

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

**Faculté des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques  
Département des sciences Biologiques**



**Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master**

**Ecologie et Environnement.**

**Spécialité : Protection des écosystèmes.**

**Le rôle de la photolyse dans la chimie verte**

**Présenté par :**

 **AKROUF SEKOURA**

 **KHETTAL SADIA**

**Devant le jury :**

**M<sup>me</sup> CHAOUCHI N.      Présidente du jury      Maitre de conférences A, UMMTO**

**M<sup>me</sup> LARDJANE N.      Promotrice      Professeur, UMMTO**

**M<sup>me</sup> CHENNA M.      Co-promotrice      Maitre de conférences A, Université de M'sila**

**M<sup>me</sup> YAKOUBI S.      Examinatrice      Maitre assistante B, UMMTO**

**Année universitaire 2022/2023**



*Ce n'est pas dans la science qu'est le bonheur,  
mais dans l'acquisition de la science. »*

**EDGAR POE (1809/1849), LE POUVOIR DES MOTS**

## **DÉDICACE**

**Je rends grâce à DIEU, qui m'a donné la santé, la force et les moyens pour mener à terme ce travail et à qui je le dédie : A mes très chers parents MANCER HALIMA et AMAR tous les mots ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour toutes les peines endurées, toutes les privations et sacrifices consentis, pour faire de moi ce que je suis aujourd'hui. Que Dieu vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie e vous remercie tous, de la plus grande à la plus petite personne de ma grande famille, et je leur souhaite beaucoup de bonheur. Je remercie également mes amis et tous ceux qui étaient avec moi *R*.**

**SADIA**

**Je dédie cet travail à ma famille ; Pour votre soutien indéfectible tout au long de mes études, chère maman, aucun dévouement ne saurait être assez éloquent pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de faire pour moi depuis ma naissance. Je dédie cet travail à mon père décédé. et à mon mari, merci d'être à mes côtés. Je voudrais également dédicacer ce travail à mes amis, à tous les membres de ma famille et à tous ceux qui ont participé directement ou indirectement à l'élaboration de cet humble travail.**SEKOURA****

## Remerciements

---

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des procédés « BIOGEP » de département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique et sous la direction de Pr Nadia LARDJANE et De Malika CHENNA.

Tout d'abord, on voudrait exprimer notre sincère gratitude à notre copromotrice Docteur CHENNA Malika pour sa disponibilité tout au long de ce projet, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, son soutien moral et ses conseils. Qu'elle soit assurée de notre profonde gratitude.

Un grand Merci à notre promotrice le Professeur Nadia LARDJANE, pour m'avoir acceptée dans son équipe, son aide inestimable, sa compétence, sa grande expérience et ses conseils tout au long de ce mémoire.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Mme CHAOUCHI qui a bien voulu accepter de présider cet honorable jury.

Mes vifs remerciements s'adressent également au Docteur CHAOUCHI NOURA et M<sup>me</sup>YAKOUBI SAIDA Maître assistante classe B à L'UMMTO en nous faisant l'honneur d'accepter de faire partie du JURY

Je tiens spécialement à exprimer toute ma reconnaissance et ma sympathie à tous mes amis du laboratoire qui m'ont soutenue, encouragé et remonté le moral avant et pendant ce travail de mémoire et durant sa rédaction. Un grand remerciement également pour tous mes enseignants de l'université Mouloud Mammeri de TiziOuzou.

<b>Liste des figure</b>	
<b>Abréviation</b>	
<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>

## **Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1 La chimie verte .....	3
I.2 Les douze principes de la chimie verte .....	3
<b>II-GENERALITES SUR LA POLLUTION .....</b>	<b>5</b>
II. 1-Définitions .....	5
II-2 Classification.....	6
II.2.1-Type de pollution .....	6
Pollution biologique .....	6
Pollution chimique .....	6
Pollution physique.....	7
Pollution atomique .....	7
II. 2.2-Origine de la pollution.....	8
Pollution urbaine .....	8
Pollution industrielle .....	8
Pollution agricole .....	8
Pollution domestique.....	9
II.3-La pollution des eaux .....	9

## **LES COLORANTS : PROPRIÉTÉS PHYSICOCIMIQUES ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX**

III.1 Pollution des eaux par les colorants textiles .....	10
III.2 Définition des colorants .....	10
III.3-Classification des colorants.....	12
III.3.1-Classification selon la constitution chimique.....	12
III.4-Classification tinctoriale .....	15
III.5-Les colorants et leurs impacts environnementaux .....	17
III.5.1 Les dangers à court terme .....	17
III.5.2 Les dangers à long terme .....	18

## **PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE**

IV.1-LES PRINCIPAUX PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE .....	19
IV.2 Les principaux procédés d'oxydations avancées.....	19
IV.3-Réactivité de HO <sup>•</sup> .....	20
IV.4 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles .....	21
IV.5-Réaction parasites .....	22

## **V LES PROCEDE D'OXYDATION CHIMIQUE EN PHASE HOMOGENE**

V.1-Procède d'ozonation.....	24
V.2-Perozonation (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> ) .....	25

V.3-Procède Fenton ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ).....	25
---	----

### **VIPROCEDES PHOTOCATALYTIQUE EN PHASE HOMOGENE**

VI.1-Photolyse directe UV .....	27
VI.2 Photo-Fenton (système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$ ) .....	27
VI.3-Photolyse de l'ozone ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ) .....	28
VI.4-Photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) .....	28
VI.5-Photo-peroxonation ( $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ) .....	29
VI.6-PHOTOCATALYSE EN PHASE HETEROGENE ( $\text{TiO}_2$ ).....	30
VI.7-Comparaison des procédés d'oxydation avancée .....	32

### **CHAPITRE II :Elimination des colorants textiles par POA**

I.1 -Produits chimiques .....	35
I.2-Caractéristiques des colorants utilisés .....	35
I.3 Préparation des solutions .....	36
II Dispositif expérimental .....	37
II.1-Protocoles des essais .....	37
II.2-Méthodes d'analyse .....	38

### **CHAPITRE III :Résultats et discussion**

I.1 Caractéristiques spectrales de colorant .....	39
I.2 Etude du mélange $\text{H}_2\text{O}_2$ / colorant .....	40
I.3-Modélisation de l'influence de la présence de $\text{H}_2\text{O}_2$ sur la photolyse de colorants BH.....	42
I.4 Evolution spectrale du processus de décoloration des trois colorants en fonction du temps de traitement .....	43
I.5 Modélisation de l'influence de la concentration de départ sur la photolyse de colorantBH .....	45
I.5.1-Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques).....	46
I.6-Modélisation de l'influence de volume en $\text{H}_2\text{O}_2$ la photolyse de colorant BH .....	49
I.6.1-Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques .....	50
I.7 Modélisation de l'influence de PH de la solution sur la photolyse de Colorant BH .....	52
I.7.1-Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques).....	54
II Durabilité et les impacts environnementaux de la photolyse .....	55
Conclusion générale .....	62
Référence bibliographique .....	
Résumé .....	

## Abréviation

Symbole	Description
$C_0$	Concentration initiale de la solution à $t = 0$
M	mole / Litre
mg/L	milligramme par litre
MES	Matières En Suspension
mg	Milligramme
min	Minute
mL	Millilitre
ppm	Partie par million
UF	Ultrafiltration
UV	Ultra Violet
V	Volume
Symboles grecs	
$\lambda$	Longueur d'onde

## LISTE DES ÉQUATIONS

Equation III.1	$v = -\frac{d[R]}{dt} = \left\{ -\frac{d[R]}{dt} \right\} potolyse + \left\{ -\frac{d[R]}{dt} \right\} HO^\circ$	48
Equation III.2	$\ln \frac{[R]_0}{[R]_t} = k_{app} \cdot OH$	49
Equation III.3	$\ln \frac{[R]_0}{[R]_t} = (k_{app} \cdot OH + k_{app.Photo}) \cdot t = k_{app.tot} \cdot t$	49

## Liste des figures

### Figures du chapitre I :

Figure 1 Les douze principes de la chimie verte	4
Figure 2 Structure des colorants azoïques	11
Figure 3 : Structure des colorants anthraquinonique	12
Figure 4 : Structure des colorants indigoïdes	12
Figure 5 : Structure des colorants au soufre	13
Figure 6 : Les colorants xanthènes	13
Figure 7 : Les colorants patalocyanines	14
Figure 8 : Structure des colorants nitrés et nitrosés	14
Figure 9 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles	20
Figure 10 : Caractéristiques du radical HO●	21
Figure 11 : Classification des différents procédés d'oxydation avancée POA	22

### Figures du chapitre II :

Figure 1 : Dispositif experimental de degradation des colorants par rayonnement ultra violet	36
--	----

### Figures du chapitre III :

Figure 1 : Spectres d'absorbance du BH	41
Figure 2 : Evolution du mélange Bleu Hydrone/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (a) (3ppm) et (3 mL) en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (b) (3ppm) et (10 mL) en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	43
Figure 3 : Evolution du mélange Bleu Hydrone/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (a) (3ppm) et (10mL) en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (b) (3ppm) et (10 mL) en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	43
Figure 4 : Modélisation de l'influence de la présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la photolyse de différents colorants (a) BH	44
Figure 5 : Evolution spectrale du processus de décoloration Bleu Hydrone. (3ppm)-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3mL)	46
Figure 6 : Modélisation de l'influence de la concentration de départ sur la photolyse de différents colorants BH,	47
Figure 7 : Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de la concentration initiale de la solution sur la photolyse de différents des colorantBH	50
Figure 8 : Modélisation de l'influence de volume en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la photolyse de colorant BH, (b) BS, (c) B	51
Figure 9 : Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influencede volume en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la photolyse de colorant BH	53
Figure 10 : Modélisation de l'influence de pH de la solution sur la photolyse de colorant BH	54
Figure 11 : Evolution du pH de la solution de colorant à dégrader par le procédé UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> BH.	55
Figure 12 : Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de pH sur la photolyse de colorant BH	56

# Introduction général

La chimie, science fondamentale indispensable à de nombreuses industries, a un impact considérable sur l'environnement et doit être abordée avec une vision durable c'est dans cette optique que la chimie verte a vu le jour, proposant une approche respectueuse de l'environnement visant à réduire les effets négatifs de cette discipline sur la planète. Cette approche peut aider à réduire la pollution, à rationaliser l'utilisation des ressources, à minimiser les déchets et à concevoir des processus chimiques plus durables pour l'environnement.

La chimie verte est un concept apparu dans les années 90 proposé par Anastas et Warner, s'intéresse à la protection de l'environnement qui représente une réponse de la communauté de la chimie pour essayer de réduire l'impact des produits chimiques et de contrer l'influence négative de l'image qui représente la chimie dans l'esprit de la population. (**Christine Duchamp,2018**).

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de Polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants Synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et sur la santé humaine (**CHOUIKRETE et Laifa,2020**). Les eaux résiduaires industrielles chargées en colorants ont été largement étudiées car il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants.

La chimie verte est consacrée à trouver des solutions et à relever ces défis en réduisant l'impact environnemental des processus chimiques tout en améliorant l'efficacité et l'innovation. Plusieurs études ont été entamées ces dernières années dans le but de rechercher le procédé de traitement le plus économique et le plus efficace. Des améliorations progressives, en qualité et en quantité d'eaux utilisables dans de nombreux domaines, ont été apportées au fur et à mesure de la mise au point de procédés de traitement de plus en plus performants, dans ce contexte, la photolyse apparaît comme une technologie prometteuse pour conduire des réactions chimiques respectueuses de l'environnement.

L'objectif de ce travail de recherche était d'étudier l'élimination et la dégradation d'un colorant textile par un procédé d'oxydation avancés à savoir la photolyse et d'étudier l'effet de cette technique sur l'environnement et nous analyserons comment cette méthode innovante peut aider à prévenir la pollution. Rationaliser l'utilisation des ressources, réduire les déchets et concevoir des procédés chimiques plus durables pour l'environnement et s'il s'agit d'une technologie qui respecte les principes de la chimie verte. Ce travail est structuré en trois chapitres suivant une introduction générale.

Le premier chapitre de notre étude est une synthèse bibliographique qui est présenté à travers deux parties l'une sur la chimie verte et l'autre consacrée à la pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement, aux méthodes de traitement des eaux contaminées par ces substrats et les procédés d'oxydation avancés (POAs).

- Un deuxième chapitre rassemblera tous les moyens d'analyse et les techniques expérimentales utilisées pour la dégradation des colorants par photolyse en intégrant la description des dispositifs, les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques.
- Un troisième chapitre présentera tous les résultats expérimentaux et leurs discussions sur la photolyse et la chimie verte.

En conclusion, une synthèse des résultats obtenus sera présentée, en insistant sur les points les plus pertinents rencontrés lors de cette étude qui incluant quelques perspectives technologiques et scientifiques viendront clore ce manuscrit.

### **I.1 La chimie verte**

La chimie verte ou chimie durable fondée vers les années 90, ce concept est introduit en 1998 par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner. Pour être appliquée d'abord à l'industrie chimique, afin de mettre en œuvre des principes pour Réduire et éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses propres c'est-à-dire respectueuses de l'environnement (**BENZEGGOUTA , 2015**).

La chimie verte peut être définie comme la pratique de la science chimique et de la fabrication d'une manière durable, sûre et non polluante et qui consomme une quantité minimale de matériaux et d'énergie tout en produisant peu ou pas de déchets (**Paul T. Anastas, 1994**).

La pratique de la chimie verte commence par la reconnaissance que la production, la transformation, l'utilisation et l'élimination éventuelle de produits chimiques peut causer des dommages lorsqu'elle n'est pas effectuée correctement. La chimie verte et le génie chimique vert peuvent modifier ou reconcevoir totalement les produits et procédés chimiques dans le but de minimiser les déchets et l'utilisation ou la production de matières particulièrement dangereuses.

Ceux qui pratiquent la chimie verte reconnaissent qu'ils sont responsables de tous les effets sur le monde que leurs produits chimiques ou les processus chimiques peuvent avoir loin d'être économiquement régressif et un frein aux profits. La chimie verte consiste à augmenter les profits et à promouvoir l'innovation tout en protégeant la santé humaine et l'environnement. Dans une certaine mesure, nous sommes encore en train de découvrir ce qu'est la chimie verte. C'est parce que c'est une sous-discipline en évolution rapide et en développement dans le domaine de la chimie. C'est un moment passionnant pour ceux qui pratiquent cette science en développement.

### **I.2 Les douze principes de la chimie verte**

Les douze principes fondateurs de la chimie verte sont :

1. La prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus.
2. L'économie d'atomes et d'étapes qui permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.

3. La conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
4. La conception de produits chimiques moins toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.
5. La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse.
6. La limitation des dépenses énergétiques avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.
7. L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles. Les analyses économiques montrent que les produits issus de la biomasse représentent 5 % des ventes globales de produits chimiques et pourraient atteindre 10 à 20 % en 2010. Plus de 75% de l'industrie chimique globale aurait alors pour origine des ressources renouvelables.
8. La réduction du nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.
9. L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre.
10. La conception des produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.
11. La mise au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques. Le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et si possible à quantifier, la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces (échantillonnage, traitement et séparation, détection, quantification).
12. Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux. **(X. Bataille, ENCPB ,2007).**



Figure 1 : Les douze principes de la chimie verte

## II. Généralités sur la pollution

Il est difficile d'imaginer une société moderne sans les avantages des produits chimiques et de l'industrie chimique. Les produits pharmaceutiques, pétrochimiques, agrochimiques, les expériences industrielles et les produits chimiques de consommation contribuent à nos modes de vie modernes. Cependant, avec l'avènement de l'industrie chimique et de son utilisation le public est devenu de plus en plus conscient et préoccupé par la présence de produits chimiques dans l'environnement. Il existe une différence importante entre la présence des produits chimiques dans l'environnement et la pollution. Bien que ces termes aient tendance à être utilisés de manière similaire dans le discours et le journalisme de tous les jours, dans les domaines scientifiques, il existe un large consensus sur le fait que le terme « contamination » doit être utilisé lorsqu'un produit chimique est présent dans un échantillon donné sans aucune preuve de nocivité et pollution est utilisé dans les cas où la présence d'un produit chimique cause des dommages. Les polluants sont donc des produits chimiques qui causent des dommages à l'environnement (**Fourth Edition, 1996**).

### II.1 Définition de la pollution

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, à travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications

peuvent affecter l'homme directement ou à travers des produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature.

## **II.2 Classification de pollutions**

### **II.2.1 Les type de pollution**

Il existe plusieurs manières de classer la pollution selon le type de polluant, on peut classer la pollution en quatre catégories :

#### **A/ Pollution Biologique**

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes en les a résumés dans trois points :

- La pollution microbiologique des eaux.
- La pollution des eaux par des matières organiques fermentescibles (MOF).
- Pollution par des espèces invasives. (**Kara,2020**).

#### **B/Pollution chimique**

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant des grandes quantités des substances chimiques dont certaines sont non dégradables. En distingue différents types des polluants :

##### ✓ *Les sels minéraux*

Ils représentent à la fois par les masses mises en cause et par leurs effets biologiques, Des polluants majeurs. Ils nuisent à la potabilité des eaux superficielles et même aux usages.

##### ✓ *Les acides et les alcalins*

Déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles, ils sont indésirables non seulement pour les activités récréatives, mais aussi pour la vie aquatique. (**HARRLEKAS,2008**).

##### ✓ *Les détergents synthétiques*

Ils comprennent un groupe des produits qui sont à la fois émulsionnant et moussant. Ils ont plusieurs inconvénients tels que la formation de mousse sur les rivières. Leur dégradation par les bactéries peut aboutir à des molécules non moussantes et non biodégradables. (**L.chéry, Al 2000**)

✓ *Les matières colorantes*

Leur déversement dans le milieu aquatique même à de très faibles concentrations a un Grand impact. Elles modifient la transparence et l'éclairement du milieu. L'action Chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène est diminuée et il y a Tendance à l'installation des conditions anaérobies(C . Mouvet ,Al 2000).

**C/Pollution physique**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs.

✓ *Les matières organiques*

Ce sont tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre et le lactosérum des industries agroalimentaires. A l'inverse des MES, ces matières constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Ils se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique. (Emilian koller ; 2012).

**Les déchets solides** : cause préjudice à la faune et à la flore aquatique.

**Les matières en suspension** : elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les MES confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond. Elles diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales aquatique.(HARRLEKAS,2008).

**D/Pollution atomique**

Parmi les différents types de pollution du milieu, la pollution atomique est incontestablement celle qui est la plus mal connue, et cependant c'est aussi celle qui a suscité les mesures de protection à la fois les plus sévères et les plus scientifiquement établies pollution nucléaire appelée encore radioactive est particulièrement dangereuse pour l'homme car les radioéléments non biodégradables ont une durée de vie plus ou moins longue et se désintègrent en émettant des rayonnements dangereux créant des tumeurs. Ils ont donc un caractère cancérigène et mutagène. ( Kara ;2020 ).

## II.2.2 Origine de pollutions

Depuis quelques années, les dangers potentiels des pollutions pour l'équilibre écologique et la santé publique sont considérés avec une inquiétude croissante par les pouvoirs publics. La problématique eau polluée et devenue une préoccupation essentielle ; ils existent plusieurs origines de ces pollutions.

### II.2.2.1 Pollution urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les  $\frac{3}{4}$  des eaux usées. Ces effluents sont : (KHENCHELAOUI ; 2012).

Effluents de ruissellement : Eaux de pluies et de lavage des chaussées.

Eaux résiduaires d'origine domestique : eaux de cuisines, eaux de buanderies et salles de bain, eaux de lavage des locaux.


Eaux résiduaires résultant d'activités artisanales ou industrielles.

### II.2.2.2 Pollution industrielle

Le développement accéléré des technologies industrielles modernes a entraîné une très forte incidence de la pollution. Les procédés de fabrication, notamment les effluents rejetés sans traitement, entraînent des modifications indésirables du milieu récepteur et des pollutions extrêmement nocives. Ce type de pollution peut avoir un effet toxique sur les organismes vivants et altérer la capacité d'autoépuration de l'eau, ou provoquer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire.

### II.2.2.3 Pollution agricole

La pollution d'origine agricole, causée principalement par l'utilisation massive d'engrais et des pesticides épandus sur de vastes étendues de terres, à proximité ou non de cours d'eau, s'est intensifiée. Cette pollution altère également la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ces produits chimiques sont entraînés. (KHALFAOUI ; 2012).

 Pollution par les engrais : La modernisation de l'agriculture et son intensification ont été généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés, notamment (OUBAGHA ; 2011)

✚ Pollution par les pesticides : Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre les insectes prédateurs afin d'augmenter les rendements. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques qui par ailleurs ne sont pas biodégradables.

#### II.2.2.4 Pollution domestique

Elle est généralement liée aux rejets d'eau usées, qui peuvent être de deux types (**HARRLEKAS,2008**) :

➤ Les eaux usées issues de l'utilisation d'eau au quotidien contiennent des déchets organiques ou de la matière fécale. Les habitations mal ou non raccordées au réseau d'assainissement collectif, peuvent ainsi engendrer une pollution bactériologique.

➤ Les produits ménagers que nous utilisons contiennent une forte concentration des polluants chimiques (**BENHOSNI ,2022**).

### II.3 La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est toute modification physique ou chimique de la qualité de l'eau, directe ou indirecte, qui affecte négativement les organismes vivants ou rend l'eau impropre à l'utilisation requise. Elle est également toute modification des caractéristiques naturelles de l'eau par l'ajout de substances étrangères qui la perturbent ou lui donnent une odeur, une couleur ou un goût (**AMMAR.2022**).

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques.

Différents types de la pollution des eaux, on distingue deux types de pollution :

**II.3.1 Pollution accidentelle** : est une pollution ponctuelle, souvent de grande envergure, Comme une marée noire (**Bertrand, 2011**).

**II.3.2 Pollution chronique** : correspond quant à elle au rejet de matières permanentes de faibles doses des polluants dans un écosystème (émissions urbaines, activités agricoles, rejets industriels) (**Bertrand, 2011**).

**III LES COLORANTS : Les propriétés physicochimiques et impacts environnementaux**

Les colorants sont largement utilisés dans les produits d'impression, alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais surtout dans les industries textiles pour leur stabilité chimique, leur facilité de formulation et leur variété des couleurs. Cependant, ces colorants provoquent une pollution une fois qu'ils sont rejetés dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes par année. Compte tenu de la composition très hétérogène de ce dernier, sa dégradation conduit souvent à concevoir une série des traitements chimiques et biologiques assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. Des études ont montré que plusieurs colorants sont toxiques et mutagènes, et la bioremédiation de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur. Les traitements physiques et chimiques sont couramment utilisés dans les effluents industriels. (H. Ben Mansour et al ).

**III.1 Pollution des eaux par les colorants textiles**

En effet, les colorants utilisés par les industries textiles peuvent représenter une menace pour l'environnement. Lorsqu'ils sont présents dans l'eau, ils peuvent réduire la pénétration de la lumière et donc ralentir l'activité photosynthétique. De plus, ces colorants ont tendance à se lier à des ions métalliques, produisant ainsi des composés toxiques qui peuvent affecter la faune et d'autres organismes. Par conséquent, il est important pour l'industrie textile de trouver des alternatives plus respectueuses de l'environnement et de mettre en place des mesures pour limiter la pollution causée par ces colorants (AZOUZ.2018).

**III.2 Définition des colorants**

Les colorants peuvent généralement être définis comme des matières colorées. L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. On distingue deux grandes familles des colorants : naturels (sources animales, végétales ou minérales) ou synthétiques servant à colorer les matériaux.

**A/ Les colorants naturels**

Sont ceux qui sont dérivés ou extraits provenant de sources naturelles, telles que les animaux, les fleurs, les racines, les mollusques, les minéraux. L'utilisation de colorants naturels

est avantageuse car ils sont relativement non toxiques et renouvelables dans la nature. (Sonia CHERIF .2021)

### B/les colorants synthétique

La plupart des colorants sont d'origine synthétique des molécules organiques complexes qui contiennent deux composants principaux les chromophores et les auxochromes.. Ces rejets, composés des surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile d'éviter la contamination et le traitement avec les techniques conventionnelles est inefficace (Mr Lamri.2010). Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche En lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense (Benamraoui.2014). Les groupements chromophores Classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements Auxochromes (MAMMERI Ahlam,2022).

Voici quelques exemples :

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

Tableau 1 : les deux groupes de colorant textile. (CHEBLI Derradji ;2012)

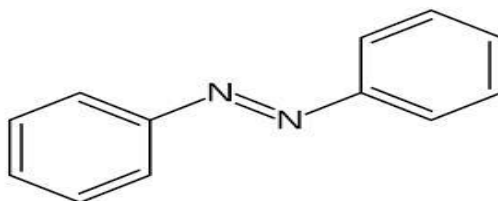
### III.3 Classification des colorants

Il existe plusieurs types des colorants textiles. Ces derniers peuvent être classés en fonction de leur mode d'application sur les substrats ou de leur structure chimique.

#### III.3.1 Classification selon la constitution chimique

##### Les colorants azoïques

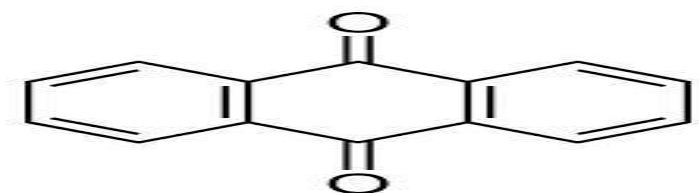
Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale des matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents ( **Zeghache Hadjer,2019**).



**Figure 2 : structure des colorants azoïques.**

##### Les colorants anthraquinoniques

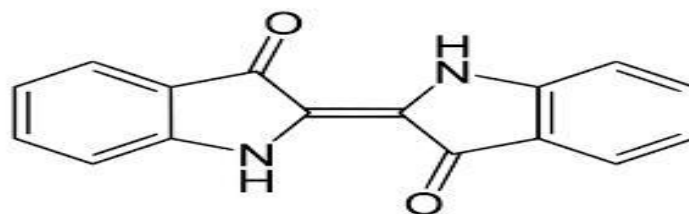
D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques (**Bouzza ,2012**) leur chromophore sont des groupes carbonyles  $>C=O$ . En particulier, le rouge d'alizarine est obtenu par remplacement de deux atomes d'hydrogène H par deux groupements hydroxyle OH. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau qu'ionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino ( **CHAWKI,2014**).



**Figure 3: Structure des colorants anthraquinoniques .**

### Les colorants indigoïdes

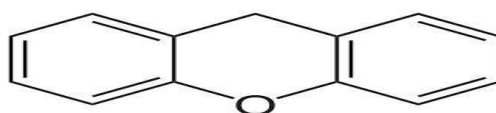
Le nom Indigo est utilisé pour désigner ces composés car ils sont dérivés du bleu Indigo. Les composés similaires au sélénium, au soufre et à l'oxygène du bleu Indigo ont des effets hypsochromes significatifs, ce qui signifie qu'ils ont des couleurs allant de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits Pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine ( **ALIOUCHE , 2017** ).



**Figure 4 : Structure Les colorants indigoïdes.**

### Les colorants au soufre

Ces colorants sont produits en faisant fondre des dérivés aminés ou phénoliques avec du soufre ou des sulfures, ce qui les rend insolubles dans l'eau. Pour être utilisés comme teinture, ces colorants doivent subir une réduction alcaline pour produire un composé soluble appelé leucodérivé, qui a également une affinité pour les fibres. Ensuite, le colorant est réoxydé sous sa forme insoluble, qui reste prisonnière de la fibre. Les colorants au soufre sont couramment utilisés pour teindre le coton et les fibres cellulosiques, mais ils donnent généralement des nuances relativement ternes. Les colorants peu coûteux sont souvent utilisés pour créer des tons foncés, tels que le noir, le bleu, le brun et le vert. Les colorants au soufre sont largement utilisés pour produire ces tons foncés et représentent environ 15 % de la production globale de colorants (**LEMLIKCHI WAHIBA ,2012** ).



**Figure 5 : structure des colorants au soufre.**

### Les colorants xanthènes

Sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine Halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout Bien établie. Qui sont souvent utilisés dans les colorants de fluorescence, les colorants alimentaires, les colorants pour les textiles, les colorants pour les encres, les cosmétiques et la biologie moléculaire. Les colorants xanthènes sont souvent choisis pour leur forte absorption de la lumière à longueur d'onde élevée, leur haute fluorescence et leur grande stabilité (Lamri,2010).

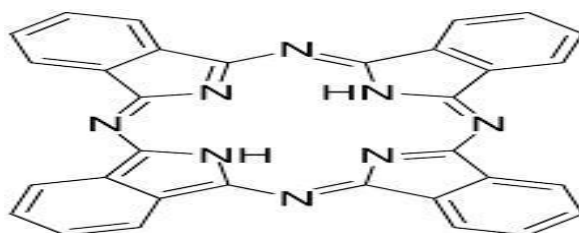


Figure 6: Les colorants xanthènes

### Les colorants phtalocyanine

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un Halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (AGA SARA ,2015).

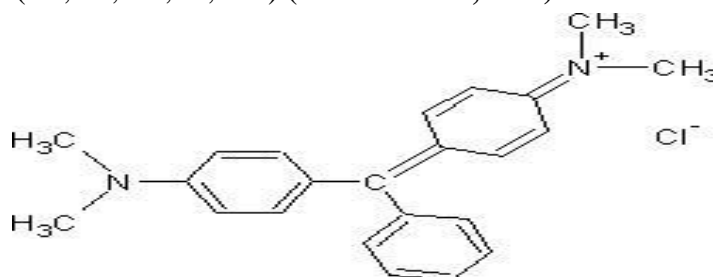
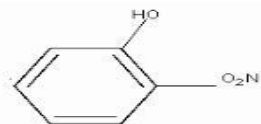


Figure 7 : Structure des colorants phtalocyanines.

### Les colorants nitrés et nitrosés

Une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (H. Ben Mansour et al,2010).



**Figure 8 : Structure des colorants nitrés et nitrosés**

### III. 4 Classification tinctoriale

#### Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales, et quelques fibres acryliques modifiées, en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles (CHAWKI,2014).

#### Les colorants basiques ou cationiques

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton par contre ils sont faibles et résistent mal à l'action de la lumière. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (Amourache-Benazzouz Mounia·2019).

#### Les colorants développés ou azoïques insolubles

Sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque (MEROUANI, 2011). Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintées en modifiant le procédé.

**Les colorants de cuve**

Ces colorants sont insolubles et nécessitent une transformation en leucodérivés par réduction alcaline. L'étape de teinture se conclut par la réoxydation in situ du colorant dans sa forme initiale insoluble. Les colorants de cuve sont connus pour leur résistance élevée aux agents de dégradation, ce qui les rend encore utilisés aujourd'hui, notamment l'indigo pour la teinture des articles en jean ou en denim (**TAFER,2007**).

**Les Colorants réactifs**

Les colorants réactifs sont constitués d'un chromophore attaché à un groupe réactif. Ce chromophore est le responsable de la couleur dans la molécule, alors que le groupe réactif est responsable de la réaction colorant fibre ; solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans La teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides (**Emna ERRAIS,2011**).

**Les Colorants directs**

Sont des colorants solubles dans l'eau ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatique ils sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres (**CHITIOUI, 2010**).

**Les colorants à mordants**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de Réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer Pour donner différents complexes colorés avec le textile. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. (**SAIDI, 2013**).

**Les Colorants dispersés**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester.

### III.5 Les colorants et leurs impacts environnementaux

Le déversement des effluents contenant des colorants dans les milieux aquatiques est un problème majeur en raison de la toxicité de ces composés. Les colorants ont des structures complexes et des poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation. De plus, ces composés ont tendance à s'accumuler dans l'environnement, ce qui peut avoir des effets néfastes sur les plantes et les animaux qui y vivent. Il est donc important de trouver des solutions pour minimiser la pollution par les colorants et pour traiter efficacement les effluents avant leur rejet dans l'environnement (**BENTAHAR,2016**). Plusieurs études ont mis en évidence les effets toxiques des colorants, qui peuvent contenir des groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes , cyanurés ou de plomb et sels de barium . Cette teneur en groupements cancérigènes rend impératif le traitement des effluents avant leur rejet dans l'environnement naturel. Ces groupements cancérigènes peuvent attaquer les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN, altérant ainsi le code génétique et augmentant le risque de mutation et de cancer. (**ALIOUCHE,2017**).

#### Les impacts dangereux sur la santé

Sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent : (**SAIDI, 2013**).

- Etre mutagènes.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

#### La toxicité des colorants

##### III.5.1 Les dangers à court terme

###### A/Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en

oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes ( **Élodie Guivarch, al** ).

### **B/Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Ils ont estimé que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau (**BAHAMID, al 2021**). Nombre de problèmes découlent de l'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau, y compris l'apparition de saveurs désagréables, prolifération de bactéries, odeurs nauséabondes et coloration anormale. En conséquence résultat, le seuil de perception des couleurs pour perception des l'œil humain pour l'humain est estimé à  $5 \times 10^{-6}$ g. En plus d'être peu attrayante, l'utilisation de colorants peut affecter négativement la transmission de la lumière à travers l'eau, empêchant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. Il est crucial de traiter les effluents avant de les rejeter dans l'environnement pour prévenir les effets néfastes des colorants sur l'écosystème ( **MEROUANI Djillali Redha ,2011**).

### **III.5.2 Les dangers à long terme**

#### **A/ La persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques
- Les persistances des aromatiques augmente avec le nombre de substituant
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les Groupements alkyles (**FARDJAOUI,2018**).

#### **B/Bio-accumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit Pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est Absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité Supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des Teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les Concentrations initiales dans l'eau ( **Zeghache Hadjer,2019**).

## C/Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou Cancérogènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérogène pour les azoïques leuco-dérivé pour les Triphénylméthanes (**S. Manahan**).

## IV Les principaux procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été développés dans le but de proposer des techniques de traitement plus rapides, moins coûteuses et mieux adaptées aux composés organiques réfractaires et toxiques. Ces méthodes ont été proposées pour réduire la DCO, la toxicité et pour améliorer la biodégradabilité des effluents en modifiant la structure des molécules organiques. Les POA reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui permettent de décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>O. Dans cette section bibliographique, nous allons passer en revue les principaux POA qui ont été appliqués avec succès pour dépolluer diverses eaux usées industrielles et contaminé par des colorants.

### IV.1 Généralité sur les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des technologies qui utilisent des réactions d'oxydation pour éliminer les contaminants organiques présents dans l'eau ou l'air. Les radicaux hydroxyles sont des espèces chimiques très réactives et non sélectives qui sont produites lors de ces réactions d'oxydation. Les agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, le rayonnement ultraviolet, les ultrasons ou les catalyseurs homogènes ou hétérogènes sont utilisés pour produire ces radicaux hydroxyles et initier les réactions d'oxydation. L'objectif de ces procédés est de transformer les contaminants organiques en produits plus simples et moins nocifs pour l'environnement. (**M. WAEL ABOUSSAOU, 2014.**)

Les procédés d'oxydation chimique sont couramment utilisés lorsque les procédés biologiques s'avèrent inefficaces. Ils peuvent être employés en tant qu'étape préliminaire pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent préférée pour traiter les eaux usées contenant des polluants qui ne sont pas biodégradables et toxiques, ou pour des charges importantes que d'autres procédés ne peuvent pas transformer en produits biodégradables et non toxiques. Par conséquent, l'oxydation chimique est une technique de traitement des eaux usées efficace (**CHADI, 2020**).

Les procédés d'oxydation avancés peuvent être utilisés pour :

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

#### IV.2 Les principaux procédés d'oxydations avancées

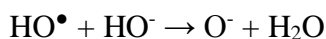
Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique ou photochimique.

Procédés photochimiques	Procédés non photochimiques
UV/ $H_2O_2$	Peroxonation ( $O_3/ H_2O_2$ )
UV/ $H_2O_2 /O_3$	Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ )
Photo-Fenton	Sonochimie
Photo-catalyse hétérogène	Radiolyse
Sono-photo-catalyse	Electro-Fenton
Photolyse de l'eau	Oxydation électrochimique

Tableau 2 : les principaux procédé d'oxydation avancée.

#### IV.3 Réactivité des radicaux hydroxyles ( $HO^\bullet$ )

Les POA utilisent divers procédés de dégradation basés sur la production de radicaux hydroxyles ( $HO^\bullet$ ), considérés comme les radicaux libres les plus importants en chimie et biologie en raison de leur polyvalence et de leurs applications. Ces radicaux sont produits in situ et agissent de manière non sélective sur les composés organiques. Le radical hydroxyle possède un électron non apparié et un caractère électrophile. Il est présent sous forme de  $HO^\bullet$  a pH acide et neutre Son absorption maximale est à 225 nm. Les radicaux hydroxyles ont une faible diffusion en raison de leur grande réactivité. Ils réagissent principalement sur le lieu *de* leur production en raison de leur forte réactivité avec les composés organiques .En milieu alcalin, les radicaux hydroxyles sont convertis en leur base conjuguée  $O^-$  :



Les radicaux hydroxyles ont un potentiel d'oxydation élevé, proche de celui du fluor, avec un potentiel standard de réduction  $E^\circ$  ( $\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$ ). Ils sont capables de détruire la plupart des composés organiques et organométalliques jusqu'à leur minéralisation complète en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et ions métalliques (TRABELSI, 2022).

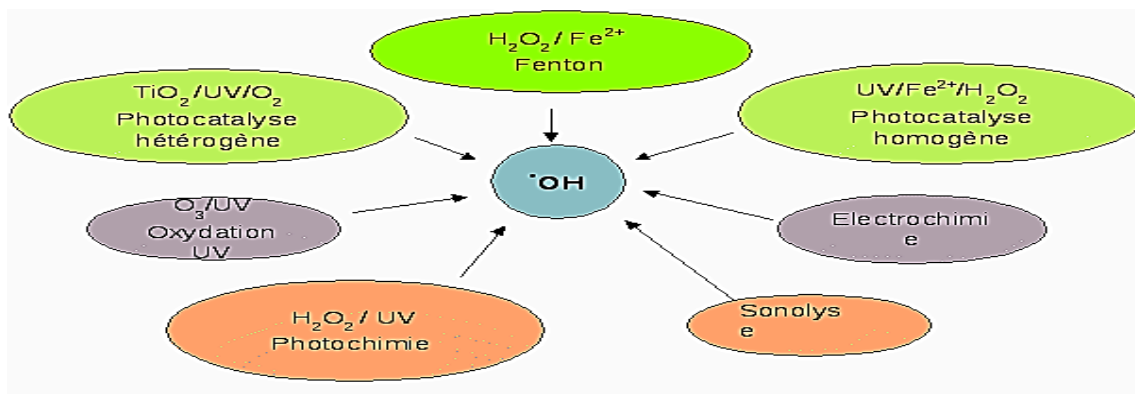
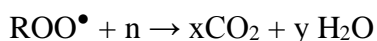
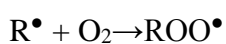
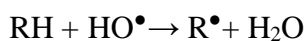


Figure 9 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

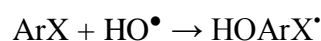
#### IV.4 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles réagissent sur un très grand nombre de molécules leur attaque sur les composés organiques et minéraux se fait selon les modes suivants :

- **Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)** Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H (BEN OSMAN, 2022).



- **Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation)** Les radicaux hydroxyles attaquent facilement les sites de forte densité électronique Tels que les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes.



- **Transfert électronique** ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui

vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions ( **BOUAFIA,2010**).

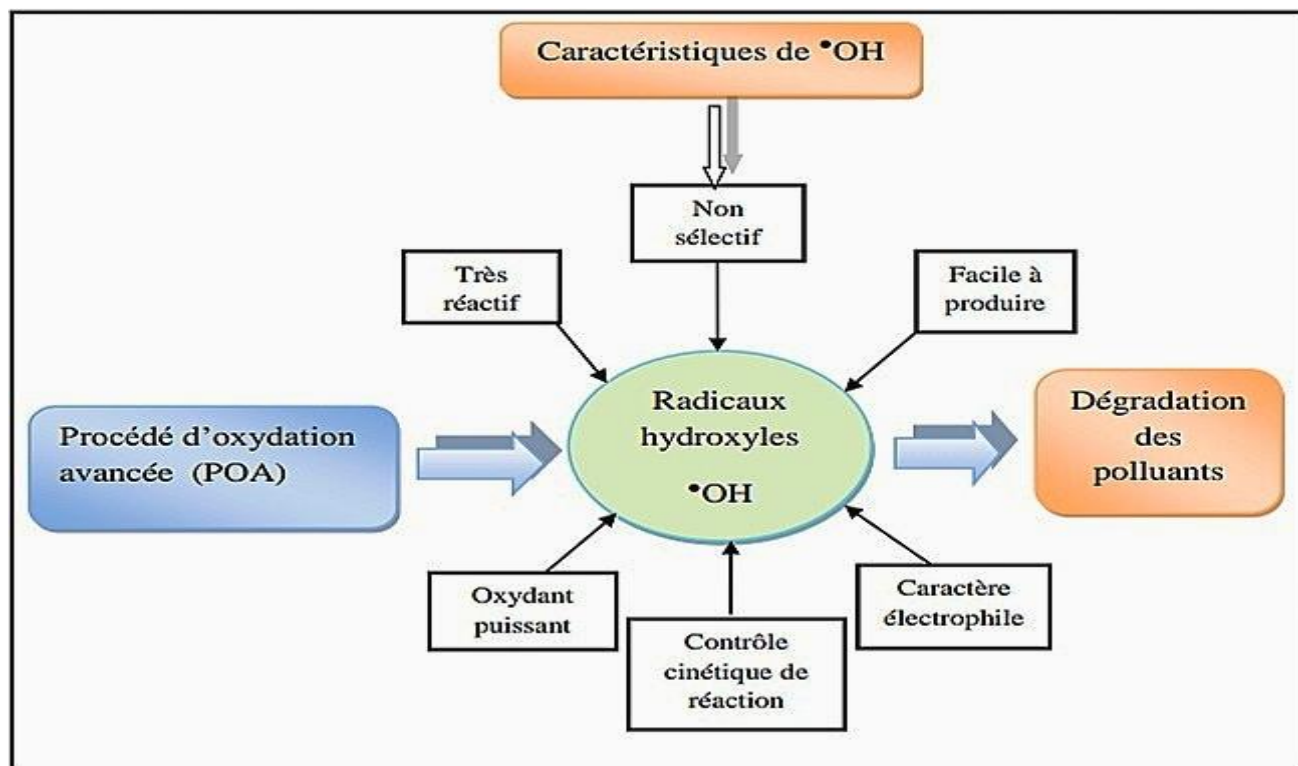
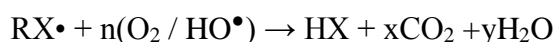
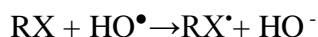


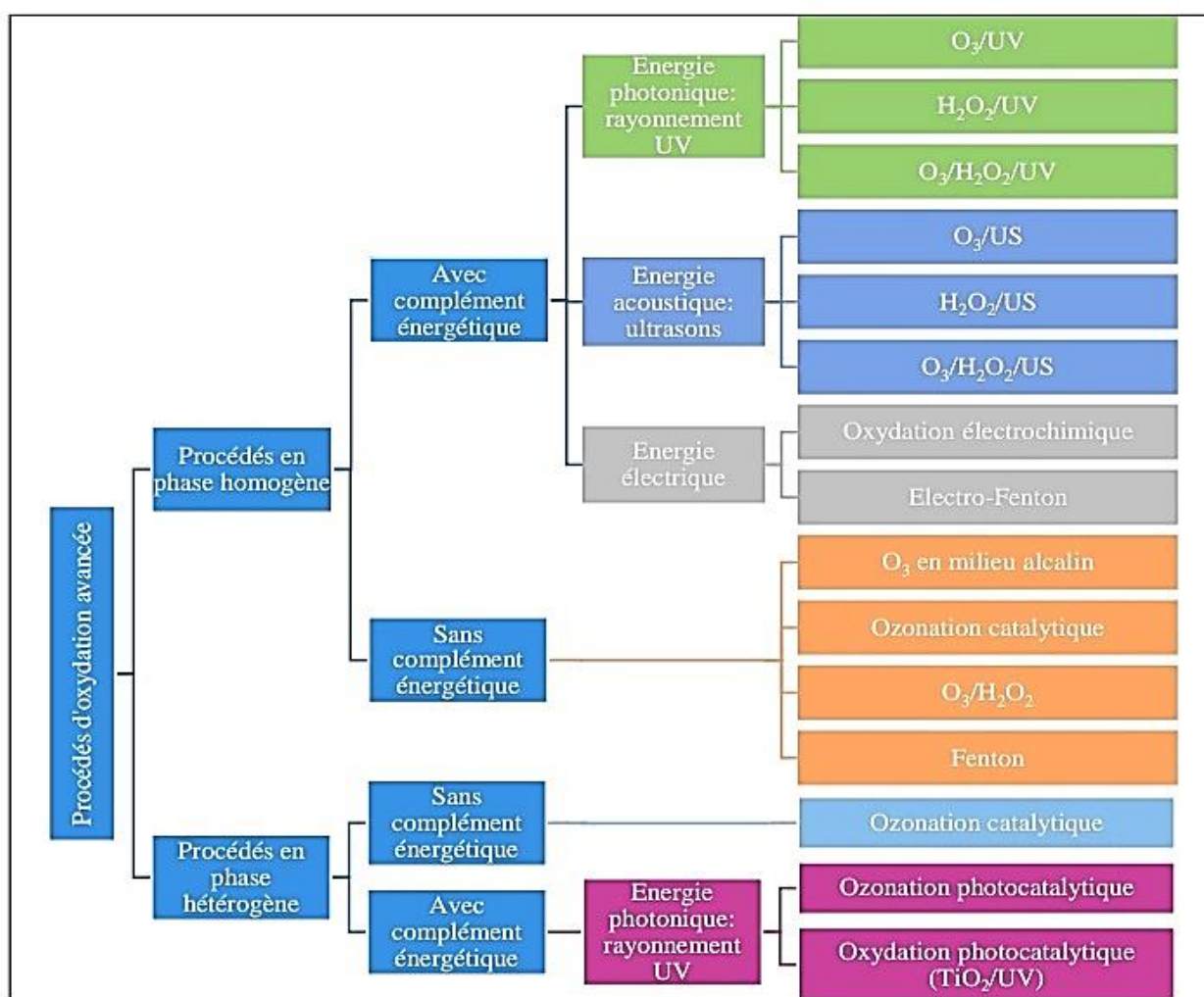
Figure 10 : Caractéristiques du radical  $HO^{\bullet}$

#### IV.5 Réactions parasites

En pratique, il faut noter que les radicaux  $HO^{\bullet}$  peuvent être consommés par des ions présents dans les eaux à traiter ou par les réactifs utilisés pour génération tel que  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Na^+$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  et  $NO_2^-$ . Ces réactions vont avoir une conséquence négative sur l'efficacité du traitement ainsi que sur les conditions mises en œuvre des POA et leur optimisation ( **SAIDI, 2013**). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des Polluants organiques ( **TRABELSI,2022**).

## Classification des POA

Les chercheurs ont développé de nombreuses technologies qui contribuent à la purification de l'eau, et nous les classons dans la figure suivante :



**Figure 11 : Classification des différents procédés d'oxydation avancée POA**

Les POA peuvent être regroupés en six grandes catégories :

1. Les procédés d'oxydation Homogène : Les radicaux sont générés par une réaction Chimique ; Fenton, ozone à pH élevé ou O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
2. La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et/ou O<sub>3</sub> en Solution homogène pour générer les radicaux •OH.
3. La photocatalyse Hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photo électrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO<sub>2</sub>, ZnO.

4. La radiolyse : Des espèces HO<sup>•</sup>, H<sup>•</sup>, sont produites par irradiation de forte énergie des solutions à traiter.
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 sono chimiques : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentielle, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique ou une irradiation ultrasonique ( **MEROUANI Djillali Redha,2011**).

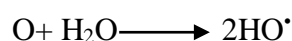
## V Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène

### V.1 Procèdes d'ozonation O<sub>3</sub>

L'ozonation peut être utilisée dans différentes applications telles que la désinfection, la désodorisation et le traitement des eaux polluées. Elle permet également la décoloration et la transformation de composés non biodégradables en molécules biodégradables. Lorsque l'ozone se décompose, il produit du dioxygène et de l'oxygène atomique

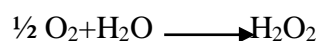


L'oxygène atomique réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles,



En phase aqueuse, l'oxygène se combine pour produire du peroxyde d'hydrogène. L'ozonation peut être utilisée comme étape de prétraitement avant le traitement biologique.

Il a été appliqué avec succès pour éliminer les composés phénoliques des margines, oxyder les acides aminés et les colorants, ainsi que pour dégrader les pesticides (**IBOUKHOULEF Hamida ,2014**).



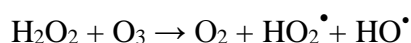
Plusieurs facteurs et conditions opératoires sont à prendre en compte pour la voie d'ozonation, notamment le pH de la matrice. Lorsque la solution est acide/très acide, l'ozone moléculaire est prédominant, favorisant la voie directe. En revanche, dans un milieu alcalin où le pH est basique, les radicaux hydroxyles sont abondants, favorisant la voie indirecte (**Zoukifli AMADOU YACOUBA,2020**).

## V.2 Procédé de perozone H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>

Le principe du procédé de perozone repose sur le Couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de Produire des radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que L'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but D'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi Produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles (**François Zaviska,2009**). Malgré que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux Hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**SAMIHA HAMMAMI ,2008**).

### Mécanisme réactionnel du système de perozone

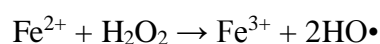
Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée sur L'ozone pour former des radicaux libres selon la réaction suivante : (**François ZAVISKA ,2019**).



L'application de la méthode de perozone couplée à l'ozone est efficace pour éliminer les micropolluants tels que les pesticides et les hydrocarbures présents dans les eaux potables. Les eaux résiduaires industrielles ou les nappes phréatiques. Pour assurer un effet rémanent, il est possible d'utiliser un excès de peroxyde, surtout lors du traitement de la potabilisation. L'avantage du système réside en sa simplicité d'utilisation et son efficacité bactéricide, ce qui explique son développement à grande échelle aux États-Unis et en Europe comme étape de désinfection dans le traitement des eaux potables ( **François Zaviska,2009**).

## V.3 Procédé Fenton Fe<sup>2+</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La méthode de Fenton consiste à traiter les eaux usées en présence de peroxyde d'hydrogène activé avec des sels ferreux, ce qui engendre des radicaux OH• responsables de l'élimination des polluants organiques. Bien que cette méthode soit efficace pour la dégradation des colorants, son efficacité est fortement liée au pH de la solution et aux proportions relatives des réactifs. La réaction principale impliquée dans le procédé de Fenton (**BENABBAS Khaled,2020**).



Cependant, cette méthode présente des limites et il est donc nécessaire de travailler à des pH acides pour éviter la précipitation du fer qui peut s'hydrolyser avec le peroxyde

d'hydrogène pour donner  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , créant ainsi un précipité difficile à récupérer ou à régénérer. De plus, les effluents traités peuvent contenir des résidus de réactifs ou de leurs produits de dégradation, ce qui constitue l'un des principaux inconvénients de cette méthode. (**Roberto Andreozzi,al 1999**).

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du procédé Fenton :

#### **A/Effet du pH de milieu**

La nécessité d'acidifier le milieu est souvent mentionnée comme un des principaux inconvénients de la réaction de Fenton. Cela signifie non seulement des coûts supplémentaires, provenant de la consommation de réactifs pour l'acidification et la neutralisation ultérieure, mais aussi une augmentation de la charge en sels de l'eau traitée. Ce complexe se présente en concentrations maximales à cette valeur de pH. Selon la valeur du pH de la solution, les espèces suivantes prédominent.

- ✚ [Fe(OH)<sub>2</sub>] entre  $4 < \text{pH} < 7$ ,
- ✚ Fe(OH)<sub>3</sub> pour  $\text{pH} = 8$ ,
- ✚ [Fe(OH)<sub>4</sub>] -lorsque le  $\text{pH} > 8$ (**BOUAFIA,2010**).

#### **B/Concentration d'oxydant**

Plusieurs auteurs ont étudié l'impact de la concentration d'oxydant sur la cinétique de la réaction, et leurs résultats montrent qu'il existe une plage de concentrations optimales pour le peroxyde d'hydrogène. En effet, une concentration trop faible entraîne une diminution de la vitesse de réaction, tandis qu'une concentration trop élevée peut conduire à une réaction préférentielle des radicaux hydroxyles avec le peroxyde d'hydrogène plutôt qu'avec le polluant à dégrader

#### **C/ Concentration de rapport des réactifs $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$**

Le rapport de concentration des réactifs  $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$  est un facteur clé pour améliorer l'efficacité du processus de minéralisation des polluants organiques dans la réaction de Fenton. En augmentant la concentration de fer, on peut accélérer la cinétique de la réaction tout en maintenant un rendement optimal. Il est donc important de contrôler la concentration en fer pour obtenir les meilleurs résultats dans la dégradation des polluants organiques (**Slatni Ibtissem,2022**)

## D/ Effets de température

La température accélère les réactions impliquées dans le processus d'oxydation Fenton, elle peut également favoriser la décomposition de  $H_2O_2$  en oxygène et en eau, surtout au-delà de  $60^\circ C$ . Les avis divergent quant à l'effet optimal de la température sur la réaction, mais en général, il est évité d'utiliser des températures supérieures à  $60^\circ C$  pour préserver l'efficacité de la réaction ( **Filipa Aleksandrova Velichkova ,2014**).

## VI. Procédés photo catalytique phase homogène

Les technologies photochimiques sont une option simple, propre et économique pour la désinfection et le traitement des contaminants. Elles ont l'avantage de pouvoir effectuer ces deux opérations simultanément, ce qui les rend très attrayantes ces dernières années en remplacement des méthodes traditionnelles comme l'adsorption sur charbon actif ou la biodégradation.

### VI.1 Photolyse directe UV

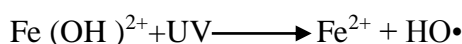
La photolyse simple est une méthode qui consiste à exposer une matrice à une lumière de longueur d'onde appropriée, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée par les contaminants présents dans le milieu. Cette technique est particulièrement efficace pour les molécules qui ont la propriété d'absorber la lumière UV. Ces molécules peuvent être activées par les photons et dégradées directement par photolyse. En résumé, la photolyse simple est une méthode qui permet de décomposer les contaminants grâce à l'énergie des photons, et qui est particulièrement adaptée aux molécules qui absorbent la lumière UV (**Ali Mallakin,1999**).

La vitesse de la photo-oxydation des composés organiques dépend de plusieurs facteurs tels que l'absorption du milieu, l'efficacité du processus, la vitesse des photons à la longueur d'onde d'excitation et la concentration en oxygène dissous. Cependant, la photolyse directe comme méthode de traitement des composés organiques a été abandonnée rapidement en raison des coûts de fonctionnement prohibitifs (**CHENNA,2016**).

### VI.2Le procédé de Photo-Fenton

Basé sur le couplage de  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  et UV. Contrairement au réactif de Fenton, l'utilisation de l'irradiation UV améliore considérablement les vitesses d'oxydation. Cette amélioration est due à la régénération photo-induite du fer ferreux par réduction du fer ferrique, ainsi qu'à l'existence de plusieurs voies réactionnelles. À un pH optimal, l'ion ferrique se trouve principalement sous la forme de  $Fe(OH)^{2+}$ . Cette espèce absorbe d'avantage la lumière UV dans la plage de longueurs d'onde de 250 à 400 nm par rapport à l'ion  $Fe^{3+}$ . La réduction

photochimique de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  en solution aqueuse permet non seulement de produire des radicaux supplémentaires, mais aussi de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ . (TAFER Radia,2007).(EDUADO MANUEL .2020).

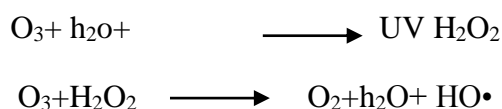


Ce procédé a connu plusieurs contraintes pour garder en continu le milieu riche en peroxyde d'hydrogène, le manque de régénération du catalyseur nécessite l'ajout constant de réactifs, ce qui Augmente les coûts de traitement. Le radical hydroxyle est non sélectif ; et donc peut être consommé dans des réactions avec n'importe quel composé organique ou organométallique. La régénération catalytique des ions métalliques suit différentes voies.

### VI.3 Photolyse de l'ozone (UV/O<sub>3</sub>)

La technique de photolyse de l'ozone (UV/O<sub>3</sub>) est utilisée pour dégrader les polluants en solution aqueuse. Cette méthode génère du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) qui se décompose en radicaux hydroxyles, favorisant la formation de radicaux HO• lors de l'irradiation UV (MEROUANI Djillali Redha,2011).

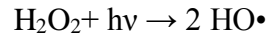
Mécanisme réactionnel :



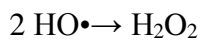
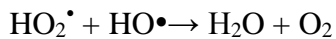
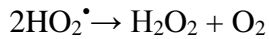
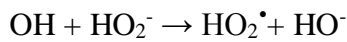
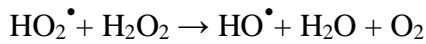
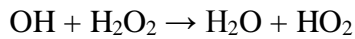
Cependant, l'efficacité de cette méthode dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. De plus, cette technique présente des inconvénients tels que les limitations de l'irradiation, le type de polluants présents et la turbidité de la solution, qui peut empêcher les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante.

### VI.4 Photolyse H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV

C'est une méthode très efficace pour éliminer les polluants présenter dans les eaux usées, Il est basé sur la génération des oxydants puissants (OH) qui sont capables de réagir avec la plupart des substances organiques dissoutes dans les eaux usées ainsi que les eaux destinées à la consommation humaine et aussi sur radiation, par UV, de peroxyde d'hydrogène et provoque la rupture de la liaison O-O pour former deux radicaux hydroxyles (GAFFOUR Hafida, 2012)



Ces derniers, par la suite, interviennent dans d'autres réactions secondaires, par décomposition du peroxyde d'hydrogène selon les équations : (**Hicham ZAZOU ,2015**)



Le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines, pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachlorure éthylène, benzène etc. Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne (**Diane GUMUCHIAN, 2014**).

#### **VI.5 Photo-péroxonation (UV /O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure efficacité de génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variable, colorées ou troubles. Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> joue un rôle important dans la lutte contre la pollution (**GAFFOUR Hafida,2011**).

- Éliminer des micro et macro-polluants contenus dans les eaux potables.
- Éliminer des sous-produits et des traces de la désinfection des eaux destinées à la consommation humaine.
- Éliminer les traces des substances organiques toxiques présentes dans les eaux souterraines.
- Traiter à grande capacité et petit volume les eaux usées.
- Traiter des sols contaminés.
- Élimination des produits organiques volatiles.

## VI.6 Procédés photocatalytique en phases hétérogène

La dépollution photocatalytique est un procédé qui se développe rapidement dans L'ingénierie de l'environnement, qui utilise les semi-conducteurs comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Il s'agit de La combinaison de l'énergie solaire et de la catalyse hétérogène afin d'obtenir la minéralisation Complète des polluants toxiques présents dans l'eau (**Hicham ZAZOU,2015**).

Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique de la région UV ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) afin d'induire des réactions d'oxydo-réduction. On cherche dans ce contexte à ce qu'une substance toxique se trouvant dans le milieu soit soumise à une oxydation qui modifie sa structure la rendant moins toxique et plus biodégradable (**Loubna MERABET,2019**).

### VI.6.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

Effectivement, les années 70 ont vu d'importantes avancées dans les recherches relatives à la photocatalyse. Les premières études étaient centrées sur le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à bande gap large initiés par deux auteurs. Ces derniers se sont intéressés à la dissociation de l'eau sous l'effet de photos électrodes en  $\text{TiO}_2$  rutile (**fatima zohra maghlaoui.2022**).

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur l'utilisation d'une substance appelée photocatalyseur, qui peut être un matériau semi-conducteur tel que  $\text{TiO}_2$  et qui est capable d'absorber la lumière UV. Lorsque le photocatalyseur est exposé à la lumière UV, des électrons sont « arrachés » de la bande de valence du matériau, laissant des trous. Ces trous et électrons peuvent ensuite réagir avec l'eau ou d'autres molécules présentes dans l'environnement du photocatalyseur, créant des radicaux libres très réactifs qui peuvent décomposer les polluants. (**BOUSNOUBRA Ibtissem,2017**).

Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène implique donc la création de paires électron-trou dans le matériau photocatalytique sous l'effet de l'énergie lumineuse, qui sont capables d'oxyder ou réduire des substances environnantes, ainsi que de régénérer leur état initial. Selon les conditions environnementales, cela peut conduire à la décomposition de polluants organiques, à la production d'hydrogène, à la dégradation de produits chimiques dangereux, ou à d'autres réactions utiles en termes environnementaux ou industriels.

## VI.6.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

### Influence du pH

pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge. Pour le  $\text{TiO}_2$  il vaut environ  $6,0 \pm 0,5$ . Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH PZC du  $\text{TiO}_2$ , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure (**H Chenini, 2014**).

### Influence des accepteurs d'électrons

La présence d'oxygène dans la solution est avantageuse car elle permet de limiter les risques de recombinaison trou/électron, favorisant ainsi le processus de photocatalyse. Cependant, il a été observé que lorsque tout l'oxygène est consommé, la réaction s'arrête. Cela peut être résolu en réinjectant de l'oxygène dans la solution, bien que ce ne soit pas toujours nécessaire car l'eau peut s'oxygéner par agitation et échange avec l'atmosphère. Il convient de noter que la différence entre l'air et l'oxygène pur n'est pas significative, ce qui est encourageant pour une utilisation industrielle étant donné que l'utilisation de l'oxygène pur entraîne souvent un surcoût non négligeable (**Loubna MERABET, 2019**).

### Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation est très faible pour une gamme de température de 20 à 80°C. Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse. La température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation ce qui permet de travailler à température ambiante, d'où des économies d'énergie considérables (**C. Bauer et al. 2001**).

## VI.6.3 Comparaison des POA

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à tout type de matière organique n'existe pas. L'applicabilité dépend du composé cible, de l'étendue et la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du POA employé. Néanmoins certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter la matière organique toxique notamment les colorants.

En comparant les principaux avantages et inconvénients des POA, il ressort que la plupart d'entre eux requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des Frais de fonctionnement élevés. De plus, les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement du polluant ou encore pour éliminer les boues formées. Aujourd'hui les investisseurs demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs.

<b>Technique</b>	<b>Inconvénients</b>	<b>Avantages</b>
<b>Procédé Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Nécessite apport constant en <math>H_2O_2</math>.</li> <li>▪ Régénération du catalyseur limitée.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Oxydant puissant.</li> <li>▪ Décoloration rapide de la solution.</li> <li>▪ Minéralisation des colorants organiques</li> </ul>
<b>procédés Photo-Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ -Ajustement de pH avant et après traitement de l'eau.                             <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ -Durée de vie de lampes UV.</li> </ul> </li> <li>▪ -Consommation de réactifs chimiques.</li> <li>▪ -Ne peut être utilisé sur tous les endroits de globe :</li> <li>▪ Il a des limitations tels que la forte turbidité,</li> <li>▪ La présence de particules solides, de métaux lourds,                             <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ la forte DCO et DBO</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ -Technique peut être utilisé seule ou comme prétraitement.                             <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ -Facile de mise en œuvre.</li> </ul> </li> <li>▪ -Utilisation de l'énergie solaire.                             <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ -Photo décarboxylation des complexes</li> </ul> </li> <li>▪ Stables de Fe(III) générés avec les acides carboxyliques.                             <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ -Enlèvement rapide de la matièreorganique                                     <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ -Augmenter le taux de dégradation des contaminants organique.</li> </ul> </li> </ul> </li> <li>▪ - Génère plus des <math>HO^\bullet</math> comparé aux procédé Fenton</li> </ul>
<b><math>O_3/UV</math></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Traitement très onéreux.</li> <li>▪ Réactions limitées par le transfert de masse d'<math>O_3</math>.</li> <li>▪ Dégradation plus lente que les radicaux <math>HO^\bullet</math></li> <li>▪ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.</li> <li>▪ Faible pénétration des UV dans l'eau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Oxydant puissant.</li> <li>▪ Productionrelativement simple.                             <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Formation de <math>H_2O_2</math></li> </ul> </li> </ul>

	<p>trouble.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Sous-produits d'oxydation inconnus. <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Minéralisation incomplète.</li> </ul> </li> </ul>	
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Requiert un apport constant en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>▪ Régénération limitée du catalyseur</li> <li>▪ Transport, stockage et manipulation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Décoloration rapide de la <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Solution et bonne minéralisation</li> </ul> </li> <li>▪ Des colorants organiques.</li> </ul>
<b>Photocatalyse hétérogène</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible.</li> <li>❖ Limitation par le transfert de masse. <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.</li> </ul> </li> <li>❖ Colmatage des filtres efficacité et durée de vie de la lampe limitée.</li> <li>❖ Eaux usées troubles posant des problèmes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Installation simple</li> <li>❖ Dégradation efficace des organiques.</li> </ul>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b>  <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>/UV</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Transport, stockage et manipulation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>❖ Nécessite d'ajout de réactif chimique.</li> <li>❖ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.</li> <li>❖ Coefficient d'absorption H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> faible.</li> <li>❖ Eaux usées troubles posant des problèmes.</li> <li>❖ Production de sous-produits inconnus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Source directe des radicaux hydroxyles.</li> <li>▪ Activation par UV et sel de fer (II/III).</li> <li>▪ Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques</li> </ul>

**Tableau 3 : Comparaison entre les procédé d'oxydation avancé POA (Julien Gervasi.2018 et Azbar N.2017)**

**Conclusion**

Dans cette étude bibliographique, nous avons rapporté des généralités concernant la pollution surtout la pollution industrielle. Le problème induit par des colorants textiles qui sont toxiques. Il existe de nombreuses méthodes de traiter l'eau, des méthodes biologiques et physiques, mais nous nous sommes concentrés sur une méthode idéale, à savoir les méthodes chimiques, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont une méthode efficace pour éliminer les polluants de l'eau. Ils utilisent des réactions chimiques complexes pour oxyder les polluants en substances non-toxiques pour l'environnement et l'homme.

Les POA ont de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles de traitement de l'eau, comme la chloration. Ils sont plus efficaces pour éliminer les polluants même dans les eaux usées de pH variable, colorées ou troubles. De plus, ils n'ajoutent pas de produits chimiques toxiques à l'eau traitée. Enfin, les POA sont essentiels pour la conversion des polluants en produits inoffensifs pour la santé humaine, ce qui les rend utiles dans le traitement des eaux usées et la préservation de l'environnement. Ils sont donc une solution prometteuse pour la protection de l'eau et de la santé publique.

## I. Matériel et méthodes

L'utilisation massive des colorants synthétiques dans le secteur industriel, notamment celui du textile, a provoqué une pollution des eaux par le rejet ses effluents. Ce qui entraîne une grande destruction de la faune et de la flore. Cependant, ces colorants peuvent être réduits à des doses non dangereuses voire éliminés grâce, d'une part, à une législation stricte d'autre part, à des traitements chimiques, à des procédés biologiques et plus récemment à une dégradation par rayonnement ultraviolet et procédés d'oxydation avancés. L'efficacité de ces derniers systèmes réside principalement dans la production in situ des radicaux hydroxyles, très réactifs avec de nombreux composés organiques. Cette étude a été menée pour évaluer et comparer l'efficacité des processus de photolyse directe UV et de dégradation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV sur l'eau contaminée par des colorants.

La particularité de ce procédé tient à la génération dans le milieu d'entités oxydantes très réactives, les radicaux hydroxyles qui sont capables d'oxyder n'importe quelle polluant organique jusqu'à la minéralisation totale.

### I.1 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (Tableau1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

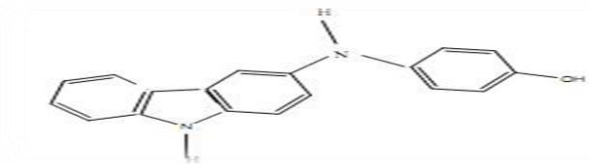
Produit	Formule	Pureté (%)
Peroxyde d'Hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30%
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	95%
Hydroxyde de Sodium	NaOH	98%
Acide Chlorhydrique	HCl	99%

Tableau 1 : Les produits chimiques utilisés dans cette étude.

### I.2Caractéristiques de colorant étudié

Le polluant sélectionné dans cette étude c'est un colorant textiles "Bleu Hydrone ". Ce colorant a été choisi car il est considéré comme un colorant modèle de la famille azoïque, il représente un danger potentiel pour la faune et la flore aquatique s'il est

directement déversé dans les matrices d'eau sans aucun traitement, son élimination est cruciale.

Structure moléculaire De colorant bleu hydrone (BH). Nom commercial Vat bleu 43	
Classement chimique	Au soufre
Colorant azoïques	Azo (N-N)
$\lambda$ max (nm)	620

**Tableau 2** : Caractéristiques de colorant BH.

### I.3 Préparation des solutions

Le colorant employé dans cette étude a été utilisé à l'état brut sans purification préalable. Les solutions mères à une concentration de 100 ppm, ont été préparées en dissolvant les quantités requises respectives de leur colorant en poudre dans l'eau distillée à l'obscurité et sous agitation magnétique pour faciliter la dissolution. Les solutions filles devant servir aux manipulations, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

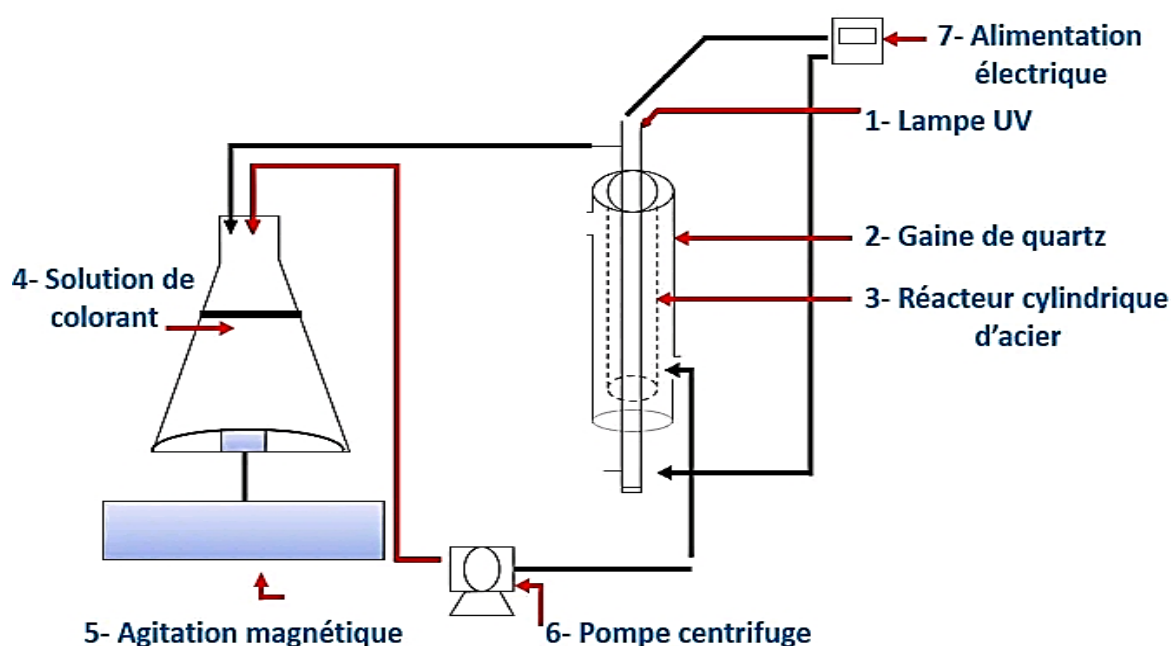
La solution à traiter est préparée à partir d'eau distillée et de colorant ; les différentes concentrations sont obtenues par dilution.

L'eau oxygénée retenue comme espèce oxydante est à une concentration de 90% en masse ; l'avantage de travailler à une telle concentration revient à employer des volumes très faibles de l'ordre de quelques millilitres qu'on injectera dans la solution à traiter ; les concentrations utilisées varient de 1 ppm à 5 ppm (mg/L), de cette façon l'incidence sur le volume réactionnel est négligeable.

Les pH acides ou basiques sont obtenus par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de soude NaOH à 1 N et d'acide chlorhydrique HCl à 1 N.

## II Dispositif expérimental

Les expériences sont réalisées dans un réacteur photochimique composé d'une chambre en acier inoxydable de forme cylindrique. Une lampe à vapeur de mercure est insérée dans une gaine protectrice en verre et l'homogénéisation des solutions est assurée doublement par la recirculation de la solution par l'intermédiaire d'une pompe centrifuge et par une agitation magnétique.



**Figure1 : Dispositif expérimental de dégradation des colorants par rayonnement ultra-violet**

### II.1 Protocoles des essais

A intervalles de temps réguliers, un échantillon est prélevé hors de la cuve contenant le volume d'eau à traiter afin de le soumettre aux différentes analyses. D'abord, celui-ci subit une mesure du pH. Ensuite, un spectre d'absorbance à 380 nm à 700 nm est réalisé. Le pH de la solution à traiter a été ajusté à des valeurs variant entre pH acide (3) et pH basique (10) avec du HCl ou du NaOH.

## II.2 Méthodes d'analyse

### Spectrophotométrie

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique analytique spectroscopique quantitative basée sur la mesure de l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique contenue dans une solution, OPTIZEN 2120 UV, est adapté pour l'analyse des composants qui exigent plusieurs longueurs d'ondes. Avec une gamme de 190 nm à 1100 nm, une grande capacité de stockage des données par rapport aux autres, analyse rapide d'une large gamme d'échantillons.

Nous avons utilisé une méthode d'analyse de la spectrophotométrie UV-visible, pour le suivi de la décoloration et le suivi de la minéralisation partiel ou totale, de la solution aqueuse du colorant. La méthode spectrophotométrique nécessite pour son utilisation, l'établissement des courbes d'étalonnage qui relie l'absorbance à la concentration de l'échantillon à analyser.

Au cours de ce chapitre, nous procéderons à l'analyse des résultats obtenus dans la partie pratique que nous avons menée.

### I. Résultats et discussion

Dans le cadre de nos travaux, nous avons réalisé des expériences de photolyse directe UV sur ce colorant, ces expériences ont été réalisées en utilisant un réacteur statique de type tubulaire, sous éclairage externe assuré par une lampe germicide.

Nous allons maintenant passer en revue les résultats obtenus au cours de ces expériences :

#### I.1 Caractéristiques spectrales de colorant

Avant de commencer l'étude du processus bleu Hydrone par  $H_2O_2/UV$ , il est nécessaire de vérifier les possibilités de réaction d'oxydation pouvant se produire entre le colorant et  $H_2O_2$  en l'absence de rayonnement UV à 254 nm.

Le spectre a été obtenu par un balayage de la gamme de longueur d'onde allant de 200 à 800 nm, qui tracent la courbe de variation de la densité optique, en fonction de la longueur d'onde, ce qui a permis de déterminer la longueur d'onde optimale correspondant à leur absorbance maximale. Les spectres pour les concentrations initiales de colorant de  $50 \text{ mg. L}^{-1}$  ont été retenus et sont représentés sur la figure suivante:

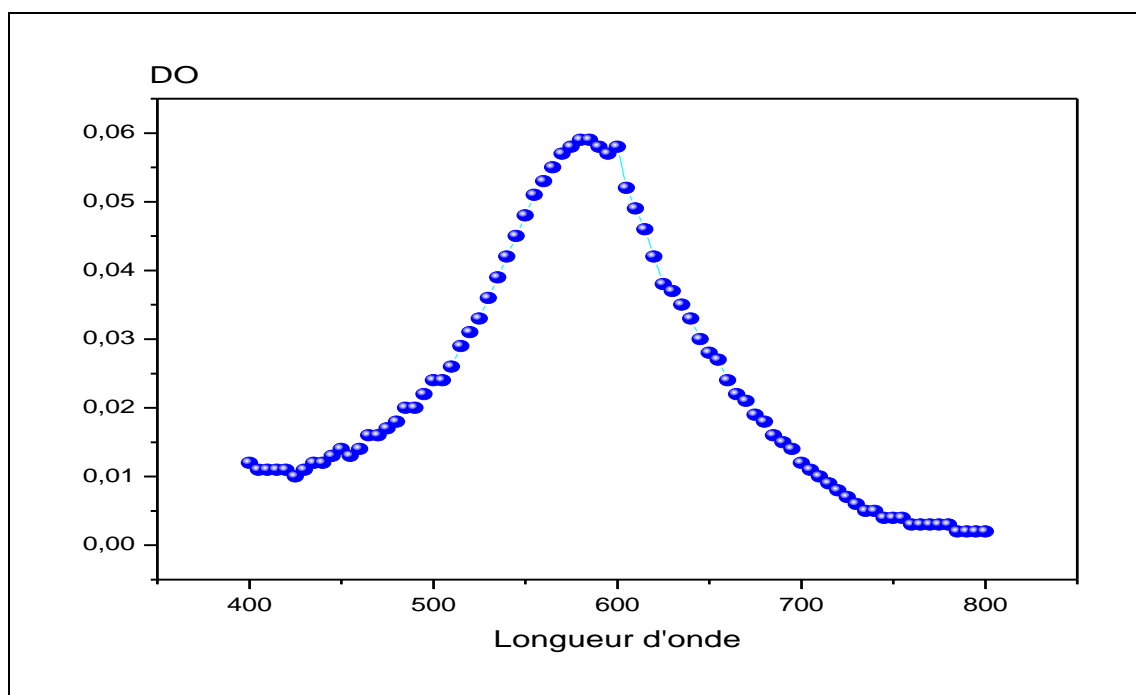


Figure 1 : Spectres d'absorbance du Bleu Hydrone

- Le spectre du Bleu Hydrone est caractérisé par deux bandes d'absorption où la plus intense est localisée à 620 nm et la moins intense à 400 nm pour une concentration de 5 ppm.
- En distingue que le coefficient d'absorption d'un composé n'est pas le seul déterminant de sa capacité à être dégradé par le rayonnement UV, le rendement quantitatif d'un composé est également un facteur déterminant.

### **I.2 Etude du mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / colorant**

Nous avons utilisé successivement la photolyse directe UV et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV pour éliminer le colorant textile bleu Hydrone, l'une des conditions de cette expérience est la vérification d'un des possibilités de la réaction d'oxydation qui pourrait se produire entre le peroxyde d'hydrogène et le colorant, en l'absence de rayonnement, dans le seul but de révéler d'éventuelles réactions.

Nous avons fixé la concentration de colorant (5ppm) et le volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 3 ml et 10 ml. L'évaluation thermique de ces mélanges, a donc été suivie au cours du temps par balayage spectrophotométrique entre 200 et 800 nm. Les résultats sont représentés sur la figure ci-dessous :

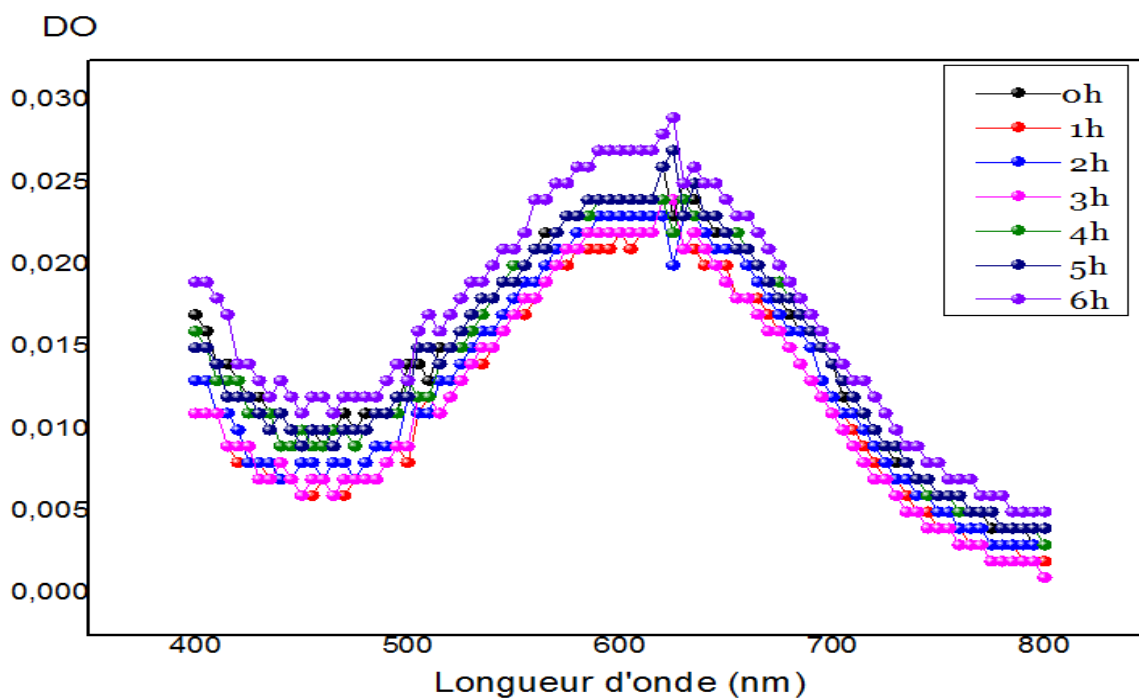


Figure 2 : Evolution du mélange Bleu Hydron /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(a) (3ppm) et (3 ml) en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

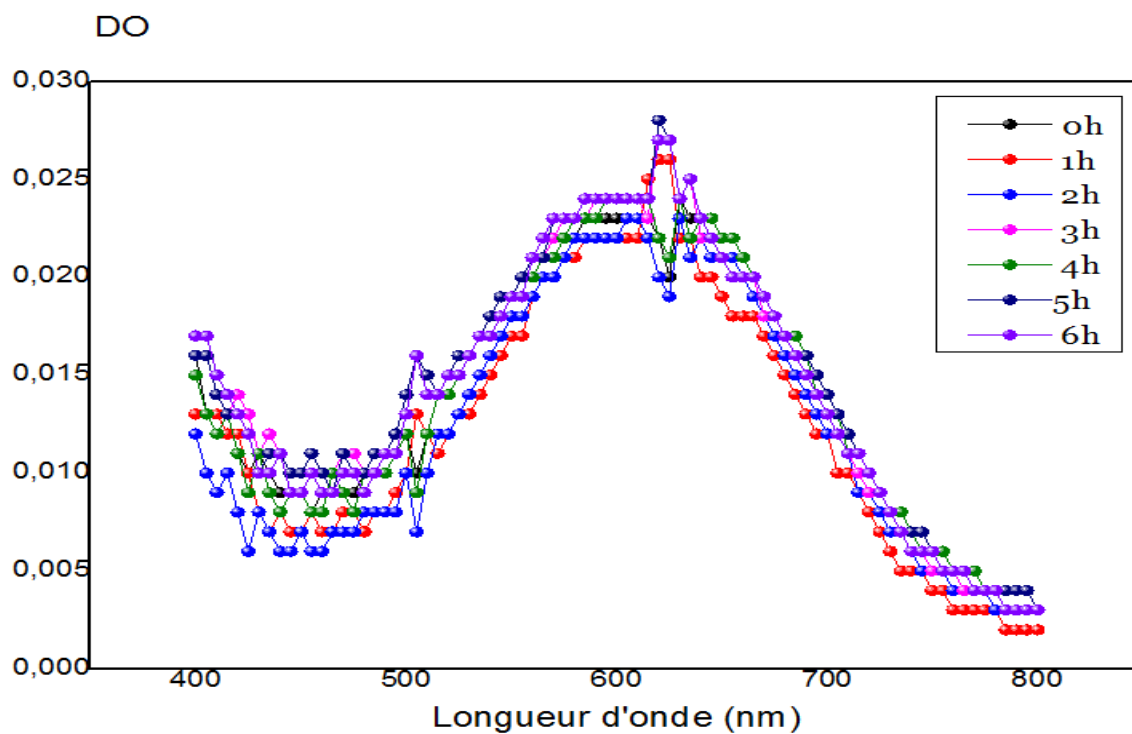


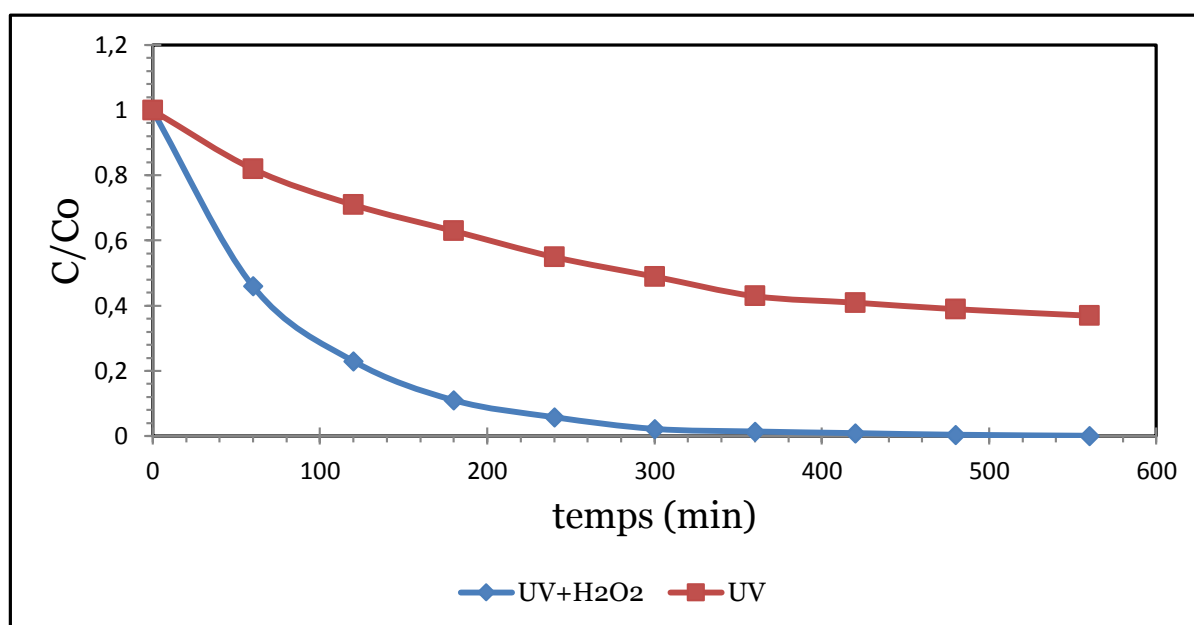
Figure 3 : Evolution du mélange Bleu Hydron (b) (3 ppm) et (10 ml) en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Les résultats représentés sur les figures 2 et 3 montrent que le spectre d'absorption d'un colorant n'a subi aucune variation. En particulier, pour le plus petit volume de  $H_2O_2$ , soit 3 ml. Cependant, pour un volume de 10 ml, nous avons remarqué quelques changements dans le tracé spectral. Par conséquent, ces faits ne peuvent être obtenus qu'à partir de la somme des spectres des deux composés du mélange de  $H_2O_2$  et du colorant. A la lumière de ces résultats, on peut conclure que le colorant est pratiquement insensible au peroxyde d'hydrogène. Sur la base de ces résultats, nous avons décidé de concentrer nos expériences sur un volume variable de  $H_2O_2$  et sous irradiation UV afin de montrer clairement l'efficacité intrinsèque du processus  $H_2O_2/UV$ .

### I.3 / Modélisation de l'influence de la présence de $H_2O_2$ sur la photolyse du colorant

**BH :**

Des expériences de dégradation de colorant par photolyse UV ont été menées en présence et en absence de  $H_2O_2$ , en maintenant le pH de la solution à un niveau spécifique. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures ci-dessous :



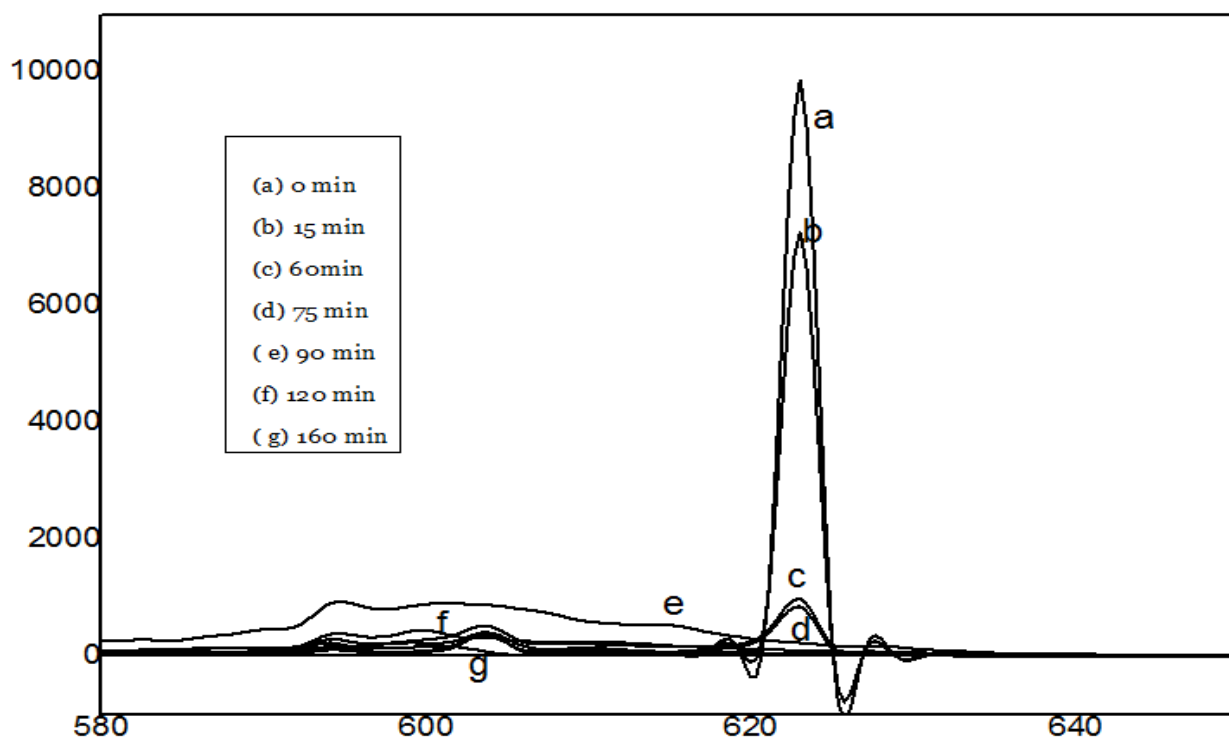
**Figure 4 : Modélisation de l'influence de la présence de  $H_2O_2$  sur la photolyse colorant BH.**

### Etude de graphe

Nous avons constaté une faible cinétique de dégradation pour le colorant en utilisant l'UV seulement. Il est clair que l'application du rayonnement UV seul est très peu efficace. Le graphique montre clairement que l'utilisation de rayonnements ultra-violet combinés à  $H_2O_2$  affecte directement la vitesse de dégradation des colorants. Les rayonnements ultraviolets divisent les molécules de peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux  $HO^\bullet$  ; qui grâce à leur forte puissance oxydante, déclenchent une série de réactions radicalaires jusqu'à la désagrégation partielle ou complète de la molécule ciblée, qui est le colorant.

#### **I.4 Evolution spectrale du processus de décoloration de colorant bleu Hydrone en fonction du temps de traitement**

Nous avons suivi l'évolution qualitative et quantitative d'une solution aqueuse de colorant sous nos conditions expérimentales optimisées, qui consistent en une concentration en colorant de  $C = 3$  ppm. La Figure 5 illustre l'évolution chimique des solutions traitées par le procédé UV, avec des temps de traitement régulièrement espacés pour le colorant étudié. La fin du traitement est imposée par l'apparition de produits qui saturent aux faibles longueurs d'onde. La dégradation de ce colorant a ensuite été suivie par spectrophotométrie infrarouge par balayage entre 580 et 600 nm.



**Figure 5 : Evolution spectrale du processus de décoloration de colorant en fonction du temps de traitement. (3ppm) -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3ml) BH.**

### Discussion

L'évolution des spectres d'absorbance en fonction du temps de traitement, montre les bandes d'absorption correspondant à la fonction azo -N=N- caractéristique de ces types de colorant. Des épaulements faibles sont également observés sur les spectres. Les intensités des pics diminuent sous l'effet du traitement par l'UV, et on constate la bande d'absorption caractéristiques de colorant disparaissent complètement après 120 minutes

Cette diminution significative des pics peut être associée à la coupure de la liaison

-N = N-, qui est le site le plus actif pour l'attaque oxydante des radicaux hydroxyyles. Cette disparition coïncide avec la décoloration presque totale de la solution et l'apparition d'un léger épaulement, qui s'atténue définitivement après 180 minutes de traitement. La décoloration peut être liée à la destruction progressive de la bande la plus intense absorbant dans le visible du système conjugué, qui est responsable de la couleur des transitions caractéristiques des cycles aromatiques. Les bandes d'absorption correspondant aux produits intermédiaires formés apparaissent également mais commencent à diminuer et devraient disparaître s'il n'y a pas de comportement de la solution diluée vis-à-vis de l'oxydation par HO<sup>•</sup>.

En outre, le spectre infrarouge (IR) montre que lorsque le colorant de départ disparaît sous l'action oxydante des radicaux hydroxyles, il se forme des intermédiaires aromatiques qui absorbent entre 220 et 280 nm. Ceux-ci sont soumis à l'action dégradante des radicaux hydroxyles. Ces analyses détaillées permettent de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la décoloration des colorants étudiés, ce qui sera développé dans de futures études.

### I.5 Modélisation de l'influence de la concentration de départ sur la photolyse de colorant BH

Afin d'évaluer le rôle joué par la concentration initiale de la solution de colorant lors du durcissement UV /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nous avons réalisé des expériences en maintenant la teneur en peroxyde d'hydrogène et en faisant passer la charge initiale de colorant de 1ppm à 5ppm. Quant au reste des conditions de fonctionnement, tout reste inchangé. La figure rapporte les cinétiques de dégradation de colorant en fonction de temps.

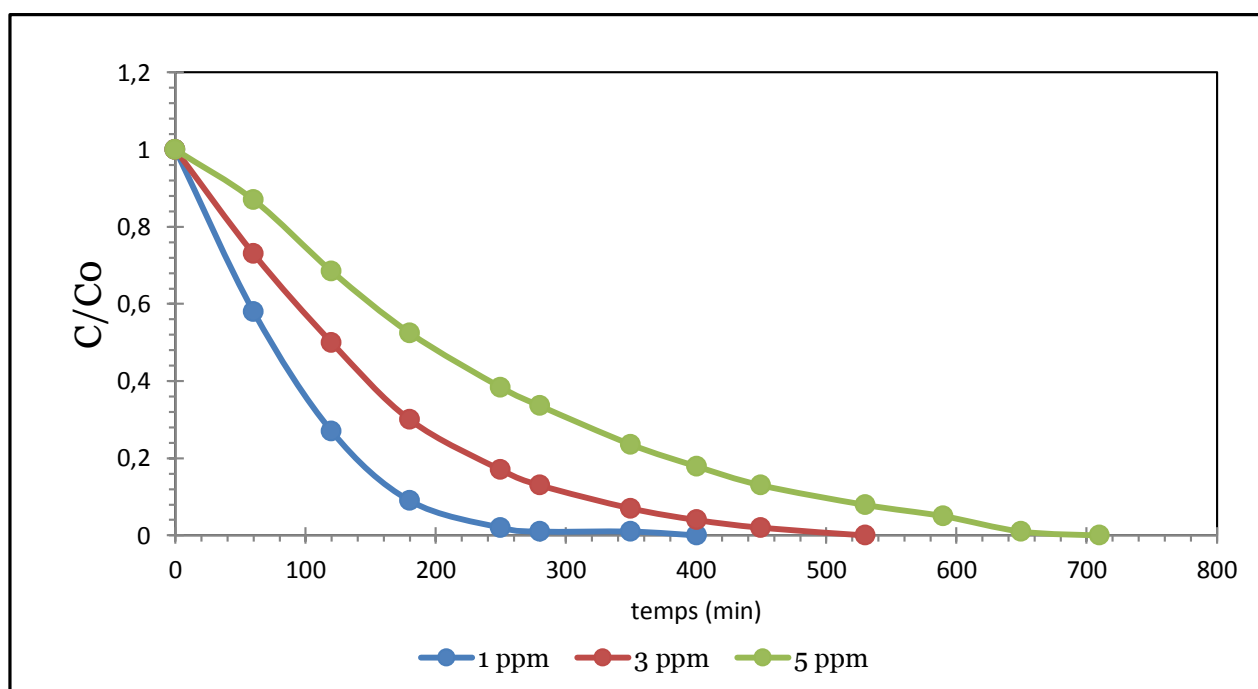


Figure 6 : Modélisation de l'influence de la concentration de départ sur la photolyse de colorant BH.

Les résultats de l'étude démontrent que l'irradiation de la solution permet une élimination complète de colorant, quelle que soit leur concentration initiale. Cependant, le temps d'irradiation nécessaire varie en fonction de la concentration initiale. Plus celle-ci est élevée, plus le temps nécessaire pour une élimination complète est long. Une solution initiale de 5 ppm nécessite un temps d'irradiation de 250 minutes pour atteindre un abattement de 62%, alors qu'une solution initiale de 1 ppm nécessite le même temps d'irradiation pour atteindre un abattement de 98%. On en conclut donc que lorsque la concentration initiale est plus élevée, l'efficacité de la photocatalyse diminue. En somme, la photocatalyse est une méthode efficace pour la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse.

### I.5.1 Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques)

Pour décrire les taux de dégradation des colorants étudiés, les résultats déjà publiés dans la littérature scientifique ont été pris en compte (Kinkennon et al., 1995 ; Mathew et al., 1996 ; Herrmann et al., 2000 ; Gerecke et al., 2001; Macounova et al., 2001 ; Higarashi et al., 2002., Farran et al., 2004 ), ces études antérieures ont permis de mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans la dégradation photo catalytique des colorants. Le modèle cinétique le plus approprié a été utilisé pour interpréter les données expérimentales obtenues dans cette étude. De cette manière, nous avons pu évaluer avec précision la vitesse de dégradation des colorants en fonction des conditions opératoires, telles que la concentration initiale, le temps de traitement ...etc. Cette approche a permis d'obtenir des résultats fiables et une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans la dégradation photo catalytique de ces colorants. Comme indiqué précédemment, le colorant est photosensible en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'équation globale du mouvement aura donc deux composantes : la photolyse directe et la dégradation par les radicaux hydroxyles produits. Les radicaux hydroxyles étant des réactifs dont le temps de demi-vie très court durée de vie de l'ordre de quelques nanosecondes (Jacob, 1995). Par conséquent, la concentration des radicaux hydroxyles est quasi-stationnaire en solution et leur vitesse de formation est égale à leur vitesse de disparition dans le milieu réactionnel. En général, la cinétique de photolyse de nombreuses molécules organiques peut être décrite comme une réaction du premier ordre, dont la vitesse est décrite par une équation de la forme :

$$v = -\frac{d[R]}{dt} = \left\{ -\frac{d[R]}{dt} \right\} \text{potolyse} + \left\{ -\frac{d[R]}{dt} \right\} \text{HO}\bullet \quad \text{Equation.1}$$

La dégradation des colorants en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut être exprimée par une cinétique de pseudo-premier ordre à 620 nm. De même, les réactions d'oxydation par les radicaux hydroxyles peuvent théoriquement être décrites par une loi cinétique globale du premier ordre par rapport à la concentration des composés organiques et du premier ordre par rapport à la concentration de HO•. Cependant, la concentration des radicaux hydroxyles est maintenue quasi stable et leur concentration à l'équilibre peut être considérée comme constante, puisque leur taux de formation est égal à leur taux de disparition dans la solution de réaction. Par conséquent, l'expression cinétique de la réaction d'oxydation par les radicaux HO• peut être considérée comme une loi de pseudo-premier ordre.

$$\ln \frac{[R]_0}{[R]_t} = k_{app} \text{HO}^\bullet \cdot t \quad \text{Equation.2}$$

avec  $k_{app} \text{HO}^\bullet = k_{esc.ordre} [\text{HO}^\bullet]$  et  $[\text{HO}^\bullet] = \text{Cte}$

L'équation cinétique globale devient donc :

$$\ln \frac{[R]_0}{[R]_t} = (k_{app} [\text{HO}^\bullet] + k_{app.Photo}) \cdot t = k_{app.tot} \cdot t \quad \text{Equation .3}$$

Où

**V** : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L)

**K<sub>ap</sub>** : constante apparente de dégradation (h<sup>-1</sup>)

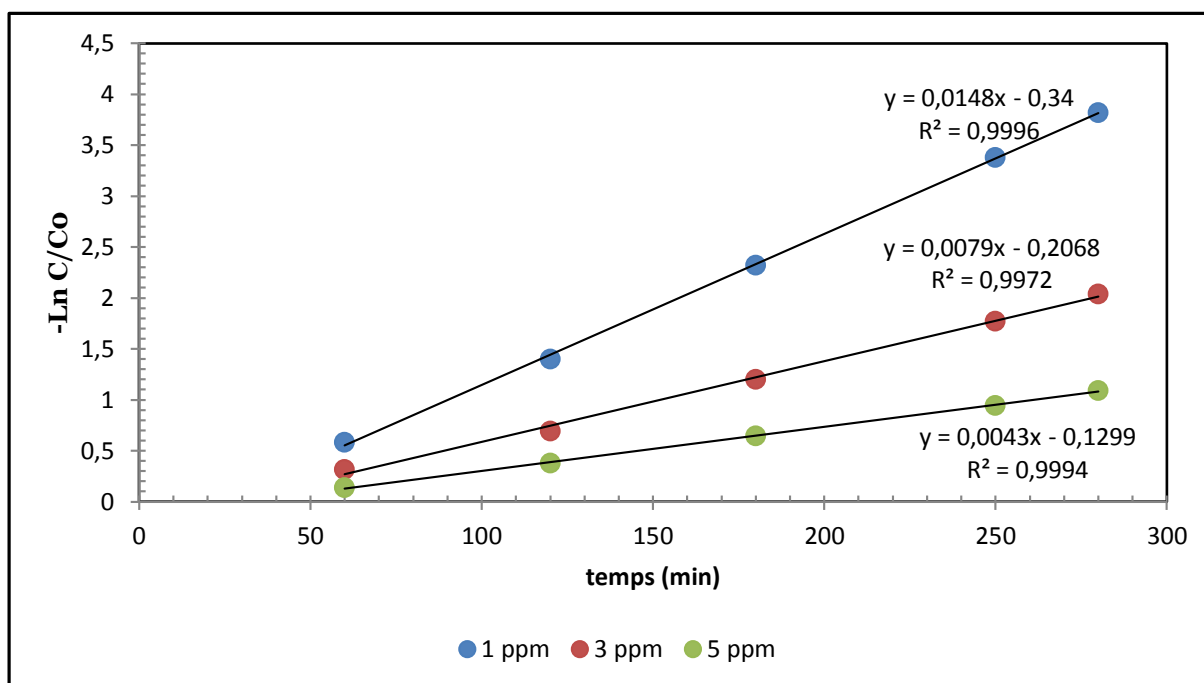
**[R]** : concentration en solution du colorant (mg/L)

**t** : Temps d'irradiation (h)

Les résultats de la dégradation du colorant, avec une application satisfaisante des lois du premier ordre, sont présentés dans la figure et le tableau 1 ci-dessous. Le traçage de  $\ln \frac{[R]_0}{[R]_t}$  en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à K<sub>ap</sub>.

**La figure 7** montre le tracé de  $\ln \frac{[R]_0}{[R]_t}$  en fonction du temps qui montre l'évolution temporelle de la dégradation photo catalytique du colorant. Les résultats montrent que la présente étude suit un

modèle de premier ordre, sauf dans le cas de solutions concentrées, où la vitesse de dégradation est variable. Les constantes de disparition apparentes sont décroissantes avec l'augmentation de la concentration, ce qui justifie nos résultats.



**Figure 7 Détermination des constantes de vitesse apparentes pour l'effet de la concentration initiale de la solution sur la photolyse de colorant en particulier le colorant BH.**

Concentration	Bleu hydron	
	K	R <sup>2</sup>
1ppm	0.014	0.995
3ppm	0.007	0.997
5ppm	0.004	0.999

**Tableau 1 :** Détermination des constantes de vitesse apparentes pour évaluer l'impact de la concentration initiale sur la photolyse de colorant (BH).

La loi cinétique de pseudo-premier ordre utilisée pour décrire la dégradation du colorant par le système UV s'est avérée être en parfait accord avec les résultats expérimentaux, comme le montrent la figure 7 et les coefficients de corrélation linéaire obtenus. Une augmentation de la

constante de réaction apparente ( $k_{app}$ ) est observée lorsque la concentration initiale du colorant diminue. A partir de ce tableau, on peut déduire que :

- ✓ La constante apparente de dégradation du colorant dépend des conditions de fonctionnement appliquées, telles que la concentration initiale du colorant, la quantité de  $H_2O_2$  ajoutée et le pH de la solution. Ces paramètres peuvent affecter le taux de formation du radical hydroxyle et donc la cinétique de dégradation du colorant. Il est donc important de contrôler ces conditions opératoires afin d'obtenir une dégradation efficace et optimale.
- ✓ Les constantes apparentes de dégradation de colorant par les systèmes UV sont d'une ampleur similaire.
- ✓ La valeur de la constante de réaction apparente augmente lorsque la concentration initiale de colorant diminue.

### I.6 Modélisation de l'influence de volume en $H_2O_2$ sur la photolyse de colorant BH :

La dégradation de colorant dans les conditions 5 ppm, pH de la solution. a été suivie en fonction du temps d'irradiation pour différents volumes de peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante :

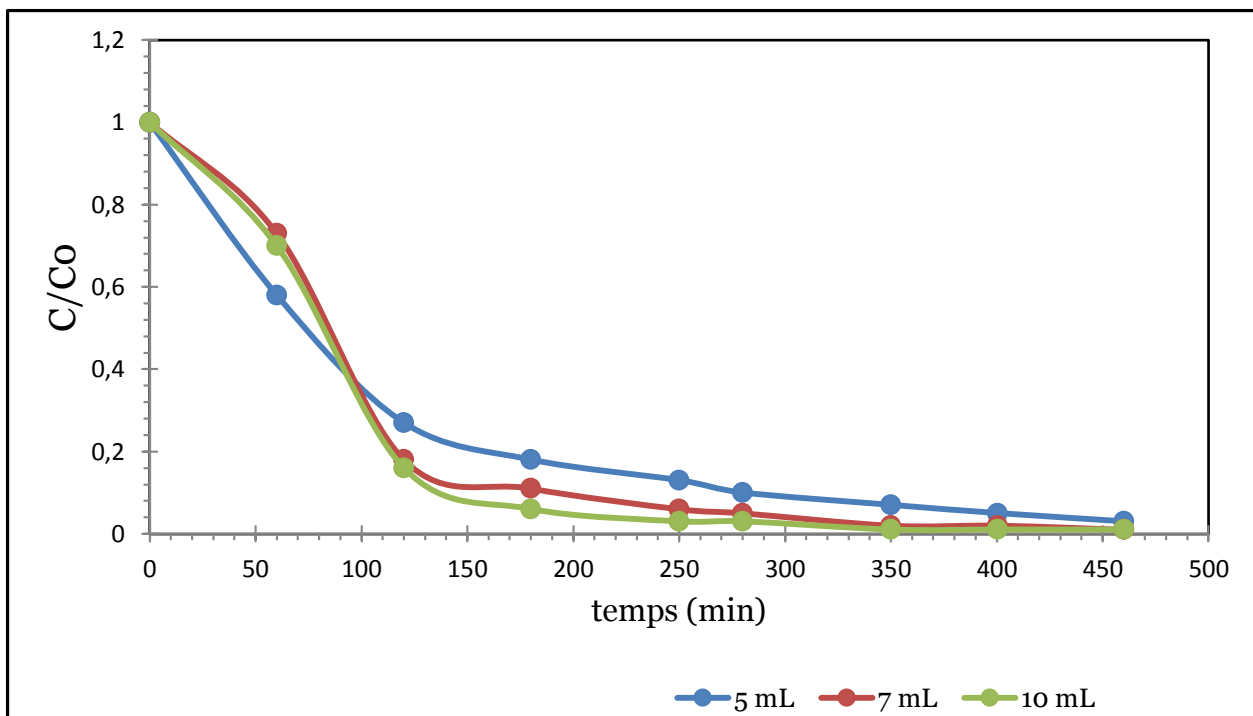


Figure 8 : Modélisation de l'influence de volume en  $H_2O_2$  sur la photolyse de colorant BH.

Les résultats de notre étude indiquent que le rendement le plus élevé est obtenu avec le volume de catalyseur  $H_2O_2$  le plus important.

Une concentration faible de catalyseur ne produit pas suffisamment d'oxydant pour induire une photo dégradation efficace, tandis qu'une augmentation de la quantité de catalyseur va engendrer. Une augmentation du nombre de sites actifs dans la solution qui conduira à un nombre plus important de radicaux hydroxyles favorisant une très bonne dégradation des colorants.

### Il y a deux points importants à considérer :

L'effet d'écran qui peut se produire avec des concentrations élevées de peroxyde d'hydrogène.

✚ Le rôle primordial de l'oxygène dissous dans le mécanisme de photolyse des composés organiques en présence de peroxyde d'hydrogène. De plus, il est clair que la composition des réacteurs a une grande influence, notamment en ce qui concerne la puissance de la lampe utilisée.

✚ Ce procédé devient de plus en plus efficace à mesure que la dose de  $H_2O_2$  augmente. L'efficacité de ce procédé repose principalement sur la production in situ de radicaux  $HO\bullet$  par la photolyse de  $H_2O_2$ . Ces entités très réactives participent à la dégradation du colorant par un processus radicalaire.

#### 1.6.1 Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques)

La simple loi du premier ordre est applicable aux résultats sur l'effet de volume, comme le montrent la figure 9.

Les résultats indiquent que la vitesse initiale d'oxydation de colorant augmente lorsque le volume de  $H_2O_2$  augmente, la constante cinétique passant de 0,006 à 0,011, puis se stabilise pour des volumes élevés. Cependant, un effet d'écran pour les fortes concentrations de peroxyde d'hydrogène ne peut être exclu car des études antérieures (**Braunet al., 1986 ; Ghalyet al., 2001**) il existerait un rapport étroite entre la quantité de l'oxydant et la concentration à oxydé pour lequel l'élimination des polluants organiques serait optimisée, il est important de noter que l'efficacité de ce procédé croît sensiblement avec l'augmentation de la dose en  $H_2O_2$  car la contribution des radicaux  $HO\bullet$  produits in situ par la photolyse de  $H_2O_2$  à 254 nm participe à la dégradation du colorant par un processus radicalaire.

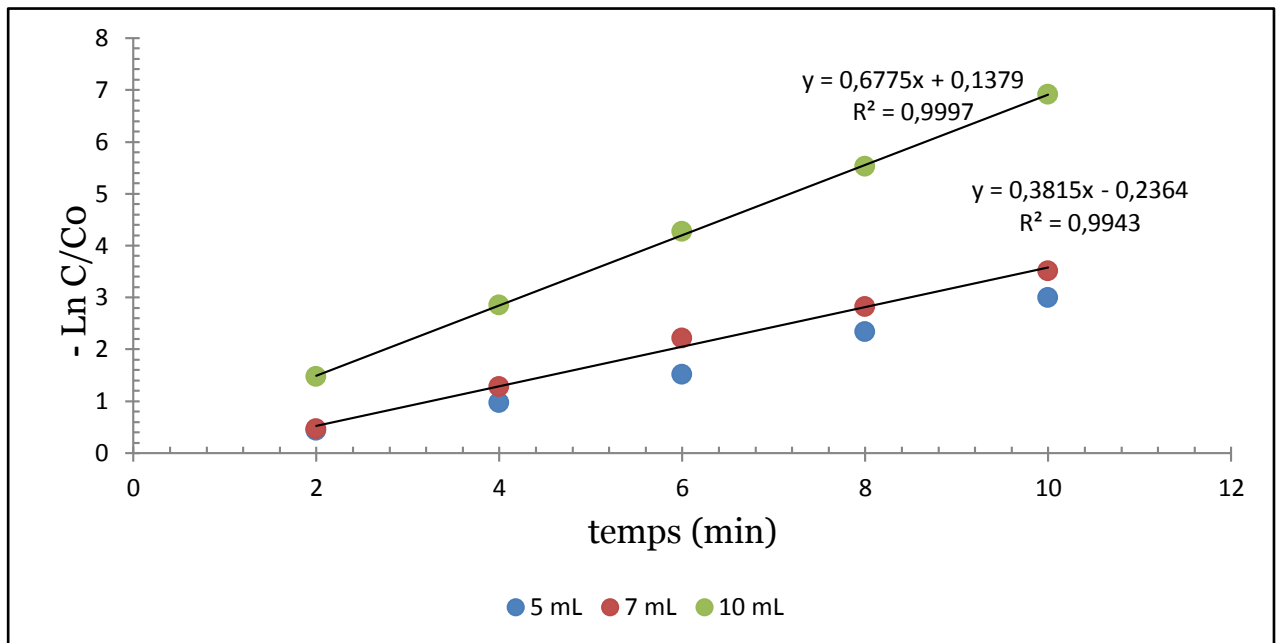


Figure 9 : Évaluer les constantes de vitesse apparentes pour déterminer l'effet du volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la photolyse de colorant BH.

Volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Bleu hydron	
	K	R <sup>2</sup>
5 Ml	0.006	0.967
7 Ml	0.011	0.958
10 Ml	0.013	0.995

Tableau 2 : Déterminer les constantes de vitesses apparentes(*k<sub>app</sub>*) pour étudier l'influence du volume en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la photolyse de colorant BH.

De cette interprétation cinétique, il ressort clairement des valeurs des constantes cinétiques que l'effet de l'agent oxydant n'est plus prononcé pour les faibles volumes inférieurs à 5 ml. L'application presque complète de cette approche cinétique facilite la comparaison avec d'autres études antérieures, telles que **Pera-Titus et al (2004)**.

D'après les résultats obtenus :

- ✓ La valeur de la constante apparente augmente avec le volume.

### I.7 Modélisation de l'influence de PH de la solution sur la photolyse de colorant BH :

Le pH est un paramètre important dans le système de photolyse car il peut avoir un impact sur l'efficacité de la réaction de photolyse. En effet, le pH peut influencer sur la concentration ( $H_2O_2$ ) qui est produite par la réaction d'oxydation photochimique à l'origine de la photolyse.

Lorsque le pH est élevé, la concentration d'ions hydroxyde  $HO^\bullet$  est importante, ce qui a pour conséquence de diminuer la concentration d' $H_2O_2$ , car ces ions réagissent avec l' $H_2O_2$  pour former de l'eau. En revanche, lorsque le pH est faible, la concentration d'ions  $H^+$  est importante, ce qui favorise la production d' $H_2O_2$ .

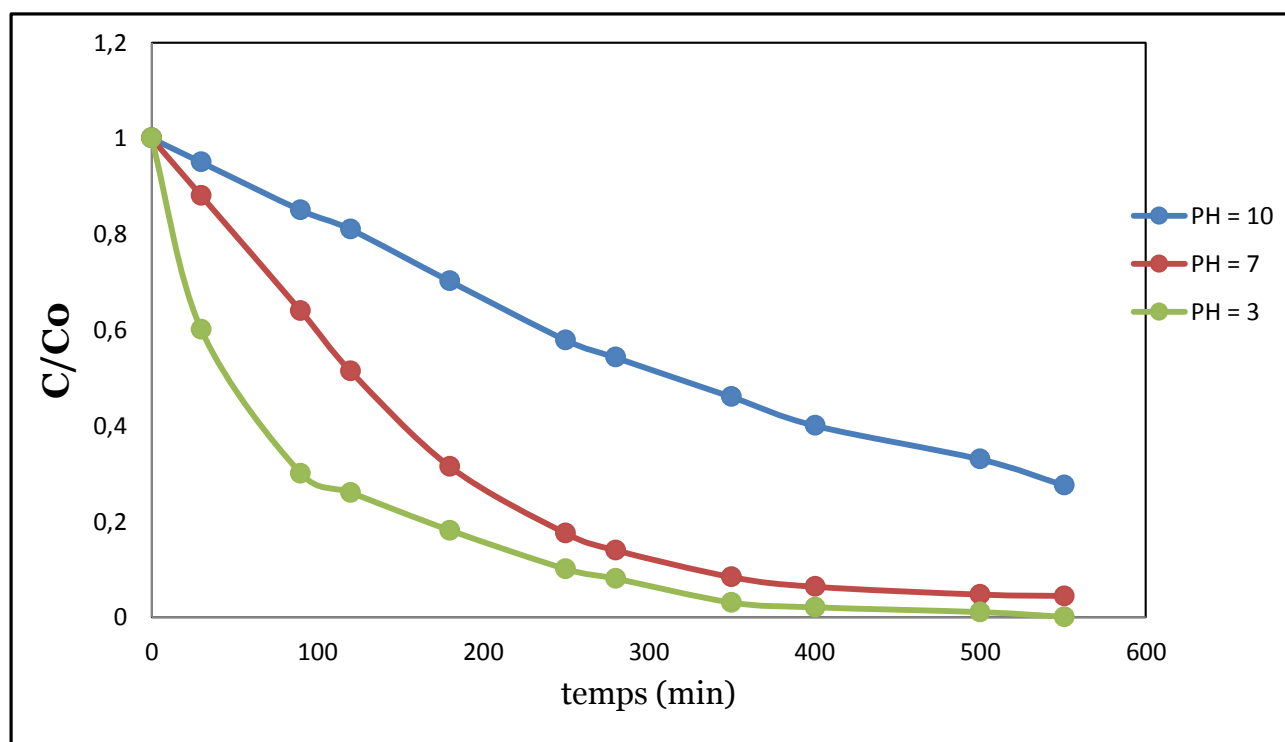


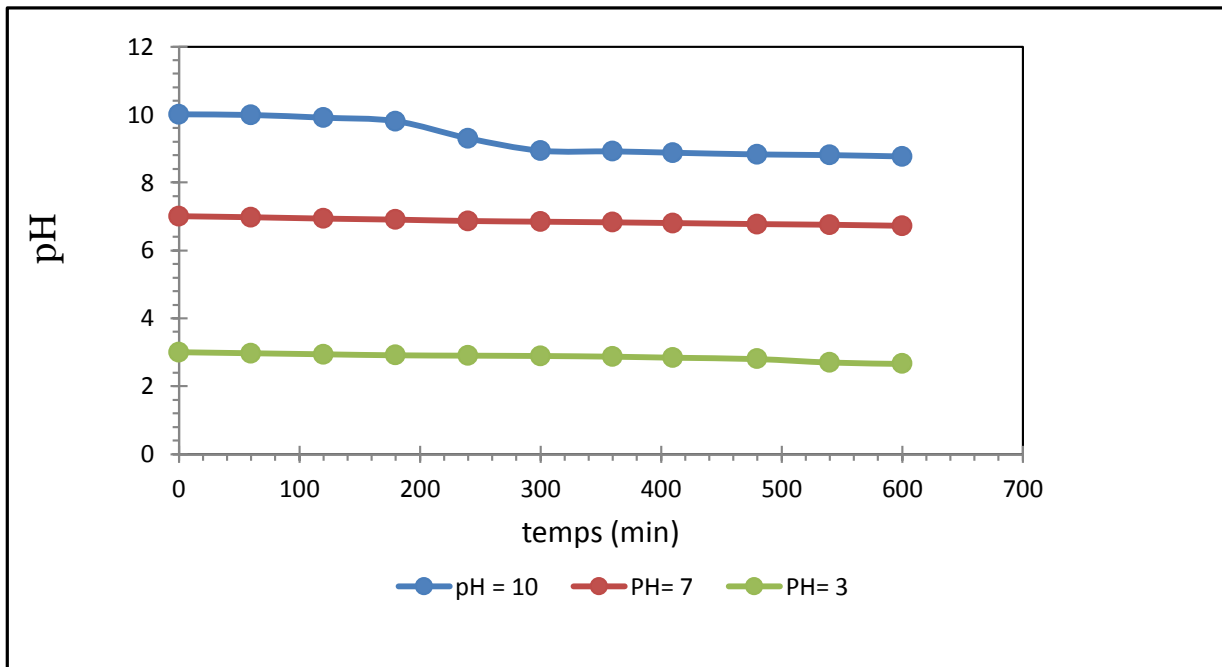
Figure 10 : Modélisation de l'influence de pH de la solution sur la photolyse de colorant BH.

Les résultats de ces tests montrent qu'un meilleur rendement de la dégradation photocatalytique est obtenu en milieu acide (pH = 3), il est de l'ordre de 99,85 % avec un volume en  $H_2O_2$  égale à 5ml. Les résultats sont représentés par la figure 11.

L'effet du pH sur la photolyse est complexe, car il peut affecter de nombreux aspects du mécanisme de réaction. Lorsque le pH augmente, la concentration en radicaux hydroxyle diminue, car ils sont favorisés pour être produits par des solutions acides. Cela peut ralentir la photolyse.

Dans certaines conditions, l'augmentation du pH peut également accélérer le processus de photolyse, car elle peut favoriser l'oxydation des colorants. De plus, la propriété acide-base du colorant lui-même peut affecter son interaction avec les radicaux hydroxyles. En résumé, l'effet du pH sur la photolyse dépend de nombreux facteurs, et son interprétation peut être illusoire.

L'objectif de cette expérience est de surveiller le pH de la solution de colorant dégradée par le processus d'oxydation avancée. Les résultats présentés dans la figure suivante :



**Figure 11 : Evolution du pH de la solution de colorant à dégrader par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Nous avons constaté d'après la figure que quel que soit le pH initial de la solution de Colorant à dégrader par le POA UV /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le pH décroît rapidement pour arriver à des paliers Correspondants aux domaines acides. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'atteinte d'un équilibre.

I.7.1 Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques)

La cinétique de photo dégradation des colorants montre que les points expérimentaux suivent une ligne droite entre 0 et 6 heures d'irradiation, ce qui suggère une cinétique de photo dégradation du premier ordre, cohérente avec l'effet du pH. Ceci est cohérent avec la cinétique de photo dégradation du premier ordre. Le tableau 3 présente les constantes cinétiques du premier ordre et les coefficients de régression linéaire pour le colorant.

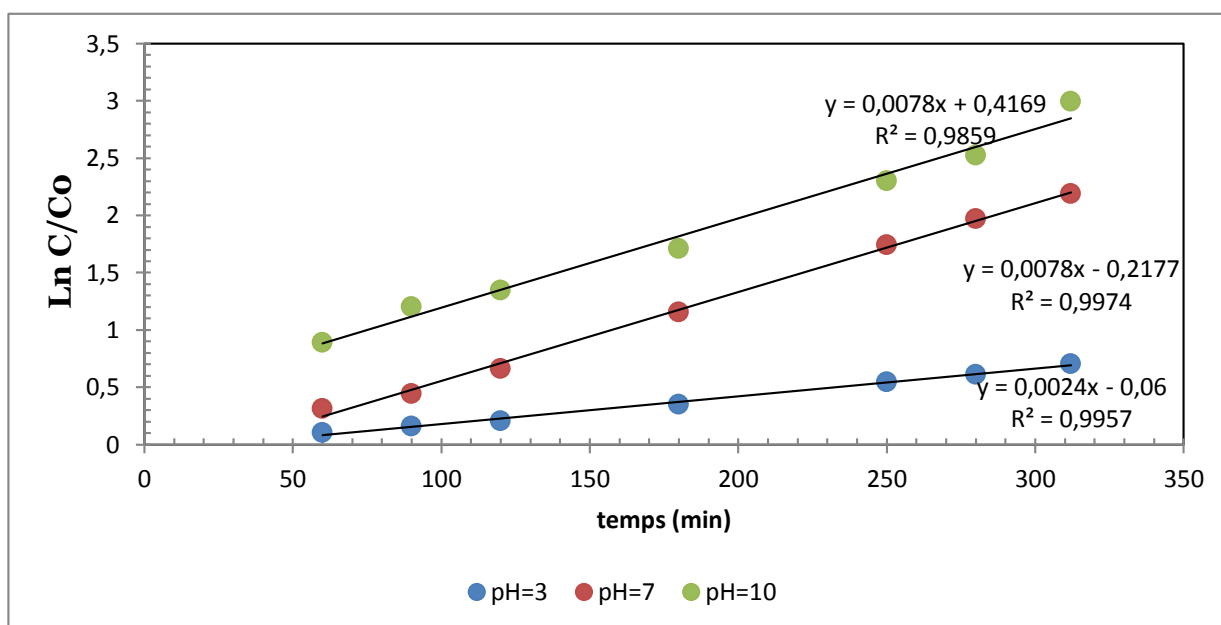


Figure 12 : Détermination des constantes de vitesse apparentes pour l'effet du pH sur la photodégradation de BH.

pH	Bleu hydron	
	K	R <sup>2</sup>
10	0.07	0.985
7	0.007	0.997
3	0.002	0.995

Tableau 3 : Constante de vitesse apparente (kapp) pour l'effet du PH sur la photodégradation de colorant BH.

- ✓ La valeur de la constante apparente augmente avec le pH.

## II Durabilité et les impacts environnementaux de la photolyse

La chimie verte aide les chimistes à examiner la durabilité et les impacts environnementaux des produits et procédés chimiques fabriqués par l'homme. Ainsi, on considère les effets d'un produit chimique au laboratoire, au site d'élimination et dans l'environnement dans lequel il est utilisé. Les douze principes de la chimie verte fournissent un moyen d'évaluer ces effets. Nous allons évaluer le processus de photolyse.

✚ **Le principe de prévention** : Un produit n'est plus seulement conçu pour remplir les fonctions auxquelles il est destiné ; La conception environnementale d'un produit nécessite la réduction maximale des émissions et des sous-produits qui ont nécessairement un impact sur l'environnement. Ne pas avoir à traiter, laver et éliminer les déchets.

Le principe de prévention, dans le contexte de la chimie verte, consiste à éviter autant que possible l'utilisation de substances dangereuses et à réduire la quantité de déchets générés dans un processus chimique. La photolyse peut jouer un rôle important dans la mise en œuvre de ce principe en permettant d'obtenir des produits chimiques à partir de précurseurs moins dangereux, et en réduisant l'utilisation de réactifs et des solvants.

La photolyse peut également permettre la dégradation des produits chimiques, ce qui peut réduire la toxicité de ces substances et éviter leur accumulation dans l'environnement. En utilisant la photolyse, il est possible de concevoir des processus chimiques plus propres et plus durables. Il est essentiel de combiner cette technologie avec des mesures préventives pour atteindre une véritable chimie verte. En réduisant notre dépendance aux produits chimiques polluants et en adoptant des pratiques durables, nous pouvons créer un avenir plus propre et plus respectueux de l'environnement.

En résumé, la photolyse peut contribuer à la mise en œuvre du principe de prévention dans la chimie verte en permettant l'utilisation de précurseurs moins dangereux, la réduction de la quantité de déchets générés, et la dégradation de produits chimiques pour réduire leur toxicité. Le premier principe, dit principe de prévention, peut être quantifié par le facteur E (ou facteur environnemental de Sheldon), défini dès 1992 comme suit :

$$E = \frac{\text{masse des déchets}}{\text{masse du produit.}}$$

✚ **Une économie atomique** est une approche visant à maximiser l'utilisation d'atomes dans une réaction chimique et à minimiser la quantité de déchets générés. La photolyse, quant à elle, est un processus chimique qui utilise la lumière pour décomposer les molécules. Dans le contexte de la chimie verte, la photolyse peut être considérée comme une méthode économe en atomes, car elle permet la décomposition des polluants organiques en utilisant uniquement la lumière. Cela conduit à une production minimale de déchets et à une utilisation efficace des atomes impliqués dans la réaction. En général, la photolyse peut être utilisée pour décomposer des molécules complexes en molécules plus simples et plus faciles à gérer, ce qui peut contribuer à l'économie globale des atomes.

On appelle économie d'atomes (AE, Atom Economy) la grandeur définie comme le rapport pondéré de la masse molaire du produit sur la somme des masses molaires des réactifs :

$$EA = \frac{\text{sommes } a_i M_i \text{ produits désiré}}{\text{sommes } b_i M_i \text{ réactifs Utilisés}}$$

Une valeur proche de 1 de EA met en évidence le peu de perte d'atomes en sous-produits lors de la réaction. Dans une réaction sans sous-produit prévu,  $E_{At} = 1$ . (X. Bataille, ENCPB, 2007).

### ✚ Synthèses chimiques moins nocives

Dans le cadre de la chimie verte, il est essentiel de concevoir des méthodes de synthèse chimique qui minimisent les risques pour la santé humaine et l'environnement. Cela implique l'utilisation de réactifs et de conditions réactionnelles moins dangereux, ainsi que la production de produits finaux qui sont peu ou pas toxiques.

La photocatalyse par  $H_2O_2$  /UV offre des avantages dans cette optique. Tout d'abord, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme réactif présente un profil de sécurité relativement élevé par rapport à d'autres composés chimiques plus toxiques. Le peroxyde d'hydrogène est une substance largement utilisée dans de nombreux domaines, tels que la médecine et l'hygiène, et est généralement considéré comme sûr lorsqu'il est manipulé correctement.

De plus, la photocatalyse par  $H_2O_2$  /UV permet la dégradation des polluants en produits finaux non toxiques tels que le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et l'eau ( $H_2O$ ). Cela signifie que les substances dangereuses présentes dans les polluants sont transformées en composés inoffensifs qui ne posent pas de risques pour la santé humaine ou l'environnement. En adoptant la photocatalyse par  $H_2O_2$

/UV comme méthode de dégradation des polluants, il est possible de réduire les risques associés aux synthèses chimiques traditionnelles, qui utilisent souvent des réactifs toxiques et génèrent des sous-produits nocifs. Cette approche favorise la conception de synthèses chimiques plus sûres et plus respectueuses de l'environnement.

#### ✚ **Concevoir des produits chimiques efficaces mais peu ou pas toxiques**

La photodégradation peut contribuer à la conception de produits chimiques plus efficaces mais moins toxiques pour l'environnement et les humains. De plus, la photodégradation peut être utilisée avec des matières premières renouvelables pour produire des produits plus durables et respectueux de l'environnement, ce qui est un autre moyen d'augmenter l'efficacité et de réduire la toxicité chimique. En résumé, la photodégradation peut jouer un rôle important dans la conception de produits chimiques plus efficaces et moins toxiques, qui répondent aux exigences de durabilité environnementale.

✚ **Le choix des solvants de réaction et de purification** est essentiel car ils constituent l'une des principales sources de contamination chimique. S'il n'est pas toujours aisé de le faire éliminer complètement les solvants du procédé, il est cependant possible de s'orienter vers des solvants dits "verts". Un solvant est dit vert lorsqu'il est conforme aux principes de la chimie verte : il doit être stable, peu toxique, facile à mettre en œuvre, sans risque ou avec des risques limités d'inflammabilité et d'explosivité «à condition le solvant vert doit rester efficace. Des études montrent que l'eau est le solvant 100% compatible avec les Douze Principes de la Chimie Verte car elle est stable et non toxique. (Solène Fortune) L'eau possède de nombreuses propriétés essentielles à son rôle de solvant, de milieu de vie, de comportement environnemental et d'utilisations industrielles :

- Molécule asymétrique.
- La nature polaire de la molécule d'eau.
- La capacité à former des liaisons hydrogène. ( Stanley Managan ,2005)

L'eau est un excellent solvant pour un certain nombre de substances, y compris les sels, les acides et les bases. Les substances contenant des atomes de H, O et N sont capables de former des liaisons hydrogène.


La photolyse peut être utilisée pour séparer des molécules spécifiques, par exemple pour éliminer les solvants organiques utilisés dans les procédés de synthèse chimique. L'utilisation de solvants inoffensifs comme alternatives aux solvants organiques conventionnels peut être bénéfique car ils sont plus respectueux de l'environnement et de la santé humaine. Les solvants non nocifs incluent les solvants à base d'eau comme nous l'avons mentionné précédemment, et c'est ce que nous avons appliqué dans notre expérience de photolyse, où nous avons utilisé de l'eau distillée comme solvant, sachant qu'il n'y avait pas de changement thermique de l'eau car elle est en équilibre thermique avec son environnement, et c'est une démonstration d'économie d'énergie qui confirme le 6ème principe.

#### **Le principe numéro 6 de la chimie verte vise à minimiser la consommation d'énergie**

Cependant, la photolyse peut également nécessiter l'utilisation de lampes et d'autres équipements pour générer la lumière nécessaire à la réaction, ce qui peut augmenter la consommation d'énergie. Il est donc important de prendre en compte les coûts énergétiques globaux de la technique de photolyse, y compris la production et l'élimination des équipements utilisés, et d'évaluer si elle est la méthode la plus durable et la plus efficace pour réaliser une synthèse donnée.

Évidemment, il est possible de calculer l'énergie totale utilisée par kilogramme de produit pour mettre en évidence l'utilisation des principaux matériaux, ou de suivre les différentes utilisations d'énergie sous forme de chauffage en plus de notre puissance de traitement. Certaines mesures potentielles pourraient inclure **(Paul T. Anastas)**

$$\text{Ratio d'énergie des déchets} = \frac{\text{Total des déchets produits}}{\text{apport énergétique total}}$$

 **Le principe 7 de la chimie verte stipule que les matières premières doivent être renouvelables et dérivées de l'agriculture**, de la foresterie ou d'autres sources de matières premières renouvelables. On peut dire que la photolyse est une technique qui répond à ce principe, car la photodégradation utilise la lumière comme source d'énergie pour rompre les liaisons chimiques et produire des produits chimiques, et comme on sait que la lumière est une énergie renouvelable. Il y a des cas où des sous-produits indésirables sont produits.

Ces dernières années, la part des ressources renouvelables dans la production totale d'énergie a augmenté. Elle s'élevait à 7,4.103 TWh en 2020, dont 11% d'origine énergétique. Autre son rôle

dans la production d'énergie par l'effet photovoltaïque, le soleil, ressource propre, sûre et inépuisable, peut être utilisé dans d'autres domaines pour ce dans le but de réduire la consommation d'énergie issue des ressources fossiles. Un exemple de ceci est la photocatalyse. Récemment, l'intérêt de la communauté scientifique pour la photocatalyse n'a cessé de croître. Au cours des 20 dernières années, plus de 76 000 références sont apparues dans la littérature. La photocatalyse hétérogène est une technique peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. L'environnement. C'est une solution idéale aux préoccupations environnementales à condition qu'il soit utilisé dans des conditions d'éclairage réalistes. La photocatalyse y trouve principalement des applications dans la purification de l'eau et de l'air ou dans la production de carburants comme l'hydrogène. (Séma Golonu, 2021).

#### ✚ Le principe n°8 de la chimie verte est « réduire produit dérivé »

Ce principe est étroitement lié à la photolyse, une technique qui utilise la lumière pour rompre les liaisons des molécules et les convertir en produits chimiques plus simples. Après les réactions A et B, il y a deux hypothèses : la première est que aucun sous-produit ou déchet ne peut être produit c'est à dire 0 déchets cela confirme que la photodégradation est une méthode de transformation de molécules qui ne génère pas de déchets, contrairement à d'autres méthodes de synthèse chimique qui peuvent produire de grandes quantités de déchets toxiques. Ainsi, la photodégradation peut être considérée comme une technologie chimie verte qui contribue à la mise en œuvre du principe n°8 de la chimie verte en réduisant des produits dérivés. Photolyse offre des avantages dans la réduction des produits dérivés, en particulier lorsqu'elle est utilisée pour la dégradation des polluants organiques. En utilisant des réactifs tels que le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  et la lumière UV, cette technique génère des radicaux hydroxyles ( $OH\bullet$ ) qui ont une forte capacité d'oxydation. Ces radicaux hydroxyles réagissent avec les polluants organiques, les décomposant en produits finaux non toxiques tels que le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et l'eau ( $H_2O$ ). Deuxième hypothèse si la production de sous-produits nuisibles pour l'environnement se produit lors de la photolyse, cela signifie en effet que la technique entre en conflit avec le huitième principe de la chimie verte.

### Catalyse

Les avancées technologiques constituent probablement l'une des principales forces motrices du développement de la chimie verte. L'illustration emblématique de ce domaine, c'est la catalyse : les réactions catalytiques sont des réactions réalisées en présence d'un catalyseur. Cet élément solide ou liquide accélère la vitesse de la réaction en abaissant le seuil d'énergie nécessaire pour permettre à la réaction de se produire. Le catalyseur permet donc d'économiser de l'énergie et de réduire le temps de réaction. Il a en outre la propriété d'être sélectif. Alors qu'une réaction classique donne souvent, outre le produit recherché, des co-produits ou sous-produits non désirés, la présence d'un catalyseur favorise la formation du produit recherché uniquement.

Les avantages de l'utilisation de la photocatalyse avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  /UV par rapport aux procédés stœchiométriques (Moins respectueuses de l'environnement) dans la chimie verte sont :

1. Une utilisation plus efficace des réactifs : le catalyseur n'est pas consommé dans la réaction et peut être régénéré pour être réutilisé, ce qui permet de réduire considérablement la quantité de réactifs nécessaire et limite la production de déchets chimiques.
2. Une sélectivité plus élevée des procédés catalytiques : ils favorisent la formation du produit désiré, tout en minimisant les sous-produits indésirables. Cela augmente l'efficacité et la pureté des produits finaux.
3. Des conditions de réaction moins sévères : les procédés catalytiques nécessitent généralement des conditions de température et de pression moins élevées que les procédés stœchiométriques, ce qui réduit la consommation d'énergie globale et contribue à une approche plus respectueuse de l'environnement.

En somme, l'utilisation de la photocatalyse avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  /UV permet de concevoir des processus chimiques durables et respectueux de l'environnement et de contribuer à la mise en place d'une chimie verte.

✚ **Principe de biodégradation** que deviennent les produits chimiques à la fin de leur utilisation ? Voici la question soulevée par le principe dix. Ainsi, les produits chimiques, s'ils ne peuvent être recyclés, doivent pouvoir se dégrader sans nuire à l'environnement. Le cycle de vie des produits doit être « du berceau à la tombe ». La photolyse peut être utilisée pour décomposer les substances nocives en composants moins nocifs. Les techniques de photodégradation peuvent être utilisées pour décomposer les polluants organiques dans les eaux usées, les solvants organiques dans l'air et les polluants organiques dans le sol. En chimie verte, la photolyse est souvent utilisée pour la synthèse sélective de composés organiques à partir de précurseurs moins toxiques et plus respectueux de l'environnement. Cela réduit la production de déchets dangereux et réduit l'impact environnemental des procédés chimiques.

#### ✚ **Analyse en temps réel**

Les méthodes analytiques, respectant elles-mêmes les principes de chimie verte, doivent être développées pour suivre en temps réel les processus de fabrication afin d'éviter la formation de produits dangereux et toute pollution, de contrôler les échantillons et de développer la traçabilité.

L'analyse en temps réel peut être utilisée en conjonction avec l'analyse photométrique pour mesurer les niveaux de contaminants avant et après le traitement. Grâce à l'analyse en temps réel de paramètres clés, tels que la concentration de composés organiques ou les niveaux de pH, il est possible de surveiller le processus de traitement en temps réel et de s'assurer que les niveaux de polluants sont suffisamment réduits pour éviter la contamination. Grâce à l'analyse en temps réel, il est également possible de détecter rapidement toute anomalie dans le système de traitement, permettant des mesures correctives immédiates et minimisant les risques de contamination. En bref, l'analyse photométrique et l'analyse en temps réel sont deux méthodes importantes qui peuvent être utilisées ensemble pour prévenir la contamination. La photolyse aide à réduire la quantité de contaminants dans l'eau ou l'air, tandis que l'analyse en temps réel permet de surveiller le processus de traitement et de détecter rapidement tout dysfonctionnement.

#### ✚ **Diminution des risques chimiques**

Le dernier principe trait à la prévention des accidents par une diminution des risques chimiques, les procédés étant choisis de façon à limiter les risques d'accidents, de rejets, d'explosions, d'incendies. Photolyse utilisé la lumière UV comme source d'activation élimine le besoin d'une source de chaleur externe, réduisant ainsi les risques d'incendie et d'explosion. Tout risque, compris dans les transports, sera évalué et pris en compte dans un plan de prévention.

## CONCLUSION GENERAL

Afin d'atteindre notre objectif, nous avons effectué une étude expérimentale comportant une optimisation des conditions opératoires telles que (la concentration initiale de colorant, le pH, la concentration initiale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Après optimisation de ces paramètres, nous avons obtenu les résultats suivants :

La photolyse directe nous a donné un taux de dégradation total dans un temps de 500 min. Ce procédé est influé par la concentration du polluant, dont l'augmentation de la concentration de ce dernier diminue la vitesse de dégradation. L'ajout de l'agent oxydant à ce procédé comme le peroxyde d'hydrogène augmente le pourcentage de dégradation et diminue le temps de traitement. Le procédé UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, à pH du milieu, élimine le bleu hydrone complètement au bout de 300min.

Nous avons démontré que les solutions de colorants sont entièrement éliminées par photolyse UV directe et par un procédé d'oxydation poussé : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV. Cette méthode repose sur la production in situ d'hydroxyle radical et constitue une alternative très prometteuse. Un avantage majeur de ce procédé est la réduction significative des doses de réactifs, ce qui élimine la formation des boues. L'étude des facteurs affectant la photodégradation a révélé que le processus avancé d'oxydation par photodégradation est capable de dégrader efficacement le colorant.

La dégradation photocatalytique des colorants est liée à leur sensibilité à la concentration initiale en colorant, car la constante de décomposition cinétique augmente avec la diminution de la concentration initiale en colorant. Il existe une relation étroite entre la teneur initiale en peroxyde d'hydrogène et la concentration initiale des colorants à hydrolyser. Ce rapport n'est pas entièrement déterminé, mais une concentration insuffisante de peroxyde d'hydrogène entraînera des taux de réduction faibles, tandis que de grandes quantités de peroxyde d'hydrogène peuvent empêcher le mécanisme radical qui se produit dans ce type de décomposition.

Le pH est un paramètre à prendre en compte, et l'efficacité est meilleure pour l'acide en utilisant un catalyseur qui accélère la décomposition. Cette accélération est plus prononcée avec le potentiel du cœur d'hydrogène.

Cette étude montre que la méthode de la photolyse peut être utilisée de manière efficace pour éliminer les colorants textiles, tout en réduisant l'impact environnemental par rapport aux méthodes chimiques conventionnelles. Les douze principes de la chimie verte nous aideront à évaluer le processus de photolyse selon leur pertinence et ainsi nous permettre de comprendre si le

processus de photolyse répond aux critères de la chimie verte. La photolyse se présente comme une technologie prometteuse et innovante dans le domaine de la chimie verte. Son utilisation permet de réaliser des réactions chimiques respectueuses de l'environnement en offrant de nombreux avantages. En combinant le peroxyde d'hydrogène et la lumière ultraviolette (UV), la photocatalyse  $\text{H}_2\text{O}_2$  /UV permet d'initier des réactions d'oxydation catalytique et de dégradation de différentes substances.

Cette approche présente des avantages significatifs en matière de chimie verte. Tout d'abord, elle permet de réduire la consommation d'énergie en favorisant des réactions à température et pression ambiantes. De plus, elle permet de minimiser l'utilisation de réactifs toxiques, de limiter la production de sous-produits nocifs et de favoriser l'utilisation de matières premières renouvelables.

La Photolyse trouve de nombreuses applications dans des domaines tels que la dégradation des polluants organiques, la décoloration des colorants, la décontamination de l'eau et de l'air, ainsi que la synthèse de composés chimiques à haute valeur ajoutée. Ces applications démontrent le potentiel de cette technologie pour résoudre des problèmes environnementaux tout en offrant des solutions durables et efficaces.

En adoptant la photolyse dans nos procédés chimiques, nous pouvons contribuer à la préservation de l'environnement en limitant les impacts négatifs sur la santé humaine et les écosystèmes. Cependant, il est important de continuer à améliorer cette technologie en optimisant les catalyseurs, en étudiant les mécanismes réactionnels et en recherchant de nouvelles applications.

La photolyse ouvre la voie à une chimie verte plus durable, où les procédés chimiques sont conçus de manière à minimiser les risques pour l'environnement et la santé, tout en favorisant l'efficacité et la rentabilité. En exploitant pleinement le potentiel de cette technologie, nous pouvons contribuer à un avenir plus propre et plus durable.

## Références bibliographiques

---

1. **ABOUSSAOU D. M**, Etude du rôle d'adsorbants aluminosilicates dans un procédé d'ozonation d'eaux usées pétrochimiques, spécialité génie des procédés et de l'environnement, doctorat de l'université de Toulouse, 2014 p 52.
2. **AGA. S**, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l'industrie agroalimentaire, magister, 2015, p 8.
3. **A. MALLAKIN**, Al Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, Chemosphere 40 -1435±1441, 2000.
4. **ALIOUCHE. S**, Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, magister en chimie, 2007, p 6
5. **ALIOUCHE. S**, Etude de l'élimination de deux colorants (cristal violet et jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO<sub>2</sub>/UV et ZnO/UV). Cas de la transformation photocatalytique du jaune d'alizarine sur un support transformé : ZnO-bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/UV, doctorat en sciences en chimie, université des frères Mentouri Constantine, 2017, p 12.
6. **AMOURACHE. B**, Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L : Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études, thèse université 8 Mai 1945 Guelma ,2019, P 149.
7. **ANASTAS et PAUL et al**, Green chemistry designing chemistry for the environment, ACS symposium series; American chemical society: Washington, DC, 1996. Page 2/3.
8. **ANDREOZZI. R**, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today* 53 -51–59, 1999 .
9. **AZBAR N., YONAR T., KESTIOGLU K**, Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate wastewater effluent, *Chemosphere* 55(1),35- 43,2004.
10. **AZOUZ. F**, Biosorption d'un colorant utilisé en Biologie (Bleu de Méthyle) sur un déchet issu de la fermentation (*Pleurotus mutilus*), 2018, p 4.
11. **BAHAMID .M**, Etude de la valorisation des déchets agricoles par les colorants, Master académique ,2021. P 20

## Références bibliographiques

---

12. **BAUER. C et al**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Photooxydation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of  $\text{TIO}_2$  140 , 87–92 , 2001.
13. **BEN OSMAN. Y**, Traitement électrochimique des eaux usées chargées en polluants émergents utilisant des anodes innovantes à coût maîtrisé, thèse de doctorat chimie des matériaux 2022. P 28.
14. **BENABBAS. K**, **Intensification** de la sorption de colorant textiles par la biomasse sèche de lentille d'eau effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant , thèse doctorat 2020 , P 20 .
15. **BENTAHAR. F**, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, thèse doctorat ,2016, P 28.
16. **BENZEGGOUTA. N** , Evaluation des effets biologiques des extraits aqueux de plantes médicinales seules et combinées, doctorat , université Mentouri Constantine,2015, Page 1/2.
17. **Bertrand**, Pollution des eaux et leurs impacts environnementaux, Num 899-913, 2000.
18. **BOUAFIA. S**, Degradation of textile dyes by advanced oxidation processes based on fenton reaction application to the depollution of industrial effluents, thèse doctorat université paris-est et saâd Dahlab,2010, P 30 /40
19. **BOUSNOUBRA. I**, 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 , doctorat en sciences en chimie ,2017.P 31 /34
20. **BOUZZA. F**, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, thèse en chimie, université ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN,2012.
21. **CHADI. N**, Dégradation des polluants organiques dans l'eau par sonochimie et procédées innovants d'oxydation, thèse doctorat université de constantine 3 salah boubnider,2020, p 13.
22. **CHAWKI. D**, Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, doctorat en sciences en chimie industrielle, université Mohammed Khider de biskra,2014, P 20.

## Références bibliographiques

---

23. **CHEBLI. D, Traitement** des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, université FERHAT ABBAS, thèse doctorat ,2012, P 6.
24. **CHERIF. S,** Couplage d'un procédé biologique à un procédé photocatalytique pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes, thèse de doctorat, USTHB,2021. P 7
25. **CHELIOUI. S,** Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse, magister,2010.
26. **CHRISTINE. D, Chimie** verte approche nouvelle et responsable face aux problèmes issus des activités chimique ,2018, P 1 -12.
27. **CHOUIKRET. L et LAIFA. H,** Etude de la dégradation du bleu de méthylène et de la production de l'énergie par le procédé galvano fenton sciences et technologie, université BADJI MOKHTAR- ANNABA,2020, P 3.
28. **DALHATOU. S,** Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries, université GRENOBLE ,2014.
29. **DIANEGUMUCHIAN,** Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse, université pierre et marie curie, thèse doctorat ,2014, P 24.
30. **EDUARDO. M, C. Correa, M.F.A. Franco, C.F. González,** Advanced oxidation processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview, Water. 1–57.2020  
<https://doi.org/10.3390/w12010102>
31. **ÉLODIE. G,** Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ? Actualité chimique, n° 277-278 ,2004.
32. **EMNA. E,** Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse doctorat université de Strasbourg, 2011.
33. **FARDJAOUI. N,** Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine), thèse doctorat, 2018.
34. **Filipa. A.V,** Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, thèse doctorat institut national polytechnique de toulouse, 2014.P

## Références bibliographiques

---

35. **FOURTH. E**, Pollution: Causes, Effects and Control Edited by Roy M. Harrison The University of Birmingham, UK (liver 1996 Reprinted 2000).
36. **FRANÇOIS. Z**, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : application à la dégradation des polluants réfractaires. Revue des sciences de l'eau 22(4), 535-564, 2009.
37. **FRANÇOIS. Z**, Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique, thèse université du québec. P 136
38. **GAFFOUR. H**, Elimination du 4-nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée, Université Abou bakrbelkaïd -TLEMEN, magister en chimie, 2011.P 36
39. **GERVASI ET JULIEN**, Conception d'un procédé photocatalytique d'université de Mons. Elimination de micropolluants organiques Persistants en vue de l'application de Potabilisation des eaux naturelles, 2018.
40. **CHENINI. H et SEHILI. T**, Oxidation of bromocresol green by different advanced oxidation processes: Fenton, Fenton-like, Photo-Fenton, Photo-Fenton-like and solar light. Comparative study, Desalination and Water Treatment 52 (25-27), 4982-4989, 2014.
41. **CHENINI. H**, Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « orange g » en milieu aqueux homogène et hétérogène, thèse doctorat, université frères montouri constantine, 2017.
42. **HAMMAMI. S**, Étude de dégradation des colorants de textile par les Procédés d'oxydation avancée. Application à la Dépollution des rejets industriels, 2008, P 26.
43. **HARRLEKAS, Couplage** des procédés membranaires aux techniques physicochimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile, thèse doctorat 2008.P 4/6.
44. **H. MANSOUR et al**, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement textiles dyes as a source of waste water contamination screening of the toxicity and treatment methods , 24(3) ,209-238, 2011.

## Références bibliographiques

---

45. **IBOUKHOULEF. H**, Traitement des margines des huileries d'olive Par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système fenton-like ( $H_2O_2/Cu$ ), thèse doctorat,2014.
46. **KARA. K**, Pollution de l'environnements, mémoire fin d'étude 2020.
47. **KHALFAOUI. A**, **Etude** expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane, thèse doctorat université MENTOURI DE CONSTANTINE,2012. P 5
48. **KHENCHELAOUI. S**, Élimination des colorants Par procédé d'oxydation avancé UV/ $H_2O_2$ , génie de l'environnement, 2012.p 3.
49. **L. CHERY et C. MOUVET**, Principaux processus physico-chimiques et biologiques intervenant dans l'infiltration des produits polluants et leur transfert vers les eaux souterraines ,718-2000.
50. **LAMRI. N**, Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, magister en chimie ,2010, P 7/15.
51. **LEMLIKCHI. W**, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-precipitation,2012, thèse de doctorat, université mouloud Mammeri tizi Ouzou, P 24.
52. **CHENNA. M**, Elimination Des molécules récalcitrantes par procédés d'oxydation Avancés procédé. Electrochimique, université MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU, thèse de doctorat en chimie,2016.
53. **CHENNA. M, MESSAOUDI. K, al**, Study and modeling of the organo phosphorus compound degradation by photolysis of hydrogen peroxide in aqueous media by using experimental response surface design, article num 611,2016.
54. **MAMMERI. A** ,Elimination des composés organiques par un procédé d'oxydation avancée (POA),2022 ,14/15.
55. **MEGHLAOUI. F**, Mise en œuvre de deux procédés émergents, types fenton, chlore/  $Fe^{2+}$  et chlore/  $Fe^{3+}$  : application à la dégradation de colorants en phase aqueuse ,université de Constantine 3, thèse doctorat 2022,p 25

## Références bibliographiques

---

56. **MERABET. L**, Synthèse et caractérisation des oxydes type spinelles  $mco_2o_4$  : propriétés électrochimiques et catalytiques, thèse doctorat-lmd en génie des procédés 2019, p 22.
57. **MEROUANI. D**, Traitement des colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée, thèse en cotutelle, 2014, P 14/15/22/25.
58. **OUBAGHA. N**, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, magister en chimie de l'environnement, faculté des sciences, université de Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2011.
59. **AMMAR et BENHOSNI, Elimination** d'un colorant textile par un biosorbant naturel, université AHMED DRAIA -ADRAR- 2022, P 6/7
60. **SAIDI. F**, Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée, magister en chimie, 2013 , Page 6 /17
61. **SEMA. G**, Etude Mécanistique et élaboration de photocatalyseurs performants pour la modification sélective des sucres libres, thèse doctorat , université De Picardie Jules Verne 2021 ,P 24.
62. **SLATNI. I**, Elaboration d'un matériau mésoporeux MS à partir du kaolin DD3. Application à l'adsorption du Rouge Acide (AR 337) et au traitement d'un effluent industriel réel de type textile ,2022, P 44
63. **SOLENE. F**, Etude des ligands de type biguanide dans le couplage de suzuki-miyaura dans l'eau, thèse doctorat université de Montréal ,2018.
64. **STANLEY. M**, Green chemistry and the ten commandments of sustainability .2005 p 173/174/175.
65. **TAFER. R**, Photodegradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque), magister en chimie, université mentouri – constantine, 2007.p 18.
66. **TRABELSI. S**, **Études** de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "jebelchakir", université de carthage, 2022.p 30
67. **X. BATAILLE**, Une initiation à la chimie verte. La synthèse organique et le développement durable, 2007.page 1/2/3.

## Références bibliographiques

---

68. **ZAZOU. H**, Degradation of pesticides in water by advanced oxidation processes (aop), université paris-est thèse doctorat ,2015.p 42
69. **ZEGHACHE. H**, **Etude** de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux «charbon actif» université larbi ben m'hidi oum-el-bouagh, 2019 , p 35/ 41
70. **ZOULKIFLI. A**, Couplage de procédés d'ozonation et de nano filtration pour la réutilisation des eaux usées urbaines , thèse doctorat ,2020.

## Résumé

Cette étude concerne l'utilisation de divers processus d'oxydation avancée pour traiter les colorants des espèces très actives et oxydantes à partir de textiles. Ces processus génèrent radicaux hydroxyles OH capables d'oxyder toute molécule organique jusqu'à la phase de dégradation finale, c'est-à-dire la transformation en dioxyde de carbone et en eau.

Notre objectif dans cette étude est de confirmer l'efficacité et l'importance de ce processus en chimie verte respectueuse de l'environnement.

**Les mots clés :** la chimie verte ; la photolyse ; colorants textiles .

## SUMMARY

This study is related to the use of various advanced oxidation processes to treat textile dyes. These processes are characterized by generating very active and highly oxidizing species from hydroxyl radicals OH, which can oxidize any organic molecule to the final breaking phase, i.e. transformation into carbon dioxide and water.

Our goal in this study is to confirm the efficacy and importance of this process in environmentally friendly green chemistry.

**Key words:** green chemistry; photolysis; textile dyes

## ملخص

تتعلق هذه الدراسة باستخدام عمليات الأكسدة المتقدمة المختلفة لمعالجة صبغات النسيج. قادرة على OH تولد هذه العمليات أنواعًا نشطة جدًا ومؤكسدة من جذور هيدروكسيل أكسدة أي جزيء عضوي حتى مرحلة التحلل النهائية، أي التحول إلى ثاني أكسيد الكربون والماء. هدفنا في هذه الدراسة هو تأكيد فعالية وأهمية هذه العملية في الكيمياء

الخضراء الصديقة للبيئة

الكلمات المفتاحية: الكيمياء الخضراء؛ التحلل الضوئي؛ أصباغ النسيج











