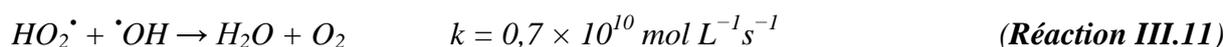


Figure III.16 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur l'oxydation du HPyBr par le procédé Fenton, ($pH \approx 3$, $[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

De cette figure on constate que l'efficacité du procédé Fenton s'accroît avec l'augmentation de la dose en H_2O_2 de $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ jusqu'à une limite de $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Le maximum de dégradation est obtenu pour une concentration optimale de $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en H_2O_2 après 4 minutes de réaction avec un taux de dégradation de 92%. Cette dépendance de H_2O_2 à la dégradation du HPyBr est due à la forte concentration des radicaux hydroxyle suite à la décomposition des molécules de peroxyde d'hydrogène, ce qui favorise la transformation des

molécules du notre substrat. Ce même résultat est rapporté par plusieurs auteurs [18–20]. Au-delà de cette concentration on observe une inhibition partielle de la dégradation (5×10^{-3} mol L⁻¹). Cela peut être expliqué par le piégeage des radicaux hydroxyle (*Réactions III.10 et III.11*) par l'excès de peroxyde d'hydrogène en formant des radicaux hydroperoxyde (HO₂[•]) [21] selon la réaction (*Réaction III.10*), et la recombinaison entre les radicaux formés selon les réactions suivantes (*Réactions III.10-III.13*):



4.2. Effet de la concentration initiale de Fe²⁺

Le fer sous ses formes ferreux et ferrique agit comme catalyseur dans la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène en générant les radicaux hydroxyle qui sont principalement responsables à la dégradation des polluants organiques [22]. Alors, pour obtenir une concentration optimale en Fe²⁺, une série d'essais à été effectuée en maintenant cette fois la concentration initiale du H₂O₂ constante ($1,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) et en faisant varier la concentration initiale du Fe²⁺ dans l'intervalle de $1,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ à $1,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ à pH ≈ 3 et à température ambiante.

Les résultats présentés sur la *figure III.17* indiquent que le taux de dégradation de HPyBr augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Fe²⁺. La dégradation complète du substrat dans ces conditions, a été atteinte pour une concentration de Fe²⁺ égale à $1,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ (le HPyBr a été totalement dégradé juste après 2 min de réaction), tandis que des concentrations plus faibles en Fe²⁺ ne permettaient pas la dégradation complète du HPyBr. Les radicaux hydroxyle sont produits plus rapidement dans le milieu réactionnel à cause de l'augmentation de la concentration du Fe²⁺ selon la réaction précédentes (*Réaction III.9*) [21].

Après avoir optimisé les concentrations en H₂O₂ et en Fe²⁺, on peut conclure que le rapport [H₂O₂]₀ / [Fe²⁺]₀ (Réaction équimolaire) est égale à 1 pour une concentration de 10⁻⁴ mol L⁻¹ du HPyBr.

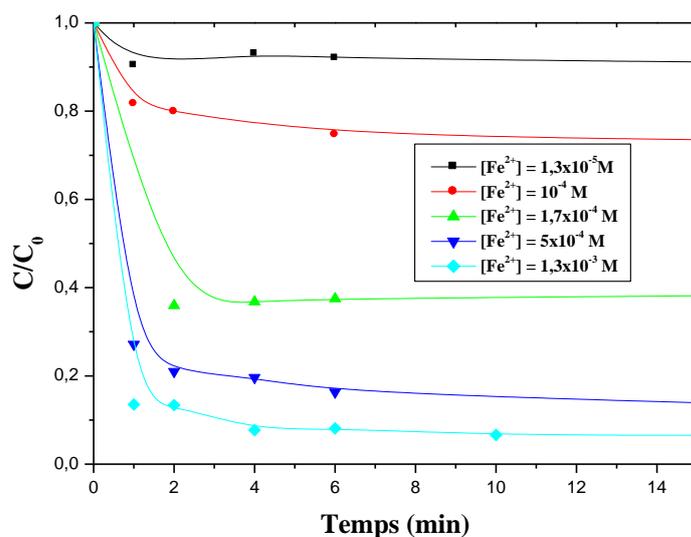


Figure III.17 : Effet de la concentration de Fe^{2+} sur l'oxydation du HPyBr par le procédé Fenton ($pH \approx 3$, $[H_2O_2] = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et T ambiante).

4.3. Dosage du Fe^{2+} au cours de la dégradation du HPyBr par le système Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

Afin de quantifier la consommation de la concentration du Fe^{2+} , des expériences de dosage de ce dernier ont été réalisées en utilisant la méthode colorimétrique à l'aide de l'orthophénantroline. Les conditions expérimentales sont : $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ du HPyBr, $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ du Fe^{2+} , $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ du H_2O_2 à $pH \approx 3$. Les cinétiques de dégradation du HPyBr et de la consommation du Fe^{2+} ont été tracées sur la **figure III.18**.

D'après les résultats illustrés sur cette figure, Nous observons que la concentration de Fe^{2+} a été diminuée jusqu'à une concentration de l'ordre de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et où un palier est atteint à partir de 4 minutes d'irradiation (temps qui correspond également à la dégradation du HPyBr). Ce palier peut être expliqué par l'épuisement du H_2O_2 avant celui du Fe^{2+} [23, 24]. Par conséquent, la formation de radicaux $\cdot OH$ peut continuer à permettre la dégradation du HPyBr.

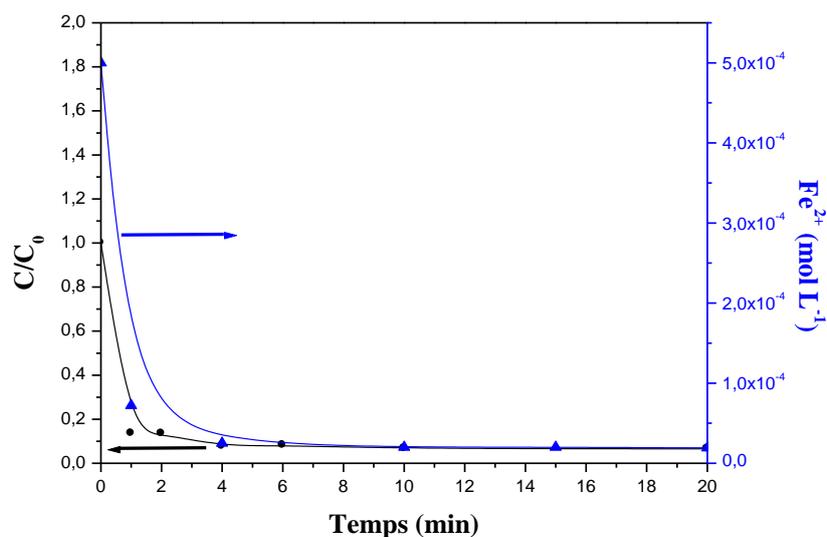


Figure III.18: Évolution de la concentration de Fe^{2+} en fonction du temps lors de la dégradation du HPyBr par le procédé Fenton ($[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]_0 = [H_2O_2]_0 = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $pH \approx 3$).

4.4. Dosage de peroxyde d'hydrogène au cours de la dégradation du HPyBr par le système Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

Nous avons dosé le peroxyde d'hydrogène restant par la méthode colorimétrique au titane [25]. Cette méthode est basée sur la formation d'un complexe jaune produit lors de la réaction en milieu acidifié (H_2SO_4) entre le H_2O_2 et les ions Ti^{4+} issus du tétrachlorotitane ($TiCl_4$).

Les conditions expérimentales sont : $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ du HPyBr, $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ du Fe^{2+} , $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ du H_2O_2 à $pH \approx 3$. Les cinétiques de dégradation du HPyBr et de la consommation du H_2O_2 ont été tracées sur la *figure III.19*.

Les résultats obtenus montrent que la consommation du peroxyde d'hydrogène est quasiment totale, où le pourcentage du peroxyde d'hydrogène réagit au bout de 20 minutes est de 87 %.

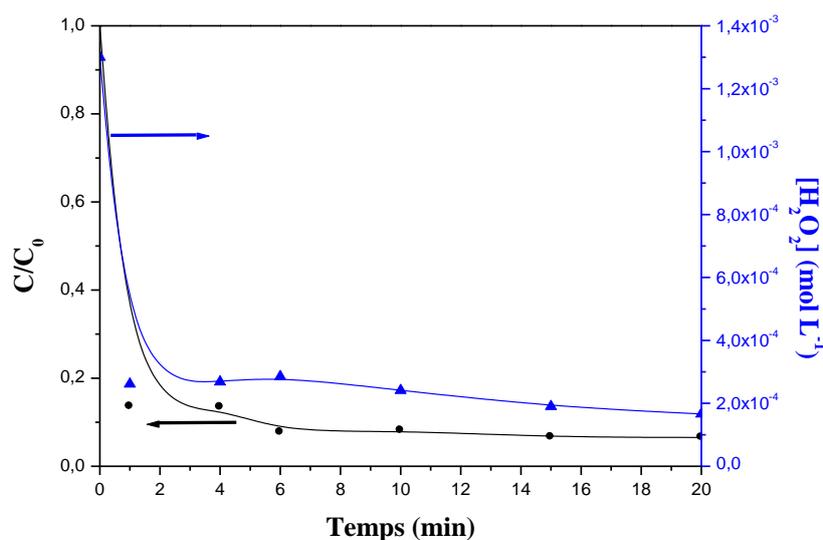


Figure III.19 : Évolution de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps lors de la dégradation du HPyBr par le procédé Fenton ($[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]_0 = [H_2O_2]_0 = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $pH \approx 3$).

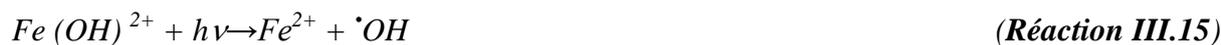
5. Procédé photo-Fenton $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (365 nm)

Le procédé de photo-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) consiste au couplage entre la réaction de Fenton et la lumière. En effet, ce procédé a été étudié afin d'augmenter l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation des polluants organiques [26, 27].

Pour une concentration en HPyBr égale à $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et des concentrations identiques en H_2O_2 et Fe^{2+} égale à $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et à pH acide = 3 sous irradiation à 365 nm, une comparaison entre le procédé Fenton et photo-Fenton sur les cinétiques de dégradation du HPyBr ont été tracés et présentés sur la **figure III.20**.

Comme on l'observe, le taux d'abattement du HPyBr est très élevé au début de réaction ou on note un taux de dégradation égale à 97% pour le système $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (365 nm) après 2 minutes de réaction, puis atteint un taux d'abattement de 100% après 20 min d'irradiation (**figure III.20**). L'accélération relative de la disparition du HPyBr par irradiation du réactif de Fenton à 365 nm peut être attribuée à la production supplémentaire de radicaux $\cdot OH$. En effet, en solution aqueuse et à pH acide ≈ 3 , l'espèce prédominante de l'ion ferrique, formé dans l'étape antérieure de décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux (réaction de Fenton), est l'espèce monomère $Fe(OH)^{2+}$. Ce complexe absorbe dans l'UV et une partie du visible. Ce dernier, se photo-réduit, en générant Fe^{2+} et en donnant naissance au radical hydroxyle selon les réactions suivantes (**Réactions III.14 et III.15**):





Cette réaction ajoute donc une voie supplémentaire de production des radicaux $\cdot OH$ et accélère la transformation du HPyBr. Simultanément, elle assure la promotion du cycle catalytique du fer grâce à la régénération rapide de Fe^{2+} et renforce donc l'action oxydante du réactif de Fenton.

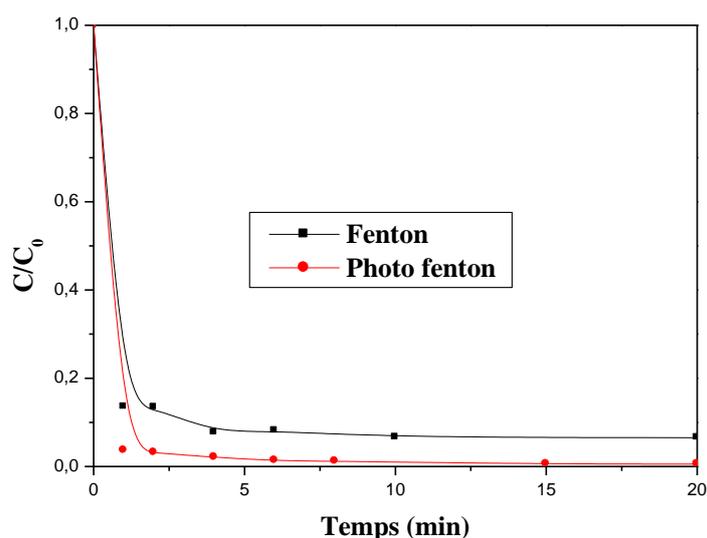


Figure III.20: Cinétiques de dégradation du HPyBr par les procédés Fenton, Photo-Fenton à 365 nm ($[HPyBr]=10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = [H_2O_2] = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à $pH \approx 3$).

6. Comparaison de l'efficacité des procédés étudiés

La comparaison de la performance des différents procédés étudiés pour la dégradation du HPyBr en milieu homogène a été réalisée en fixant le taux de dégradation à 15 minutes. Les conditions expérimentales ont été décrites précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure III.21**.

Il apparaît par cet histogramme que le taux de dégradation du HPyBr décroît dans l'ordre suivant : Photo-fenton > H_2O_2/UV (254 nm) > Fenton > UV (254 nm) > UV (365 nm) polychromatique \geq UV (365 nm) monochromatique et UV solaire. Donc, il semble favoriser les procédés $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (365nm) et H_2O_2/UV (254 nm) pour la dégradation du HPyBr en milieu homogène

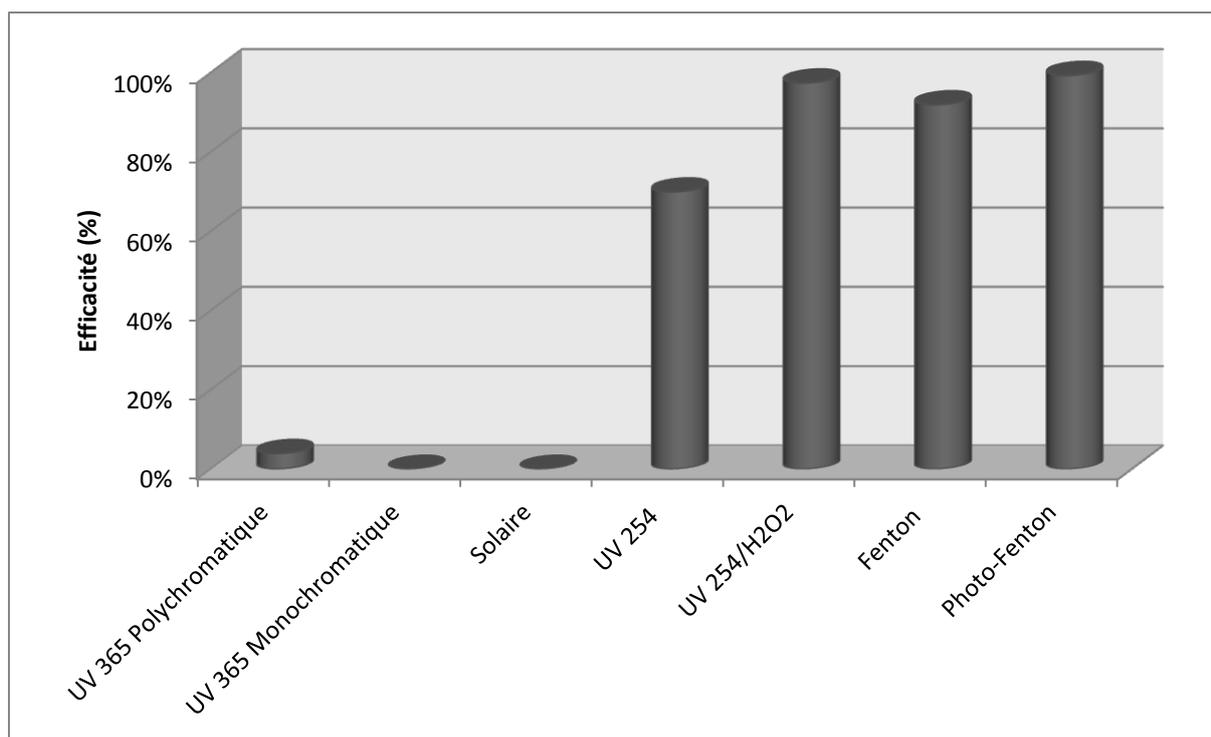


Figure III.21 : Comparaison des performances des différents procédés en milieu homogène.

7. CONCLUSION

Cette étude a eu pour but d'étudier l'efficacité des systèmes de photolyse directe à différentes longueur d'onde, photolyse assistée (H₂O₂/UV 254nm), Fenton et Photo-Fenton (UV 365 nm) sur la dégradation du HPyBr. Les résultats obtenus ont montré que :

- Le processus de dégradation est relativement rapide à 254 nm et négligeable à 365 nm et en rayonnement solaire. Au cours des études de photolyse du HPyBr, le substrat est très photolysable à 254 nm mais l'irradiation à cette longueur d'onde ne peut pas être utilisée pour l'étude photochimique des réactions dans le cas des conditions environnementales.
- Le rendement d'élimination du HPyBr par photolyse directe a été influencé par la concentration initiale en substrat, où l'on a noté que ce dernier s'améliore lorsque celle-ci diminue.
- Le couplage H₂O₂/UV est nettement plus efficace que la photolyse directe pour dégrader notre polluant. En outre, le taux de dégradation est fortement influencé par le pH initial et la concentration en H₂O₂ ;
- La vitesse de dégradation du HPyBr croît avec l'augmentation de la concentration en H₂O₂ jusqu'à une valeur limite de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Au delà de cette valeur, on

n'observe aucune amélioration de la vitesse de réaction, en raison des réactions d'autoinhibition ;

- Le pH acide (pH=3) favorise la dégradation du substrat par le procédé H₂O₂/UV;
- L'efficacité du système H₂O₂/UV peut être fortement diminuée par la présence de piège à radicaux (isopropanol) dans le milieu réactionnel.
- Le réactif Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) est très efficace pour la dégradation du HPyBr. De plus, Le taux de dégradation du HPyBr par le procédé Fenton augmente avec l'augmentation des doses en réactifs (Fe²⁺, H₂O₂) ;
- Le procédé photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) a amélioré la dégradation du HPyBr par rapport au procédé de Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂), cette amélioration est due à la production supplémentaire des radicaux ·OH.

Références bibliographiques

- [1] Boutiti, A., Zouaghi, R., Bendjabeur, S. E., Guittonneau, S., & Sehili, T. (2017). Photodegradation of 1-hexyl-3-methylimidazolium by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂: Influence of pH and chloride. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336, 164-169.
- [2] Stepnowski, P., & Zaleska, A. (2005). Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170(1), 45-50.
- [3] Anastasio, C., Faust, B. C., & Allen, J. M. (1994). Aqueous phase photochemical formation of hydrogen peroxide in authentic cloud waters. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D4), 8231-8248.
- [4] Faust, B. C., Anastasio, C., Allen, J. M., & Arakaki, T. (1993). Aqueous-phase photochemical formation of peroxides in authentic cloud and fog waters. *Science*, 260(5104), 73-75.
- [5] Zuo, Y., & Hoigne, J. (1992). Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes. *Environmental Science & Technology*, 26(5), 1014-1022.
- [6] Zuo, Y., & Hoigné, J. (1993). Evidence for photochemical formation of H₂O₂ and oxidation of SO₂ in authentic fog water. *Science*, 260(5104), 71-73.
- [7] Arakaki, T., & Faust, B. C. (1998). Sources, sinks, and mechanisms of hydroxyl radical (\bullet OH) photoproduction and consumption in authentic acidic continental cloud waters from Whiteface Mountain, New York: The role of the Fe (r) (r= II, III) photochemical cycle. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D3), 3487-3504.
- [8] Guittonneau, S., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J. P., & Bonnel, C. (1988). Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène. *Environmental Technology*, 9(10), 1115-1128.
- [9] Behnajady, M. A., Modirshahla, N., & Shokri, M. (2004). Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters. *Chemosphere*, 55(1), 129-134.
- [10] Galindo, C., Jacques, P., & Kalt, A. (2001). Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141(1), 47-56.

- [11] Aleboye, A., Moussa, Y., & Aleboye, H. (2005). Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Separation and Purification Technology*, 43(2), 143-148.
- [12] Chen, J., Rulkens, W. H., & Bruning, H. (1997). Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, 35(4), 231-238.
- [13] Goi, A., & Trapido, M. (2002). Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere*, 46(6), 913-922.
- [14] de Laat, J., Tace, E., & Dore, M. (1994). Etude de l'oxydation de chloroethanes en milieu aqueux dilue par H₂O₂/uv. *Water Research*, 28(12), 2507-2519.
- [15] Bousnoubra, I., & Djebbar, K. (2017). 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 (Doctoral dissertation).
- [16] Tace, E., De Laat, J., & Dore, M. (1992). Photodégradation de l'atrazine en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. *Journal français d'hydrologie*, 23(2), 233-249.
- [17] Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R., & Ramesh, S. T. (2013). Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4), 2099-2132.
- [18] Chan, K. H., & Chu, W. (2003). Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, 51(4), 305-311.
- [19] Swaminathan, K., Sandhya, S., Sophia, A. C., Pachhade, K., & Subrahmanyam, Y. V. (2003). Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. *Chemosphere*, 50(5), 619-625.
- [20] Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2005). Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39(13), 3062-3072.
- [21] Taube, H., & Bray, W. C. (1940). Chain reactions in aqueous solutions containing ozone, hydrogen peroxide and acid. *Journal of the American Chemical Society*, 62(12), 3357-3373.
- [22] Tiehm, A., Stieber, M., Werner, P., & Frimmel, F. H. (1997). Surfactant-enhanced mobilization and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in manufactured gas plant soil. *Environmental Science & Technology*, 31(9), 2570-2576.

- [23] Brand, N., Mailhot, G., & Bolte, M. (1998). Degradation photoinduced by Fe (III): method of alkylphenol ethoxylates removal in water. *Environmental science & technology*, 32(18), 2715-2720.
- [24] Mailhot, G., Astruc, M., & Bolte, M. (1999). Degradation of tributyltin chloride in water photoinduced by iron (III). *Applied organometallic chemistry*, 13(1), 53-61.
- [25] Eisenberg, G. (1943). Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15(5), 327-328.
- [26] Núñez, L., García-Hortal, J. A., & Torrades, F. (2007). Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, 75(3), 647-652.
- [27] Elmorsi, T. M., Riyad, Y. M., Mohamed, Z. H., & El Bary, H. M. A. (2010). Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 352-358.

*CHAPITRE IV : Etude de la
dégradation photochimique du
HPyBr en milieu hétérogène « étude
comparative »*

Introduction

La photocatalyse hétérogène est un procédé largement utilisée pour l'élimination des micropolluants organiques. Elle dépend principalement sur les caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV (puissance, longueur d'onde maximale, procédé d'irradiation) et du type de semi-conducteur.

L'objectifs de ce chapitre a été focalisé sur l'étude comparative de deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV sur la dégradation du HPyBr par photocatalyse hétérogène.

Une partie a été consacrée au suivi de l'évolution thermique des systèmes HPyBr/TiO₂ HPyBr/ZnO et afin de détecter une éventuelle interaction à l'état fondamental.

Ce système a fait ensuite l'objet d'une étude photochimique où nous faisons varier plusieurs paramètres qui peuvent affecter le processus photocatalytique tels que: la concentration du substrat, la concentration des semi-conducteurs, le pH initial de la solution, l'ajout d'accepteurs d'électrons comme le peroxyde d'hydrogène, l'ajout des substances humiques, les sels inorganiques (chlorures, sulfates, carbonates, bicarbonates), l'ajout des piègeurs à radicaux et trous positifs et enfin, nous avons suivi la dégradation du HPyBr sous irradiation solaire pour les deux systèmes afin de se rapprocher aux conditions naturelles. Finalement, nous avons complétés notre étude par le suivie de la minéralisation du HPyBr pour les deux systèmes étudiés.

1. Adsorption de HPyBr sur ZnO et TiO₂ P25

Avant d'entamer l'étude photochimique du HPyBr, une étude préliminaire de l'adsorption a été réalisée afin de vérifier si le substrat subit ou non une interaction avec les semi-conducteurs utilisés. La cinétique d'adsorption du HPyBr a été réalisée à pH initial de la solution pour une concentration initiale de 10^{-4} mol L⁻¹, avec une masse identique du semi-conducteur de 1 g L⁻¹ (*figure IV.1*). Les résultats obtenus montrent que la concentration du substrat reste presque constante en présence des deux semi-conducteurs (ZnO et TiO₂), on note aussi que le taux d'adsorption est de 5 % et quasi-nulle après 3 heures de contact pour le ZnO et TiO₂ respectivement (*figure IV.1*), ceci montre que l'adsorption du HPyBr à l'obscurité par les deux semiconducteurs sera donc négligeable.

Ces résultats obtenus sont en accord avec les résultats trouvés par *Boutiti el al* [1]. Ils ont étudié la photocatalyse du 1-hexyl-3-methylimidazolium (HMimCl) par TiO₂ P25 et ils ont observés que le taux d'adsorption est extrêmement faible (4%) avec 1 g L⁻¹ de TiO₂ P25 et 3×10^{-5} mol L⁻¹ du polluant. L'adsorption sera donc quasi-nulle devant les réactions

photochimiques dans le traitement des résultats. Des solutions de 10^{-4} mol L⁻¹ de notre polluant ont été conservées pendant plusieurs jours à température ambiante. Le dosage de ce liquide ionique montre que cette molécule est très stable après plusieurs jours et que la photodégradation reste la voie principale de sa dégradation.

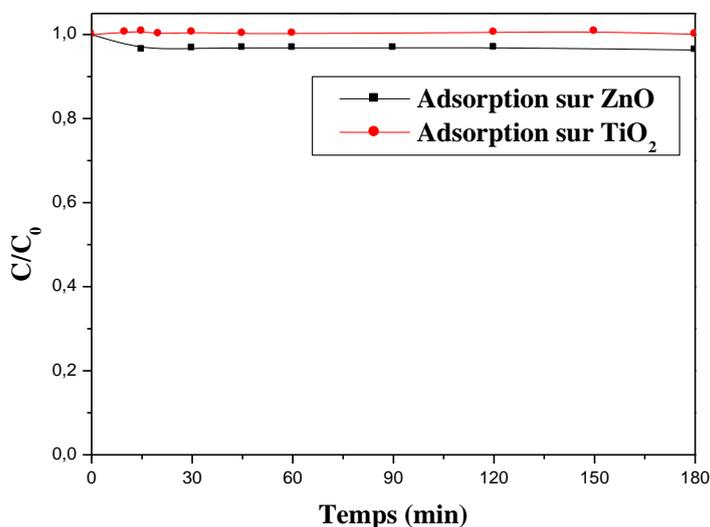


Figure IV.1: Cinétique d'adsorption du HPyBr par les deux catalyseurs ZnO et TiO₂ ([catalyseur] = 1 g L⁻¹, [HPyBr] = 10⁻⁴ mol L⁻¹ à pH naturel = 5,9 ± 0,2 et T = 20 ° C).

2. Dégradation photocatalytique du HPyBr par les systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV

2.1. Etude cinétique

Afin de comparer la photoactivité des deux semiconducteurs ZnO et TiO₂ sur la dégradation du HPyBr sous irradiation UV, des suspensions aqueuses du ZnO et du TiO₂ avec une concentration identique de 1 g L⁻¹, renfermant le HPyBr (10⁻⁴ mol L⁻¹) dans les conditions naturelles de pH = 5,9 ± 0,2 et à 20 °C ont été irradiées avec une lampe polychromatique présentant un maximum d'absorption à 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (dispositif a été déjà présenté sur le schéma II.7). Cette lampe a été choisie dans le but de minimiser le pourcentage de photolyse directe et de travailler à des longueurs d'onde plus proches de celles du spectre solaire et des conditions environnementales.

Les résultats illustrés par la figure IV.2 indiquent que le pourcentage de dégradation du HPyBr est de 94% et 88% après 120 minutes d'irradiation par le ZnO et TiO₂ respectivement. Par ailleurs, on remarque que le ZnO est légèrement plus efficace par rapport au TiO₂.

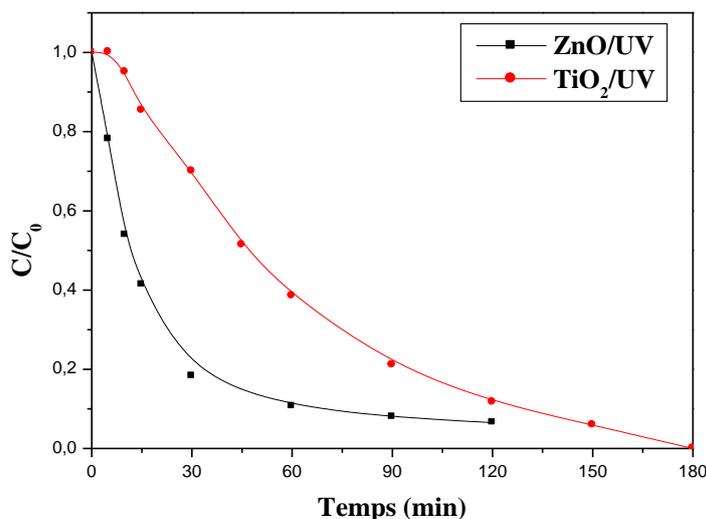


Figure IV.2 : Cinétique de dégradation photocatalytique du HPyBr par les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV à 365 nm ($[catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à pH naturel = $5,9 \pm 0,2$, $T = 20^\circ \text{ C}$ et $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).

Nous pouvons voir aussi que la vitesse de disparition suit une cinétique apparente d'ordre 1 (**Figure IV.3**). Les constantes apparentes de vitesse k_{app} qui correspondent à la pente de la droite représentant $\ln(C/C_0) = f(t)$ sont: $k_{app} = 1,29 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,98$) et $k_{app} = 5,72 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$) avec 1 g L^{-1} de TiO₂ P25 ou ZnO respectivement.

On rappelle que:

C_0 : Concentration initiale de polluant (mol L^{-1});

C : Concentration après un temps t d'irradiation (mol L^{-1});

k_{app} : Constante de vitesse pour une cinétique de premier ordre (min^{-1}).

Le temps de demi-vie représente le temps nécessaire à la disparition de la moitié de la quantité initiale du composé. Il est relié à la constante de vitesse par la relation suivante :

$$t_{1/2} (\text{min}^{-1}) = (\ln 2)/k$$

Dans nos conditions opératoires, le temps de demi-vie du HPyBr est estimé à 12 et 54 minutes pour ZnO et TiO₂ respectivement.

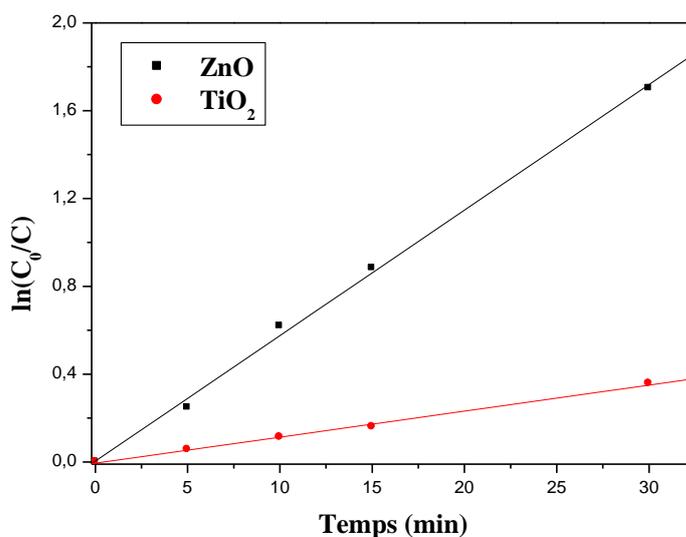


Figure IV.3: Effet du type de catalyseur sur la dégradation photocatalytique de HPyBr à 365 nm ($[catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à pH naturel = $5,9 \pm 0,2$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).

Le même phénomène a été observé par plusieurs auteurs comme *Fenoll et al.,2012* [2], *Sakthivel et al.,2003* [3] et *Finčur et al.,2017* [4]. Ils ont démontré que la raison de la grande activité du ZnO est due à l'absorption de plus de quanta de lumière par rapport au TiO₂. *Hadj. Salah et al.,2004* [5] ont observé que les différences entre l'efficacité du TiO₂ et du ZnO sur la photodégradation du phénol sont certainement liées à différents paramètres tels que la structure, le diamètre des particules et les propriétés électriques du photocatalyseur. Notant que le ZnO possède une taille des particules beaucoup plus grosses que celle du TiO₂ P25, qui produit une surface spécifique presque cinq fois plus petite ($9,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Cependant, la diffusion plus élevée du rayonnement par TiO₂ P25 Degussa par rapport au ZnO garantit que le TiO₂ P25 est moins efficace dans l'utilisation du rayonnement. Ces résultats peuvent être attribués à un transfert de charge plus rapide avec les différentes espèces dans la solution et, par conséquent, à des taux de recombinaison plus faibles du couple e^-/h_{BV}^+ du ZnO par rapport au TiO₂ [6].

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences supplémentaires afin de quantifier la concentration des radicaux $\cdot\text{OH}$ produite lors de la réaction de photocatalyse pour les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV. La méthode utilisée pour le suivi de cette quantification est la méthode du benzène. Pour cela, une quantité de benzène nécessaire pour avoir une concentration de $7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a été introduit avec du ZnO ou TiO₂ en solution aqueuse lors de l'irradiation à 365 nm. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont quantifié par la quantité de

phénol vu que la réaction est prédominante avec $k = 8,11 \times 10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [7]. Les résultats obtenus et présentés sur la **figure IV.4** montrent que la concentration des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le système ZnO/UV est supérieur à celle du système TiO₂/UV, où cette dernière atteint un max de $31 \mu\text{mol L}^{-1}$ pour le ZnO et $29 \mu\text{mol L}^{-1}$ pour le TiO₂ après 30 minutes d'irradiation.

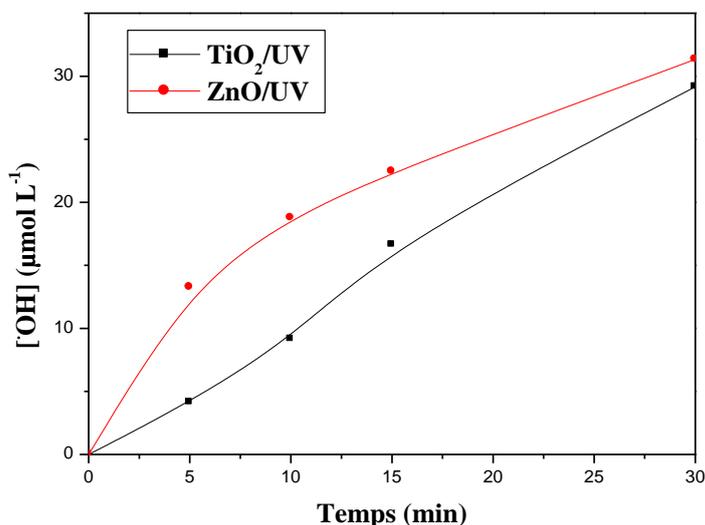


Figure IV.4 : Formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV ($[\text{catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$).

2.2. Etude de l'influence de différents paramètres sur la cinétique de dégradation du HPyBr par les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV

2.2.1. Effet de la masse du semiconducteur

En photocatalyse hétérogène, La quantité du catalyseur est un paramètre très important. La nécessité d'optimiser la masse du photocatalyseur (soit ZnO ou TiO₂) est lié principalement à l'absorption complète des photons émis par la lampe, elle dépend soit de la nature du catalyseur soit de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur [8,9].

Pour cela, l'effet de la quantité du ZnO et du TiO₂ P25 sur la cinétique de photodégradation du HPyBr a été étudié avec des concentrations en catalyseur dans le domaine de $0,5$ à 2 g L^{-1} . La concentration de HPyBr a été fixée à $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. La température et le pH des solutions ont été fixés à $\text{pH} = 5,9 \pm 0,2$ et $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement. Les cinétiques de dégradation pour les différentes concentrations en catalyseurs en fonction du temps d'irradiation sont représentées dans la **figure IV.5 (a et b)**.

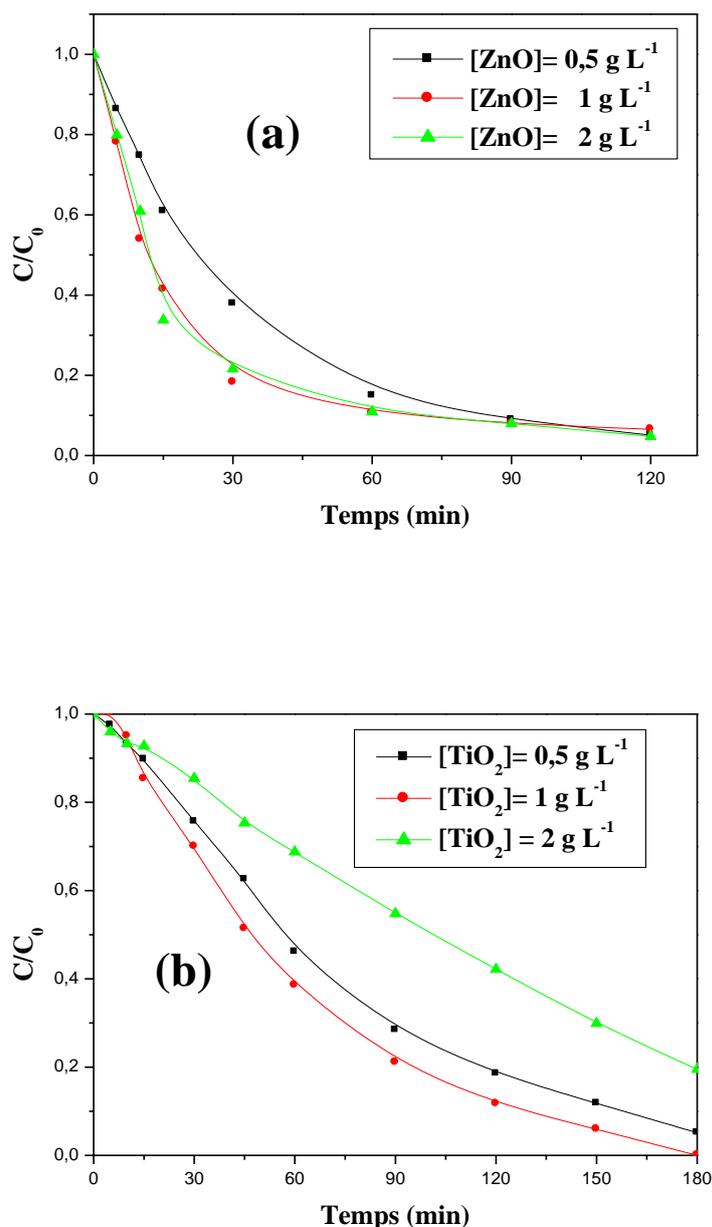


Figure IV.5: Effet de la masse du catalyseur sur la cinétique de dégradation photocatalytique du HPyBr par les deux systèmes ZnO/UV (a) et TiO₂/UV (b) : ([HPyBr] = 10⁻⁴ mol L⁻¹ à pH naturel = 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm⁻²).

Les résultats reportés dans la **figure IV.5** montrent que la vitesse de dégradation du HPyBr est proportionnelle à la concentration du catalyseur dans le milieu. La vitesse de dégradation augmente lorsque la concentration du catalyseur augmente aussi. Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la surface des particules à illuminer, produisant ainsi une plus grande quantité de paires "électron-trou" et donc une plus grande quantité de $\cdot\text{OH}$. Cependant, les constantes de vitesse k_{app} ont tendance à atteindre une limite qui correspond à l'absorption

totale du flux photonique par le catalyseur, comme illustré sur la *figure IV.6*. Pour nos conditions expérimentales, cette limite semble être atteinte à 1 g L^{-1} pour lequel 99% de la lumière est absorbée. Au-dessus de cette valeur, une diminution de la vitesse de dégradation du HPyBr a été observée. Ce phénomène peut être interprété d'une part par l'agrégation des particules du catalyseur, ce qui diminue la surface spécifique qui engendre une diminution du nombre de sites actifs et d'autre part, par la dispersion de la lumière incidente [10]. La concentration de 1 g L^{-1} est donc la concentration optimale pour les deux catalyseurs.

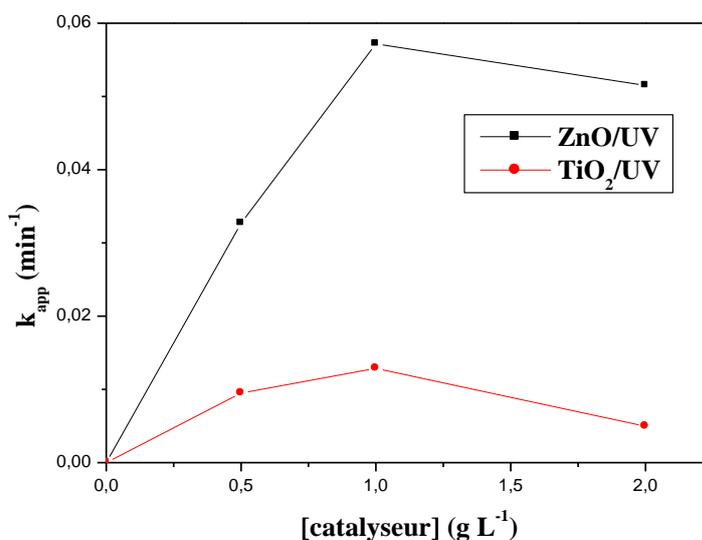


Figure IV.6 : Constante de vitesse de la dégradation du HPyBr en fonction de la masse des deux catalyseurs ZnO et TiO₂ lors de l'irradiation à 365 nm ($[\text{HPyBr}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à pH naturel = $5,9 \pm 0,2$, $T = 20^\circ \text{ C}$ et $= 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).

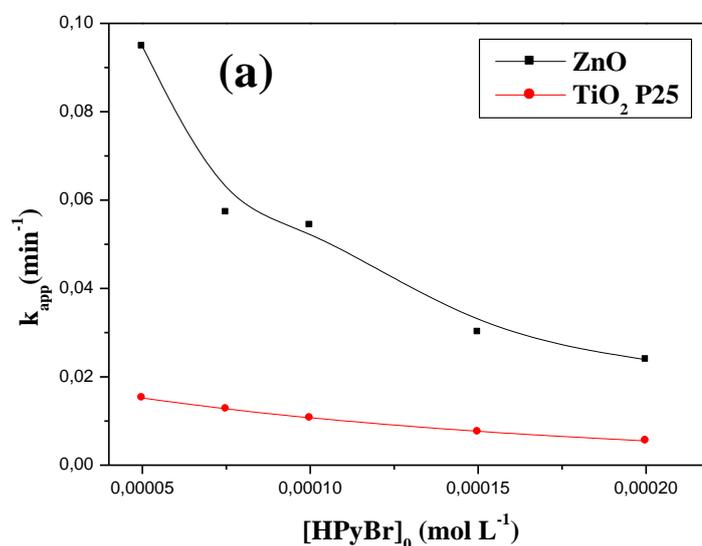
2.2.2. Influence de la concentration initiale du substrat

Afin d'étudier la contribution de la concentration en HPyBr sur la cinétique de dégradation photocatalytique, les expériences ont été réalisées en augmentant la concentration de HPyBr de 5×10^{-5} à $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ avec 1 g L^{-1} de catalyseur à pH naturel ($\text{pH} = 5,9 \pm 0,2$) sous irradiation UV à 365 nm. Il apparaît dans la *figure IV.7(a)* que k_{app} diminuait avec l'augmentation de la concentration initiale en HPyBr jusqu'à une limite correspondant à la cinétique de réaction d'ordre zéro. Ce résultat peut être dû à : Au fur et à mesure que la concentration en HPyBr augmente, le nombre de molécules à dégrader augmente avec le nombre d'espèces photo-actives générées ($\cdot\text{OH}$ et h_{BV}^+) qui sont constants. Par ailleurs, il existe une compétition entre les molécules de HPyBr et ses photoproduits sur les sites actifs de la surface du catalyseur [11], et conduisant alors à une réduction de l'efficacité de la photodégradation.

Le modèle de Langmuir – Hinshelwood (L – H) a été utilisé pour évaluer le comportement cinétique de la réaction se produisant à la surface catalytique hétérogène, et décrire l'influence de la concentration initiale de HPyBr sur le taux de dégradation photocatalytique à l'aide de l'équation IV.1[12]:

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r K_{L-H}} + \frac{C_0}{k_r} \quad (\text{Equation IV.1})$$

Où C_0 est la concentration initiale de HPyBr, k_{app} (min^{-1}) est une constante apparente du pseudo-premier ordre, k_r ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la constante de la vitesse de réaction et K_{L-H} (L mol^{-1}) est la constante de l'équilibre d'adsorption sous illumination. Les valeurs de $\ln(C_0/C)$ ont été tracées en fonction du temps et les pentes des régressions linéaires étaient k_{app} . Les variations de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale de HPyBr sont présentées dans la **figure IV. 7(b)**. Les coefficients de régression étaient $\approx 0,99$ pour les deux catalyseurs, ce qui suggère que la photodégradation du HPyBr par ZnO et TiO_2 suit le modèle de Langmuir – Hinshelwood. Le **tableau IV.1** résume les constantes de Langmuir – Hinshelwood utilisant du ZnO et du TiO_2 P25 pour l'étude de la photodégradation de divers polluants organiques, tels que le 2-phénylphénol, le monolinuron, le bleu de bromophénol et



notre polluant.

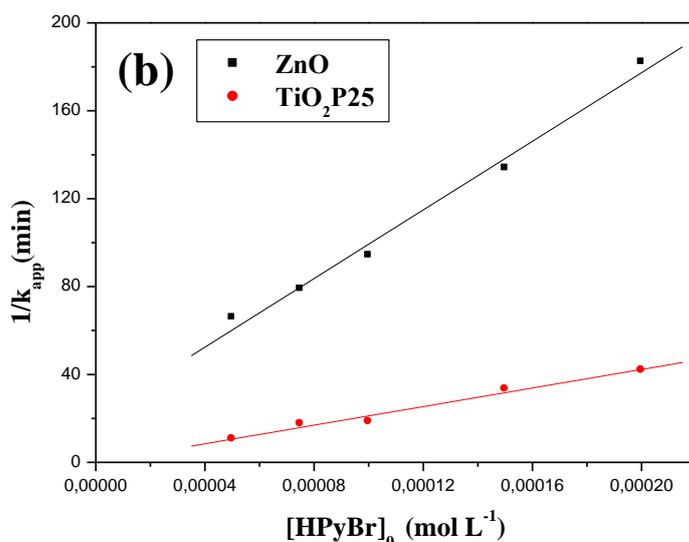


Figure IV.7 : Variations de k_{app} (a) et $1/k_{app}$ (b) en fonction de la concentration initiale en HPyBr ($[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH \text{ naturel} = 5,9 \pm 0,2$, $T = 20 \text{ }^\circ \text{C}$ et $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).

Tableau IV.1 : Les constantes de Langmuir–Hinshelwood de divers polluants organiques sur TiO_2 P25 et ZnO.

Catalyseur	Source de lumière /polluant	Conditions expérimentales	Constantes de Langmuir - Hinshelwood			Références
			k_r	K_{L-H}	R^2	
ZnO (Vieille -montagne)	Lampe 15 W/05 UV [300 - 450] nm 2-phenylphenol (OPP)	$[Catalyseur] = 2 \text{ g L}^{-1}$ $[Polluant] = 10^{-4}-10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$5,82 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$7,37 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$	/	[13]
	Lampe 15 W/05 UV [300 - 450] nm hexylpyridinium bromide (HPyBr)	$[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ $[Polluant] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$4,73 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$9,49 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$	0,99	Notre etude
TiO ₂ P25 Degussa	Lampe 15 W/05 UV [300 - 450] nm 2-phenylphenol (OPP)	$[Catalyseur] = 2 \text{ g L}^{-1}$ $[Polluant] = 10^{-4}-10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$1,092 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$6,21 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$	/	[13]

Simulateur solaire Monolinuron (MLN)	[Catalyseur] = 0,2g L ⁻¹ [Polluant] = 3,73×10 ⁻⁶ - 3,73×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	1,4×10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ min ⁻¹	5,6×10 ⁵ L mol ⁻¹	0,98	[10]
Lampe 125 W UV, (λ _{max} =365 nm) Bromophenol blue (BPB)	[Catalyseur] = 1g L ⁻¹ [Polluant] = 7,46×10 ⁻⁶ - 5,97×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	5,82×10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ min ⁻¹	1,76×10 ⁷ L mol ⁻¹	0,99	[14]
Lampe 15 W/05 UV [300 - 450] nm hexylpyridinium bromide (HPyBr)	[Catalyseur] = 1g L ⁻¹ [Polluant] = 5×10 ⁻⁵ - 2×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	1,28×10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ min ⁻¹	3,68×10 ⁴ L mol ⁻¹	0,99	Notre etude

Il semble que la constante d'adsorption K_{L-H} sous irradiation UV pour ZnO soit beaucoup plus élevée que celle pour TiO₂ P25. De plus, en comparaison avec les expériences d'adsorption à l'obscurité, le phénomène d'adsorption est toujours négligeable, alors que les constantes de Langmuir-Hinshelwood calculées pour les deux catalyseurs sont très importantes (**Tableau IV.1**). Ce résultat explique que le catalyseur est plus photoréactif en présence d'irradiation (photoadsorption) qu'à l'obscurité. De plus, la photodégradation de HPyBr peut se produire à la surface du photocatalyseur et en solution.

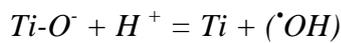
2.2.3. Influence du pH initial

Il est bien établi que le pH a un effet significatif sur la production de radicaux hydroxyles dans diverses technologies d'oxydation avancée, en particulier dans le cas du procédé photocatalytique. Par conséquent, pour étudier l'effet du pH initial sur la dégradation de HPyBr, des expériences ont été effectuées à différentes valeurs de pH entre 3 et 11 en utilisant 10⁻⁴ mol L⁻¹ de polluant et 1g L⁻¹ de catalyseurs (ZnO ou TiO₂ P25). La figure IV.8 montre l'influence du pH dans les deux processus (ZnO/UV et TiO₂/UV).

Dans le système ZnO/UV (**figure IV. 8(a)**), l'efficacité de dégradation photocatalytique de HPyBr était supérieure à pH basique et k_{app} augmente avec l'augmentation du pH, la valeur maximale de la cinétique de pseudo premier ordre observée était de $9,61 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ à pH = 11 (**dans l'insert de la figure IV.8 (a)**). La cause possible de ce comportement est la présence de grandes quantités d'ions OH⁻ sur la surface de ZnO, ce qui favorise la formation de radicaux [•]OH, ce qui peut augmenter la dégradation photocatalytique de HPyBr. Inversement, la diminution de la dégradation photocatalytique à pH acide peut être due à la dissolution de

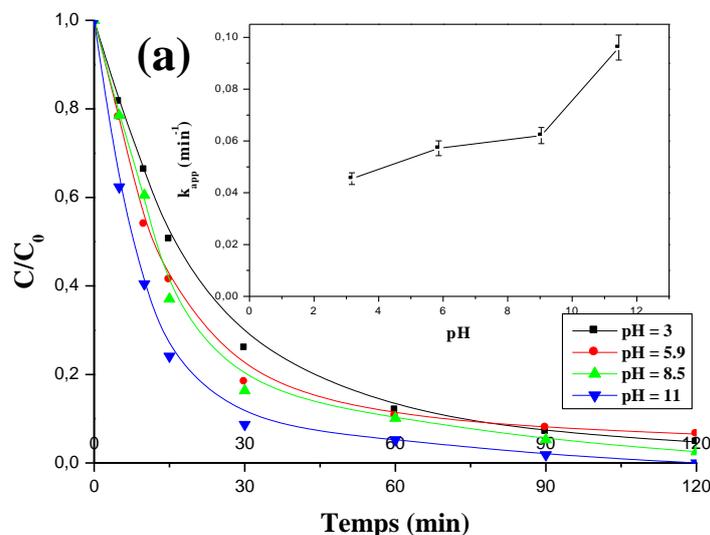
ZnO à pH acide ($\text{pH} \leq 3$) [15]. Ceci confirme clairement qu'en milieu acide la dissolution de ZnO peut se produire, entraînant une diminution de l'efficacité du ZnO.

Dans le système TiO_2/UV (figure IV. 8(b)), la dégradation de HPyBr diminue avec l'augmentation du pH. La valeur maximale de la constante de cinétique de pseudo-premier ordre observée est de $1,28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ à $\text{pH} = 3$ (dans l'insert de la figure IV. 8(b)). Ce résultat peut être dû à la formation de radical hydroxyle, qui dépend de l'état de surface de TiO_2 P25 [1]. Zhang et Nosaka [16] ont constaté que la production de radicaux hydroxyles de type anatase TiO_2 est favorable et supérieure en solution acide selon la réaction IV.1. D'autre part, la production de $\cdot\text{OH}$ en milieu alcalin s'est avérée bien inférieure à celle d'un $\text{pH} = 6,7$ [17].



(Réaction IV.1)

En conclusion, le pH n'influe pas de la même manière pour les deux semi-conducteurs. La dégradation de HPyBr est accélérée à pH basique ($\text{pH} = 11$) dans le cas de ZnO/UV et à pH acide dans le cas de TiO_2/UV .



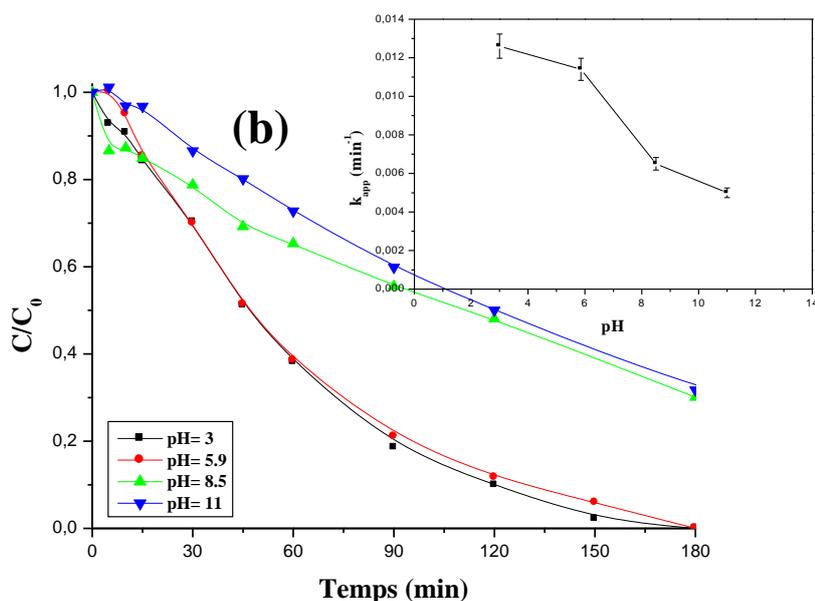


Figure IV.8: Effet du pH sur la dégradation de HPyBr par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO₂/UV (b) à 365 nm; dans l'insert: variation de k_{app} en fonction du pH. ([HPyBr] = 10⁻⁴ mol L⁻¹, [catalyseur] = 1 g L⁻¹, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm⁻²).

2.2.4. Effet de l'ajout d'accepteur d'électron (H₂O₂)

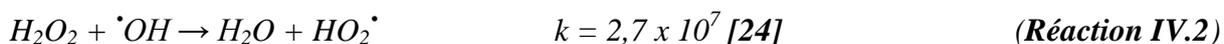
L'oxygène est nécessaire dans toutes les réactions photocatalytiques; il agit efficacement comme un piège à électrons, empêchant la recombinaison des "électron-trou positif" (e^-_{BC}/h^+_{BV}) photogénérés. Lorsque l'oxygène est limité, la recombinaison rapide e^-_{BC}/h^+_{BV} réduirait considérablement les actions photocatalytiques de certains photocatalyseurs tels que le TiO₂ et le ZnO [18-22]. Pour cela, l'ajout d'accepteurs d'électrons permet également de réduire le phénomène de cette recombinaison. L'oxygène joue ce rôle et forme des espèces très réactives comme O₂^{•-}. Cependant, l'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène. Celui-ci est en effet meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène même. De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles [•]OH par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H₂O₂, sur la cinétique de dégradation de certains polluants organiques, n'était pas toujours positif en fonction du système étudié [23].

En résumé, il est donc nécessaire de travailler en présence d'accepteurs d'électrons tels que le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ afin de diminuer la recombinaison trou/électron en formant des

radicaux très oxydants, et d'améliorer aussi les taux et les rendements de dégradation de substrats organiques.

L'influence de la concentration de H_2O_2 sur l'activité photocatalytique du TiO_2 et du ZnO pour la photodégradation du HPyBr à été étudiée, en faisant varier la concentration initiale en H_2O_2 de 0 à $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, avec $[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$. La **figure IV.9** illustre l'évolution de la cinétique de dégradation du HPyBr dans les deux systèmes.

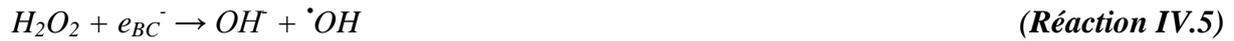
Pour le système ZnO/UV (**figure IV. 9(a)**), l'ajout de peroxyde d'hydrogène représente un effet négatif sur la photodégradation de HPyBr. On voit bien que lorsque la concentration du H_2O_2 augmente, le taux de dégradation diminue. Cette diminution peut être due au piégeage des radicaux hydroxyle par le peroxyde d'hydrogène conduisant à la génération du radical HO_2^{\cdot} , qui est un oxydant plus faible par rapport au radical $^{\cdot}OH$ (**Réactions IV.2 et IV.3**).



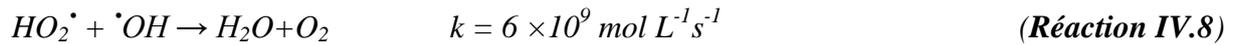
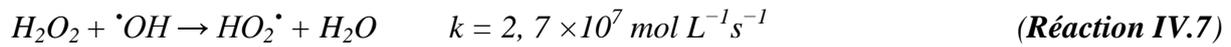
Une concentration plus élevée en H_2O_2 peut influencer sur la quantité de lumière UV nécessaire à la réaction photocatalytique par son absorption [25]. De plus, H_2O_2 peut modifier la surface de ZnO une fois adsorbé et aussi peut réduire son activité catalytique [23]. Selon la **figure IV.10**, on remarque que même à faible concentration en H_2O_2 ($5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), une diminution de la vitesse de réaction a été observée, tandis que pour des concentrations plus élevées en H_2O_2 , on peut voir une inhibition nette de la réaction. Cela signifie que H_2O_2 est plutôt un inhibiteur qu'un accélérateur de la dégradation photocatalytique du HPyBr dans le système ZnO/UV . Le même résultat a été trouvé par *Ana M. Dugandžic et al., 2017* [26], où ils ont démontrés que l'ajout du peroxyde d'hydrogène même à des faibles quantités ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) inhibe la dégradation photocatalytique du nicosulfuron.

Dans le système TiO_2/UV , l'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la dégradation du HPyBr. La **figure IV. 9(b)** montre que lorsque la concentration de H_2O_2 augmente le taux et la vitesse de dégradation augmente aussi jusqu'à une valeur limite de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (**Figure IV.10**). Ceci est dû à l'accroissement de la génération des radicaux libres $^{\cdot}OH$. En plus, le peroxyde d'hydrogène est un accepteur d'électron plus fort que l'oxygène, il réagit d'une par avec les électrons libres émis de la bande de valence du photocatalyseur pour générer des $^{\cdot}OH$ et des OH^- , et d'autre part avec les radicaux superoxydes qui sont formés à partir de la réaction de réduction d'oxygène moléculaire selon les réactions suivantes :

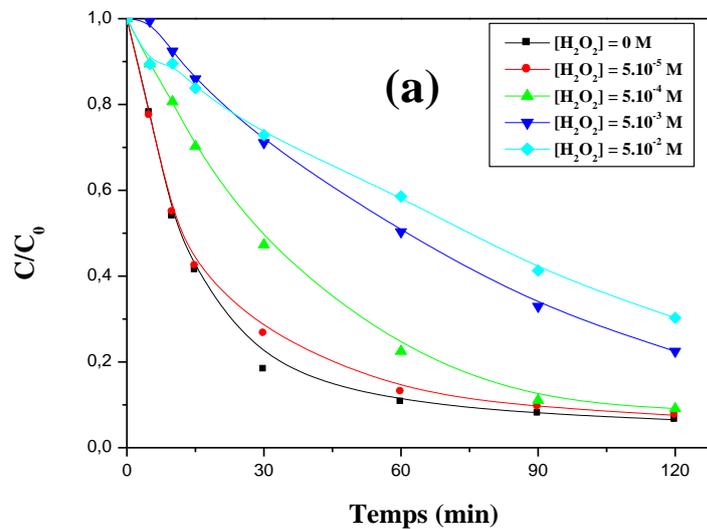




Cependant, lorsque la concentration en H_2O_2 dépasse $5.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 (figure IV. 9 (b)). Cela est due à la consommation des radicaux $\cdot OH$ et à la formation des radicaux moins réactifs HO_2^{\cdot} (Réactions IV.7 et IV.8).



On peut conclure donc que le peroxyde d'hydrogène peut avoir deux effets différents: le premier serait de favoriser la dégradation des polluants organiques (Système TiO_2/UV), et le second serait d'inhiber cette même dégradation par effet de piège des radicaux hydroxyles (Système ZnO/UV). Par conséquent, le peroxyde d'hydrogène devrait être ajouté à une concentration optimale afin d'obtenir une dégradation plus efficace. Ces résultats obtenus sont en accord avec d'autres chercheurs [27].



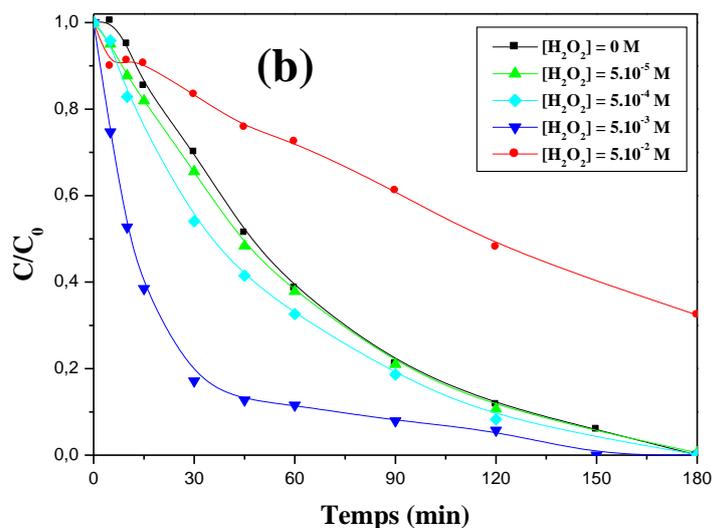


Figure IV. 9: Effet de la concentration du H_2O_2 sur la dégradation de HPyBr par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO_2 /UV (b) à 365 nm. ($[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).

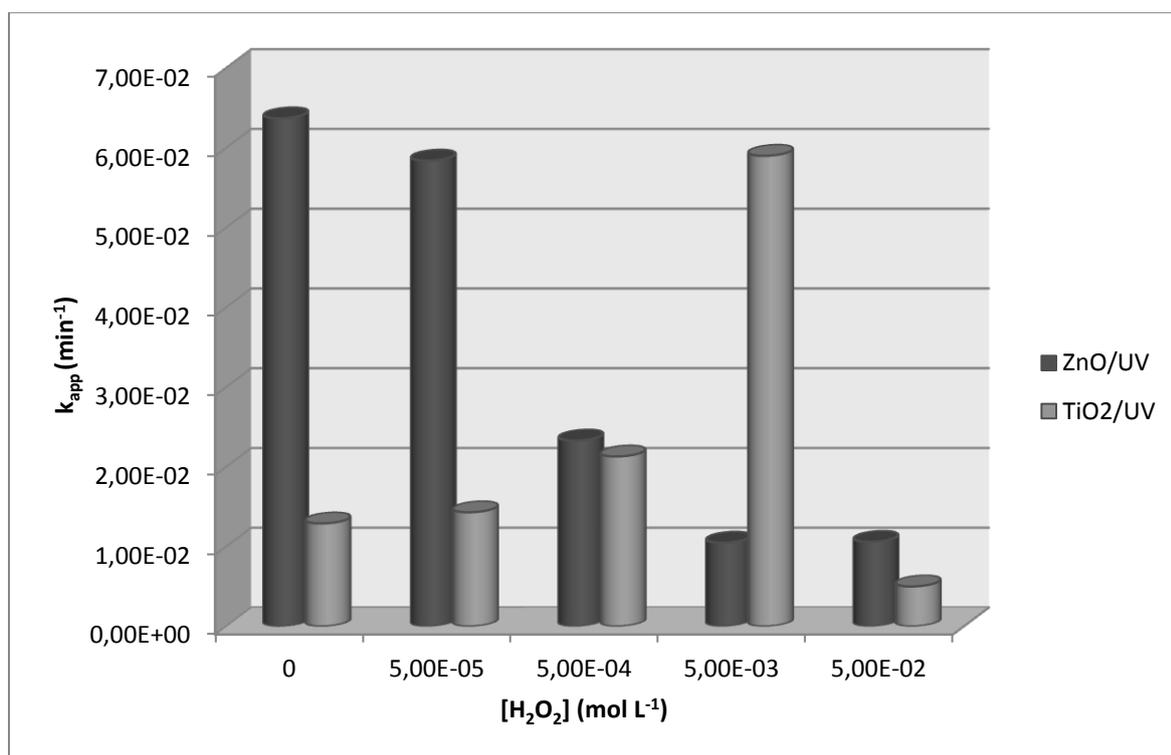


Figure IV.10: Constante de vitesse de la dégradation du HPyBr en fonction de la concentration du H_2O_2 par les deux systèmes ZnO/UV et TiO_2 /UV à 365 nm. ($[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).

2.2.5. Détermination des espèces radicalaires responsables à la dégradation photocatalytique du HPyBr pour les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV

Pour mieux comprendre le processus photocatalytique et afin de déterminer les espèces radicalaires responsables à la dégradation du HPyBr par les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV, des expériences ont été réalisées en introduisant des piègeurs chimiques tels que l'isopropanol (IPA), le chloroforme et le triéthanolamine (TEA) dans le mélange réactionnel.

Les conditions opératoires tels que la concentration du substrat (10^{-4} mol L⁻¹), la concentration du catalyseur ($[ZnO] = [TiO_2] = 1$ g L⁻¹), le pH (5,9) et la longueur d'onde d'irradiation (365 nm) sont toujours les mêmes pour chaque expérience sauf que la nature et la concentration du piègeur chimique qui changent.

En premier lieu, l'implication du radical $\cdot OH$ a été détectée par l'addition de l'isopropanol. Ce dernier a été utilisé comme piègeur à radicaux $\cdot OH$ pour vérifier son effet sur la dégradation du HPyBr. En effet, l'isopropanol peut réagir avec les radicaux $\cdot OH$ présents dans le milieu pour former l'acétone ($k = 1,9 \times 10^9$ mol L⁻¹ s⁻¹) selon la technique décrite par **Buxton et al., 1988 [28]**.

En deuxième lieu, le chloroforme (CHCl₃) a été utilisé comme piègeur à radicaux superoxydes O₂^{•-}. En revanche, le CHCl₃ réagit avec une constante de vitesse du second ordre beaucoup plus élevée avec le radical superoxyde ($k_{CHCl_3, O_2\cdot-} = 3 \times 10^{10}$ L mol⁻¹ s⁻¹) qu'avec le radical hydroxyle ($k_{\cdot OH, CHCl_3} = 5 \times 10^6$ L mol⁻¹ s⁻¹) [28].

En troisième lieu, pour déterminer la participation des trous positifs dans la dégradation photocatalytique du HPyBr, 3,3 ml d'une solution de triéthanolamine de 500 mmol L⁻¹ a été ajoutée au mélange réactionnel. Le triéthanolamine a été utilisé comme piègeur des trous positifs qui proviennent de la bande de valence [29].

Les cinétiques de dégradation du HPyBr par les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV en présence et en absence de ces piègeurs ont été tracées et représentés sur les **figures IV.11 (a) et IV.11 (b)** et les **figures IV.12 (a) et IV.12 (b)**.

2.2.5.1. Cas des radicaux $\cdot OH$ et HO₂[•]/O₂^{•-}

Les résultats obtenus montrent clairement une inhibition totale de la dégradation du HPyBr en présence de 1% (v/v) d'IPA (**figure IV.11 (a) et IV.11 (b)**), en jouant un rôle compétitif dans la réactivité des radicaux hydroxyle. Cette inhibition totale permet de mettre en évidence

l'implication majoritaire des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ dans le processus de dégradation du HPyBr par les deux systèmes étudiés.

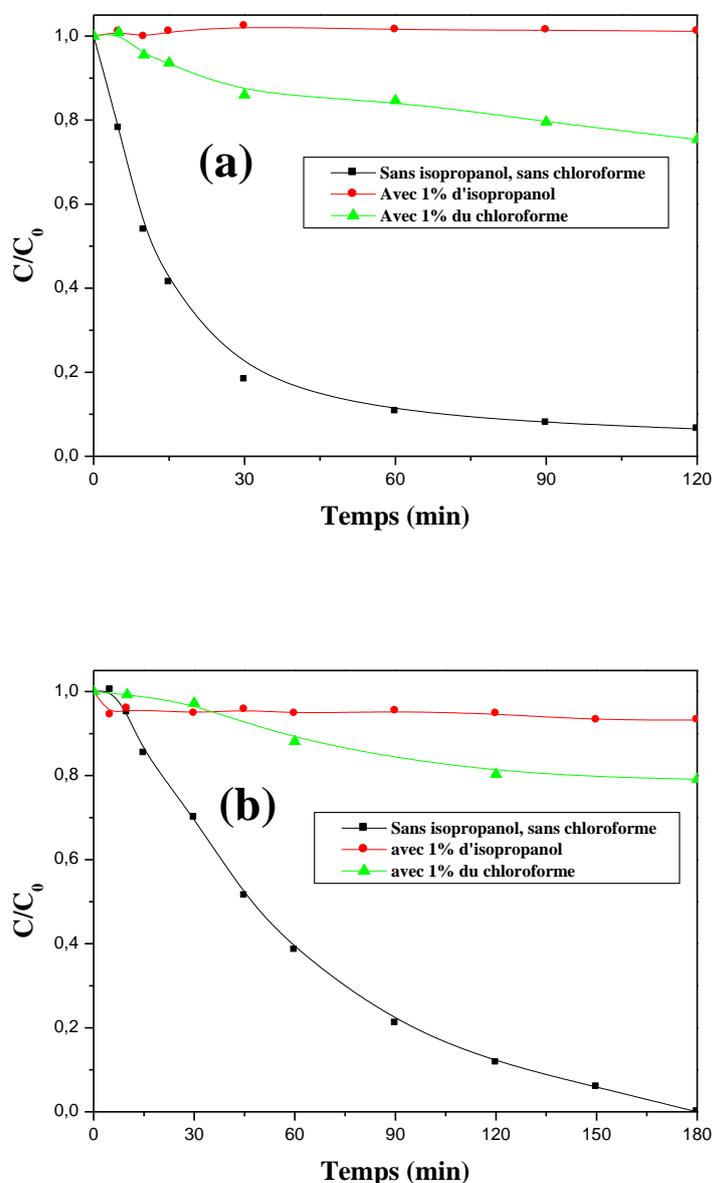


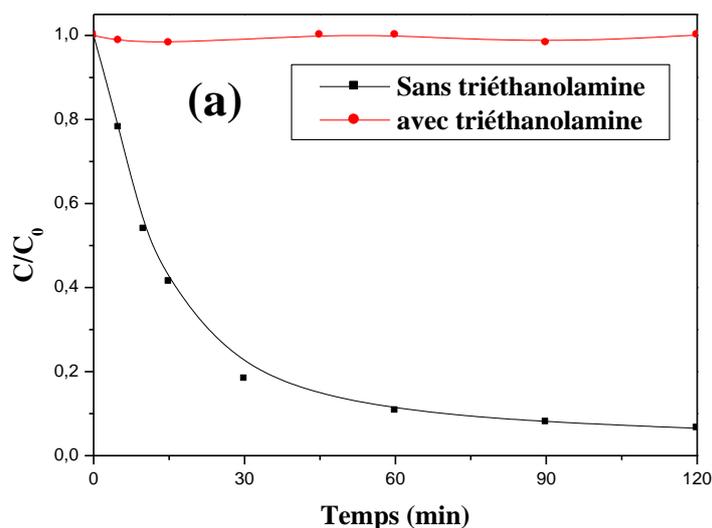
Figure IV.11. Cinétiques de dégradation photocatalytique du HPyBr en présence et en absence du chloroforme et d'isopropanol par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO₂/UV (b) à 365 nm ($[\text{HPyBr}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH naturel} = 5,9 \pm 0,2$, $T = 20^\circ \text{ C}$ et $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).

Il apparaît sur la **figure IV.11 (a)** et **VI.11 (b)** que l'addition de 1% (v/v) du CHCl_3 inhibe partiellement la dégradation du HPyBr pour les deux systèmes étudiés. En présence de ce piègeur, environ 25% et 21% d'élimination du HPyBr a été observée (des pourcentages inférieurs à celui obtenu en présence d'IPA). Tandis que, plus de 94% et 100% du HPyBr ont

été transformé en absence du CHCl_3 par ZnO/UV et TiO_2/UV respectivement. Cela signifie que la présence du radical $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ contribue dans la dégradation du HPyBr.

2.2.5.2. Cas des trous positifs h_{BV}^+

D'après la *figure IV.12 (a)* et *IV.12 (b)*, on observe une forte inhibition de la dégradation du HPyBr a été obtenue pour les deux systèmes en présence du triéthanolamine avec une concentration de 500 mmol L^{-1} . La raison principale de cette inhibition est le blocage des réactions de surface des trous positifs par la triéthanolamine pour former les radicaux hydroxyle qui sont responsable de l'oxydation du substrat. En revanche, les électrons de la bande de conduction ont la possibilité de réagir avec l'oxygène dissous, du fait de la non recombinaison $e_{\text{BC}}^-/h_{\text{BV}}^+$, et par conséquent les seules espèces réactives formées sont issues de cette réaction.



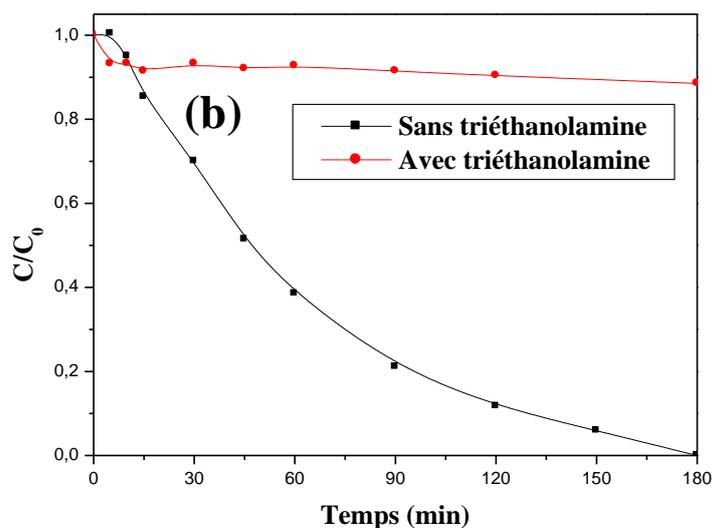


Figure IV.12. Cinétiques de dégradation photocatalytique du HPyBr en présence et en absence du triéthanolamine par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO₂/UV (b) à 365 nm ([HPyBr] = 10⁻⁴ mol L⁻¹, [catalyseur] = 1 g L⁻¹, pH naturel = 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm⁻²).

En conclusion, comme le taux de dégradation a été fortement inhibé après l'élimination de l'activité des radicaux hydroxyle et des trous positifs (h_{bv}^+) et ralentit en présence de chloroforme (**Tableau IV.2**), ceci indique que les trous positifs sont majoritairement responsables de la dégradation du HPyBr par les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV par la formation des radicaux hydroxyle.

Tableau IV.2 : Taux de dégradation du HPyBr en présence et en absence des pièges chimiques et en fonction des conditions expérimentales par les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV.

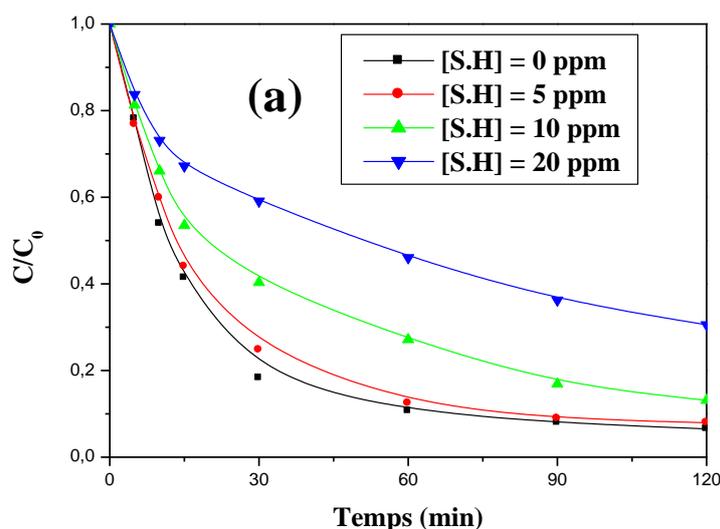
	Taux de dégradation (%)			
	CH ₃ Cl ₃	IPA	TEA	Sans piège
ZnO/UV (après 120 min)	25	0	5	94
TiO ₂ /UV (après 180 min)	21	6	10	100

2.2.6. Influence d'ajout des substances humiques (SH)

Les substances humiques (SH) sont des composés ubiquistes dans la nature. Ce sont des macromolécules organiques de structure mal connue. Elles sont issues de la dégradation de la matière végétale ou animale et constituent une part très importante (jusqu'à 80 % en masse) de la matière organique naturelle des sols, des systèmes aquatiques et des sédiments [30]. Ces molécules absorbent la lumière entre 200 et 500 nm, elles comprennent les acides humiques (AH) et les acides fulviques (AF).

L'influence de ces acides humiques sur la cinétique de la photodégradation du HPyBr a été également étudiée pour les deux systèmes ZnO/UV (365 nm) et TiO₂/UV (365 nm), en faisant varier la concentration en acides humiques entre 5 à 20 ppm avec 1 g L⁻¹ du catalyseur et 10⁻⁴ mol L⁻¹ du HPyBr.

D'après la *figure IV.13(a)* et *IV.13(b)*, on observe que le taux de dégradation du HPyBr dans les deux systèmes est largement inhibé par l'introduction de substances humiques. De plus, la vitesse de réaction diminue lorsque la concentration en substances humiques augmente (*Tableau IV.3*). Ce résultat peut être dû à la nature organique de ces substances humique ou elles peuvent réagir avec des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$. Cette réaction entre les deux conduit au piégeage de radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ défavorisant de ce fait la dégradation du HPyBr. De plus, les SH à forte concentration inhibent la photodégradation par effet d'écran en absorbant la lumière UV-Visible.



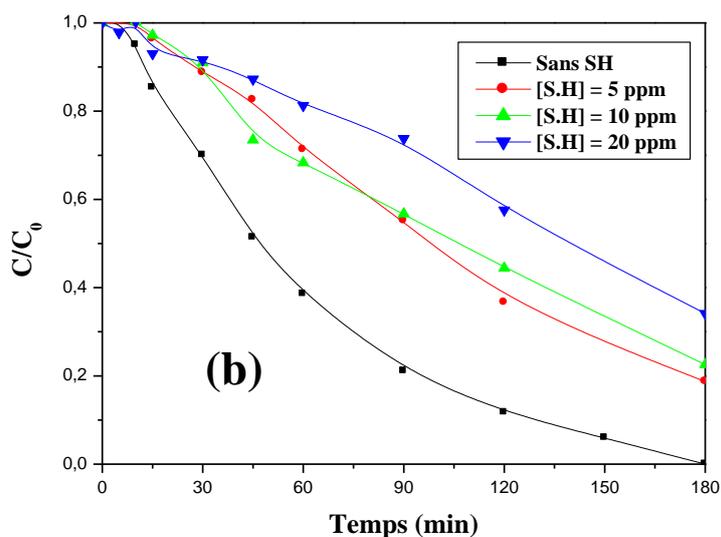


Figure IV.13: Effet de la concentration des substances humiques sur la dégradation de HPyBr par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO₂/UV (b) à 365 nm ([HPyBr] = 10⁻⁴ mol L⁻¹, [catalyseur] = 1 g L⁻¹, pH = 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm⁻²).

Tableau IV.3 : Constante de vitesse de dégradation photocatalytique du HPyBr en présence des différentes concentrations des substances humiques par les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV à 365 nm ([HPyBr] = 10⁻⁴ mol L⁻¹, [Catalyseur] = 1 g L⁻¹, pH naturel = 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm⁻²).

[SH] (ppm)	Constante de vitesse $k \times 10^2$ (min ⁻¹)	
	ZnO/UV	TiO ₂ /UV
0	5,72	1,29
5	4,67	0,42
10	3	0,35
20	1,66	0,31

2.2.7. Influence de différents anions inorganiques

La présence de certains anions inorganiques tels que les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogénocarbonates peut affecter la dégradation photocatalytique de composés organiques dans l'eau et dans les eaux usées. L'effet de ces anions sur la dégradation

photocatalytique dépend de chaque ion, de la nature de la molécule à traiter et du milieu du traitement [31].

Pour évaluer l'importance de la présence de ces anions dans le milieu, une solution de HPyBr (10^{-4} mol L⁻¹) a été traitée par les deux system ZnO/UV et TiO₂/UV en présence de 1 g L⁻¹ de chaque catalyseur sous irradiation UV à 365 nm, à pH libre et à température ambiante et en présence de différentes concentrations de sels de sodium.

2.2.7.1. Les ions chlorures et sulfates

a) Cas des chlorures

La **figures IV.14** montre l'effet de l'ajout des ions chlorures sur les constantes de vitesse de dégradation du HPyBr en présence de différentes concentrations de chlorure de sodium variant de 10^{-4} mol L⁻¹ à 10^{-2} mol L⁻¹. Il en ressort que la présence des ions précités inhibe la cinétique de photodégradation du substrat pour les deux systèmes étudiés (ZnO/UV et TiO₂/UV). L'effet inhibiteur croît lorsque la concentration de ces ions augmente. Ce résultat peut être dû aux raisons suivantes;

1- Blocage complet ou partiel des sites actifs du photocatalyseur [32-35] par l'adsorption de ces anions sur la surface des catalyseurs ZnO ou TiO₂, ce qui empêche l'adsorption des molécules à dégrader et/ou à leur compétition avec le polluant pour réagir avec les radicaux générés.

2- La réaction des ions chlorures avec les radicaux hydroxyles et les trous positifs résultant la formation des radicaux Cl[•] (**Réactions IV.9 et IV.10**), qui se comportaient comme des piègeurs des [•]OH et h_{bv}⁺. En effet, Il est nécessaire de noter que le potentiel d'oxydation des radicaux chlorure ($E^0_{Cl^{\bullet}/Cl^-} = 2,5$ V) est inférieur à celle des radicaux hydroxyle ($E^0_{\bullet OH/H_2O} = 2,80$ V) [36], ce qui conduit à la diminution de l'efficacité de photodégradation du HPyBr.



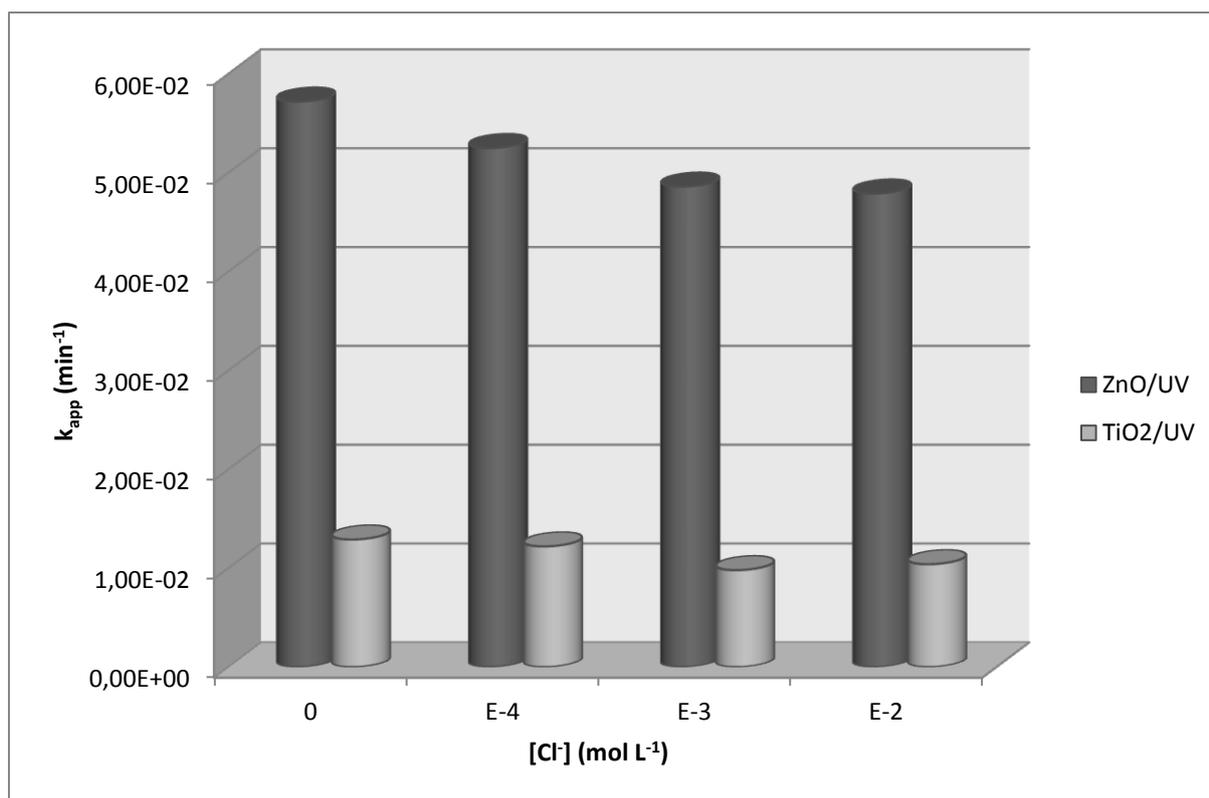


Figure IV.14 : Effet de la concentration des ions chlorures sur la vitesse de dégradation du HPyBr par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO₂/UV (b) à 365 nm ([HPyBr] = 10⁻⁴ mol L⁻¹, [catalyseur] = 1 g L⁻¹, pH = 5,9 ± 0,2, T = 20 ° C et I = 0,45 mW cm⁻²).

b) Cas des sulfates

L'effet de l'ajout des ions sulfates sur la dégradation photocatalytique du HPyBr a été testé en ajoutant des concentrations en sulfates de sodium allant de 10⁻⁴ à 10⁻² mol L⁻¹ aux solutions de HPyBr (10⁻⁴ mol L⁻¹) à pH naturel (5,9 ± 0,2) et en présence de 1 g L⁻¹ de TiO₂ P25 ou ZnO. Les résultats sont présentés sur la **figure IV.15**.

En ce qui concerne les anions sulfates, une inhibition de la dégradation du HPyBr a été bien remarquée pour les deux systèmes. Cette inhibition résulte du piégeage d'espèces oxydantes (les radicaux hydroxyle) par les radicaux SO₄^{•-} qui sont moins réactifs que les radicaux [•]OH et les trous positifs h_{BV}⁺ (E⁰_{SO₄^{•-}/SO₄²⁻ = 2,6 V). Ces radicaux SO₄^{•-} peuvent se former par la réaction entre l'anion sulfates avec les radicaux et les trous positifs selon les réactions suivantes [41-43] :}



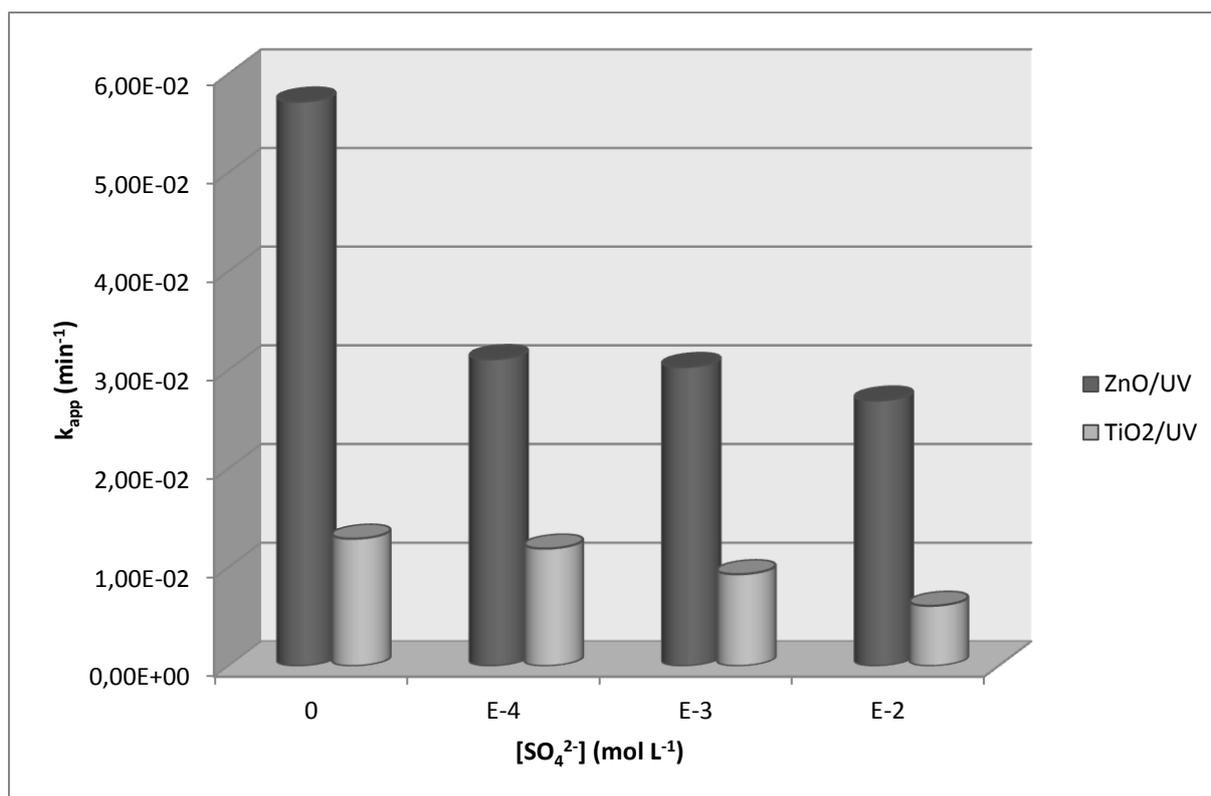


Figure IV.15. Effet de la concentration des ions sulfates sur la vitesse de dégradation de HPyBr par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO₂/UV (b) à 365 nm ($[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 5,9 \pm 0,2$, $T = 20^\circ \text{ C}$ et $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).

2.2.7.2. Les ions carbonates et bicarbonates

Les ions bicarbonate et carbonate sont généralement présents dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux usées. Par exemple, dans les eaux naturelles ($pH = 6,5 - 8,5$), les ions carbonates sont moins présents que les ions hydrogencarbonate ($pK_a (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,25$) [44].

En raison de l'abondance de ces ions dans les environnements aqueux, le $\cdot\text{OH}$ généré par les réactions photocatalytiques peut réagir avec les carbonates et les hydrogencarbonates (les constantes de vitesse du second ordre sont $8,5 \times 10^6$ et de $3,9 \times 10^8 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement) pour former des radicaux carbonates ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) selon les **Réactions IV. 13 et IV.14** [29]:



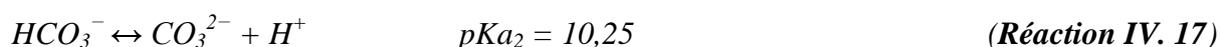
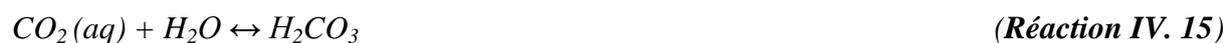
Contrairement au radical $\cdot\text{OH}$ ($E^0 = 2,3 \text{ V}$, $pH = 7$) qui réagit très rapidement avec presque tous les composés organiques, le radical carbonate ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) est une espèce oxydante sélective et puissante contre les composés organiques qui à un potentiel d'oxydation relativement élevée ($E^0 = 1,78 \text{ V}$, $pH = 7$). *Canonica et al.,2005* [45] ont constaté que l'oxydation de

certaines composés par les radicaux $\text{CO}_3^{\cdot-}$ peut être plus importante que leur oxydation par le radical hydroxyle. Cependant, malgré l'importance du radical carbonate, les travaux de recherche sur la réactivité de ce dernier vis-à-vis des composés organiques sont encore assez limités.

a) Cas des bicarbonates

Afin de tester l'influence d'ajout des ions bicarbonates sur la dégradation photocatalytique du HPyBr par ZnO et TiO₂, des suspensions aqueuses de 1 g L⁻¹ de chaque catalyseur et 10⁻⁴ mol L⁻¹ de HPyBr ont été irradiés à 365 nm on variant la concentration en bicarbonates de 10⁻⁴ à 10⁻² mol L⁻¹.

L'ajout des ions bicarbonates à des concentrations de 10⁻⁴, 10⁻³ mol L⁻¹ et 10⁻² mol L⁻¹ au systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV à pH initial de 5,9 donne un pH final (approximatif) de la solution de 7,44, 8,23 et 8,56 respectivement. Pour toutes les valeurs de pH, les espèces prédominantes sont H₂CO₃ et HCO₃⁻ selon les réactions suivantes (pH > pKa₁ = 6,4 (**Réaction IV.16**)):



La **figure IV.16** montre que l'ajout des bicarbonates dans les deux systèmes présente deux effets différents ;

Pour le système ZnO/UV, l'addition des ions bicarbonates dans le milieu ralentit faiblement la vitesse de photodégradation du HPyBr. La **figure IV.16** montre que lorsque la concentration en bicarbonates augmente, le taux de dégradation diminue progressivement. Malgré que le pH basique (pH > 7) est favorable pour la dégradation du HPyBr dans le système ZnO/UV seul (absence des bicarbonates), ce qui confirme que le pH final impliqué par les ions bicarbonates n'a aucun effet sur l'efficacité de la photodégradation. En outre, ce ralentissement peut être dû au piégeage des radicaux hydroxyle qui sont produits par l'interaction entre l'espèce prédominante (HCO₃⁻) et les radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ comme indiqué dans les réactions précédentes **IV.13 et IV.14**. D'après ces réactions, les hydrogénocarbonates piègent 50 fois moins de radicaux hydroxyle que les ions carbonates.

D'autre par, un autre facteur peut contribuer au ralentissement de la dégradation photocatalytique du substrat qui est l'adsorption de ces anions à la surface des particules de catalyseur qui provoque un recul de l'adsorption du micropolluant et ralentit l'oxydation directe de ce dernier par les trous positifs.

Ce résultat est similaire aux travaux de *Daneshvar et al.,2007* [46], qui montrent que la présence de NaHCO_3 diminue la vitesse de dégradation du nitro-4 phénol. *Kochany et al.,1992* [47] ont étudié la photodégradation de bromoxynil cyanure 3,5-dibromo-4-hydroxyphényl ($\lambda > 300 \text{ nm}$) dans une solution aqueuse en présence d'ions carbonates et bicarbonates. Un effet d'inhibition a également été observé.

Contrairement, dans le système TiO_2/UV , l'ajout des ions bicarbonates présente un effet accélérateur sur la vitesse de dégradation du HPyBr (*figure IV.16*) surtout à des faibles concentrations ($\leq 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). On voit bien que lorsque la concentration des ions bicarbonates augmente, la vitesse de dégradation du HPyBr augmente aussi jusqu'à une valeur limite de 10^{-3} M en bicarbonate. Au-delà de cette valeur, on remarque une inhibition de la dégradation. Ce résultat peut être attribué à la participation des radicaux carbonates avec les radicaux hydroxyle afin de dégrader le substrat. Cependant, une concentration supérieure à 10^{-3} M engendre une réduction de la dégradation du HPyBr à cause du piégeage des radicaux hydroxyle par les radicaux carbonates selon la réaction précédente (IV. 13).

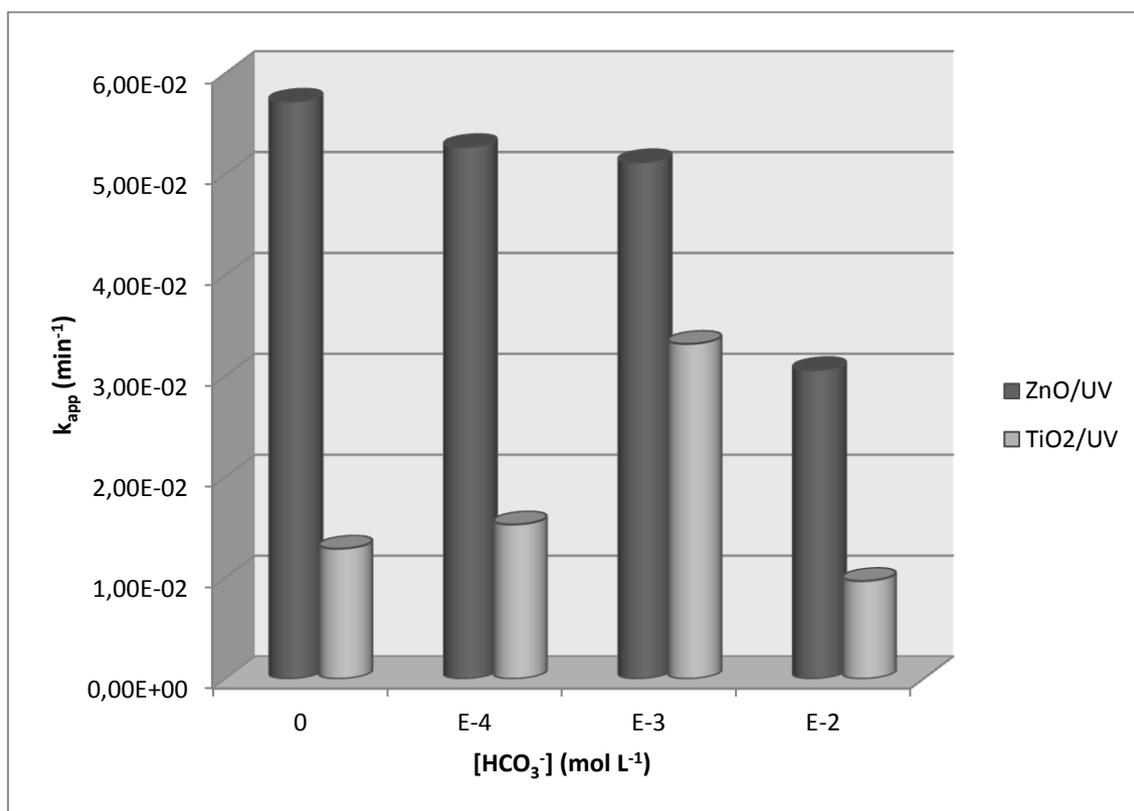


Figure IV.16. Effet de la concentration des ions bicarbonates sur la vitesse de dégradation de HPyBr par les systèmes ZnO/UV (a) et TiO_2/UV (b) à 365 nm ($[\text{HPyBr}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{ C}$ et $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).

b) Cas des carbonates

L'effet des ions carbonates sur le taux de dégradation photocatalytique de HPyBr ont été testés. La *figure IV.17* décrit l'influence de ces ions (de 5×10^{-4} à 10^{-2} mol L⁻¹) sur la dégradation de HPyBr par les deux catalyseurs ZnO et TiO₂ P25 sous irradiation UV à 365 nm. Le pH initial de la solution des expériences est d'environ de 11 et, dans ces conditions expérimentales, les anions carbonates sont prédominants (pH > pKa₂ = 10,25). Par conséquent, la solution contient environ 85% de carbonate (CO₃²⁻).

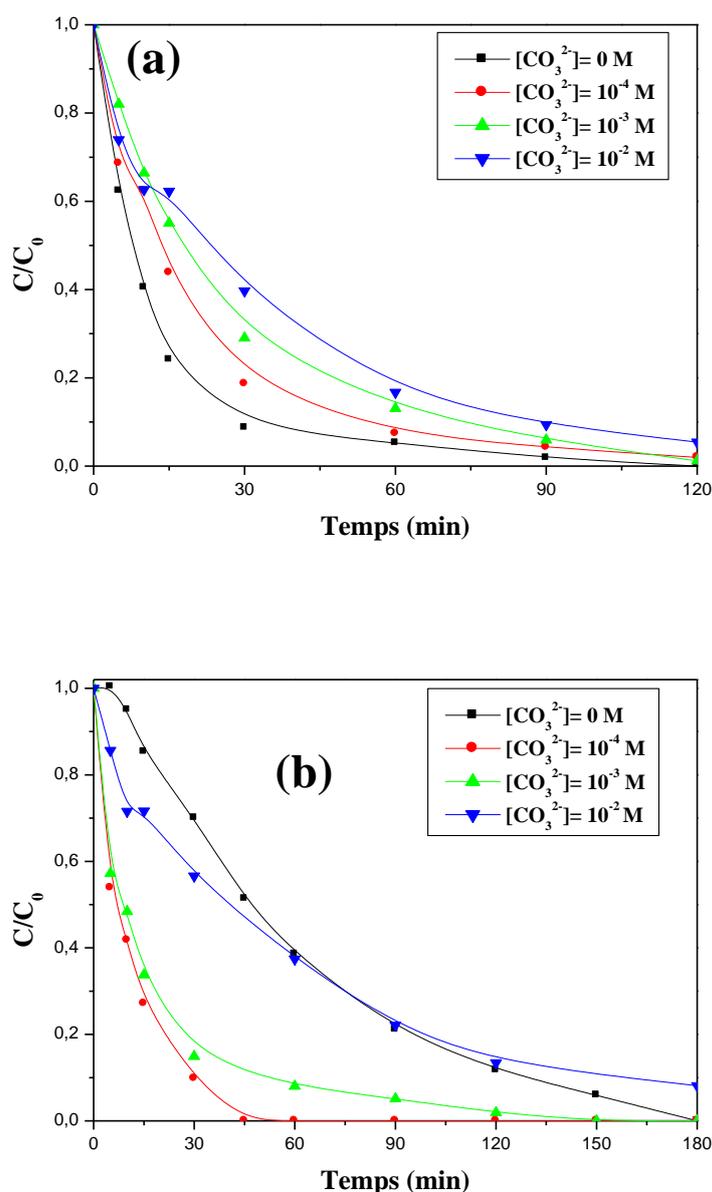


Figure IV.17: Effet des ions carbonates sur la dégradation photocatalytique du HPyBr par ZnO (a) et TiO₂ P25 (b): ($[HPyBr] = 10^{-4}$ mol L⁻¹, $[catalyseur] = 1$ g L⁻¹, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 0,45$ mW cm⁻²).

L'ajout d'ions carbonates dans le système ZnO/UV représente un effet inhibiteur sur la photodégradation de HPyBr (**Figure IV.17 (a)**). La **figure IV.18** montre que k_{app} diminue (de $8,13 \times 10^{-2}$ à $2,83 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) avec l'augmentation de la concentration en carbonate (de 0 à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Cette inhibition peut être due à deux facteurs: (i) la capture des radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) par les anions (CO_3^{2-}) qui conduit à la formation d'espèces oxydantes beaucoup moins réactives que les radicaux $\cdot\text{OH}$; (ii) l'adsorption des anions carbonates à la surface de ZnO, ce qui peut ralentir l'oxydation directe du polluant par les trous positifs. Ce phénomène peut être confirmé lorsque la surface du semi-conducteur est chargée positivement à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ (PZC est le point de charge zéro). Dans nos expériences, le pH final était d'environ 8,5, i. e. inférieur à pH_{pzc} de ZnO qui était de 9,3. En conséquence, l'adsorption des anions inorganiques chargés négativement est considérablement améliorée et l'addition des carbonates réduit la vitesse de réaction, en particulier à des concentrations élevées. Des résultats similaires ont également été rapportés selon lesquels les ions carbonates ont un effet inhibiteur sur la dégradation de divers composés organiques en raison de leur forte propriété de piégeage des radicaux hydroxyle [48, 49].

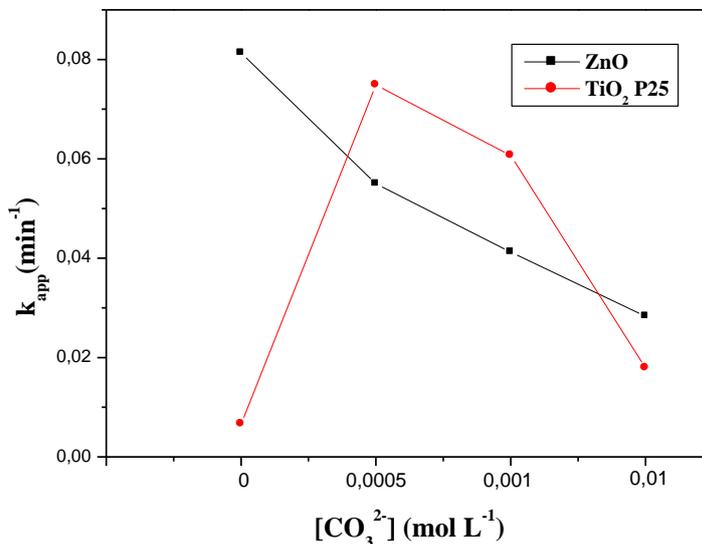


Figure IV.18: Variation de k_{app} en fonction de la concentration en carbonates ($[\text{HPyBr}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).

À l'inverse, dans le système TiO_2/UV , le phénomène s'est révélé différent. L'ajout d'ions carbonates a un effet prometteur sur la dégradation de HPyBr (**figure IV.17 (b)**). Cette figure montre que lorsque la concentration en CO_3^{2-} augmente de 0 à $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, le taux de dégradation de HPyBr augmente également (plus de 90% de l'élimination a été observée après

30 min d'irradiation), où k_{app} augmente à partir de $6,62 \times 10^{-3}$ à $7,49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ respectivement. Cependant, des augmentations supplémentaires de la concentration en CO_3^{2-} (10^{-3} et $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) ont entraîné une réduction des taux de dégradation et la constante de vitesse a diminué à $6,07 \times 10^{-2}$ et $1,79 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ respectivement (**Figure IV.18**). Cette implication peut s'expliquer par les raisons suivantes:

- Formation de radicaux $\text{CO}_3^{\cdot-}$ par la réaction entre anions carbonates et $\cdot\text{OH}$ ou entre anions carbonates et trous positifs h_{BV}^+ , comme indiqué dans les réactions **IV.14 et IV.18**.



- La coexistence et la participation combinée de radicaux hydroxyle et carbonate à la dégradation de HPyBr, en particulier à une faible concentration en carbonates ($\leq 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

- à des concentrations élevées en carbonates ($> 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); les radicaux carbonates sont principalement présents en solution, ce qui implique le piégeage des radicaux hydroxyles. De plus, les $\text{CO}_3^{\cdot-}$ sont moins réactifs que les $\cdot\text{OH}$, ce qui permet de réduire le taux de dégradation de HPyBr.

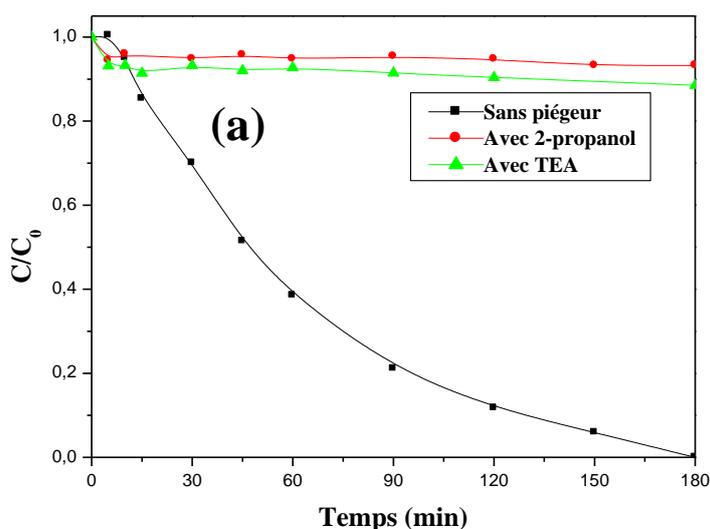
Plusieurs études s'accordent pour dire que les radicaux carbonates participent à la dégradation de divers polluants organiques et ont une sélectivité de réaction supérieure à celle des radicaux hydroxyle et pourraient attaquer sélectivement les groupes riches en électrons, en particulier pour les composés organiques contenant de l'azote et les phénols [46, 50- 52].

En effet et afin de comprendre le rôle des radicaux carbonates dans l'augmentation de la dégradation photocatalytique de HPyBr par TiO_2 , nous avons testé différents produits jouant le rôle de piègeur de $\cdot\text{OH}$ et de h_{BV}^+ tels que l'isopropanol (IPA) (1 mL de $130,3 \text{ mmol L}^{-1}$) et le triéthanolamine (TEA) (3,3 ml de 500 mmol L^{-1}) respectivement, ces dernières ont été utilisées et additionnées séparément dans des solutions réactionnelles en présence et en absence des ions carbonate (**Figure IV.19**).

Le mécanisme de dégradation photocatalytique du HPyBr par TiO_2 est résumé dans les réactions (**IV.19**) - (**IV.22**) [53]. Au cours de la photocatalyse, les polluants peuvent être dégradés par deux voies principales: (a) par les trous positifs (h_{BV}^+) (**Réaction IV.20**) ou (b) par le $\cdot\text{OH}$ produit à partir de h_{BV}^+ (**Réaction IV.22**).



En absence d'ions carbonates (système TiO_2/UV), la dégradation du HPyBr a été complètement inhibée soit par l'addition d'isopropanol (IPA), soit par la triéthanolamine (TEA) et les cinétiques de dégradation sont similaires, comme le montre la *figure IV.19 (a)*. Cette inhibition est due à deux raisons; **(1)** : absence de radicaux hydroxyle qui sont piégés par l'addition d'alcool (IPA), indiquant que le radical $\cdot\text{OH}$ est l'espèce prédominante responsable de la dégradation de HPyBr par le procédé TiO_2/UV . **(2)** : Piégeage des trous positifs par l'ajout de TEA (un capteur de trous de la bande de valence (h_{BV}^+)) [29], qui a été utilisé pour reconfirmer les contributions de $\cdot\text{OH}$ dans la dégradation photocatalytique du HPyBr. La *figure IV.19(a)* montre que la réaction était complètement bloquée lors de l'ajout de TEA (les *réactions IV.20* et *IV.21* ne produisent pas). En outre, si h_{BV}^+ sont piégés, il ne serait pas possible de générer les radicaux $\cdot\text{OH}$, rappelant que les radicaux $\cdot\text{OH}$ produits à partir de h_{BV}^+ sont des espèces majeures dans la dégradation du HPyBr par le système TiO_2/UV selon la *réaction IV.21*.



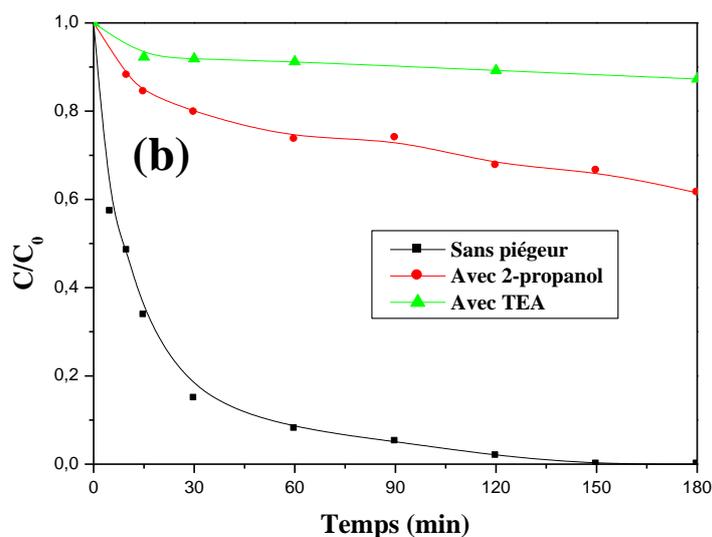


Figure IV.19: Effect de l'ajout d'IPA et TEA sur la dégradation photocatalytique du HPyBr; (a): TiO_2/UV , (b): $\text{TiO}_2/\text{CO}_3^{2-}/\text{UV}$ ($[\text{HPyBr}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).

En présence de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ d'ions carbonates (système $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CO}_3^{2-}$), la dégradation de HPyBr n'a pas été complètement inhibée en présence d'IPA. Comme le montre la **figure IV.19 (b)**, l'élimination de HPyBr a été réduite de 100% à 40% après 180 min d'irradiation, ce qui confirme que seuls les radicaux hydroxyles ont été piégés et qu'il était possible que les radicaux $\text{CO}_3^{\cdot-}$ participent à la dégradation du HPyBr. La raison possible de ce résultat est que les radicaux $\text{CO}_3^{\cdot-}$ sont formés par la réaction entre les ions CO_3^{2-} et les trous positifs h_{BV}^+ , puis il peut réagir avec HPyBr pour former des produits de dégradation ((**Réaction IV.18**) et (**Réaction IV.23**)).



D'autre part, l'existence de la TEA a totalement inhibé la dégradation de HPyBr (**figure IV.19 (b)**). Nous pouvons confirmer alors que la formation des radicaux $\text{CO}_3^{\cdot-}$ a été produite par les trous positifs (**Réaction IV.18**) et que les radicaux $\cdot\text{OH}$ ne se produit pas (réaction inhibée (**Réaction IV.21**)) et la formation des radicaux $\text{CO}_3^{\cdot-}$ par les radicaux $\cdot\text{OH}$ (**Réaction IV.14**) et par les trous positifs h_{BV}^+ (**Réactions IV.20 et IV.18** inhibées) ont été empêchés. Toutes les voies possibles de dégradation de HPyBr dans le système $\text{TiO}_2/\text{CO}_3^{2-}/\text{UV}$ ont été alors inhibés.

Plusieurs auteurs sont en accord avec cette hypothèse. Ils ont également constaté que les radicaux carbonates participaient à la dégradation de certains polluants organiques [54-57]. En résumé, les ions carbonates peuvent agir en tant que promoteur dans les systèmes TiO₂/UV et inhibiteur dans les systèmes ZnO/UV pour la dégradation de HPyBr.

2.3. Etude de la minéralisation

Pour compléter l'étude de dégradation photocatalytique de HPyBr, le processus de minéralisation a été contrôlé par la demande chimique en oxygène (DCO) et le carbone organique total (COT), où il a été mesuré en fonction du temps d'irradiation. Les *figures IV.20 (a)* et *IV.20 (b)* montrent les cinétiques de dégradation et de minéralisation de HPyBr (10^{-4} mol L⁻¹) avec 1 g L⁻¹ de catalyseur (ZnO ou TiO₂) à pH naturel (pH = 5,9 ± 0,2) sous irradiation UV à 365 nm. Les résultats montrent qu'après 180 minutes de réaction photocatalytique, les réductions de la DCO étaient respectivement de 100% et 63% pour les systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV. Alors que les réductions de COT étaient respectivement d'environ 52% et 50% après 7 heures d'irradiation. Il convient également de noter que la dégradation de HPyBr est presque totale après 120 minutes d'irradiation en présence de ZnO et de TiO₂, où les taux d'élimination sont respectivement de 94% et 89%, alors que leur minéralisation n'a été que partiellement atteinte aux mêmes temps d'irradiation: 67% et 51% de la DCO et 30%, 3% du COT pour ZnO et TiO₂, respectivement. Cela indique que la minéralisation de la solution diminue plus lentement que la dégradation du substrat. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les molécules de HPyBr ne sont pas directement minéralisées, mais transformées en photoproduits intermédiaires. Parmi ceux-ci, les acides carboxyliques sont plus résistants à la minéralisation et ne peuvent pas être détectés par CLHP. Au total, ces photoproduits générés peuvent avoir d'autres cycles de dégradation pour compléter la minéralisation totale.

Par contre, on peut observer que les pourcentages de minéralisation mesurés par le COT sont inférieurs à ceux de la DCO pour les deux systèmes. En fait, le COT est indépendant de l'état d'oxydation de la matière organique et ne mesure pas les autres éléments liés organiquement, tels que l'hydrogène, l'azote et les éléments inorganiques. Ces derniers peuvent également être oxydés et contribuer ensuite à la détermination de la DCO.

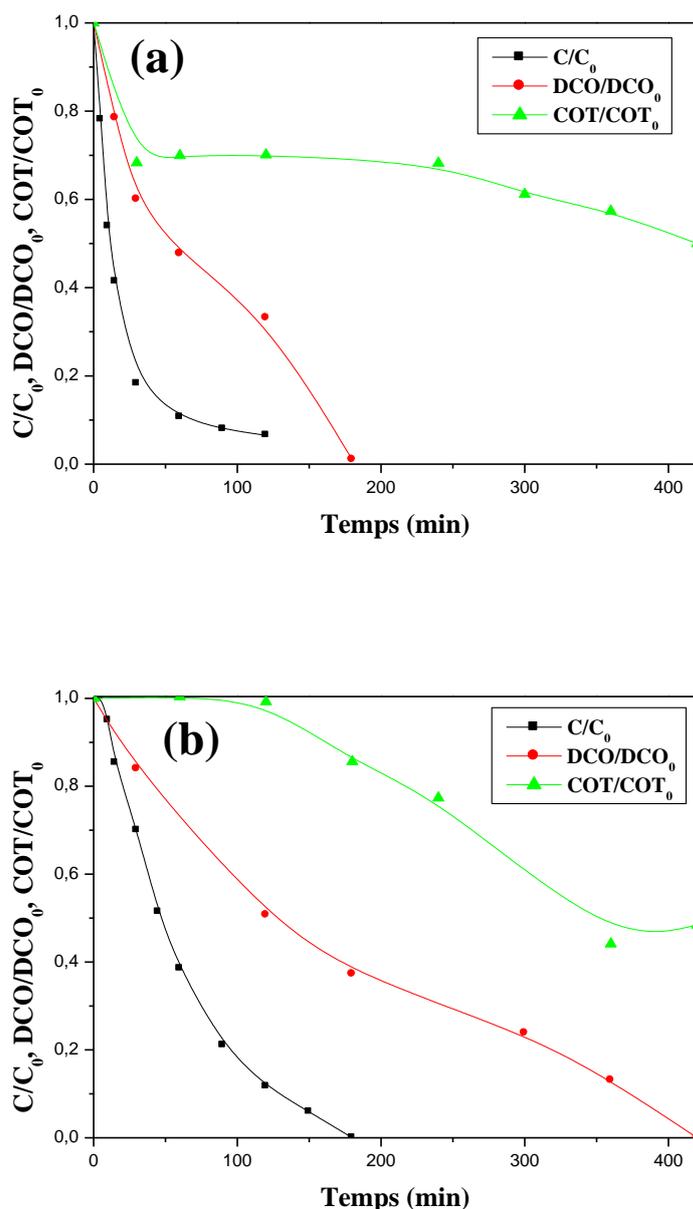


Figure IV.20: Comparaison de la dégradation et la minéralisation (DCO, COT) du HPyBr dans les deux systèmes ZnO/UV (a) et TiO₂ P25/UV (b): ($[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ à $\text{pH} = 5.9 \pm 0.2$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$).

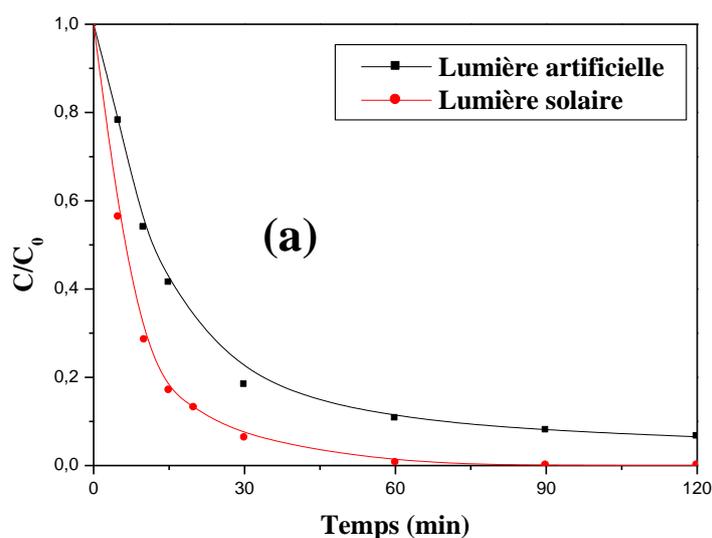
2.4. Effet de l'irradiation solaire

De nombreux travaux ont montré que l'utilisation de l'énergie solaire est une bonne alternative dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques par TiO₂ et ZnO [58-63, 3]. D'un point de vue économique, cette énergie peut être utilisée à la place des sources de lumière artificielle qui ont besoin d'une haute puissance électrique et peuvent être de ce fait très dangereuses et très coûteuses.

Tous d'abord, les conditions environnementales de toutes les irradiations solaires ont été déjà présentées dans le chapitre II, paragraphe 2.4.

En effet, pour se rapprocher aux conditions environnementales et afin de voir l'effet de la lumière naturelle sur la dégradation photocatalytique du HPyBr par le TiO₂ et le ZnO, deux différentes solutions de HPyBr (10^{-4} mol L⁻¹) en présence de ZnO ou de TiO₂ ([TiO₂] = [ZnO] = 1 g L⁻¹) et à pH naturel (pH = 5,9) ont été exposées séparément à la lumière solaire et sous agitation au mois de Juin 2017 avec une température moyenne de 32°C. Les cinétiques de dégradation du HPyBr par lumière naturelle ont été comparées avec celle de la lumière artificielle. Les résultats expérimentaux sont reportés dans la *figure IV.21 (a) et IV.21 (b)*.

Les résultats trouvés montrent que le taux de dégradation du HPyBr est de 100 % après 120 min d'exposition pour le système ZnO/lumière solaire et 100% après 75 min pour le système TiO₂/ lumière solaire. De plus, il apparaît d'après la *figure IV.21* que la dégradation du HPyBr sous l'irradiation solaire est plus rapide que sa dégradation sous l'irradiation par des rayons UV à 365 nm.



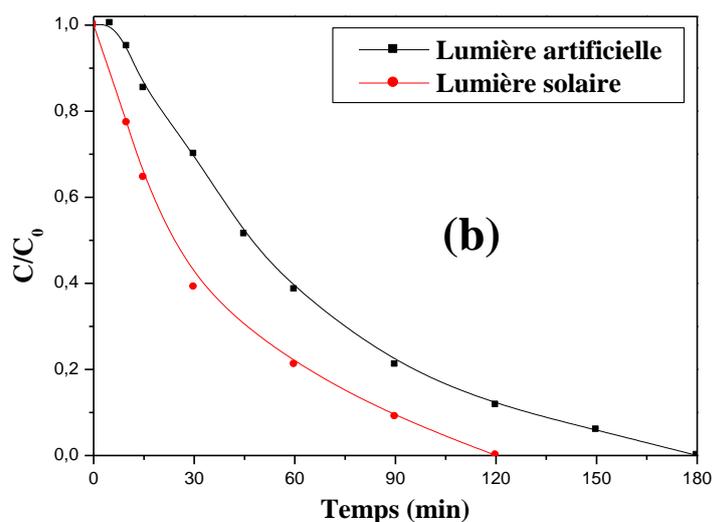


Figure IV.21: Cinétiques de dégradation du HPyBr par les deux systèmes ZnO/UV(a) et TiO₂/UV(b) en présence de la lumière naturelle et artificielle ($[HPyBr] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ à $pH = 5,9 \pm 0,2$).

Les valeurs des paramètres cinétiques (k_{app} , $t_{1/2}$ et R^2) relatives aux données expérimentales obtenues pour les deux expériences sont bien résumées dans le **tableau IV.4**.

Tableau IV.4 : Les constantes de vitesse k_{app} , temps de demi-vie $t_{1/2}$ et les constantes de détermination R^2 .

Source lumineuse	Type de catalyseur	$k_{app} \times 10^2$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Lumière artificielle (lampes électriques)	ZnO	5,72	12,11	0,99
	TiO ₂	1,29	53,73	0,98
Lumière naturelle (solaire)	ZnO	12,01	5,77	≈ 1
	TiO ₂	3,17	21,86	≈ 1

D'après le tableau présenté précédemment (**Tableau IV.4**), on constate que la constante de vitesse apparente k de la dégradation du HPyBr est plus importante sous irradiation solaire, elle représente pratiquement le double de la valeur des irradiations à 365 nm. Par conséquent, le temps de demi-vie du HPyBr sous irradiation solaire est plus court que le temps de demi-vie sous irradiation UV. Cette amélioration est due à la différence de la nature des sources d'irradiation naturelle et artificielle où le flux photonique n'est pas le même dans les deux cas.

Par conséquent, le rayonnement artificiel possède un flux de $0,45 \text{ mW cm}^{-2}$ alors que le flux du rayonnement solaire mesuré à 365 nm est de $1,875 \text{ mW cm}^{-2}$ (4 fois plus grand que celle des lampes). En effet, plus les irradiations pénètrent dans le photocatalyseur plus la génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ est très importante. Ce qui conduit en dernier lieu à un taux de dégradation élevé.

Ces résultats confirment que notre processus (photocatalyse hétérogène) pourrait être appliqué à grande échelle dans les stations de traitement des eaux dans les régions bien ensoleillées, et notamment dans la région du bassin méditerranéen en baissant le coût du traitement de façon significative.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, deux oxydes métalliques ont été utilisés comme catalyseur hétérogène et leurs performances pour la dégradation d'un liquide ionique de la famille des pyridinium ont été étudiés.

Les résultats obtenus dans ce travail permettent de conclure que :

- Un faible pourcentage d'adsorption du HPyBr a été obtenu en présence des deux catalyseurs à pH libre, expliqué par l'absence d'interaction liquide-solide à l'obscurité.
- Les essais menés sur la dégradation photocatalytique du substrat ont démontré que le système ZnO/UV était plus efficace que le système TiO₂/UV. Ainsi que la concentration des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ est importante pour le système ZnO/UV par rapport au système TiO₂/UV.
- Les concentrations optimales en TiO₂ et ZnO pour notre réacteur sont de 1 g L^{-1} .
- La photodégradation de HPyBr s'est avérée suivre une cinétique de pseudo-premier ordre dans les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV et la cinétique de disparition du HPyBr est bien décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.
- Les deux catalyseurs réagissent différemment avec la variation de pH. La dégradation de HPyBr est accélérée à pH basique (pH = 11) dans le cas de ZnO/UV et à pH acide dans le cas de TiO₂/UV.
- L'ajout du peroxyde d'hydrogène présente deux effets différents: le premier était de favoriser la dégradation de notre substrat (Système TiO₂/UV), et le second était d'inhiber cette même dégradation par effet de piège des radicaux hydroxyles (Système ZnO/UV). En revanche, l'excès de H₂O₂ a créé un effet d'autoinhibition qui annule l'effet accélérateur.

- L'inhibition significative de la réaction photocatalytique par l'addition des piègeurs chimique tels que l'isopropanol et le triéthanolamine confirme que la voie majoritaire de la dégradation du HPyBr est due aux radicaux hydroxyle formés par l'irradiation de la surface des photocatalyseurs.
- L'ajout des substances humiques inhibe largement la dégradation du HPyBr dans les deux systèmes étudiés (ZnO/UV et TiO₂/UV).
- La présence des anions Cl⁻ et SO₄²⁻ conduit à une inhibition partielle de la dégradation du HPyBr pour les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV.
- Les ions carbonates et bicarbonates peuvent agir en tant que promoteur dans le système (TiO₂/UV) et inhibiteur dans le système (ZnO/UV) pour la dégradation de HPyBr.
- Les taux de minéralisation du HPyBr à partir de la DCO et de COT étaient respectivement de 67%, 30% et 51%, 3% après 120 min d'irradiation dans les systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV.
- L'étude de la dégradation photocatalytique de HPyBr dans des réacteurs cylindriques en Pyrex utilisant le rayonnement solaire, a montré que l'efficacité à cette échelle est plus importante comparativement à celle observée dans les manipulations réalisées à l'échelle du rayonnement artificielle au laboratoire.

Ces résultats indiquent que ces oxydes métalliques peuvent être utilisés efficacement dans le traitement des eaux usées.

Références bibliographiques

- [1] Boutiti, A., R. Zouaghi, S. E. Bendjabeur, S. Guittonneau, and T. Sehili. 2017. “Photodegradation of 1-Hexyl-3-Methylimidazolium by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂: Influence of pH and Chloride.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 336: 164–69.
- [2] Fenoll, J., P. Hellin, C. M. Martinez, P. Flores, and S. Navarro. 2012. “Semiconductor-Sensitized Photodegradation of S-Triazine and Chloroacetanilide Herbicides in Leaching Water Using TiO₂ and ZnO as Catalyst under Natural Sunlight.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 238: 81–87.
- [3] Sakthivel, S., B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan. 2003. “Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂.” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77 (1): 65–82.
- [4] Finčur, N. L., J. B. Krstić, F. S. Šibul, D. V. Šojić, V. N. Despotović, N. D. Banić, B. F. Abramović, et al. 2017. “Removal of Alprazolam from Aqueous Solutions by Heterogeneous Photocatalysis: Influencing Factors, Intermediates, and Products.” *Chemical Engineering Journal* 307:1105–15.
- [5] N. Hadj Salah, M. Bouhelassaa, S. Bekkouche, and A. Boultii. 2004. “Study of Photocatalytic Degradation of Phenol.” *Desalination* 166: 347–54.
- [6] Kitsiou, V., N. Filippidis, D. Mantzavinos, and I. Poullos. 2009. “Heterogeneous and Homogeneous Photocatalytic Degradation of the Insecticide Imidacloprid in Aqueous Solutions.” *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (1–2): 27–35.
- [7] NienáSchuchmann, M., & Sonntag, C. (1993). Oxidation of benzene by the OH radical. A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (3), 289-297.
- [8] Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Curco, D., & Gimenez, J. (1997). Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: comparison with a medium concentrating solar collector. *Water Science and Technology*, 35(4), 157-164.
- [9] Piscopo, A. (2002). *Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées: applications aux traitements sélectifs et exemple d'utilisation de catalyseurs supportés* (Doctoral dissertation, Université Paul Verlaine-Metz).
- [10] Zouaghi, R., Zertal, A., David, B. and Guittonneau, S., 2007. Photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 20(2), pp.163-172.

- [11] Pramauro, E., Vincenti, M., Augugliaro, V., & Palmisano, L. (1993). Photocatalytic degradation of monuron in aqueous titanium dioxide dispersions. *Environmental science & technology*, 27(9), 1790-1795.
- [12] Konstantinou, I.K. and Albanis, T.A., 2004. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review." *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), pp.1-14.
- [13] Khodja, A. A., Sehili, T., Pilichowski, J. F., & Boule, P. (2001). Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141(2-3), 231-239.
- [14] Bouanimba, N., Zouaghi, R., Laid, N. and Sehili, T., 2011. "Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts." *Desalination*, 275(1-3), pp.224-230.
- [15] Behnajady, M.A., Modirshahla, N. and Hamzavi, R., 2006. "Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst." *Journal of hazardous materials*, 133(1-3), pp.226-232.
- [16] Zhang, J. and Nosaka, Y., 2013. Quantitative detection of OH radicals for investigating the reaction mechanism of various visible-light TiO₂ photocatalysts in aqueous suspension. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(3), pp.1383-1391.
- [17] Nakabayashi, Y. and Nosaka, Y., 2015. "The pH dependence of OH radical formation in photo-electrochemical water oxidation with rutile TiO₂ single crystals." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(45), pp.30570-30576.
- [18] Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and pigments*, 68(2-3), 133-142.
- [19] Muneer, M., Theurich, J., & Bahnemann, D. (2001). Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 1, 2-diethyl phthalate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 143(2-3), 213-219.
- [20] San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., & Çınar, Z. (2001). Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139(2-3), 225-232.
- [21] Qamar, M., Saquib, M., & Muneer, M. (2005). Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, chrysoidine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions. *Desalination*, 186(1-3), 255-271.

- [22] Chen, S., & Liu, Y. (2007). Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere*, 67(5), 1010-1017.
- [23] Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 520-529.
- [24] Gau, S. H., & Chang, F. S. (1996). Improved Fenton method to remove recalcitrant organics in landfill leachate. *Water Science and Technology*, 34(7-8), 455-462.
- [25] Wei, L., Shifu, C., Wei, Z., & Sujuan, Z. (2009). Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous materials*, 164(1), 154-160.
- [26] Dugandžić, A. M., Tomašević, A. V., Radišić, M. M., Šekuljica, N. Ž., Mijin, D. Ž., & Petrović, S. D. (2017). Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336, 146-155.
- [27] Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes—a comparative study. *Separation and Purification Technology*, 48(3), 297-303.
- [28] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 17(2), 513-886.
- [29] Rasalingam, S., Kibombo, H.S., Wu, C.M., Peng, R., Baltrusaitis, J. and Koodali, R.T., 2014. "Competitive role of structural properties of titania–silica mixed oxides and a mechanistic study of the photocatalytic degradation of phenol." *Applied catalysis B: environmental*, 148, pp.394-405.
- [30] Coelho, C. (2009). *Fluorescence et propriétés photochimiques des matières organiques naturelles* (Doctoral dissertation).
- [31] Abdullah, M., Low, G.K. and Matthews, R.W., 1990. "Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide." *Journal of Physical Chemistry*, 94(17), pp.6820-6825.
- [32] Low, G. K., McEvoy, S. R., & Matthews, R. W. (1991). Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environmental science & technology*, 25(3), 460-467.

- [33] Vaz, J. L., Boussaoud, A., Ichou, Y. A., & Petit-Ramel, M. (1998). Photominéralisation de l'uracile et des 5-halogeno-uraciles sur le dioxyde de titane. Effet du pH et de quelques anions sur la photodégradation de l'uracile. *Analisis*, 26(2), 83-87.
- [34] Qourzal, S., Tamimi, M., Assabbane, A., & Ait-Ichou, Y. (2007). Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β -naphthol en présence de TiO₂. *Comptes Rendus Chimie*, 10(12), 1187-1194.
- [35] Alahiane, S., Qourzal, S., El Ouardi, M., Belmouden, M., Assabbane, A., & Ait-Ichou, Y. (2013). Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂. *J. Mater. Environ. Sci*, 4(239250), 31.
- [36] Kiwi, J., Lopez, A., & Nadtochenko, V. (2000). Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). *Environmental Science & Technology*, 34(11), 2162-2168.
- [37] Yajun, W., Kecheng, L. U., & Changgen, F. E. N. G. (2013). Influence of inorganic anions and organic additives on photocatalytic degradation of methyl orange with supported polyoxometalates as photocatalyst. *Journal of Rare Earths*, 31(4), 360-365.
- [38] Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., & Murugesan, V. (2002). Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere*, 46(8), 1173-1181.
- [39] Chen, H. Y., Zahraa, O., & Bouchy, M. (1997). Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 37-44.
- [40] Tanaka, K., Padermpole, K., & Hisanaga, T. (2000). Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water research*, 34(1), 327-333.
- [41] Burns, R. A., Crittenden, J. C., Hand, D. W., Selzer, V. H., Sutter, L. L., & Salman, S. R. (1999). Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis of TCE. *Journal of Environmental Engineering*, 125(1), 77-85.
- [42] Hu, C., Jimmy, C. Y., Hao, Z., & Wong, P. K. (2003). Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(1), 35-47. [43] Yajun, W., Kecheng, L. U., & Changgen, F. E. N. G. (2013). Influence of inorganic anions and organic additives on photocatalytic degradation of methyl orange with supported polyoxometalates as photocatalyst. *Journal of Rare Earths*, 31(4), 360-365.
- [44] Lair, A., Ferronato, C., Chovelon, J. M., & Herrmann, J. M. (2008). Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: an investigation of the influence of

inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193(2-3), 193-203.

[45] Canonica, S., Kohn, T., Mac, M., Real, F. J., Wirz, J., & von Gunten, U. (2005). Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds. *Environmental science & technology*, 39(23), 9182-9188.

[46] Daneshvar, N., Behnajady, M. A., & Asghar, Y. Z. (2007). Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. *Journal of hazardous materials*, 139(2), 275-279.

[47] Kochany, J. (1992). Effects of carbonates on the aquatic photodegradation rate of bromoxynil (3, 5-dibromo-4-hydroxybenzotriole) herbicide. *Chemosphere*, 24(8), 1119-1126.

[48] Pelaez, M., Armah, A., O'Shea, K., Falaras, P., & Dionysiou, D. D. (2011). Effects of water parameters on the degradation of microcystin-LR under visible light-activated TiO₂ photocatalyst. *Water research*, 45(12), 3787-3796.

[49] Grebel, J. E., Pignatello, J. J., & Mitch, W. A. (2010). Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters. *Environmental science & technology*, 44(17), 6822-6828.

[50] Joffe, A., Geacintov, N. E., & Shafirovich, V. (2003). DNA lesions derived from the site selective oxidation of guanine by carbonate radical anions. *Chemical research in toxicology*, 16(12), 1528-1538.

[51] Mazellier, P., Leroy, É., De Laat, J., & Legube, B. (2002). Transformation of carbendazim induced by the H₂O₂/UV system in the presence of hydrogenocarbonate ions: involvement of the carbonate radical. *New journal of chemistry*, 26(12), 1784-1790.

[52] Larson, R. A., & Zepp, R. G. (1988). Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives. *Environmental Toxicology and Chemistry: an International Journal*, 7(4), 265-274.

[53] Lai, W. W. P., Hsu, M. H., & Lin, A. Y. C. (2017). The role of bicarbonate anions in methotrexate degradation via UV/TiO₂: mechanisms, reactivity and increased toxicity. *Water research*, 112, 157-166.

[54] Orellana-García, F., M. A. Álvarez, M. V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, and M. Sánchez-Polo. (2015). "Effect of HO, SO₄⁻ and CO₃⁻/HCO₃ Radicals on the Photodegradation of the Herbicide Amitrole by UV Radiation in Aqueous Solution." *Chemical Engineering Journal* 267: 182-90.

- [55] Sánchez-Polo, M., R. Ocampo-Pérez, J. Rivera-Utrilla, and A. J. Mota. (2013). “Comparative Study of the Photodegradation of Bisphenol A by HO, SO₄⁻ and CO₃⁻/HCO₃ Radicals in Aqueous Phase.” *Science of the Total Environment* 463: 423–31.
- [56] Liu, Y., X. He, X. Duan, Y. Fu, and D. D. Dionysiou. (2015). “Photochemical Degradation of Oxytetracycline: Influence of pH and Role of Carbonate Radical.” *Chemical Engineering Journal* 276: 113–21.
- [57] Zhang, G., X. He, M. N. Nadagouda, K. E. O’Shea, and D. D. Dionysiou. (2015). “The Effect of Basic pH and Carbonate Ion on the Mechanism of Photocatalytic Destruction of Cylindrospermopsin.” *Water Research* 73: 353–61.
- [58] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1-59.
- [59] Gautam, S., Kamble, S. P., Sawant, S. B., & Pangarkar, V. G. (2005). Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation. *Chemical Engineering Journal*, 110(1-3), 129-137.
- [60] F. Hussein and T. Abbas, (2010). “Photocatalytic treatment of textile industrial wastewater,” *International Journal of Chemical Sciences*, vol. 8, no. 3, pp. 1353–1364.
- [61] F. H. Hussein and T. Abbas, (2010). “Solar photolysis and photocatalytic treatment of textile industrial wastewater,” *International Journal of Chemical Sciences*, vol. 8, no. 3, pp. 1409–1420.
- [62] A Akyol, A., Yatmaz, H. C., & Bayramoglu, M. (2004). Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54(1), 19-24.
- [63] Akbal, F. (2005). Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: effect of operational parameters. *Environmental Progress*, 24(3), 317-322.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre général d'étude et de comparaison des performances et de l'efficacité de différents procédés photochimiques en phase homogène et hétérogène pour le traitement des eaux polluées par les liquides ioniques. Le polluant choisi lors de cette étude est un liquide ionique à base de cation pyridinium qui est le bromure de 1-hexylpyridinium (HPyBr) en solution aqueuse.

L'étude des systèmes photochimiques en milieu homogène (UV, H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺ et H₂O₂/Fe²⁺/UV) sur la disparition du HPyBr a montré que le processus de dégradation est relativement rapide à 254 nm. Par contre, ce processus est négligeable à 365 nm et sous rayonnement solaire. Le HPyBr est très photolysable à 254 nm mais l'irradiation à cette longueur d'onde ne peut pas être utilisée pour l'étude photochimique des réactions dans le cas des conditions environnementales. Le rendement d'élimination du HPyBr par photolyse directe a été influencé par la concentration initiale en substrat, où l'on a noté que ce dernier s'améliore lorsque celle-ci diminue. Le couplage H₂O₂/UV est nettement plus efficace que la photolyse directe seule pour dégrader notre polluant. En outre, l'efficacité est renforcée par l'élévation de la dose de H₂O₂ jusqu'à une limite imposée par les réactions d'auto-inhibition. Le rôle des espèces radicalaires a été mis en évidence dans le système H₂O₂/UV par l'ajout d'inhibiteurs de radicaux hydroxyle ·OH. Les résultats obtenus montrent que les solutions aqueuses contenant le HPyBr peuvent être dégradées de façon efficace par le système Fenton et photo-Fenton. Cependant, il existe très peu de différence dans les cinétiques de disparition entre les réactions de Fenton et photo-Fenton. De plus, Le taux de dégradation du HPyBr par ces procédés augmente avec l'augmentation des doses en réactifs (Fe²⁺, H₂O₂) jusqu'à une limite qui dépend du rapport des concentrations initiales des trois composés impliqués dans la réaction ([HPyBr]₀, [Fe²⁺]₀, [H₂O₂]₀). La comparaison des performances des différents procédés utilisés pour la dégradation du HPyBr en milieu homogène a montré que les procédés H₂O₂/UV254 nm et Fe²⁺/H₂O₂/UV365 nm sont les plus efficaces.

En photocatalyse hétérogène, deux semiconducteurs ont été utilisés afin de comparer leur photoactivité sur la dégradation et la minéralisation du HPyBr. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le pourcentage d'adsorption du HPyBr est négligeable en présence de deux catalyseurs. Les essais menés sur la dégradation photocatalytique du substrat ont démontré que le système ZnO/UV était plus efficace que le système TiO₂/UV. Ainsi que, la concentration des radicaux hydroxyle ·OH est importante pour le système ZnO/UV par rapport au système TiO₂/UV. La concentration optimale des deux catalyseurs se situe à 1 g

Conclusion générale

par litre de solution. La photodégradation de HPyBr s'est avérée suivre une cinétique de pseudo-premier ordre dans les deux systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV et la cinétique de disparition du HPyBr est correctement décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les deux catalyseurs réagissent différemment avec la variation de pH. La dégradation de HPyBr est accélérée à pH basique (pH = 11) dans le cas de ZnO/UV et à pH acide dans le cas de TiO₂/UV. L'ajout du peroxyde d'hydrogène présente deux effets différents: le premier est de favoriser la dégradation de notre substrat (Système TiO₂/UV), et le second est d'inhiber cette même dégradation par effet de piège des radicaux hydroxyles (Système ZnO/UV). En revanche, l'excès de H₂O₂ a créé un effet d'autoinhibition qui annule l'effet accélérateur. L'inhibition significative de la réaction photocatalytique par l'addition des piègeurs chimique tels que l'isopropanol et le triéthanolamine confirme que la voie majoritaire de la dégradation du HPyBr est due aux radicaux hydroxyle formés par l'irradiation de la surface des photocatalyseurs. L'ajout des substances humiques, des ions chlorure et des ions sulfates présentent un effet largement négatif sur la dégradation du HPyBr dans les deux systèmes étudiés (ZnO/UV et TiO₂/UV). Les ions carbonates et bicarbonates peuvent agir en tant que promoteur dans le système (TiO₂/UV) et inhibiteur dans le système (ZnO/UV) pour la dégradation de HPyBr. La minéralisation du HPyBr à partir de la DCO et de COT diminue en fonction du traitement mais plus lentement que la dégradation, ceci confirme que le traitement du HPyBr par le procédé photocatalytique conduit à la diminution de la teneur en matière organique, cependant cela nécessite une durée de traitement relativement plus lente. L'étude de la dégradation photocatalytique de HPyBr dans des réacteurs cylindriques en Pyrex utilisant le rayonnement solaire, a montré que l'efficacité à cette échelle est plus importante comparativement à celle observée dans les manipulations réalisées à l'échelle du rayonnement artificielle au laboratoire.

Les résultats de cette étude fournissent une nouvelle connaissance concernant la dégradation du HPyBr par différents procédés photochimiques. C'est un résultat très encourageant pour l'application de ces procédés dans le traitement des eaux contaminés par les liquides ioniques.

RESUMÉS

Résumé:

Cette étude a porté sur l'application des procédés photochimiques (photolyse directe et procédés d'oxydation avancée) dans la dégradation d'un liquide ionique ; le bromure de 1-hexylpyridinium (HPyBr) en solution aqueuse. Ces expériences se sont déroulées en phase homogène et en phase hétérogène. En milieu homogène, la dégradation du HPyBr a été étudiée par différents procédés photochimiques (UV_{254 nm}, UV_{365 nm}, irradiation solaire et H₂O₂/UV_{254 nm}) et par le réactif de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) et photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV_{365 nm}). Différents paramètres physico-chimiques ont été testés afin d'optimiser l'efficacité de ces procédés. La comparaison des performances des différents procédés étudiés montre que les procédés H₂O₂/UV_{254 nm} et Fe²⁺/H₂O₂/UV_{365 nm} sont les plus efficaces. En milieu hétérogène, deux oxydes métalliques tels que le ZnO et TiO₂ p25 Degussa ont été utilisés afin de comparer leur photoactivité sur la dégradation et la minéralisation du HPyBr. Les résultats obtenus montrent que le pourcentage d'adsorption du HPyBr est négligeable en présence des deux catalyseurs. Les essais menés sur la dégradation photocatalytique du HPyBr ont démontré que le système ZnO/UV était plus efficace que le système TiO₂/UV, et la cinétique de disparition du HPyBr est correctement décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. L'influence des paramètres expérimentaux sur la vitesse de dégradation (concentration de substrat, concentrations des catalyseurs, pH, l'ajout de peroxyde d'hydrogène, les substances humiques, les ions inorganiques...) a été étudiée. L'inhibition significative de la réaction photocatalytique par l'addition des piègeurs chimique tels que l'isopropanol et le triéthanolamine confirme que la voie majoritaire de la dégradation du HPyBr est due aux radicaux hydroxyle [•]OH formés par l'irradiation de la surface des photocatalyseurs. L'oxydation (DCO) et la minéralisation (COT) diminuent en fonction du traitement mais plus lentement que la dégradation, ceci confirme que le traitement du HPyBr par le procédé photocatalytique conduit à la diminution de la teneur en matière organique, cependant cela nécessite une durée de traitement relativement plus lente. Afin de vérifier la faisabilité du processus photocatalytique dans l'environnement, les deux systèmes ont été étudiés sous irradiation solaire. Les résultats montrent que l'efficacité à cette échelle est plus importante comparativement au rayonnement artificielle.

Mots clés : Liquide ionique, Photodégradation, Procédés d'Oxydation Avancée, Radicaux hydroxyle, Photocatalyse.

Abstract:

This study focused on the application of photochemical processes (direct photolysis and advanced oxidation processes) in the degradation of an ionic liquid; 1-hexylpyridinium bromide (HPyBr) in aqueous solution. These experiments were conducted in homogeneous phase and in heterogeneous phase. In homogeneous medium, the degradation of HPyBr was studied by different photochemical processes (UV_{254 nm}, UV_{365 nm}, solar irradiation and H₂O₂/UV_{254 nm}) and by Fenton reagent (Fe²⁺/H₂O₂) and photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV_{365 nm}). Various physico-chemical parameters have been tested in order to optimize the efficiency of these processes. The comparison of the performances of the various processes studied shows that H₂O₂/UV_{254 nm} and Fe²⁺/H₂O₂/UV_{365 nm} processes are the most efficient. In heterogeneous medium, two metal oxides such as ZnO and TiO₂ p25 Degussa were used to compare their photoactivity on the degradation and mineralization of HPyBr. The results obtained show that the percentage of HPyBr adsorption is negligible in the presence of both catalysts. The photocatalytic degradation tests of HPyBr showed that ZnO/UV system was more efficient than the TiO₂/UV system, and the disappearance kinetic of HPyBr is correctly described by the Langmuir-Hinshelwood model. The influence of the experimental parameters on the rate of degradation (substrate concentration, catalyst concentrations, pH, the addition of hydrogen peroxide, humic substances, inorganic ions, etc.) was studied. The significant inhibition of the photocatalytic reaction by the addition of chemical scavengers such as isopropanol and triethanolamine confirms that the major pathway for the degradation of HPyBr is due to the hydroxyl [•]OH radicals formed by irradiation of the photocatalyst surface. The oxidation (COD) and the mineralization (TOC) decrease according to the treatment but more slowly than the degradation, this confirms that the treatment of HPyBr by the photocatalytic process leads to the decrease of the organic matter content, however it requires a relatively slow processing time. In order to verify the feasibility of the photocatalytic process in the environment, both systems were studied under solar irradiation. The results show that the efficiency at this scale is greater than artificial radiation.

Keywords: Ionic liquid, Photodegradation, Advanced oxidation processes, Hydroxyl radicals, Photocatalysis.

ملخص:

ركزت هذه الدراسة على تطبيق العمليات الضوئية (التحلل الضوئي المباشر و عمليات الأكسدة المتقدمة) في تفكك السائل الأيوني، بروميرهيكل بيريدينيوم في محلول مائي، أجريت هذه التجارب في وسط متجانس و وسط غير متجانس. في الوسط المتجانس، تمت دراسة تفكك HPyBr من خلال العديد من العمليات الكيميائية الضوئية (UV₂₅₄ nm، UV₃₆₅ nm، الإشعاع الشمسي و H₂O₂/UV₂₅₄ nm) و من خلال المفاعل فانتون و الفانتون الضوئي، و قد تم اختبار مختلف العوامل الفيزيائية و الكيميائية من أجل تحسين كفاءة هذه العمليات. بمقارنة أداء مختلف هذه العمليات التي تمت دراستها تبين أن H₂O₂/UV₂₅₄ nm و Fe²⁺/H₂O₂/UV₃₆₅ nm هما العمليتين الأكثر فعالية. في الوسط الغير المتجانس، تم استخدام ZnO و TiO₂ P25 Degussa من أجل مقارنة نشاطيهما الضوئي على التفكك و التحلل الكلي لـ HPyBr. تظهر النتائج المتحصل عليها أن نسبة ادمصاص HPyBr مهمة في وجود كلا المحفرين. كما أظهرت اختبارات التحفيز الضوئي لـ HPyBr أن النظام ZnO/UV أكثر فعالية من النظام TiO₂/UV، و لقد تبين أن حركية اختفاء المركب تتم بشكل صحيح وفق نموذج Langmuir-Hinshelwood. تمت دراسة تأثير مختلف العوامل التجريبية على معدل تفكك HPyBr. إن التثبيط الكبير في تفاعل التحفيز الضوئي عن طريق إضافة المثبطات الكيميائية مثل الإيزوبروبانول و تريإيتانول أمين يؤكد أن المسار الرئيسي لتفكك HPyBr راجع إلى جذور الهيدروكسل الناتجة عن إشعاع سطح المحفرين الضوئيين. الأكسدة بواسطة DCO و التمدن بواسطة TOC يتناقصان وفقا للمعالجة و لكن بشكل أبطأ من التفكك و هذا يؤكد أن علاج HPyBr بواسطة عملية التحفيز الضوئي يؤدي إلى انخفاض محتوى المادة العضوية، و مع ذلك فإن المعالجة تتطلب وقت كبير نسبيا. من أجل التحقق من إمكانية عملية التحفيز الضوئي في البيئة، تمت دراسة كلا النظامين في وجود أشعة الشمس حيث أظهرت النتائج أن الفعالية في هذا المقياس أكبر بكثير مقارنة بالإشعاع الاصطناعي.

الكلمات المفتاحية: السائل الأيوني، التحلل الضوئي، عمليات الأكسدة المتقدمة، جذور الهيدروكسل، التحفيز الضوئي.

Références bibliographiques

Introduction générale

- [1] Plechkova, N. V., & Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 123-150.
- [2] Hallett, J. P., & Welton, T. (2011). Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chemical reviews*, 111(5), 3508-3576.
- [3] Pârvulescu, V. I., & Hardacre, C. (2007). Catalysis in ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107(6), 2615-2665.
- [4] van Rantwijk F, Sheldon R. (2007). Biocatalysis in ionic liquids. *Chem.Rev*, 107(6):2757-85.
- [5] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., & Morvan, D. (2010). Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373(1-2), 1-56.
- [6] Itoh, H., Naka, K., & Chujo, Y. (2004). Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation. *Journal of the American Chemical Society*, 126(10), 3026-3027.
- [7] Nakashima, T., & Kimizuka, N. (2003). Interfacial synthesis of hollow TiO₂ microspheres in ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 125(21), 6386-6387.
- [8] Hapiot, P., & Lagrost, C. (2008). Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids. *Chemical reviews*, 108(7), 2238-2264.
- [9] Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H., & Scrosati, B. (2011). Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. In *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 129-137).
- [10] Jain, N., Kumar, A., Chauhan, S., & Chauhan, S. M. S. (2005). Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 5(61), 1015-1060.
- [11] Hough, W. L., Smiglak, M., Rodríguez, H., Swatloski, R. P., Spear, S. K., Daly, D. T., ... & Davis Jr, J. H. (2007). The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New Journal of Chemistry*, 31(8), 1429-1436.
- [12] Han X, Armstrong DW. (2007). Ionic liquids in separations. *Acc.Chem.Res.*;40:1079-86.
- [13] Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I., & Davis, J. H. (2002). CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. *Journal of the American Chemical Society*, 124(6), 926-927.

Chapitre I

- [1] Revelli, A. L. (2010). *Etude thermodynamique des liquides ioniques: applications à la protection de l'environnement* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [2] Dunod, P., Vaultier, M. (2010). Liquides Ioniques et Sels d'Onium à Tâches Spécifiques comme nouveaux outils pour le développement durable. *UMR CNRS 6510, SESO, Campus de Beaulieu, Université de Rennes /Rennes, 35042 cedex, France.*
- [3] Chowdhury, S., Mohan, R. S., & Scott, J. L. (2007). Reactivity of ionic liquids. *Tetrahedron*, 63(11), 2363-2389.
- [4] Gutel, T. (2007). *Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [5] Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.
- [6] Rogers, R. D. (2007). Materials science: reflections on ionic liquids. *Nature*, 447(7147), 917.
- [7] Walden, P. (1914). Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)*, 1800.
- [8] Wilkes, J. S. (2002). A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2), 73-80.
- [9] Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 965-967.
- [10] Bouchardy, L. (2016). *Elaboration de liquides ioniques (chiraux) réversibles et applications en catalyse organique et en glycochimie. Carbènes N-hétérocycliques chiraux: synthèse et application dans la réaction d'addition conjuguée* (Doctoral dissertation).
- [11] P. Joan Brennecke.P. Kenneth Seddon.P. Kenneth Marsh.Dr. Joe Magee “Workshop on Ionic Liquids: Properties of Ionic Liquids and their Application in Chemical Engineering ». IACT/IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics,Rostock, Germany, 27 July to 2 August 2002.
- [12] BATOUCHE Khaled, « Intercalation de liquides ioniques dans les argiles ». Mémoire magister, Constantine, 2010.
- [13] Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.

- [14] Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2133-2140.
- [15] Pereiro, A. B., & Rodriguez, A. (2007). Study on the phase behaviour and thermodynamic properties of ionic liquids containing imidazolium cation with ethanol at several temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(6), 978-989.
- [16] Pereiro, A. B., Verdía, P., Tojo, E., & Rodríguez, A. (2007). Physical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate as a function of temperature. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(2), 377-380.
- [17] Branco, L. C., Rosa, J. N., Moura Ramos, J. J., & Afonso, C. A. (2002). Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids. *Chemistry—A European Journal*, 8(16), 3671-3677.
- [18] Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N., & Brennecke, J. F. (2004). Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4), 954-964.
- [19] Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green chemistry*, 3(4), 156-164.
- [20] Tokuda, H., Tsuzuki, S., Susan, M. A. B. H., Hayamizu, K., & Watanabe, M. (2006). How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19593-19600.
- [21] Seddon, K. R., Stark, A., & Torres, M. J. (2000). Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and applied chemistry*, 72(12), 2275-2287.
- [22] Aminabhavi, T. M., & Gopalakrishna, B. (1995). Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in aqueous mixtures of N, N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N, N-dimethylacetamide, acetonitrile, ethylene glycol, diethylene glycol, 1, 4-dioxane, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, and 2-ethoxyethanol at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(4), 856-861.
- [23] Revelli, A. L. (2010). *Etude thermodynamique des liquides ioniques: applications à la protection de l'environnement* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).

- [24] Dzyuba, S. V., & Bartsch, R. A. (2002). Influence of structural variations in 1-alkyl (aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis (trifluoromethylsulfonyl) imides on physical properties of the ionic liquids. *ChemPhysChem*, 3(2), 161-166.
- [25] Francois, Y. (2006). *Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC* (Doctoral dissertation).
- [26] Fortunato, R., Afonso, C. A., Reis, M. A. M., & Crespo, J. G. (2004). Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms. *Journal of Membrane Science*, 242(1-2), 197-209.
- [27] Strehmel, V., Rexhausen, H., & Strauch, P. (2008). Synthesis of a new ionic spin probe for investigation of polar and non-polar solvents. *Tetrahedron Letters*, 49(50), 7143-7145.
- [28] Smith, G., Cole-Hamilton, D. J., Gregory, A. C., & Gooden, N. G. (1982). Reactions of dichlorobis (ditertiaryphosphine)-ruthenium (II) with carbon monoxide: Preparation of dicarbonylbis (ditertiaryphosphine) ruthenium (II) cations. *Polyhedron*, 1(1), 97-103.
- [29] Webb, P. B., Sellin, M. F., Kunene, T. E., Williamson, S., Slawin, A. M., & Cole-Hamilton, D. J. (2003). Continuous flow hydroformylation of alkenes in supercritical fluid–ionic liquid biphasic systems. *Journal of the American Chemical Society*, 125(50), 15577-15588.
- [30] Mutelet, F., & Jaubert, J. N. (2006). Accurate measurements of thermodynamic properties of solutes in ionic liquids using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1102(1-2), 256-267.
- [31] Nikitenko, S. I., Berthon, C., & Moisy, P. (2007). Instability of actinide (IV) hexachloro complexes in room-temperature ionic liquid [BuMeIm] PF₆ due to hydrolysis of the hexafluorophosphate anion. *Comptes Rendus Chimie*, 10(10-11), 1122-1127.
- [32] Revelli, A. L. (2010). *Etude thermodynamique des liquides ioniques: applications à la protection de l'environnement* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [33] Wang, Y., Li, H., & Han, S. (2005). Structure and conformation properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide ionic liquids: A density-functional theory study. *The Journal of chemical physics*, 123(17), 174501.
- [34] Wang, S., Jacquemin, J., Husson, P., Hardacre, C., & Gomes, M. F. C. (2009). Liquid–liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(11), 1206-1214.

- [35] Bonhote, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- [36] MOUTIERS, G., & Billard, I. (2005). Les liquides ioniques: des solvants pour l'industrie. *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, (AF6712).
- [37] Olivier-Bourbigou, H., & Magna, L. (2002). Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182, 419-437.
- [38] Welton, T. (2004). Ionic liquids in catalysis. *Coordination chemistry reviews*, 248(21-24), 2459-2477.
- [39] Earle, M., Forestier, A., Olivier-Bourbigou, H., & Wasserscheid, P. (2008). Ionic liquids in synthesis.
- [40] Mincheva, R., Meyer, F., Verge, P., Raquez, J. M., Billiet, L., Du Prez, F., & Dubois, P. (2011). Synthesis of Clicked Imidazolium-Containing Biosourced Copolymers and Application in Carbon Nanotube Dispersion. *Macromolecular rapid communications*, 32(24), 1960-1964.
- [41] Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H., & Scrosati, B. (2011). Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. In *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 129-137).
- [42] Appetecchi, G. B., Kim, G. T., Montanino, M., Alessandrini, F., & Passerini, S. (2011). Room temperature lithium polymer batteries based on ionic liquids. *Journal of Power Sources*, 196(16), 6703-6709.
- [43] Garcia, B., Lavallée, S., Perron, G., Michot, C., & Armand, M. (2004). Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte. *Electrochimica Acta*, 49(26), 4583-4588.
- [44] Kim, J. K., Matic, A., Ahn, J. H., & Jacobsson, P. (2010). An imidazolium based ionic liquid electrolyte for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 195(22), 7639-7643.
- [45] Kühnel, R. S., Böckenfeld, N., Passerini, S., Winter, M., & Balducci, A. (2011). Mixtures of ionic liquid and organic carbonate as electrolyte with improved safety and performance for rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 56(11), 4092-4099.
- [46] Scrosati, B., & Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of power sources*, 195(9), 2419-2430.

- [47] Wang, Y., Zaghbi, K., Guerfi, A., Bazito, F. F., Torresi, R. M., & Dahn, J. R. (2007). Accelerating rate calorimetry studies of the reactions between ionic liquids and charged lithium ion battery electrode materials. *Electrochimica acta*, 52(22), 6346-6352.
- [48] Xiang, H. F., Yin, B., Wang, H., Lin, H. W., Ge, X. W., Xie, S., & Chen, C. H. (2010). Improving electrochemical properties of room temperature ionic liquid (RTIL) based electrolyte for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(18), 5204-5209.
- [49] Yun, Y. S., Song, S. W., Lee, S. Y., Kim, S. H., & Kim, D. W. (2010). Lithium metal polymer cells assembled with gel polymer electrolytes containing ionic liquid. *Current Applied Physics*, 10(4), e97-e100.
- [50] Cao, Y., Zhang, J., Bai, Y., Li, R., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., & Wang, P. (2008). Dye-sensitized solar cells with solvent-free ionic liquid electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(35), 13775-13781.
- [51] Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Palomares, E., Otero, L., Kuang, D., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2007). Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(17), 6550-6560.
- [52] Gao, F., Wang, Y., Shi, D., Zhang, J., Wang, M., Jing, X., ... & Grätzel, M. (2008). Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(32), 10720-10728.
- [53] Kuang, D., Walter, P., Nüesch, F., Kim, S., Ko, J., Comte, P., ... & Grätzel, M. (2007). Co-sensitization of organic dyes for efficient ionic liquid electrolyte-based dye-sensitized solar cells. *Langmuir*, 23(22), 10906-10909.
- [54] Kuang, D., Wang, P., Ito, S., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2006). Stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on tetracyanoborate ionic liquid electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7732-7733.
- [55] Kuang, D., Brillet, J., Chen, P., Takata, M., Uchida, S., Miura, H., ... & Grätzel, M. (2008). Application of highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells. *ACS nano*, 2(6), 1113-1116.
- [56] Lee, H. J., Yum, J. H., Leventis, H. C., Zakeeruddin, S. M., Haque, S. A., Chen, P., ... & Nazeeruddin, M. K. (2008). CdSe quantum dot-sensitized solar cells exceeding efficiency 1% at full-sun intensity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(30), 11600-11608.

- [57] Qin, H., Wenger, S., Xu, M., Gao, F., Jing, X., Wang, P., ... & Grätzel, M. (2008). An organic sensitizer with a fused dithienothiophene unit for efficient and stable dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(29), 9202-9203.
- [58] Wang, Q., Zhang, Z., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2008). Enhancement of the performance of dye-sensitized solar cell by formation of shallow transport levels under visible light illumination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(17), 7084-7092.
- [59] Xi, C., Cao, Y., Cheng, Y., Wang, M., Jing, X., Zakeeruddin, S. M., ... & Wang, P. (2008). Tetrahydrothiophenium-based ionic liquids for high efficiency dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(29), 11063-11067.
- [60] Abdallah, T., Lemordant, D., & Claude-Montigny, B. (2012). Are room temperature ionic liquids able to improve the safety of supercapacitors organic electrolytes without degrading the performances?. *Journal of power sources*, 201, 353-359.
- [61] Appetecchi, G. B., Scaccia, S., Tizzani, C., Alessandrini, F., & Passerini, S. (2006). Synthesis of hydrophobic ionic liquids for electrochemical applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(9), A1685-A1691.
- [62] Lin, I. J., & Vasam, C. S. (2005). Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety. *Journal of organometallic chemistry*, 690(15), 3498-3512.
- [63] Predel, T., Schlücker, E., Wasserscheid, P., Gerhard, D., & Arlt, W. (2007). Ionic liquids as operating fluids in high pressure applications. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 30(11), 1475-1480.
- [64] Brennecke, J. F., & Maginn, E. J. (2001). Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing. *AIChE Journal*, 47(11), 2384-2389.
- [65] Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., & Hortaçsu, Ö. (2007). A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), 150-180.
- [66] Mester, P., Wagner, M., & Rossmanith, P. (2012). Ionic liquids designed as chaotrope and surfactant for use in protein chemistry. *Separation and purification technology*, 97, 211-215.
- [67] Jiménez, A. E., Bermúdez, M. D., Iglesias, P., Carrión, F. J., & Martínez-Nicolás, G. (2006). 1-N-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel–aluminium contacts. *Wear*, 260(7-8), 766-782.
- [68] Lu, J., Yan, F., & Texter, J. (2009). Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Progress in Polymer Science*, 34(5), 431-448.

- [69] Jiménez, A. E., & Bermúdez, M. D. (2008). Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium–steel lubrication. *Wear*, 265(5-6), 787-798.
- [70] Qu, J., Truhan, J. J., Dai, S., Luo, H., & Blau, P. J. (2006). Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives. *Tribology Letters*, 22(3), 207-214.
- [71] Somers, A., Howlett, P., MacFarlane, D., & Forsyth, M. (2013). A review of ionic liquid lubricants. *Lubricants*, 1(1), 3-21.
- [72] Bogdanov, M. G., Svinjarov, I., Keremedchieva, R., & Sidjimov, A. (2012). Ionic liquid-supported solid–liquid extraction of bioactive alkaloids. I. New HPLC method for quantitative determination of glaucine in *Glaucium flavum* Cr.(Papaveraceae). *Separation and Purification Technology*, 97, 221-227.
- [73] Cláudio, A. F. M., Ferreira, A. M., Freire, C. S., Silvestre, A. J., Freire, M. G., & Coutinho, J. A. (2012). Optimization of the gallic acid extraction using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology*, 97, 142-149.
- [74] Freudenmann, D., Wolf, S., Wolff, M., & Feldmann, C. (2011). Ionic liquids: new perspectives for inorganic synthesis?. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(47), 11050-11060.
- [75] Ha, S. H., Mai, N. L., & Koo, Y. M. (2010). Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid–liquid extraction. *Process Biochemistry*, 45(12), 1899-1903.
- [76] Müller, A., & Górak, A. (2012). Extraction of 1, 3-propanediol from aqueous solutions using different ionic liquid-based aqueous two-phase systems. *Separation and purification technology*, 97, 130-136.
- [77] Torrecilla, J. S., García, J., Rojo, E., & Rodríguez, F. (2009). Estimation of toxicity of ionic liquids in Leukemia Rat Cell Line and Acetylcholinesterase enzyme by principal component analysis, neural networks and multiple lineal regressions. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 182-194.
- [78] Richardson, S.D. and Ternes, T.A. (2014). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*, 86(6), pp.2813-2848.
- [79] Pham, T. P. T., Cho, C. W., & Yun, Y. S. (2010). Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water research*, 44(2), 352-372.
- [80] Pernak, J., Sobaszekiewicz, K., & Mirska, I. (2003). Anti-microbial activities of ionic liquids. *Green Chemistry*, 5(1), 52-56.

- [81] Pernak, J., & Chwała, P. (2003). Synthesis and anti-microbial activities of choline-like quaternary ammonium chlorides. *European journal of medicinal chemistry*, 38(11-12), 1035-1042.
- [82] Stolte, S., Matzke, M., Arning, J., Bösch, A., Pitner, W. R., Welz-Biermann, U., ... & Ranke, J. (2007). Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids. *Green Chemistry*, 9(11), 1170-1179.
- [83] Ranke, J., Mölter, K., Stock, F., Bottin-Weber, U., Poczobutt, J., Hoffmann, J., ... & Jastorff, B. (2004). Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays. *Ecotoxicology and environmental safety*, 58(3), 396-404.
- [84] Matsumoto, M., Mochiduki, K., & Kondo, K. (2004). Toxicity of ionic liquids and organic solvents to lactic acid-producing bacteria. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 98(5), 344-347.
- [85] Guy, L. C. M. (2013). *Contribution à la caractérisation des profils de dangers physico-chimiques des liquides ioniques* (Doctoral dissertation, Compiègne).
- [86] Garcia, M. T., Gathergood, N., & Scammells, P. J. (2005). Biodegradable ionic liquids Part II. Effect of the anion and toxicology. *Green Chemistry*, 7(1), 9-14.
- [87] Docherty, K. M., & Kulpa Jr, C. F. (2005). Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 7(4), 185-189.
- [88] Couling, D. J., Bernot, R. J., Docherty, K. M., Dixon, J. K., & Maginn, E. J. (2006). Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling. *Green Chemistry*, 8(1), 82-90.
- [89] Amde, M., Liu, J. F., & Pang, L. (2015). Environmental application, fate, effects, and concerns of ionic liquids: a review. *Environmental science & technology*, 49(21), 12611-12627.
- [90] Farhadian, M., Duchez, D., Vachelard, C., & Larroche, C. (2008). Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review. *Water research*, 42(6-7), 1325-1341.
- [91] Dott, W., Feidieker, D., Steiof, M., Becker, P. M., & Kämpfer, P. (1995). Comparison of ex situ and in situ techniques for bioremediation of hydrocarbon-polluted soils. *International biodeterioration & biodegradation*, 35(1-3), 301-316.
- [92] Min, B., Evans, P. J., Chu, A. K., & Logan, B. E. (2004). Perchlorate removal in sand and plastic media bioreactors. *Water Research*, 38(1), 47-60.

- [93] Butler, R., Ehrenberg, S., Godley, A. R., Lake, R., Lytton, L., & Cartmell, E. (2006). Remediation of bromate-contaminated groundwater in an ex situ fixed-film bioreactor. *Science of the total environment*, 366(1), 12-20.
- [94] Ohlen, K., Chang, Y., Hegemann, W., Yin, C. R., & Lee, S. T. (2005). Enhanced degradation of chlorinated ethylenes in groundwater from a paint contaminated site by two-stage fluidized-bed reactor. *Chemosphere*, 58(3), 373-377.
- [95] Guieysse, B., Bernhoft, I., Andersson, B. E., Henrysson, T., Olsson, S., & Mattiasson, B. (2000). Degradation of acenaphthene, phenanthrene and pyrene in a packed-bed biofilm reactor. *Applied microbiology and biotechnology*, 54(6), 826-831.
- [96] Coleman, D., & Gathergood, N. (2010). Biodegradation studies of ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 39(2), 600-637.
- [97] Gathergood, N., Garcia, M. T., & Scammells, P. J. (2004). Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. *Green Chemistry*, 6(3), 166-175.
- [98] Stolte, S., Steudte, S., Igartua, A., & Stepnowski, P. (2011). The biodegradation of ionic liquids-the view from a chemical structure perspective. *Current Organic Chemistry*, 15(12), 1946-1973.
- [99] Stolte, S., Abdulkarim, S., Arning, J., Blomeyer-Nienstedt, A. K., Bottin-Weber, U., Matzke, M., ... & Thöming, J. (2008). Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds. *Green Chemistry*, 10(2), 214-224.
- [100] Markiewicz, M., Stolte, S., Lustig, Z., Łuczak, J., Skup, M., Hupka, J., & Jungnickel, C. (2011). Influence of microbial adaption and supplementation of nutrients on the biodegradation of ionic liquids in sewage sludge treatment processes. *Journal of hazardous materials*, 195, 378-382.
- [101] Neumann, J., Cho, C. W., Steudte, S., Köser, J., Uerdingen, M., Thöming, J., & Stolte, S. (2012). Biodegradability of fluoroorganic and cyano-based ionic liquid anions under aerobic and anaerobic conditions. *Green Chemistry*, 14(2), 410-418.
- [102] Jastorff, B., Störmann, R., Ranke, J., Mölter, K., Stock, F., Oberheitmann, B., ... & Filser, J. (2003). How hazardous are ionic liquids? Structure-activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation. *Green Chemistry*, 5(2), 136-142.

- [103] Vroumsia, T., Steiman, R., Seigle-Murandi, F., Benoit-Guyod, J. L., & Khadrani, A. (1996). Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron, and isoproturon) by soil fungi. A comparative study. *Chemosphere*, 33(10), 2045-2056.
- [104] Daumer, M. L., Beline, F., Guiziou, F., & Sperandio, M. (2007). Influence of pH and biological metabolism on dissolved phosphorus during biological treatment of piggery wastewater. *Biosystems engineering*, 96(3), 379-386.
- [105] Xing, Z. P., & Sun, D. Z. (2009). Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 1264-1268.
- [106] Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F. (2009). Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresource technology*, 100(7), 2138-2146.
- [107] Barbot, E., & Moulin, P. (2008). Swimming pool water treatment by ultrafiltration–adsorption process. *Journal of Membrane Science*, 314(1-2), 50-57.
- [108] Bui, T. X., & Choi, H. (2009). Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 602-608.
- [109] Braschi, I., Blasioli, S., Gigli, L., Gessa, C. E., Alberti, A., & Martucci, A. (2010). Removal of sulfonamide antibiotics from water: evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 218-225.
- [110] Berbar, Y., Amara, M., & Kerdjoudj, H. (2008). Anion exchange resin applied to a separation between nitrate and chloride ions in the presence of aqueous soluble polyelectrolyte. *Desalination*, 223(1-3), 238-242.
- [111] Ormad, M. P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J. M., & Ovelleiro, J. L. (2008). Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71(1), 97-106.
- [112] Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., ... & Yoon, Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202(1-3), 156-181.
- [113] Cluzeau S. Index phytosanitaire. Paris : 33 éditions ACTA, 1997.
- [114] Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H., & Giger, W. (2007). Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 372(2-3), 361-371.
- [115] Saravia, F., & Frimmel, F. H. (2008). Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination*, 224(1-3), 168-171.

- [116] Reinert, L., Batouche, K., Lévêque, J. M., Muller, F., Bény, J. M., Kebabi, B., & Duclaux, L. (2012). Adsorption of imidazolium and pyridinium ionic liquids onto montmorillonite: characterisation and thermodynamic calculations. *Chemical engineering journal*, 209, 13-19.
- [117] Farooq, A., Reinert, L., Levêque, J. M., Papaiconomou, N., Irfan, N., & Duclaux, L. (2012). Adsorption of ionic liquids onto activated carbons: effect of pH and temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158, 55-63.
- [118] Lefebvre, E., & Legube, B. (1990). Coagulation par Fe (III) de substances humiques extraites d'eaux de surface: Effet du pH et de la concentration en substances humiques. *Water Research*, 24(5), 591-606.
- [119] Franceschi, M., Girou, A., Carro-Diaz, A. M., Maurette, M. T., & Puech-Costes, E. (2002). Optimisation of the coagulation–flocculation process of raw water by optimal design method. *Water research*, 36(14), 3561-3572.
- [120] Metcalf, I. N. C. (2003). *Wastewater engineering; treatment and reuse*. McGraw-Hill.
- [121] Ratnaweera, H., Ødegaard, H., & Fettig, J. (1992). Coagulation with prepolymerized aluminium salts and their influence on particle and phosphate removal. *Water Science and Technology*, 26(5-6), 1229-1237.
- [122] Ahling, B., & Wiberger, K. (1979). Incineration of Pesticides Containing Phosphorus 1. *Journal of Environmental Quality*, 8(1), 12-13.
- [123] Lide D.R, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 72ème édition (1991-1992).
- [124] Huang, H., Leung, D. Y., Kwong, P. C., Xiong, J., & Zhang, L. (2013). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation. *Catalysis today*, 201, 189-194.
- [125] Mallakin, A., Dixon, D. G., & Greenberg, B. M. (2000). Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere*, 40(12), 1435-1441.
- [126] Sarría Muñoz V. (2003). Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for Wastewater Treatment. Thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [127] Goi, A. (2005). *Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation*. Tallinn: Tallinn University of Technology Press.
- [128] Flotron, V. (2004). *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires* (Doctoral dissertation).

- [129] Huchon, R. (2006). *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports " medias": application à la conception d'un photoréacteur pilote* (Doctoral dissertation, Lyon 1).
- [130] Kuo S. H., Thèse de doctorat. University of China, (2004).
- [131] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 17(2), 513-886.
- [132] Karthikeyan, S., Titus, A., Gnanamani, A., Mandal, A. B., & Sekaran, G. (2011). Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination*, 281, 438-445.
- [133] Balci, B., Oturan, N., Cherrier, R., & Oturan, M. A. (2009). Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. *Water research*, 43(7), 1924-1934.
- [134] CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook) (1985). Boca Raton Florida: Edit by Weast R.C, Aste M.J and Beyer W.H. CRC Press.
- [135] Bossmann, S. H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L., ... & Braun, A. M. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(28), 5542-5550.
- [136] Cercek, B., & Ebert, M. (1968). Radiolytic transients from p-nitrophenol and their inter- and intramolecular reactions.
- [137] Anbar M., Meyerstein D., Néta P., J. Phy. Chem, 70, n_ 8 (1966) 2260-2262.
- [138] Atkinson, D. B., & Smith, M. A. (1994). Radical-molecule kinetics in pulsed uniform supersonic flows: termolecular association of $\text{OH} + \text{NO}$ between 90 and 220 k. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(23), 5797-5800.
- [139] Ferradini, C., Foos, J., Houee, C., & Pucheault, J. (1978). The reaction between superoxide anion and hydrogen peroxide. *Photochemistry and Photobiology*, 28(4- 5), 697-700.
- [140] Aust, S. D., Morehouse, L. A., & Thomas, C. E. (1985). Role of metals in oxygen radical reactions. *Journal of free radicals in biology & medicine*, 1(1), 3-25.
- [141] Bielski, B. H., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., & Ross, A. B. (1985). Reactivity of HO_2/O^- radicals in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 14(4), 1041-1100.

- [142] Sawyer, D. T., & Valentine, J. S. (1981). How super is superoxide?. *Accounts of Chemical Research*, 14(12), 393-400.
- [143] Huie, R. E., Shoute, L. C. T., & Neta, P. (1991). Temperature dependence of the rate constants for reactions of the carbonate radical with organic and inorganic reductants. *International Journal of Chemical Kinetics*, 23(6), 541-552.
- [144] Bonini, M. G., & Augusto, O. (2001). Carbon dioxide stimulates the production of thiyl, sulfinyl, and disulfide radical anion from thiol oxidation by peroxyxynitrite. *Journal of Biological Chemistry*, 276(13), 9749-9754.
- [145] Fdil, F., Aaron, J., Oturan, N., Chaouch, A., & Oturan, M. (2003). Dégradation photochimique d'herbicides chlorophenoxyalcanoïques en milieux aqueux. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 16(1), 123-142.
- [146] Crissot, F. (1996). Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. *University of Poitiers, Poitiers, France*.
- [147] Eckenfelder W., A.R. Bowers et J.A. Roth. (1992), Chemical oxidation: technologies for the nineties. Dans: Chemical Oxidation: Technology for the Nineties, Proceedings of the first international symposium, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 20 au 22 février 1991, Technomic Pub. Co., Lancaster, PA.
- [148] Doré M., Chimie des oxydants et traitement des eaux. TEC. DOC. LAVOISIER (Éditeur), Paris, France, 505 p, 1989.
- Doré, M. (1989). *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Lavoisier. (Éditeur), Paris, France, p 505.
- [149] Barbusiński, K. (2009). Henry John Horstman Fenton-short biography and brief history of Fenton reagent discovery. *Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*, 14.
- [150] Haber, F., & Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 147(861), 332-351.
- [151] Catastini, C., Sarakha, M., Mailhot, G., & Bolte, M. (2002). Iron (III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solutions. *Science of the Total Environment*, 298(1-3), 219-228.
- [152] Arnold, S. M., Hickey, W. J., & Harris, R. F. (1995). Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environmental science & technology*, 29(8), 2083-2089.
- [153] Lee, B. D., Iso, M., & Hosomi, M. (2001). Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density. *Chemosphere*, 42(4), 431-435.

- [154] Chan, K. H., & Chu, W. (2005). Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system. *Journal of hazardous materials*, 118(1-3), 227-237.
- [155] Deng, Y., & Englehardt, J. D. (2006). Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water research*, 40(20), 3683-3694.
- [156] Núñez, L., García-Hortal, J. A., & Torrades, F. (2007). Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, 75(3), 647-652.
- [157] Siedlecka, E. M., Więckowska, A., & Stepnowski, P. (2007). Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *Journal of hazardous materials*, 147(1-2), 497-502..
- [158] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- [159] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- [160] Wen S., Zhao J., Sheng G., Fu J., et Peng P. (2002) « Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces ». *Chemosphere*, 46, 871-877.
- [161] Yamazaki, S., Matsunaga, S., & Hori, K. (2001). Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets. *Water Research*, 35(4), 1022-1028.
- [162] Tanaka K., Capule M., Hichanaga T., *Chemical Physics Letters*, 187 (1, 2) (1991)73-76.
- [163] Piscopo A., Thèse de doctorat en science, Metz, (2002).
- [164] Inel, Y., & Ökte, A. N. (1996). Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96(1-3), 175-180.
- [165] Rothenberger, G., Moser, J., Graetzel, M., Serpone, N., & Sharma, D. K. (1985). Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. *Journal of the American Chemical Society*, 107(26), 8054-8059.
- [166] Cunningham, J., & Sedláč, P. (1994). Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂-sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives 1. aqueous monochlorophenol—TiO₂ (P25) suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77(2-3), 255-263.

- [167] Rothenberger, G., Moser, J., Graetzel, M., Serpone, N., & Sharma, D. K. (1985). Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. *Journal of the American Chemical Society*, 107(26), 8054-8059.
- [168] Cunningham, J., & Sedláč, P. (1994). Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂-sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives 1. aqueous monochlorophenol—TiO₂ (P25) suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77(2-3), 255-263.
- [169] Brezova, V., Blažková, A., Karpinský, L., Grošková, J., Havlinova, B., Jorik, V., & Čeppan, M. (1997). Phenol decomposition using Mn⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 109(2), 177-183.
- [170] Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O., & Bouchy, M. (2001). Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and pigments*, 49(2), 117-125.
- [171] Nosaka, Y., & Fox, M. A. (1988). Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(7), 1893-1897.
- [172] Nanostructured, I. (2008). Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion, ed. MD Archer and AJ Nozik.
- [173] Haddou, M. (2010). *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [174] Shiragami, T., Pac, C., & Yanagida, S. (1989). Nonmetallised CdS-catalysed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and/or pinacols. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 831-832.
- [175] Gerischer H., Photocatalytic treatment of water and air, D.F Ollis, H. AL-Ekabi, Eds, Elsevier : Amsterdam, p. 117, (1993).
- [176] Gerischer, H., & Heller, A. (1992). Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(1), 113-118.
- [177] Posner, A. M., & Bowden, J. W. (1980). Adsorption isotherms: should they be split?. *Journal of Soil Science*, 31(1), 1-10.

- [178] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- [179] Arslan, I., Balcioglu, I. A., & Bahnemann, D. W. (2000). Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(3), 193-206.
- [180] Parra, S., Olivero, J., & Pulgarin, C. (2002). Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(1), 75-85.
- [181] Lhomme, L., Brosillon, S., Wolbert, D., & Dussaud, J. (2005). Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61(3-4), 227-235.
- [182] Brahmia, O., Boulkamh, A., Sehili, T., Aguer, J. P., & Richard, C. (2002). Kinetics of photocatalytic decomposition of Fenuron over TiO₂ in aqueous solution. *International Journal of Photoenergy*, 4(2), 85-89.
- [183] Chenini, H. (2012). Etude de la dégradation par voie photochimique de Polluant organique «orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène.
- [184] Glaze, W. H., Kenneke, J. F., & Ferry, J. L. (1993). Chlorinated byproducts from the titanium oxide-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water. *Environmental science & technology*, 27(1), 177-184.
- [185] Mills, G., & Hoffmann, M. R. (1993). Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on titanium dioxide particles: identification of intermediates and mechanism of reaction. *Environmental science & technology*, 27(8), 1681-1689.
- [186] Tang, W. Z., & An, H. (1995). Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution. *Chemosphere*, 31(9), 4171-4183.
- [187] Chen, H. Y., Zahraa, O., & Bouchy, M. (1997). Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 37-44.
- [188] Vidal, A., Dinya, Z., Mogyorodi Jr, F., & Mogyorodi, F. (1999). Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(4), 259-267.
- [189] Devipriya, S., & Yesodharan, S. (2005). Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar energy materials and solar cells*, 86(3), 309-348.

- [190] Dionysiou D., Suidan M., Bekou E., Baudin I., Laine J., Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B : Environmental*, 26 (2000) 153-171.
- [191] Muneer, M., Theurich, J., & Bahnemann, D. (1999). Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron. *Research on chemical intermediates*, 25(7), 667-683.
- [192] Chakrabarti, S., & Dutta, B. K. (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of hazardous materials*, 112(3), 269-278.
- [193] Huang, M., Xu, C., Wu, Z., Huang, Y., Lin, J., & Wu, J. (2008). Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite. *Dyes and pigments*, 77(2), 327-334.
- [194] Bouanimba N., (2014). Thèse doctorat en science en chimie. Université Mentouri-Constantine,
- [195] Cunningham, J., Al-Sayyed, G., Sedlak, P., & Caffrey, J. (1999). Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 145-158.
- [196] Ollis D. F., Pelizzetti E., Serpone N., Environ. (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Sci. Technol.*, 25, 1523-1529.
- [197] Al-Sayyed G., D'Oliveira J.-C., Pichat P. (1991). Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 58, 99-114.
- [198] Bahnemann D., Cunningham J., Fox M. A., Pelizzetti E., Pichat P., Serpone N. (1994). *Aquatic and surface Photochemistry*, Eds. Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G., Lewis Pub., 21, 261.
- [199] Chang H. T., Wu N.-M, Zhu F. (2000). A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. *Water Research*, 34 (2), 407-416.
- [200] Matthews R. W. (1988). Comment. Photocatalytic reactor design: an example of mass transfer limitations with an immobilized catalyst. *Journal of physical Chemistry*, 92, 6852- 6853.
- [201] Yao, W. F., Xu, X. H., Wang, H., Zhou, J. T., Yang, X. N., Zhang, Y., ... & Huang, B. B. (2004). Photocatalytic property of perovskite bismuth titanate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52(2), 109-116.

- [202] Yao, W. F., Xu, X. H., Wang, H., Zhou, J. T., Yang, X. N., Zhang, Y., ... & Huang, B. B. (2004). Photocatalytic property of perovskite bismuth titanate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52(2), 109-116.
- [203] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today*, 147(1), 1-59.
- [204] Qourzal, S., Tamimi, M., Assabbane, A., & Ait-Ichou, Y. (2007). Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β -naphtol en présence de TiO₂. *Comptes Rendus Chimie*, 10(12), 1187-1194.
- [205] Abdullah, M., Low, G. K., & Matthews, R. W. (1990). Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry*, 94(17), 6820-6825.
- [206] Amine-Khodja A., Sehili T., Pilichowski J-F and Boule P. (2001). Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. *J. Photochem. Photobiol., A : Chemistry*, 141, 231-239.
- [207] D'Oliveira J.-C., Minero C., Pelizzetti E., Pichat P. (1993). Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of the Cl atoms and identification of the intermediates. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72, 261-267.
- [208] Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J., & Lhadi, E. K. (2008). Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO₂ coated on non woven paper with SiO₂ as a binder. *Journal of hazardous materials*, 150(2), 250-256.
- [209] Hirakawa, T., & Nosaka, Y. (2002). Properties of O₂^{•-} and OH[•] formed in TiO₂ aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H₂O₂ and some ions. *Langmuir*, 18(8), 3247-3254.
- [210] Saquib, M., & Muneer, M. (2002). Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. *Dyes and Pigments*, 53(3), 237-249.
- [211] Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and pigments*, 68(2-3), 133-142.
- [212] Baudin I., Laine J. M., Dionysiou D. D., Suidan M. T. (2000), *Appl. Catal. B*, 26 153-171.

- [213] Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A. A. C. M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 77(1), 102-116.
- [214] Ozerov, I., Bulgakov, A., Nelson, D., Castell, R., Sentis, M., & Marine, W. (2003, June). Ablation de ZnO par laser UV (193 nm): nano-agrégats en phase gazeuse. In *Journal de Physique IV (Proceedings)* (Vol. 108, pp. 37-40). EDP sciences.
- [215] Shen, X., Pederson, M. R., Zheng, J. C., Davenport, J. W., Muckerman, J. T., & Allen, P. B. (2006). Electronic Structure of ZnO nanowire. *arXiv preprint cond-mat/0610002*.
- [216] Bickley, R. I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J. S., Palmisano, L., Tilley, R. J. D., (1991). *Journal of Solid State Chemistry*, . s.l. : Volume 92, Issue 1, 178-190.
- [217] Tracy Lea Thompson, (2000). thèse : Photocatalysis on titanium dioxide surfaces. B.S. Chemistry & Exercise Physiology, Baldwin-Wallace College,
- [218] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.1995.
- [219] Litter, M. I. (1999). Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied catalysis B: environmental*, 23(2-3), 89-114.
- [220] Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.
- [221] Stepnowski, P., & Zaleska, A. (2005). Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170(1), 45-50.
- [222] Siedlecka, E. M., Mroziak, W., Kaczyński, Z., & Stepnowski, P. (2008). Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 893-900.
- [223] Munoz, M., Domínguez, C. M., de Pedro, Z. M., Quintanilla, A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2015). Ionic liquids breakdown by Fenton oxidation. *Catalysis Today*, 240, 16-21.
- [224] Munoz, M., Domínguez, C. M., de Pedro, Z. M., Quintanilla, A., Casas, J. A., Ventura, S. P., & Coutinho, J. A. (2015). Role of the chemical structure of ionic liquids in their ecotoxicity and reactivity towards Fenton oxidation. *Separation and Purification Technology*, 150, 252-256.
- [225] Domínguez, C. M., Munoz, M., Quintanilla, A., de Pedro, Z. M., Ventura, S. P., Coutinho, J. A., ... & Rodriguez, J. J. (2014). Degradation of imidazolium- based ionic

liquids in aqueous solution by Fenton oxidation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(8), 1197-1202.

[226] Itakura, T., Hirata, K., Aoki, M., Sasai, R., Yoshida, H., & Itoh, H. (2009). Decomposition and removal of ionic liquid in aqueous solution by hydrothermal and photocatalytic treatment. *Environmental chemistry letters*, 7(4), 343-345.

[227] Zhou, H., Shen, Y., Lv, P., Wang, J., & Fan, J. (2013). Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid by ultrasound and zero-valent iron/activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 104, 208-213.

[228] Zhou, H., Shen, Y., Lv, P., Wang, J., & Li, P. (2015). Degradation pathway and kinetics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromides oxidation in an ultrasonic nanoscale zero-valent iron/hydrogen peroxide system. *Journal of hazardous materials*, 284, 241-252.

[229] Siedlecka, E. M., Fabianska, A., Stolte, S., Nienstedt, A., Ossowski, T., Stepnowski, P., & Thöming, J. (2013). Electrocatalytic oxidation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride: effect of the electrode material. *Int J Electrochem Sci*, 8, 5560-5574.

[230] Pieczyńska, A., Ofiarska, A., Borzyszkowska, A.F., Białk-Bielińska, A., Stepnowski, P., Stolte, S. and Siedlecka, E.M., 2015. "A comparative study of electrochemical degradation of imidazolium and pyridinium ionic liquids: a reaction pathway and ecotoxicity evaluation." *Separation and Purification Technology*, 156, pp.522-534.

[231] Gao, J., Chen, L., He, Y. Y., Yan, Z. C., & Zheng, X. J. (2014). Degradation of imidazolium-based ionic liquids in aqueous solution using plasma electrolysis. *Journal of hazardous materials*, 265, 261-270.

[232] Banić, N., Abramović, B., Šibul, F., Orčić, D., Watson, M., Vraneš, M., & Gadžurić, S. (2016). Advanced oxidation processes for the removal of [bmim][Sal] third generation ionic liquids: effect of water matrices and intermediates identification. *RSC Advances*, 6(58), 52826-52837.

[233] Calza, P., Vione, D., Fabbri, D., Aigotti, R., & Medana, C. (2015). Imidazolium-based ionic liquids in water: assessment of photocatalytic and photochemical transformation. *Environmental science & technology*, 49(18), 10951-10958.

[234] Boutiti, A., Zouaghi, R., Bendjabeur, S. E., Guittonneau, S., & Sehili, T. (2017). Photodegradation of 1-hexyl-3-methylimidazolium by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂: Influence of pH and chloride. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336, 164-169.

[235] Calza, P., Fabbri, D., Noè, G., Santoro, V., & Medana, C. (2018). Assessment of the photocatalytic transformation of pyridinium-based ionic liquids in water. *Journal of hazardous materials*, 341, 55-65.

Chapitre II

- [1] Lanzhou Greenchem ILs (OR Center for Green chemistry and Catalysis), <http://www.ionicliquid.org/en/product/pyridinium/2014-04-21/176.html>. [Accessed 18 February 2017].
- [2] Hafez, N. F. M., Mutalib, M. I. A., Bustam, M. A. B., El-Harbawi, M., & Leveque, J. M. (2016). Ecotoxicity of pyridinium based ILs towards guppy fish and four bacterial strains. *Procedia engineering*, 148, 830-838.
- [3] Bousnoubra, I., Djebbar, K. and Sehili, T., 2017. "Study of The Adsorption of a Cationic Dye (Methylgreen) on Zinc Oxide in Aqueous Medium. Validity of Some Isotherm Models in This Process." *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*, 8(1), pp.1812-1821.
- [4] Laid, N., Bouanimba, N., Zouaghi, R. and Sehili, T., 2016. "Comparative study on photocatalytic decolorization of an anionic and a cationic dye using different TiO₂ photocatalysts." *Desalination and Water Treatment*, 57(41), pp.19357-19373.
- [5] Debye, P. et Scherrer, P. (1996). Interférences sur les particules orientées de manière aléatoire dans la lumière des rayons X. *Phys. Z*, 17, 277.
- [6] Thomas, O., & Mazas, N. (1986). La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués. *Analisis*, 14(6), 300-02.
- [7] Gartiser, S., Brinker, L., Erbe, T., Kummerer, K., & Willmund, R. (1996). Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG. *Acta hydrochimica et Hydrobiologica*, 24(2), 90-97.
- [8] Zuo, Y. (1995). Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(15), 3123-3130.
- [9] Eisenberg, G. (1943). Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15(5), 327-328.
- [10] Frew, J. E., Jones, P., & Scholes, G. (1983). Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution. *Analytica Chimica Acta*, 155, 139-150.
- [11] Liu, X., Wu, F., & Deng, N. (2004). Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp. *Environmental science & technology*, 38(1), 296-299.
- [12] Kochany, J., & Bolton, J. R. (1992). Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of hydroxyl radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of hydrogen peroxide. *Environmental science & technology*, 26(2), 262-265.

Chapitre III

- [1] Boutiti, A., Zouaghi, R., Bendjabeur, S. E., Guittonneau, S., & Sehili, T. (2017). Photodegradation of 1-hexyl-3-methylimidazolium by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂: Influence of pH and chloride. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336, 164-169.
- [2] Stepnowski, P., & Zaleska, A. (2005). Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170(1), 45-50.
- [3] Anastasio, C., Faust, B. C., & Allen, J. M. (1994). Aqueous phase photochemical formation of hydrogen peroxide in authentic cloud waters. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D4), 8231-8248.
- [4] Faust, B. C., Anastasio, C., Allen, J. M., & Arakaki, T. (1993). Aqueous-phase photochemical formation of peroxides in authentic cloud and fog waters. *Science*, 260(5104), 73-75.
- [5] Zuo, Y., & Hoigne, J. (1992). Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes. *Environmental Science & Technology*, 26(5), 1014-1022.
- [6] Zuo, Y., & Hoigné, J. (1993). Evidence for photochemical formation of H₂O₂ and oxidation of SO₂ in authentic fog water. *Science*, 260(5104), 71-73.
- [7] Arakaki, T., & Faust, B. C. (1998). Sources, sinks, and mechanisms of hydroxyl radical (•OH) photoproduction and consumption in authentic acidic continental cloud waters from Whiteface Mountain, New York: The role of the Fe (r) (r= II, III) photochemical cycle. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D3), 3487-3504.
- [8] Guittonneau, S., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J. P., & Bonnel, C. (1988). Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène. *Environmental Technology*, 9(10), 1115-1128.
- [9] Behnajady, M. A., Modirshahla, N., & Shokri, M. (2004). Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters. *Chemosphere*, 55(1), 129-134.
- [10] Galindo, C., Jacques, P., & Kalt, A. (2001). Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141(1), 47-56.

- [11] Aleboye, A., Moussa, Y., & Aleboye, H. (2005). Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Separation and Purification Technology*, 43(2), 143-148.
- [12] Chen, J., Rulkens, W. H., & Bruning, H. (1997). Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, 35(4), 231-238.
- [13] Goi, A., & Trapido, M. (2002). Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere*, 46(6), 913-922.
- [14] de Laat, J., Tace, E., & Dore, M. (1994). Etude de l'oxydation de chloroethanes en milieu aqueux dilue par H₂O₂/uv. *Water Research*, 28(12), 2507-2519.
- [15] Bousnoubra, I., & Djebbar, K. (2017). 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 (Doctoral dissertation).
- [16] Tace, E., De Laat, J., & Dore, M. (1992). Photodégradation de l'atrazine en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. *Journal français d'hydrologie*, 23(2), 233-249.
- [17] Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R., & Ramesh, S. T. (2013). Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4), 2099-2132.
- [18] Chan, K. H., & Chu, W. (2003). Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, 51(4), 305-311.
- [19] Swaminathan, K., Sandhya, S., Sophia, A. C., Pachhade, K., & Subrahmanyam, Y. V. (2003). Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. *Chemosphere*, 50(5), 619-625.
- [20] Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2005). Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39(13), 3062-3072.
- [21] Taube, H., & Bray, W. C. (1940). Chain reactions in aqueous solutions containing ozone, hydrogen peroxide and acid. *Journal of the American Chemical Society*, 62(12), 3357-3373.
- [22] Tiehm, A., Stieber, M., Werner, P., & Frimmel, F. H. (1997). Surfactant-enhanced mobilization and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in manufactured gas plant soil. *Environmental Science & Technology*, 31(9), 2570-2576.

- [23] Brand, N., Mailhot, G., & Bolte, M. (1998). Degradation photoinduced by Fe (III): method of alkylphenol ethoxylates removal in water. *Environmental science & technology*, 32(18), 2715-2720.
- [24] Mailhot, G., Astruc, M., & Bolte, M. (1999). Degradation of tributyltin chloride in water photoinduced by iron (III). *Applied organometallic chemistry*, 13(1), 53-61.
- [25] Eisenberg, G. (1943). Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15(5), 327-328.
- [26] Núñez, L., García-Hortal, J. A., & Torrades, F. (2007). Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, 75(3), 647-652.
- [27] Elmorsi, T. M., Riyad, Y. M., Mohamed, Z. H., & El Bary, H. M. A. (2010). Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 352-358.

Chapitre IV

- [1] Boutiti, A., R. Zouaghi, S. E. Bendjabeur, S. Guittonneau, and T. Sehili. 2017. "Photodegradation of 1-Hexyl-3-Methylimidazolium by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂: Influence of pH and Chloride." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 336: 164–69.
- [2] Fenoll, J., P. Hellin, C. M. Martinez, P. Flores, and S. Navarro. 2012. "Semiconductor-Sensitized Photodegradation of S-Triazine and Chloroacetanilide Herbicides in Leaching Water Using TiO₂ and ZnO as Catalyst under Natural Sunlight." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 238: 81–87.
- [3] Sakthivel, S., B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan. 2003. "Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77 (1): 65–82.
- [4] Finčur, N. L., J. B. Krstić, F. S. Šibul, D. V. Šojić, V. N. Despotović, N. D. Banić, B. F. Abramović, et al. 2017. "Removal of Alprazolam from Aqueous Solutions by Heterogeneous Photocatalysis: Influencing Factors, Intermediates, and Products." *Chemical Engineering Journal* 307:1105–15.
- [5] N. Hadj Salah, M. Bouhelassaa, S. Bekkouche, and A. Boultii. 2004. "Study of Photocatalytic Degradation of Phenol." *Desalination* 166: 347–54.

- [6] Kitsiou, V., N. Filippidis, D. Mantzavinos, and I. Poullos. 2009. "Heterogeneous and Homogeneous Photocatalytic Degradation of the Insecticide Imidacloprid in Aqueous Solutions." *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (1–2): 27–35.
- [7] NienáSchuchmann, M., & Sonntag, C. (1993). Oxidation of benzene by the OH radical. A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (3), 289-297.
- [8] Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Curco, D., & Gimenez, J. (1997). Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: comparison with a medium concentrating solar collector. *Water Science and Technology*, 35(4), 157-164.
- [9] Piscopo, A. (2002). *Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées: applications aux traitements sélectifs et exemple d'utilisation de catalyseurs supportés* (Doctoral dissertation, Université Paul Verlaine-Metz).
- [10] Zouaghi, R., Zertal, A., David, B. and Guittonneau, S., 2007. Photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 20(2), pp.163-172.
- [11] Pramauro, E., Vincenti, M., Augugliaro, V., & Palmisano, L. (1993). Photocatalytic degradation of monuron in aqueous titanium dioxide dispersions. *Environmental science & technology*, 27(9), 1790-1795.
- [12] Konstantinou, I.K. and Albanis, T.A., 2004. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review." *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), pp.1-14.
- [13] Khodja, A. A., Sehili, T., Pilichowski, J. F., & Boule, P. (2001). Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141(2-3), 231-239.
- [14] Bouanimba, N., Zouaghi, R., Laid, N. and Sehili, T., 2011. "Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts." *Desalination*, 275(1-3), pp.224-230.
- [15] Behnajady, M.A., Modirshahla, N. and Hamzavi, R., 2006. "Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst." *Journal of hazardous materials*, 133(1-3), pp.226-232.
- [16] Zhang, J. and Nosaka, Y., 2013. Quantitative detection of OH radicals for investigating the reaction mechanism of various visible-light TiO₂ photocatalysts in aqueous suspension. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(3), pp.1383-1391.

- [17] Nakabayashi, Y. and Nosaka, Y., 2015. "The pH dependence of OH radical formation in photo-electrochemical water oxidation with rutile TiO₂ single crystals." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(45), pp.30570-30576.
- [18] Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and pigments*, 68(2-3), 133-142.
- [19] Muneer, M., Theurich, J., & Bahnemann, D. (2001). Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 1, 2-diethyl phthalate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 143(2-3), 213-219.
- [20] San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., & Çınar, Z. (2001). Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139(2-3), 225-232.
- [21] Qamar, M., Saquib, M., & Muneer, M. (2005). Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, chrysoidine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions. *Desalination*, 186(1-3), 255-271.
- [22] Chen, S., & Liu, Y. (2007). Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere*, 67(5), 1010-1017.
- [23] Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 520-529.
- [24] Gau, S. H., & Chang, F. S. (1996). Improved Fenton method to remove recalcitrant organics in landfill leachate. *Water Science and Technology*, 34(7-8), 455-462.
- [25] Wei, L., Shifu, C., Wei, Z., & Sujuan, Z. (2009). Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous materials*, 164(1), 154-160.
- [26] Dugandžić, A. M., Tomašević, A. V., Radišić, M. M., Šekuljica, N. Ž., Mijin, D. Ž., & Petrović, S. D. (2017). Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336, 146-155.
- [27] Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes—a comparative study. *Separation and Purification Technology*, 48(3), 297-303.
- [28] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·

OH· O⁻ in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 17(2), 513-886.

[29] Rasalingam, S., Kibombo, H.S., Wu, C.M., Peng, R., Baltrusaitis, J. and Koodali, R.T., 2014. "Competitive role of structural properties of titania–silica mixed oxides and a mechanistic study of the photocatalytic degradation of phenol." *Applied catalysis B: environmental*, 148, pp.394-405.

[30] Coelho, C. (2009). *Fluorescence et propriétés photochimiques des matières organiques naturelles* (Doctoral dissertation).

[31] Abdullah, M., Low, G.K. and Matthews, R.W., 1990. "Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide." *Journal of Physical Chemistry*, 94(17), pp.6820-6825.

[32] Low, G. K., McEvoy, S. R., & Matthews, R. W. (1991). Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environmental science & technology*, 25(3), 460-467.

[33] Vaz, J. L., Boussaoud, A., Ichou, Y. A., & Petit-Ramel, M. (1998). Photominéralisation de l'uracile et des 5-halogeno-uraciles sur le dioxyde de titane. Effet du pH et de quelques anions sur la photodégradation de l'uracile. *Analisis*, 26(2), 83-87.

[34] Qourzal, S., Tamimi, M., Assabbane, A., & Ait-Ichou, Y. (2007). Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β-naphtol en présence de TiO₂. *Comptes Rendus Chimie*, 10(12), 1187-1194.

[35] Alahiane, S., Qourzal, S., El Ouardi, M., Belmouden, M., Assabbane, A., & Ait-Ichou, Y. (2013). Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂. *J. Mater. Environ. Sci*, 4(239250), 31.

[36] Kiwi, J., Lopez, A., & Nadtochenko, V. (2000). Mechanism and kinetics of the OH· radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). *Environmental Science & Technology*, 34(11), 2162-2168.

[37] Yajun, W., Kecheng, L. U., & Changgen, F. E. N. G. (2013). Influence of inorganic anions and organic additives on photocatalytic degradation of methyl orange with supported polyoxometalates as photocatalyst. *Journal of Rare Earths*, 31(4), 360-365.

[38] Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., & Murugesan, V. (2002). Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere*, 46(8), 1173-1181.

- [39] Chen, H. Y., Zahraa, O., & Bouchy, M. (1997). Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 37-44.
- [40] Tanaka, K., Padermpole, K., & Hisanaga, T. (2000). Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water research*, 34(1), 327-333..
- [41] Burns, R. A., Crittenden, J. C., Hand, D. W., Selzer, V. H., Sutter, L. L., & Salman, S. R. (1999). Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis of TCE. *Journal of Environmental Engineering*, 125(1), 77-85.
- [42] Hu, C., Jimmy, C. Y., Hao, Z., & Wong, P. K. (2003). Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(1), 35-47. [43] Yajun, W., Kecheng, L. U., & Changgen, F. E. N. G. (2013). Influence of inorganic anions and organic additives on photocatalytic degradation of methyl orange with supported polyoxometalates as photocatalyst. *Journal of Rare Earths*, 31(4), 360-365.
- [44] Lair, A., Ferronato, C., Chovelon, J. M., & Herrmann, J. M. (2008). Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: an investigation of the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193(2-3), 193-203.
- [45] Canonica, S., Kohn, T., Mac, M., Real, F. J., Wirz, J., & von Gunten, U. (2005). Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds. *Environmental science & technology*, 39(23), 9182-9188.
- [46] Daneshvar, N., Behnajady, M. A., & Asghar, Y. Z. (2007). Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. *Journal of hazardous materials*, 139(2), 275-279.
- [47] Kochany, J. (1992). Effects of carbonates on the aquatic photodegradation rate of bromoxynil (3, 5-dibromo-4-hydroxybenzotriazole) herbicide. *Chemosphere*, 24(8), 1119-1126.
- [48] Pelaez, M., Armah, A., O'Shea, K., Falaras, P., & Dionysiou, D. D. (2011). Effects of water parameters on the degradation of microcystin-LR under visible light-activated TiO₂ photocatalyst. *Water research*, 45(12), 3787-3796.
- [49] Grebel, J. E., Pignatello, J. J., & Mitch, W. A. (2010). Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters. *Environmental science & technology*, 44(17), 6822-6828.

- [50] Joffe, A., Geacintov, N. E., & Shafirovich, V. (2003). DNA lesions derived from the site selective oxidation of guanine by carbonate radical anions. *Chemical research in toxicology*, 16(12), 1528-1538.
- [51] Mazellier, P., Leroy, É., De Laat, J., & Legube, B. (2002). Transformation of carbendazim induced by the H₂O₂/UV system in the presence of hydrogenocarbonate ions: involvement of the carbonate radical. *New journal of chemistry*, 26(12), 1784-1790.
- [52] Larson, R. A., & Zepp, R. G. (1988). Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives. *Environmental Toxicology and Chemistry: an International Journal*, 7(4), 265-274.
- [53] Lai, W. W. P., Hsu, M. H., & Lin, A. Y. C. (2017). The role of bicarbonate anions in methotrexate degradation via UV/TiO₂: mechanisms, reactivity and increased toxicity. *Water research*, 112, 157-166.
- [54] Orellana-García, F., M. A. Álvarez, M. V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, and M. Sánchez-Polo. (2015). "Effect of HO, SO₄⁻ and CO₃⁻/HCO₃ Radicals on the Photodegradation of the Herbicide Amitrole by UV Radiation in Aqueous Solution." *Chemical Engineering Journal* 267: 182–90.
- [55] Sánchez-Polo, M., R. Ocampo-Pérez, J. Rivera-Utrilla, and A. J. Mota. (2013). "Comparative Study of the Photodegradation of Bisphenol A by HO, SO₄⁻ and CO₃⁻/HCO₃ Radicals in Aqueous Phase." *Science of the Total Environment* 463: 423–31.
- [56] Liu, Y., X. He, X. Duan, Y. Fu, and D. D. Dionysiou. (2015). "Photochemical Degradation of Oxytetracycline: Influence of pH and Role of Carbonate Radical." *Chemical Engineering Journal* 276: 113–21.
- [57] Zhang, G., X. He, M. N. Nadagouda, K. E. O'Shea, and D. D. Dionysiou. (2015). "The Effect of Basic pH and Carbonate Ion on the Mechanism of Photocatalytic Destruction of Cylindrospermopsin." *Water Research* 73: 353–61.
- [58] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1-59.
- [59] Gautam, S., Kamble, S. P., Sawant, S. B., & Pangarkar, V. G. (2005). Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation. *Chemical Engineering Journal*, 110(1-3), 129-137.
- [60] F. Hussein and T. Abbas, (2010). "Photocatalytic treatment of textile industrial wastewater," *International Journal of Chemical Sciences*, vol. 8, no. 3, pp. 1353–1364.

- [61] F. H. Hussein and T. Abbas, (2010). "Solar photolysis and photocatalytic treatment of textile industrial wastewater," *International Journal of Chemical Sciences*, vol. 8, no. 3, pp. 1409–1420.
- [62] A Akyol, A., Yatmaz, H. C., & Bayramoglu, M. (2004). Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54(1), 19-24.
- [63] Akbal, F. (2005). Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: effect of operational parameters. *Environmental Progress*, 24(3),317-322

