

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE - CONSTANTINE 1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :  
Série :

## **THESE**

*PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :*

### **DOCTORAT en SCIENCES**

*Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>*

*Spécialité : Chimie physique et analytique*

**Par**

**Nour BOUANIMBA**

Soutenue le : 12 juin 2014

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	Mr. <b>Tahar SEHILI</b>	Professeur Université Constantine 1
<b>Rapporteur :</b>	Mme <b>Razika ZOUAGHI</b>	Professeur Université Constantine 1
<b>Examineur :</b>	Mr. <b>Kamel DJEBBAR</b>	Professeur Université Constantine 1
<b>Examineur :</b>	Mr. <b>Rachid DELIMI</b>	Professeur Université Badji Mokhtar
<b>Examineur :</b>	Mr. <b>Med Faouzi GHORAB</b>	Professeur Université Badji Mokhtar
<b>Examineur :</b>	Mr. <b>Sabir HAZOURLI</b>	Professeur Université Badji Mokhtar

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement LSTE à l'Université de Constantine 1.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr le Professeur **Tahar SEHILI**, Directeur du laboratoire LSTE, pour m'avoir intégré dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.*

*J'adresse mes sincères remerciements à ma directrice de thèse Mme **Razika ZOUAGHI**, Professeur à l'Université de Constantine 1. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, pour son aide précieuse, ses conseils et ses encouragements.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Mr **Kamel DJEBBAR**, Professeur à l'Université de Constantine 1, non seulement pour avoir bien voulu examiner cette thèse, mais également pour son aide et sa gentillesse.*

*Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Mr **Rachid DELIMI**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie vivement Mr **Med Faouzi GHORAB**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner.*

*Mes remerciements vont également à Mr **Sabir HAZOURLI**, Maître de conférences à l'Université Badji Mokhtar Annaba, pour avoir bien voulu examiner ce travail.*

*J'adresse également mes remerciements à tous les membres du laboratoire LSTE pour leur sympathie qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.*

## ***Dédicace***

*A la mémoire de ma mère*

*A mon père*

*A ma femme*

*A mes sœurs*

*A ma fille*

*A tous ceux qui me sont chères*

---

# SOMMAIRE

---

<i>LISTE DES ABREVIATIONS</i> .....	
<i>LISTE DES FIGURES</i> .....	
<i>LISTE DES TABLEAUX</i> .....	
<i>INTRODUCTION GENERALE</i> .....	1

## *Chapitre I: Synthèse bibliographique*

<b>Introduction</b> .....	5
---------------------------	---

### **PARTIE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS** ..... 6

I.	Définition.....	6
II.	Utilisation et application des colorants.....	7
III.	Nomenclature et classification .....	8
	<i>i. Les colorants azoïques</i> .....	8
	<i>ii. Les colorants anthraquinoniques</i> .....	9
	<i>iii. Les colorants triphénylméthanes</i> .....	9
	<i>iv. Les colorants indigoïdes</i> .....	9
	<i>v. Les colorants xanthènes</i> .....	9
	<i>vi. Les colorants phtalocyanines</i> .....	10
	<i>vii. Les colorants nitrés et nitrosés</i> .....	10
IV.	Toxicité des colorants.....	10
V.	Impacts environnementaux des colorants.....	12
V.1.	Les dangers à cours terme .....	12
	<i>i. Eutrophisation</i> .....	12
	<i>ii. Sous-oxygénation</i> .....	12
	<i>iii. Couleur, turbidité, odeur</i> .....	12
V.2.	Les dangers à long terme .....	12
	<i>i. Persistance</i> .....	12
	<i>ii. Bio-accumulation</i> .....	12
	<i>iii. Cancer</i> .....	13
	<i>iv. Sous produits de chloration</i> .....	13

## PARTIE II : PROCESSUS D'ADSORPTION ..... 14

I.	Définition.....	14
II.	Description du mécanisme d'adsorption .....	14
III.	Types d'adsorption.....	15
	<i>i. Adsorption physique</i> .....	15
	<i>ii. Adsorption chimique</i> .....	15
IV.	Isothermes d'adsorption.....	16
IV.1.	Classification des isothermes d'adsorption.....	16
	<i>i. Type C</i> .....	17
	<i>ii. Type L</i> .....	17
	<i>iii. Type H</i> .....	17
	<i>iv. Type S</i> .....	17
IV. 2.	Modèles d'isothermes d'adsorption .....	17
IV. 2.1.	Isotherme de Langmuir.....	18
IV. 2.2.	Isotherme de Freundlich .....	18

## PARTIE III : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCEE (POA) ..... 19

I.	Définition.....	19
II.	Différents procédés d'oxydation avancée (POA).....	19
II.1.	Procédés photochimiques homogène (UV) .....	24
II.1.1.	Photodissociation directe (UV) .....	24
II.1.2.	Photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	25
II.2.	Procédés photochimiques hétérogènes (UV/TiO <sub>2</sub> ).....	26
II.2.1.	Le photocatalyseur TiO <sub>2</sub> .....	27
II.2.1.1.	Les différentes formes cristallines du TiO <sub>2</sub> .....	27
	<i>i. Anatase</i> .....	29
	<i>ii. Rutile</i> .....	29
II.2.1.2.	Effets relatifs à la surface .....	30
II.2.1.3.	Impureté dans les semi-conducteurs .....	31
II.2.2.	Mécanisme de la dégradation photocatalytique .....	32
II.2.3.	Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	36
II.2.3.1.	Influence de la structure moléculaire des colorants .....	36
II.2.3.2.	Influence de la concentration initiale en colorant .....	47
II.2.3.3.	Influence du flux lumineux et la durée d'irradiation .....	48
II.2.3.4.	Influence du pH de la solution .....	49
II.2.3.5.	Influence de l'addition des oxydants.....	54
II.2.3.6.	Influence de la concentration initiale en catalyseur .....	57
II.2.3.7.	Influence de dopage du catalyseur .....	60
II.2.4.	Etudes antérieures sur les colorants choisis dans cette étude.....	63
II.2.4.1.	Le méthyle orange.....	63
II.2.4.2.	Le rouge de méthyle.....	64
II.2.4.3.	Le bleu de bromophénol.....	65
II.2.4.4.	Le bleu de bromothymol .....	66
II.2.5.	Historique et domaines d'application de la photocatalyse .....	66
III.	Comparaison des différents procédés .....	67

<b>Conclusion</b> .....	70
-------------------------	----

## *Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes analytiques*

I.	Produits chimiques .....	72
I.1.	Réactifs chimiques.....	73
I.2.	Polluants étudiés .....	73
	<i>i. Méthyle orange (MeO)</i> .....	74
	<i>ii. Rouge de méthyle (RMe)</i> .....	74
	<i>iii. Bleu de bromophénol (BBP)</i> .....	74
	<i>iv. Bleu de bromothymol (BBT)</i> .....	74
I.3.	Semi conducteurs.....	75
II.	Appareillage analytique.....	75
II.1.	Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible .....	75
II.2.	pH mètre .....	76
II.3.	Radiomètre .....	76
III.	Dispositif expérimentaux.....	76
III.1.	Dispositif d'irradiation photochimique .....	76
III.2.	Dispositif d'irradiation photocatalytique.....	77
IV.	Techniques expérimentales .....	78
IV.1.	Préparation des solutions aqueuses des colorants.....	78
IV.2.	Procédé UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	78
IV.3.	Procédé UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	79
IV.4.	Préparation des solutions des mélanges (colorants et sels) .....	79
IV.5.	Variation de la valeur du pH initial .....	79
V.	Protocole expérimentale .....	79
V.1.	Etude d'adsorption .....	79
V.2.	Etude de la dégradation photolytique (photolyse directe) .....	80
V.3.	Etude de la dégradation photocatalytique.....	80
VI.	Etude spectrale UV-Visible des colorants.....	81
VI.1.	Spectre UV-Visible du Méthyle Orange (MeO) .....	81
VI.2.	Spectre UV-Visible du Rouge de Méthyle (RMe) .....	82
VI.3.	Spectre UV-Visible du Bleu de Bromophénol (BBP).....	83
VI.4.	Spectre UV-Visible du Bleu de Bromothymol (BBT) .....	83
VII.	Comportement d'additif chimique sur le spectre d'absorption UV-Visible .....	85
VII.1.	Mélange entre le colorant et le peroxyde d'hydrogène .....	85
VII.2.	Mélange entre le colorant et le sel.....	87
VIII.	Méthodes d'analyse .....	88
VIII.1.	Mesure de la concentration du colorant en solution.....	88
VIII.2.	Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).....	89

## ***Chapitre III : Photolyse directe des colorants à 254 nm***

I.	Introduction .....	92
II.	Spectres d'absorption UV-Visible des colorants .....	93
III.	Evaluation de l'activité photochimique par l'énergie UV .....	94
III.1.	Détermination de l'ordre cinétique de la décoloration des colorants .....	95
III.2.	Taux de la décoloration photolytique des colorants.....	96
III.3.	Taux de la minéralisation photolytique des colorants.....	97
IV.	Evaluation de l'influence de certains paramètres sur la photolyse directe.....	99
IV.1.	Influence de la concentration initiale des colorants.....	99
IV.2.	Influence du flux photonique.....	100
IV.3.	Influence du pH.....	101
IV.4.	Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène.....	102
V.	Conclusion .....	106

## ***Chapitre IV : Adsorption des colorants sur les semi-conducteurs***

I.	Introduction .....	107
II.	Etude de l'adsorption des colorants sur différents catalyseurs .....	108
II.1.	Détermination du temps de contact d'adsorption.....	108
II.2.	Etude de la cinétique d'adsorption .....	110
II.2.1.	Cinétique de pseudo premier ordre .....	111
II.2.2.	Cinétique du pseudo deuxième ordre .....	112
III.	Facteurs influençant l'adsorption du colorant sur le catalyseur .....	114
III.1.	Influence de la concentration du catalyseur.....	115
III.2.	Influence de la concentration initiale du colorant.....	116
III.3.	Influence du pH .....	116
III.4.	Influence de la température .....	120
IV.	Caractérisation thermodynamique de l'adsorption.....	121
V.	Classification et modélisation des isothermes d'adsorption.....	123
V.1.	Modélisation des isothermes d'adsorption .....	123
V.1.1.	Isotherme de Langmuir .....	124
V.1.1.	Isotherme de Freundlich.....	128
V.1.1.	Isotherme de Tempkin.....	129
V.1.1.	Isotherme d'Elovich .....	131
V.2.	Classification des isothermes d'adsorption .....	132
VI.	Conclusion.....	134

# Chapitre V : Dégradation photocatalytique des colorants par deux catalyseurs

I.	Introduction .....	136
II.	Expériences préliminaires .....	138
II.1.	Photolyse directe des colorants par l'Energie UV .....	138
II.2.	Equilibre d'adsorption des colorants sur les catalyseurs .....	139
III.	Evaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie UV .....	140
III.1.	Evolution spectrale UV-Visible des colorants par photocatalyse .....	141
III.1.1.	Evolution du spectre UV-Visible du MeO et RMe par photocatalyse .....	141
III.1.1.1.	Mécanisme de dégradation du méthyle orange par photocatalyse .....	144
III.1.1.2.	Mécanisme de dégradation du rouge de méthyle par photocatalyse .....	145
III.1.2.	Evolution du spectre UV-Visible du BBP et BBT par photocatalyse .....	147
III.2.	Etude cinétique de la dégradation photocatalytique des colorants .....	149
III.3.	Taux de la décoloration photocatalytique des colorants .....	152
III.4.	Taux de la minéralisation photocatalytique des colorants .....	153
IV.	Facteurs influençant la dégradation photocatalytique des colorants.....	157
IV.1.	Influence du type de catalyseurs .....	157
IV.2.	Influence de la concentration du catalyseur.....	159
IV.3.	Influence de la concentration initiale en colorant .....	160
IV.3.1.	Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) .....	162
IV.3.2.	Temps de demi-vie de la cinétique de la réaction photocatalytique .....	165
IV.4.	Influence de la température.....	168
IV.5.	Influence du pH de la solution.....	171
IV.6.	Influence du flux photonique.....	175
IV.7.	Influence de l'ajout du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	178
IV.8.	Influence de quelques anions.....	181
IV.8.1.	Influence de l'ajout des ions Cl <sup>-</sup> .....	181
IV.8.2.	Influence de l'ajout des ions CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> et HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	184
IV.9.	Influence de l'ajout de Ter-Butanol.....	189
IV.	Evaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie solaire.....	190
V.	Conclusion.....	195

CONCLUSION GENERALE ..... 199

REFERENCES ..... 205

## *Liste des Abréviations*

MeO	: Méthyle Orange
RMe	: Rouge de Méthyle
BBP	: Bleu de Bromophénol
BBT	: Bleu de Bromothymol
$\lambda$	: Longueur d'onde (nm)
$\varepsilon$	: Coefficients d'absorption molaire ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
$C_o$	: Concentration initiale du colorant ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_t$	: Concentration du colorant en solution à l'instant t ( $\text{mg L}^{-1}$ )
R	: Rendement d'élimination (%)
I	: Intensité lumineuse ( $\text{mW cm}^{-2}$ )
$Q_{\text{ads}}$	: Quantité adsorbée au temps t ( $\text{mg g}^{-1}$ )
V	: Volume de la solution (L)
m	: Masse d'adsorbant (g)
$C_o$	: Concentration initiale du colorant ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_t$	: Concentration du colorant en solution à l'instant t ( $\text{mg L}^{-1}$ )
R	: Rendement d'élimination (%)
I	: Intensité lumineuse ( $\text{mW cm}^{-2}$ )
$C_e$	: Concentration du substrat à l'équilibre du processus d'adsorption ( $\text{mg L}^{-1}$ )
R	: Rendement d'adsorption du substrat sur le catalyseur (%)
$k_1$	: Constante cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2$	: Constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
$\Delta H$	: Variation de l'enthalpie du système ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )
$\Delta S$	: Variation de l'entropique du système ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$\Delta G$	: Energie libre molaire de réaction ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$K_d$	: Constante de distribution de sorption ( $K_d = Q_e/C_e$ )
R	: Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
T	: Température (K)
$K_L$	: Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir
$K_f$	: Constante de Freundlich ( $\text{L kg}^{-1}$ )
1/n	: Facteur d'hétérogénéité
$\Delta Q$	: Variation d'énergie d'adsorption ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$K_T$	: Constante de Temkin ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$\theta$	: Degré de recouvrement d'adsorption
$Q_{\text{max}}$	: Capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$K_E$	: Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant ( $\text{L mg}^{-1}$ )
V	: Vitesse de dégradation photocatalytique ( $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
$k_{\text{app}}$	: Constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ )
t	: Temps (min)
$R^2$	: Coefficients de corrélation
$k_r$	: Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé organique ( $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
$K_{LH}$	: Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$t_{1/2}$	: Temps de demi-vie de la réaction photocatalytique
$K_{\text{app}}$	: Constante apparente de dégradation photocatalytique ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_0$	: Constante indépendant de la température ( $\text{min}^{-1}$ )
$E_a$	: Energie apparente d'activation de la réaction de dégradation ( $\text{J mol}^{-1}$ )
A	: Constante de fréquence
$Q_{\text{max}}$	: Capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$K_E$	: Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant ( $\text{L mg}^{-1}$ )
V	: Vitesse de dégradation photocatalytique ( $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
$k_{\text{app}}$	: Constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_r$	: Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé organique ( $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
$K_{LH}$	: Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$t_{1/2}$	: Temps de demi-vie de la réaction photocatalytique
DCO	: Demande Chimique en Oxygène ( $\text{mg L}^{-1}$ )



## *Liste des Figures*

### *Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE*

**Figure I.1:** Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse [Huchon, 2006 ; Gomella, 1973].

**Figure I.2:** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [Gilles et al., 1974].

**Figure I.3:** Caractéristiques du radical  $\bullet\text{OH}$  [Oppenlander, 2003].

**Figure I.4:** Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$ .

**Figure I.5:** Maille élémentaire de l'anatase : (Gris : titane, rouge : oxygène).

**Figure I.6:** Maille élémentaire du Rutile : (Gris : titane, rouge : oxygène).

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

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

**Figure I.9:** Schéma du principe général de la photocatalyse hétérogène.

**Figure I.10 :** Photoréacteur à la plateforme solaire selon les formes STEP et CPC.

### *Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes analytiques*

**Figure II.1:** Dispositif d'irradiation photochimique UV-C (longueur d'onde à 254 nm).

**Figure II.2:** Dispositif d'irradiation photocatalytique monochromatique UV-A (longueur d'onde à 365 nm).

**Figure II.3:** Spectre d'absorption UV/Visible du Méthyle Orange (MeO) en solution aqueuse à différents milieux du pH. Condition :  $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Figure II.4:** Spectre d'absorption UV/Visible du Rouge de Méthyle (RMe) en solution aqueuse à différents milieux du pH. Condition :  $[\text{RMe}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Figure II.5:** Spectre d'absorption UV/Visible du Bleu de Bromophénol (BBP) en solution aqueuse à différents milieux de pH. Condition :  $[\text{BBP}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Figure II.6:** Spectre d'absorption UV/Visible du Bleu de Bromothymol (BBT) en solution aqueuse à différents milieux de pH. Condition :  $[\text{BBT}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Figure II.7:** Effet thermique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) sur le spectre de MeO (A), RMe (B), BBP (C) et BBT (D) :  $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figure II.8:** Effet thermique de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sur les spectres UV-Visible des colorants (MeO (A), RMe (B), BBP (C) et BBT (D)) :  $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH naturel et  $[\text{Sels}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figure II.9:** Courbes d'étalonnage des quatre colorants obtenues par spectrophotométrie UV-visible : ( $[\text{Colorant}]_0 = 5 - 40 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ).

**Figure II.10:** Courbes d'étalonnage du DCO obtenues par spectrophotométrie UV-visible dans la gamme de 2 à 30  $\text{mg L}^{-1}$ .

### Chapitre III : Photolyse directe des colorants à 254 nm

**Figure III.1:** Spectres d'absorption UV- visible des quatre colorants en solution aqueuse : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup> et pH= 6,1±0,2).

**Figure III.2:** Cinétique de la décoloration des quatre colorants par photolyse directe à 254 nm: ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 0,04 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure III.3 :** Exploitation cinétique par la loi de vitesse générale de la décoloration du MeO, RMe, BBP et BBT par photolyse directe à  $\lambda_{\max}$  = 254 nm: ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 0,04 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure III.4:** Evolution de la DCO en fonction du temps lors du traitement par la photolyse directe sous irradiation UV à 254 nm des quatre colorants: ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2 et I<sub>254nm</sub> ≈ 0,04 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure III.5:** Comparaison entre les taux de décoloration et de minéralisation de MeO, RMe, BBP et BBT sous l'irradiation UV à 254 nm : (temps de contact = 180 min).

**Figure III.6:** Evolution de la constante de vitesse de décoloration  $k_{app}$  en fonction de la concentration initiale des quatre colorants par la photolyse directe à 254 nm : ([Colorant]= 5-30 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 0,04 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure III.7:** Influence de l'intensité lumineuse sur la photolyse des quatre colorants : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 0,04 – 0,12 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure III.8:** Evolution de la constante de vitesse de décoloration des quatre colorants par photolyse directe en fonction du pH de la solution : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 1 – 12, T= 20°C et I= 0,04 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure III.9:** Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sur la disparition des quatre colorants par photolyse directe : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 0,04 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure III.10:** Evolution de la DCO des quatre colorants étudiés en fonction du temps lors du traitement par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 254 nm: ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2 et I<sub>254nm</sub> = 0,04 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure III.11 :** Comparaison entre les taux de décoloration et de minéralisation de MeO, RMe, BBP et BBT sous l'irradiation UV en présence de peroxyde d'hydrogène (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, I<sub>254nm</sub> = 0,04 mW cm<sup>-2</sup> et temps de contact = 5 min).

### Chapitre IV : Adsorption des colorants sur les semi-conducteurs

**Figure IV.1:** Evolution de la quantité adsorbée de MeO (A), RMe (B), BBP (C) et BBT (D) au cours du temps d'adsorption sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500 : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

**Figure IV.2:** Forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre des quatre colorants sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 10mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

**Figure IV.3:** Forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre des colorants étudiés sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 10mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

**Figure IV.4:** Influence de la concentration des catalyseurs utilisés (TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B)) sur l'adsorption des quatre colorants étudiés: ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2 et T= 20°C).

**Figure IV.5:** Influence de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption des quatre colorants par le catalyseur TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2 et T= 20°C).

**Figure IV.6:** Modification de la charge de surface du TiO<sub>2</sub> en fonction du pH.

**Figure IV.7:** Evolution de la Q<sub>ads</sub> du MeO (A), RMe (B), BBP (C) et BBT (D) sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500 en fonction du pH: ([colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

**Figure IV.8:** Evolution de la Q<sub>ads</sub> des colorants étudiés sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B) en fonction du pH: ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]=1 g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

**Figure IV.9:** Evolution de la Q<sub>ads</sub> des quatre colorants sur le catalyseur TiO<sub>2</sub>-P25(A) et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B) en fonction de la température: ([Colorant]= 10mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2).

**Figure IV.10:** Forme linéaire de Ln(K<sub>d</sub>) en fonction du 1/T pour les quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]=10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]=1g L<sup>-1</sup> et pH= 6,1±0,2).

**Figure IV.11:** Modélisation des isothermes d'adsorption sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A), et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B) par l'équation de Langmuir: ([Colorant]=5-40 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]=1g L<sup>-1</sup> et T=20°C).

**Figure IV.12:** Evolution de R<sub>L</sub> en fonction de la concentration initial de chaque colorant en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]=10-40 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]=1g L<sup>-1</sup> et T=20°C).

**Figure IV.13:** Evolution de K<sub>d</sub> en fonction de la concentration initial de chaque colorant en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 5-40 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

**Figure IV.14:** Modélisation des isothermes d'adsorption sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B) par l'équation de Freundlich: ([Colorant]= 5-40 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

**Figure IV.15:** Forme linéaire de l'isotherme de Temkin sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 5-40 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [TiO<sub>2</sub>]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

**Figure IV.16:** Forme linéaire de l'isotherme d'Elovich sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 5-40 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [TiO<sub>2</sub>]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

**Figure IV.17:** Isotherme d'adsorption MeO (A), RMe (B), BBP(C) et BBT(D) sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500: ([Colorant]<sub>0</sub>= 5-40 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

## ***Chapitre V: Dégradation photocatalytique des colorants par deux catalyseurs***

**Figure V.1:** Cinétiques de la décoloration des quatre colorants par la photolyse directe à 365 nm. Evolution du rendement d'élimination des quatre colorants étudiés par la photolyse directe: ([Colorant]<sub>0</sub>= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C, I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup> et temps de contact = 240 minutes).

**Figure V.2 :** Taux d'adsorption des quatre colorants étudiés sur les catalyseurs TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500 : ([Colorant]<sub>0</sub>= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup>, T= 20°C et temps de contact= 30 minutes).

**Figure V.3 :** Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de MeO (A et A') et RMe (B et B') en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500: ([MeO]= [RMe]= 10mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure V.4 :** Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de BBP (A et A') et BBT (B et B') en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500: ([BBP]= [BBT]= 10mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure V.5:** Représentation de (C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>) en fonction du temps d'irradiation pour MeO, RMe, BBP et BBT en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup>, T= 20°C, I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup> et pH= 6,1±0,2).

**Figure V.6:** Représentation de Ln (C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>) en fonction du temps d'irradiation: ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure V.7 :** Evaluation du taux de décoloration des colorants étudiés en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500: ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup>, T= 20°C, I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup>, pH= 6,1±0,2 et temps de contact = 45 min).

**Figure V.8 :** Diagramme énergétique de dioxyde de titane (Anatase et Rutile).

**Figure V.9 :** Evolution du DCO en fonction du temps lors du traitement par le procédé photocatalytique des quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2 et I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure V.10:** Rendements d'éliminations de la DCO lors du traitement par le procédé photocatalytique des quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500: ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2 et I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup> et *temps de contact = 240 minutes*).

**Figure V.11 :** Influence du type de catalyseurs sur la dégradation photocatalytique de MeO, RMe, BBP et BBT. Insertion : Influence du type de catalyseurs sur la quantité adsorbée des colorants étudiés: ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2 et T= 20°C).

**Figure V.12 :** Influence de la concentration du TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B) sur la constante de la vitesse de dégradation des colorant étudiés: ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 0,2- 2 g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup> et T= 20°C).

**Figure V.13 :** Influence de la concentration initiale des colorants étudiés en présence des catalyseurs TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B) sur la constante de vitesse de dégradation de ces colorants: ([Colorant]= 5-40 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure V.14 :** Tracé de 1/k<sub>app</sub> en fonction de la concentration initiale pour chaque colorant en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 5-40 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure V.15 :** Evolution du temps de demi-vie de réaction (calculé et estimé) en fonction des concentrations du MeO (A et A'), RMe (B et B'), BBP (C et C') et BBT (D et D') en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500: ([Colorant]<sub>0</sub>= 5-40 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup>, T= 20°C, I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup> et pH= 6,1±0,2).

**Figure V.16:** Variation de la constante apparente de vitesse de dégradation des colorants en fonction de la température en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B). Insertion : Evolution de la quantité adsorbé des colorants étudiés en fonction de la température: ([Colorant]= 10mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20-60°C et I= 2,5mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure V.17:** Représentation de ln (k<sub>app</sub>) en fonction de 1/T pour les quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]=1g L<sup>-1</sup>, pH = 6,1±0,2 et I=2,5 mW cm<sup>-2</sup>).

**Figure V.18:** Evolution de la constante cinétique apparente k<sub>app</sub> de la dégradation photocatalytique de MeO (A), RMe (B), BBP (C) et BBT (D) en fonction du pH initial de la solution en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500. ([Colorant]<sub>0</sub>= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

**Figure V.19:** Evolution de la constante cinétique apparente  $k_{app}$  de la dégradation photocatalytique des quatre colorants en fonction du pH initial de la solution en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B). Insertion : Evolution de la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  des quatre colorants en fonction du pH: ( $[Colorant]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

**Figure V.20:** Influence de l'intensité de la lumière sur la constante de vitesse de décoloration des colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ( $[Colorant]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ,  $I = 2,5\text{-}10 \text{ mW cm}^{-2}$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

**Figure V.21:** Evolution de  $\ln r_0$  en fonction de  $\ln I$  pour les quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ( $[Colorant]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

**Figure V.22:** Evolution de la constante cinétique apparente  $k_{app}$  de la dégradation photocatalytique des quatre colorants en fonction de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B). Insertion : Evolution de la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  des quatre colorants en fonction de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: ( $[Colorant]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

**Figure V.23 :** Influence du Cl<sup>-</sup> sur la dégradation photocatalytique des quatre colorants en présence du TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B). Insertion : Evolution de la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  des quatre colorants en fonction de la concentration de Cl<sup>-</sup>: ( $[Colorant]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

**Figure V.24:** Influence du HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sur la dégradation photocatalytique des quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B). Insertion : Evolution de la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  des quatre colorants en fonction de la concentration de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: ( $[Colorant]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} \approx 8,3$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

**Figure V.25:** Influence du CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sur la dégradation photocatalytique des quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B). Insertion : Evolution de la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  des quatre colorants en fonction de la concentration de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: ( $[Colorant]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} \approx 10,8$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

**Figure V.26:** Influence du tert-butanol sur la dégradation photocatalytique de MeO, RMe, BBP et BBT en présence de catalyseur TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ( $[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[T\text{-Butanol}] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

**Figure V.27:** Evaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie solaire pour la dégradation des colorants étudiés en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500: ( $[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

**Figure V.28:** Comparaison des constantes de vitesse de dégradation ( $k_{app}$ ) des colorants étudiés obtenues par irradiation par l'énergie solaire et par l'UV en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ( $[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

**Figure V.29:** Evolution de la DCO en fonction du temps lors du traitement par le procédé photocatalytique sous irradiation solaire des quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ( $[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et  $I_{solaire} \approx 2 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

**Figure V.30:** Taux de minéralisation de MeO, RMe, BBP et BBT en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B) sous l'irradiation UV et solaire: ( $[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et temps de contact = 240 min).

# *Liste des Tableaux*

## *Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE*

**Tableau I. 1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes.

**Tableau I.2:** Potentiel d'oxydation de quelques oxydants [Khan et al, 1985].

**Tableau I.3:** Séquences réactionnelles initiales simplifiés pour les principaux POA, [Lhomme, 2006].

**Tableau I.4:** Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse (Parra Cardona, 2001).

**Tableau I.5:** Le dioxyde de titane [Sarantopoulos Christos, 2007].

**Tableau I.6:** Caractéristique des phases anatase et rutile [Sarantopoulos, 2007].

**Tableau I.7 :** Caractéristiques physico-chimiques des trois colorants utilisés par Neppolian et al., (2002).

**Tableau I.8 :** Caractéristiques physico-chimiques des colorants utilisés par Vinu et al. (2010).

**Tableau I.9 :** Caractéristiques physico-chimiques des trois colorants utilisés par Khataee et al. (2009).

**Tableau I.10 :** Caractéristiques physico-chimiques des deux colorants utilisés par Aguedach et al., (2005).

**Tableau I.11 :** Caractéristiques physico-chimiques des cinq colorants utilisés par Barka N., (2008).

**Tableau I.12 :** Caractéristiques physico-chimiques des quatre colorants utilisés par Chebli Derradji (2012).

**Tableau I.13 :** Caractéristiques physico-chimiques des quatre colorants utilisés par Guillard et al. (2003).

**Tableau I.14 :** Caractéristiques physico-chimiques des trois colorants utilisés par Tang et An (1995-A).

**Tableau I.15 :** Caractéristiques physico-chimiques des deux colorants utilisés par Chantal Guillard et al. (2003a).

**Tableau I.16:** Influence du pH sur la dégradation photocatalytique de différents polluants.

**Tableau I.17:** Influence de la concentration du catalyseur sur la dégradation photocatalytique de différents polluants.

**Tableau I.18:** Effet du contenu de dopant sur l'activité photocatalytique des photocatalyseurs.

**Tableau I.19:** Performance des POAs pour la dégradation des polluants organiques réfractaires.

## *Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes analytiques*

**Tableau II.1:** Quelques caractéristiques ainsi que la provenance des composés chimiques étudiés.

**Tableau II.2:** Structures et caractéristiques de colorants étudiés.

**Tableau II.3:** Propriétés physiques des différents TiO<sub>2</sub> commerciaux et synthétisés.

**Tableau II.4 :** Les deux formes (moléculaire et anionique) de chaque colorant selon le pH de milieu.

## *Chapitre III : Photolyse directe des colorants à 254 nm*

**Tableau III.1:** Valeurs des coefficients d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) des quatre colorants en solution aqueuse.

**Tableau III.2:** Photolyse à 254 nm des colorant : Constantes cinétiques de pseudo premier ordre : ( $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $I = 0,04 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

**Tableau III.3:** Evolution du rendement d'élimination des quatre colorants par la photolyse directe : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 0,04 mW cm<sup>-2</sup>).

#### ***Chapitre IV: Adsorption des colorants sur les semi-conducteurs***

**Tableau IV.1:** Quantités adsorbées des colorants sur le TiO<sub>2</sub>-P25 à différents temps de contact.

**Tableau IV.2:** Quantités adsorbées des colorants sur le TiO<sub>2</sub>-PC500 à différents temps de contact.

**Tableau IV.3:** Constantes cinétiques d'adsorption des colorants étudiés pour les deux modèles sur le TiO<sub>2</sub>-P25.

**Tableau IV.4:** Constantes cinétiques d'adsorption des colorants étudiés pour les deux modèles sur le TiO<sub>2</sub>-PC500.

**Tableau IV.5:** Paramètres thermodynamiques du MeO, RMe, BBP et BBT sur les TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500.

**Tableau IV.6:** Les constants  $K_L$  et  $Q_{max}$  de Langmuir, pour les quatre colorants sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500.

**Tableau IV.7:** Valeurs de facteur de séparation ( $R_L$ ), pour les quatre colorants, à des concentrations initiales maximales (40 mg L<sup>-1</sup>) sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500.

**Tableau IV.8:** Valeurs de l'énergie libre molaire de réaction pour les quatre colorants en présence des deux catalyseurs (TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500).

**Tableau IV.9:** Les constantes  $K_f$  et  $1/n$  de Freundlich, pour les quatre colorants sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500.

**Tableau IV.10:** Paramètres du modèle de Temkin pour les quatre colorants sur les deux catalyseurs TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500.

**Tableau IV.11:** Paramètres du modèle d'Elovich pour les quatre colorants sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500.

#### ***Chapitre V: Dégradation photocatalytique des colorants par deux catalyseurs***

**Tableau V.1:** Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre de dégradation des quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500 par le procédé photocatalytique : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup>).

**Tableau V.2:** Comparaison entre les taux de décoloration et de minéralisation de MeO, RMe, BBP et BBT en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500 : (temps de contact = 60 min).

**Tableau V.3:** Constantes du modèle de Langmuir–Hinshelwood et de Langmuir pour les quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25.

**Tableau V.4:** Constantes du modèle de Langmuir–Hinshelwood et de Langmuir pour les quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-PC500.

**Tableau V.5:** Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie de chaque colorant en présence de TiO<sub>2</sub>-P25.

**Tableau V.6:** Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie de chaque colorant en présence de TiO<sub>2</sub>-PC500.

**Tableau V.7:** Les valeurs d'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) des quatre colorants en présence du catalyseur TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500.

**Tableau V.8:** Les valeurs de n pour les deux catalyseurs (TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500).

## **INTRODUCTION GENERALE**

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. En Algérie, ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants : l'agro-alimentaire, la transformation du papier, les matériaux de construction, cosmétique, produits pharmaceutiques, les diagnostics médicales, la production d'énergie et le textile. C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au delà des bénéfices et intérêts économiques, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante.

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

La production annuelle des colorants synthétiques mondiale est de 700 000 tonnes dont 140000 tonnes rejetés dans les effluents [Zollinger, 1987 ; Messina et Schulz, 2006]. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques et difficilement biodégradables [Jenkins, 1978 ; Damodar, 2007]. La complexité chimique et la diversité des colorants rendent les traitements dits "traditionnels" insuffisants pour être efficaces [Van Der Zee, 2001].

Les méthodes classiques de traitement des eaux usées basées sur la destruction et l'oxydation des polluants organiques telles que le traitement biologique, l'oxydation par voie chimique et les méthodes physiques basées sur les phénomènes de transfert de matière telles que la filtration, la décantation, les techniques membranaires et l'adsorption sont parfois impuissantes à éliminer certaines molécules récalcitrantes très stables comme les composés phénoliques, ou alors, elles ne font que transférer la pollution d'une phase à une autre, nécessitant encore un traitement supplémentaire plus coûteux.

Actuellement, les procédés d'oxydation avancée (Advanced Oxidation Processes: AOPs) peuvent être une alternative aux méthodes classiques pour le traitement des eaux usées et pour l'amélioration des procédés de production d'eau potable. Les POA sont basés sur la production in situ des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), espèce très fortement oxydante et extrêmement réactive. Ces radicaux sont capables de minéraliser n'importe quel composé organique et organométallique. Les POA incluent des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$  (réactif de Fenton),  $\text{O}_3/\text{OH}^-$  (ozonation),  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (peroxonation), etc.; des procédés photochimiques:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})/\text{UV}$  (photo-Fenton ou photocatalyse homogène),  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (photocatalyse hétérogène); des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton); des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc. ) et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide).

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à deux types d'POA en phase aqueuse: la photolyse directe en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) et la photocatalyse hétérogène en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ).

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes : i) photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader, ii) oxydation par action directe des oxydants  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  et iii) oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles.

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'eau. Les avantages principaux de cette méthode sont: un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de la dégradation des polluants.

Le développement et la validation du procédé photocatalytique et l'optimisation des conditions opératoires à l'échelle de laboratoire, permet d'obtenir une meilleure efficacité du traitement à l'échelle industrielle. L'objectif de cette étude est de montrer, en premier lieu, l'intérêt des

procédés d'oxydation avancée photochimique et photocatalytique sur la dégradation des colorants textiles, et de mettre en évidence l'influence de la structure chimique des colorants organiques sur l'efficacité de leur dégradation photochimique (UV-C et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C) et photocatalytique (UV-A-TiO<sub>2</sub> à différents types cristallins (TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500)); et déduire la corrélation entre la capacité d'adsorption sur le catalyseur et la réactivité photocatalytique. Nous nous sommes intéressés aussi à la détermination des conditions optimales de la dégradation et la minéralisation des quatre colorants textiles choisis pour cette étude : (Méthyle Orange (MeO), Rouge de Méthyle (RMe), Bleu de Bromophénol (BBP) et Bleu de Bromothymol (BBT)). Le Méthyle Orange (MeO) et le Rouge de Méthyle (RMe) sont des colorants azoïques (-N=N-) et le Bleu de Bromophénol (BBP) et le Bleu de Bromothymol (BBT) sont des colorants triphénylméthanes, ces derniers sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Ces colorants ont été choisis à cause de leur toxicité et leur forte utilisation dans l'industrie textile en Algérie. Les colorants azoïques et triphénylméthanes sont connus pour être parmi les substrats les plus toxiques et cancérigènes. La toxicité de ces colorants est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes méthyles, nitro (-NO<sub>2</sub>), halogènes (Br et Cl) et les sulfonate (SO<sub>3</sub>H). Selon la DEPA (Département d'Études des Pays Anglophones, 2000), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg L<sup>-1</sup> en colorant dans l'eau potable.

Après une introduction générale, le manuscrit est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre comporte: une synthèse bibliographique concernant la définition ainsi que l'utilisation et l'application des colorants dans l'industrie; une revue sur les caractéristiques des colorants industriels, leurs structures et leurs constitutions chimiques, ainsi que la toxicité engendrée par leur présence dans les eaux des rejets industriels, dont le traitement s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement; des généralités sur l'adsorption concernant les aspects théoriques, ses lois cinétiques et ses modèles mathématiques ; une description des procédés d'oxydation avancés et particulièrement le procédé photocatalytique en indiquant l'influence des différents paramètres opératoires (structure moléculaire des colorants, pH, concentration en polluant et en catalyseur, flux photonique, température...) et enfin l'application de la photocatalyse à la dépollution des eaux contaminées par les colorants.

Le deuxième chapitre concerne les techniques expérimentales adoptées dans cette étude, notamment la préparation des solutions, l'appareillage utilisé et les protocoles expérimentaux.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de la dégradation des colorants étudiés par les différents procédés photochimiques (UV seul et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), et la détermination des facteurs influençant le processus de dégradation de ces colorants, la concentration du colorant, le flux lumineux, le pH du milieu, et la concentration initiale de l'oxydant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ainsi que la détermination des conditions optimales de la décoloration.

Le quatrième chapitre, est consacré à une étude de l'adsorption de chacun des quatre colorants utilisés dans notre étude, (Méthyle Orange (MeO), Rouge de Méthyle (RMe), Bleu de Bromophénol (BBP) et Bleu de Bromothymol (BBT)) sur les catalyseurs : Degussa TiO<sub>2</sub>-P25 et Millenium TiO<sub>2</sub>-PC500, les solutions des quatre colorants en suspension des deux semi-conducteurs vont être ensuite soumises à la dégradation photocatalytique, ce qui va permettre de vérifier l'influence de la capacité de chacun des deux catalyseurs à adsorber les colorants sur leur oxydation photocatalytique.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats de la dégradation photocatalytique des solutions aqueuses des quatre colorants utilisés dans notre étude en présence des particules de TiO<sub>2</sub> (Degussa TiO<sub>2</sub>-P25 et Millenium TiO<sub>2</sub>-PC500). Le taux de dégradation photocatalytique a été comparé à celui de la photolyse et celui de l'adsorption ; une étude paramétrique a été développée en précisant les influences d'un certain nombre de facteurs sur les réactions de dégradation, comme : la concentration du photocatalyseur et sa nature, le pH initial de la solution du polluant, la température du milieu, le flux photonique, la source lumineuse (UV et solaire), la structure chimique du colorant, la concentration en oxydant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), l'addition des sels à différentes concentrations (NaCl, NaHCO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et l'addition du Tert-butanol. Une étude cinétique basée sur la variation de la concentration initiale du polluant organique est réalisée, pour vérifier l'applicabilité du modèle de Langmuir-Hinshelwood dans le cas de la dégradation photocatalytique de ces colorants en présence d'une suspension aqueuse des deux types des catalyseurs utilisés.

*CHAPITRE I :*  
*Synthèse Bibliographique*

## **Introduction**

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants textiles et leur impact environnementale, avec une synthèse bibliographique sur les différents procédés d'oxydation avancée «POA» qui servent à l'élimination des colorants et des matières toxiques, en présentant leurs principes, leurs avantages et désavantages.

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

En second lieu, une attention bien particulière a été donnée aux méthodes de traitements des eaux usées contaminées par les colorants de textile et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu des radicaux hydroxyles très réactives et très oxydants, qui sont capables d'oxyder n'importe quelle molécule organique jusqu'à la minéralisation totale (transformation en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et hétéroatomes). Une étude bibliographique détaillée sur les techniques d'élimination des colorants utilisés en particulier dans cette étude est présentée dans cette partie. Les méthodes chimiques (UV et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) et les méthodes photocatalytiques (UV/TiO<sub>2</sub>) ont été détaillées. Aussi; des données essentielles sur le phénomène de l'adsorption sont rassemblées, étant donné que l'adsorption du substrat sur le catalyseur est la première étape de la photocatalyse.

## Partie I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

### I. Définition

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant. Cette propriété de teindre résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [Pagga et Brown, 1986 ; Zawlotzki Guivarch, 2004].

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 (nov.1973. *Matières colorantes ; classification*) :

- *Colorant* : matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
- *Pigment* : matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

De ces définitions, il résulte que les colorants et les pigments sont donc deux termes à ne pas confondre lorsque l'on parle de matières colorantes, les colorants se distinguent des pigments du fait qu'ils sont solubles dans le milieu d'application, l'eau, alors que les pigments, insolubles, sont mis en suspension dans un liant organique comme de l'huile ou de la gomme, permettant ainsi de colorer le support.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (365 à 750 nm) [Defosse, A3 233], 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 chromophore [Zawlotzki Guivarch, 2004]; La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le Tableau I.1). Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués, comportant des liaisons non-liantes ou des complexes de métaux de transition. D'autre groupes d'atomes du chromogène intensifient ou changent la couleur due au chromophore dit « auxochromes » [Miocque et al, 1982 ; Winnacker et Kucheler, 1968].

**Tableau I. 1 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes.

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

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, térylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome). De même lorsqu'un groupe autochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [Zhenwang et al, 2000].

## II. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

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

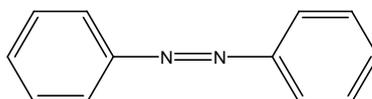
### III. Nomenclature et classification

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40000 dénominations commerciales. Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre, selon leur usage, leurs constitutions ainsi que leurs marques commerciales [Defosse, A3 233].

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

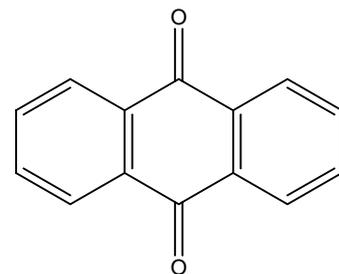
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.1).

**i. Les colorants azoïques :** Estimés à une production d'environ 350 000 tonnes par an, ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse. Ils sont caractérisés par la présence du groupe  $-N=N-$  [Hedayatullah, 1976], et leur couleur est liée aux chromophores associés à cette liaison [Belhadj, 2007]. Suivant le nombre des chromophores azo rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques.

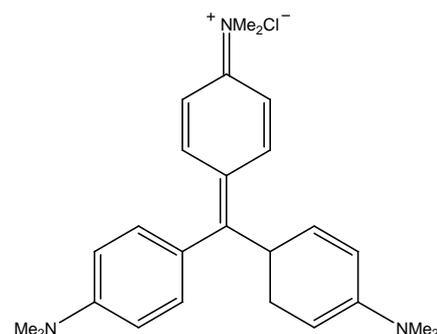


Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [DEPA, 2001 ; Bauer et al., 2001] que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 - 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [Bauer et al., 2001]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [Pagga et Brown, 1986].

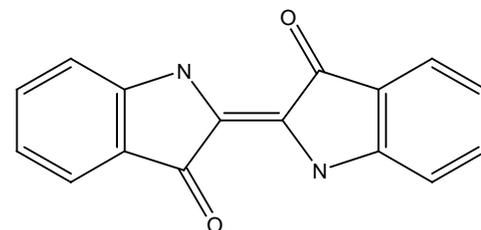
ii. **Les colorants anthraquinoniques** : sont d'un point de vue commercial les plus importants après les colorants azoïques. Leurs formules générales dérivées de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.



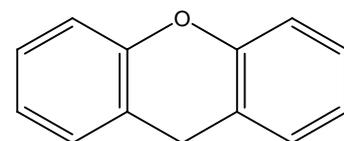
iii. **Les colorants triphénylméthanés** : et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont néanmoins conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.



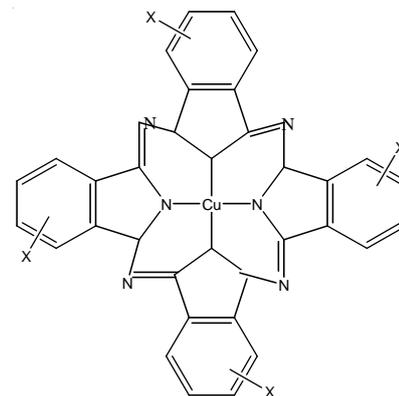
iv. **Les colorants indigoïdes** : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



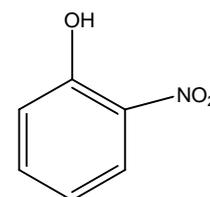
v. **Les colorants xanthènes** : dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



vi. **Les colorants 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.).



vii. **Les colorants nitrés et nitrosés** : forment 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 d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [Winnacker et Kucheler, 1968 ; Hedayatullah, 1976 ; Belhadj, 2007 ; Parkt et al, 1999 ; Perrin et Scharff, 1999].



#### IV. Toxicité des colorants

La prise de conscience quant à la dangerosité de certains colorants a commencé vers 1890 où l'on surveillait essentiellement les teneurs en cuivre, en arsenic et en plomb dans les colorants synthétiques ou minéraux. Cependant, bien que des toxicologues aient auparavant mis en évidence chez des animaux le risque de cancer lié à l'ingestion de certains colorants azoïques rouges, ce n'est qu'après la Seconde Guerre Mondiale que de sérieux tests biologiques ont abouti à la remise en cause de la plupart des colorants utilisés. Dès lors, une réglementation plus exigeante a été instaurée entre 1940 et 1960, induisant la décroissance du nombre de colorants portés sur les listes d'autorisation. En 1960, tout colorant mis sur le marché est systématiquement soumis à des tests toxicologiques.

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [Zollinger, 1987]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [Zawlotzki Guivarch, 2004 ; Depa, 2000].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [Rehn, 1895]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [Depa, 2000 ; Iarc, 1982 ; Combes, R.B Haveland-smith, 1998 ; Brown, S.C Devito, 1993 ; Tsuda et al, 2000].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [Evans et al, 1949] et ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [Iarc, 1982]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules [Zollinger, 1987] et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [Iarc, 1982 ; Evans et al, 1949].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl) [Evans et al, 1949].

Les réactions d'intolérance faisant suite à l'absorption de colorants sont quant à elles de nature différente :

- Action sur le système nerveux central : interférences avec la neurotransmission de type GABA-ergique et synthèse excessive d'acétylcholine ou présence d'amines biogènes.
- Action sur le système nerveux périphérique : effet excitant (pour l'amarante notamment), anomalie des récepteurs neuroniques.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale [Multon, 1998 ; Brigard, 1998].

## V. Impacts environnementaux des colorants

### V.1. Les dangers à cours terme

*i. 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.

*ii. Sous-oxygénation* : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [Manahan, 1994] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

*iii. Couleur, turbidité, odeur* : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al [Willmott et al, 1998] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$ . En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### V.2. Les dangers à long terme

*i. La persistance* : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [PAGGA et BROWN, 1986]. 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,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

*ii. 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, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la

chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

*iii. Cancer* : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [Ganesh, 1992]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [Tsuda et al, 2000], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [Culp et al, 2002].

*iv. Sous produits de chloration*: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) [Culp et al, 2002] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg L<sup>-1</sup>. ils sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [SANTÉ CANADA, 1990].

## **Partie II : PROCESSUS D'ADSORPTION**

### **I. Définition**

Comme il a été montré précédemment, l'étape d'adsorption du micropolluant sur le semiconducteur est une étape déterminante dans le processus photocatalytique. La conception et l'étude des processus d'adsorption nécessitent d'avoir des données sur les constantes d'équilibre qui pourraient être utilisées dans les modèles cinétique et de transfert de masse du colorant sur le TiO<sub>2</sub> [Boulinguez et al. 2008]. L'adsorption est dans la grande majorité des cas, la première étape nécessaire à toute réaction catalytique en phase hétérogène. Quelques notions théoriques sur l'adsorption sont présentées dans le paragraphe suivant.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). Très souvent l'adsorption de molécules organiques par les sols est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre [Robert, 1989]. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention.

### **II. Description du mécanisme d'adsorption**

L'adsorption est un processus exothermique qui correspond à des interactions adsorbat – surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes [Chitour, 1981,1979 : Huchon, 2006]:

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide ;
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide ;
3. Diffusion dans le volume poreux, lente ;
4. Adsorption en surface, très rapide ;
5. Diffusion de l'adsorbat en surface ;
- 6 et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide.

L'adsorption est habituellement décrite par les isothermes, c.-à-d., les fonctions qui relient la quantité l'adsorbat sur d'adsorbant, avec la pression (si gaz) ou la concentration (si liquide) [Chitour, 1981].



**Figure I.1:** Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse [Huchon, 2006 ; Gomella, 1973].

### III. Types d'adsorption

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

*i. L'adsorption physique :* L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Vander Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

*ii. L'adsorption chimique :* L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifique [Chitour , 1986 ; Slasli, 2002 ; Huchon, 2006].

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire [Beckman, 1999 ; Chitoure, 1979]. On peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isotherme et isobares; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbé augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées.

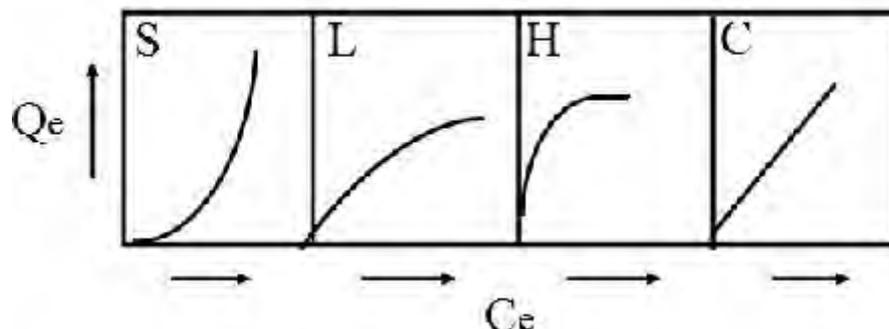
#### IV. Isothermes d'adsorption

##### IV.1. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et al. [Gilles et al., 1974] ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [Limousin et al., 2007]. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [Naib, 2006] :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoidale), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.2 présente cette classification.



**Figure I.2:** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [Gilles et al., 1974].

avec:

$Q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre ;

$C_e$  : la concentration de la solution à l'équilibre.

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

*i. Isothermes de type C*

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution  $K_d$  ( $L\ kg^{-1}$ ) [Limousin, 2007]. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

*ii. Isothermes de type L*

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [Edeline, 1998]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [Limousin, 2007].

*iii. Isothermes de type H*

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

*iv. Isothermes de type S*

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [Limousin, 2007].

## IV. 2. Modèles d'isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée  $Q_e$  ( $mg\ g^{-1}$ ) sur un solide en fonction de la concentration  $C_e$  ( $mg\ L^{-1}$ ) du composé adsorbable à l'équilibre ( $Q_e = f(C_e)$ ), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La plupart de ces isothermes ont d'abord été

proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi les quels l'isotherme de Freundlich et d'isotherme de Langmuir [Huchon, 2006; Rawajfih, 2006].

#### IV. 2.1. Isotherme de Langmuir

A l'équilibre, on retrouve une équation [Langmuir, 1915], telle que:

$$Q_e = Q_{\max} \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{I.1})$$

où

$Q_e$  est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Les paramètres  $Q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) et  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.1) en  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  (forme I) ou en  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  (forme II) permettent de déterminer  $Q_{\max}$  et  $b$  [Zhou, 1998].

#### IV. 2.2. Isotherme de Freundlich

Les isothermes du type " L " ou type " H " sont les plus largement rencontrées. D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) le premier modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée  $Q_e$  et la concentration dans la solution aqueuse du soluté  $C_e$  d'après la relation suivante [Limousin, 2007]:

$$Q_e = KC_e^{1/n} \quad (\text{I.2})$$

où  $K$  ( $\text{L kg}^{-1}$ ) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes ( $n < 1$ ).

$K$  est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et  $n$  est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.2) en  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer  $K$  et  $n$  [Zhou et al., 1998].

$$\ln Q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right)C_e \quad (\text{I.3})$$

## **Partie III : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCEE (POA)**

### **I. Définition**

Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables, issues des activités industrielles qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité.

La finalité du traitement de ces effluents est essentiellement la protection du milieu naturel, c'est-à-dire l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet édictées par la législation, autant qu'une bonne gestion de l'eau en milieu industriel. C'est dans ce contexte qu'on a développé des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées à ce type de pollution que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour.

Les POA sont un groupe de procédés physicochimiques utilisés pour le traitement d'effluents gazeux et aqueux, car ils produisent des transformations profondes dans la structure chimique des polluants organiques. Les POA peuvent transformer aussi des polluants toxiques qui contiennent des ions métalliques ou peuvent être utilisés pour la récupération de métaux nobles. Les procédés d'oxydation avancés permettent même la désinfection, à travers la destruction de bactéries et de virus. Ils peuvent être utilisés seuls ou combinés (entre-eux ou avec des méthodes conventionnelles) pour traiter des effluents gazeux ou aqueux [Legrini et al., 1993 ; Huang et al., 1993 ; CERI, 1998 ; CALGON, 1996 ; Bolton et al., 1994].

Le concept a été initialement proposé par Glaze et al. [Glaze et al., 1987] qui ont établi que les POA sont des procédés conduisant à la génération transitoire d'espèces ayant un grand pouvoir oxydant, principalement des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{HO}$ ). Ce radical, qui est très efficace pour l'oxydation de polluants organiques, peut être produit par des méthodes photochimiques ou non photochimiques.

Les radicaux hydroxyles sont généralement considérés comme les espèces actives responsables de la destruction des polluants. Les cinétiques des réactions chimiques faisant intervenir de telles espèces semblent être du premier ordre par rapport à la

concentration en radical hydroxyle et à celle du polluant. Les constantes cinétiques (k) de ces réactions chimiques sont comprises entre  $10^8$  et  $10^{10}$  mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, alors que la concentration en radicaux hydroxyles pour ces procédés est de l'ordre de  $10^{-10}$  –  $10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup>. Par conséquent, la constante du pseudo premier ordre (k') est comprise entre  $10^{-4}$  et  $1$  s<sup>-1</sup>.



$$v = k [\text{HO}^\bullet] [\text{polluant}] = k' [\text{polluant}] \quad (\text{I.5})$$

Grâce à leur potentiel rédox standard élevé de 2,8 V (Tableau I.2), ces radicaux sont capables d'oxyder la majorité des composés organiques en dioxyde de carbone et en eau, mais aussi sous forme d'espèces simples telles que les acides formique, acétique, maléique et oxalique, l'acétone ou de dérivés chlorés comme le chloroforme; cependant ces espèces simples restent très intéressantes car elles prennent place dans les cycles énergétiques de la plupart des organismes vivants: leur oxydation biologique est alors possible.

**Tableau I.2 :** Potentiel d'oxydation de quelques oxydants [Khan et al, 1985].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (ev)
Fluorure (F <sub>2</sub> /HF)	3,03
Radical hydroxyle (•OH)	2,80
Oxygène atomique (O <sub>2</sub> )	2,42
Ozone (O <sub>3</sub> )	2,07
Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,78
Radical perhydroxyle (HO <sub>2</sub> •)	1,70
Permanganate (MnO <sub>4</sub> •/MnO <sub>2</sub> )	1,68
Chlorure (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Bromure (Br <sub>2</sub> )	1,09
Iodure (I <sub>2</sub> )	0,54

Le radical hydroxyle (•OH) est un oxydant fort avec un potentiel standard d'oxydo-réduction de E° = 2,8 V/ESH:



Le  $pK_a$  du radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH} / \text{O}\bullet^-$ ) étant égal à 11,9 [Oturán, 2007], cette entité radicalaire se trouve sous forme neutre ( $\bullet\text{OH}$ ) pour des valeurs de pH inférieures à 11,9.

Les radicaux hydroxyles, qui sont des oxydants puissants, sont aussi des espèces extrêmement réactives et de ce fait sont susceptibles d'être utilisés dans le traitement des eaux polluées. Ils répondent à un ensemble de critères d'exigence pour le traitement des eaux polluées, tels que :

- ne pas induire de pollution secondaire,
- ne pas être toxiques pour le milieu aquatique
- ne pas être corrosifs pour les équipements,
- être le plus rentable possible,
- être relativement simples à générer et à manipuler.

Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques (RH ou PhX), organométalliques et minéraux par les trois modes de réaction suivants [Buxton, 1988 ; Okumura, 1992]:

a) Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):



b) Addition sur une liaison insaturée (hydroxylation):

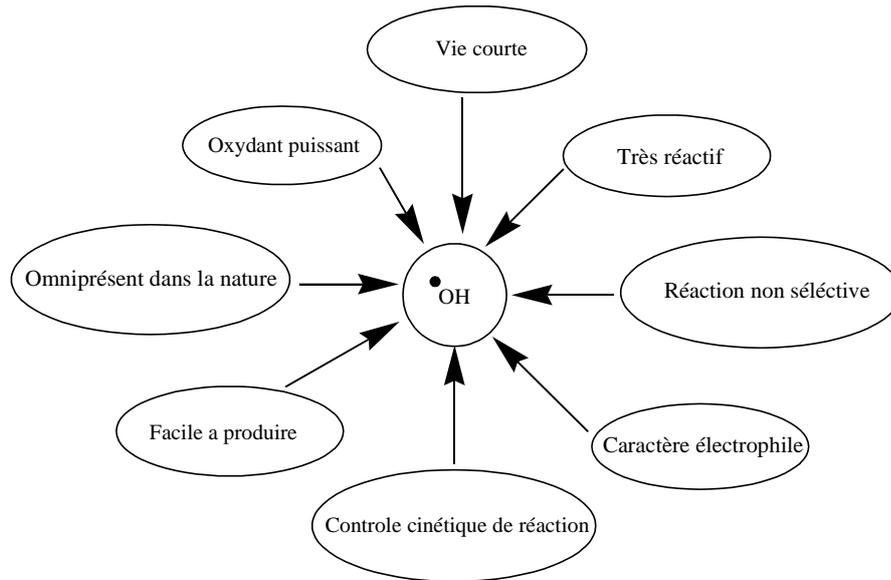


c) Transfert d'électron (oxydo-réduction):



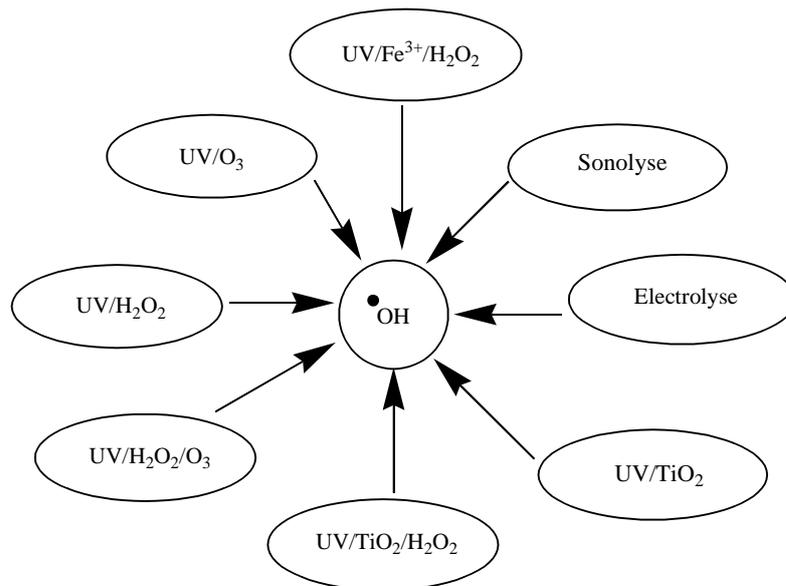
Parmi ces réactions, celles d'addition sur un squelette aromatique ont lieu avec des constantes de vitesse de l'ordre de  $10^8$ – $10^{10}$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [Oturán, 2007].

Sur la Figure I.3 suivante, nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres  $\bullet\text{OH}$



**Figure I.3:** Caractéristiques du radical  $\bullet\text{OH}$  [Oppenlander, 2003].

La Figure I.4 illustre les procédés producteurs des radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$ .



**Figure I.4:** Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$ .

Les séquences réactionnelles initiales simplifiées de chaque système sont représentées dans le Tableau I.3.

**Tableau I.3:** Séquences réactionnelles initiales simplifiés pour les principaux POA, [Lhomme, 2006].

Procédé	Réaction chimique
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^- / HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2 + O_3 + H^+ \rightarrow O_2 + \bullet OH$
O <sub>2</sub> /UV	$R \rightarrow R^* / R^* + O_2 \rightarrow R\bullet + O_2^{\bullet -}$ $R-X + h\nu \rightarrow X\bullet + R\bullet / R\bullet + O_2 \rightarrow R-O-O\bullet \rightarrow$ Produits d'oxydations
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow H_2O_2^* \rightarrow 2 HO\bullet$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> /UV	Combinaison de séquences de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et O <sub>3</sub> /UV
O <sub>3</sub> /UV	$O_3 + h\nu \rightarrow O_3 \rightarrow O_2 + O(^1D) / O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2^{hv} \rightarrow 2 HO\bullet$
H <sub>2</sub> O/UV (VUV)	$H_2O + h\nu (\leq 190 \text{ nm}) \rightarrow H_2O \rightarrow H\bullet + \bullet OH$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + \bullet OH + Fe^{3+} / Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2\bullet$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + \bullet OH + Fe^{3+} / Fe^{3+} + H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + H^+ + \bullet OH$
TiO <sub>2</sub> /UV	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (h^+ + e^-) \rightarrow h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + \bullet OH$ $\rightarrow e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$

Certains POA, comme la photocatalyse hétérogène, la radiolyse et d'autres techniques avancées utilisent des réducteurs chimiques qui permettent de transformer des polluants toxiques très stables et peu sensibles à l'oxydation (ions métalliques ou composés halogénés).

Les POA peuvent être regroupés en six grandes catégories :

- *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>.
- *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  $\bullet OH$ .
- *La photocatalyse hétérogène* : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO<sub>2</sub>, ZnO...
- *La radiolyse* : Des espèces  $\bullet OH$ , H $\bullet$ , sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- $\gamma$ ) des solutions à traiter.

- *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).

- *Procédés électriques et sonochimiques* : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentielle, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, ainsi que la composition du milieu, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des  $\bullet\text{OH}$  par des composés organiques et/ou inorganiques [Flotron, 2004 ; Huchon, 2006; Kuo, 2004].

## **II. Différents procédés d'oxydation avancée (POA)**

### **II. 1. Procédés photochimiques homogène UV**

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton.

#### **II.1.1. Photodissociation directe (UV)**

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ( $\lambda < 250$  nm). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photoexcitation initiale (Eq.I.11) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (Eq I.12 et I.13) [Miller et al, 1988].



Le traitement des polluants organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable.

### II.1.2. Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



A la longueur d'onde de 254 nm, les coefficients d'extinction molaire de HO<sub>2</sub><sup>-</sup> et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont respectivement égaux à 240 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> et 18,6 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV [Venkatadri, R.W Peters, 1993 ; Legrini, 1993].

La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV (Eq.I.15).



La photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe, mais son efficacité est moindre due au faible coefficient d'extinction UV de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Dans un système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour des eaux de forte absorption UV, sera limité malgré une hausse de la concentration en peroxyde (Eq. I.16). De plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ mol<sup>-1</sup>).



Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la présence de consommateurs de radicaux (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lui-même en forte concentration) [Hong et al, 1996].

## **II.2. Procédés photochimiques hétérogènes (UV/TiO<sub>2</sub>)**

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

La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Les photocatalyseurs les plus communément rencontrés sont: TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, ZrO<sub>2</sub>, CdS, CeO<sub>2</sub>, [Herrmann, 1999]. D'autres catalyseurs tels que le CdS et GaP ont été testés, ils ont la faculté d'absorber une fraction plus large dans le spectre solaire, [Bube Richard, 1992], mais ces derniers ne sont pas stables et se dégradent pendant le processus photocatalytique, Tableau I.4. Le TiO<sub>2</sub>, semi-conducteur, non toxique, peu coûteux, semble être le plus efficace et combine d'une part de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du réactif et d'autre part une capacité d'absorption des photons, [Herrmann, 2001]. Il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants, [Bessekhoud, 2003], ceci est un avantage important par rapport à la plupart des autres POA. L'une des limites au développement de ce système réside dans la séparation du catalyseur de la solution, engendrant une étape supplémentaire [Lhomme, 2006].

Les avantages de la photocatalyse ont permis le développement des applications dans des procédés de purification de l'eau et de l'air, le TiO<sub>2</sub> est aussi utilisé dans la production de matériaux autonettoyants et/ou antibactérien: vitres, armatures de tunnels, dalles en céramique et à la prévention de la formation d'odeurs.

Plusieurs études ont été effectuées pour étudier la photodégradation des colorants spécifiques de différentes catégories chimiques et sous différentes conditions opératoires, [Neppolian et al., 2002 ; Wang et al., 2000]. Dans la littérature, on trouve plusieurs travaux qui donnent les

mécanismes réactionnels et les identifications des intermédiaires formés lors de la photocatalyse de colorants azoïques, [Bauer et al., 2001; Styliidi et al., 2003; Styliidi et al., 2004; Konstantinou et Albanis, 2004; Baiocchi et al., 2002; Karkmaz et al., 2004].

**Tableau I.4:** Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.

Semi-conducteur	Bande de valence $E^\circ(\text{V/ESH})$	Bande de conductance $E^\circ(\text{V/ESH})$	Largeur de la bande interdite (eV)	Band gap longueur d'onde (nm)
<b>TiO<sub>2</sub></b>	+3,1	-0,1	3,2	387
<b>SnO<sub>2</sub></b>	+4,1	+0,3	3,9	318
<b>ZnO</b>	+3,0	-0,2	3,2	387
<b>ZnS</b>	+1,4	-2,3	3,7	335
<b>WO<sub>3</sub></b>	+3,0	+0,2	2,8	443
<b>CdS</b>	+2,1	-0,4	2,5	496
<b>CdSe</b>	+1,6	-0,1	1,7	729
<b>GaAs</b>	+1,0	-0,4	1,4	886
<b>GaP</b>	+1,3	-1,0	2,3	539

## II.2.1. Le photocatalyseur TiO<sub>2</sub>

### II. 2.1.1. Les différentes formes cristallines du TiO<sub>2</sub>

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

On trouve le dioxyde de titane sous trois formes cristallines principales distinctes: le rutile, l'anatase et la brookite et plus rarement la variété bronze (TiO<sub>2</sub>-B) (Tableau I.5). De plus, le TiO<sub>2</sub> existe sur un domaine de composition non stoechiométrique de formule générale TiO<sub>2-x</sub>. Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'est jamais employée du fait de sa rareté. Les structures des deux formes cristallines du TiO<sub>2</sub> (anatase et rutile) sont présentées sur les Figures I.5 et I.6. Dans le rutile, les ions O<sub>2</sub><sup>-</sup> forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti<sup>4+</sup> occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO<sub>6</sub> s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets, les cristaux de l'anatase et rutile ne diffèrent que par les distorsions et l'arrangement

des octaèdres, [Linsebigler et al., 1995]. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile, [Anderson et Wadsley, 1966] et 1,93Å dans l'anatase, [Cromer et Herrington, 1955]. La brookite [Meagher et al., 1979], possède un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes. La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO<sub>2</sub> dans les trois structures (Tableau I.5) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile> brookite> anatase. L'anatase est la moins compacte des trois, [Sarantopoulos, 2007].

**Tableau I.5:** Le dioxyde de titane [Sarantopoulos Christos, 2007].

Nom	Dioxyde de titane TiO <sub>2</sub>		
Masse molaire g /mol	79,89		
Phase cristalline	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristallin	quadratique	quadratique	Orthorhombique
a (Å)	3,7642	4,5845	9,184
b (Å)	-	-	5,447
c (Å)	9,5146	2,9533	5,145
densité	3,89	4,27	4,12
Volume du TiO <sub>2</sub> massif	34,1	31	32,2

Thermodynamiquement, l'anatase et le rutile sont capables d'initier des réactions d'oxydation photocatalytique. Cependant, l'anatase a été identifié comme étant la variété la plus efficace des deux en photocatalyse, [Ku et al., 1996; Maeda et Watanabe, 2007]. Dans certains cas l'activité photocatalytique est presque comparable, voire même supérieure lors de l'oxydation du sucrose pour le rutile, [Watson et al., 2003]. Cette différence entre les deux variétés allotropiques sur l'efficacité photocatalytique peut être attribuée à différents paramètres tels que : la taille des grains, la surface spécifique, la teneur en OH de la surface, l'adsorption des polluants à dégrader, l'absorption des photons UV. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO<sub>2</sub> sous l'impact des photons.

La vitesse de recombinaison électron-trou ( $e^-/h^+$ ) est plus grande pour le rutile que pour l'anatase. La durée de vie du couple électron ( $e^-/h^+$ ) est plus élevée pour l'anatase.

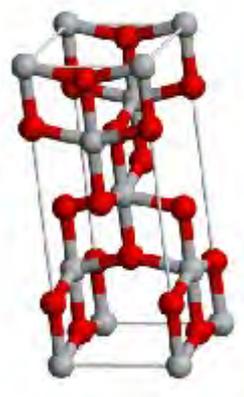
Cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes,  $\bullet\text{OH}$ , nécessaires à la dégradation des polluants organiques adsorbés sur la surface du photocatalyseur. Une autre cause de la moindre efficacité du rutile est sa faible capacité à adsorber l'oxygène et le piégeage est par conséquent moins efficace, ce qui entraîne une faible activité catalytique, [Lewis et Rosenbluth, 1989].

La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur.

La vitesse de diffusion des charges vers la surface du semi-conducteur est déterminante pour la formation des radicaux  $\bullet\text{OH}$  et donc pour la vitesse de dégradation du polluant.

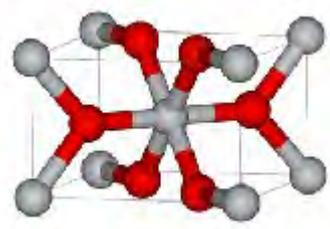
L'activité photocatalytique, vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison du  $\text{TiO}_2$  sont liés à plusieurs paramètres principaux, essentiellement structuraux: la composition allotropique, la cristallinité, la taille des cristallites, et le taux de dopage ionique. Ces différences de structure entraînent des caractéristiques particulières sur leur capacité à adsorber l'oxygène, [Wang et al., 1993]. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule, (processus d'adsorption/désorption ainsi que les réactions redox), [Nguyen Dinh An, 2001].

*i. Anatase:* Montre une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile, c'est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Alors que le rutile se présente sous la forme de longs prismes, l'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres. Au-delà de  $700^\circ\text{C}$ , l'anatase se transforme en rutile. De tels effets de température seront utilisés par la suite pour obtenir les phases cristallines voulues. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile. Les octaèdres y ont été «déformés». La maille est représentée sur la Figure I.5.



**Figure I.5:** Maille élémentaire de l'anatase : (Gris : titane, rouge : oxygène).

*ii. Rutile:* Forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des couleurs jaunes ou noires, Figure I.6.



**Figure I.6:** Maille élémentaire du Rutile : (Gris : titane, rouge : oxygène).

Le rutile cristallise dans le réseau de Bravais quadratique. Le rayon ionique de l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  est de 74,5 pm (avec  $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$ ), celui de l'ion  $\text{O}_2^-$  est de 126 pm, soit un rapport  $r^+/r^- = 0,591$ . Ce rapport favorise la structure suivante: les ions  $\text{O}_2^-$  s'organisent selon une structure hexagonale compacte, et les ions  $\text{Ti}^{4+}$  occupent un site octaédrique sur deux dans cette structure. Ceci cause naturellement une dilatation de la structure hexagonale compacte. Par duplication-translation du motif précédent, en alternant couche après couche le site octaédrique occupé, on obtient la structure quadratique des ions titane.

#### II.2.1.2. Effets relatifs à la surface

Concernant l'hydroxylation de la surface des oxydes en général et du  $\text{TiO}_2$  en particulier, lorsqu'ils sont dans une solution aqueuse, les molécules d'eau sont adsorbées, sous forme dissociés ou moléculaires, sur la surface du semi-conducteur, [Henderson, 2002].

Les groupes hydroxyle peuvent jouer le rôle de sites d'adsorption pour les molécules qui ont tendance à former des liaisons hydrogène. Ces effets d'organisation semblent s'étendre sur plusieurs couches à partir de la surface, Figure I.7. Il faut donc prendre en considération la nécessité d'une diffusion dans la couche d'eau organisée adjacente à la surface du solide pour le transfert des molécules organiques du sein du liquide vers la surface du photocatalyseur. Bien que les radicaux  $\bullet\text{OH}$  soient formés sur la surface, ils pourraient, en solution aqueuse, se résorber et agir aux sein de la solution (première couches de la solution), [Turchi, et al., 1990; Cunnibgham, et al., 1994]. Les caractéristiques des phases anatase et rutile sont données dans le Tableau I.6.

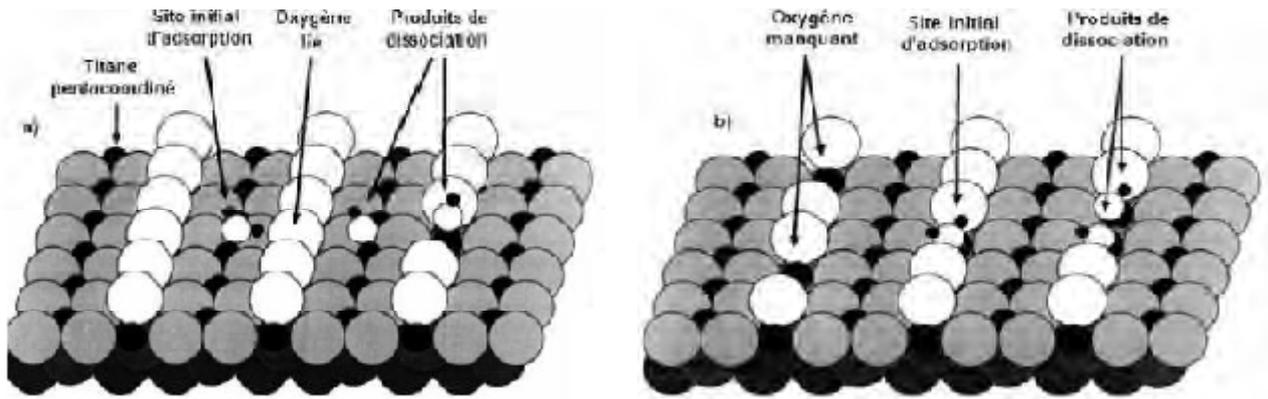


Figure I.7: Adsorption de l'eau sur le photocatalyseur [Henderson, 2002].

Tableau I.6: Caractéristique des phases anatase et rutile [Sarantopoulos, 2007].

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

Les avantages de l'application de  $\text{TiO}_2$  comme catalyseur [Konstantinou and Albanis, 2004] :

- $\text{TiO}_2$  est biologiquement et chimiquement assez inerte ;
- $\text{TiO}_2$  est peu coûteux et réutilisable ;
- Il n'induit pas de résistance au transfert de masse ;
- Il peut être utilisé aux conditions ordinaires (atmosphériques, l'oxygène étant employé comme oxydant) ;
- $\text{TiO}_2$  peut mener à la minéralisation du carbone organique en  $\text{CO}_2$  ;
- $\text{TiO}_2$  a une stabilité chimique relativement élevée en grande partie disponible, non toxique.

### II.2.1.3. Impureté dans les semi-conducteurs

Une concentration en impuretés bien maîtrisée dans la couche d'un semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  peut jouer un rôle très positif sur l'activité photocatalytique, ainsi, [Park et al., 2004], ont testé

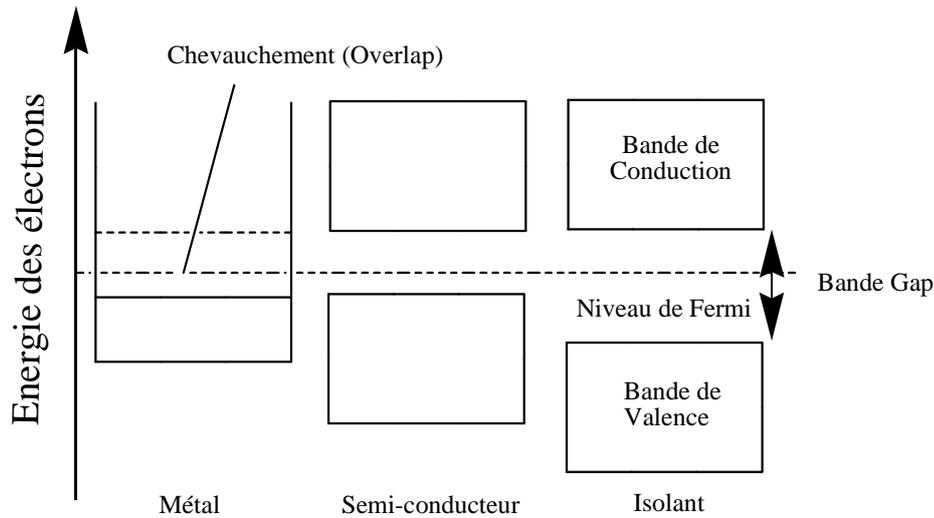
des cations à faible valence tels que  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et à forte valence comme  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  pour l'étude de la photoactivité du  $\text{TiO}_2$  sur la dégradation du trichloréthylène. La dégradation est plus forte en présence des cations à forte valence et bien prononcée comparé aux cations à faible valence. Ce peut être expliqué par la grande cristallinité des photocatalyseurs dopés avec les cations à forte valence. Les cations à fortes valences favorisent le transport et la séparation des couples ( $e^-/h^+$ ), [Park et al, 2004].

### **II.2.2. Mécanisme de la dégradation photocatalytique**

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est le semi-conducteur le plus utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des micropolluants organiques, [Herrmann et al., 1999; Konstantinou et Albanis, 2003]. Comme tout semi-conducteur, le  $\text{TiO}_2$  est caractérisé par une bande interdite  $E_g$  qui se trouve entre deux bandes d'énergies:

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

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est, soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur), soit semi-remplie d'électrons (comme dans le cas des métaux). Cependant, c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide. Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide. Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment « gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives. Dans un isolant, cette valeur est si grande (aux alentours de 6 eV pour le diamant par exemple) que les électrons ne peuvent passer de la bande valence à la bande de conduction: les électrons ne circulent pas dans le solide. Dans les semi-conducteurs cette valeur est plus petite (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium et 3,2 pour le  $\text{TiO}_2$  (anatase)). Si on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau (Figure I.8).



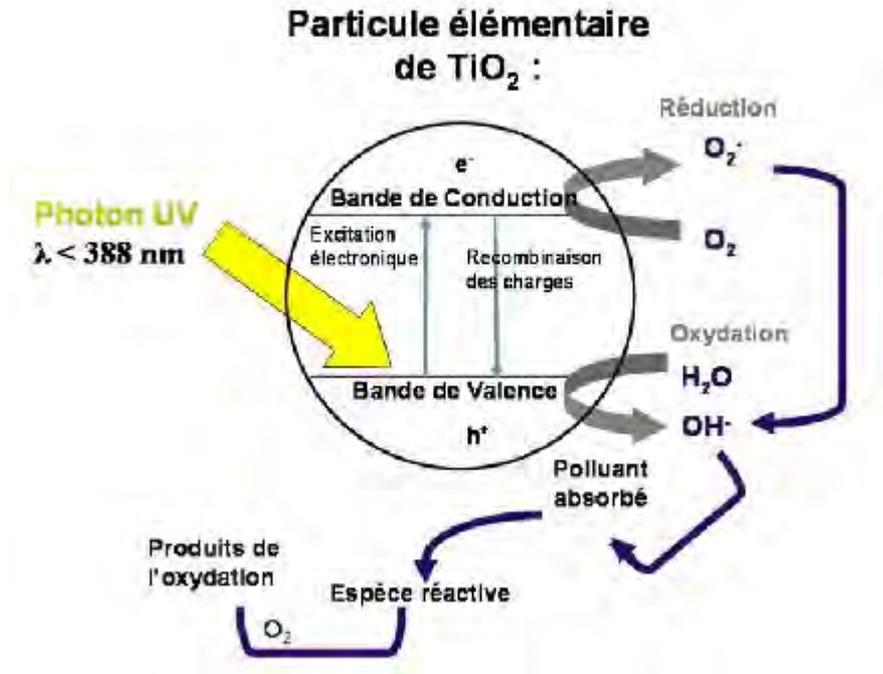
**Figure I.8:** Comparaison des niveaux énergétiques entre un métal, un semi conducteur et un isolant.

La formation d'une paire électron-trou est d'autant plus facile que la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence, est faible. Ainsi pour permettre une photoactivation du catalyseur, il faut une énergie d'excitation supérieure à  $E_g$ , ce qui correspond à une irradiation d'une longueur d'onde maximale de 388 nm (cas du  $\text{TiO}_2$  anatase), définie par l'Équation I.18, [Lhomme, 2006; Suwanchawalit et al., 2008]:

$$\lambda = \frac{hC}{E_{\text{Excitation}}} \quad (\text{I.18})$$

avec : longueur d'onde d'irradiation (m), h: constante de Planck ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J s), C: vitesse de la lumière ( $C = 3 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>),  $E_{\text{Excitation}}$ : énergie d'excitation (eV)

Le  $\text{TiO}_2$  absorbe de la lumière à  $\lambda < 385$  nm. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, une bonne performance et un prix intéressant. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positif. La Figure I.9, illustre le principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur.



**Figure I.9:** Schéma du principe général de la photocatalyse hétérogène.

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

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



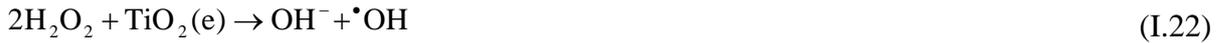
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation de radical superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , [Trillas, 1996], L'oxygène moléculaire agit comme une espèce accepteur d'électrons dans la réaction de transfert, [Trillas, 1996; Karkmaz et al,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



Le radical superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  peut réagir avec  $\text{H}_2\text{O}$  pour donner  $\text{HO}^{\bullet}$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}_2$  comme il est montré sur les réactions suivantes :



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



Tandis que les  $h^+$  (trous positifs) réagissent avec l' $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{OH}^-$  adsorbés, donnant ainsi un radical  $\bullet\text{OH}$ , [Prairie al, 1993; Hoffmann et al, 1995], suivant les réactions (I.24) à (I.27), on peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé (polluant) à la surface selon la réaction (I.23):



A titre d'exemple du dernier processus, Équation (I.27), les radicaux hydroxyles oxydent la liaison C-H pour donner un groupement carboxylique qui se décarboxyle ensuite selon l'Équation (I.28) que l'on appelle réaction photo-Kolbe :



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



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



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



Des travaux récents se sont focalisés sur l'obtention de nouveaux catalyseurs de  $\text{TiO}_2$  dopé, qui sont caractérisés par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse avec  $\text{TiO}_2$  peut aussi fonctionner dans le visible en utilisant de l'énergie solaire. L'utilisation des semi-conducteurs sur des supports catalytiques absorbants (carbone activé) a

augmenté la vitesse de minéralisation des micropolluants organiques, [Zhou et al, 2006; Asahi et al, 2001; Wang et al, 2006].

### **II. 2.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène**

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique ; une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapports avec les caractéristiques du photocatalyseur.

Les paramètres opératoires ou extrinsèques sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, la présence des agents oxydants, la teneur en dopant pour les catalyseurs dopés.

Les paramètres en rapport avec les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, taille des cristallites...) [Fdil, 2004 ; Beydoun, 2000 ; Hadj Salah, 2004].

Dans la suite; nous présentons une étude originale sur l'influence des paramètres qui peuvent avoir le plus grand impacte sur l'efficacité de la réaction photocatalytique, avec un résumé des résultats des travaux réalisées par différent auteur dans le domaine de la photocatalyse et des articles utilisés dans notre thèse comme références.

#### **II.2.3.1. Influence de la structure moléculaire des colorants**

Dans cette partie nous avons basé sur l'influence de la structure moléculaire et les substituant des colorants sur l'efficacité du système photocatalytique pour leurs décoloration et minéralisation.

Neppolian et al., (2002), ont effectué une étude comparative de la dégradation photocatalytique de trois colorants textiles avec des structures différentes (Jaune Réactif 17 (RY17), Rouge Réactif 2 (RR2), Bleu Réactif 4 (RB4)) (Tableau I.7) en présence de TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) comme photocatalyseur en solution aqueuse sous l'irradiation solaire. Des expériences ont été menées pour optimiser les différents paramètres à savoir : quantité du catalyseur, la concentration du colorant, le pH et l'intensité lumineuse solaire. La dégradation de tous les colorants a été examinée à l'aide de la Demande Chimique en Oxygène (DCO). L'ordre de l'efficacité de la dégradation des trois colorants est le suivant: Jaune Réactif 17 (RY17) > Rouge Réactif 2 (RR2) > Bleu Réactif 4 (RB4). Les résultats expérimentaux

indiquent que le TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) est le meilleur catalyseur en comparaison avec d'autres photocatalyseurs commerciaux tels que TiO<sub>2</sub> (Merck), ZnO, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> et CdS. Bien que l'irradiation UV peut efficacement dégrader les colorants, l'irradiation solaire naturelle est également très efficace pour la minéralisation des colorants. La différence structurelle importante entre les trois molécules est l'existence, dans le cas de RY17 et RR2, d'un groupe diazo (N=N) qui n'est pas présent dans la structure de RB4. Le groupe diazo N=N est sensible à la photodégradation [Panswad T. et Luangdilok W., 2000], ce qui facilite la dégradation des deux premiers colorants. En outre, le groupe de -CH<sub>2</sub>-OS<sub>2</sub>- dans la structure de RY17 est également labile dans le milieu de réaction [Wang Y., 2000]. Dans le cas du RB4, la présence de la structure de l'antraquinone et l'absence de N=N le rend résistant à la photodégradation. Ces différences structurelles fondamentales expliquent l'ordre observé de leur dégradation, soit RY17 > RR2 > RB4.

**Tableau I.7 :** Caractéristiques physico-chimiques des trois colorants utilisés par Neppolian et al., (2002).

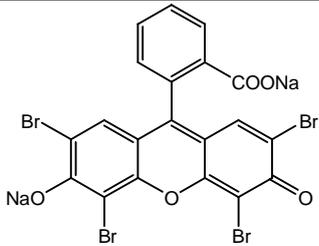
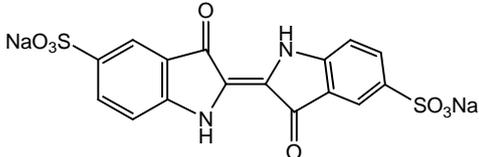
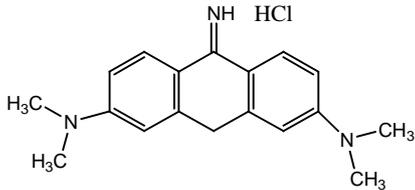
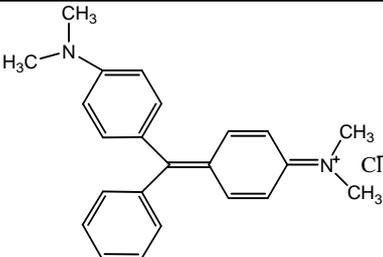
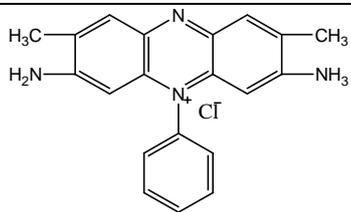
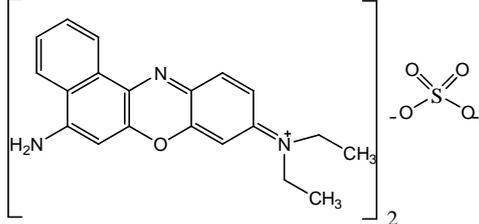
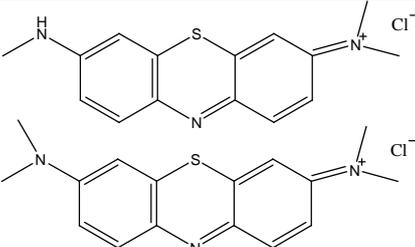
Colorant	Structure moléculaire	Formule chimique	$\lambda_{\max}$ (nm)
Jaune Réactif 17 (RY17)		C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>10</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	426
Rouge Réactif 2 (RR2)		C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub> SCl <sub>2</sub> Na	512
Bleu Réactif 4 (BR4)		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>	596

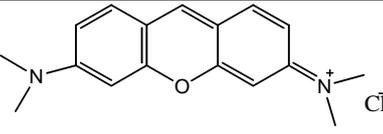
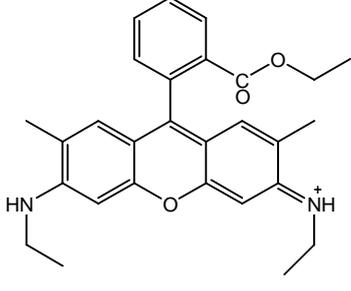
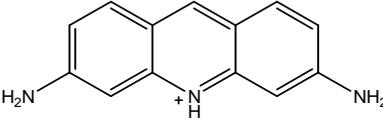
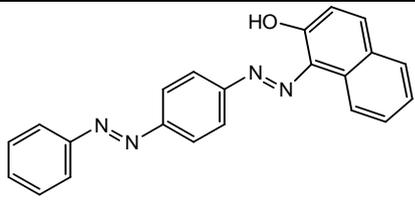
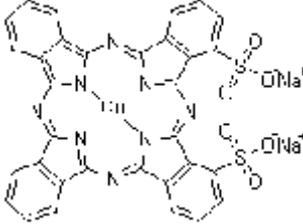
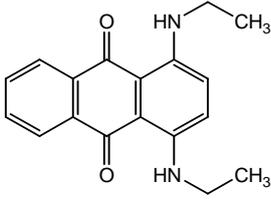
Vinu et al. (2010), ont étudié la dégradation photocatalytique de cinq colorants anioniques (Orange G (OG), Noir Amido 10B (AB10B), Vert d'Alizarine Cyanine (AG), Eosine Y (EY) et Indigo Carmine (IC)) et huit colorants cationiques (Auramine O (AO), Vert de Malachite (MG), Safranine O (SO) et Bleu de Nile Sulfate (NB), Azure II (AZ), Pyronine Y (PY), Rhodamine 6G (R6G), Acriflavine (ACF)) et trois colorants solvant (Rouge Solvant 23

(SR23), Bleu Solvant 38 (SB38) et Bleu Solvant 59 (SB59)) (Tableau I.8) en présence de nano-TiO<sub>2</sub> (CS TiO<sub>2</sub>) et Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> (DP-25) dans le bute d'évaluer l'effet des groupes fonctionnels dans le colorant. Toutes les expériences de dégradation ont été réalisées sur des solutions de colorant à 50 mg L<sup>-1</sup> à pH naturel avec 1 g L<sup>-1</sup> du catalyseur (CS TiO<sub>2</sub> ou DP-25) pour un temps d'irradiation totale de 2 h. La décoloration des colorants anioniques avec CS TiO<sub>2</sub> a suivi l'ordre suivant: Indigo Carmine > Eosine Y > Noir Amido 10B > Vert d'Alizarine Cyanine > Orange G. La décoloration des colorants cationiques avec DP-25 a suivi l'ordre : Vert de Malachite > Pyronine Y > Rhodamine 6G > Azure B > Bleu de Nile Sulfate > Auramine O ≈ Acriflavine ≈ Aafranin O. CS TiO<sub>2</sub> a montré des taux de décoloration et de minéralisation plus élevés avec tous les colorants anioniques par rapport au DP-25, tandis que le DP-25 était plus efficace pour la décoloration de la plupart des colorants cationiques. L'ordre de décoloration et de minéralisation des colorants anioniques et cationiques avec CS TiO<sub>2</sub> et DP-25 est différent et en corrélation avec les propriétés de surface de ces deux catalyseurs, ceci est expliqué par la structure moléculaire des colorants ainsi que leurs voies de dégradation.

**Tableau I.8 :** Caractéristiques physico-chimiques des colorants utilisés par [Vinu et al. \(2010\)](#).

Colorant	Structure moléculaire	Formule chimique	$\lambda_{\max}$ (nm)
<b>Colorants anioniques</b>			
Orange G (OG)		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	480
Noir Amido 10B (AB10B)		C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	618
Vert d'alizarine cyanine (ACG)		C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	640

Eosine Y (EY)		$C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$	517
Indigo Carmine (IC)		$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	611
<b>Colorants cationique</b>			
Auramine O (AO)		$C_{17}H_{21}N_3 \cdot HCl$	432
Vert de Malachite (MG)		$C_{23}H_{25}ClN_2$	617
Safranine O (SO)		$C_{20}H_{19}ClN_4$	520
Bleu de Nile Sulfate (NB)		$2C_{20}H_{20}N_3O \cdot SO_4$	590
Azure II (AZ)		$C_{16}H_{18}N_3S \cdot C_{15}H_{16}N$ $3S \cdot 2Cl$	658

Pyronine Y (PY)		$C_{17}H_{19}ClN_2O$	546
Rhodamine 6G (R6G)		$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	525
Acriflavine (ACF)		$C_{14}H_{14}N_3$	447
<b>Colorants solvant</b>			
Rouge Solvant 23 (SR23)		$C_{22}H_{16}N_4O$	506
Bleu Solvant 38 (SB38)		$C_{32}H_{14}CuN_8Na_2O_6S_2$	668
Bleu Solvant 59 (SB59)		$C_{18}H_{18}N_2O_2$	641

**Khataee et al. (2009)**, ont étudié l'effet de la structure chimique sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique de trois colorants azoïques largement utilisés dans l'industrie de textiles (C.I. Acide Orange 10 (AO10), C.I. Acide Orange 12 (AO12) et C.I. Acide Orange 8 (AO8)) (Tableau I.9). La dégradation de ces colorant, qui ont des structures chimiques différentes et possèdent des substitutions différents, a été étudiée sous l'irradiation UV et en présence du photocatalyseur  $TiO_2$ -PC500 déposé sur des plaques de verre par un procédé de fixation à la chaleur. Toutes les expériences ont été réalisées dans un réacteur photochimique équipé d'une lampe UV 15-W émise de 365 nm avec une concentration de chaque colorant de

30 mg L<sup>-1</sup> à pH naturel. Les cinétiques de la décoloration photocatalytiques des colorants étaient de l'ordre de: AO10 > AO12 > AO8. Les solutions des colorants peuvent être décolorés totalement et efficacement minéralisés, avec un taux de minéralisation généralement supérieur à 94 %, déterminé par la technique du carbone organique total (COT), pour un temps de réaction photocatalytique de 6 heures.

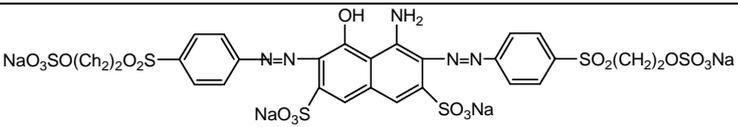
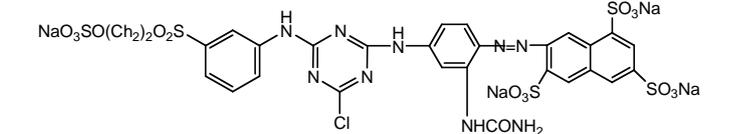
**Tableau I.9 :** Caractéristiques physico-chimiques des trois colorants utilisés par **Khataee et al. (2009)**.

Colorant	Structure moléculaire	Formule chimique	$\lambda_{\max}$ (nm)
C.I. Acide Orange 10 (AO10)		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>	480 (330)
C.I. Acide Orange 12 (AO12)		C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SNa	488 (320)
C.I. Acide Orange 8 (AO8)		C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SNa	490 (310)

Dans une étude réalisée par **Aguedach et al., (2005)**, portant sur la photodégradation de deux colorants, Reactive Black 5 (RB5) et Reactive Yellow 145 (RY145) (Tableau I.10) et qui a été réalisée dans un réacteur cylindrique. Le média catalytique utilisé est le TiO<sub>2</sub> fixé sur la cellulose non tissé. Les auteurs montrent qu'au début de l'irradiation il y'a une augmentation du TOC. Ils attribuent ce phénomène à une probable désorption des produits de dégradation de la fraction du RB5 initialement adsorbée sur la surface du support catalytique. Le TOC diminue après la première heure d'irradiation, et le colorant a été non seulement décoloré mais aussi dégradé. Le taux de minéralisation atteint un plateau à 78% après 5h seulement pour RY145. La minéralisation a atteint un taux de 78% et 50% respectivement pour RY145 et RB5 après 7 heures d'irradiation. Néanmoins, après 7h une légère augmentation de la minéralisation avec une augmentation rapide et simultanée de la concentration en ions nitrate

et chlorure dans la solution est observée, ce qui est dû probablement à la dégradation du groupe triazine qui est plus difficile à dégrader que le naphthalène [Arslan, 2000].

**Tableau I.10** : Caractéristiques physico-chimiques des deux colorants utilisés par Aguedach et al., (2005).

Colorant	Structure moléculaire	Formule chimique	$\lambda_{\max}$ (nm)
Reactive Black 5 (RB5)		$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$	495
Reactive Yellow 145 (RY145)		$C_{28}H_{20}ClN_9O_{16}S_{5.4}Na$	420

Barka N., (2008), a réalisé une étude de l'adsorption de trois colorants (Bleu de Méthylène (BM), Jaune Basique 28 (JB28) et le Jaune Réactif 125 (JR125)) (Tableau I.11) sur le phosphate naturel provenant de la région de Khouribga (Maroc). La capacité d'adsorption des colorants cationiques (Bleu de Méthylène et Jaune Basique 28) s'est avérée plus haute que celle du colorant anionique (Jaune Réactif 125). Dans une deuxième partie de cette étude, la dégradation photocatalytique des polluants: le Méthyle Orange, la Rhodamine B, l'Indigo Carmine, le Bleu Patenté et le Jaune Réactif 84 par le système  $O_2/UV/TiO_2$ -déposé sur papier a été étudiée. Les résultats obtenus permettent de montrer que ces polluants disparaissent totalement des solutions. Leur cinétique de disparition varie selon la nature du colorant. Le suivi de la DCO en fonction du temps d'illumination montre que cette grandeur liée à la pollution organique diminue en fonction du temps et le mécanisme de minéralisation de Bleu patenté a été proposé à partir de l'analyse du mélange réactionnel par LC-MS. Pour une concentration de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de chaque colorant à pH naturel et  $1 \text{ g L}^{-1}$  de catalyseur, après la décoloration totale des solutions de chaque colorants, les pourcentages d'abattement de la DCO initiale sont de: 81, 72, 83, 62 et 61%, respectivement pour le Méthyle Orange, la Rhodamine B, l'Indigo Carmine, le Bleu Patenté et le Jaune Réactif 84. L'ordre de l'efficacité de la dégradation des cinq colorants est le suivant: MeO > RB > IC > BP > JR84.

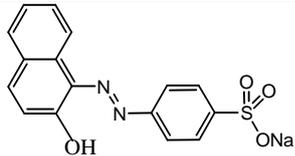
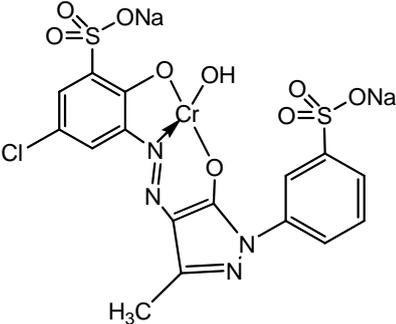
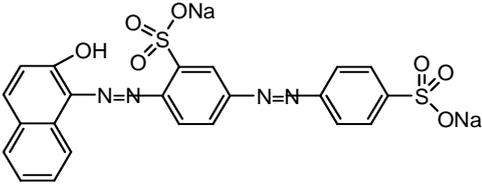
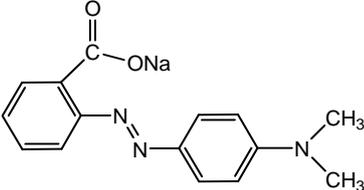
**Tableau I.11** : Caractéristiques physico-chimiques des cinq colorants utilisés par Barka N., (2008).

Colorant	Structure moléculaire	Formule chimique	$\lambda_{\max}$ (nm)
Méthyle Orange (MeO)		$C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$	465
Rhodamine B (RB)		$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	554
Indigo Carmine (IC)		$C_{16}H_8N_2S_2O_8 Na_2$	610
Reactive Yellow 84 (RY84)		$C_{26}H_{16}N_9S_4O_{13}ClNa_4$	420
Patent Blue V (PBV)		$C_{27}H_{31}N_2S_2O_7Na$	635

Chebli Derradji (2012) a étudié, dans le cadre de doctorat en sciences, la dégradation photocatalytique de trois colorants azoïques par trois système ( $TiO_2/UV$ ,  $TiO_2/Vis$  proche du solaire,  $TiO_2/Vis$ ). Les composés cibles choisis sont: l'Orange II (ORII), l'Acide Rouge 183 (AR183), le Biebrich Scarlet (BS) et le Rouge de Méthyle (RMe) (Tableau I.12). Les travaux réalisés ont permet de montrer que tous les systèmes étudiés conduisent à une décoloration suivie d'une minéralisation plus au moins complète avec des mécanismes de dégradations photocatalytique différents. La photolyse des colorants étudiés, ORII, BS, AR183 et RMe a donné de très faibles taux de décoloration après une journée d'exposition des colorants aux

UV. La dégradation photocatalytique des colorants étudiés montrent que, Pour une concentration initiale de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , les colorants azoïques ayant des ions sulfonates dans leurs structures moléculaires ont des vitesses de décoloration et de minéralisation beaucoup plus rapides que ceux ne contenant pas d'hétéroatomes comme le RMe. En effet, un abattement de la couleur de 29%, 88%, 91% et 92% et une minéralisation de 9,6%, 62,12%, 68,2%, 72,5% en termes de COT sont obtenus après 5 h d'exposition à l'irradiation UV respectivement pour le RMe, AR183, ORII et le BS.

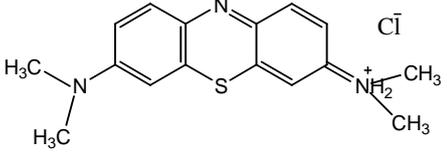
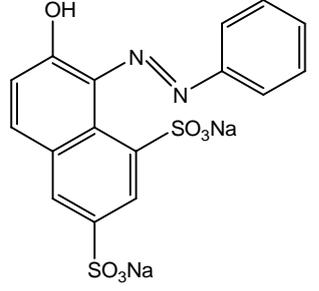
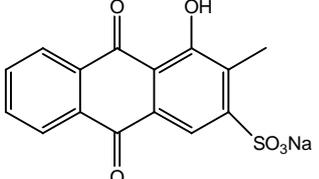
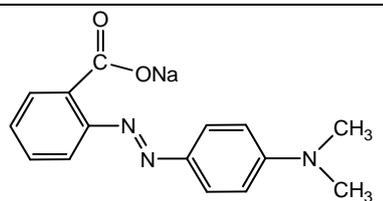
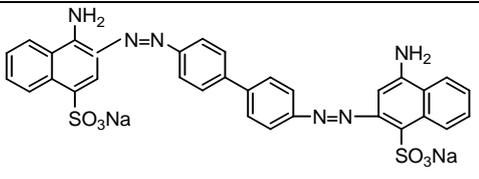
**Tableau I.12 :** Caractéristiques physico-chimiques des quatre colorants utilisés par **Chebli Derradji (2012)**.

Colorant	Structure moléculaire	Formule chimique	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
Orange II (ORII)		$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$	484
Acide Rouge 183 (AR183)		$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2\cdot\text{Cr}$	494
Biebrich Scarlet (BS)		$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	506
Rouge de Méthyle (RMe)		$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_2$	430

**Guillard et al. (2003)**, trouvent une cinétique de dégradation plus forte pour le Rouge de Méthyle (RMe) comparée à celle d'autres colorants tels que le Bleu de Méthylène, Orange G, Alizarine S, Rouge Congo (Tableau I.13). La bonne dégradation du Rouge de Méthyle est

attribuée par la présence d'un groupe carboxylique, qui subit une réaction de Photo-Kolbe. Ce phénomène ne semblait pas contribuer à une amélioration de la vitesse de dégradation.

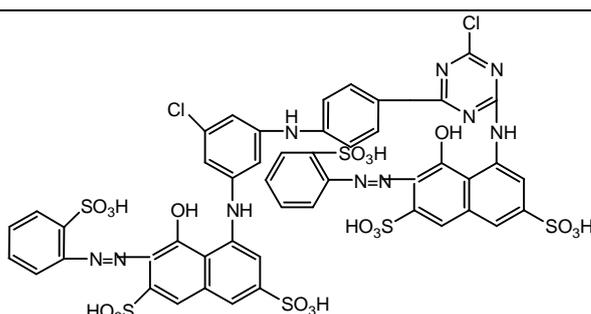
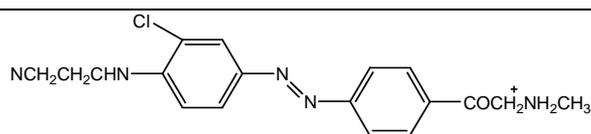
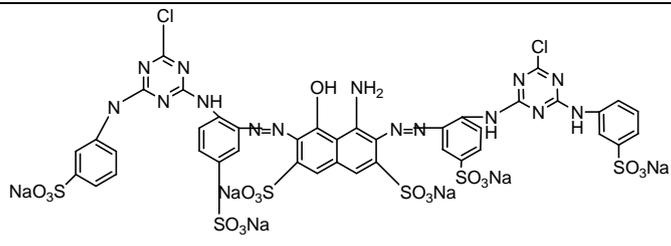
**Tableau I.13** : Caractéristiques physico-chimiques des quatre colorants utilisés par **Guillard et al. (2003)**.

Colorant	Structure moléculaire	Formule chimique	$\lambda_{\max}$ (nm)
Bleu de Méthylène (BM)		$C_{16}H_{18}N_3SCl$	662
Orange G (OG)		$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	480
Alizarine S (AS)		$C_{15}H_8O_6SNa$	520
Rouge de Méthyle (RMe)		$C_{15}H_{14}N_3NaO_2$	430
Rouge Congo (RC)		$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	510

**Tang et An (1995-A)** ont étudié la dégradation photocatalytique dans une suspension aqueuse de dioxyde de titane, de plusieurs colorants azoïques commerciaux (Tableau I.14) sous irradiation UV. A pH=7, un ordre décroissant des constantes de vitesse de dégradation photocatalytique est observé : Rouge Réactive 120 (RR120) > Jaune Basique 15 (BY15) > Bleu Direct 160 (BD160). A pH=3, l'ordre de réactivité est modifiée pour les deux premiers : Jaune Basique 15 > Rouge Réactive 120 > Bleu Direct 160. Sachant que Jaune Basique 15 est

monoazoïque, Rouge Réactive 120 est diazoïque et le Bleu Direct 160 est triazoïque, il est suggéré que le nombre de fonction azoïque est le principal facteur dans cette différence de vitesse de photodégradation.

**Tableau I.14** : Caractéristiques physico-chimiques des trois colorants utilisés par **Tang et An (1995-A)**.

Colorant	Structure moléculaire	Formule chimique	$\lambda_{\max}$ (nm)
Rouge Réactive 120		$C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}Na_6O_{20}S_6$	510
Jaune Basique 15		$C_{20}H_{23}Cl_2N_5O$	/
Bleu Direct 160		$C_{36}H_{20}O_{19}N_{15}S_6Cl_2Na_6$	/

**Guillard et al. (2003a)**, ont étudiés la dégradation photocatalytique de deux différents colorants (Tableau I.15) avec des molécules multifonctionnels complexes: l'Indigo Carmin (IC) et le Rouge Congo (CR) en présence de  $TiO_2$ -PC500, commercialisé par Millennium. Ce travail a été effectué avec un photoréacteur à la plateforme solaire selon les formes STEP et CPC (Figure I.10). Les résultats montrent que le colorant IC est dégradé et minéralisé d'une façon plus vite que le colorant CR pour des concentrations en colorants allant de 20 à 40 mg  $L^{-1}$ .

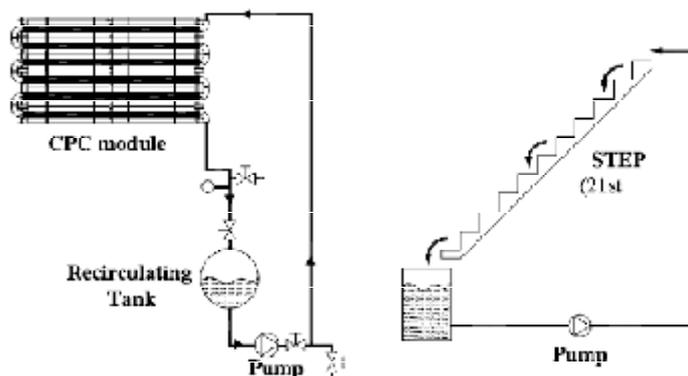
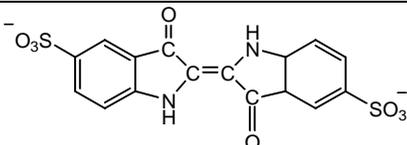
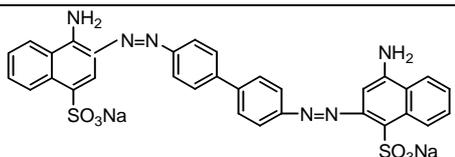


Figure I.10 : Photoréacteur à la plateforme solaire selon les formes STEP et CPC.

Tableau I.15 : Caractéristiques physico-chimiques des deux colorants utilisés par **Guillard et al. (2003a)**.

Colorant	Structure moléculaire	Formule chimique	$\lambda_{\max}$ (nm)
Indigo Carmin (IC)		$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	611
Rouge Congo (CR)		$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	510

### II. 2.3.2. Influence de la concentration initiale en colorant

Il est important d'étudier la dépendance de la vitesse de la réaction photocatalytique de la concentration du substrat. Il est généralement constaté que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant jusqu'à une certaine limite, au-delà de cette limite une augmentation de la concentration du colorant conduit à une diminution du taux de sa dégradation [Saqib et Muneer, 2003 ; Sakthivel et al., 2003]. La vitesse de dégradation est reliée au taux de formation des radicaux  $\bullet OH$  sur la surface du catalyseur et du taux des radicaux  $\bullet OH$  réagissant avec les molécules du colorant. Lorsque les concentrations initiales du colorant augmentent, la probabilité des réactions entre les molécules du colorant et les espèces oxydantes augmente également, ce qui conduit à une amélioration du taux de décoloration. Au contraire, l'efficacité de la dégradation du colorant diminue à mesure que la concentration du colorant augmente. La raison présumée est que, à haute concentrations du colorant, la génération des radicaux  $\bullet OH$  à la surface de

catalyseur est réduite car les sites actifs sont couverts par les ions de colorant. Une autre cause possible de ces résultats est l'effet écran UV du colorant lui-même. À une concentration élevée en colorant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules du colorant plutôt que par les particules de TiO<sub>2</sub> ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique du fait que les concentrations de  $\bullet\text{OH}$  et de  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ont diminué [Tang, et An, 1995 ; So et al., 2002 ; Grzechulska et Morawski, 2002 ; Daneshvar et al., 2003 ; Reutergarth et. Iangphasuk, 1997 ; Mills et al., 1993 ; Poullos et Aetopoulou, 1999].

La majeure partie de la dégradation se produit dans la région proche au côté irradié (dite zone de réaction) où l'intensité de l'irradiation est beaucoup plus élevée que dans l'autre côté [Zhang et al, 1995]. Ainsi, à une concentration de colorant plus élevée, la dégradation diminue à une distance suffisamment longue de la source de lumière ou de la zone de réaction en raison de retard dans la pénétration de la lumière. Par conséquent, il est conclu que lorsque la concentration initiale du colorant augmente, l'exigence de la surface de catalyseur nécessaire pour la dégradation augmente aussi [Neppolian et al, 2002].

### **II. 2.3.3. Influence du flux lumineux et la durée d'irradiation**

Ollis et al. [Ollis et al., 1991] ont passé en revue des études rapportées sur l'effet de l'intensité lumineuse sur la cinétique du processus photocatalytique et ont trouvé que (i) à de faibles intensités lumineuses (0 - 20 mW cm<sup>-2</sup>), le taux augmenterait linéairement avec l'augmentation de l'intensité lumineuse (premier ordre), (ii) à des intensités lumineuses intermédiaires au-delà d'une certaine valeur (environ 25 mW cm<sup>-2</sup>) [Hermann, 1999], le taux dépendrait de la racine carrée de l'intensité lumineuse (ordre 1/2), et (iii) aux plus hautes intensités lumineuses le taux est indépendant de l'intensité lumineuse.

C'est probablement parce qu'à faible intensité lumineuse les réactions impliquant la formation des électrons-trous sont prédominantes et la recombinaison électron-trou est négligeable. Cependant, à une intensité lumineuse élevée la séparation des paires électron-trou est en concurrence avec la recombinaison, ce qui provoque un faible effet sur la vitesse de la réaction. Dans les études passées en revue, l'amélioration de la vitesse de décoloration lorsque l'intensité de la lumière augmente a été également

observée [Neppolian et al, 2002 ; Sakthivel et al, 2003 ; So et al, 2002 ; Reutergarth et Iangphasuk, 1997 ; Sauer et al, 2002].

Il est évident que le pourcentage de décoloration et de la photodégradation augmente avec l'augmentation de la durée d'irradiation. La vitesse de réaction diminue avec le temps d'irradiation étant donné qu'elle suit une cinétique apparente de premier ordre et en outre une concurrence pour la dégradation peut se produire entre le réactif et les produits intermédiaires. La cinétique lente de dégradation des colorants après un certain délai est due à: (a) la difficulté à convertir les atomes d'azote de colorant à des composés azotés oxydés [Bandara et al., 1997], (b) la réaction lente des hydrocarbures aliphatiques à chaîne courte avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$  [Walling, 1975], et (c) la courte durée de vie du photocatalyseur en raison de la désactivation des sites actifs par la déposition des sous-produits solides (carbone, etc).

#### II. 2.3.4. Influence du pH de la solution

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de la photodégradation des colorants est une tâche très difficile en raison de ses rôles multiples [Konstantinou et Albanis, 2004]. La première, est liée à l'état d'ionisation de la surface selon les réactions suivantes :



Et aussi à celle des groupements fonctionnels des colorants et des produits tels que les acides et les amines. Les changements de pH peuvent ainsi influencer l'adsorption des molécules du colorant sur la surface de  $\text{TiO}_2$ , une étape importante pour que l'oxydation photocatalytique se produise [Fox et Dulay, 1993]. Bahnemann et al. [Bahnemann et al., 1994] ont déjà passé en revue que les propriétés acido-basiques des surfaces des oxydes métalliques peuvent avoir des influences considérables sur leur activité photocatalytique.

Deuxièmement, les radicaux hydroxyles peuvent être formés par la réaction entre les ions hydroxyles et les trous positifs. Les trous positifs sont considérés comme des espèces d'oxydation majeures à pH faible, tandis que les radicaux hydroxyles sont considérés comme les espèces prédominantes à des niveaux de pH neutres ou élevés [Tunesi et Anderson, 1991]. Il a été déclaré que dans une solution alcaline, les

radicaux  $\bullet\text{OH}$  sont plus faciles à générer par l'oxydation lorsque les ions hydroxyle sont plus disponibles sur la surface de  $\text{TiO}_2$ , donc l'efficacité du processus est logiquement renforcée [Concalves et al, 1991]. Des résultats similaires sont rapportés pour la dégradation photocatalytique des colorants azoïques acides et les triazines contenant des colorants azoïques [Tang et An, 1995 ; Guillard et al, 2003 ; Reutergarth et Iangpashuk, 1997], bien qu'il convient de noter que dans une solution alcaline il ya une répulsion coulombienne entre la surface du photocatalyseur chargée négativement et les anions hydroxyles. Ce fait pourrait empêcher la formation des  $\bullet\text{OH}$  et ainsi diminuer la photoxydation.

Troisièmement, il faut aussi noter que les particules de  $\text{TiO}_2$  ont tendance à s'agglomérer dans les conditions acides et la surface disponible pour l'adsorption du colorant et l'absorption du photon serait réduite [Fox et Dulay, 1993]. La vitesse de dégradation de certains colorants azoïques augmente avec la diminution du pH tel que rapporté dans d'autres études [Sakthivel et al, 2003].

L'étude de Baran et al. [Baran et al, 2008] a également montré que la dégradation de pourpre de bromocrésol dans des conditions acides est meilleure qu'en milieu alcalin, et que les molécules sont chargées positivement. Précisément, après l'acidification de la solution de pH=8,0 à pH=4,5, une multiplication par six de l'efficacité d'adsorption a été observée. Une telle augmentation de l'efficacité d'adsorption ne pouvait pas être expliquée uniquement par les changements de la surface de  $\text{TiO}_2$  (probablement causée par un changement de pH) [Wang et al, 2000].

Le mécanisme de la réaction photocatalytique en présence de  $\text{TiO}_2$  consiste à une réaction radicalaire libre initiée par la lumière UV [Baran et al, 2008]. Le mécanisme peut dépendre de l'aptitude du composé à dégrader à être adsorbé sur la surface du catalyseur. Le taux d'une telle adsorption dépend de nombreux facteurs, et l'une d'elle est la charge du composé à dégrader. Il a été constaté que dans la dégradation photocatalytique, le taux d'adsorption sur le  $\text{TiO}_2$  non modifié est plus élevé pour les colorants avec une charge positive (cationique) que pour ceux qui ont une charge négative (anionique) [Baran et al., 2003]. Comme la charge dépend du pH d'une solution donnée, il en résulte que le pH et la nature d'un colorant particulier influencent sur l'activité photocatalytique [Tang et An, 1995 ; Tang et

An, 1995 ; Alaton et Balcioglu, 2001 ; Grosse et Lewis, 1998 ; Poulios et Aetopoulou, 1999 ; Poulios et al., 2000].

Le taux de dégradation des colorants azoïques augmente avec la diminution du pH [Konstantinou et Albanis, 2004]. À  $\text{pH} < 6,0$ , une forte adsorption du colorant sur les particules de  $\text{TiO}_2$  est observée à la suite de l'attraction électrostatique du  $\text{TiO}_2$  positivement chargé avec le colorant. À  $\text{pH} > 6,8$  comme les molécules de colorant sont négativement chargées en milieu alcalin, leur adsorption est également prévue d'être affectée par une augmentation de la densité des groupes  $\text{TiO}^-$  sur la surface du semi-conducteur. Ainsi, en raison de la répulsion coulombienne les colorants sont à peine adsorbés [Lachheb et al., 2002 ; Stylidi et al., 2003].

Les effets du pH sur la dégradation photocatalytique des colorants ont été étudiés par de nombreux chercheurs [Borker et Salker, 2006 ; Saquiba et al., 2008 ; Sun et al., 2006 ; Chen et al., 2007 ; Huang et al., 2008 ; Rengaraj et al., 2006 ; Sun et al., 2008 ; Wei et al., 2007 ; Baran et al., 2008 ; Xiao et al., 2007]. En étudiant les effets du pH sur la dégradation photocatalytique des colorants, deux choses doivent être prises en considération: i) les effluents industriels peuvent ne pas être neutre, et ii) le pH du mélange réactionnel influe sur les propriétés de la charge superficielle des photocatalyseurs [Chakrabarti et Dutta, 2004].

Sleiman et al. [Sleiman et al., 2007] ont rapporté l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique du jaune métanile, un colorant anionique avec un groupe sulfonate, avec le  $\text{TiO}_2$  sous irradiation UV. Leurs résultats indiquent que l'efficacité du procédé n'est pas considérablement affectée sur une gamme de pH (4,0 à 8,0). Ils ont ajouté que l'interprétation de l'effet du pH peut être principalement expliquée par une modification de la double couche électrique de l'interface de l'électrolyte solide, qui par conséquent affecte le processus de sorption-désorption et la séparation des paires électron-trou photogénérées à la surface des particules du semi-conducteur. Leur étude a également expliquée que comme le jaune métanile est un colorant anionique et possède un groupe sulfonate, son adsorption est favorisée à faible pH (le taux d'adsorption est presque deux fois plus élevé à  $\text{pH}=4,0$  par rapport à celui à pH neutre). Les résultats de leurs recherches ont montré que la nature de la substance à dégrader affecte le pH du milieu.

Zhiyong et al. [Zhiyong et al., 2007] dans leur travail ont dopé le catalyseur avec une activité plus élevée dans le processus photocatalytique ( $\text{ZnSO}_4\text{-TiO}_2$ ), ils ont rapporté l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique de l'Orange II, un colorant anionique avec un groupement  $-\text{SO}_3$ . Leurs résultats ont montré que l'activité photocatalytique a été plus favorisée à faible pH=3,0, mais a avancée à un rythme plus lent et inefficace à pH=10,0. Il est important de noter que la dégradation photocatalytique de certains colorants est plus efficace à pH environ neutre [Chen et al., 2007], et certain autres dans un milieu alcalin [Saquiba et al., 2008]. Il a déjà été noté que dans un milieu alcalin, il ya une plus grande probabilité pour la formation des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), qui peut agir comme un oxydant, ce qui augmente le taux de photodégradation du colorant [Zhang et al., 2002].

En résumé, le Tableau I.16 présente l'influence du pH sur la photodégradation de différents colorants. Le tableau révèle que les différents colorants ont une activité différente dans la réaction photocatalytique. Certains sont photocatalytiquement dégradés à faible pH, tandis que d'autres le sont à un pH plus élevé. Tout cela peut être attribué à la nature du polluant à dégrader. Par conséquent, il est important d'étudier la nature des polluants à dégrader, et déterminer le pH optimum juste pour les dégrader photocatalytiquement.

**Tableau I. 16 :** Influence du pH sur la dégradation photocatalytique de différents polluants.

Type de polluant	Source de lumiere	Photocatalyseur	Domaine de pH testé	pH optimale	Ref
Patent Blue VF	UV	TiO <sub>2</sub>	3,0 – 11,0	11,0	[Saquiba et al., 2008]
Salicylic Acid	UV	TiO <sub>2</sub>	1,0 – 11,0	2,3	[Su et al., 2004]
Orange G	UV	Sn/TiO <sub>2</sub> /AC	1,0 – 12,0	2,0	[Sun et al., 2006]
BRL K	UV	TiO <sub>2</sub>	4,5 – 11,8	7,2	[Chen et al., 2007]
Méthyle Orange	UV	Pt-TiO <sub>2</sub>	2,5 – 11,0	2,5	[Huang et al., 2008]
Orange G	Visible	N-TiO <sub>2</sub>	1,5 – 6,5	2,0	[Sun et al., 2008]
Acid Red B	UV	Ce-TiO <sub>2</sub>	1,5 – 7,0	1,5	[Wei et al., 2007]
4-Chlorophenol	UV	N-TiO <sub>2</sub>	2,0 – 5,0	3,0	[Yu et al., 2007]
Orange II	Solar	Zn-TiO <sub>2</sub>	3,0 – 10,0	3,0	[Zhiyong et al., 2007]
Bromocresol Purple	UV	TiO <sub>2</sub>	4,5 et 8,0	4,5	[Baran et al., 2008]
Fast Green FCF	UV	TiO <sub>2</sub>	3,0 – 11,0	4,4	[Saquiba et al., 2008]

L'influence du pH de la solution sur l'activité photocatalytique du photocatalyseur Ni-TiO<sub>2</sub> sur la dégradation de 4-chlorophénol sous la lumière UV a également été étudiée [Yu et al., 2007]. Dans ce cas, les photocatalyseurs ont été préparés à différents pH (de 2,0 à 5,0), et calciné à la même température, 500°C. Une augmentation de l'activité photocatalytique des nanoparticules de N-TiO<sub>2</sub> dopé a été trouvée quand le pH diminue de 3,0 à 5,0. Une autre diminution du pH à 2,0 a affectée négativement l'activité photocatalytique du catalyseur. Par conséquent, le pH optimal pour cette préparation de ce catalyseur particulier était de 3,0. La raison de l'effet négatif de la faible valeur de pH sur la performance du photocatalyseur est la possibilité d'une augmentation de la concentration de H<sup>+</sup> ce qui peut empêcher l'hydrolyse de Ti(OBu)<sub>4</sub> et réduit ainsi la taille cristalline des nanoparticules de N-TiO<sub>2</sub> dopé préparé. En plus, un pH trop faible telle que 2,0 aboutirait à une transformation de phase de l'anatase en rutile [Chen et Gu, 2002].

#### **II. 2.3.5. Influence de l'addition des oxydants**

Les rapports ont montré que les agents oxydants ont une grande influence sur la dégradation photocatalytique des colorants. Il a été démontré par Saquiba et ses collaborateurs. [Saquiba et al., 2008] que le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), le persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) et le bromate de potassium (KBrO<sub>3</sub>) ont une influence individuelle sur la dégradation de Fast Green FCF et le bleu patenté VF en utilisant le Hombikat UV 100 et le Degussa P25 comme des photocatalyseurs respectifs. Leurs résultats ont révélé que le bromate de potassium et le persulfate d'ammonium ont eu un effet bénéfique sur le taux de dégradation pour la décomposition du colorant FCF, en présence de UV 100, tandis que dans le cas du colorant VF, tous les électrons accepteurs ont été trouvés à améliorer sensiblement la vitesse de dégradation en présence de Degussa P25.

Huang et al. [Huang et al., 2008] ont également étudié l'effet de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la décoloration du méthyle orange. Ils ont rapporté que la vitesse de décoloration a augmenté avec l'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'expérience a été menée dans une gamme de concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,4 à 2 mM L<sup>-1</sup>. Ils ont trouvé une concentration optimale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> égale à 1,2 mM L<sup>-1</sup> pour la décoloration photocatalytique d'une solution de méthyle orange par le TiO<sub>2</sub> dopé par le Pt modifié et chargé sur une zéolite naturelle. En fait, l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a amélioré la réaction. Zhiyong et al. [Zhiyong et al., 2008] a également signalé que l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1

mM) à une solution de méthyl orange par l'intermédiaire de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (0,5 g L<sup>-1</sup>) sous l'irradiation de la lumière solaire provoque la dégradation de méthyle orange en 1 h.

L'oxygène est nécessaire comme accepteur d'électrons afin de maintenir la réaction photocatalytique, et la quantité de l'oxygène mise en jeu dans le processus est un paramètre important. Le flux d'air (d'oxygène) dans le système photocatalytique doit être bien régler, un mauvais flux de l'oxygène peut entraîner un effet défavorable sur la réaction photocatalytique tel que rapporté dans d'autre études [Chakrabarti et Dutta, 2004].

Konstantinou et Albanis [Konstantinou et Albanis, 2004] ont affirmé que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> étaient bénéfiques pour la photoxydation des colorants de différents groupes chimiques y compris le groupe des colorants azoïques. Ceci est en accord avec les résultats de Augugliaro et ses collaborateurs. [Augugliaro et al., 2002] et, Saquib et Muneer [Saquib et Muneer, 2003]. Les réactifs radicalaires intermédiaires (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> et •OH) formé à partir de ces oxydants par des réactions avec les électrons photogénérés peuvent exercer une double fonction: comme des oxydant fort eux-mêmes et comme piègeurs d'électrons, inhibant ainsi la recombinaison électron-trou sur la surface de semi-conducteur [Carp et al., 2004] selon les équations suivantes:



Il convient de noter que l'ajout de peroxyde augmente la vitesse de la réaction en présence d'un apport d'oxygène adéquat, parce que la solution peut être en manque d'oxygène à la suite à soit la consommation d'oxygène ou le transfert lent de la masse d'oxygène. Similairement, la présence de persulfate affecte positivement le taux de minéralisation.

D'autres travaux [Sun et al., 2006 ; Sun et al., 2008] ont également montré l'effet des oxydants sur la réaction photocatalytique. Il a été souligné dans le cadre de leurs

résultats que le problème pratique en utilisant le TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur est la recombinaison indésirable des électrons-trous, qui en absence des accepteurs ou des donneurs d'électrons appropriés, est extrêmement efficace et représente donc une étape majoritaire de perte d'énergie, ce qui limite le rendement quantique réalisable. Ils ont donc émis l'avis que, une seule stratégie pour inhiber la recombinaison électron-trou est d'ajouter des accepteurs d'électrons irréversibles dans le système réactionnel, et ils ont utilisé le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour étudier son effet sur la photodégradation de l'Orange G (OG) sur le TiO<sub>2</sub> N-dopé sous différentes sources de lumière.

Les résultats ont indiqué qu'il y avait une dose optimale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, où l'efficacité de la dégradation de l'OG sur le TiO<sub>2</sub> N-dopé atteint son maximum. A un dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> supérieur à l'optimum, la dégradation de l'OG a diminué, parce que les radicaux <sup>•</sup>OH et les trous de la bande de valence peuvent être consommé par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lui-même comme donnée dans les équations (I.40) - (I.41) [Coleman et al., 2007 ; Mahmoodi et al., 2006]. Au même temps, la recombinaison radicale-radical, comme une réaction compétitive, doit être prise en compte, comme décrit dans l'équation (I.42) [Konstantinou et Albanis, 2004].



Ces auteurs ont trouvé une inhibition de la dégradation photocatalytique de l'OG en présence d'un excès en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En outre, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut être adsorbé sur les particules de TiO<sub>2</sub> pour modifier leurs surfaces et diminuer par la suite son activité catalytique [Tanaka et al., 1989].

De plus, la longueur d'onde et l'intensité des sources lumineuses affectent la performance de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme agent oxydant dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques. Cela a également été démontré par Sun et al. [Sun et al., 2006]. Leurs résultats ont montré que la dose optimale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la photodégradation de OG sous les rayonnements solaires était de 5,0 mM L<sup>-1</sup>, alors que dans la lumière visible était de 15,0 mM L<sup>-1</sup>.

Afin d'améliorer le rendement de la réaction photocatalytique de  $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$  dopé, Rengaraj et Li [Rengaraj et Li, 2007], ont utilisé l'acide formique avec une simple structure moléculaire d'un seul carbone en tant que piègeur de trou afin de tester son effet sur la réduction des nitrates. L'oxydation de l'acide formique en dioxyde de carbone est simple et comporte le minimum de produits intermédiaires [Aguado et Anderson, 1993 ; Sanuki et al., 1999]. En outre, l'acide formique est capable de former des radicaux réducteurs, ce qui pourrait aider dans la réaction de réduction [Kaise et al., 1994].

Rengaraj et Li [Rengaraj et Li, 2007] ont confirmé à partir de leur étude que sans l'utilisation de l'agent piègeur de trou (acide formique), il n'existait aucune activité catalytique soit pour le  $\text{TiO}_2$  ou pour le  $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$  dans la solution de nitrate. Ils ont également noté qu'il ya un dosage optimale du piègeur qui doit être utilisés pour la photodégradation de nitrate dans la réaction spécifique considérée.

#### **II. 2.3.6. Influence de la concentration initiale en catalyseur**

Les effets de la concentration du catalyseur sur la dégradation photocatalytique des colorants dans les eaux usées ont été étudiés [Konstantinou et Albanis, 2004 ; Saquiba et al., 2008 ; Chen et al., 2007 ; Huang et al., 2008 ; Sun et al., 2008 ; Liu et al., 2006]. Konstantinou et Albanis [Konstantinou et Albanis, 2004], dans leur revue de la dégradation photocatalytique assistée par le  $\text{TiO}_2$  des colorants azoïques en solution aqueuse, qui ont rapporté que dans tout système de réacteur, les taux initiaux de dégradation se sont avérés directement proportionnelles à la concentration du catalyseur, en milieu hétérogène. Ils ont en outre observé qu'il existe une limite de la concentration du catalyseur qui doit être utilisé pour la photodégradation d'un polluant dans les eaux usées, au-dessus duquel le taux de la photocatalyse va diminuer. Ceci est en accord avec des rapports récents [Chakrabarti et Dutta, 2004 ; Saquiba et al., 2008 ; Chen et al., 2007 ; Huang et al., 2008 ; Sun et al., 2008 ; Liu et al., 2006]. Konstantinou et Albanis [Konstantinou et Albanis, 2004] ont également rapporté que le taux de dégradation est amélioré pour une masse de catalyseur optimale de 0,4 - 0,5  $\text{g L}^{-1}$ . Cela semble différent des rapports récents présentés dans le tableau I.17, bien que l'un des rapports est en accord avec leur rapport.

Cette amélioration de dégradation par l'augmentation de la masse du catalyseur est due à l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du photocatalyseur, conduisant à une augmentation du nombre des radicaux hydroxyles et superoxydes. De plus, lorsque la concentration du catalyseur augmente au-dessus de la valeur optimale, le taux de dégradation diminue à cause de l'interception de la lumière par la suspension [Chakrabarti et Dutta, 2004]. Sun et al. [Sun et al, 2008] ont ajouté que la présence du catalyseur en excès empêche l'illumination, le radical  $\bullet\text{OH}$ , un oxydant primaire dans le système photocatalytique a diminué et le rendement de la dégradation est en conséquence réduit. En outre, l'augmentation de la concentration en catalyseur au-delà de l'optimum peut entraîner l'agglomération des particules du catalyseur, d'où la surface du catalyseur devient indisponible pour l'absorption des photons, et le taux de dégradation diminue [Huang et al, 2008].

**Tableau I.17** : Influence de la concentration du catalyseur sur la dégradation photocatalytique de différents polluants.

Type de polluant	Source de lumière	Catalyseur	Domaine de TiO <sub>2</sub> (g L <sup>-1</sup> ) testé	TiO <sub>2</sub> optimale	% Dégradation	Ref
Vert Intense (Fast Green (FCF))	UV	TiO <sub>2</sub>	0,5 – 4,0	Augmentation continue	Non indiqué	[Saquiba et al., 2008]
Acide Bleu	UV	TiO <sub>2</sub>	0,5 – 4,0	2,0	Non indiqué	[Saquiba et al., 2008]
Orange G	UV	Sn/TiO <sub>2</sub> /AC	5,0 – 15,0	12,5	99,1/h	[Sun et al., 2006]
Everdirect Bleu (BRL)	UV	K-TiO <sub>2</sub>	0 – 2,0	1,5	-	[Chen et al., 2007]
Méthyle Orange	UV	Pt-TiO <sub>2</sub>	0,5 – 6,0	3,0	90,5 (Temps non indiqué)	[Huang et al., 2008]
Méthyle Orange	Visible	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0 – 1,0	0,055	-	[Liu et al., 2006]

### **II. 2.5.7. Influence de dopage du catalyseur**

Les effets des teneurs des dopants sur l'activité photocatalytique des photocatalyseurs ont été étudiés [Wei et al., 2007 ; Bouras et al., 2007 ; Ding et al., 2008 ; Li et al., 2007 ; Liao et al., 2008 ; Rengaraj et Li, 2006 ; Xu et al., 2002]. Les résultats de Bouras et al. [Bouras et al., 2007] ont révélé que la dégradation photocatalytique du colorant Bleu 41 basique sous la lumière UV est favorable en présence de TiO<sub>2</sub> pur, qu'en présence de TiO<sub>2</sub> dopé par le fer (Fe). Une diminution continue du pourcentage de la dégradation du colorant de 80 à environ 1 lorsque la teneur du dopant augmente de 0 à 30 % en Fe est observé. La même tendance a été observée pour le Cr-TiO<sub>2</sub> et la Co-TiO<sub>2</sub>, mais à un différent pourcentage de réduction. Il s'agit d'un signe sur le fait que les métaux de transition du dopage de TiO<sub>2</sub> peuvent parfois être nuisibles à la dégradation photocatalytique de certains colorants.

D'autre part, le dopage TiO<sub>2</sub>-métal est toujours avantageux à la dégradation photocatalytique des colorants dans les eaux usées comme le montre le Tableau I.9, mais pour Bouras et al. [Bouras et al., 2007]. Le dopant optimal, soit en moles % ou en poids % varie d'un catalyseur à un autre. Le Tableau I.18 montre l'effet de la teneur en dopant sur l'activité photocatalytique des photocatalyseurs; et à partir de tableau, le pourcentage optimal du dopant varie de 0,06 à 1,0 pour la dégradation des colorants dans les eaux usées, et de 1,25 à 2,25 pour la production d'hydrogène. Toute nouvelle augmentation de la teneur en dopant, exerce un effet négative sur l'activité du photocatalyseur.

Liao et al. [Liao et al., 2008] ont montré qu'il existe un rapport particulier de Zn à Ti qui doit produire un optimum de dégradation de méthyle orange. Lors de l'utilisation de deux différents agents tensioactifs (Sodium dodécyl benzène sulfonate (DBS) et dodécyle de sodium sulfonate (SDS)); le rapport Zn/Ti de 0,25/1,0 donne le taux de réaction le plus élevé à des températures de calcination de 600, 700 et 800°C. Zhiyong et al. [Zhiyong et al., 2007] ont également rapporté sur les effets du dopage de TiO<sub>2</sub> avec le ZnSO<sub>4</sub>. Ils ont observé qu'il y avait beaucoup d'amélioration dans la décoloration de l'Orange II par dopage du TiO<sub>2</sub> avec différentes % en moles de Zn.

Leur rapport a également montré qu'un contenu de dopage plus élevé que 4 % en mole de Zn semble affecter négativement la surface de TiO<sub>2</sub> et empêche l'adsorption du réactif. Leur contenu de dopage optimal semble être de 2% en mole de Zn. Le TiO<sub>2</sub> codopé par le Bore et le Cérium a également été rapporté [Wei et al., 2007]. Le contenu des différents dopants à des différents rapports a également exercé des effets différents sur l'activité photocatalytique du photocatalyseur préparé. Dans ce cas, le meilleur contenu de dopage était de 1,6 et 0,5 % en poids de B et Ce respectivement.

Li et al. [Li et al., 2007] ont offert une explication pour l'augmentation continue de l'activité du photocatalyseur avec l'augmentation de la teneur en dopant jusqu'à ce qu'il atteigne l'optimum. Premièrement, en utilisant les métaux alcalino-terreux, le métal oxyde (MO) déposé sur les particules de TiO<sub>2</sub> peut former une couche de surface chargée, qui permet de séparer les paires électron-trou photo-induits. Quand la concentration du dopant augmente, la barrière de surface devient supérieure et les paires électron-trou à l'intérieur de la région sont efficacement séparées par le large champ électrique. Deuxièmement, en raison de la différence de négativité d'électrons entre Ti et M, le Ti-O-M formé par M<sup>2+</sup>, et réalisé en pénétrant dans la surface superficielle de TiO<sub>2</sub> pourrait promouvoir les charges à transférer, ce qui entraîne une augmentation de l'activité photocatalytique. Troisièmement, le dopage des ions métalliques alcalino-terreux peut provoquer une déformation du treillis et produire des défauts dans le cristal. Les défauts peuvent inhiber la recombinaison des paires électron-trou et, éventuellement, augmenter l'activité.

Lorsque de plus, l'existence d'un dopant sur la surface de la particule de TiO<sub>2</sub> réduit la surface spécifique de TiO<sub>2</sub>, il empêche l'adsorption du réactif et donc, inhibe l'activité photocatalytique [Liu et al., 2005]. Un excès de la quantité de dopant à la surface de la particule de TiO<sub>2</sub> peut notamment entretenir un effet d'écran contre la lumière UV et inhibe le transfert électron et trou interfaciales, ce qui se traduirait par une faible photo-activité [Li et al., 2007]. D'autre part, Xin et al. [Xin et al., 2008] ont observé que l'excès de l'oxygène libre et des espèces du dopant (Cu) peut devenir le centre de la recombinaison d'électrons-trous photo-induits, et que l'excès de P-type Cu<sub>2</sub>O peut recouvrir la surface du TiO<sub>2</sub>, ce qui conduit à une diminution de l'activité photocatalytique du photocatalyseur.

**Tableau I.18 :** Effet du contenu de dopant sur l'activité photocatalytique des photocatalyseurs.

Type de polluant et la production d'hydrogène	Source de lumière	photocatalyseur	Domaine de dopage (%)	Optimale de dopage (%)	Ref
Acide Orange 7	UV	Pt-TiO <sub>2</sub>	0–2,0	2,00	[Kryukova et al., 2007]
Orange II	Suntest lamp	ZnSO <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub>	0–6,0	2,00	[Zhiyong et al., 2007]
Méthyle orange	UV	(Pt-TiO <sub>2</sub> pillard clay)	0–2,0	0,50	[Ding et al., 2008]
Production d'hydrogène		Be-TiO <sub>2</sub>	0–4,5	1,25	[Li et al., 2007]
		Mg-TiO <sub>2</sub>	0–4,5	1,25	
		Ba-TiO <sub>2</sub>	0–4,5	2,25	
		Ca-TiO <sub>2</sub>	0–4,5	2,25	
		Sr-TiO <sub>2</sub>	0–4,5	2,25	
Méthyle orange	UV	ZnO-TiO <sub>2</sub>	0–0,5	0,25	[Liao et al., 2008]
Bisphenol A	UV	Ag-TiO <sub>2</sub>	0–2,0	1,00	[Rengaraj et Li, 2006]
Nitride	Visible	Sm <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	0–2,0	0,50	[Xu et al., 2002]
Rhodamine B	UV	Zn-TiO <sub>2</sub>	0–2,0	0,50	[Liu et al., 2005]
Rhodamine B	UV	Cu-TiO <sub>2</sub>	0–3,0	0,06	[Xin et al., 2008]

#### **II.2.4. Etudes antérieures sur les colorants choisis dans cette étude**

Les quatre colorants utilisés dans cette étude sont deux colorants azoïques : le Méthyle Orange (MeO) et le Rouge de Méthyle (RMe), et deux colorants triphénylméthane : le Bleu de Bromophénol (BBP) et le Bleu de Bromothymol (BBT).

Dans cette partie nous présentons une recherche bibliographique sur les différents techniques utilisés pour dégrader les colorants utilisés dans cette étude, Pour mieux comprendre le comportement de ces colorants en solution aqueuse et sous l'irradiation UV et en présence de TiO<sub>2</sub>.

Les résultats trouvés sont résumés dans ce qui suit:

##### **II.2.4.1. Le méthyle orange**

La dégradation du méthyle orange (colorant azoïque) par les procédés d'oxydation avancée est largement étudiée. Dans ce qui suit, nous citons quelques exemples avec un résumé des résultats trouvés:

**N. Guettaï et H. Ait Amar (2005)**, ont étudié les cinétiques d'adsorption et de dégradation photocatalytique du méthyle orange sur le TiO<sub>2</sub>-P25. L'étude de l'adsorption a montré que les cinétiques d'élimination de ce colorant suivent le modèle de Langmuir qui a permis de calculer la constante et la quantité maximale d'adsorption ( $K_{ads} = 7,06 \cdot 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$  et  $Q_{max} = 14,65 \text{ mg g}^{-1}$ ). L'étude photocatalytique a montré que l'élimination du méthyle orange est plus rapide en milieu acide (pH= 2-3) et le modèle de Langmuir–Hinshelwood est bien adapté au cinétique de sa dégradation ( $K_{ads} = 7,79 \cdot 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$ ).

S. Al-Qaradawi et S.R. Salman (2002), ont étudié l'influence de certains paramètres opératoires tels que: la masse du catalyseur, la concentration initiale du colorant et le pH sur la dégradation photocatalytique du méthyle orange en présence de TiO<sub>2</sub> en suspension.

Une étude comparative entre la dégradation photocatalytique et sonophotocatalytique du méthyle orange a été menée par **N. J. Bejarano-Pérez et M. F. Suarez-Herrera (2007)** et qui a montré un effet synergique entre la sonolyse et la photocatalyse.

Les photo-produits issus de la photocatalyse du méthyle orange ont été identifiés par **R. Comparelli et al. (2005)** et ils ont proposé un mécanisme de dégradation. Tous les sous-produits ont été identifiés par analyses HPLC-MS.

**Miaoliang Huang et al. (2007)**, ont étudié la dégradation photocatalytique du méthyle orange en solution aqueuse sous l'irradiation UV et en présence de Pt avec la zéolite naturelle (Pt-TiO<sub>2</sub>/zéolites). Une amélioration de la photodégradation de ce colorant a été observée en présence du catalyseur préparé (Pt-TiO<sub>2</sub>), un taux de décoloration de 86,2% a été obtenu dans un temps d'irradiation de 30 min pour un optimum de dopage par Pt de 1,5 % en poids.

**Luminita Andronic et Anca Duta (2008)**, ont étudié l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> pour la réaction de photodégradation du méthyle orange. L'effet de la concentration initiale en colorant, le pH, la quantité et le type de TiO<sub>2</sub> ont été étudiés. Le taux de photodégradation de ce colorant peut être estimé comme cinétique de premier ordre. L'adsorption sur le TiO<sub>2</sub> est une condition préalable à la photodégradation, et les cinétiques de dégradation suivent le modèle de Langmuir Hinshelwood.

**Jihui Li et al. (2007)**, ont étudiés la dégradation du méthyle orange en solution aqueuse en présence de nano-TiO<sub>2</sub>/exfoliated par la combinaison d'ultrason/adsorption/photocatalyse. Les résultats expérimentaux ont montré un effet synergique de cette combinaison. Il a été prouvé que les rapports d'élimination relatives à l'adsorption et à la capacité photocatalytique du substrat ont été influencés par: l'intensité des irradiations UV, le temps de réaction, la température de réaction, la valeur du pH initiales et la concentration initiale de la solution de MeO. En outre, il a été démontré que la combinaison était très efficace et utile à éliminer les molécules de méthyle orange.

#### **II.2.4.2. Le rouge de méthyle**

Peu d'études antérieures ont été menées sur la dégradation de rouge de méthyle. Nous pouvons cependant citer :

**Mascolo et al., (2007)** ont réalisé une comparaison de l'efficacité des nanoparticules immobilisées et le catalyseur TiO<sub>2</sub>-P25 en suspension pour la dégradation photocatalytique du rouge de méthyle par TiO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus ont montré que le catalyseur de Degussa TiO<sub>2</sub>-P25 est plus efficace que les nanoparticules supportées. Cette étude a démontré que le mécanisme de dégradation de ce colorant est le même en présence des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> ou de Degussa TiO<sub>2</sub>-P25 et tous les sous-produits ont été identifiés par analyses HPLC-MS.

**Nitin Kumar Singh et al. (2013)**, ont étudié la dégradation photocatalytique du rouge de méthyle en solution aqueuse par ZnO sous irradiation de lumière solaire. L'effet de la

concentration initiale de rouge de méthyle, la masse du catalyseur, le pH, l'intensité lumineuse et les sels inorganiques ont été étudiés. La vitesse de la décoloration de ce colorant suit une cinétique du premier ordre. Dans les conditions ambiantes et pour un pH neutre et une masse de catalyseur égale à  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , le rouge de méthyle ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) a été décoloré jusqu'à 99 % dans une heure du temps (1 h). L'élimination de la DCO a été de 53 %. La minéralisation du rouge de méthyle a été trouvée dépendante de la dose du catalyseur et du temps de l'irradiation solaire. Ainsi, une minéralisation de 80 % de la même solution du colorant a été possible pour une dose du catalyseur égale à  $1 \text{ g L}^{-1}$ . Le procédé n'était pas influencé par l'interférence des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}_2^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , et de l'acide humique, l'acide oxalique et l'acide citrique. Cependant, il a été fortement perturbé par la présence de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , l'acide maléique, l'acide malique et l'acide tartrique. Des études ont montré que la réaction était essentiellement régie par l'oxygène singulet et le radical superoxyde. Une vitesse d'agitation élevée et un recyclage du catalyseur ont rendu le processus plus économique. Le ZnO récupéré pourrait dégrader le rouge de méthyle jusqu'à 86% et 79% après le premier et le second cycle, respectivement.

**Comparelli et al. (2004)**, ont effectué une étude comparative de la dégradation photocatalytique du rouge de méthyle sous irradiation UV et en présence de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ . Les performances des nanoparticules immobilisées ont été comparées à leurs homologues commerciaux après immobilisation sur un support solide. L'influence de certaines conditions expérimentales, à savoir le pH et la concentration de colorant, a été étudiée par le suivi de la décoloration du colorant par spectrophotométrie. Plusieurs intermédiaires des sous-produits ont été identifiés par HPLC-MS, montrant que deux mécanismes différents étaient opératoires lors de l'oxydation photocatalytique.

#### **II.2.4.3. Le bleu de bromophénol**

L'activité photocatalytique des nanoparticules de  $\text{ZnS}$  « thioglycerol capped and uncapped » a été étudiée pour la décoloration du bleu de bromophénol, le cristal violet et le rouge réactive par Sharma et al. (2012). Les trois colorants ont été décolorés après 3 heures d'irradiation UV. Cependant les irradiations solaires étaient plus efficaces pour la décoloration et la minéralisation de ces colorants.

**Serge Alain Djepang et al. (2014)**, ont utilisé des méthodes photocatalytiques couplés avec le plasma d'air humide pour la dégradation de Bleu de Bromophénol. Le plasma d'air humide a été appliqué pour l'oxydation d'une solution aqueuse du bleu de bromophénol. Le traitement

du plasma a été couplé avec le TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur avec et sans la poudre du coquille d'huître pour le contrôle de l'acidité. Les cinétiques de dégradation ont été étudiées sous différentes conditions telles que le temps de traitement, la concentration de la solution, le type et la concentration du catalyseur. L'élimination du colorant a été réalisée avec et sans le TiO<sub>2</sub> et le coquille d'huître: une dégradation maximale a été atteinte après 20 min de traitement à un pH initial= 2,4 pour une concentration en TiO<sub>2</sub> de 3 g L<sup>-1</sup> (61,21%) et de coquille d'huître de 0,4 g L<sup>-1</sup> (28,48%).

Chairin et al. (2012), ont utilisé une enzyme de la laccase (purifiée à partir de *Trametes polyzona*) comme un biocatalyseur pour la biodégradation et la décoloration des colorants synthétiques. Tous les colorants synthétiques utilisés dans cette expérience: Bleu de Bromophénol, Bleu de Remazol Brilliant R, Méthyle Orange, Noir Relative 5, le Rouge Congo, et l'Orange d'Acridine ont été décolorés par la laccase. Cette étude présente que la laccase de *T. polyzona* est une enzyme efficace ayant un potentiel élevé pour la désintoxication de l'environnement et la décoloration des colorants synthétiques.

#### II.2.4.4. Le bleu de bromothymol

Après une recherche bibliographique sur le bleu de bromothymol, aucune étude sur la dégradation de ce colorant par les procédés d'oxydation avancées n'a été trouvée. Cependant, la décoloration du bleu de bromothymol par d'autre méthode chimique (plasmachimique) a été effectuée par Doubla et al. (2008), qui ont montré que la couleur d'une solution aqueuse du substrat disparaît quand elle est exposée à la technique de la décharge électrique. L'ajout de NaN<sub>3</sub> réduit le taux de décoloration plasmachimique de bleu de bromothymol. En revanche, l'addition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a augmenté le taux de la décoloration de ce colorant par ce procédé.

#### II.2.5. Historique et domaines d'application de la photocatalyse

La photoactivité du dioxyde de titane a été décrite pour la première fois en 1921 par Carl Renz [Renz, 1921] où il a évoqué le changement de couleur du TiO<sub>2</sub> irradié par de la lumière naturelle en présence de composés organiques. Quelques années plus tard, en 1929, Keidel [Keidel, 1929] a observé la décomposition de certains additifs dans les peintures en présence de TiO<sub>2</sub> illuminé. L'oxydation du CO sur ZnO irradié a été étudiée pour la première fois par Doerffler et Hauffe en 1964 [Doerffler et Hauffe, 1964].

En 1970, La photocatalyse hétérogène a été étudiée à Lyon par Formenti et Teichner [Formenti et al., 1970] où ils ont montré l'efficacité de ce procédé pour l'oxydation partielle

des alcanes et des hydrocarbures oléfiniques. En 1972, ces auteurs ont publié leurs travaux concernant la dégradation photocatalytique partielle de paraffines, de cétones et d'aldéhydes en présence de TiO<sub>2</sub> [Formenti et al., 1971].

En 1972, Fujishima et Honda [Fujishima et Honda, 1972] ont démontré la décomposition de l'eau par photocatalyse à la surface d'électrode de TiO<sub>2</sub>. En 1983, Fox et Chen [Fox et Chen, 1983] ont étudié l'oxydation photocatalytique des amines aliphatiques en utilisant le TiO<sub>2</sub> en suspension.

Par la suite, la photocatalyse au TiO<sub>2</sub> a été appliquée pour la dégradation des divers polluant comme les pesticides [Herrmann et Guillard, 2000; Devipriya et Yesodharan, 2005], les insecticides [Topalov et al., 2003], les composés azotés [Low et al., 1991; Kim et Choi, 2002], les colorants [Karkmaz et al., 2004; Sahel et al., 2010; Guillard et al., 2003] qui sont susceptibles d'être complètement oxydés en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. La photocatalyse est également utilisée pour l'élimination des bactéries, des virus et des champignons [Malato, et al., 2007 ; Bui et al., 2008].

Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement : la purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO<sub>x</sub>) qui provoquent des pluies acides [Ibusuki et Takeuchi, 1994; Negishi et al., 1998], l'élimination des odeurs [Guillard et al., 2008 ; Yaron, 2010], l'application dans les revêtements auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.) [Madaeni et Ghaemi, 2007; Ding et al., 2010]. La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer [Fujishima et al., 1986 ; Sakai et al., 1995 ; Cai et al., 1992 ; Blake et al., 1999], la production d'hydrogène [Kudo, 2007] et la synthèse de composés organiques [Hubbard et al., 1973].

### **III. Comparaison des différents procédés**

Un procédé idéal, adapté à la dégradation de 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. Pour les différents AOP présentés, les

principales réactions d'initiation assurant la production dans le milieu de radicaux hydroxyles. Tous ces procédés donnent lieu à une oxydation par les radicaux. Le choix d'un procédé se fera en fonction de son efficacité à générer les radicaux hydroxyles, de sa simplicité de mise en œuvre, de son coût, et de sa sensibilité aux conditions expérimentales (notamment au pH du milieu ou à la présence de composés organiques et inorganiques).

La plupart des POA 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. C'est pour l'ensemble des critères évoqués dans ce paragraphe que nous avons choisi de faire une étude comparative entre des différents POA, puis essayé de faire un couplage entre eux pour un traitement des colorants. En résumé, Les grands avantages et inconvénients de chaque procédé sont représentés dans le tableau I.19.

**Tableau I.19** : Performance des POAs pour la dégradation des polluants organiques réfractaires.

Techniques	Avantages	Inconvénients
O <sub>3</sub> /UV	Oxydant puissant; Production relativement simple de radicaux libres; Formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ce qui permet d'assurer un effet rémanent lors de la désinfection des eaux.	Traitement onéreux; réaction limitée par le transfert de masse; Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées; Minéralisation souvent incomplète; sous-produits inconnus.
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)	Oxydant puissant; décoloration rapide de la solution; minéralisation des colorants organiques. Requiert un apport constant en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; régénération limitée du catalyseur; Transport, stockage et manipulation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	Requiert un apport constant en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; régénération limitée du catalyseur; Transport, stockage et manipulation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Source importante et directe de radicaux hydroxyles; 100% de rendement quantique de la photolyse.	Transport, stockage et manipulation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée; faible coefficient d'absorption de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; production de sous-produits inconnus.
TiO <sub>2</sub> /UV	Installation simple; dégradation efficace des composés organiques.	Limitation par le transfert de masse; nécessité de récupération du catalyseur après réaction; efficacité et durée de vie limitée des lampes UV.
Électro-oxydation	Élimination efficace des composés organiques; pas d'ajout supplémentaire de réactifs chimiques; action directe et indirecte du courant électrique.	Efficacité de courant diminue au cours du traitement; réaction parasite (formation de O <sub>2</sub> moléculaire).
Sonochimie	Excellent transfert de masse; plusieurs modes dégradation : pyrolyse, cisaillement, attaque par les radicaux •OH.	Procédé coûteux; très sensible aux caractéristiques de l'effluent.

## **Conclusion**

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées.

Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, est évacué avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. L'aspect cancérigène s'exprime pour la plupart d'entre eux, par leurs métabolites résultant de la digestion enzymatique dans les parois intestinales des mammifères. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérigènes. Les procédés présentés dans ce chapitre ne répondent pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructifs. Mais un autre type de procédé : les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants capables de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable.

Au cours de ce travail, nous nous sommes surtout intéressés à l'adsorption de composés organiques sur  $\text{TiO}_2$  car il s'agit de la première étape essentielle au déroulement de la réaction photocatalytique. Afin de mieux comprendre les étapes suivantes, il apparaît intéressant de faire quelques rappels concernant la nature et la structure des oxydes semi-conducteurs dont fait partie  $\text{TiO}_2$ , qui est le catalyseur privilégié des réactions photocatalytiques.

*CHAPITRE II :*  
*Techniques expérimentales et*  
*méthodes analytiques*

Dans ce chapitre sont présentés les matériels et méthodes de l'ensemble des POA étudiés avec une description de l'ensemble des protocoles expérimentaux et des réacteurs utilisés pour chaque POA.

## I. Produits chimiques

### I.1. Réactifs chimiques

Tous les composés chimiques ont été choisis parmi les produits commerciaux de plus haute pureté disponible et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le tableau II.1 présente les formules chimiques, les pourcentages de pureté et la provenance des différents composés utilisés dans ce travail.

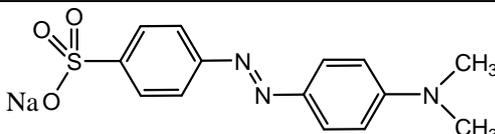
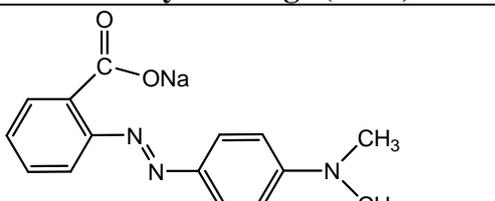
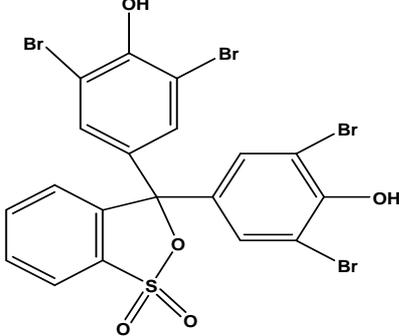
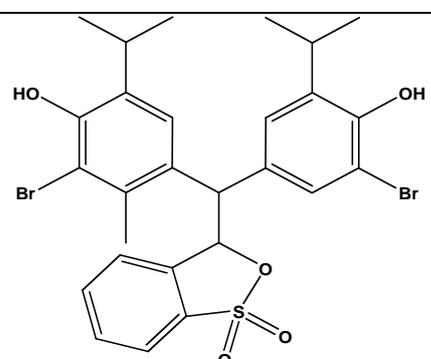
**Tableau II.1:** Quelques caractéristiques ainsi que la provenance des composés chimiques étudiés.

Produit	Formule	Provenance	Pureté ( $\geq$ %)
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	99
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo Erba	98
Acide chlorhydrique	HCl	Merck	25
Chlorure de sodium	NaCl	Labosi	99,5
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Labosi	30
Bicarbonate de sodium	NaHCO <sub>3</sub>	Prolabo	99
Carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Prolabo	99
Bichromate de potassium	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Prolabo	99
Sulfate de mercure	HgSO <sub>4</sub>	Sigma Aldrich	99
Sulfate d'argent	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma Aldrich	99
Tert-butanol	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	Prolabo	99

### I.2. Polluants étudiés

Les quatre colorants testés appartiennent à la grande famille des colorants anioniques. Ce sont le méthyle orange, le rouge de méthyle, le bleu de bromophénol et le bleu de bromothymol. Quelques caractéristiques ainsi que la provenance des polluants étudiés sont rassemblées dans le tableau II.2.

**Tableau II.2:** Structures et caractéristiques de colorants étudiés.

Colorant	Structure chimique	Groupe fonctionnel	Solubilité (g L <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{Max}}$ (nm)	pK <sub>a</sub>
Colorants Azoïques	 <p align="center"><b>Méthyle Orange (MeO)</b></p>	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N=N-	5,2	465	3,7
	 <p align="center"><b>Rouge de Méthyle (RMe)</b></p>	-COO <sup>-</sup> -N=N-	3,0	440	5,1
Colorants triphénylméthanes	 <p align="center"><b>Bleu de Bromophénol (BBP)</b></p>	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> >C=O	3,0	592	3,8
	 <p align="center"><b>Bleu de Bromothymol (BBT)</b></p>	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> >C=O	10	432	7,1

*i. Méthyle Orange (MeO):* autrement appelée l'Hélianthine, orangé III ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Sa formule chimique est  $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$  lorsqu'il est sous forme de sel et sa masse molaire est égale à  $327,33 \text{ g mol}^{-1}$ . Le couple acide-base correspondant est  $C_{14}H_{14}N_3O_2S-OH / C_{14}H_{14}N_3O_2S-O^-$ . Le  $pK_a$  de ce couple est 3,39.

*ii. Rouge de Méthyle (RMe):* Il est aussi appelé le "C.I. Acid Red 2" ou encore l'acide diméthylamino-4 phénylazo-2 benzoïque. Sa formule moléculaire brute est  $C_{15}H_{14}N_3O_2Na$  et sa masse molaire est égale à  $291,27 \text{ g mol}^{-1}$ . Le rouge de méthyle est un indicateur coloré de pH. Il est rouge à pH inférieur à 4,4, jaune au delà de 6,2 et orange entre les deux avec un  $pK_a = 5,1$ .

*iii. Bleu de Bromophénol (BBP):* aussi appelé tétrabromophénolsulfonephthaléine. Sa formule chimique est  $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$  et sa masse molaire est égale à  $669,96 \text{ g mol}^{-1}$ . Le bleu de bromophénol est un indicateur coloré de pH. Il est jaune pâle pour un  $pH < 3$ , et bleu pour un  $pH > 4,6$ . Il peut parfois être utilisé comme teinture bleue en milieu neutre. Sa zone de virage :  $3 < pH < 4,6$  est donc verte. Le bleu de bromophénol est également utilisé comme marqueur coloré afin de vérifier le bon déroulement d'une électrophorèse sur gel de polyacrylamide ou d'une électrophorèse en gel d'agarose.

*iv. Bleu de Bromothymol (BBT):* ou BBT ou dibromothymolsulfonephthaléine. Sa formule chimique est  $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$  et sa masse molaire est égale à  $624,38 \text{ g mol}^{-1}$ . Le BBT est un composé chimique souvent utilisé comme indicateur coloré de pH avec un  $pK_a = 7,10$ . En effet, il possède des propriétés halochromiques. La forme acide est jaune ( $pH < 7$ ) et la forme basique est bleue ( $pH > 7$ ). Entre ces deux pH, une solution contenant ce composé est de couleur verte (mélange des deux couleurs). Les propriétés halochromiques du bleu de bromothymol sont utilisées pour suivre les changements de pH durant les dosages acido-basiques notamment. Sa zone de virage comprenant le pH neutre, ce sont les dosages entre acides et bases fortes qui nécessitent un indicateur tel que le BBT, le point équivalent se situant à un pH de 7. En général, la zone de virage particulière du BBT permet d'indiquer rapidement si une solution est acide ou basique. Ce composé permet de détecter la présence de dioxyde de carbone, qui est un acide (acide carbonique  $H_2CO_3$  ou  $H_2O, CO_2$ ), par changement de couleur de bleu à jaune des cristaux. Le bleu de bromothymol est par ailleurs aussi utilisé comme pigment pour la teinture.

### I.3. Semi conducteurs

Les semi conducteurs utilisés dans cette étude sont les plus communément connus en photocatalyse, le tableau (II.3) présente quelques caractéristiques physico-chimiques des différents semi-conducteurs utilisés.

**Tableau II.3 :** Propriétés physiques des différents TiO<sub>2</sub> commerciaux et synthétisés.

Catalyseur	Composition (%) Anatase/Rutile	Surface BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Rayon moyen des pores (nm)	Taille des cristallites (nm)	pH (10% wt.)	Densité (Kg m <sup>-3</sup> )
<b>P25</b>	80 / 20	55	Non-poreux	30	3,0 - 4,0	3800
<b>PC50</b>	100	54	20,1	20 - 30	2,5 - 4,5	-
<b>PC100</b>	100	80 - 100	-	15 - 25	1,5 - 3,5	600 - 900
<b>PC105</b>	100	85 - 95	15,3	15 - 25	3,5 - 5,5	600 - 900
<b>PC500</b>	100	317	6,1	5 - 10	5,0 - 7,5	-

## II. Appareillage analytique

### II.1. La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

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

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

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

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.1})$$

La loi de Beer-Lambert pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times L \times C \quad (\text{II.2})$$

Où  $\varepsilon_\lambda$  = coefficient d'extinction du chromophore ( $\varepsilon = f(\lambda)$ )

$L$  = longueur de l'échantillon en cm

$C$  = concentration molaire de la solution

Le spectrophotomètre utilisé dans ce travail est un Helios  $\alpha$ -Unicam spectronic, possédant une gamme spectrale de 200 nm à 800 nm. La précision est de plus ou moins 1 nm et la

reproductibilité est de 0,1 nm. Une cellule en quartz de 10 mm a été employée. Deux sources de lumière sont utilisées: une lampe visible tungstène halogène et une lampe UV au deutérium. La vitesse de balayage a été fixée à 1200 nm min<sup>-1</sup>. Les blancs sont réalisés dans une cellule en quartz identique à la précédente avec de l'eau ultra pure. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

## **II. 2. pH-mètre**

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type *HANNA HI 8521*. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH= 4, pH= 7 et pH= 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basiques.

## **II. 3. Radiomètre**

Les flux lumineux émis par les lampes équipant les différents réacteurs ont été mesurés par un radiomètre (VLX 3W) équipé de différentes sondes permettant de mesurer l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes. Les longueurs d'ondes correspondant au maximum d'intensité des différents types de lampes :

- ❖ 254 nm pour les lampes UV-C
- ❖ 365 nm pour les lampes UV-A

La largeur spectrale de la bande de détection de chaque sonde est d'environ 2 nm.

## **III. Dispositifs expérimentaux**

Deux montages, de forme géométrique et composition différentes, ont été utilisés pour la réalisation de notre étude.

### **III.1. Dispositif d'irradiation photochimique**

Les études de dégradation des substrats par le procédé photochimique (Colorant/UV et Colorant/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) ont été réalisées dans un photoréacteur en quartz de 500 mL et 2,5 cm de diamètre équipé de trois lampes à basse pression de vapeur de mercure, qui fonctionne au voisinage de la température ambiante.

L'excitation des atomes de mercure permet l'émission des radiations grâce à la décharge électrique entre les électrodes. La lampe possède une puissance nominale électrique de 30 W. La pression dans la lampe varie entre 10<sup>-3</sup> et 10 mmHg. Un rayonnement monochromatique de 254 nm est émis avec un flux photonique incident de 0,04 mW cm<sup>-2</sup> pour chaque lampe. Cette longueur d'onde correspond à la raie de résonance du mercure.

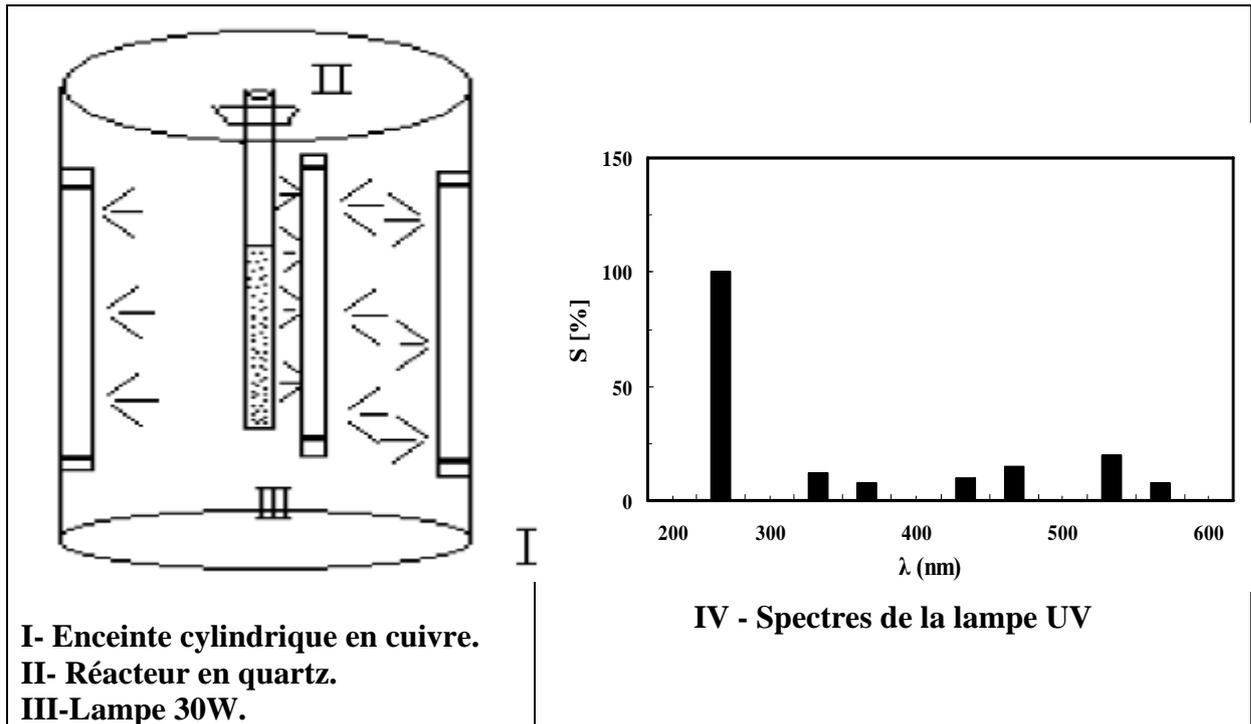
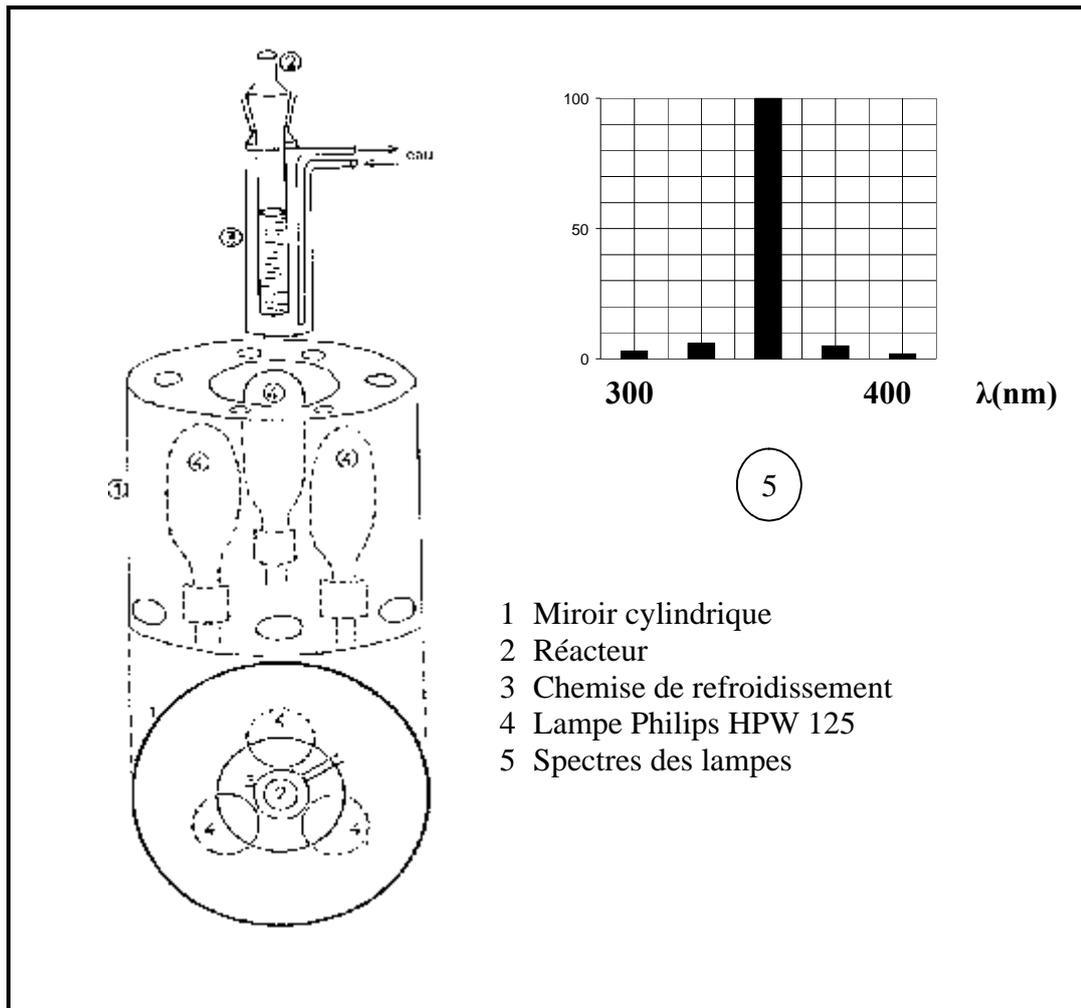


Figure II.1: Dispositif d'irradiation photochimique UV-C (longueur d'onde à 254 nm).

Le réacteur est placé au centre est recouvert par un cylindre d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis d'une part, et éviter toute réaction impliquant la lumière solaire, d'autre part.

### III.2. Dispositif d'irradiation photocatalytique

Les irradiations ont été effectuées à la longueur d'onde 365 nm à l'aide d'un dispositif équipé d'une, deux, trois ou quatre lampes de 125 W types Philips HPW 125, entouré d'un miroir cylindrique et placé sur une plaque d'agitation (Figure II.2). Ces lampes sont des lampes à vapeur de mercure moyenne pression, dont l'émission est filtrée par un globe noir qui laisse principalement passer la raie à 365 nm (environ 85% de l'énergie). Le réacteur en Pyrex, muni d'une chemise de refroidissement par eau, est placé dans l'axe du système.



**Figure II.2:** Dispositif d'irradiation photocatalytique monochromatique UV-A (longueur d'onde à 365 nm).

Le même dispositif a été utilisé dans l'étude du phénomène d'adsorption, sauf que dans ce cas, les lampes UV sont omises.

#### IV. Techniques expérimentales

##### IV.1. Préparation des solutions aqueuses des colorants

Des quantités de la poudre du colorant sont pesées et diluées dans de l'eau ultra pure, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique.

##### IV.2. Procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

On prépare 200 ml d'une solution colorée de concentration égale à  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; d'autre part, une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de concentration égale à  $5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  est préparée à partir d'une solution de 35 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Une certaine concentration de la solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est rajoutée à un

certain volume de la solution aqueuse du colorant, de façon à compléter un volume global de 50 ml. Le réacteur à double enveloppe, contenant ce mélange, est placé sur la plaque à agitation magnétique. Le suivi de la variation de la concentration résiduelle est assuré de la même manière que dans le cas de la photolyse.

### **IV.3. Procédé UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées, en appliquant le même protocole que celui suivi dans le système UV/TiO<sub>2</sub>. On prépare 50 ml d'une solution colorée de concentration donnée, après addition d'une concentration donnée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce mélange est introduit dans le bêcher à double enveloppe, en présence de 1 g L<sup>-1</sup> du semi conducteur. L'irradiation commence et des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps réguliers. L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV-visible, afin de déterminer la concentration résiduelle du colorant, au cours de son irradiation, en présence du semi-conducteur et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### **IV.4. Préparation des solutions des mélanges colorants/sels**

On prépare 200 ml d'une solution colorée de concentration égale à 100 mg L<sup>-1</sup>; d'autre part, une solution de sels (NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaCl) de concentration égale à 5 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> est préparée. Une certaine concentration de la solution de sels est rajoutée à un certain volume de la solution aqueuse du colorant, de façon à compléter un volume global de 50 ml. Ce mélange est introduit dans le réacteur à double enveloppe, en présence de 1 g L<sup>-1</sup> du catalyseur.

### **IV.5. Variation de la valeur du pH initial**

Le pH initial de la solution aqueuse des colorants est modifié, en vue de l'étude de l'effet de ce paramètre sur le taux de décoloration de la solution colorée, par addition de quelques gouttes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou de NaOH. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type HANNA HI 8521.

## **V. Protocole expérimentale**

### **V.1. Etude d'adsorption**

Toutes les études d'adsorption des colorants sur le catalyseur ont été menées dans un réacteur de 50 ml parfaitement agité par un agitateur magnétique. et sa température est contrôlée par la circulation d'eau dans la double enveloppe du réacteur et assurée par un bain thermostaté.

La solution du colorant (V= 50 ml) à une concentration désirée est introduite dans le réacteur avec une teneur donnée du catalyseur sous forme de poudre de dioxyde de titane.

A l'instant  $t = 0$  min, débute la cinétique d'adsorption. Un prélèvement est aussitôt effectué. Ensuite, des échantillons sont prélevés par une seringue à différents temps de contact. Les échantillons contenant de la poudre de  $\text{TiO}_2$  sont filtrés sur filtres Millipores  $0,45 \mu\text{m}$ . Les concentrations en colorant sont analysés par spectrométrie UV-Visible dans un domaine de longueur d'onde variable (200 à 800 nm).

### **V.2. Etude de la dégradation photolytique (photolyse directe)**

Dans le cas de la photolyse, la solution aqueuse de chaque colorant est irradiée par une lampe UV émettant à 254 nm, en absence des particules de  $\text{TiO}_2$ . Le même mode opératoire du protocole d'adsorption est suivi pour le prélèvement des échantillons et leur analyse, sans passage par l'étape de filtration.

### **V.3. Etude de la dégradation photocatalytique**

Le mode opératoire d'une expérience de dégradation photocatalytique est décrit ci-dessous. Une solution aqueuse du colorant est préparée à partir d'une solution mère concentrée, en générale  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Un volume de 50 ml de la solution du colorant à une concentration donnée est introduit dans le réacteur avec le catalyseur sous forme de poudre en suspension, l'agitation du réacteur est mise en route.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a un transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption atteint.

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égale à 15 minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quelque soit le couple adsorbant/adsorbat. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 30 minutes.

Après 30 minutes d'adsorption, un ou plusieurs échantillons de solution sont prélevés en fonction des analyses prévues. C'est à l'instant  $t = 0$  min de la cinétique de dégradation photocatalytique, les lampes sont allumées et le chronomètre est déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du composé organique à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photocatalytique est fonction de la molécule à dégrader et du réacteur utilisé.

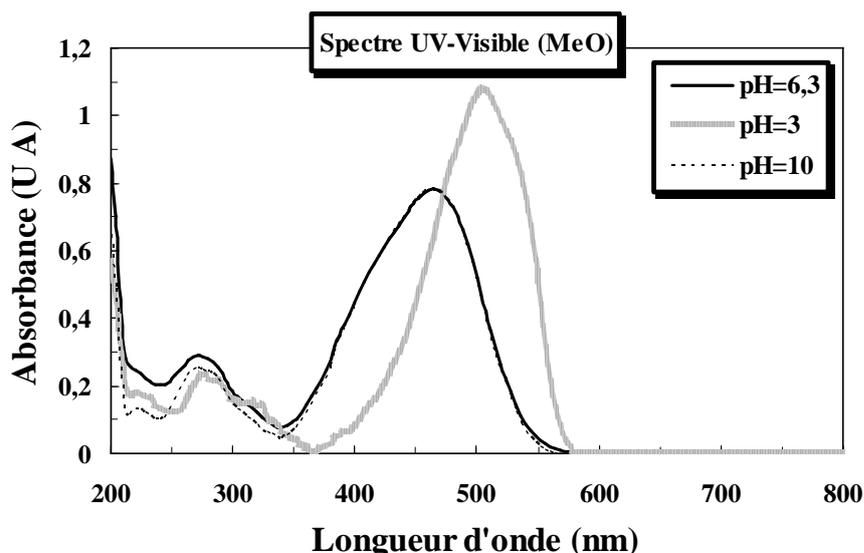
Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par un emballage opaque (aluminium). Les échantillons sont filtrés sur filtres Millipore 0,45  $\mu\text{m}$ . L'analyse est effectuée dans les minutes qui suivent le prélèvement.

## **VI. Etude spectrale des colorants étudiés**

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et le visible sont généralement enregistrés à l'aide de spectrophotomètres qui tracent la courbe de variation de la densité optique, en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde des radiations incidentes.

### **VI.1. Spectre UV-Visible du Méthyle Orange (MeO)**

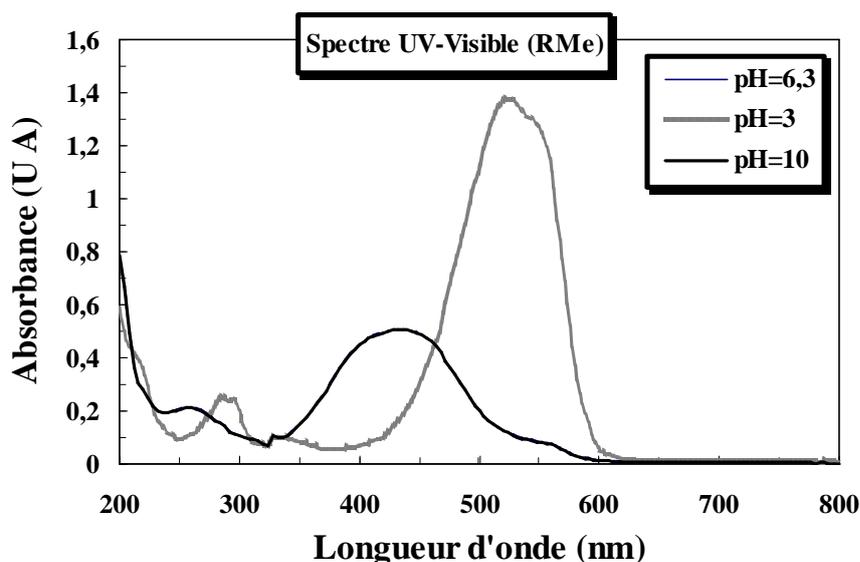
La figure II.3 représente le spectre du Méthyle Orange (MeO) obtenu à  $\text{pH} = 6,3$ , à  $\text{pH}$  acide et à  $\text{pH}$  basique. A  $\text{pH} = 6,3$  le spectre montre l'existence d'une seule bande dans la région du visible à 465 nm est due à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupement AZO ( $\text{N}=\text{N}$ ) et une bande d'absorption plus faible dans la région de l'ultraviolet situé à 272 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). La valeur du  $\text{pH}$  en milieu acide ( $\text{pH} = 3$ ) affecte le spectre d'absorption du colorant avec apparition d'un déplacement bathochromique de la bande principale étant située à 508 nm, et une augmentation significative d'absorption molaire, et la deuxième bande vers 280 nm. Par contre en milieu basique ( $\text{pH} = 10$ ), la forme anionique prédomine et aucun changement des bandes a été observé.



**Figure II.3:** Spectre d'absorption UV-Visible du Méthyle Orange (MeO) en solution aqueuse à différents milieux du pH. Condition :  $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ .

### VI.2. Spectre UV-Visible du Rouge de Méthyle (RMe)

La figure II.4 représente le spectre du Rouge de Méthyle (RMe) à pH= 6,3, à pH acide et à pH basique. A pH= 6,3, le spectre montre l'existence d'une bande dans la région de l'ultraviolet (UV) (270 nm), résultant de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et qui est due à la présence du benzène ; ainsi que la bande dans la région de visible (440 nm) relatives à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  et qui sont dues à la présence des groupes chromophores (N=N). Le pH basique n'affecte pas le spectre d'absorption de ce colorant. Par contre en milieu acide (pH= 3), un déplacement bathochromique de la bande principale vers 524 nm a été observé, et une augmentation significative d'absorption molaire et la deuxième bande vers 292 nm.



**Figure II.4:** Spectre d'absorption UV-Visible du Rouge de Méthyle (RMe) en solution aqueuse à différents milieux du pH. Condition :  $[\text{RMe}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ .

### VI.3. Spectre UV-Visible du bleu de Bromophénol (BBP)

La Figure II.5 représente le spectre d'absorption du colorant Bleu de Bromophénol (BBP) à différent pH. A pH= 6,3, le spectre montre l'existence de deux bandes dans la région de l'ultraviolet (UV) (308 nm et 380 nm) et une bande dans la région du visible (592 nm). Le pH basique n'affecte pas le spectre d'absorption de ce colorant. Par contre en milieu acide (pH= 3), un déplacement hypsochrome de la bande principale à été observé, et une diminution significative de l'intensité de la bande spectrale, avec apparition d'une nouvelle bande dans la région du visible ( $\lambda = 440$  nm), qui peut être due à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  au sein des liaisons  $C=C-C=O$  et  $C=C-C=C$ .

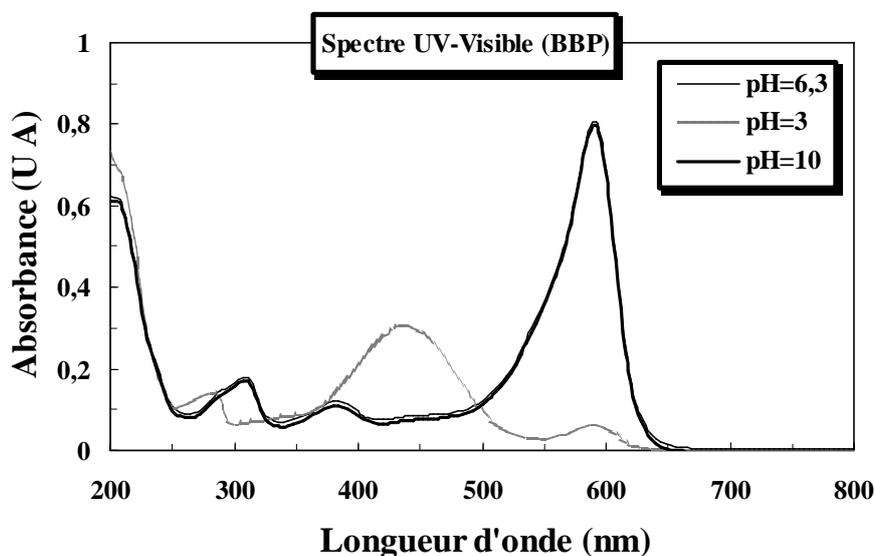
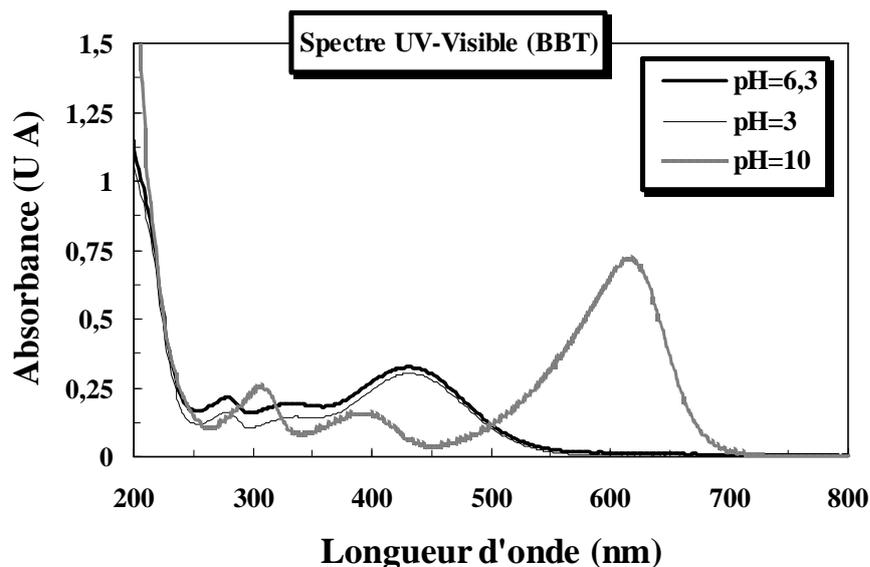


Figure II.5 : Spectre d'absorption UV-Visible du Bleu de Bromophénol (BBP) en solution aqueuse à différents milieux de pH. Condition :  $[BBP]=10 \text{ mg L}^{-1}$ .

### VI.4. Spectre UV-Visible du Bleu de Bromothymol (BBT)

La figure II.6 représente le spectre d'absorption du Bleu de Bromothymol (BBT) à différent pH. A pH= 6,3, le spectre montre l'existence d'une seule bande dans la région visible, relative à  $\lambda_{\text{max}} = 432$  nm, et deux bandes dans la région ultraviolette situées à 272 et 332 nm. Un pH acide (pH= 3) n'affecte pas le spectre d'absorption de ce colorant. Par contre en milieu basique (pH= 10), un déplacement bathochromique à été observé de la bande principale vers 612 nm avec une augmentation significative d'absorption molaire et les deux bandes dans la région ultraviolette sont déplacées vers 300 et 388 nm.

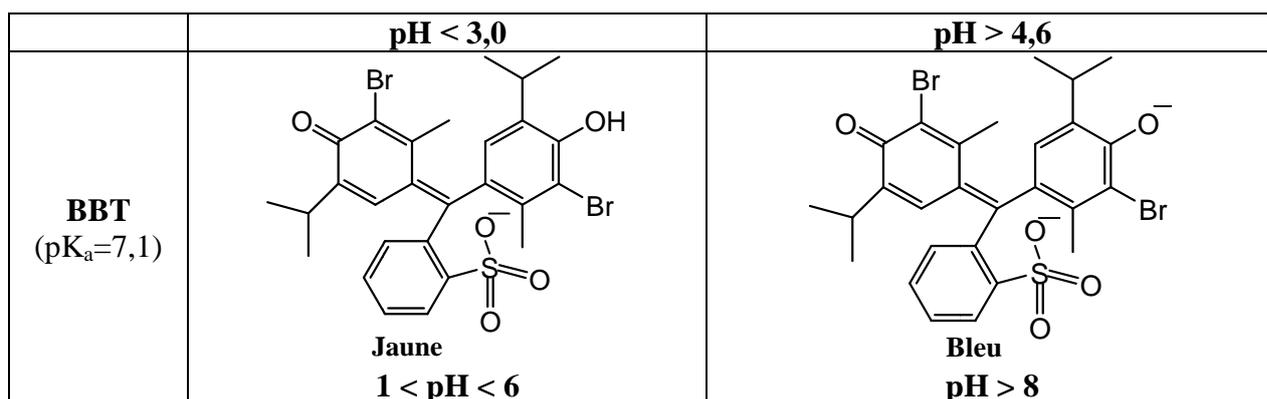


**Figure II.6 :** Spectre d'absorption UV-Visible du Bleu de Bromothymol (BBT) en solution aqueuse à différents milieux de pH. Condition : [BBT]= 10 mg L<sup>-1</sup>.

Les déplacements des spectres UV-Visible des quatre colorants indiquent qu'il existe une modification des charges de ces derniers qui est définis par leurs auxochromes (substituants). Le tableau suivant présent les deux formes (moléculaire et anionique) de chaque colorant en fonction du pH de la solution.

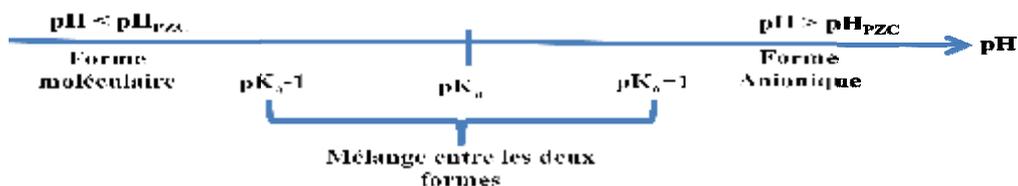
Tableau II.4 : Les deux formes (moléculaire et anionique) de chaque colorant selon le pH de milieu.

Colorant	Forme moléculaire (pH < pK <sub>a</sub> )	Forme anionique (pH > pK <sub>a</sub> )
<b>MeO</b> (pK <sub>a</sub> =3,7)	 <b>Orange</b> <b>pH &lt; 3,1</b>	 <b>Jaune</b> <b>pH &gt; 4,4</b>
<b>RMe</b> (pK <sub>a</sub> =5,1)	 <b>Rouge</b> <b>pH &lt; 4,4</b>	 <b>Jaune</b> <b>pH &gt; 6,2</b>
<b>BBP</b> (pK <sub>a</sub> =3,8)	 <b>Jaune</b>	 <b>Bleu</b>



Les deux colorants azoïques MeO et RMe sont protonés par les H<sup>+</sup> en milieux très acides et seront chargés positivement.

Le diagramme suivant présente la distribution des formes (moléculaire et anionique) des colorants selon le pH de la solution :

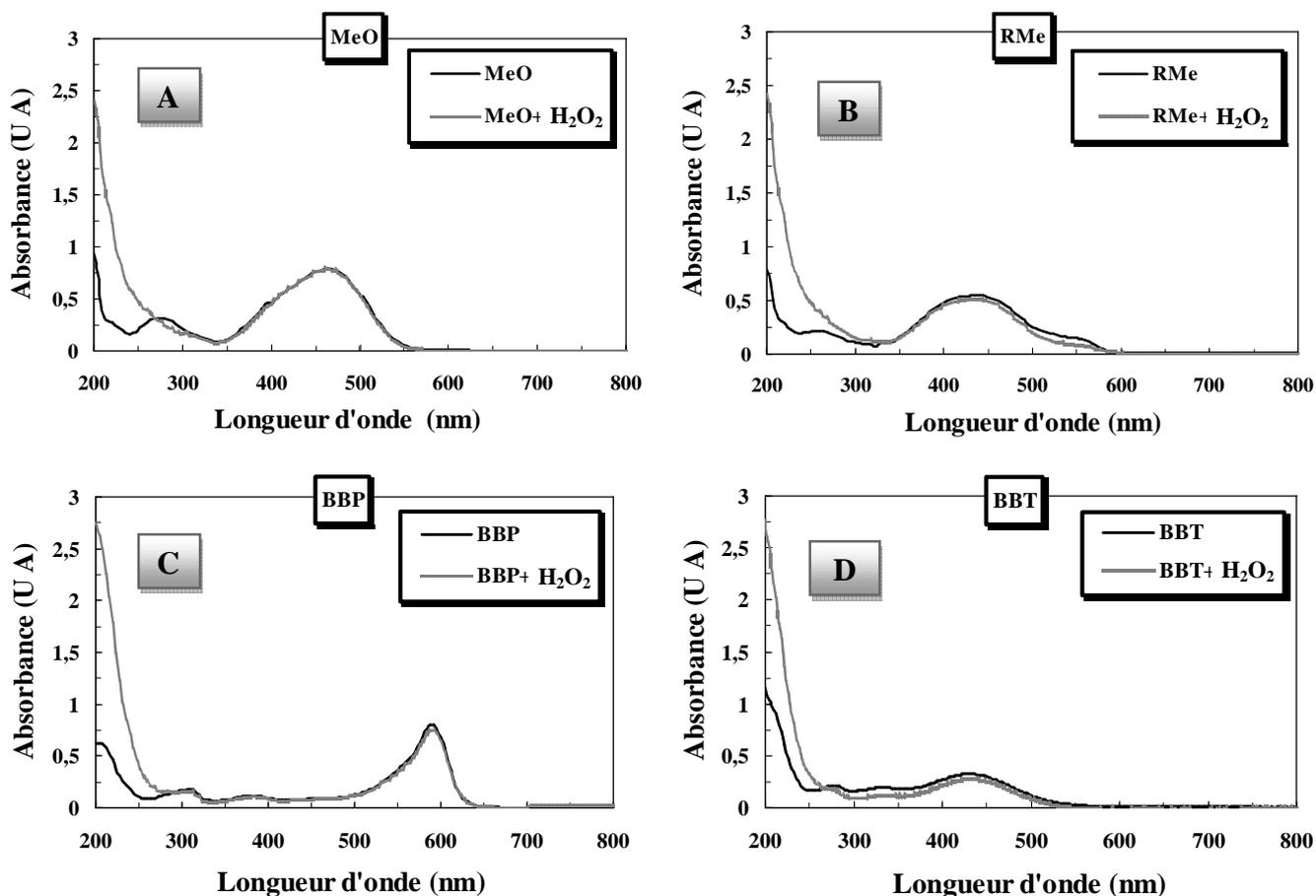


## VII. Comportement d'additif chimique sur le spectre d'absorption UV-Visible

### VII.1. Mélange entre le colorant et le peroxyde d'hydrogène

Avant de commencer l'étude de la dégradation des colorants étudiés par les procédés UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il est nécessaire de vérifier d'abord les possibilités de réaction entre le peroxyde d'hydrogène et ces colorants, en absence d'irradiation et de semi-conducteur. Pour ce faire, nous avons préparé des solutions contenant simultanément : une concentration fixe de ces colorants (10 mg L<sup>-1</sup>) et une concentration de 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; l'évolution de la composition de ces mélanges a donc été suivie au cours du temps par des analyses spectrophotométriques.

Les résultats représentés dans la figure (II.7), montrent l'apparition d'un nouveau pic, dans la zone comprise entre 200 et 300 nm. Ces faits ne pourraient donc résulter que de la sommation des spectres des deux composés du mélange (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et colorant).



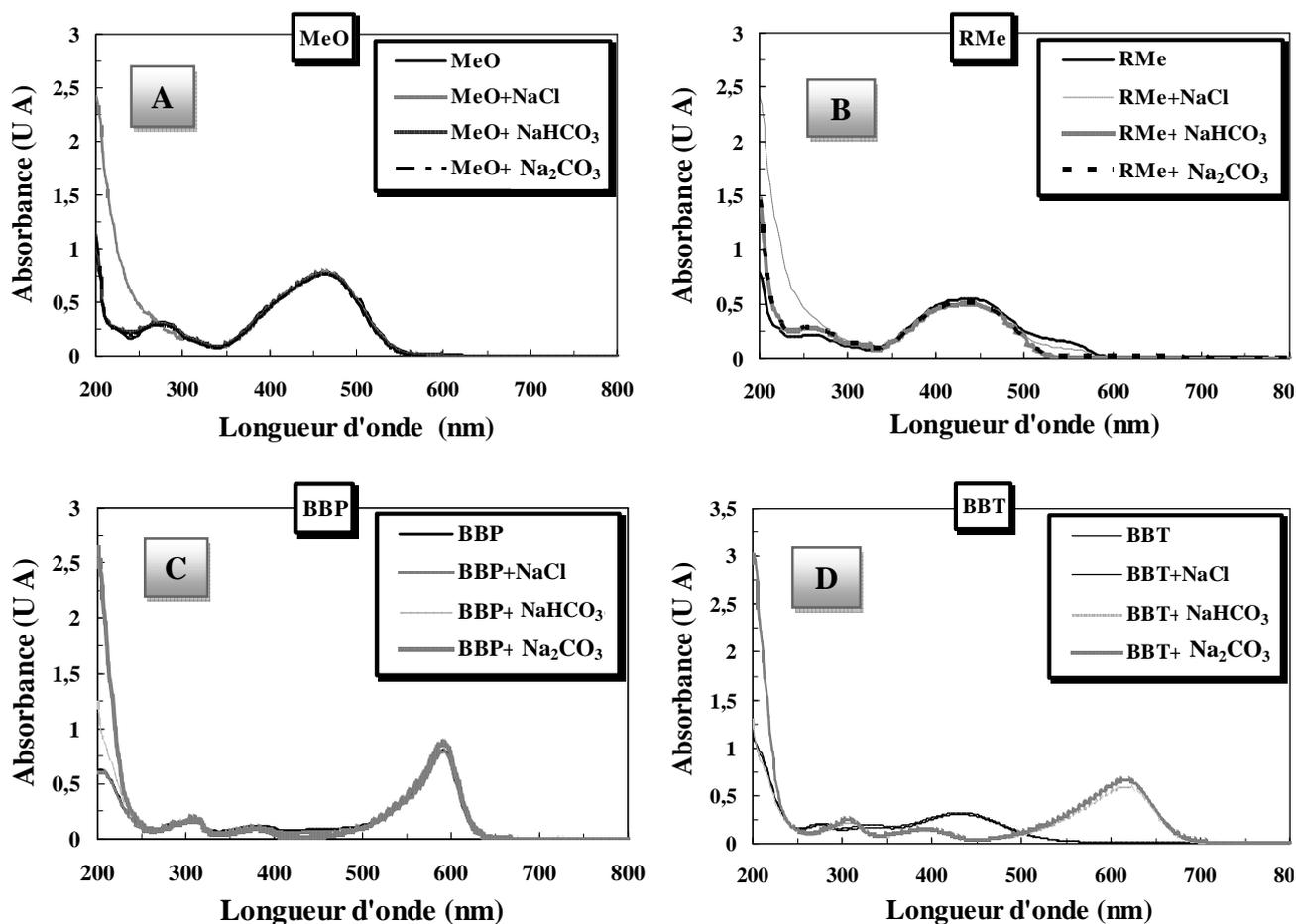
**Figure II.7 :** Effet thermique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) les spectres UV-Visible des colorants (MeO (A), RMe (B), BBP (C) et BBT (D)) :  $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

Suivant ces résultats, on peut conclure que le comportement spectral de ces colorants est pratiquement insensible à la présence du peroxyde d'hydrogène.

## VII.2. Mélange entre le colorant et le sel

Avant de commencer l'étude de l'effet de l'addition des sels  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sur la dégradation des colorants par le procédé UV/ $\text{TiO}_2$ ; il est nécessaire de vérifier les possibilités de réaction d'oxydation, pouvant se produire entre le colorant et le sel à l'obscurité et en absence du rayonnement et de semi-conducteur.

Les résultats représentés dans la figure (II.8), montrent l'apparition d'un nouveau pic, dans la zone comprise entre 200 et 300 nm après l'addition de  $\text{NaCl}$  pour les colorant MeO et RMe, et après l'addition du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pour les colorant BBP et BBT.



**Figure II.8 :** Effet thermique de NaCl, NaHCO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sur les spectres UV-Visible des colorants (MeO (A), RMe (B), BBP (C) et BBT (D)): [Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH naturel et [Sels]= 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>.

On peut conclure que le comportement spectral de MeO, RMe et BBP est pratiquement insensible à la présence de ces sels. Par contre le colorant BBT en présence de NaHCO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> subit un déplacement bathochromique de la bande principale, par ce que l'addition de ces sels affecte le pH du milieu qui devient basique modifiant ainsi le spectre d'absorption de ce colorant.

### VIII. Méthodes d'analyse

Les deux méthodes d'analyse utilisées dans notre étude sont la spectrophotométrie UV-visible, pour le suivi de la décoloration et la demande chimique en oxygène (DCO) pour le suivi de la minéralisation 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.

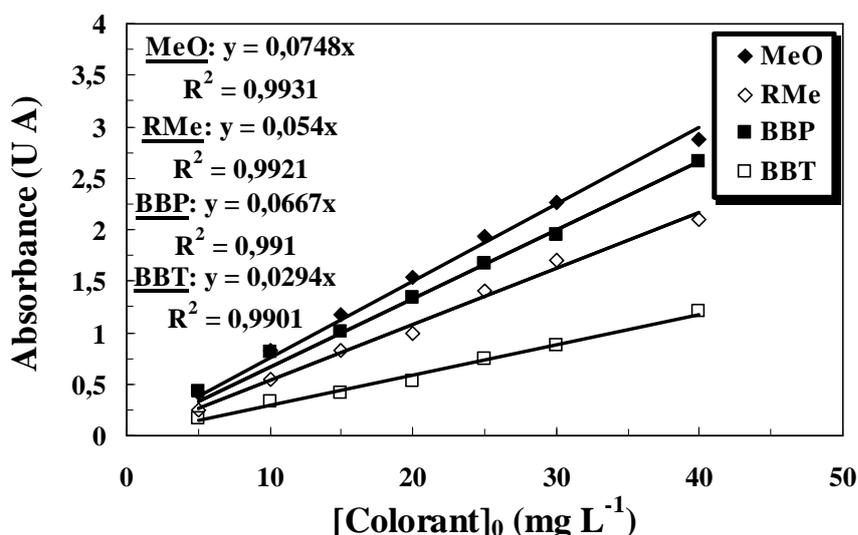
### VIII.1. Mesure de la concentration du colorant en solution

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

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

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

Les longueurs d'onde du maximum d'absorption (Figures II.3 à II.6) sont 465, 440, 592 et 432 nm respectivement pour le Méthyle Orange (MeO), le Rouge de Méthyle (RMe), le Bleu de Bromophénol (BBP) et le Bleu de Bromothymol (BBT). L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 5 à 40 mg L<sup>-1</sup> à pH naturel, les courbes d'étalonnage des quatre colorants sont données par les courbes de la figure II.9.



**Figure II.9 :** Courbes d'étalonnage des quatre colorants obtenues par spectrophotométrie UV-Visible : ([Colorant]<sub>0</sub> = 5 - 40 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6,1 ± 0,2).

En milieu acide, les spectres d'absorption UV-Visible des colorants: MeO, RMe et BBP, subissent un déplacement de la bande principale étant située à 508 nm, 524 nm et 440 nm, respectivement. Cependant pour le colorant BBT, un déplacement de la bande principale est aperçu dans le milieu basique à 612 nm. Donc les mesures de l'absorbance, dans ces milieux, seront effectués à ces longueurs d'onde.

Dans ce travail, la concentration en colorant de 10 mg L<sup>-1</sup> a été choisie dans la plupart des expériences, attendu que cette valeur présente la concentration caractéristique moyenne des

colorants dans l'eau usée de l'industrie textile [Dai et al., 1996 ; Arslan et Akmeahmet Balcioglu, 1999 ; Vautier et al., 2001]. En outre, cette valeur de concentration donne un temps de contact largement suffisant pour le bon suivi de l'évolution de la concentration en fonction du temps de traitement; et permet aussi de suivre l'absorbance par spectrophotomètre sans avoir recours à des dilutions de la solution du colorant.

### **VIII.2. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)**

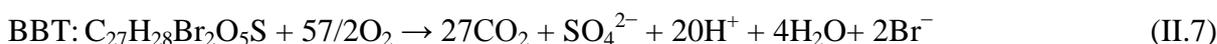
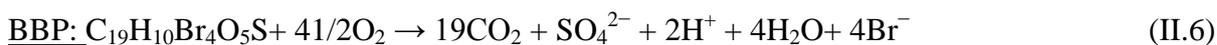
La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate.

La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement dégradables biologiquement, comme les composés organiques chlorés.

Pour les mesures de DCO, on n'utilise pas l'oxygène moléculaire  $O_2$  comme oxydant, car ses capacités d'oxydation sont faibles, et la détermination de la consommation en  $O_2$  est relativement difficile. La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec le dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) dans une solution d'acide sulfurique portée à ébullition, à reflux pendant 2 heures ( $T= 148^\circ C$ ), en présence d'ions  $Ag^+$  comme catalyseurs d'oxydation et d'ions  $Hg^+$  permettant de complexer les ions chlorures. Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés. D'une manière simplifiée, on peut décrire cette oxydation par la réaction:



D'une manière générale, la minéralisation des colorants par le procédé photocatalytique peut être résumée par les réactions :



Comme dans le cas de la spectrophotométrie UV-visible, l'évaluation de la DCO d'un composé organique en solution, nécessite l'établissement d'une droite d'étalonnage, qui relie l'absorbance à la concentration du colorant en solution aqueuse.

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est effectuée sur les échantillons prélevés au cours de l'irradiation de la solution aqueuse du colorant, lors du procédé photocatalytique. Après filtration à travers des microfiltres (Millipore de diamètre égale à  $0.45\mu\text{m}$ ), on prélève 2 ml de chaque échantillon, qu'on soumettra au même protocole que celui de l'établissement de la courbe d'étalonnage, et qui représente le protocole de la micro-DCO.

**Protocole de manipulation :**

*Appareillage :*

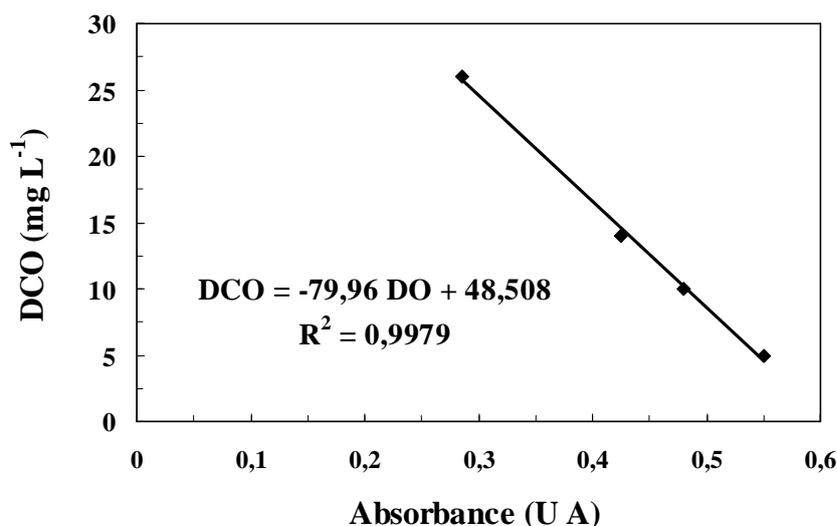
Bloc chauffant à  $150^\circ\text{C}$ , pouvant être remplacé par tout autre système équivalent, capable de recevoir des tubes à vis, bouchés avec joint téflon;

*Réactifs :*

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  R.P. Normapur,  $8,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  R.P. Normapur concentré ( $d = 1,83$ ) contenant  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ( $6,6 \text{ g L}^{-1}$ );
- $\text{HgSO}_4$  purifié en poudre.

*Etalonnage :*

Une série de dilution d'acide benzoïque, préparée à partir d'une solution mère de  $183 \text{ mg L}^{-1}$  ( $\text{DCO} = 360 \text{ mg L}^{-1}$ ) est utilisée.



**Figure II.10 :** Courbes d'étalonnage du DCO obtenues par spectrophotométrie UV-visible dans la gamme de 2 à  $30 \text{ mg L}^{-1}$ .

*Procédure :*

Introduire dans un tube propre 3 ml de la solution acide, 0,12 g de sulfate de mercure à l'aide d'une cuillère calibrée (soit 0,02 g L<sup>-1</sup> de solution finale), 2 ml d'échantillon (ou d'eau ultra pur pour le blanc) et 1 ml de dichromate de potassium.

Le dosage final du dichromate résiduel se fait par absorptiométrie à 440 nm. L'expression des résultats prend en compte la différence entre la valeur du blanc et celle de l'échantillon qui représente la quantité d'oxydant utilisée ; une droite d'étalonnage permet ensuite de déterminer la DCO (Figure II.10).

*CHAPITRE III :*  
*Photolyse directe des*  
*colorants à 254 nm*

## **I. Introduction**

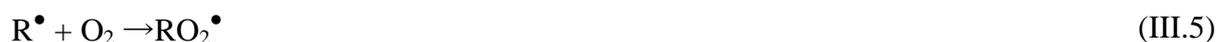
Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation. Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes : i) photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader, ii) oxydation par action directe des oxydants O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et iii) oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation des radicaux libres hydroxyles.

Les réactions photochimiques (réaction III.1 - III.6) sont initiées par absorption de la lumière par le substrat R (polluant organique) à dégrader. Les molécules qui absorbent l'énergie lumineuse sont soit activées (R\*), soit détruites. Le mécanisme photochimique dépend du type de substrat étudié [Hammami, 2008].

La dégradation photocatalytic des substrats de type R suit un mécanisme généralement très lent selon les réactions suivantes (III.1 à III.3) :



La dégradation photocatalytic des substrats de type RX suit un mécanisme de dégradation généralement rapide à cause de la présence des halogènes dans leurs structures selon les réactions suivantes (III.4 à III.6) :



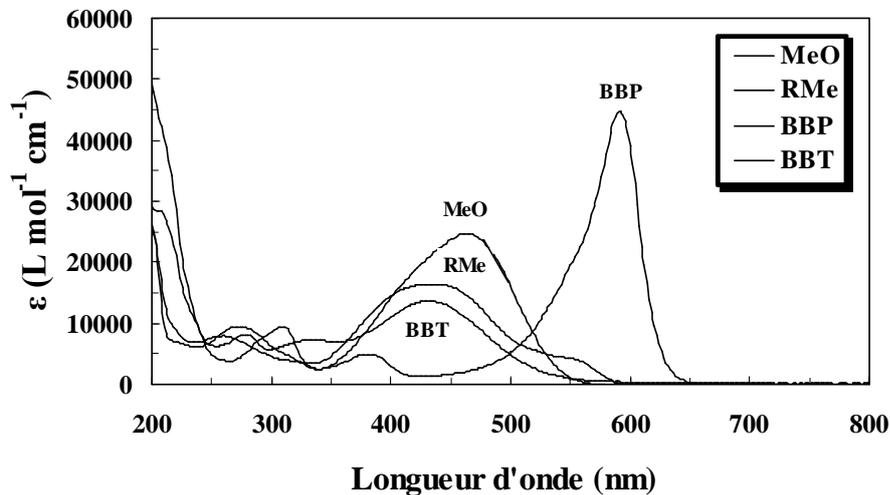
R\* représente la molécule de polluant excitée et X le groupe partant ou atome d'halogénure. Les photoproduits peuvent être ensuite partiellement minéralisés par les réactions d'oxydation. Dans certains cas, on forme des intermédiaires plus toxiques que le polluant de départ [Crini et Badot, 2007].

De nombreuses études ont montré que la photolyse est un procédé efficace pour oxyder certains composés, comme les colorants [Aliouche, 2007 ; Tafer, 2007 ; Belhadj, 2011].

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus et les discussions concernant les expériences portées sur la photolyse UV et le couplage UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la dégradation de quatre colorants choisis : Méthyle Orange (MeO), Rouge de Méthyle (RMe), Bleu de Bromophénol (BBP) et Bleu de Bromothymol (BBT) ; en étudiant l'effet de la concentration initiale du colorant, pH de la solution, flux photonique et celle du peroxyde d'hydrogène.

## II. Spectres d'absorption UV-Visible des colorants

Les spectres d'absorption UV-Visible des quatre composés modèles ont été enregistrés à partir des solutions suivantes : [MeO]= [RMe]= [BBP]= [BBT]= 10 mg L<sup>-1</sup> (Figure III.1).



**Figure III.1** : Spectres d'absorption UV- Visible des quatre colorants en solution aqueuse : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup> et pH= 6,1±0,2).

Dans le tableau III.1 sont reportées les valeurs des coefficients d'absorption molaire des quatre colorants à la longueur d'onde  $\lambda = 254$  nm et à la longueur d'onde maximale qui correspond à la bande d'absorption principale de chaque colorant à pH naturel.

**Tableau III.1** : Valeurs des coefficients d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) des quatre colorants en solution aqueuse.

Colorant	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	
		$\lambda_{\max}$	$\lambda = 254$ nm
MeO	465	24685	7641
RMe	440	16397	7785
BBP	592	44715	4305
BBT	432	13643	6198

Les coefficients d'absorption des composés étudiés sont dans l'ordre suivant:

à  $\lambda_{\max}$  : BBP > MeO > RMe > BBT;

à  $\lambda_{254\text{nm}}$  : RMe  $\approx$  MeO > BBT > BBP.

### III. Evaluation de l'activité photochimique par l'énergie UV

L'irradiation UV des solutions de MeO, RMe, BBP et BBT à  $10 \text{ mg L}^{-1}$  avec une lampe émettant principalement à 254 nm, dans les conditions opératoires de pH naturel et de température, conduit à la diminution de la concentration des substrats, comme le montre la figure III.2.

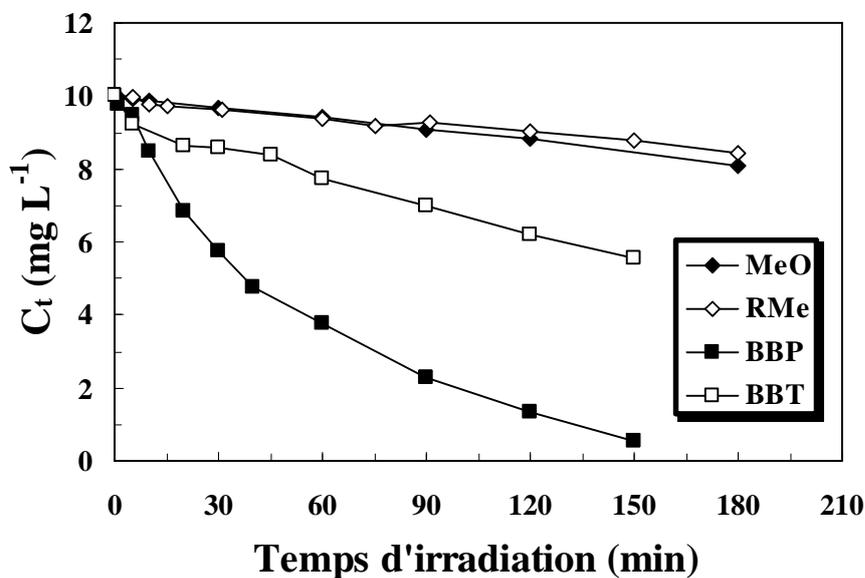


Figure III.2 : Cinétique de la décoloration des quatre colorants par photolyse directe à 254 nm: ([Colorant]=  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH=  $6,1 \pm 0,2$ , T=  $20^\circ\text{C}$  et I=  $0,04 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

Les résultats montrent que l'irradiation de la solution a conduit à une décoloration similaire et très lente du substrat pour les deux colorants azoïques (MeO et RMe) contrairement aux deux autres colorants (BBT et BBP) ou la vitesse de décoloration est plus importante mais différente. Environ 50% de la concentration initiale du BBT a été éliminée et une disparition totale de BBP ont été observées après 150 minutes d'irradiation, ce qui indique l'efficacité de la photolyse directe à l'élimination de ces deux colorants.

Bien que les coefficients d'absorption des colorants azoïques soient supérieurs à ceux des colorants triphénylméthanes à 254 nm, la photolyse directe a été plus efficace pour la dégradation de ces deux derniers. En outre, un ordre de décoloration inversement proportionnel aux valeurs des coefficients d'absorption molaire à 254 nm est remarqué. En effet, le coefficient d'absorption d'un composé n'est pas le seul paramètre déterminant sur sa

capacité de dégradation par irradiation UV, le rendement quantique du composé est également déterminant. Ces résultats sont en accord avec la littérature dans plusieurs études sur la dégradation des différents composés organiques par la photolyse directe à 254nm [Wan et al., 1994 ; Hoang L. V., 2006].

Ce résultat peut être aussi expliqué par la présence des halogènes dans la structure chimique des deux colorants triphénylméthanes, selon Svetlichnyi et al., (2001) (cité par Czaplicka, 2006), la dégradation par photolyse des composés contenant l'atome de chlore Cl (Br dans notre cas) est plus rapide en comparaison avec ceux qui ne le contiennent pas. D'un autre côté, la décoloration du BBP est nettement supérieure que celle du BBT, à cause du nombre des substituants bromure dans les structures BBP (quatre bromure) supérieur que le BBT (deux bromure).

### **III.1. Détermination de l'ordre cinétique de la réaction de décoloration des colorants**

Si nous supposons que les données expérimentales sont régies par une cinétique d'ordre apparent un, le bilan de matière d'un polluant dans un réacteur fermé est donné par l'équation suivante :

$$-\frac{dC(t)}{dt} = k_{app} C(t) \quad (III.8)$$

L'intégration de cette équation entre un instant  $t=0$  min et un instant  $t$  quelconque, est donnée par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} t \quad (III.9)$$

où

$$\ln C_t = -k_{app} t + \ln(C_0) \quad (III.10)$$

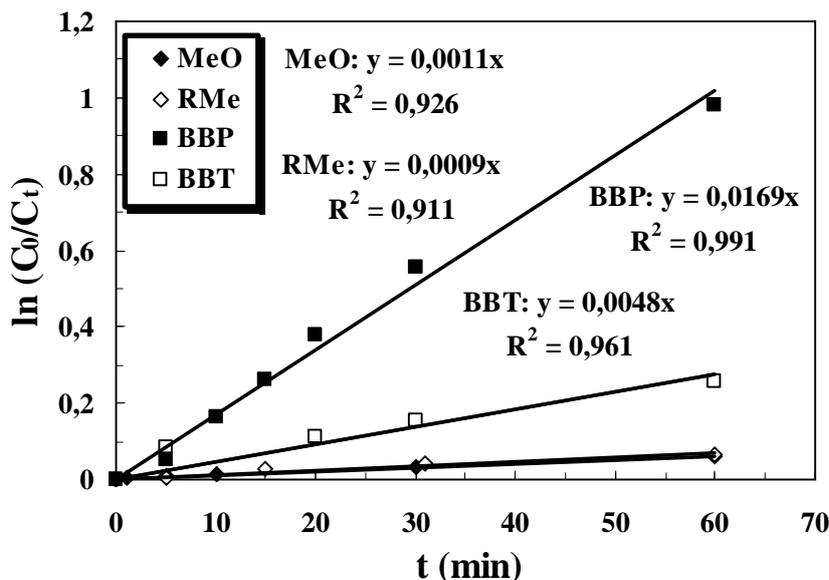
avec :

$k_{app}$ : constante de vitesse de réaction ( $\text{min}^{-1}$ );

$C$ : concentration du colorant à un instant  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_0$ : concentration du colorant à  $t = 0$  min ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

La représentation graphique de  $\ln C_0/C_t$  en fonction du temps  $t$  est donnée par la Figure III.3.



**Figure III.3 :** Exploitation cinétique par la loi de vitesse générale de la décoloration du MeO, RMe, BBP et BBT par photolyse directe à  $\lambda_{\max} = 254$  nm: ([Colorant] =  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH =  $6,1 \pm 0,2$ , T =  $20^\circ\text{C}$  et I =  $0,04 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

On obtient des droites avec une bonne linéarité car les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,9. Les valeurs de la constante de vitesse de réaction sont regroupées dans le Tableau III.2.

**Tableau III.2 :** Photolyse à 254 nm des colorant : Constantes cinétiques de pseudo premier ordre : ([Colorant] =  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH =  $6,1 \pm 0,2$ , T =  $20^\circ\text{C}$  et I =  $0,04 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

Colorant	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$	$R^2$
MeO	0,0011	0,926
RMe	0,0009	0,911
BBP	0,0169	0,991
BBT	0,0048	0,961

Le classement des constantes cinétiques de pseudo premier ordre de la décoloration des quatre colorants à une concentration initiale égale à  $10 \text{ mg L}^{-1}$  est dans l'ordre suivant:

BBP > BBT > MeO  $\approx$  RMe.

### III.2. Taux de la décoloration photolytique des colorants

Le tableau III.3 montre l'effet du temps d'irradiation sur le rendement d'élimination (taux de décoloration) des colorants étudiés par la photolyse directe.

Le rendement d'élimination est défini par :

$$R\% = 100 \times \left( \frac{C_o - C_t}{C_o} \right) \quad (\text{III.7})$$

où :

$C_0$  : concentration initiale du colorant ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_t$  : concentration du colorant en solution à l'instant  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

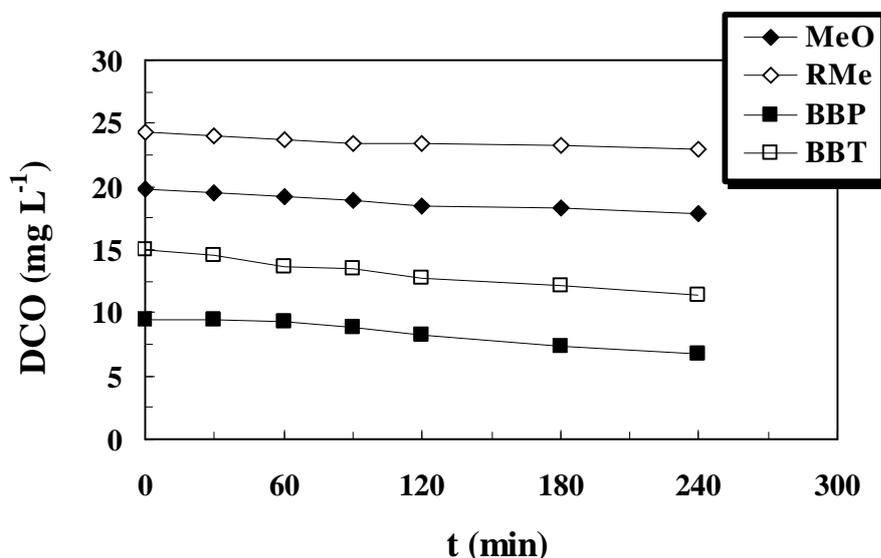
**Tableau III.3 :** Evolution du rendement d'élimination des quatre colorants par la photolyse directe : ( $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $I = 0,04 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

Colorant	$R_{t=30\text{min}}$ (%)	$R_{t=60\text{min}}$ (%)	$R_{t=120\text{min}}$ (%)	$R_{t=180\text{min}}$ (%)
MeO	03,17	06,00	11,64	18,94
RMe	03,95	06,19	09,81	15,66
BBP	42,70	62,51	86,61	95,18
BBT	14,41	22,55	37,97	58,75

Le rendement d'élimination des colorants augmente avec l'augmentation des temps d'irradiation pour les quatre colorants utilisés. Après trois heures d'irradiation, les rendements d'élimination de décoloration des composés étudiés sont dans l'ordre suivant:  $\text{BBP} > \text{BBT} > \text{MeO} \approx \text{RMe}$ .

### III.3. Taux de la minéralisation photolytique des colorants

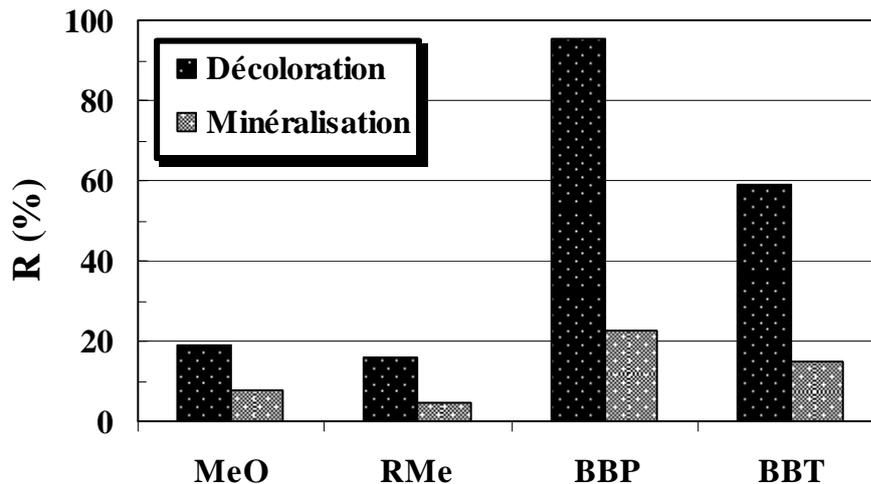
L'évolution de la DCO en fonction du temps d'irradiation a été suivie pour les quatre colorants à une concentration initiale de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  sous l'irradiation UV à 254 nm. L'évolution en fonction du temps des valeurs de la DCO mesurées pour les quatre colorants est reportée sur la figure III.4.



**Figure III.4 :** Evolution de la DCO en fonction du temps lors du traitement par la photolyse directe sous irradiation UV à 254 nm des quatre colorants: ( $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et  $I_{254\text{nm}} = 0,04 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

Les résultats obtenus montrent que la minéralisation de la solution se produit mais d'une manière très lente. Il faut une irradiation de quatre heures pour observer une diminution de 10%, 5%, 27% et 20% de la DCO de MeO, RMe, BBP et BBT, respectivement.

La figure III.5 présente une comparaison entre le taux de décoloration et le taux de minéralisation des colorants étudiés sous l'irradiation UV à 254 nm, après un temps de contact de trois heures.



**Figure III.5 :** Comparaison entre les taux de décoloration et de minéralisation de MeO, RMe, BBP et BBT sous l'irradiation UV à 254 nm : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2 et I<sub>254nm</sub>= 0,04 mW cm<sup>-2</sup> et temps de contact = 180 min).

Il est intéressant de remarquer que la DCO diminue plus lentement que le taux de décoloration des solutions des colorants étudiés par la photolyse directe à 254 nm. Ce résultat sera expliqué par le fait que les colorants ne sont pas directement minéralisés, mais transformés en photoproduits intermédiaires.

Les taux de minéralisation des colorants étudiés sont dans l'ordre décroissant selon la séquence : BBP > BBT > MeO > RMe. Ceci est dans le même ordre de classement des taux de décoloration (BBP > BBT > MeO ≈ RMe), ce résultat affirme que le colorant le mieux décoloré est le mieux minéralisé. Néanmoins, le taux de minéralisation du colorant MeO est plus important que celui du RMe pourtant leurs taux de décoloration sont presque identiques, Cette variation de l'ordre entre minéralisation et décoloration peut être expliquée par la contribution d'une manière différente des sous-produits lors de la photolyse.

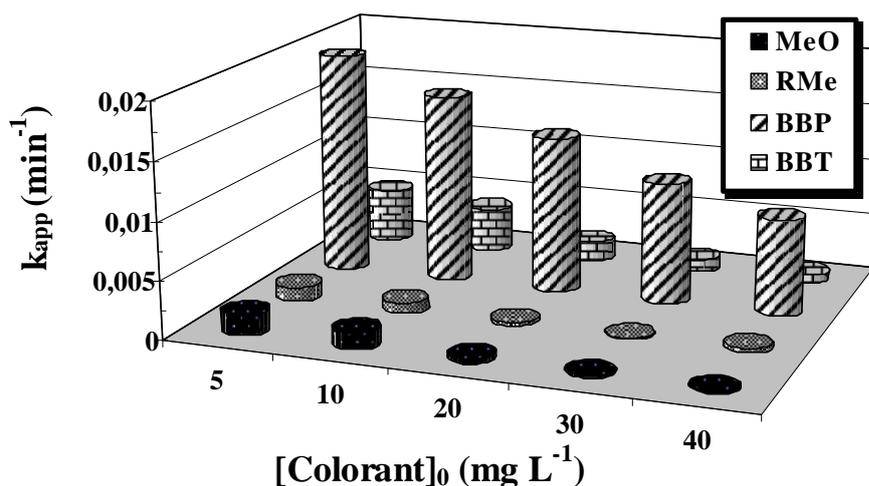
Il faut noter que la variation des valeurs de la DCO mesurée en fonction du temps d'irradiation sont très faibles, ce qui signifie que la photolyse directe à 254 nm n'est pas efficace pour la minéralisation des colorants étudiés. Ces résultats sont en accord avec la littérature [Hoang L. V., 2009].

Mallakin et al., (1999), rapportent que dans la plupart des cas, la minéralisation par photolyse reste partielle, et dans certains cas on forme des métabolites qui peuvent être plus toxiques et/ou persistants que la substance de départ (molécule mère) elle-même. Dans la plupart des cas, la nature de ces métabolites est largement inconnue. La photolyse directe de colorant organique s'est avérée donc difficile dans l'environnement naturel parce que le taux de dégradation dépend fortement de la réactivité du colorant et de sa photosensibilité. Ainsi les colorants commerciaux sont généralement conçus pour être résistant à la lumière [Chu et Tsui, 2002].

#### IV. Evaluation de l'influence de certains paramètres sur la photolyse directe

##### IV.1. Influence de la concentration initiale des colorants

Les expérimentations de la dégradation de MeO, RMe, BBP et BBT par la photolyse directe UV à 254 nm ont été réalisées pour différentes concentrations initiales des composés à pH naturel. La figure III.6, montre l'évolution des constantes cinétiques du processus de la décoloration des quatre colorants pour différentes concentrations initiales.



**Figure III.6 :** Evolution de la constante de vitesse de décoloration  $k_{app}$  en fonction de la concentration initiale des quatre colorants par la photolyse directe à 254 nm : ( $[Colorant]_0 = 5-30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $I = 0,04 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

L'augmentation de la concentration initiale en colorant entraîne une diminution de la vitesse de la décoloration des quatre colorants étudiés. En effet, une couleur intense, traduisant une concentration élevée, engendre le plus souvent un phénomène d'écran constitué par les molécules à la surface de la solution. Cependant, l'intensité des irradiations est également un paramètre à tenir en compte dans l'interprétation de ces résultats, d'un autre côté l'augmentation de la concentration du colorant augmente le nombre des molécules organiques à mineraliser dans la solution pour le même nombre des photons incidents, conduisant ainsi à la diminution du taux de décoloration.

#### IV.2. Influence du flux photonique

L'étude de la variation du flux lumineux a été réalisée en faisant varier le nombre de lampe (de 1 à 3 lampes), dans un domaine variant de 0,04 à 0,12 mW cm<sup>-2</sup> pour des concentrations constantes en colorants de 10 mg L<sup>-1</sup>. La figure III.7 montre l'évolution de la constante cinétique apparente de la décoloration des colorants en fonction de l'intensité lumineuse.

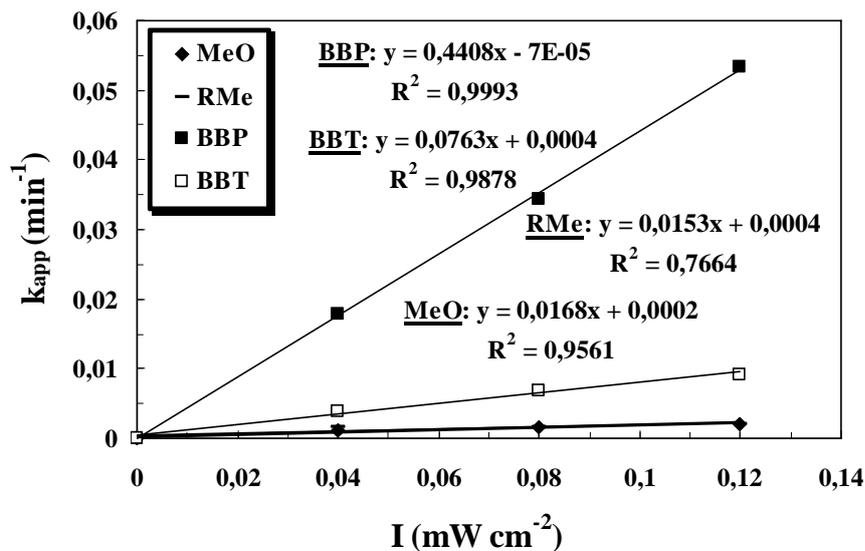


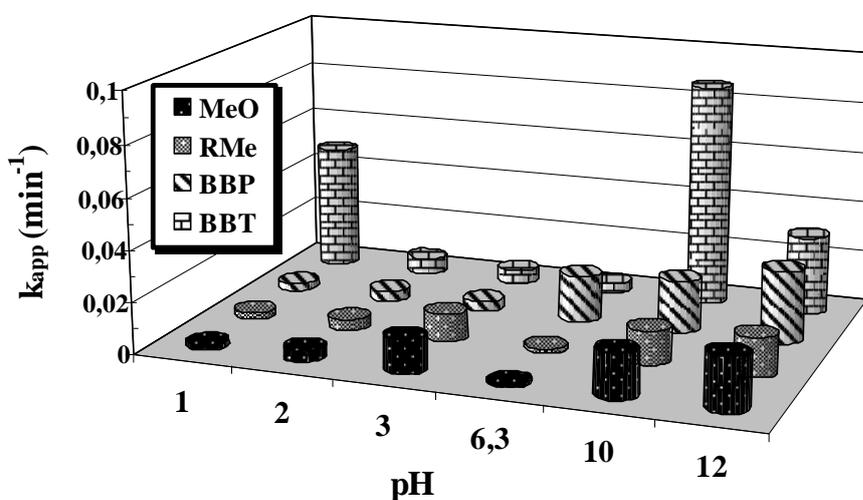
Figure III.7 : Influence de l'intensité lumineuse sur la photolyse des quatre colorants : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 0,04 – 0,12 mW cm<sup>-2</sup>).

Les résultats obtenus montrent que les constantes apparentes de la vitesse de dégradation des colorants augmentent linéairement avec le flux photonique appliqué dans le domaine d'étude.

Ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et par conséquent, une accélération du processus de photodégradation des colorants étudiés.

### IV.3. Influence du pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photochimique. L'effet du pH sur la dégradation photochimique des colorants (MeO, RMe, BBP et BBT) a été étudié sur une gamme de pH comprise entre 1 et 12. Le pH a été ajusté par addition de NaOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) pour les milieux basiques et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) pour les milieux acides. Les expériences ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale en colorant de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  sous un flux lumineux constant ( $I = 0,04 \text{ mW cm}^{-2}$ ). La figure III.8 rapporte une comparaison entre l'évaluation en fonction du pH des constantes apparentes de décoloration des colorants étudiés.



**Figure III.8 :** Evolution de la constante de vitesse de décoloration des quatre colorants par photolyse directe en fonction du pH de la solution : ([Colorant]=  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH= 1 – 12, T=  $20^\circ\text{C}$  et  $I = 0,04 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

En générale, Les deux colorants azoïques (MeO et RMe) présentent un effet similaire à différents milieu du pH et une grande réactivité photolytique a été observée à pH =3 et à des valeurs de pH basiques avec un optimum à pH= 12 pour les deux colorants. Par contre, les colorants triphénylméthanestriphénylméthanes régissent différemment lors de la variation du pH du milieu, la vitesse de la décoloration du BBP accroît avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre un optimum à pH = 12, néanmoins la décoloration du BBT présente une grande décoloration à pH très acide (pH= 1) et aussi dans le milieu basique avec un optimum à pH=10. Ces variations peuvent être expliquées par les changements dans la spécification de chaque colorant, représentés par la protonation ou la déprotonation des molécules de chaque colorant, ce qui peut changer les caractéristiques de l'activité photochimique.

#### IV.4. Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène

Le procédé d'irradiation par rayonnement ultra-violet (notamment UV 254nm) peut décolorer les composés étudiés (notamment les colorants azoïques), mais présente une faible capacité de minéralisation, et par conséquent, une forte probabilité de formation des sous-produits ou des composés intermédiaires.

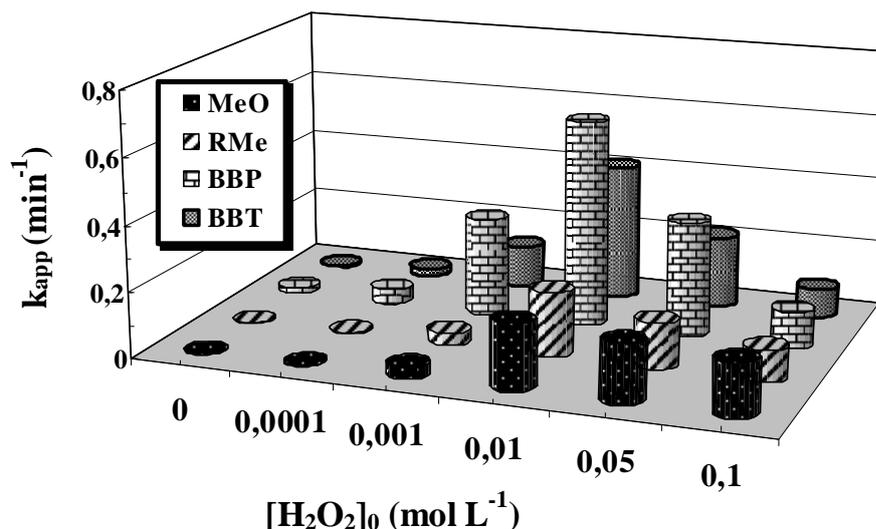
Une voie d'amélioration de l'efficacité de ce procédé consiste en l'ajout du peroxyde d'hydrogène dans le milieu. En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles à des vitesses et concentrations contrôlables.

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O—O de la molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et conduit à la formation des radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène [Buxton *et al.*, 1988, cité par Crissot, 1996]:



La concentration du peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ainsi, nous avons essayé de déterminer la concentration optimale du peroxyde d'hydrogène pour améliorer l'efficacité du procédé. La concentration des colorants étant fixée à 10 mg L<sup>-1</sup>, nous avons fait varier celle du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>.

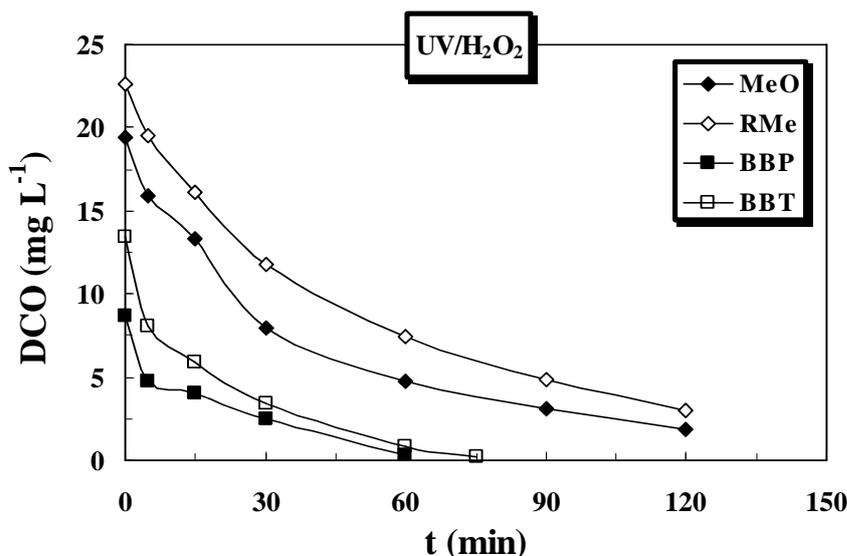
La figure III.9 montre l'évolution de la constante cinétique apparente de la décoloration des quatre colorants en fonction de la concentration du peroxyde d'hydrogène.



**Figure III.9 :** Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sur la disparition des quatre colorants par photolyse directe : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 0,04 mW cm<sup>-2</sup>).

De cette figure, il ressort que l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> améliore l'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour les quatre colorants. En effet l'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation de la matière organique. La vitesse de dégradation des colorants passe par un maximum pour une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de l'ordre de 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> pour les quatre colorants. La concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est limitante au-delà de cette valeur car l'excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réagit avec les radicaux HO<sup>•</sup> diminuant ainsi l'efficacité du procédé. Dans ce cas, on assiste à une réaction de compétition entre les radicaux hydroxyles et le polluant organique avec le peroxyde d'hydrogène en excès. Par conséquent, la concentration de 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> a été choisie comme valeur optimale à ne pas dépasser pour le peroxyde d'hydrogène ajouté à la solution au début d'irradiation pour assurer une meilleure dégradation de la matière organique.

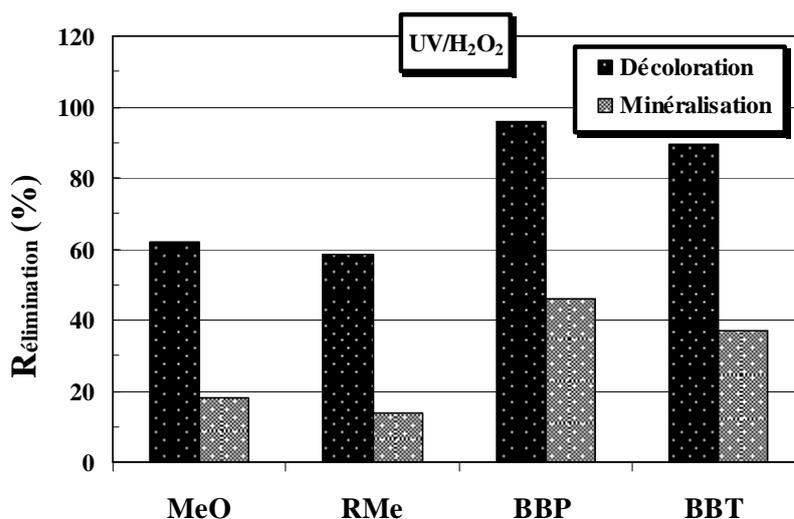
L'évolution de la DCO en fonction du temps d'irradiation a été suivie pour les quatre colorants à une concentration initiale de 10 mg L<sup>-1</sup>, à pH naturel, et en présence de 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sous irradiation UV à 254 nm avec un flux de 0,04 mW cm<sup>-2</sup>. Les valeurs de la DCO mesurées des quatre colorants en fonction du temps sont reportées sur la figure III.10.



**Figure III.10:** Evolution de la DCO des quatre colorants étudiés en fonction du temps lors du traitement par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 254 nm: ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2 et I<sub>254nm</sub>= 0,04 mW cm<sup>-2</sup>).

Les taux de minéralisation des deux colorants triphénylméthanés sont supérieurs à ceux des colorants azoïques. Après 1heure d'irradiation de chaque colorants, les pourcentages d'abattement de la DCO sont de: 75%, 67%, 96% et 85%, respectivement pour le MeO, le RMe, le BBP et le BBT.

La figure III.11 présente une comparaison entre les taux de décoloration et de minéralisation des colorants étudiés sous l'irradiation UV en présence du peroxyde d'hydrogène, après un temps de contact de cinq minutes.



**Figure III.11 :** Comparaison entre les taux de décoloration et de minéralisation de MeO, RMe, BBP et BBT sous l'irradiation UV en présence de peroxyde d'hydrogène (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, I<sub>254nm</sub>= 0,04 mW cm<sup>-2</sup> et temps de contact = 5 min).

Les résultats indiquent clairement que la DCO des colorants étudiés diminue durant le temps d'irradiation en présence du peroxyde d'hydrogène (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) mais d'une façon plus lente en comparaison avec les taux de leurs décolorations, indiquant que ces derniers ne sont pas directement minéralisés, mais transformés en photoproduits intermédiaires. Ces photoproduits générés peuvent présenter des cycles de dégradation qui nécessitent un temps plus long pour leur minéralisation totale. Ces résultats, montrent que le système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 254 nm est efficace pour la dégradation complète des colorants dans le traitement des eaux usées.

## **V. Conclusion**

Les résultats montrent que l'irradiation des solutions des colorants étudiés à 254 nm a conduit à une décoloration lente du substrat pour les deux colorants azoïques (MeO et RMe) contrairement aux deux colorants triphénylméthanes (BBP et BBT) dont la vitesse de décoloration est plus importante. Mais, les valeurs de la DCO montrent un taux de minéralisation relativement très faible, ce qui signifie que le procédé photochimique des colorants étudiés ne conduit pas à une minéralisation importante de ces composés.

Le taux de décoloration augmente avec l'augmentation de la durée d'irradiation. La vitesse de réaction diminue avec le temps d'irradiation étant donné qu'elle suit une cinétique apparente de premier ordre et en outre une concurrence pour la dégradation peut se produire entre le réactif et les produits intermédiaires.

Le taux de dégradation augmente avec la diminution de la concentration du colorant. Une amélioration de la vitesse de décoloration lorsque l'intensité de la lumière augmente a été également observée. La décoloration des quatre colorants étudiés dépend de la variation du pH et une augmentation de la vitesse d'oxydation des quatre colorants est observée au milieu basique.

L'efficacité du procédé peut être augmentée par l'ajout d'un oxydant ( $H_2O_2$ ) dans la solution, ce qui permet d'accélérer la dégradation et d'obtenir des rendements plus élevés au bout de 15 minutes d'irradiation pour une concentration en  $H_2O_2$  de  $10^{-2}$  mol  $L^{-1}$ , avec des taux de minéralisation plus élevés pour les quatre colorants étudiés à cette concentration de  $H_2O_2$ . Ceci montre que le procédé photochimique en présence de l'oxydant du peroxyde d'hydrogène à 254 nm (UV/ $H_2O_2$ ) est efficace pour la dégradation complète des colorants.

*CHAPITRE IV :*  
*Adsorption des colorants sur*  
*les semi-conducteurs*

## **I. Introduction**

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. On peut également noter que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide, donc elle joue un rôle déterminant dans le processus photocatalytique [Moreau, 2003; Beckman, 1999]. Les interactions entre le catalyseur solide et les molécules organiques en phase liquide jouent donc un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'adsorption de quatre colorants, Méthyle Orange (MeO), Rouge de Méthyle (RMe), Bleu de Bromophénol (BBP) et Bleu de Bromothymol (BBT) sur deux semi-conducteurs (Degussa TiO<sub>2</sub>-P25 et Millenium TiO<sub>2</sub>-PC500) en suspension, les solutions des quatre colorants en suspension des deux semi-conducteurs vont être ensuite soumises à la dégradation photocatalytique (Chapitre V), ce qui va permettre de vérifier l'influence de la capacité de chacun des deux catalyseurs à adsorber les colorants sur leur oxydation photocatalytique.

Après la détermination du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption des colorants: le pH de la solution, la dose d'adsorbant et la concentration du substrat. Dans une seconde partie, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse du pseudo premier-ordre et pseudo second-ordre pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption du colorant. Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption afin de définir le type d'adsorption pour chaque colorant. Les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Elovich ont été appliqués.

## II. Etude de l'adsorption des colorants sur différents catalyseurs

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité du substrat (masse ou volume) adsorbée par unité du poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbé (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc.). La quantité adsorbée est déterminée à l'aide d'un bilan de matière :

$$Q_{ads} = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \quad (IV.1)$$

où

$Q_{ads}$ : quantité adsorbée au temps t ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ;

$C_o$  : concentration initiale du substrat ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ;

$C_t$  : concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption ( $\text{mg L}^{-1}$ );

V : volume de la solution (L) ;

m : masse d'adsorbant (g).

le rendement d'adsorption du substrat sur le catalyseur est défini par :

$$R\% = 100 \times \left( \frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \quad (IV.2)$$

où :

$C_o$ : concentration initiale du substrat ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

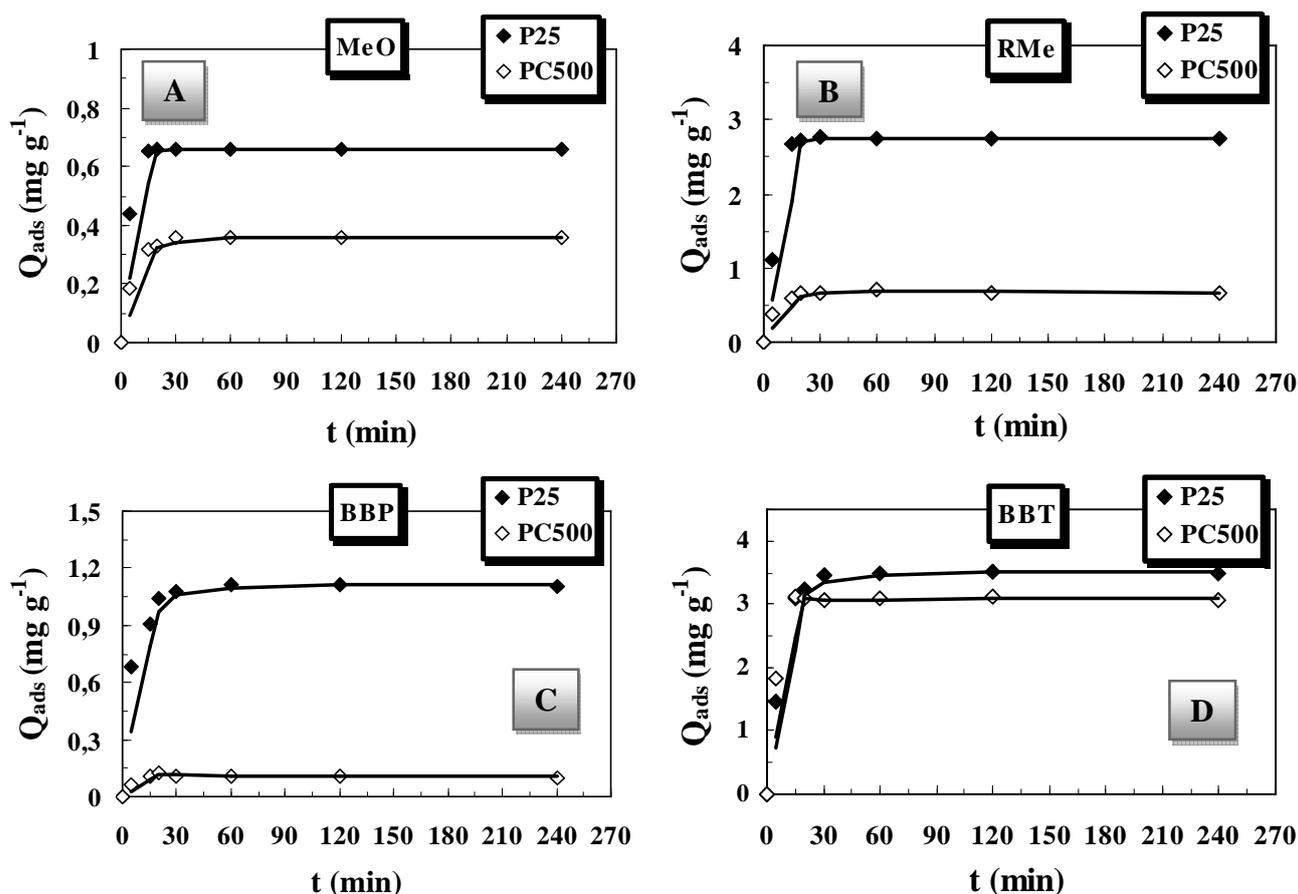
$C_e$  : concentration du substrat à l'équilibre du processus d'adsorption ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### II.1. Détermination du temps de contact d'adsorption

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption/désorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

L'étude consiste à la mise en contact, dans un réacteur d'une capacité de 200 ml, un volume de 50 ml d'une solution du colorant à  $10 \text{ mg L}^{-1}$  et  $1 \text{ g L}^{-1}$  du catalyseur ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ). L'ensemble est mis sous une agitation de  $1000 \text{ tr min}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

Les résultats de l'évolution de la quantité adsorbée des colorants MeO, RMe, BBP, BBT sur les deux catalyseurs étudiés au cours du temps de contact, sont représentés sur la figure IV.1.



**Figure IV.1:** Evolution de la quantité adsorbée de MeO (A), RMe (B), BBP (C) et BBT (D) au cours du temps d'adsorption sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500 : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

On constate d'après les figures représentées ci-dessus, pour les quatre colorants étudiés, que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 30 minutes. La vitesse d'adsorption est rapide au début du processus au bout de 15 minutes et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre à 30 minutes. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps. Les capacités de rétention sont attribuées en fonction du temps de contact dans les tableaux IV.1 et IV.2, pour les colorants adsorbés (MeO, RMe, BBP et BBT) sur les catalyseurs TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500, respectivement.

**Tableau IV.1:** Quantités adsorbées des colorants sur le TiO<sub>2</sub>-P25 à différents temps de contact.

TiO <sub>2</sub> -P25		Temps de contact (min)				
		15	30	60	120	180
Q <sub>ads</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	MeO	0,597	0,632	0,643	0,630	0,635
	RMe	2,748	2,748	2,766	2,748	2,730
	BBP	1,003	0,978	1,001	1,016	1,002
	BBT	3,487	3,456	3,456	3,456	3,487

**Tableau IV.2:** Quantités adsorbées des colorants sur le TiO<sub>2</sub>-PC500 à différents temps de contact.

TiO <sub>2</sub> -PC500		Temps de contact (min)				
		15	30	60	120	180
Q <sub>ads</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	MeO	0,240	0,241	0,241	0,241	0,242
	RMe	0,673	0,673	0,714	0,653	0,675
	BBP	0,111	0,111	0,111	0,111	0,099
	BBT	3,117	3,055	3,086	3,117	3,051

La capacité d'adsorption du substrat sur le catalyseur TiO<sub>2</sub> est dépendante de la surface et des propriétés structurales du semi-conducteur tel que la composition cristallographique, la surface, la distribution granulométrique, la porosité ; Ceci peut expliquer les différences remarquées entre les valeurs des capacités d'adsorption qui sont plus grandes avec le TiO<sub>2</sub>-P25 qu'avec le TiO<sub>2</sub>-PC500. Il est bien connu que le TiO<sub>2</sub>-P25 est constitué de 80% anatase et 20% rutile avec une taille de particule de 30 nm, par contre le TiO<sub>2</sub>-PC500 est constitué de 100% anatase avec une taille de particule de 5-10 nm. La taille des particule relativement grande de TiO<sub>2</sub>-P25 favorise leurs dispersion dans la solution ce qui augmente la capacité d'adsorption. Dans le cas de TiO<sub>2</sub>-PC500, ses particule de petite taille vont s'agréger et cela diminue la capacité d'adsorption de ce catalyseur. Pour les deux catalyseurs étudiés, et dans le cas des colorants azoïques: la capacité d'adsorption du RMe est plus grande que celle du MeO. Pour les deux colorants triphénylméthanes: la quantité adsorbée du BBT est très supérieure à celle obtenue avec le BBP.

Le classement des quatre colorants par rapport à leur capacité d'adsorption sur les deux semi-conducteurs est dans l'ordre suivant:

- Sur le catalyseur TiO<sub>2</sub>-P25: BBT > RMe > BBP > MeO
- Sur le catalyseur TiO<sub>2</sub>-PC500: BBT > RMe > MeO > BBP

On note que, les capacités d'adsorption du bleu de bromothymol (BBT) sont plus élevées en comparaison avec les autres colorants. La différence observée entre les ordres de classement des colorants entre les deux catalyseurs est due à la nature des interactions de chaque colorant avec les particules du TiO<sub>2</sub>-P25 et du TiO<sub>2</sub>-PC500.

## II.2. Etude de la cinétique d'adsorption

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique), des modèles cinétiques ont été considérés pour analyser les résultats expérimentaux obtenus.

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption en fonction du TiO<sub>2</sub> utilisé et des conditions opératoires. Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire les cinétiques d'adsorption sur les TiO<sub>2</sub>. Ils permettent de modéliser les cinétiques de nombreux systèmes et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. Ils permettent également de comprendre les phénomènes à l'interface entre le TiO<sub>2</sub> et les molécules du polluant en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption.

Deux modèles cinétiques sont étudiés afin de décrire le phénomène d'adsorption des quatre colorants sur les deux TiO<sub>2</sub> utilisés : le modèle du pseudo-premier ordre et le modèle du pseudo second ordre.

Les cinétiques d'adsorption des colorants étudiés (MeO, RMe, BBP, BBT) ont été réalisées à pH naturel de la solution et pour une concentration initiale en colorant de 10 mg L<sup>-1</sup>, avec une concentration de 1 g L<sup>-1</sup> pour les deux types de catalyseurs (TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500).

### II.2.1. Cinétique de pseudo premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [Feng et Aldrich, 2000]. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

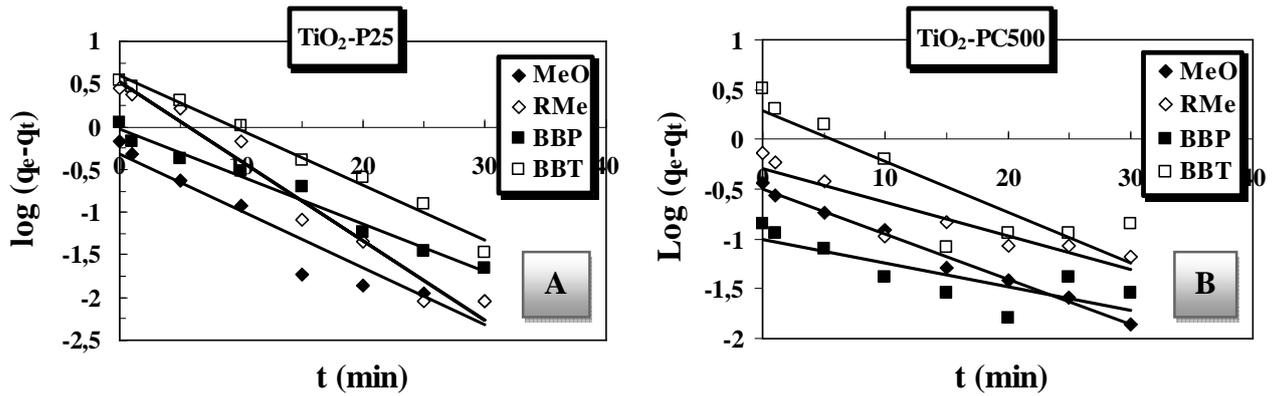
$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{IV.3})$$

$k_1$  est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse du temps. Dans cette relation,  $q_e$  peut être exprimée soit par une isotherme linéaire soit une isotherme de Freundlich.

L'intégration de l'équation (IV.3) donne:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad (\text{IV.4})$$

Le tracé de  $\log_{10}(q_e - q_t)$  en fonction du temps pour les quatre colorants donne une forme linéaire (Figure IV.2). Les valeurs de  $k_1$  ont été calculées à partir des pentes de ces droites. Toutes ces valeurs sont représentées sur les tableaux IV.3 et IV.4 pour le TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500, respectivement.



**Figure IV.2:** Forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre des quatre colorants sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 10mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

### II.2.2. Cinétique du pseudo deuxième ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [Ho et McKay 1998]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

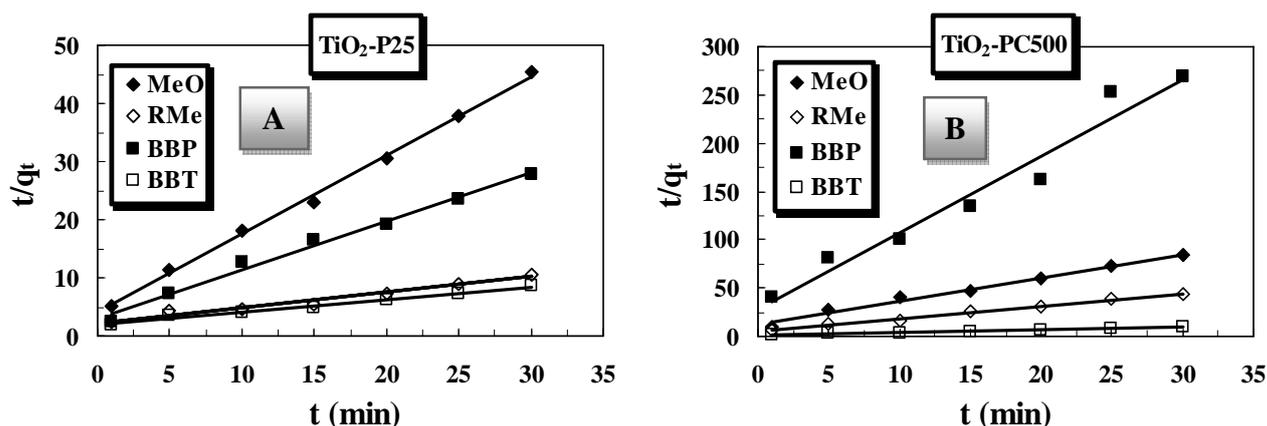
Ce modèle, est représenté par la formule suivante [Ho et McKay, 1998]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (IV.5)$$

où  $q_t$  est la quantité du colorant adsorbée au temps  $t$  (mg g<sup>-1</sup>),  $q_e$  est la capacité maximum d'adsorption du pseudo-second ordre (mg g<sup>-1</sup>) et  $k_2$  est la constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

Le pseudo-second ordre a donc été examiné par la suite en traçant  $t/q_t$  en fonction du temps, selon l'équation (IV.6) sur la figure IV.3:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad (IV.6)$$



**Figure IV.3:** Forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre des colorants étudiés sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 10mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites sont rassemblés dans les tableaux IV.3 et IV.4 sur les catalyseurs TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500, respectivement.

**Tableau IV.3 :** Constantes cinétiques d'adsorption des colorants étudiés pour les deux modèles sur le TiO<sub>2</sub>-P25.

		Pseudo premier ordre				Pseudo deuxième ordre		
		q <sub>e</sub> (Ex)	q <sub>e</sub> (Cal)	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (Cal)	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub> -P25	MeO	0,633	0,477	0,153	0,922	0,857	0,345	0,997
	RMe	2,764	2,808	0,161	0,950	2,355	0,085	0,960
	BBP	1,003	0,935	0,127	0,978	1,090	0,290	0,988
	BBT	3,487	3,906	0,147	0,985	3,026	0,056	0,988

**Tableau IV.4 :** Constantes cinétiques d'adsorption des colorants étudiés pour les deux modèles sur le TiO<sub>2</sub>-PC500.

		Pseudo premier ordre				Pseudo deuxième ordre		
		q <sub>e</sub> (Ex)	q <sub>e</sub> (Cal)	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (Cal)	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub> -PC500	MeO	0,368	0,321	0,105	0,987	0,421	0,468	0,987
	RMe	0,746	0,925	0,077	0,845	0,873	0,257	0,990
	BBP	0,111	0,947	0,054	0,652	0,277	0,464	0,961
	BBT	3,055	0,889	0,117	0,779	2,969	0,141	0,990

q<sub>e</sub> (Cal) : q<sub>e</sub> Calculée (mg g<sup>-1</sup>)  
 q<sub>e</sub> (Ex) : q<sub>e</sub> Expérimentale (mg g<sup>-1</sup>)  
 k<sub>1</sub> : (min<sup>-1</sup>)  
 k<sub>2</sub> : (mg<sup>-1</sup> g min<sup>-1</sup>)

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de MeO, RMe, BBP et BBT sur les catalyseurs TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500 car les coefficients de corrélations sont plus proches à un (R<sup>2</sup> > 0,99) par rapport à ceux du modèle du premier ordre. Donc on peut conclure que le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de

la réaction d'adsorption pour les quatre colorants sur les deux types de catalyseurs par rapport au modèle du premier ordre, indiquant une réaction chimique (chimiosorption). Un résultat similaire a été obtenu pour le rouge direct 23 et le rouge direct 80 par Doulati *et al.* [Doulati *et al.*, 2007], le direct blue 71 par Bulut *et al.* [Bulut *et al.*, 2006], l'Acide blue 193 par Özcan *et al.* [Özcan *et al.*, 2004] et l'Acide Red 57 (AR57), l'Acid Blue 294 par Ozcan and Ozcan [Özcan and Özcan, 2004].

De même, les valeurs théoriques de la capacité de rétention à l'équilibre ( $q_e$ ) (calculées par le modèle de pseudo second ordre) sont très proches de celles déterminées expérimentalement, et la constante cinétique de ce modèle montre une rétention assez rapide.

### **III. Facteurs influençant l'efficacité de l'adsorption du colorant sur le catalyseur**

L'adsorption d'un composé organique sur un solide dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques, notamment la température, le pH du milieu et la concentration des substances présentes dans le mélange réactionnel. L'équilibre thermodynamique entre les espèces libres et celles adsorbées par le solide est atteint avec une vitesse plus au moins lente selon la nature à la fois de l'adsorbant et celle de l'adsorbat.

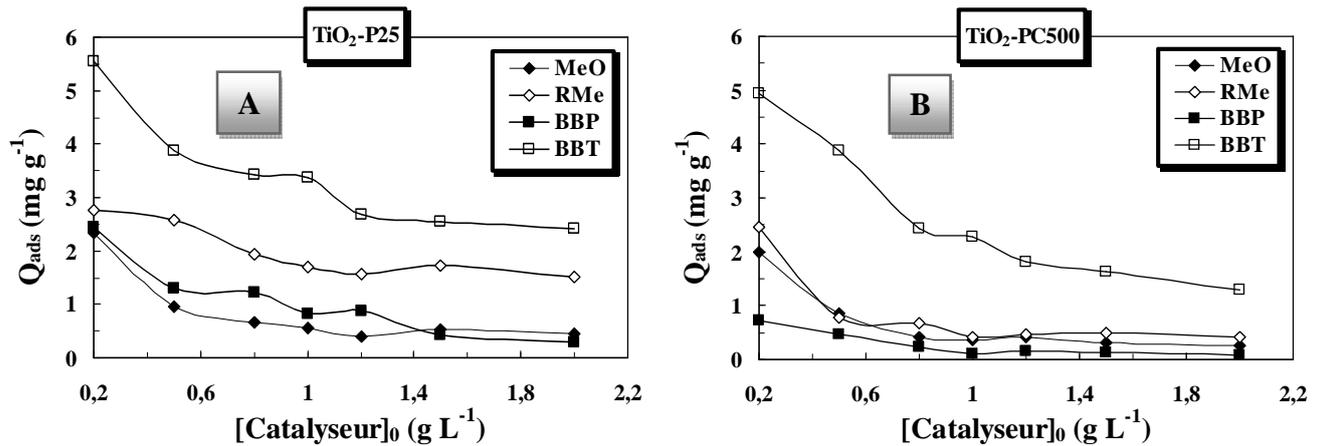
D'autres facteurs influencent l'adsorption de colorant comme ses caractéristiques (solubilité, structure, masse moléculaire,  $pK_a$ , charge, polarité) et les conditions expérimentales du système analytique utilisé. Les colorants synthétiques sont classés en trois grandes catégories : les colorants anioniques (acides, réactifs dispersé), les colorants cationiques (ou basiques), et les colorants non-ioniques. Chaque colorant possède une structure chimique particulière, et donc, il peut interagir différemment avec le matériau. Par exemple, les colorants acides contiennent en général, des groupements ionisables de type sulfonate, carboxylate ou sulfate ce qui favorise leur solubilisation dans l'eau. Ces groupes sont également fortement influencés par le pH.

Une étude paramétrique a été effectuée pour mettre en évidence l'influence des paramètres précédemment décrits sur l'adsorption des colorants choisis pour cette étude (MeO, RMe, BBP et BBT) sur les deux catalyseurs  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500; les résultats obtenus sont présentés dans la suite de ce chapitre.

### III.1. Influence de la concentration du catalyseur

Afin d'estimer la teneur optimale des deux semi-conducteurs utilisés ( $\text{TiO}_2$  P25 et  $\text{TiO}_2$  PC500) pour l'adsorption des colorants (MeO, RMe, BBP et BBT), des expériences ont été menées sur une solution de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de chaque colorant, à laquelle différentes quantités de catalyseurs ont été ajoutées dans un intervalle de  $0,2$  à  $2 \text{ g L}^{-1}$ .

Les résultats de l'évolution de la quantité adsorbée de ces colorants au cours du temps de contact, avec les deux semi-conducteurs utilisés, sont représentés sur la figure IV.4.



**Figure IV.4 :** Influence de la concentration des catalyseurs utilisés ( $\text{TiO}_2$ -P25 (A) et  $\text{TiO}_2$ -PC500 (B)) sur l'adsorption des quatre colorants étudiés: ( $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

On constate que la quantité adsorbée de chaque colorant diminue avec l'ajout de l'adsorbant jusqu'à la masse de  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  pour le  $\text{TiO}_2$ -P25 et  $1 \text{ g L}^{-1}$  pour le  $\text{TiO}_2$ -PC500. Au delà de ces deux teneurs, la quantité adsorbée du colorant n'évolue plus. Cela peut être dû au nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à la masse  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  à partir de laquelle le nombre de sites devient stable [Gupta et al., 2005; Tsai et al., 2007].

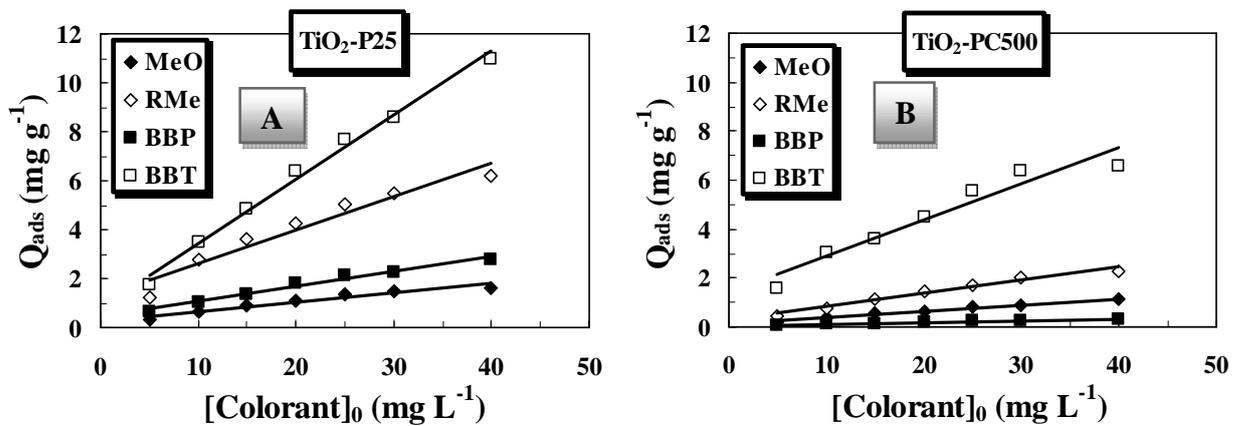
Ce comportement peut être expliqué par :

i) Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution du colorant est faible, les molécules du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les charges du colorant (selon ses groupements fonctionnels) ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement (l'état électrique de la surface du semi-conducteur avec le colorant);

ii) Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant.

### III.2. Influence de la concentration initiale du colorant

La figure IV.5 montre l'influence de la concentration initiale de chaque colorant, sur la capacité d'adsorption de celui-ci sur la surface des semi-conducteurs utilisés ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ). Quelque soit le colorant, il y'a une adsorption très rapide, puisqu'on atteint un palier de saturation au bout de 30 minutes, ce dernier indique la formation d'une monocouche.



**Figure IV. 5 :** Influence de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption des quatre colorants par le catalyseur  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (A) et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (B): ( $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

On remarque, pour les quatre colorants étudiés, que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration du substrat, ceci est dû au fait que la diffusion des molécules du colorant de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant [Karagozlu et al., 2007].

### III.3. Influence du pH

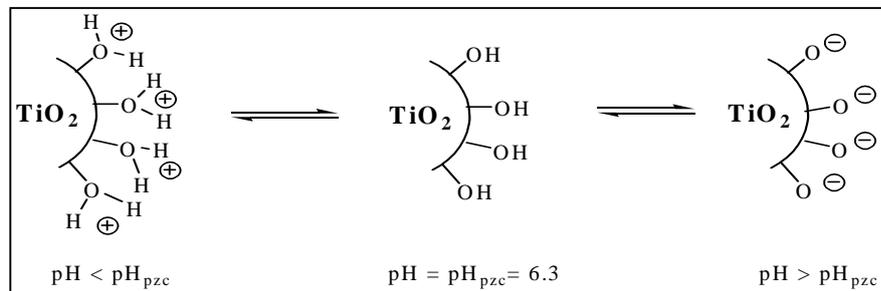
L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. En effet quand le pH est faible la prédominance en solution des  $\text{H}^+$  favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire ( $\text{OH}^-$  élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par

un état de neutralité, le pH correspondant à cet état est appelé  $pH_{pzc}$  (pH du point de zéro charge). En effet le  $pH_{pzc}$  représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

Le point de la charge zéro (pzc) du  $TiO_2$ -P25 est à  $pH= 6,8$  [Sauer et al., 2002] et à  $pH= 6,2$  [Gumy et al., 2006a] pour le  $TiO_2$ -PC500. Le pH est lié à l'état d'ionisation de la surface du catalyseur [Habibi et al., 2005 ; Konstantinou et al., 2004] selon les réactions suivantes :

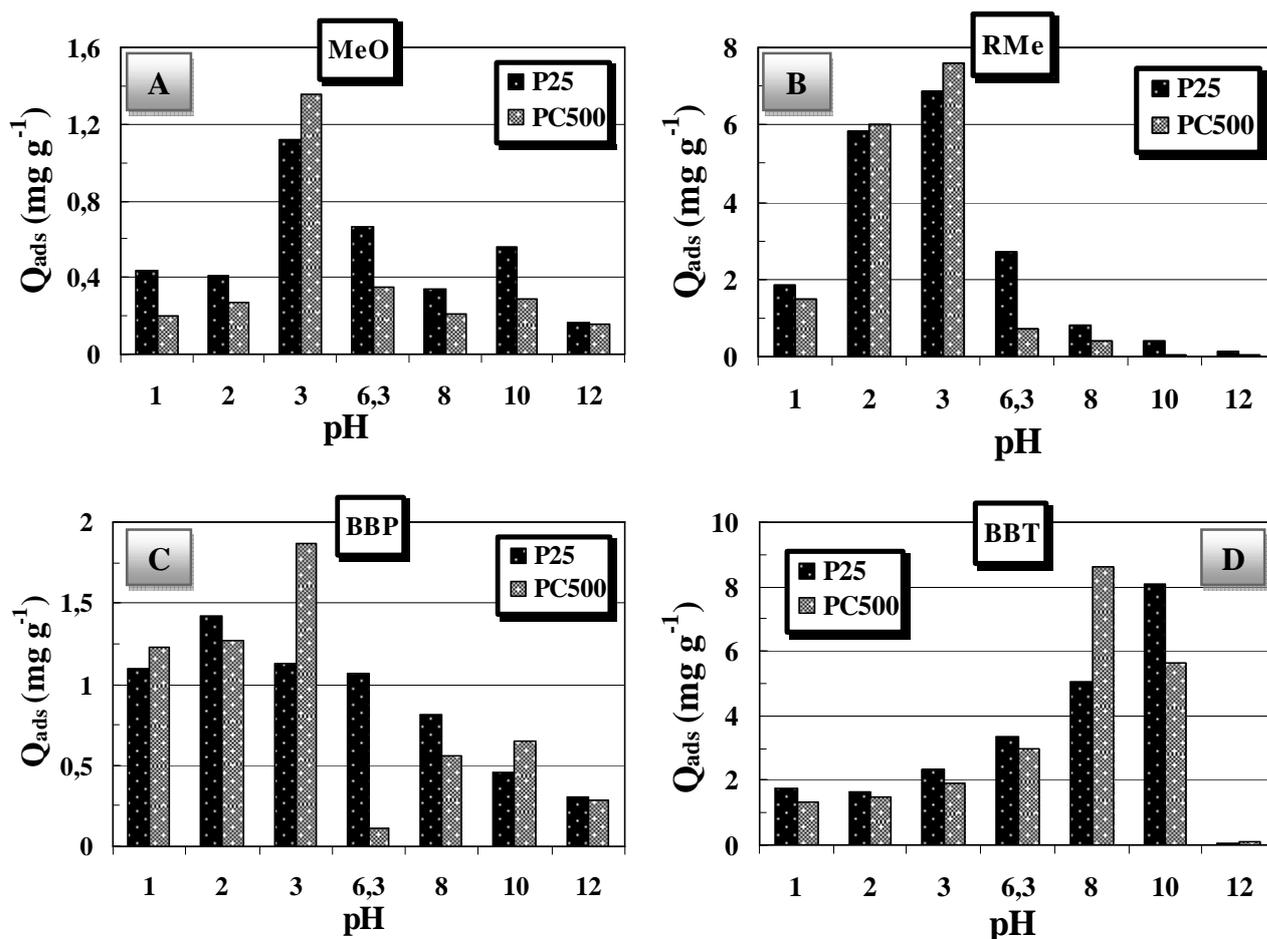


Etant donné que, l'adsorption des colorants est un phénomène se déroulant à la surface du semi-conducteur, il est établi par conséquent, que l'effet du pH est directement corrélé avec l'état électrique de la surface du semi-conducteur : en présence de l'eau, les particules de  $TiO_2$  sont recouvertes par des groupements hydroxydes. Cependant, si le pH varie, ces groupements OH sont capables de donner ou d'arracher des protons comme illustré sur la figure IV.6. Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique.



**Figure IV.6 :** Modification de la charge de surface du  $TiO_2$  en fonction du pH.

L'influence du pH sur l'adsorption des colorants (MeO, RMe, BBP, BBT) a été étudiée pour des valeurs allant de 1 à 12, en ajustant les solutions aux valeurs désirées, par  $H_2SO_4$  (1 mol  $L^{-1}$ ) pour les milieux acides et  $NaOH$  (1 mol  $L^{-1}$ ) pour les milieux basiques, tout en gardant constantes: la concentration initiale en colorant à 10 mg  $L^{-1}$ , et en présence de 1g  $L^{-1}$  de catalyseur ( $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500), la température à 20°C et la vitesse d'agitation à 1000 tpm. La figure IV.7 rapporte l'évolution de la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  de MeO, RMe, BBP et BBT sur les deux types de catalyseurs: le  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500 en fonction du pH de la solution.



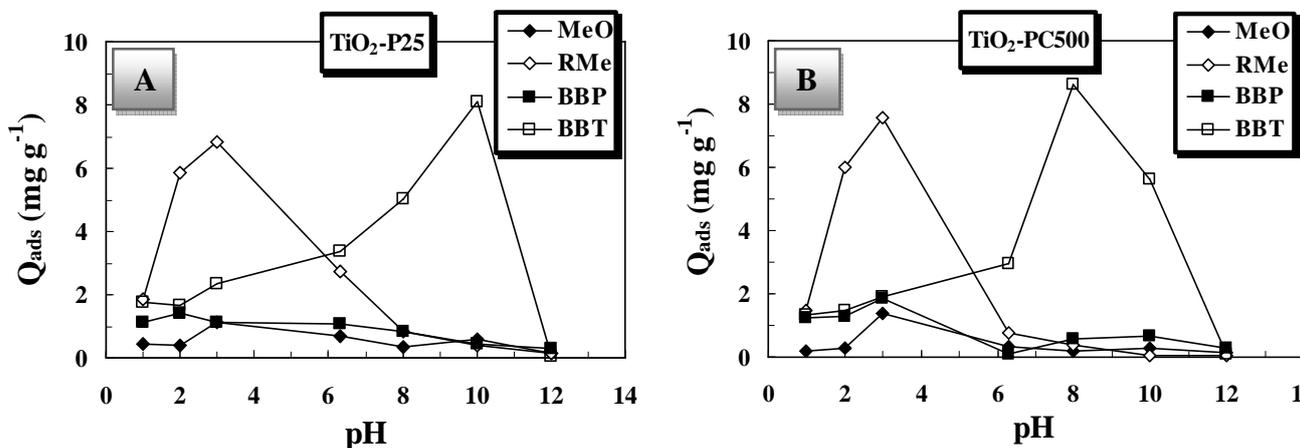
**Figure IV.7 :** Evolution de la  $Q_{ads}$  du MeO (A), RMe (B), BBP (C) et BBT (D) sur le  $\text{TiO}_2$ -P25 et le  $\text{TiO}_2$ -PC500 en fonction du pH: ( $[\text{colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

L'évolution des taux d'adsorption à l'équilibre en fonction du pH, indique que ce dernier joue un rôle important sur la capacité d'adsorption des colorants sur les deux catalyseurs étudiés. D'une façon générale, il peut être vu que la capacité d'adsorption des colorants étudiés sur le catalyseur Degussa P25 (80% anatase et 20% rutile) est supérieure à celle du catalyseur de Millénium PC500 (100% anatase), en dépit de la grande surface spécifique de ce dernier. Les changements de pH peuvent influencer ainsi l'adsorption des molécules du MeO, RMe, BBP et BBT sur la surface des catalyseurs. Les changements dans la spéciation de ces colorants, représentés par la protonation ou la déprotonation de chaque colorant, peuvent changer les caractéristiques d'adsorption.

Dans le cas des deux colorants azoïques une grande capacité d'adsorption a été observée à des pH acides et le RMe est généralement plus fortement adsorbé que le MeO dans ces conditions. Par contre, dans le cas des colorants triphénylméthanes (BBP et BBT) la variation de la valeur du pH influence d'une façon différente sur les deux colorants. Ainsi, une grande

capacité d'adsorption a été considérée dans le milieu acide pour le BBP et dans milieu basique pour le BBT.

La figure IV.8 montre, l'évolution de la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  de MeO, RMe, BBP et BBT en fonction du pH sur les deux types de catalyseurs  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500.



**Figure IV.8 :** Evolution de la  $Q_{ads}$  des colorants étudiés sur le  $TiO_2$ -P25 (A) et le  $TiO_2$ -PC500 (B) en fonction du pH: ( $[Colorant]= 10\ mg\ L^{-1}$ ,  $[Catalyseur]=1\ g\ L^{-1}$  et  $T= 20^{\circ}C$ ).

En générale, la structure du colorant joue un rôle crucial car elle détermine la capacité avec laquelle le système d'adsorption peut attaquer les groupes fonctionnels en vue de perturber le cycle aromatique du colorant. L'adsorption des colorants étudiés est trouvée fortement dépendante des paramètres électrostatiques tels que la charge de surface du catalyseur  $TiO_2$  ( $TiOH_2^+$  et  $TiO^-$ ) et la structure du colorant définit par la nature des groupements fonctionnels qui est influencée par le pH de la solution.

D'une façon simplifiée, on peut aussi résumer le comportement de l'adsorption selon le milieu de pH:

Dans le milieu acide ( $pH < 6,3$ ), la capacité d'adsorption des colorants MeO, RMe, BBP sur les deux semi-conducteurs augmente avec la diminution du pH jusqu'à atteindre un maximum à  $pH= 3$ . Ceci peut être expliqué par: la surface adsorbante étant chargée positivement en milieu acide attire les groupements anioniques des colorants [Tahir et Naseem Rauf, 2006; Tsai *et al*, 2007; Weng et Pan, 2007], lorsque les sites seront saturés il y'aura une répulsion entre la surface adsorbante et les anions ce qui explique la diminution de la quantité adsorbée à des pH très acides. De plus le phénomène d'agglomération des particules diminue en milieu acide. L'adsorption des quatre colorants à pH très acide ( $pH= 1$ ) est faible ceci est due à la protonation de ces colorants ainsi que les catalyseurs utilisés.

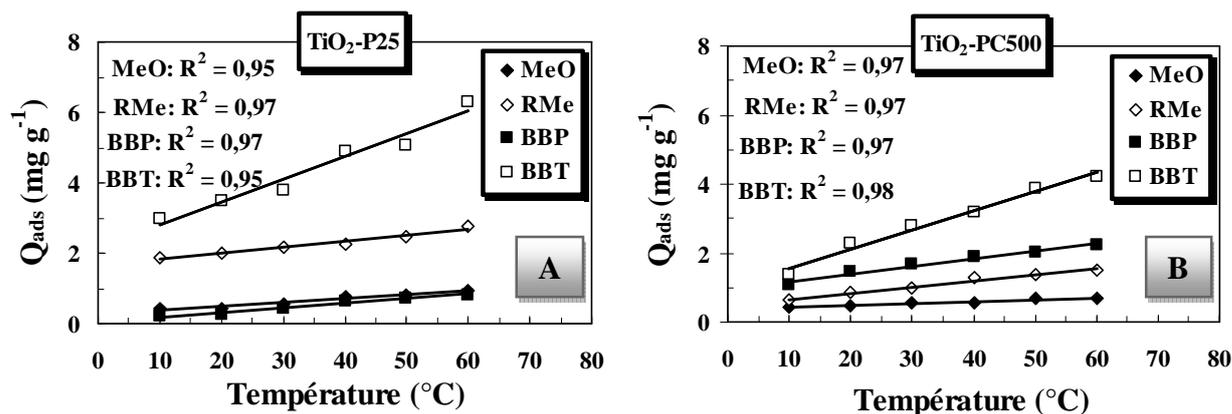
Par contre en milieu basique ( $\text{pH} > 6,3$ ), la capacité d'adsorption des colorants étudiés diminue avec l'augmentation du pH. Cette diminution peut être expliquée par: en milieu basique, la charge du catalyseur est négative; si le pH est supérieur au  $\text{pK}_a$  de MeO, RMe, BBP, les formes ionisée de ces molécules sont prédominantes ; il y a donc une répulsion électrostatique entre le catalyseur représenté par la surface  $\text{TiO}^-$ , et la forme anionique de ces colorants. De plus la faible adsorption des colorants à pH basique est accentuée par une compétition à l'adsorption des ions hydroxyles qui occupent les sites actifs.

Le BBT a montré un comportement différent par rapport aux autres colorants étudiés, sa capacité d'adsorption sur le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre un maximum d'adsorption à  $\text{pH}= 10$  et  $\text{pH}= 8$ , respectivement, au delà de ces valeurs on remarque une forte diminution de la quantité adsorbée en s'approchant des valeurs élevées de pH. Ce comportement a été attendu vue la valeur de  $\text{pK}_a$  ( $\text{pK}_a= 7,1$ ) du colorant BBT relativement élevée par rapport à celles des autres colorants étudiés. Dans les conditions très basiques il existe similairement une répulsion entre les molécules négativement chargées du BBT et celles du catalyseur. De ce fait les maximums d'adsorption ont été obtenus dans un domaine de  $\text{pH}= 8$  jusqu'au 10, dont la valeur exacte diffère d'un catalyseur à un autre selon la nature des interactions avec les particules de l'adsorbant dans ces conditions de pH.

#### **III.4. Influence de la température**

La température est un facteur important qui peut influencer l'adsorption des solutés comme les colorants sur la surface des oxydes tels que le  $\text{TiO}_2$ . Son importance ne se limite pas uniquement au besoin de comprendre comment elle affecte l'adsorption et la désorption mais l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus permet d'accéder à des informations thermodynamiques utiles à savoir, les constantes d'équilibres, les enthalpies et entropies, pouvant être estimés à partir de la modélisation des résultats expérimentaux avec des modèles théoriques adéquats.

L'influence de la température a été étudiée pour les équilibres d'adsorption du MeO, RMe, BBP et du BBT en solution sur les deux catalyseurs ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ). La variation de la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_{\text{ads}}$  de ces colorants en fonction de la température (10 à  $60^\circ\text{C}$ ), est illustrés dans la figure (IV.9) pour le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ .



**Figure IV.9 :** Evolution de la  $Q_{ads}$  des quatre colorants sur le catalyseur  $TiO_2$ -P25(A) et le  $TiO_2$ -PC500 (B) en fonction de la température: ( $[Colorant]= 10mg L^{-1}$ ,  $[Catalyseur]= 1g L^{-1}$ ,  $pH= 6,1\pm 0,2$ ).

L'augmentation de la quantité adsorbée des colorants MeO, RMe, BBP et BBT sur les deux catalyseurs étudiés avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est de **nature endothermique** (chimisorption).

#### IV. Caractérisation thermodynamique de l'adsorption

Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (H) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (S) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit **exothermique** ( $\Delta H < 0$ ) ou **endothermique** ( $\Delta H > 0$ ) [Ramesh et al., 2005]. La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation IV.10.

La relation thermodynamique  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  associée à la relation de Vant'Hoff [Khan et al.1995]:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (IV.9)$$

Nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [Laidler et Meiser, 1999]:

$$\ln K_d = \left( \frac{\Delta S}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (IV.10)$$

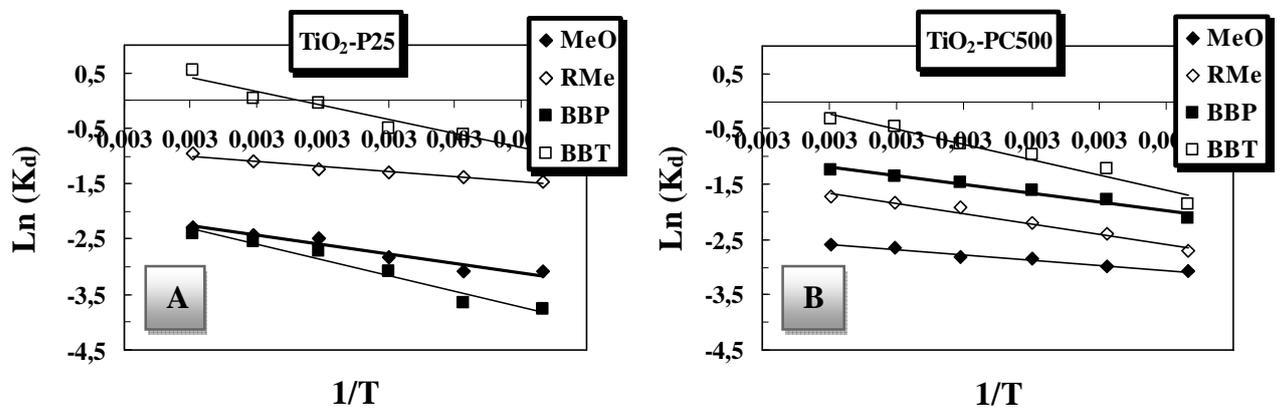
$K_d$ : constante de distribution de sorption ( $K_d = Q_e/C_e$ )

R : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

T: température (K)

Le coefficient de distribution de sorption  $K_d$  est défini comme étant le rapport de la quantité de colorant fixée  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) sur la quantité du colorant restante en solution  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) [Khan et al., 1995].

Le tracé des droites  $\ln K_d = f(1/T)$  permet d'obtenir les valeurs de  $\Delta H$  (pente de la droite) et de  $\Delta S$  (ordonnée à l'origine) (Figure IV.10).



**Figure IV.10 :** Forme linéaire de  $\ln(K_d)$  en fonction du  $1/T$  pour les quatre colorants en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (A) et le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (B): ( $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques des différents colorants sur les deux catalyseurs utilisés dans le traitement sont présentées dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5 :** Paramètres thermodynamiques du MeO, RMe, BBP et BBT sur les  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ .

Colorant	TiO <sub>2</sub> -P25		TiO <sub>2</sub> -PC500	
	$\Delta H^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
MeO	14,18	23,75	07,70	01,57
RMe	07,63	14,56	15,39	32,50
BBP	23,59	51,65	13,09	29,37
BBT	20,74	65,58	22,86	66,76

On note sur la valeur de l'enthalpie ( $\Delta H$ ), dans le cas des colorants azoïques, les valeurs d'enthalpie du MeO sont plus grandes que celle obtenues avec le RMe pour le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et inversement pour le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ . Dans le cas des colorants triphénylméthanes, les valeurs de  $\Delta H$  pour le BBP sont supérieures à ceux obtenues avec le BBT en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , et l'inverse est observé avec le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ . Ce qui indique que le type de catalyseur influence sur la valeur d'enthalpie.

Nous constatons que la variation de l'enthalpie du système est positive ( $\Delta H > 0$ ) ce qui montre que le processus de sorption est endothermique, indiquant une augmentation de l'adsorption des colorants avec l'augmentation de la température. L'augmentation de la température favoriserait la mobilité des ions de colorants. Elle permettra aussi aux molécules des colorants de pénétrer plus loin [Yoshida et al., 1993; Venkat et al., 2007]. Par conséquent, la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupes fonctionnels sur la surface adsorbante et les molécules adsorbées (qui devrait augmenter avec l'augmentation de la température). Cela peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores.

D'un autre coté, les valeurs de l'entropie d'activation sont positives ( $\Delta S > 0$ ) pour les quatre colorants quelque soit le catalyseur, ce qui signifie que les molécules des colorants à l'interface solide-liquide sont moins organisées que celles de la phase liquide.

## **V. Classification et modélisation des isothermes d'adsorption**

### **V.1. Modélisation des isothermes d'adsorption**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interrassiale et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous sommes intéressés seulement aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Elovich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

### V.1. 1. Isotherme de Langmuir

Un modèle très répandu est basé sur des hypothèses réactionnelles. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée  $Q_{\max}$  liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire).

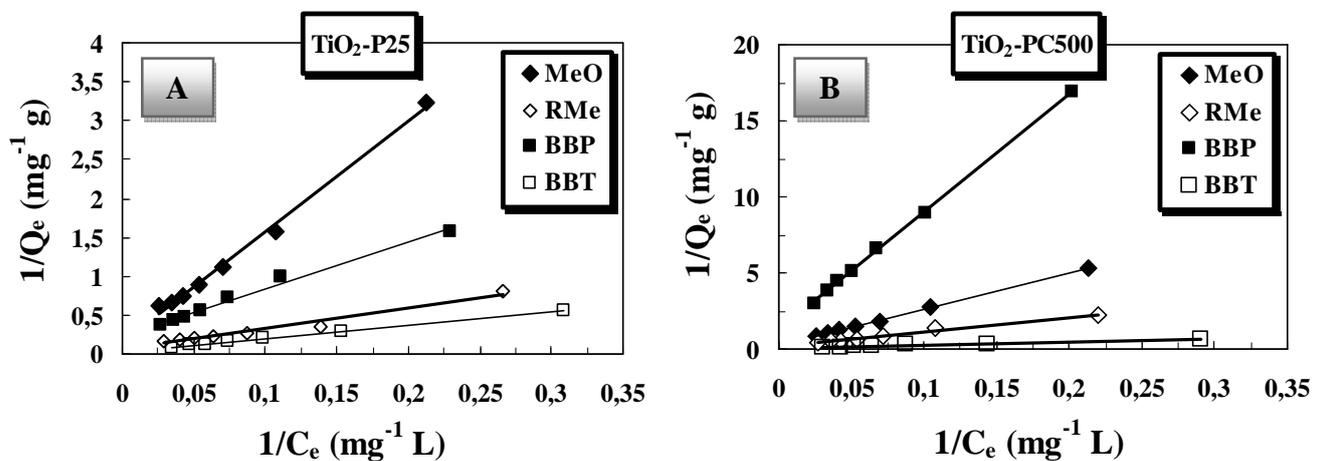
L'isotherme de Langmuir donnée par l'équation (IV.11) se déduit de la valeur de  $K_L$ . Elle peut être facilement linéarisée (équation (IV.12)).  $K_L$  est appelée constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ( $K_L = K^0 \exp(-\Delta H^0/RT)$  avec  $(\Delta H^0)$  la chaleur d'adsorption).

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (IV.11)$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{(Q_{\max} K_L C_e)} \quad (IV.12)$$

La constante  $(Q_{\max} K_L)$  est souvent utilisée comme coefficient de partage ( $K_d$ ) pour les basses concentrations. La constante  $K_L$  représente l'affinité du solide pour le composé tandis que la constante  $Q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) représente la capacité d'adsorption maximale du solide.

Le graphe décrivant  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  donne une droite de pente  $1/Q_{\max}$ , et d'ordonnée à l'origine  $(1/(Q_{\max} K_L))$  (Figure IV.11).



**Figure IV. 11 :** Modélisation des isothermes d'adsorption sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A), et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B) par l'équation de Langmuir: ([Colorant]=5-40 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]=1g L<sup>-1</sup> et T=20°C).

Les valeurs de  $K_L$  et  $Q_{\max}$  calculées à partir de l'équation de Langmuir pour le MeO, RMe, BBP et BBT sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500 sont regroupées dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6 :** Les constants  $K_L$  et  $Q_{max}$  de Langmuir, pour les quatre colorants sur le  $TiO_2$ -P25 et le  $TiO_2$ -PC500.

	<b>TiO<sub>2</sub>-P25</b>			<b>TiO<sub>2</sub>-PC500</b>		
	<b>K<sub>L</sub> (L mg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>K<sub>L</sub> (L mg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>MeO</b>	0,0109	6,43	0,9957	0,0118	3,61	0,9994
<b>RMe</b>	0,0219	16,97	0,9781	0,0211	5,05	0,9914
<b>BBP</b>	0,0393	4,20	0,9864	0,0161	0,80	0,9993
<b>BBT</b>	0,0183	31,54	0,9989	0,0486	11,01	0,9876

On constate que, le coefficient de corrélation  $R^2$  du modèle de Langmuir est très proche de un pour les quatre colorants et sur les deux types de catalyseurs étudiés. Cette bonne corrélation entre les données d'adsorption et le modèle de Langmuir indique la nature homogène de la surface de  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500 [Karagozoglu et al., 2007; Panneer Selvam et al., 2008]. En plus, ces résultats indiquent que l'adsorption de ces colorants est de type chimisorption et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées.

Selon les constantes  $Q_{max}$  calculées à partir du modèle de Langmuir, dans le cas des colorants azoïques, on observe que les capacités d'adsorption du RMe (sur  $TiO_2$ -P25 ou sur  $TiO_2$ -PC500) sont nettement supérieures à celles du MeO. Dans le cas des colorants triphénylméthanes le BBT présente une capacité d'adsorption plus élevée en comparaison avec le BBP.

Lors de l'adsorption des colorants, il est possible de classer les capacités maximales d'adsorption de la monocouche dans l'ordre suivant :

$Q_{max}$  ( $TiO_2$ -P25): BBT > RMe > MeO > BBP;

$Q_{max}$  ( $TiO_2$ -PC500): BBT > RMe > MeO > BBP.

On remarque le même ordre de classement des valeurs de  $Q_{max}$  pour les deux catalyseurs.

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur de séparation constant (sans dimension) ou paramètre d'équilibre,  $R_L$  qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation,  $R_L$  est défini par l'équation suivante [Hall et al., 1966]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (IV.13)$$

$C_0$  est la concentration initiale maximale de colorant ( $mg L^{-1}$ ) et  $k_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ( $L mg^{-1}$ ). L'isotherme est défavorable lorsque  $R_L > 1$ , elle est linéaire

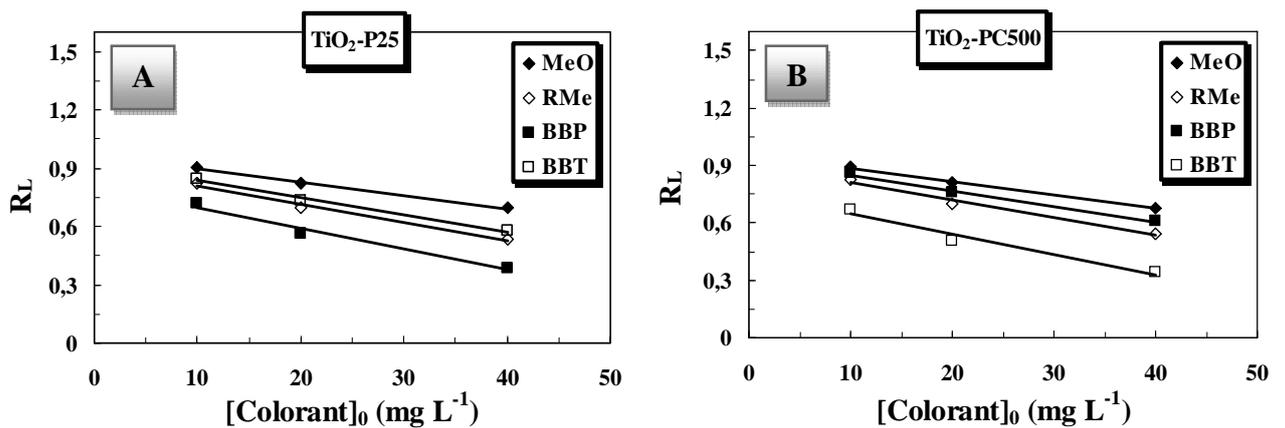
lorsque  $R_L=1$ , elle est favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et elle est irréversible lorsque  $R_L= 0$  [Hall et al., 1966]. Les valeurs des paramètres de  $R_L$  calculées sont regroupées dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7:** Valeurs de facteur de séparation ( $R_L$ ), pour les quatre colorants, à des concentrations initiales maximales ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ) sur le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ .

Colorant	$R_L$		Intervalle	Type de l'isotherme
	$\text{TiO}_2\text{-P25}$	$\text{TiO}_2\text{-PC500}$		
MeO	0,694	0,678	$0 < R_L < 1$	Favorable
RMe	0,532	0,542		
BBP	0,388	0,607		
BBT	0,576	0,339		

Les valeurs de  $R_L$  des colorants étudiés sur les deux catalyseurs étudiés sont dans l'intervalle de  $0 < R_L < 1$ , ce qui indique que l'adsorption est favorable.

La figure IV.12 présente la variation de  $R_L$  à différentes concentrations initiales de MeO, RMe, BBP et BBT en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ , respectivement.



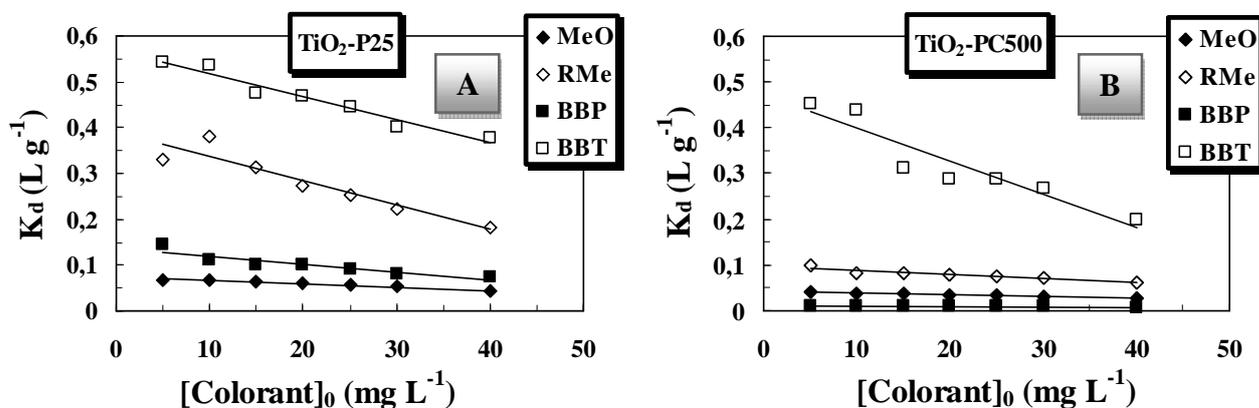
**Figure IV.12 :** Evolution de  $R_L$  en fonction de la concentration initial de chaque colorant en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (A) et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (B): ( $[\text{Colorant}]_0=10\text{-}40 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH}= 6,1\pm 0,2$ ,  $[\text{Catalyseur}]=1 \text{ g L}^{-1}$  et  $T=20^\circ\text{C}$ ).

L'évolution de la constante de séparation en fonction de la concentration initiales en polluant montre que la valeur de  $R_L$  décroît avec la concentration initiale ( $C \uparrow \sim R_L \downarrow$ ).

Il est possible également de mesurer le coefficient de distribution  $K_d$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) qui représente le rapport entre la quantité adsorbée  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) et la concentration de la solution à l'équilibre  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) [Bouberka et al., 2006] :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \tag{IV.14}$$

L'évolution de  $K_d$  en fonction de la concentration initiale des colorants étudiés est présentée dans la figure IV.13 pour  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500.



**Figure IV.13 :** Evolution de  $K_d$  en fonction de la concentration initial de chaque colorant en présence de  $TiO_2$ -P25 (A) et  $TiO_2$ -PC500 (B): ( $[Colorant]_0 = 5-40 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $pH = 6,1 \pm 0,2$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Par rapport à ce facteur, il est clair que le colorant BBT suivi du RMe s'adsorbent mieux pour toutes les concentrations, cependant le MeO et le BBP ont une adsorption très faible surtout à de grandes concentrations pour les deux catalyseurs.

La constante de Langmuir  $K_L$  (L mg<sup>-1</sup>) permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction ( $\Delta G$  en J mol<sup>-1</sup>) qui représente la différence entre l'état initial du système (colorant libre en solution) et l'état final (colorant entièrement adsorbé). On utilise la relation :

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (IV.15)$$

où R est la constante des gaz parfaits (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) et T la température (K).

Pour une réaction spontanée, la valeur de  $\Delta G$  est négative (l'énergie décroît au cours de la réaction). Cette valeur de  $\Delta G$  est souvent utilisée pour indiquer que le processus d'adsorption est favorable et confirme l'affinité de l'adsorbant pour le colorant [Noll et al., 1991; Crittenden et Thomas, 1998]. Les valeurs de  $\Delta G$  calculées pour le MeO, RMe, BBP et BBT sur le  $TiO_2$ -P25 et le  $TiO_2$ -PC500 sont regroupées dans le tableau IV.8.

**Tableau IV.8:** Valeurs de l'énergie libre molaire de réaction pour les quatre colorants en présence des deux catalyseurs ( $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500) à  $T=20^\circ\text{C}$ .

Colorant	$\Delta G$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	
	$TiO_2$ -P25	$TiO_2$ -PC500
MeO	-20,04	-20,12
RMe	-21,15	-21,06
BBP	-24,79	-22,63
BBT	-22,76	-25,14

Les valeurs de  $\Delta G$  calculées pour les quatre colorants et sur les deux catalyseurs étudiés sont négatives, ce qui indique que le processus d'adsorption est favorable. Les résultats montrent également que les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent la nature spontanée d'adsorption des quatre colorants sur les deux catalyseurs étudiés. Il convient de noter que la grandeur des valeurs de  $\Delta G$  n'est pas dans la gamme d'adsorption multicouche [Serpen, 2007 ; Bekci, 2006] pour laquelle  $\Delta G$  est généralement supérieure ou égale à  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### V.1.2. Isotherme de Freundlich

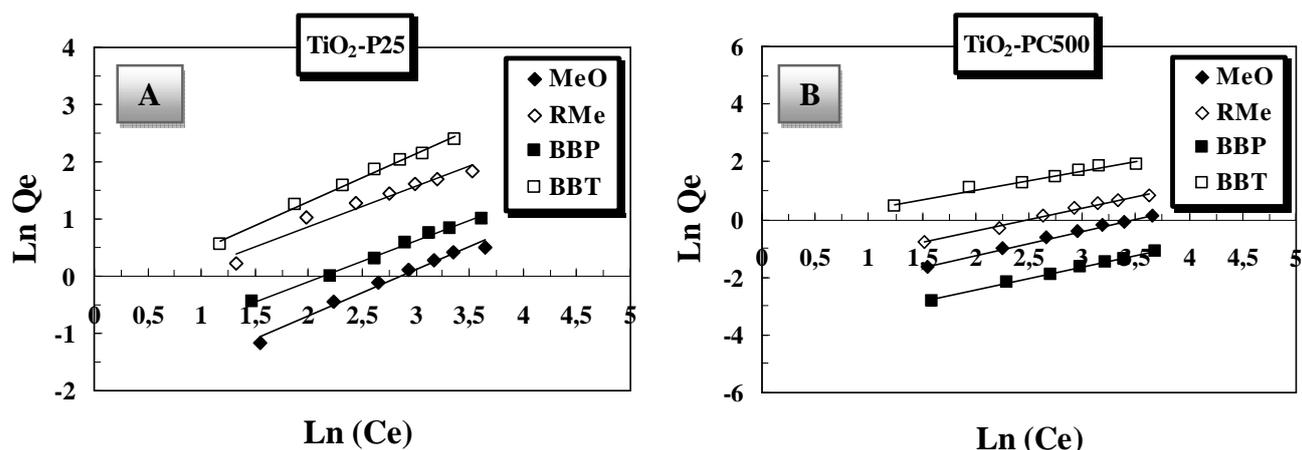
Les isothermes concaves sont les plus fréquentes. Le premier modèle utilisé dit de Freundlich est empirique [Van Bemmelen, 1888 ; Freundlich, 1909], basé sur la relation (IV.16) entre la concentration du composé adsorbé sur la phase solide  $Q_e$  et la concentration du composé restant en solution  $C_e$ . Cette équation (IV.16) est aisément linéarisable (équation IV.17).

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (\text{IV.16})$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (\text{IV.17})$$

où  $K_f$  est la constante de Freundlich ( $\text{L kg}^{-1}$ ), et  $1/n$  est le facteur d'hétérogénéité [Vinod et al., 2006 ; Özcan et al., 2004 ; Beckman, 1999]. Si  $(1/n)$  est égal à l'unité l'adsorption est linéaire. Ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (comme dans le modèle de Langmuir) de point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant. Si la valeur de  $1/n$  est plus petite que 1, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas, de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent.

Quand la valeur de  $1/n$  est plus grande que 1, le lien d'adsorption devient faible; l'adsorption est défavorable en raison des diminutions de capacité d'adsorption [Özcan et al., 2004; Rawajfih, 2006]. Le graphe décrivant  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  (Figure IV. 14) donne une droite de pente  $n$ , dont l'ordonnée à l'origine est  $\ln K_f$ .



**Figure IV.14 :** Modélisation des isothermes d'adsorption sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B) par l'équation de Freundlich: ([Colorant]= 5-40 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

Le tableau IV.9, ci-dessous rassemble les constantes K<sub>f</sub> et 1/n de Freundlich pour les quatre colorants étudiés avec TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500, respectivement.

**Tableau IV.9 :** Les constantes K<sub>f</sub> et 1/n de Freundlich, pour les quatre colorants sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500.

	TiO <sub>2</sub> -P25			TiO <sub>2</sub> -PC500		
	K <sub>F</sub>	1/n	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/n	R <sup>2</sup>
<b>MeO</b>	0,0986	0,807	0,9781	0,0544	0,839	0,9847
<b>RMe</b>	0,5818	0,707	0,9523	0,1339	0,802	0,9827
<b>BBP</b>	0,2215	0,705	0,9846	0,0166	0,814	0,9881
<b>BBT</b>	0,7013	0,828	0,9889	0,7692	0,645	0,9851

Les résultats obtenus montrent bien que les coefficients de corrélation sont très bons dans tous les cas (R<sup>2</sup> > 0,95).

Il est remarqué dans le tableau IV.9, que les valeurs de 1/n pour tous les adsorbats sont inférieures à 1, indiquant une meilleure adsorption avec la formation de fortes liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbé. Cela signifie une adsorption favorable, ce résultat confirme la conclusion tirée des valeurs de R<sub>L</sub> calculées à partir du modèle de Langmuir.

### V.1.3. Isotherme de Temkin

Les résultats expérimentaux sont modélisés par le modèle de Temkin. Ce modèle prend en compte la présence des interactions entre les adsorbats de sorte que la chaleur d'adsorption dans la surface diminue linéairement avec le recouvrement de la surface en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé [Sclafani et al., 1991; Fujihira et al., 1981; Hirano et al., 1997].

La fraction de recouvrement  $\theta$  est liée à la concentration dans la solution à l'équilibre  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) grâce à la variation de l'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  (KJ mol<sup>-1</sup>) et la constante de Temkin  $K_T$  (L mg<sup>-1</sup>).

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_{\max}} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T C_e) \quad (IV.18)$$

$\theta$  : taux de recouvrement ( $Q_{\max}$  déterminée à partir de l'équation de Langmuir)

$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (constante des gaz parfait) et  $T$  en °K

$\Delta Q$  : variation d'énergie d'adsorption (J mol<sup>-1</sup>)

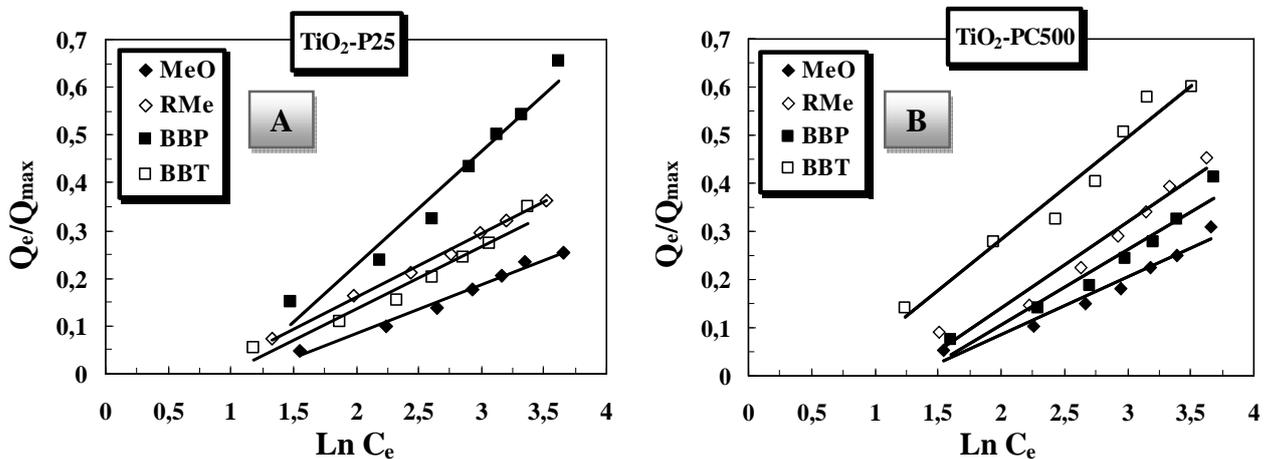
$K_T$  : constante de Temkin (L mg<sup>-1</sup>).

La forme linéaire du modèle de Temkin est donnée sous la forme suivante:

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_{\max}} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (IV.19)$$

Si l'équation de Temkin est vérifiée, en traçant  $Q_e/Q_{\max}$  en fonction de  $\ln C_e$  nous devons obtenir une droite dont la pente conduit à  $RT/\Delta Q$  et l'ordonnée à l'origine est égale à  $(RT/\Delta Q) \ln K_T$ .

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du MeO, RMe, BBP et du BBT sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500 modélisés par l'équation de Temkin sont représentés dans la figure V.15.



**Figure IV.15 :** Forme linéaire de l'isotherme de Temkin sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 5-40 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [TiO<sub>2</sub>]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

Les paramètres de Temkin pour le MeO, RMe, BBP et BBT sur les deux catalyseurs sont regroupés dans le tableau (IV.10). Selon les valeurs des coefficients de corrélation obtenues le modèle de Temkin s'adapte bien avec les isothermes d'adsorption du MeO, RMe, BBP et du BBT indiquant une adsorption chimique. Les valeurs de  $\Delta Q$  sont positives pour les quatre

colorants et avec les deux catalyseurs étudiés, cela signifie que les réactions d'adsorption sont endothermiques.

**Tableau IV.10 :** Paramètres du modèle de Temkin pour les quatre colorants sur les deux catalyseurs TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500 à T= 20°C.

Colorant	TiO <sub>2</sub> -P25			TiO <sub>2</sub> -PC500		
	ΔQ (KJ mol <sup>-1</sup> )	K <sub>T</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	ΔQ (KJ mol <sup>-1</sup> )	K <sub>T</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>MeO</b>	23,71	0,306	0,986	20,30	0,274	0,960
<b>RMe</b>	18,45	0,457	0,997	13,61	0,295	0,961
<b>BBP</b>	10,21	0,351	0,957	15,52	0,266	0,944
<b>BBT</b>	18,69	0,388	0,953	11,49	0,515	0,958

#### V.1.4. Isotherme d'Elovich

L'équation de ce modèle est de nature cinétique. Elle diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption, le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches, à l'équilibre le modèle d'Elovich s'écrit comme suit [Franch et al., 2005 ; Bideau et al., 1990 ; Bideau et al., 1987]:

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = K_E C_e e^{\left(\frac{Q_e}{Q_{\max}}\right)} \quad (\text{IV.20})$$

C<sub>e</sub>: concentration à l'équilibre (mg L<sup>-1</sup>)

Q<sub>e</sub>: quantité adsorbée à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>)

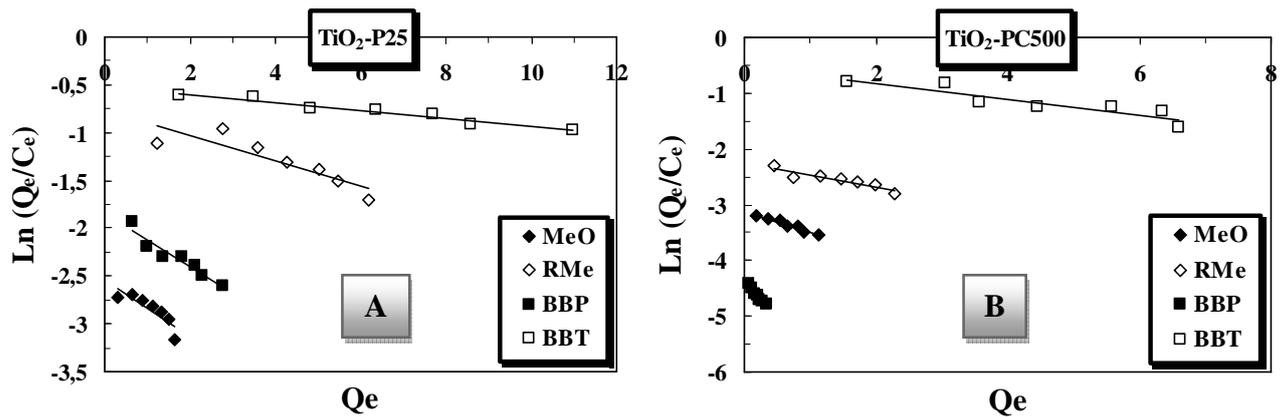
Q<sub>max</sub>: capacité maximale d'adsorption (mg g<sup>-1</sup>)

K<sub>E</sub>: constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (L mg<sup>-1</sup>)

La forme linéaire du modèle d'Elovich est donnée sous la forme suivante:

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} = \ln K_E Q_{\max} - \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad (\text{IV.21})$$

Les résultats expérimentaux représentés par le modèle d'Elovich avec sa forme linéaire sont présentés sur la figure IV.16 pour les deux catalyseurs (TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500).



**Figure IV.16** : Forme linéaire de l'isotherme d'Elovich sur le TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et le TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 5-40 mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, [TiO<sub>2</sub>]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

Les valeurs des paramètres d'Elovich sont regroupées dans le tableau (IV.11). Les coefficients de corrélation obtenus sont faibles. Le modèle d'Elovich ne décrit pas bien nos résultats expérimentaux car les capacités d'adsorption maximales sont inférieures par rapport aux quantités adsorbées à l'équilibre.

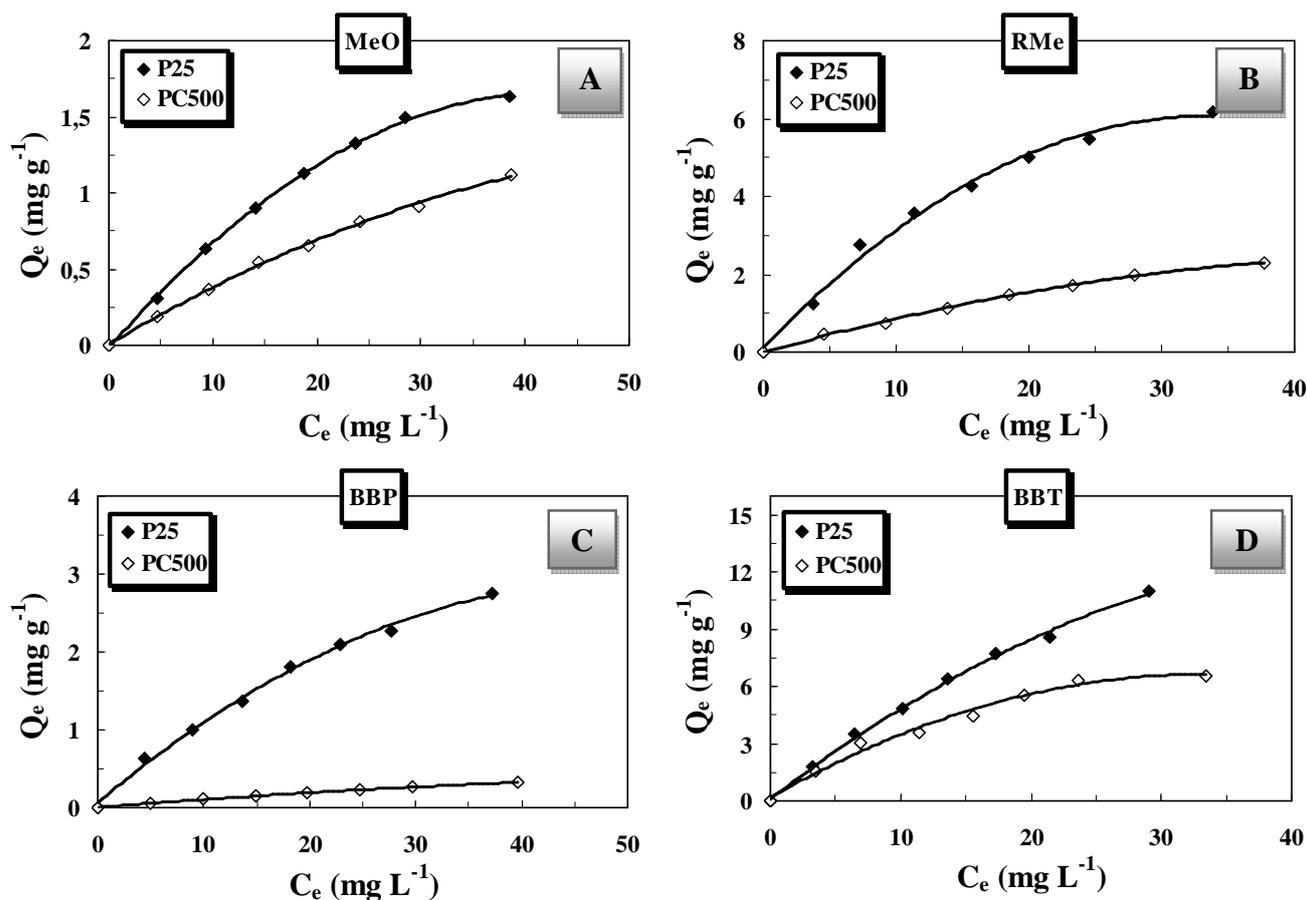
**Tableau IV.11** : Paramètres du modèle d'Elovich pour les quatre colorants sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et le TiO<sub>2</sub>-PC500.

	TiO <sub>2</sub> -P25			TiO <sub>2</sub> -PC500		
	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>E</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>E</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>MeO</b>	3,34	0,4683	0,7666	2,64	0,3076	0,9431
<b>RMe</b>	7,64	0,9044	0,7802	4,72	0,6197	0,8679
<b>BBP</b>	3,57	0,5976	0,9159	0,70	0,0020	0,9537
<b>BBT</b>	23,92	0,9786	0,9473	7,03	0,9260	0,8241

## V.2. Classification des isothermes d'adsorption

Comme nous venons de le voir, les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du même adsorbat. La forme de ces isothermes peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes ont été classées en quatre types par Giles [Giles et al., 1974]: type-C, type-L, type-H et type-S. Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.

Ces isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$  (figure IV.17),  $Q_e$  étant la quantité du substrat adsorbée par gramme d'adsorbant et  $C_e$  la concentration à l'équilibre.



**Figure IV.17 :** Isotherme d'adsorption MeO (A), RMe (B), BBP(C) et BBT(D) sur le TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500: ( $[Colorant]_0 = 5-40$  mg L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2,  $[Catalyseur] = 1$  g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

D'après la classification de Giles et al [Giles et al., 1974], les isothermes d'adsorption des quatre colorants sur les deux catalyseurs sont de type L (Langmuir). Ce type indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [Edeline, 1998]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [Limousin et al., 2007].

## **VI. Conclusion**

La structure du colorant joue un rôle crucial car elle détermine la capacité avec laquelle le système d'adsorption peut attaquer les groupes fonctionnels en vue de perturber le cycle aromatique du colorant. L'adsorption de ces colorants est trouvée fortement dépendante des paramètres électrostatiques tels que la charge de surface du catalyseur et la structure du colorant selon la nature des groupements fonctionnels du substrat et le pH de la solution.

Dans le cas des colorants azoïques, le RMe présente une capacité d'adsorption plus forte que le MeO. Et dans le cas des colorants triphénylméthanes, le BBT possède une grande capacité d'adsorption en comparaison avec le BBP.

L'étude cinétique de l'adsorption de chacun des colorants MeO, RMe, BBP et BBT sur les catalyseurs TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500, montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus au bout de 15 minutes, et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre à 30 minutes, et que le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique du pseudo-second-ordre.

Le temps d'équilibre est indépendant de la concentration et la vitesse initiale d'adsorption augmente avec la concentration à cause de l'accélération de la diffusion des molécules du colorant de la solution à la surface de l'adsorbant par l'augmentation de la concentration en colorant.

L'adsorption des colorants étudiés est trouvée fortement dépendante des paramètres électrostatiques tels que la charge de surface du catalyseur TiO<sub>2</sub> (TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> et TiO<sup>-</sup>) et la structure du colorant définie par la nature des groupements fonctionnels qui est influencée par le pH de la solution. Les résultats expérimentaux montrent un accroissement de la quantité du colorant adsorbée par gramme de TiO<sub>2</sub>-P25 ou TiO<sub>2</sub>-PC500 avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant.

La capacité d'adsorption des catalyseurs augmente légèrement avec l'augmentation de la température, indiquant que l'adsorption est de nature endothermique (chimisorption) pour les quatre colorants sur les deux catalyseurs.

L'évolution de la quantité adsorbée des colorants étudiés au cours du temps de contact, avec les deux semi-conducteurs utilisés montrent que la quantité adsorbée de chaque colorant

augmente avec l'ajout d'adsorbant jusqu'à la masse de  $1,2 \text{ g L}^{-1}$ . À partir de la quelle, la quantité adsorbée n'évolue plus.

Les isothermes d'adsorption des quatre colorants sur les deux catalyseurs étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir ( $Q_{\text{max}}$ : BBT > RMe > MeO > BBP), et les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption de ces colorants sur les deux catalyseurs est un processus spontané ( $\Delta G < 0$ ) et endothermique ( $\Delta H > 0$ ) et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées.

Le modèle d'Elovich ne décrit pas bien nos résultats expérimentaux car les capacités d'adsorption maximales sont inférieures par rapport aux quantités adsorbées à l'équilibre.

Le modèle de Temkin s'adapte bien aux isothermes d'adsorption des colorants sur les deux catalyseurs étudiés prouvant ainsi une adsorption chimique des colorants étudiés.

Les isothermes d'adsorption des quatre colorants sur les deux catalyseurs sont de type L (Langmuir). Ce type indique une adsorption à plat des molécules bifonctionnelles et le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant.

## *CHAPITRE V :*

*Dégradation photocatalytique des  
colorants par deux catalyseurs*

## I. Introduction

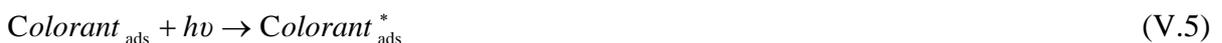
Les rejets colorés posent un problème environnemental car ils peuvent être toxiques, non biodégradables et résistants à une destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques. Pour ce type de polluants, il faut donc trouver une méthode efficace en vue de leur élimination des eaux résiduaires provenant des effluents d'industries textiles. La photocatalyse hétérogène, en vogue actuellement, apparaît comme une alternative technologique; en effet, elle permet une destruction des polluants organiques, comme les colorants, tout en menant à une minéralisation complète [Karkmaz et al., 2004].

Les recherches relatives à la photocatalyse ont commencé au début des années 1970 [Formenti et al., 1971]. En ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a tout d'abord été développée pour le traitement de l'eau. De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés [Bahnmann et Cunningham, 1994 ; Pichat, 1997], les composés oxygénés [Bahnmann et Cunningham, 1994 ; Pichat, 1997], les pesticides [Malato, 2000], les colorants [Reutergadh et Iangphasuk, 1997], les acides aliphatiques [Herrmann et al., 1983 ], les tensioactifs [Hidaka et al., 1996] et divers composés aromatiques [Bahnmann et Cunningham, 1994 ; Pichat, 1997].

Les étapes photocatalytiques successives sont indiquées ci-dessous. Après la génération des paires  $e^-/h^+$  par absorption des photons :

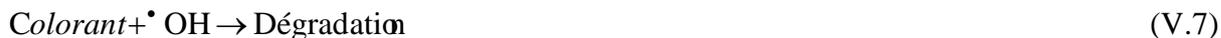


Principalement le transfert des électrons à la bande de conduction des particules de  $\text{TiO}_2$  est résumé dans les équations suivantes. (V.5) et (V.6). [Cunningham et al., 1994 ; Sauer et al., 2002]:

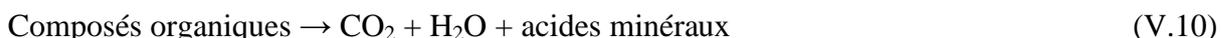


Le radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ) est un composé très réactif. Il est majoritairement impliqué dans la dégradation des composés organiques en photocatalyse. La forme oxydée des molécules du

colorant va ensuite subir d'autres dégradations. Le mécanisme de dégradation du colorant sous irradiation est décrit par les équations. (V.7) à (V.9).



La réaction totale de dégradation d'un composé organique conduit à sa complète minéralisation. Les produits sont alors constitués de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et d'acides minéraux :



Le procédé photocatalytique dépend principalement des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV (puissance, longueur d'onde maximale, procédé d'irradiation) et du type de semi-conducteur, jouant le rôle de photocatalyseur (Gap et texture).

Dans ce chapitre, nous avons étudié et comparé la dégradation par photocatalyse de quatre colorants (Méthyle Orange, Rouge de Méthyle, Bleu de Bromophénol et Bleu de Bromothymol), en présence de deux semi-conducteurs :  $\text{TiO}_2$  Degusa P25 et Millenium PC500 par irradiation UV à 365 nm.

Nous nous sommes intéressés par la suite à déterminer les conditions optimales de dégradation de ces colorants en solution aqueuse. L'influence de certains paramètres a été examinée tel que : la concentration du catalyseur, la concentration initiale en colorant, la température, le pH de la solution, le flux photonique, l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , l'ajout de quelques anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), Ter-Butanol et l'évaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie solaire.

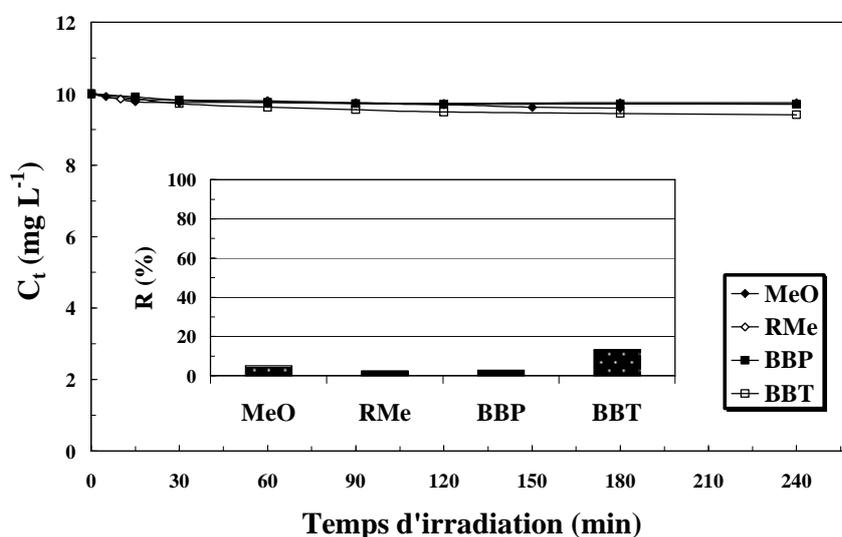
## II. Expériences préliminaires

### II.1. Photolyse directe des colorants par l'Energie UV

La photolyse directe des composés présents dans l'eau à travers l'irradiation UV joue un rôle majeur. Cependant, une absorption suffisante par ces substances est nécessaire pour qu'elles puissent être ensuite détruites de manière sélective avec les conditions des processus appropriés.

Dans la perspective de montrer l'efficacité du phénomène photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation des colorants choisis (MeO, RMe, BBP et BBT) dans nos conditions opératoires. Pour cet effet, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier la part de la photolyse directe de ces colorants sous irradiation directe en absence du TiO<sub>2</sub>. Cette étude a été réalisée sur des solutions de concentrations initiales de 10 mg L<sup>-1</sup> pour chaque colorant, qui ont été soumises à une irradiation UV à 365 nm dans les mêmes conditions opératoires préconisées pour la photocatalyse.

La figure V.1 donne l'évolution de la concentration résiduelle des différents colorants étudiés en fonction du temps d'irradiation.



**Figure V.1:** Cinétiques de la décoloration des quatre colorants par la photolyse directe à 365 nm. Evolution du rendement d'élimination des quatre colorants étudiés par la photolyse directe: ( $[\text{Colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$  et temps de contact = 240 minutes).

Les résultats obtenus ont confirmé que la décoloration en absence du catalyseur est négligeable, en effet la diminution de la concentration des colorants étudiés après quatre

heures d'irradiation est de 5%, 2%, 3%, 6% pour le MeO, RMe, BBP et BBT, respectivement. Des résultats similaires ont été trouvés par [Chebli Derradji \(2012\)](#), sur la décoloration de quatre colorants azoïques (l'Orange II (ORII), l'Acide Rouge 183 (AR183), le Biebrich Scarlet (BS) et le Rouge de Méthyle (RMe)) par photolyse directe dans des conditions semblables à ceux de notre étude (après une journée d'irradiation (23 h) un taux de décoloration de 0,46%, 3,6%, 6,8%, 7,16% a été atteint pour le AR183, ORII, BS et le RMe, respectivement. Cet auteur a expliqué les résultats obtenus par le chevauchement plus au moins important des spectres d'absorbances des colorants étudiés avec le spectre d'émission des lampes UV utilisées.

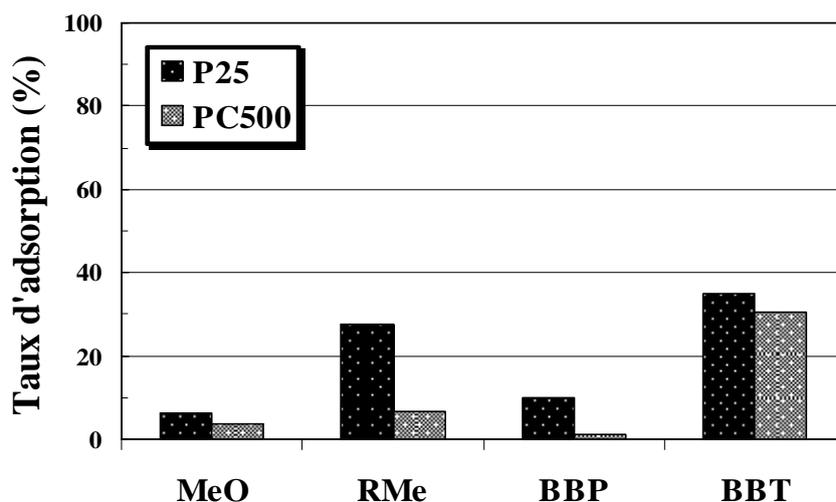
## **II.2. Equilibre d'adsorption des colorants sur les catalyseurs**

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader et de la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la photocatalyse. Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation des colorants étudiés par photocatalyse, et pour s'assurer que la diminution de la coloration résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique du polluant sur la surface du catalyseur, nous avons d'abord commencé par l'étude de l'adsorption des colorants choisis sur les catalyseurs TiO<sub>2</sub> Degussa P25 et Millenium PC500.

L'étude de l'adsorption des colorants choisis (MeO, RMe, BBP et BBT) sur le TiO<sub>2</sub> Degussa P25 et le Millenium PC500, implique de toute évidence la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption/désorption afin de déterminer le taux d'adsorption du substrat sur le photocatalyseur.

Le suivi du taux d'adsorption en fonction du temps de contact du substrat avec le catalyseur a permis de vérifier que l'équilibre d'adsorption/désorption des colorants étudiés est atteint au bout de 15 minutes pour les deux types de TiO<sub>2</sub> étudiés. Dans nos études de photocatalyse, les suspensions polluant/catalyseur ont été agitées pendant 30 minutes à l'obscurité, un temps qui est donc largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

La figure V.2 montre l'évolution des taux d'adsorption à l'équilibre des colorants étudiés, sur la surface des deux catalyseurs (Degussa P25 et PC500 Millenium).



**Figure V.2 :** Taux d'adsorption des quatre colorants étudiés sur les catalyseurs  $\text{TiO}_2$ -P25 et le  $\text{TiO}_2$ -PC500 : ( $[\text{Colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  et temps de contact = 30 minutes).

Les résultats montrent une faible adsorption des colorants étudiés sur le catalyseur  $\text{TiO}_2$ -PC500 par rapport au  $\text{TiO}_2$ -P25. En plus, dans le cas des colorants azoïques, le taux d'adsorption du RMe est plus élevé par rapport à celui obtenu avec le MeO; et dans le cas des colorants triphénylméthanes, le BBT présente un taux d'adsorption supérieure à celui obtenu par le BBP, sur les deux catalyseurs étudiés. On note aussi que le BBT a le taux d'adsorption le plus élevé par rapport aux autres colorants. Cette différence est due à la nature des interactions de chaque colorant avec les particules du  $\text{TiO}_2$ .

### III. Evaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie UV

Les procédés de destruction des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination des micropolluants organiques (colorants, solvants, pesticides, organochlorés,...).

L'objectif de nos études est de quantifier de manière objective le rendement d'élimination de différents colorants anioniques (le Méthyle Orange, le Rouge de Méthyle, le Bleu de Bromophénol et le Bleu de Bromothymol) par le procédé photocatalytique en présence de deux types de catalyseurs (Degussa P25 et Millenium PC500) et d'optimiser les conditions de travail en vue d'obtenir les meilleurs taux d'élimination.

Pour évaluer l'importance de l'activité photocatalytique par l'énergie UV sur la dégradation photocatalytique des colorants, des solutions des colorants étudiés, de concentration initiale de

10 mg L<sup>-1</sup>, à pH naturel contenant le TiO<sub>2</sub>-P25 ou le TiO<sub>2</sub>-PC500 (1 g L<sup>-1</sup>) ont été irradiées à 365 nm (I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup>) et à température fixe (T= 20°C) .

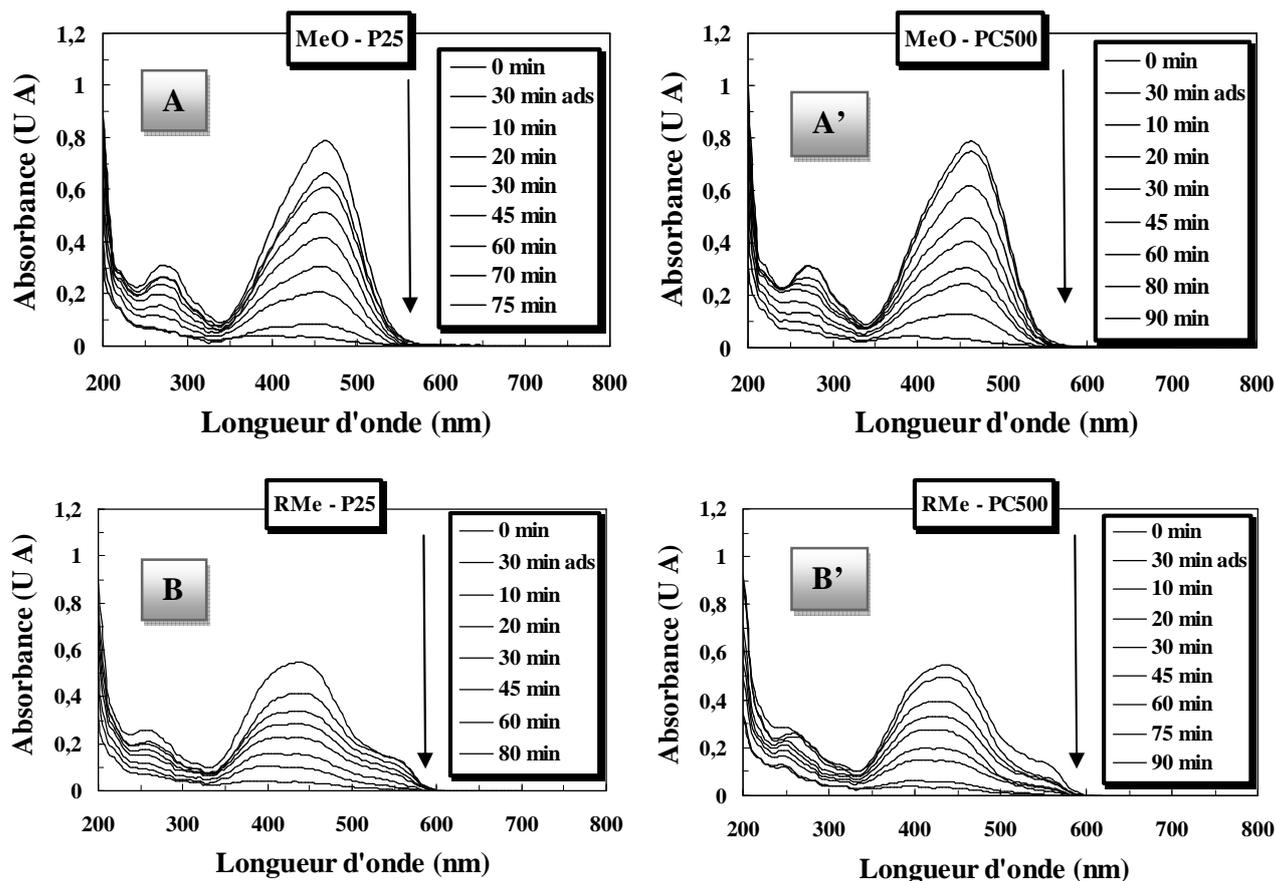
### **III.1. Evolution spectrale UV-Visible des colorants par photocatalyse**

#### **III.1.1. Evolution du spectre UV-Visible du MeO et RMe par photocatalyse**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la liaison –N=N– qui est liée habituellement à deux radicaux, dont au moins un, mais souvent les deux sont des groupes aromatiques (benzène ou des cycles naphthalènes). Dans les colorants azoïques, la couleur est déterminée par les liaisons azoïques et leurs chromophores et auxochromes associés. Les bandes azoïques sont les liaisons les plus actives dans les molécules des colorants azoïques et peuvent être oxydées par les trous positifs ( $h^+$ ) ou les radicaux hydroxyyles ( $\bullet\text{OH}$ ). La rupture de la liaison –N=N– conduit à la décoloration de ces colorants en présence de la lumière.

Dans notre étude, le méthyle orange (MeO) et le rouge de méthyle (RMe) sont des colorants azoïques présentant à pH naturel des pics d'absorption à 272 nm et 264 nm dans la région UV et 465 nm et 440 nm dans la région visible, respectivement. Pour les deux colorants, les pics d'absorption maximale dans la région visible correspondent à la transition  $n - \pi^*$  de la liaison (–N=N–) et les pics d'absorption dans la région ultraviolet de la transition  $\pi - \pi^*$  sont liés au cycle aromatique.

Les changements en fonction du temps d'irradiation des spectres d'absorption des solutions des deux colorants MeO et RMe (10 mg L<sup>-1</sup>) au cours du processus photocatalytique et en présence des deux catalyseurs testés sont présentés dans la figure V.3.



**Figure V.3 :** Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de MeO (A et A') et RMe (B et B') en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ : ( $[\text{MeO}] = [\text{RMe}] = 10\text{mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $I = 2,5\text{ mW cm}^{-2}$ ).

Les changements spectraux des deux colorants (MeO et RMe) au cours du processus photocatalytique en présence des deux types de catalyseurs à différents temps d'irradiation, montrent que les deux colorants ont disparu complètement. La disparition totale du MeO et RMe en présence de Degussa P25 est obtenue au bout de 75 minutes et 80 minutes, respectivement, on remarque donc une décoloration plus rapide de MeO. En présence de Millenium PC500 la décoloration est arrivée au bout d'environ 90 minutes pour les deux colorants. Une décoloration plus rapide des deux colorants est observée en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  par rapport au  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ .

Nous signalons que nous n'avons pas eu de modification de la forme des spectres, à savoir une modification du nombre des pics. La disparition totale des pics d'absorption à la fin de la période d'irradiation a montré une dégradation totale des principaux chromophores. Il convient de noter qu'aucune augmentation de l'absorbance dans le spectre UV n'a été

observée au début de la réaction. Cela pourrait s'expliquer par une adsorption des premiers sous-produits sur le média photocatalytique [Derradji, 2012].

La décoloration rapide des deux colorants est due à la rupture des chromophores de ses liaisons azoïques ( $-N=N-$ ) liées au cycle benzénique. La dégradation de la partie aromatique de la molécule du colorant produit un nombre de composés intermédiaires et l'élimination de ces intermédiaires nécessite un temps plus long. Le taux de décoloration a été calculé par rapport à la variation de l'intensité des pics d'absorption dans la région visible à 465 nm et 440 nm pour le MeO et le RMe, respectivement. La diminution de l'absorption au cours de la photocatalyse signifie que des radicaux  $\bullet OH$  et d'autres espèces oxydantes formées durant la réaction photocatalytique ont attaqué le groupe azo conduisant à la diminution de sa couleur.

En général, la structure du colorant joue un rôle crucial car elle détermine l'efficacité avec laquelle le système photocatalytique peut attaquer les groupes fonctionnels en vue de perturber le cycle aromatique du colorant [Lachheb et al., 2002]. En règle générale, les sites proches de la liaison azoïque ( $C-N=N-$ ) est la zone attaquée dans le processus de dégradation photocatalytique, tandis que la destruction photocatalytique des liaisons  $C-N=$  et  $-N=N-$  conduit à une décoloration des colorants [Zhang et al., 2002]. La rupture de la liaison  $C-N$  par photocatalyse semble plus rapide que la rupture de la liaison  $C-C$ .

Les deux colorants (MeO et RMe) contiennent un groupement azoïque et un groupement amine tertiaire. Il semble que les deux groupements d'azote possèdent deux comportements différents lors de la photocatalyse en présence de  $TiO_2$ .

Typiquement, la voie de dégradation photocatalytique des colorants azoïques comprend la rupture de la liaison azoïque ( $-N=N-$ ), ce qui conduit à la formation de  $N_2$  comme l'un des produits de minéralisation [Karkmaz et al., 2004]. Les réactions impliquées sont les suivantes [Lachheb et al., 2002]:



En outre, le groupe substituant  $-N(CH_3)_2$  est également un site d'attaque important et donc les diméthylés analogues pourraient être formés par ces réactions [Galindo et al., 2000 ; Baiocchi et al., 2002].

Ceci implique que la structure chimique du colorant, ainsi que le type et le nombre de ses substituants, peuvent avoir un grand effet sur sa réactivité au cours de la réaction photocatalytique, expliquant ainsi que la cause de la décoloration plus rapide du MeO par rapport au RMe dans nos expériences peut d'un grand part être due aux différences de leurs substituants (présence d'un groupe sulfonate dans la structure de MeO et d'un groupe carboxyle dans la structure de RMe). Comparelli et al [Comparelli et al., 2005] ont étudié l'effet de la différence entre les substituants des composés dans la photodégradation de deux colorants organiques (c'est à dire le rouge de méthyle (RMe) et le méthyle orange (MeO)) par le système UV/TiO<sub>2</sub> avec des poudres nanocristallins de TiO<sub>2</sub>. Les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (taille moyenne des particules: 6 nm) ont été déposées sur un substrat de quartz irradié avec une lampe de mercure (200 W) moyenne pression (émission > 250 nm). Ces auteurs ont démontré que le rouge de méthyle (RMe) est plus facilement dégradé que le méthyle orange (MeO), et ont expliqué cela par la présence d'un groupe carboxylique dans la structure de RMe qui peut facilement réagir avec les  $h^+$  par une réaction de photo-Kolbe. Aussi, la présence de COO<sup>-</sup> dans la structure moléculaire de RMe peut augmenter la capacité d'adsorption de ce colorant sur le TiO<sub>2</sub>. Par contre, la présence du groupement sulfonate (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) dans la structure moléculaire de MeO peut diminuer sa capacité d'adsorption sur TiO<sub>2</sub>, ce qui conduit directement à la diminution de sa décoloration. Cependant, dans un travail similaire, Khataee et Kasiri [Khataee et Kasiri, 2000] ont illustré que les colorants substitués par les groupements sulfoniques sont plus réactifs dans le processus photocatalytique que ceux qui ne les contiennent pas, ceci est semblable aux résultats obtenus dans notre étude. Conçalves et al., [Conçalves et al., 1999] ont trouvé aussi dans une autre étude que les colorants contenant des groupements sulfonates se dégradent plus rapidement que ceux contenant les groupes carboxyliques.

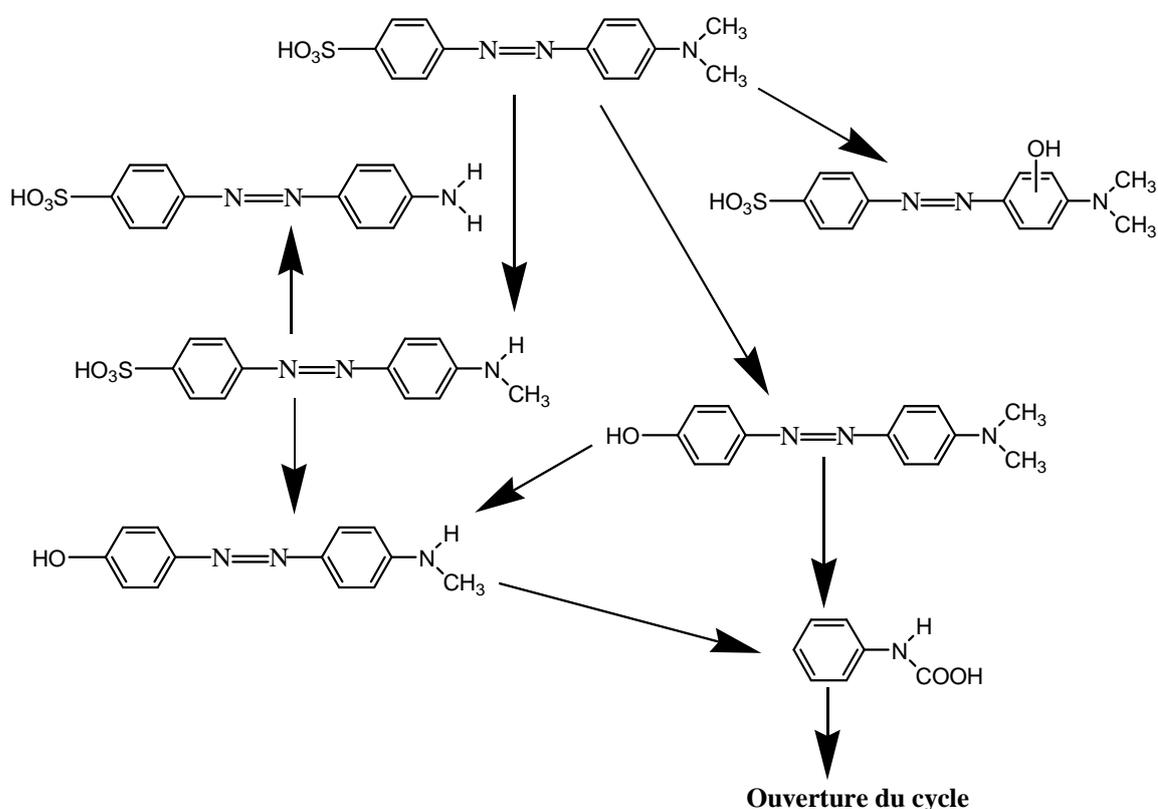
### III.1.1.1. Mécanisme de dégradation du méthyle orange par photocatalyse

La première étape de la photodégradation de MeO implique la formation des ions sulfates nocives (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Ceux-ci sont formés par la rupture de la liaison C-S pour former SO<sub>3</sub><sup>•-</sup>, suivie par une réaction avec les anions hydroxyles (OH<sup>-</sup>). La libération des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> peut être due à une attaque initiale par un radical photo-induit <sup>•</sup>OH [Lachheb et al., 2002]:



Dans l'équation. (IV.14),  $\phi$  représente une partie de la structure du colorant. Par conséquent, il peut être conclu que la facilité relative avec laquelle ces ions sulfates sont formés dans l'étape initiale est nuisible à une plus forte destruction de la structure de colorant en raison d'autres réactions comme l'hydroxylation, l'oxydation et la décarboxylation. L'attaque des groupes sulfonates va être favorisée si la molécule est adsorbée avec son groupe  $\text{SO}_3^-$  orienté vers la surface. L'atome d'hydrogène généré peut réagir avec d'autres radicaux ou avec un groupe fonctionnel neutre tel qu'un groupe amino.

Le mécanisme de dégradation du méthyle orange (MeO) par photocatalyse a déjà été étudié par Comparelli et al. [Comparelli et al., 2005]. Le schéma V.1 représente la voie réactionnelle proposée :



**Schéma V.1** : Mécanisme de dégradation du MeO par photocatalyse [Comparelli et al., 2005].

### III.1.1.2. Mécanisme de dégradation du rouge de méthyle par photocatalyse

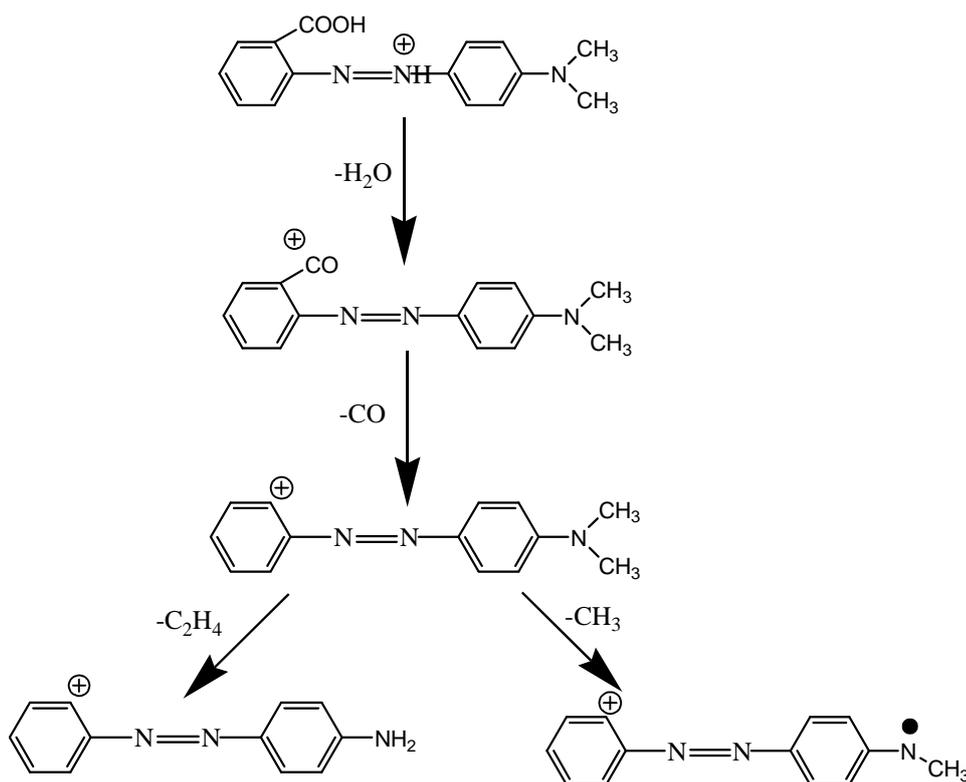
La réaction la plus importante pour l'évolution du  $\text{CO}_2$  comme un produit de minéralisation du rouge de méthyle (RMe) est la réaction « photo-Kolbe » de décarboxylation, qui implique la réaction du radical carboxylique avec un trou positif de la bande de valence. La forme oxydée des molécules du colorant sera alors soumise à une autre dégradation. Le mécanisme général

de la dégradation du RMe sous irradiation de la lumière visible est décrit par l'équation (IV.16) [Lachheb et al., 2002 ; Zhang et al., 1998 ; Vautier et al., 2001]:



L'anion carboxylique peut être associé au colorant, à des intermédiaires colorés de la dégradation du colorant, à des cycles aromatiques ouverts intermédiaires ou des espèces organiques aliphatiques. Cette réaction se produit également par la formation d'une espèce radicalaire, qui peut subir une série de réactions principales conduisant à la minéralisation.

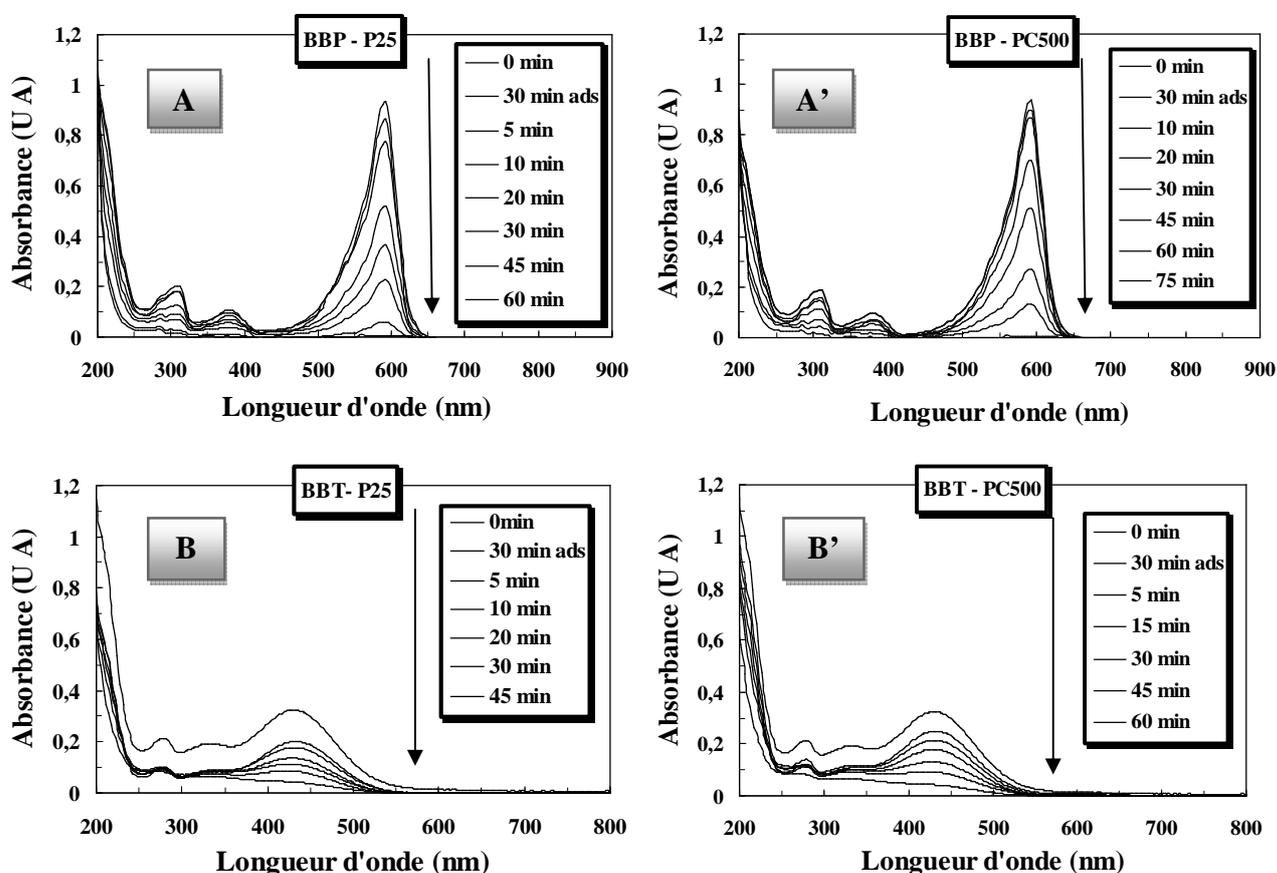
Mascolo et al. [Mascolo et al., 2007], présente les structures chimiques du RMe et les principaux sous-produits identifiés au cours de la réaction de dégradation en utilisant le TiO<sub>2</sub> Degussa P25 et les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> immobilisé comme catalyseurs, et ils ont noté qu'il n'existe aucune différence évidente qui peut être déduite pour les deux catalyseurs étudiés. L'identification des sous-produits a été réalisée par leurs spectres de masse (schéma V.2).



**Schéma V.2 :** Mécanisme de dégradation du RMe par photocatalyse [Mascolo et al., 2007].

### III.1.2. Evolution du spectre UV-Visible du BBP et BBT par photocatalyse

Les deux colorants triphénylméthanés (BBP et BBT) sont caractérisés par la liaison  $>C=O$  qui est responsable de la couleur bleu de ces deux colorants à pH naturel. Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de BBP à pH libre, présente trois bandes, une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé dans le domaine visible à 592 nm et deux bandes d'absorption plus faible situées dans le domaine UV à 308 nm et à 380 nm. Par contre, le BBT présente une bande dans le visible située à 432 nm et deux bandes dans l'UV situées à 272 nm et à 332 nm. La figure V.4 montre l'évolution en fonction du temps d'irradiation des spectres d'absorbance UV-Visible des solutions de BBP et BBT à  $10 \text{ mg L}^{-1}$  et en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ).



**Figure V.4 :** Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de BBP (A et A') et BBT (B et B') en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ : ( $[\text{BBP}] = [\text{BBT}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

La disparition totale du BBP et BBT en présence de Degussa P25 est obtenue au bout de 60 minutes et 45 minutes, et en présence de Millenium PC500 est obtenue au bout de 75 minutes et 60 minutes, respectivement. On remarque que, le colorant BBT est disparu plus rapidement

que le BBP pour les deux catalyseurs, et que le TiO<sub>2</sub>-P25 est plus efficace pour leur dégradation que le TiO<sub>2</sub>-PC500.

Les diminutions de l'absorbance par le progrès de la photocatalyse signifient que les radicaux oxydants  $\bullet\text{OH}$  formés par photocatalyse ont attaqué le groupement fonctionnel conduisant à la diminution de sa couleur. Parallèlement à ceci, une diminution de l'intensité des bandes d'absorption présentes dans le domaine ultraviolet est observée. La décoloration rapide de la solution, accompagnée de la décroissance de la bande d'absorption dans la région visible des groupements carbonyles (C=O), confirme une élimination du groupe chromophore comme première étape du processus de dégradation de ces colorants. Après la rupture de la liaison (C=O), les parties aromatiques sont attaqués par les radicaux hydroxyles formant des intermédiaires radicalaires.

Dans les deux structures de BBP et BBT, il existe un groupe carboxyle et les atomes Br fixés directement à la structure. Initialement, l'hydroxylation prend place dans la position de Br conduisant à un complexe hydroxylé avec l'évolution de l'ion bromure ( $\text{Br}^-$ ).



Les intermédiaires hydroxylés sont converties en benzoquinone avant de former des composés aliphatiques. En outre, la décarboxylation du colorant et les intermédiaires conduit au dégagement de CO<sub>2</sub>.

Dans notre étude, une diminution considérable des taux de décoloration photocatalytique a été observée lorsque quatre substituant de l'ion bromure de ( $\text{Br}^-$ ) étaient présents sur le cycle phényle de BBP par rapport au BBT qui ne contient que deux ions bromure. Les taux de décoloration montrent que l'efficacité de la dégradation du colorant dépend du nombre de groupes attracteurs d'électrons de bromure dans la molécule [Tanaka et al., 2000].

Tanaka et al. [Tanaka et al., 2000] ont démontré l'effet de substituant de chlorure dans la structure de deux colorants (Acid Yellow 17 (AY17) et Acid Yellow 23 (AY23)) sur la photodégradation par le système UV/TiO<sub>2</sub>. La comparaison de la dégradation de ces colorants montre que le taux de la décoloration dépend directement du nombre de groupes attracteurs d'électrons de chlore dans la molécule et la cinétique de décoloration de AY17 est inférieure à celles de AY23 [Tanaka et al., 2000]. Ces auteurs expliquent ce résultat par la probabilité de la substitution du groupe chloro dans les molécules du colorant par des radicaux hydroxyles, conduisant à la formation d'anions chlorure dans la solution. Cependant, cette réaction va

rivaliser avec la destruction du chromophore du colorant, car elle consomme également les radicaux hydroxyles.

D'après ces résultats, on conclue que, l'efficacité du processus photocatalytique dépend de différents paramètres, notamment le type et l'état de la surface du TiO<sub>2</sub>, la structure chimique des colorants et la nature des groupes fonctionnels fixés sur la molécule du colorant.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de la structure chimique des colorants organiques sur l'efficacité de leur dégradation photocatalytique en présence du photocatalyseur TiO<sub>2</sub> à différents types cristallins. Les résultats obtenus montrent que, la vitesse de dégradation photocatalytique des colorants triphénylméthanes est supérieure à celle des colorants azoïques, étant donné que le BBT et BBP ont montré une plus grande réactivité en comparaison avec le MeO et le RMe. En revanche, la présence de quatre ions bromure dans la structure de BBP diminue légèrement sa vitesse de dégradation par rapport au BBT qui contient seulement deux groupes de bromure. En outre, la présence du groupe carboxylique dans la structure de RMe peut réduire légèrement sa vitesse de disparition par rapport au MeO.

### III.2. Etude cinétique de la dégradation photocatalytique des colorants

Pour décrire les cinétiques de dégradation des colorants étudiés, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature [Gerecke et al., 2001 ; Farran et al., 2004; Herrmann et Guillard, 2000 ; Higarashi et Jardim, 2002 ; Macounova et al., 2003]. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation (V.18):

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (V.18)$$

où

V: Vitesse de dégradation photocatalytique (mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)

k<sub>app</sub> : Constante apparente de dégradation (min<sup>-1</sup>)

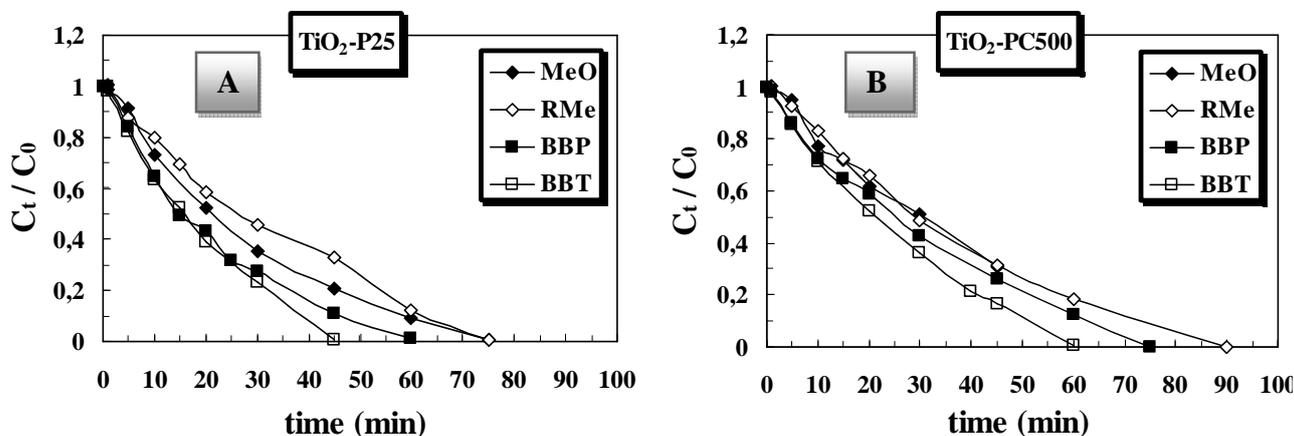
C: Concentration en solution du colorant (mg L<sup>-1</sup>)

t: Temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation (avec la limitation: C = C<sub>0</sub> quand t= 0 min aboutit à l'équation suivante:

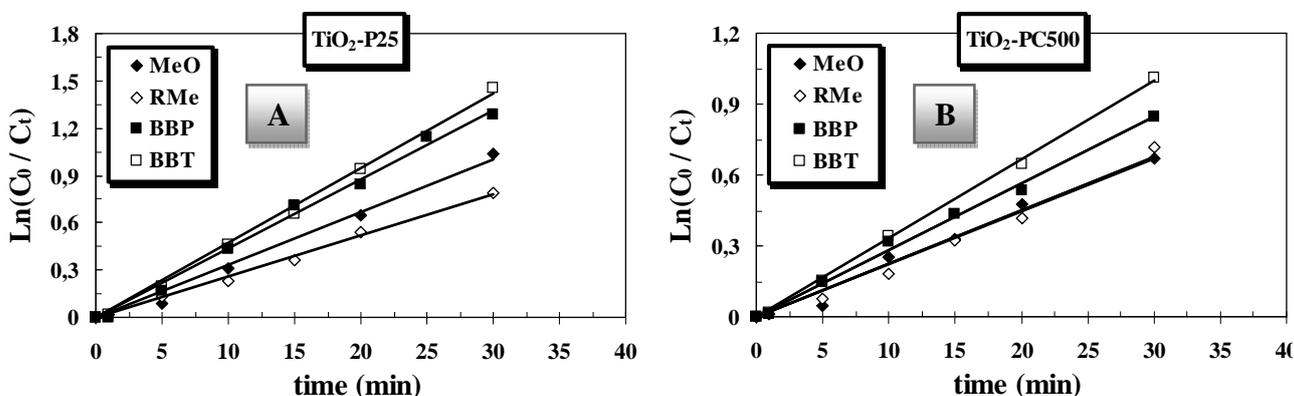
$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} t \quad (V.19)$$

Le traçage de  $\ln(C_0/C_t)$  en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à  $k_{app}$ . La figure V.5 illustre le traçage de  $(C_t/C_0)$  en fonction du temps pour les quatre colorants ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) à pH naturel et en présence des deux photocatalyseurs étudiés ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ) et sous un flux photonique incident de  $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ .



**Figure V.5:** Représentation de  $(C_t/C_0)$  en fonction du temps d'irradiation pour MeO, RMe, BBP et BBT en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (A) et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (B) : ( $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$  et  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ).

La figure V.6 illustre le traçage de  $\ln(C_0/C_t)$  en fonction du temps pour les quatre colorants et en présence des deux photocatalyseurs étudiés ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ).



**Figure V.6:** Représentation de  $\ln(C_0/C_t)$  en fonction du temps d'irradiation : ( $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

Cette loi cinétique de pseudo-premier ordre de la dégradation des quatre colorants par le procédé photocatalytique est tout à fait en accord avec les valeurs expérimentales. Les différentes valeurs de  $k_{app}$  et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus pour les différents colorants sont donnés dans le tableau V.1.

**Tableau V.1:** Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre de dégradation des quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500 par le procédé photocatalytique : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup>).

Colorant	TiO <sub>2</sub> -P25		TiO <sub>2</sub> -PC500	
	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
MeO	0,031	0,991	0,024	0,994
RMe	0,025	0,992	0,021	0,997
BBP	0,044	0,997	0,028	0,995
BBT	0,047	0,995	0,033	0,998

Dans le cas des colorants azoïques (MeO et RMe), on remarque selon les valeurs de k<sub>app</sub> que le MeO se dégrade plus rapidement que le RMe sur les deux catalyseurs étudiés, malgré la plus grande capacité d'adsorption du RMe par rapport au MeO. Par contre, dans le cas des colorants triphénylméthanes, les k<sub>app</sub> du BBT sont supérieures à celle obtenues par le BBP, et ceci est bien adapté avec l'adsorption de ces colorants sur les deux catalyseurs, indiquant une bonne corrélation entre l'adsorption et la réactivité photocatalytique de ces deux colorants. On note aussi que, la constante du pseudo-premier ordre de dégradation du colorant BBT est supérieure à celle des autres colorants, et les k<sub>app</sub> des quatre colorants sont plus élevés en présence du TiO<sub>2</sub>-P25 par rapport TiO<sub>2</sub>-PC500.

On conclue que, à partir des résultats de ces expériences, il n'y avait aucune corrélation claire entre la quantité adsorbée et la constante de vitesse apparente de dégradation. Les constantes apparentes de vitesse de réactions suivent l'ordre suivant: BBT > BBP > MeO > RMe pour les deux catalyseurs étudiés, tandis que la quantité adsorbée sur le photocatalyseur suit l'ordre: TiO<sub>2</sub>-P25 : BBT > RMe > BBP > MeO et TiO<sub>2</sub>-PC500 : BBT > RMe > MeO > BBP.

Il peut être vu que l'activité photocatalytique de Degussa P25 (80% anatase et 20% rutile) est supérieure à celle de Millenium PC500 (100% anatase), en dépit de la grande surface spécifique de ce dernier. La phase rutile peut être excitée par la lumière visible, mais a un taux de recombinaison des charges rapide. Toutefois, l'anatase a un taux de recombinaison lent mais ne peut être excitée que par la lumière UV. Ainsi, il est raisonnable de produire un photocatalyseur en phase mixte pour accroître l'efficacité totale [Hurum et al., 2003 ; Hurum et al., 2006 ; Hurum et Gray, 2005].

Les colorants triphénylméthanes (BBP et BBT) sont dégradés plus facilement que les colorants azoïques (MeO, RMe), cependant, l'efficacité de la décoloration du MeO qui contient C-N et -OH est plus importante que celle du RMe (C-N et -COO<sup>-</sup>). D'autre part, le

BBT qui contient deux substituant de (Br) et deux groupes (OH) est plus rapidement dégradé que le BBP qui contient quatre substituant de (Br) et deux groupes (OH) dans sa structure.

Ces observations laissent aussi affirmer que la décoloration des colorants ne dépend pas seulement des chromophores responsables de la couleur tels que les groupements azoïques et carbonyles, mais aussi cette dernière dépend des groupements structuraux contenus dans la molécule, comme par exemple les sulfonâtes et les halogènes... etc.

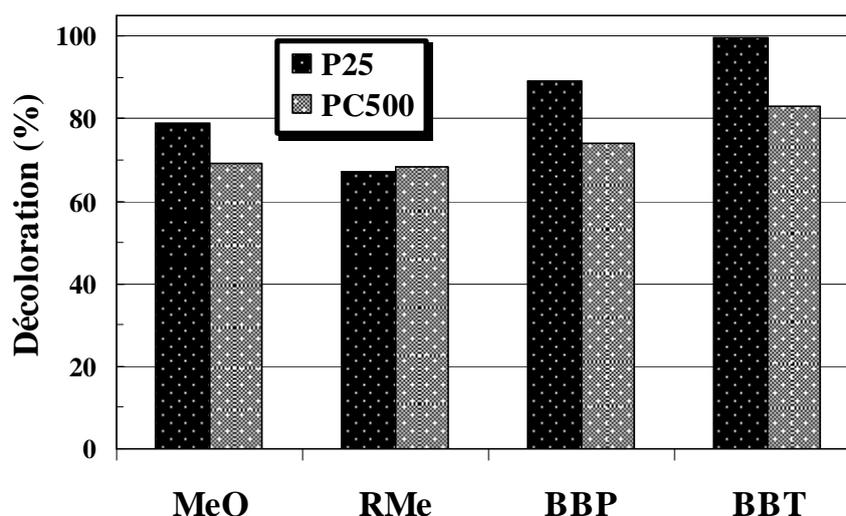
### III.3. Taux de la décoloration photocatalytique des colorants

Le degré de décoloration en fonction du temps est observé en termes de changement de l'intensité de l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  du colorant, il est calculé par l'expression suivante:

$$\text{Décoloration}(\%) = \left( \frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (\text{V.20})$$

où,  $A_0$  est l'absorbance initiale du colorant et  $A$  est l'absorbance au temps  $t$ , à la longueur d'onde relative à l'absorbance du chromophore (la bande la plus intense).

Dans la figure V.7, nous avons représenté le taux de dégradation des solutions des quatre composés modèles à une même concentration de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  au bout de 45 minutes d'irradiation, nous avons obtenu un taux de décoloration de MeO, RMe, BBP et BBT qui est de 79%, 67% , 89%, 99% pour le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et de 69%, 68% , 74%, 83% pour le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ , respectivement.

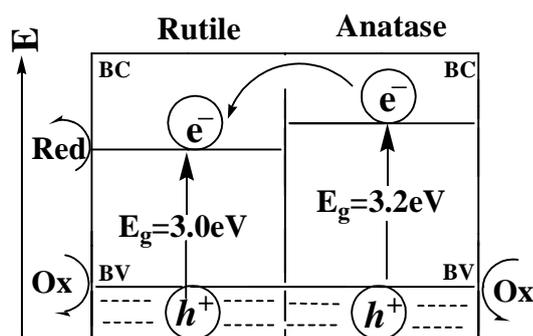


**Figure V.7 :** Evaluation du taux de décoloration des colorants étudiés en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  : ( $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et temps de contact = 45 min).

Le MeO présente un taux de dégradation supérieure à celui obtenu par le RMe pour les colorants azoïques. Pour les colorants triphénylméthanes, le taux de dégradation du BBT est plus élevé que celui du BBP. En générale, les colorants triphénylméthanes sont dégradés plus efficacement par rapport aux deux colorants azoïques, et les degrés de décoloration pour les deux catalyseurs sont dans l'ordre décroissant selon la séquence : BBT > BBP > MeO > RMe.

On remarque que la décoloration (%) dépend de la structure chimique de chaque polluant, notamment la nature et le nombre des substituants. Nous remarquons aussi que le système cristallin et la composition du catalyseur à un effet important sur la dégradation et le degré de la décoloration, étant donné que le TiO<sub>2</sub>-P25 présente la meilleure activité photocatalytique pour les quatre colorants par rapport au TiO<sub>2</sub>-PC500. Aussi la nature de l'interaction entre le colorant et le catalyseur modifie son taux de décoloration.

En générale, la réactivité photocatalytique du catalyseur TiO<sub>2</sub>-P25 est nettement supérieure que le TiO<sub>2</sub>-PC500 ceci peut être expliqué par la morphologie du catalyseur: le TiO<sub>2</sub>-P25 est constitué de 80% anatase et 20% rutile et le TiO<sub>2</sub>-PC500 est constitué de 100% anatase, En effet, l'anatase est actif mais avec une recombinaison  $e^-h^+$  très lente, par contre la phase rutile est moins actif mais avec une recombinaison  $e^-h^+$  rapide, donc le mélange entre les deux phases va réduire la recombinaison par transfert d'électron ( $e^-$ ) de l'anatase vers le rutile ce qui favorise la réaction photocatalytique en présence de ce catalyseur (Degussa TiO<sub>2</sub>-P25) (Figure V.8)



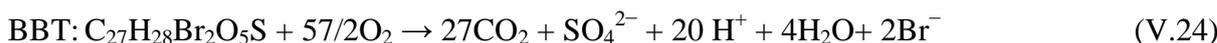
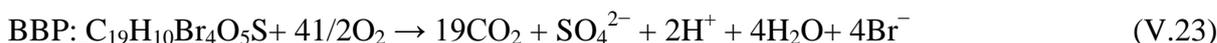
**Figure V.8** : Diagramme énergétique de dioxyde de titane (Anatase et Rutile).

### III.4. Taux de la minéralisation photocatalytique des colorants

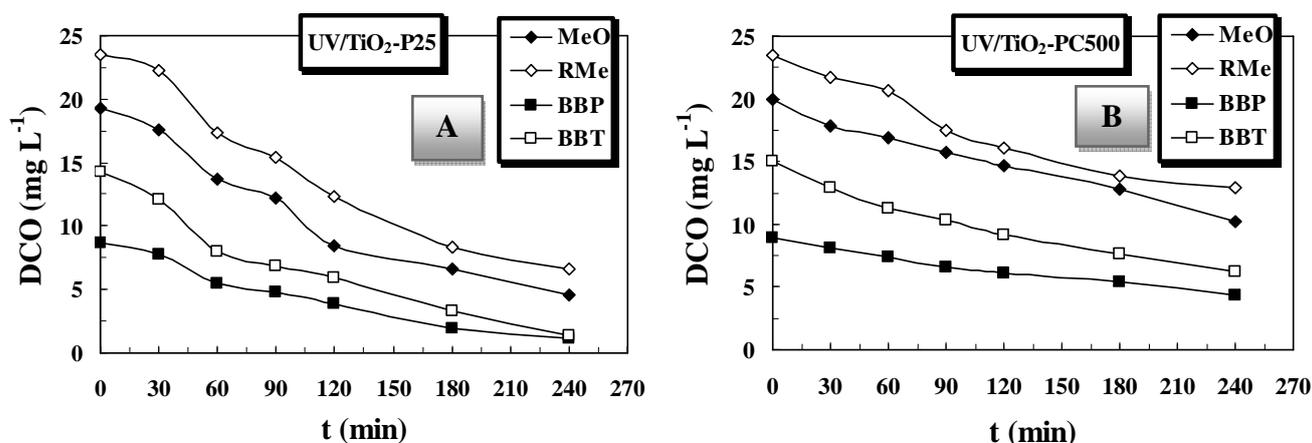
Le processus de minéralisation des colorants implique leurs conversions en dioxyde de carbone et ions minéraux provenant de leurs atomes de soufre et d'azote. Par ailleurs, des travaux antérieurs [Stylidi et al., 2004 ; Joseph et al., 2000 ; Tanaka et al., 2000] ont montré

que les molécules organiques contenant de l'azote et du soufre libèrent les ions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  au cours du processus de minéralisation par les procédés d'oxydation avancées (POA).

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate. La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement biodégradables, comme les composés organiques chlorés. Ci-dessous, nous donnons les réactions correspondantes à la minéralisation totale des quatre colorants étudiés :



Le processus de minéralisation des colorants (MeO, RMe, BBP et BBT) a été suivi par la demande chimique en oxygène (DCO) afin d'évaluer le taux de minéralisation et le temps nécessaire pour leurs dégradation complète. L'évolution de la DCO en fonction du temps d'irradiation a été suivie pour les quatre colorants à une concentration initiale de  $10\text{ mg L}^{-1}$  à pH naturel et en présence de  $1\text{ g L}^{-1}$  du catalyseur à  $365\text{ nm}$  sous un flux de  $2,5\text{ mW cm}^{-2}$ . Les valeurs de la DCO mesurées des quatre colorants avec les deux catalyseurs en fonction du temps sont reportées sur la figure V.9.



**Figure V.9:** Evolution du DCO en fonction du temps lors du traitement par le procédé photocatalytique des quatre colorants en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (A) et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (B): ([Colorant]=  $10\text{ mg L}^{-1}$ , [Catalyseur]=  $1\text{ g L}^{-1}$ , pH=  $6,1\pm 0,2$  et I=  $2,5\text{ mW cm}^{-2}$ ).

Le changement de la DCO confirme en outre la dégradation des colorants conduisant ainsi à la diminution de la teneur en matière organique. La diminution de la valeur de DCO au début de la réaction est relativement lente ce qui indique que les sous-produits sont entrés en compétitions avec la molécule cible et ceci depuis le début de la réaction photocatalytique.

Le tableau V.2 présente une comparaison entre le rendement de la décoloration (%) et de minéralisation (%) du MeO, RMe, BBP et BBT pour TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500 après un temps de contact de 60 minutes.

**Tableau V.2** : Comparaison entre les taux de décoloration et de minéralisation de MeO, RMe, BBP et BBT en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500 : (temps de contact = 60 min).

	TiO <sub>2</sub> -P25		TiO <sub>2</sub> -PC500	
	Décoloration (%)	Minéralisation (%)	Décoloration (%)	Minéralisation (%)
<b>MeO</b>	90	29	81	15
<b>RMe</b>	87	26	76	11
<b>BBP</b>	98	36	87	18
<b>BBT</b>	99 (à 45min)	43	99	24

La dégradation photocatalytique des quatre colorants sur les deux catalyseurs étudiés montre que, les colorants triphénylméthanes sont dégradés et minéralisés plus facilement que les colorants azoïques. Plusieurs études [Peternel et al 2007], ont fait part de la difficulté à obtenir une minéralisation complète des colorants azoïques. La comparaison entre les taux de minéralisation des colorants azoïques montre que le MeO est mieux minéralisé que le RMe, et en ce qui concerne les colorants triphénylméthanes, une minéralisation plus importante du BBT est observée par rapport BBP.

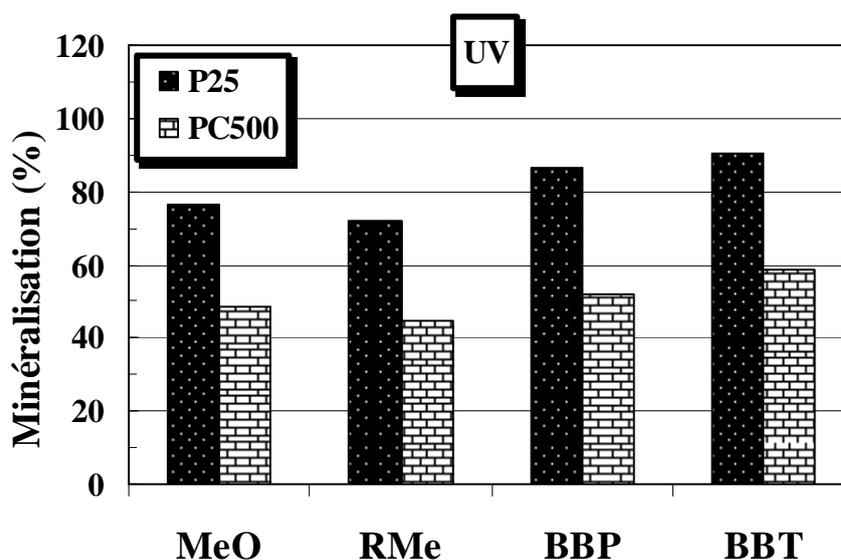
Les taux de minéralisation des colorants étudiés pour les deux catalyseurs TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500 sont dans l'ordre décroissant selon la séquence: BBT > BBP > MeO > RMe, Ceci est dans le même ordre de classement des taux de décoloration, ce résultat affirme que le colorant le mieux décoloré est le mieux minéralisé.

Il est intéressant de remarquer que la DCO diminue plus lentement que la décoloration des solutions des colorants étudiés. Une irradiation de longue durée est nécessaire afin d'assurer la minéralisation totale. Ce résultat sera expliqué par le fait que les colorants ne sont pas directement minéralisés, mais transformé en photoproduits intermédiaires. Ces photoproduits générés peuvent présenter des cycles de dégradation qui nécessitent un temps plus long pour leur minéralisation totale.

Cela signifie que la décoloration peut fournir un aspect esthétique de l'eau, mais loin d'être sa purification et détoxification totale. Compte tenu de ces résultats, on peut dire que le procédé photocatalytique est efficace pour la dégradation complète des colorants.

D'une façon générale, la dégradation des polluants organiques par photocatalyse hétérogène permet d'atteindre la destruction totale de la pollution organique en composés minéraux (eau, gaz carbonique et ions minéraux).

La figure V.10 illustre les rendements de minéralisation par photocatalyse des colorants étudiés pour les deux catalyseurs utilisés après un temps de contact de 240 minutes.



**Figure V.10:** Rendements d'éliminations de la DCO lors du traitement par le procédé photocatalytique des quatre colorants en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ : ([Colorant]=  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , [Catalyseur]=  $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH=  $6,1 \pm 0,2$  et  $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$  et temps de contact = 240 minutes).

Les valeurs des taux de décoloration en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  des colorants étudiés sont proches de ceux obtenues avec le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (Figure V.7) ; par contre dans le cas de la minéralisation, on remarque une diminution significative des taux de minéralisation en présence de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (Figure V.9), ce qui indique que la réactivité de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  sous la réaction photocatalytique continue durant le temps nécessaire pour atteindre la minéralisation totale. Par contre, la réactivité photocatalytique de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  diminue au cours du temps d'irradiation. Cela confirme que le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  est le meilleur catalyseur tant pour la décoloration que pour la minéralisation des colorants par voie photocatalytique.

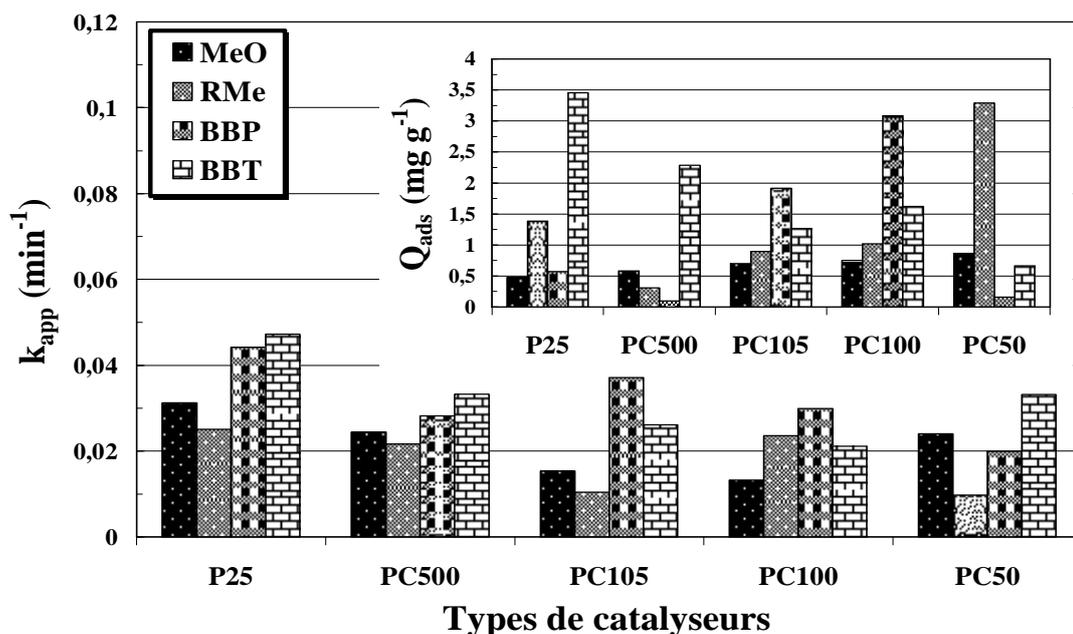
#### **IV. Facteurs influençant la dégradation photocatalytique des colorants**

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique des colorants étudiés (MeO, RMe, BBP et BBT) en présence d'une suspension de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500), nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation des colorants étudiés. Les paramètres sont la concentration et la nature du photocatalyseur, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, la température, l'intensité du flux photonique, l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), la présence des sels inorganiques (NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et le Tert-Butanol.

##### **IV.1. Influence du type de catalyseurs**

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du TiO<sub>2</sub> (support, cristallinité, etc.) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, etc.). En particulier, le TiO<sub>2</sub> peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile.

L'influence de différents types de TiO<sub>2</sub> (1 g L<sup>-1</sup>) comme : Degussa TiO<sub>2</sub>-P25 (80% d'anatase et de 20% de rutile) et Millénium (100% d'anatase) : TiO<sub>2</sub>-PC50, TiO<sub>2</sub>-PC100, TiO<sub>2</sub>-PC105 et TiO<sub>2</sub>-PC500 sur la photodégradation de MeO, RMe, BBP et BBT (10 mg L<sup>-1</sup>) à pH naturel et un flux photonique incident de 2,5 mW cm<sup>-2</sup> a été étudiée, afin de comparer leurs réactivités. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.10. Les quantités adsorbées (Q<sub>ads</sub>) de ces colorants sur les cinq types de catalyseurs sont présentées dans l'insertion de la figure V.11.



**Figure V. 11 :** Influence du type de catalyseurs sur la dégradation photocatalytique de MeO, RMe, BBP et BBT. Insertion : Influence du type de catalyseurs sur la quantité adsorbée des colorants étudiés : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2 et T= 20°C).

Le classement des quatre colorants par rapport à leur capacité d'adsorption sur les cinq photocatalyseurs est dans l'ordre suivant:

**MeO :** PC50 > PC100 > PC105 > PC500 > P25;

**RMe :** PC50 > P25 > PC100 > PC105 > PC500;

**BBP :** PC100 > PC105 > P25 > PC50 > PC500;

**BBT :** P25 > PC500 > PC100 > PC105 > PC50.

L'efficacité des photocatalyseurs sur la dégradation photocatalytique de ces colorants a suivit l'ordre suivant:

**MeO :** P25 > PC500 > PC50 > PC105 > PC100;

**RMe :** P25 > PC500 > PC100 > PC105 > PC50;

**BBP :** P25 > PC105 > PC100 > PC500 > PC50;

**BBT :** P25 > PC500 ≈ PC50 > PC105 > PC100.

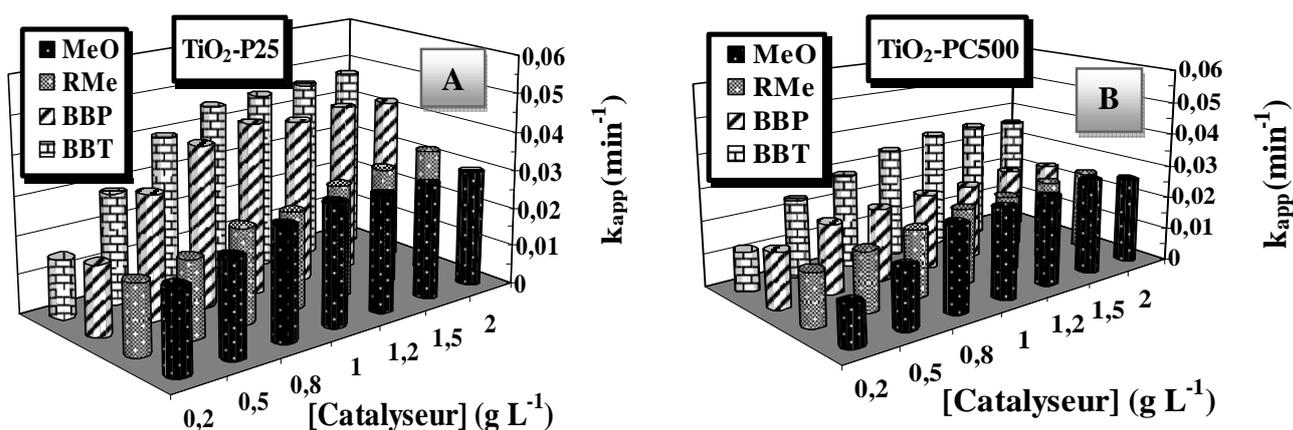
Les résultats obtenus ne montrent aucune corrélation entre l'adsorption et la dégradation photocatalytique de colorants étudiés en présence de ces catalyseurs.

Les différences observées dans l'activité photocatalytique sont susceptibles d'être liées aux différences de la surface BET, les impuretés et la densité des groupes hydroxyles sur la surface du catalyseur, étant donné que ces facteurs pourraient influencer sur le comportement

d'adsorption d'un polluant ou d'une molécule intermédiaire ainsi que le temps de demi-vie et le taux de recombinaison des paires  $e^-h^+$  [Bahemann et al., 2007 ; Singh et al., 2007a ; Rahman et Muner, 2005a ; Munner et Bahemann, 2002]. Il peut être vu que l'activité photocatalytique de Degussa P25 (80% anatase et 20% rutile) est supérieure à celle des photocatalyseurs de Millenium (100% anatase), en dépit de la grande surface spécifique de ce dernier. La phase rutile peut être excitée par la lumière visible, mais a un taux de recombinaison des charges rapide. Toutefois, l'anatase a un taux de recombinaison lent mais ne peut être excitée que par la lumière UV. Ainsi, il est raisonnable de produire un photocatalyseur en phase mixte pour accroître l'efficacité totale [Hurum et al., 2003 ; Hurum et al., 2006 ; Hurum et Gray, 2005]. Des études antérieures ont montré que le Degussa P25 présente une meilleure activité de la dégradation photocatalytique d'un grand nombre de composés organiques et qu'il n'y a pas de corrélation entre l'activité photocatalytique et la surface spécifique de  $TiO_2$  [Zertal et al., 2004 ; Amine-Khodja et al., 2005 ; Rachela et al., 2002].

#### IV.2. Influence de la concentration du catalyseur

L'influence de la concentration de  $TiO_2$  ( $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500) sur la photodégradation de MeO, RMe, BBP et BBT a été étudiée dans l'intervalle de 0,2 à 2  $g L^{-1}$ , les constantes apparentes de vitesse  $k_{app}$  sont calculées sous un flux photonique constant de 2,5  $mW cm^{-2}$ , la concentration initiale de chaque colorant est de 10  $mg L^{-1}$  à pH libre. La figure V.12 rapporte l'évolution de la constante  $k_{app}$  de photodégradation de chaque colorant avec la concentration des deux catalyseurs étudiés.



**Figure V.12 :** Influence de la concentration du  $TiO_2$ -P25 (A) et  $TiO_2$ -PC500 (B) sur la constante de la vitesse de dégradation des colorant étudiés : ([Colorant]= 10  $mg L^{-1}$ , [Catalyseur]= 0,2- 2  $g L^{-1}$ , pH= 6,1±0,2, I= 2,5  $mW cm^{-2}$  et T= 20°C).

Ces constantes de vitesse augmentent graduellement avec la concentration en  $\text{TiO}_2$  jusqu'à atteindre un palier à  $1 \text{ g L}^{-1}$  (au-delà de cette valeur la  $k_{\text{app}}$  augmente légèrement). Des résultats similaires ont été rapportés pour l'oxydation photocatalytique d'autres colorants [Sioi et al., 2006 ; Bouzaida et al., 2004].

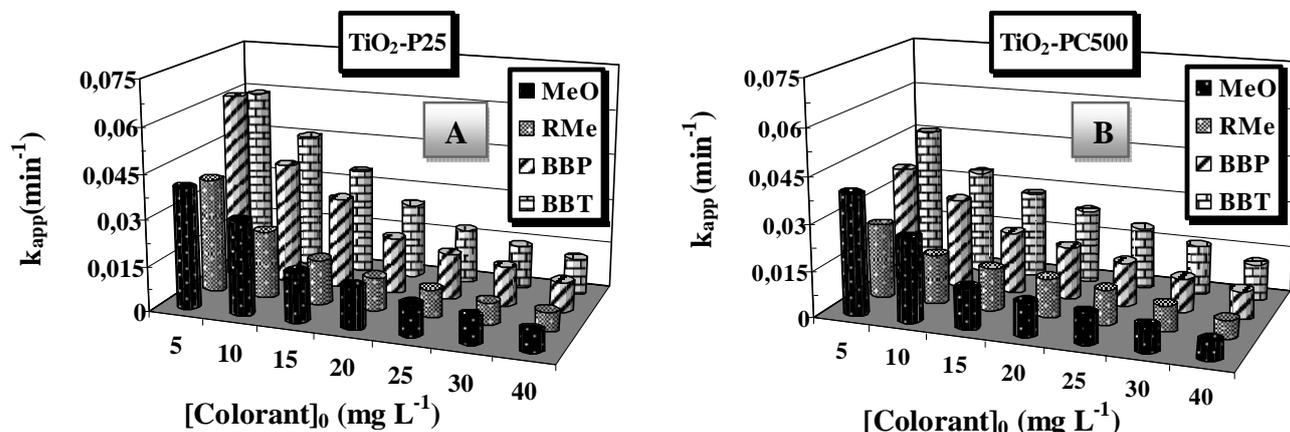
La limite de la vitesse d'oxydation correspond à la quantité maximale de  $\text{TiO}_2$  pour laquelle toutes les particules - c'est-à-dire toute la surface exposée, sont totalement illuminées. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photo-réacteur. Les explications suivantes peuvent être proposées :

- i. les photons ne sont absorbés que jusqu'à une certaine profondeur (profondeur de pénétration) : le catalyseur n'est pas activé dans sa totalité;
- ii. la taille des grains augmente avec l'épaisseur. Au-delà d'une certaine taille, la recombinaison des paires électrons-trous en volume devient très importante et limite l'efficacité du matériau;
- iii. la porosité de la couche, qui influence la surface spécifique et donc le nombre de sites disponibles et actifs du catalyseur, n'évolue plus de manière importante au-delà d'une épaisseur critique;
- iv. La saturation de l'absorption photonique du catalyseur, ou par perte de lumière par diffusion et diffraction;
- v. L'existence d'un seuil est attribuée à un effet de criblage des particules de  $\text{TiO}_2$  au fur et à mesure que leur concentration augmente. Le nombre supplémentaire des sites d'adsorption ne peut pas alors compenser la perte de flux de photon par réflexion et diffusion.

### **IV.3. Influence de la concentration initiale en colorant**

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre. Puisque les concentrations caractéristiques en colorants dans l'eau usagée de l'industrie textile est dans la gamme de  $10$  à  $50 \text{ mg L}^{-1}$  [Dai et al., 1996 ; Arslan et Akmehmet Balcioglu, 1999 ; Vautier et al., 2001]. Le but de cet essai est d'analyser l'influence de la concentration initiale en colorant dans l'eau à traiter sur l'efficacité du procédé photocatalytique. En effet, comme une certaine quantité d'UV peut être absorbée par les molécules du colorant plutôt que par la surface du  $\text{TiO}_2$ , il est clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en colorant.

L'étude des cinétiques de réaction photocatalytique des colorants en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorants de 5 à 40 mg L<sup>-1</sup> à pH naturel. La figure V.13 rapporte l'évolution de la constante  $k_{app}$  de photodégradation de chaque colorant à différentes concentrations et en présence des deux catalyseurs étudiés (TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500).



**Figure V.13 :** Influence de la concentration initiale des colorants étudiés en présence des catalyseurs TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B) sur la constante de vitesse de dégradation de ces colorants: ([Colorant]= 5-40 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup>).

L'examen de l'évolution de la constante de vitesse  $k_{app}$  pour diverses concentrations initiales en polluant montre que la constante apparente de dégradation des colorants étudiés diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'oxydation photocatalytique d'autres colorants [Vasanth Kumar et al., 2007 ; Daneshvar et al., 2003 ; Kansal et al., 2007].

En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur, [Saquib & Muneer et al., 2003; Sakthivel et al., 2003; Carp et al., 2004, Lhomme 2006]. La vitesse de dégradation est liée directement à la probabilité de formation des radicaux hydroxyles  $\bullet$ OH sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. Normalement, quand les concentrations initiales en polluants augmentent à la surface du photocatalyseur, la probabilité de réaction entre les molécules des polluants et les espèces oxydantes augmentent également, ce qui conduit à une amélioration de la vitesse de dégradation. [Chen Y. et al., 2005], signalant qu'il n'excite pas une forte dépendance entre la quantité absorbée en polluant et la vitesse de dégradation. La

raison présumée est que pour les fortes concentrations en colorant, la génération de radicaux  $\bullet\text{OH}$  à la surface du photocatalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules du colorant. Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du colorant lui-même. À une forte concentration en colorant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules du colorant plutôt que par les particules de  $\text{TiO}_2$  ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique car les concentrations des espèces  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{O}_2\bullet^-$  diminuent, [Mills et al., 1993; Tang et al., 1995; Reutergarth et al., 1997; So et al., 2002; Grzechulska et al., 2002; Daneshvar et al., 2003]. De plus, l'augmentation du nombre de molécules à dégrader vis-à-vis le nombre d'espèces actives photogénérées ( $\bullet\text{OH}$  et  $h^+$ ) conduit à une diminution significatif de la vitesse de dégradation des colorants étudiés.

#### IV.3.1. Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

La photocatalyse est une des formes de catalyse hétérogène mettant en jeu un processus de transfert électronique, couramment décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) dont les hypothèses fondamentales sont les suivantes [Bouafia, 2004]:

- l'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir: monocouche, surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées;
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, celle-ci est donc limitante;
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques [Sauer et al., 2002 ; So et al., 2002 ; Poulios et al., 2003 ; Senthilkumaar et al., 2006 ]. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de la réaction s'écrit:

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \quad (\text{V.25})$$

où:

$V_0$  : Vitesse de la réaction de dégradation de substrat ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) ;

$C_0$  : Concentration initiale du composé organique ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ;

$C$  : Concentration du composé organique ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ;

$t$  : Temps d'irradiation (min) ;

$k_r$  : Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé organique ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) ;

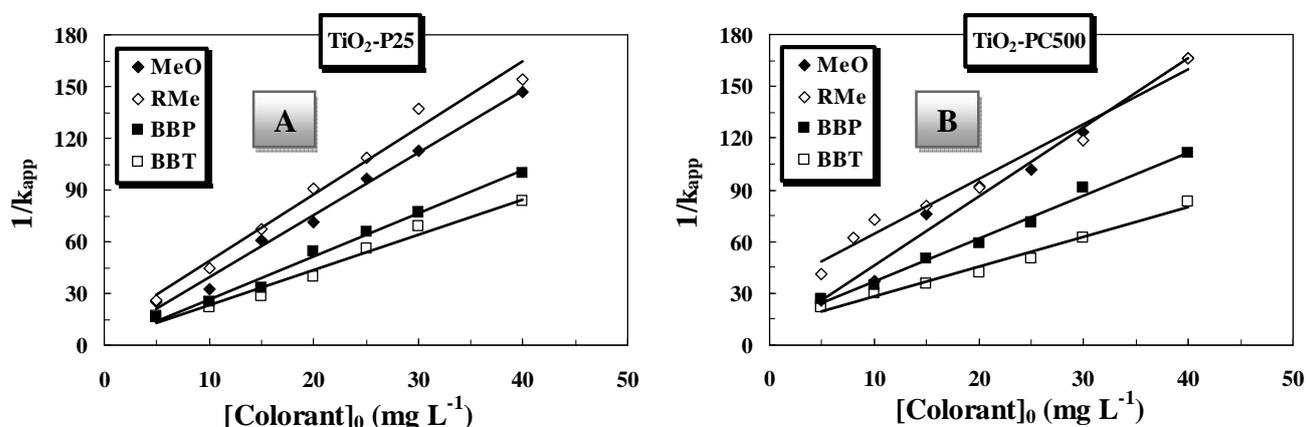
$K_{LH}$  : Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

L'inverse de l'équation (V.25) conduit à:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_{LH}} \frac{1}{C_0} \quad (V.26)$$

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r} C_0 + \frac{1}{k_r K_{LH}} \quad (V.27)$$

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de cette équation. Le tracé de  $1/k_{app}$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  de chaque colorant en présence de  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500 sont montré sur la figure V.14. Les courbes de la figure montrent une relation linéaire entre  $1/k_{app}$  et  $C_0$ . Les pentes de ces droites sont égales à  $1/k_r$  et les abscisse à l'origine sont égales à  $(1/k_r K_{LH})$ .



**Figure V.14 :** Tracé de  $1/k_{app}$  en fonction de la concentration initiale pour chaque colorant en présence de  $TiO_2$ -P25 (A) et  $TiO_2$ -PC500 (B) : ( $[Colorant] = 5-40 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $pH = 6,1 \pm 0,2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

La cinétique de dégradation photocatalytique de chaque colorant montre un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Le coefficient de corrélation  $R^2 > 0,97$  est satisfaisant, ce qui conforte les hypothèses faites et la validité du modèle pour ce type de réacteur. Les valeurs trouvées des constantes de dégradation et les constantes d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood ainsi que ceux du modèle de Langmuir pour les quatre colorants sont regroupées dans les tableaux V.3 et V.4 en présence de  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500, respectivement.

**Tableau V.3:** Constantes du model de Langmuir-Hinshelwood et de Langmuir pour les quatre colorants en présence de  $TiO_2$ -P25.

Catalyseur	Colorant	Model de Langmuir-Hinshelwood			Model de Langmuir
		$k_r$ ( $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$K_{LH}$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )
<b><math>TiO_2</math>-P25</b>	<b>MeO</b>	0,178	1,236	0,9912	0,011
	<b>RMe</b>	0,221	0,393	0,9789	0,022
	<b>BBP</b>	0,400	1,994	0,9923	0,039
	<b>BBT</b>	0,486	0,848	0,9784	0,018

**Tableau V.4:** Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood et de Langmuir pour les quatre colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-PC500.

Catalyseur	Colorant	Model de Langmuir–Hinshelwood			Model de Langmuir
		$k_r$ (mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$K_{LH}$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub> -PC500	MeO	0,161	0,692	0,9834	0,012
	RMe	0,263	0,107	0,9709	0,021
	BBP	0,399	0,218	0,9907	0,016
	BBT	0,555	0,163	0,9816	0,048

Il apparaît que la constante d'adsorption  $K_{LH}$  sous l'irradiation pour le TiO<sub>2</sub>-P25 est beaucoup plus élevée que celle pour le TiO<sub>2</sub>-PC500 avec des facteurs de 2, 4, 9 et 5 pour le MeO, le RMe, le BBP et le BBT, respectivement. Les constantes d'équilibre d'adsorption sous irradiation obtenues de cette linéarisation sont différentes de celles déterminées à partir des isothermes d'adsorption à l'obscurité. Nous observons que  $K_{LH}$  est nettement supérieure à  $K_L$  (calculer à partir de l'équation de Langmuir). Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, c'est-à-dire que la constante calculée sous irradiation  $K_{LH}$  est plus forte que  $K_L$  calculer à l'obscurité [Parra et al., 2001 ; Enriquez et Pichat, 2001 ; Mills et Morris, 1993 ; Cunningham et al., 1994 ; Lin et al., 2002 ; Cunningham, et Al-Sayyed, 1990 ; Cunningham et Sedlak, 1993 ; Meng et al., 2002]. De multiples hypothèses ont été formulées pour expliquer cette discordance entre les deux constantes. Ainsi, Lin et al. [Lin et al., 2002] supposent que cette augmentation de  $K_{LH}$  est due à une photoadsorption, alors que selon Cunningham et al. [Cunningham, et Al-Sayyed, 1990 ; Cunningham et Sedlak, 1993], la réaction de photodégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution. Meng et al. [Meng et al., 2002] pensent plutôt à une insuffisance de sites d'adsorption pour initier la réaction photocatalytique. Et enfin, Xu et al. [Xu et Langford, 2000] supposent qu'il y aurait un changement des propriétés électroniques de surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption.

Une autre possibilité pour expliquer cette différence entre les deux constantes  $K_L$  et  $K_{LH}$  est celle signalée par Vulliet [Vulliet, 2002], Il s'agirait d'un phénomène de thermoadsorption. En effet, deux facteurs peuvent engendrer une augmentation de la température à la surface du TiO<sub>2</sub>:

- La recombinaison des électrons et des trous : le retour d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence s'accompagne d'une augmentation de la température très localisée et fugace mais relativement importante.
- Les premières réactions d'oxydation induites essentiellement par les radicaux photogénérés ont des enthalpies très négatives.

#### IV.3.2. Temps de demi-vie de la cinétique de la réaction photocatalytique

Une des indications les plus utiles pour évaluer la vitesse de réaction d'une cinétique de premier ordre est le calcul du temps de demi-vie de la réaction. L'intégration de l'équation de Langmuir-Hinshelwood (L-H) au cours du temps donne:

$$t = \frac{1}{k_r K_{L-H}} \text{Ln} \frac{C}{C_0} - \frac{1}{k_r} (C - C_0) \quad (\text{V.28})$$

où

$C_0$  : Concentration initiale du composé organique ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C$  : Concentration du composé organique ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$t$  : Temps de réaction au cours de la dégradation du substrat (min)

Le temps de demi-vie de la réaction correspond à la disparition de la moitié de la quantité initiale du substrat.

Le temps de réaction  $t_{1/2}$  théorique est estimé par l'équation (V.29) :

$$t_{1/2}(\text{estimé}) = \frac{0,5C_0}{k_r} + \frac{\text{Ln} 2}{k_r K_{L-H}} \quad (\text{V.29})$$

D'autre part, pour la réaction de constante apparente de réaction, les temps de demi-vie sont calculés selon l'équation (IV.30) :

$$t_{1/2}(\text{calculé}) = \frac{\text{Ln} 2}{k_{app}} \quad (\text{V.30})$$

$t'_{1/2}$  est le temps de demi-vie calculé à partir de  $k_{app}$ .

Les différentes valeurs de  $t_{1/2}$  (estimé) et  $t_{1/2}$  (calculé) obtenues pour les différents colorants, pour une concentration initiale constante ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) et à pH naturel, une quantité en  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) et un flux photonique constant ( $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ ), sont données dans les tableaux V.5 et V.6 pour  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ , respectivement.

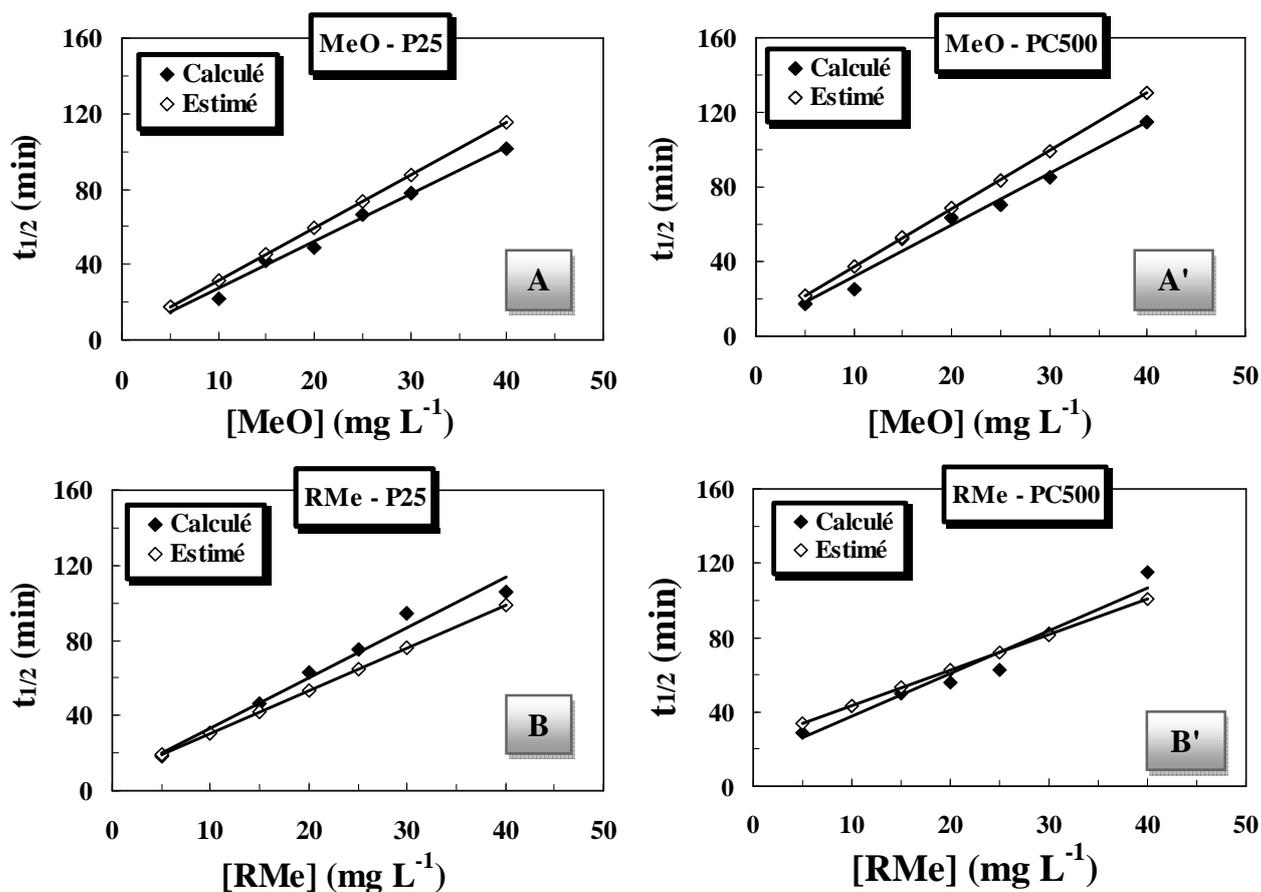
**Tableau V. 5** : Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie de chaque colorant en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ .

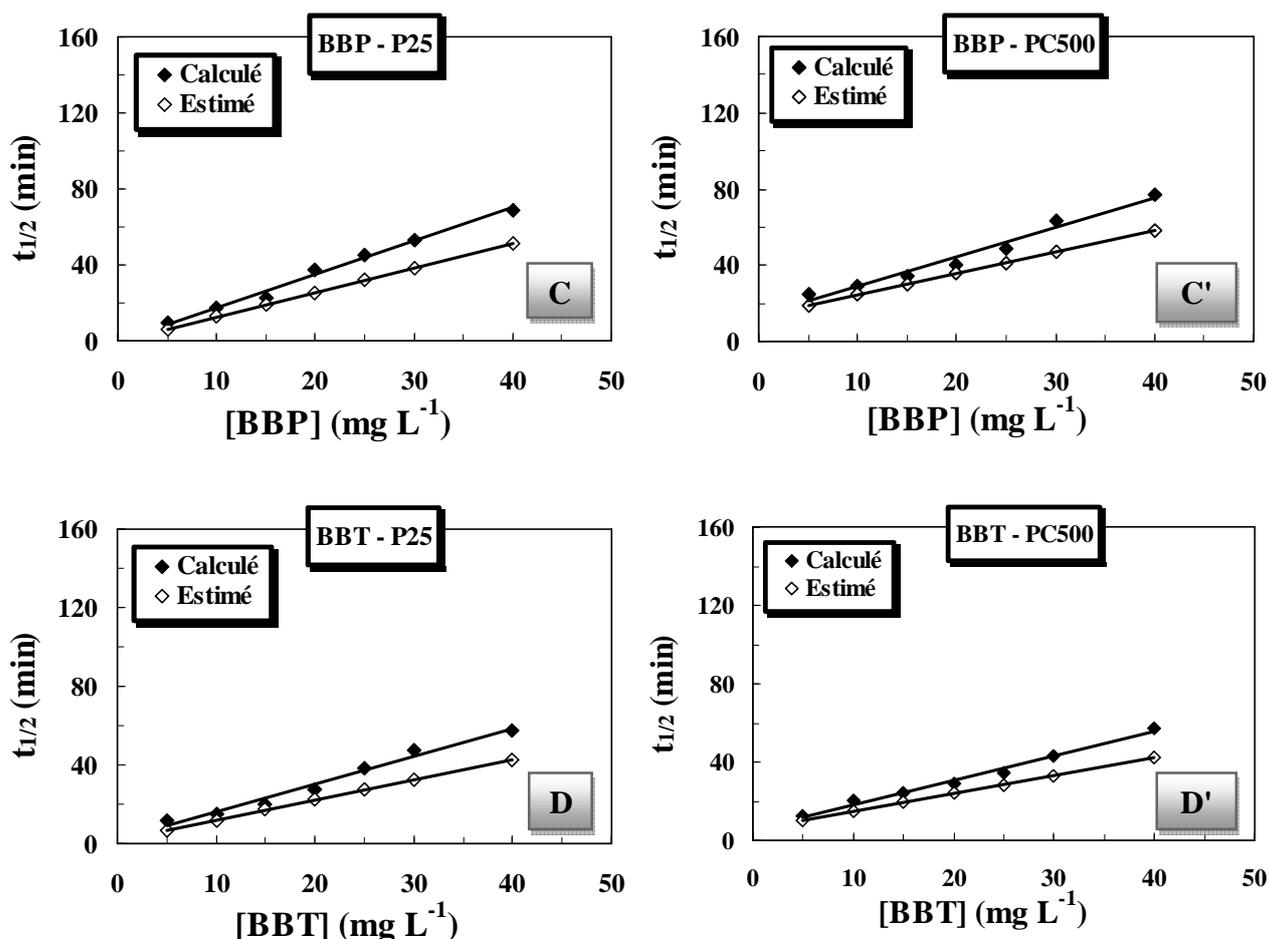
Catalyseur	Polluant	$t_{1/2 \text{ cal.}}$ (min)	$t_{1/2 \text{ est.}}$ (min)	$\Delta t_{1/2}$ (min)
<b>TiO<sub>2</sub>-P25</b>	<b>MeO</b>	22,25	31,22	8,96
	<b>RMe</b>	30,80	30,56	0,23
	<b>BBP</b>	17,25	12,78	4,46
	<b>BBT</b>	15,16	11,96	3,20

**Tableau V. 6 :** Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie de chaque colorant en présence de TiO<sub>2</sub>-PC500.

Catalyseur	Polluant	$t_{1/2 \text{ cal.}}$ (min)	$t_{1/2 \text{ est.}}$ (min)	$\Delta t_{1/2}$ (min)
TiO <sub>2</sub> -PC500	MeO	25,55	37,24	11,69
	RMe	50,36	53,03	02,67
	BBP	28,75	24,54	04,20
	BBT	20,53	14,95	05,57

L'exploitation graphique du temps de demi-vie en fonction de la concentration initiale du colorant donne des droites pour les quatre composés étudiés, et en présence des deux catalyseurs (Figure V. 15).





**Figure V.15** : Evolution du temps de demi-vie de réaction (calculé et estimé) en fonction des concentrations du MeO (A et A'), RMe (B et B'), BBP (C et C') et BBT (D et D') en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ : ( $[\text{Colorant}]_0 = 5\text{-}40 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$  et  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ ).

On constate sur ces figures, une différence entre  $t_{1/2}$  calculé et estimé, qui est devenue importante au fur et au mesure l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait que la photodécomposition du substrat donne lieu à la formation des intermédiaires, qui pourraient également être adsorbés compétitivement sur la surface de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ), entraînant le retard du temps de demi-vie.

La concentration des sous-produits varie dans l'ensemble de la réaction avant leur minéralisation, et donc, l'équation (V.30) peut être modifiée comme suit:

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_r K C}{1 + K C + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad (\text{V.31})$$

$K_i$  et  $C_i$  sont respectivement la constante d'équilibre d'adsorption et la concentration du produit  $i$ . Par l'intégration de cette équation, le temps de demi-vie de décomposition du colorant à  $C = 0,5 C_0$  est le suivant :

$$t''_{1/2} = \frac{0.5C_0}{k_r} + \frac{Ln2}{k_rK} + \frac{Ln2 \sum_{i=1}^n K_i C_i}{k_rK} \quad (V.32)$$

Avec :

$$A = Ln2 \sum_{i=1}^n \frac{k_i C_i}{k_r K} \quad (V.33)$$

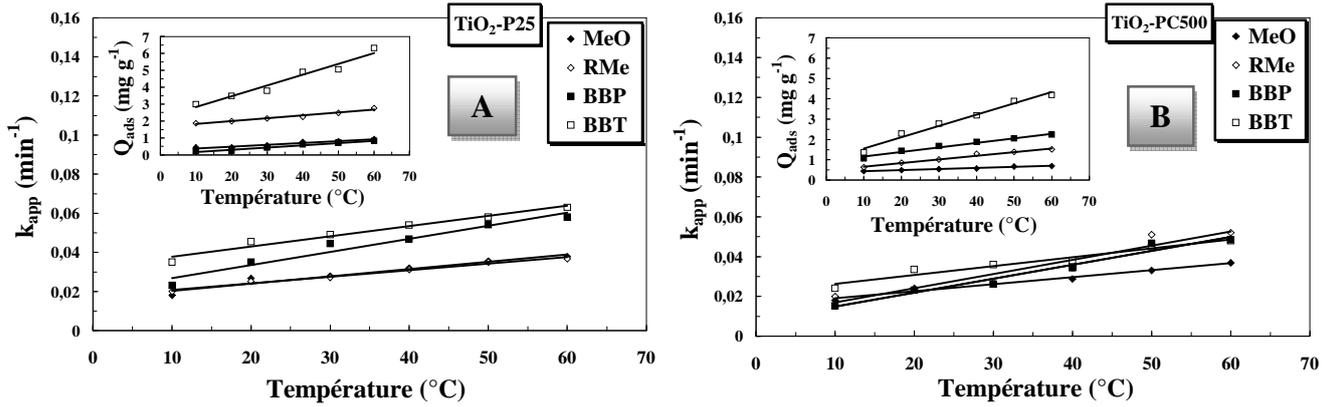
Ainsi, à la lumière de cette analyse, l'écart entre  $t_{1/2}$  et  $t'_{1/2}$  peut être attribué au terme  $A$ , qui augmente avec le taux d'intermédiaires formés qui est directement proportionnel à la concentration initiale du composé d'origine.

En conclusion, l'étude d'un modèle cinétique doit tenir en compte la concurrence des produits intermédiaires au cours du processus photocatalytique.

#### **IV.4. Influence de la température**

La réaction photocatalytique est souvent indépendante de la température à cause de la bande interdite élevée du  $TiO_2$  anatase (3,2 eV). L'activation de  $TiO_2$  est un processus photonique et non thermique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques  $J mol^{-1}$ ) pour une gamme de températures comprises entre  $20^\circ C$  et  $80^\circ C$ .

L'effet de la température sur le processus de dégradation photocatalytique a été étudié pour les quatre colorants dans une gamme de température comprise entre  $20$  et  $60^\circ C$ , pour une concentration initiale constante de chaque colorant ( $10 mg L^{-1}$ ) et à pH naturel, une quantité en  $TiO_2$  ( $1g L^{-1}$ ) et un flux photonique constant ( $2,5 mW cm^{-2}$ ). La figure V.15 rapporte l'évolution de la constante  $k_{app}$  de photodégradation de chaque colorant à différentes températures et en présence des deux catalyseurs étudiés  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500. La quantité adsorbée de ces colorants sur la surface de  $TiO_2$  avec différentes températures est présentés dans l'insertion de la figure V.16.



**Figure V.16:** Variation de la constante apparente de vitesse de dégradation des colorants en fonction de la température en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B). Insertion : Evolution de la quantité adsorbé des colorants étudiés en fonction de la température: ([Colorant]= 10mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20-60°C et I= 2,5mW cm<sup>-2</sup>).

On remarque que, la température affecte positivement la vitesse de dégradation des quatre colorants. Aussi, l'augmentation de la température augmente la quantité adsorbée des quatre colorants sur les deux catalyseurs étudiés, donc il ya une grande corrélation entre la capacité d'adsorption et la vitesse de dégradation de ces colorant avec la variation de la température. Une augmentation notamment significative de la réactivité photocatalytique du BBP et BBT est observée avec l'augmentation de la température en présence des deux catalyseurs. Ce résultat est en accord avec les études bibliographiques [Hofstadler et al., 1994 ; Barka, 2008].

Les énergies apparentes d'activation ( $E_a$ ) ont été calculées à partir de l'équation d'Arrhenius:

$$k_{app} = k_0 \exp \left[ - \left( \frac{E_a}{RT} \right) \right] \quad (V.34)$$

Avec:

$K_{app}$  : Constante apparent de dégradation photocatalytique (min<sup>-1</sup>),

$k_0$  : Constante indépendant de la température (min<sup>-1</sup>),

$E_a$  : Energie apparente d'activation de la réaction de dégradation (J mol<sup>-1</sup>),

R : Constante des gaz parfaits (R=8,31 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>),

T : Température de la solution (K).

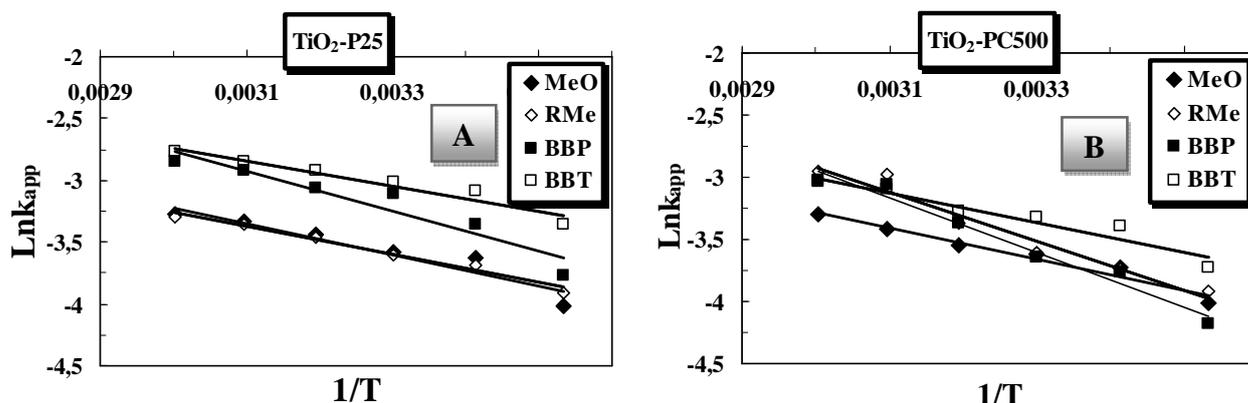
L'équation (IV. 34) donne :

$$\ln k_{app} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (V.35)$$

Avec

A : une constante de fréquence

La transformation linéaire de  $\ln(k_{app}) = f(1/T)$ , représentée sur la figure V.17 pour le  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500, donne des lignes droites dont la pente est égal à  $-E_a/R$ .



**Figure V.17:** Représentation de  $\ln(k_{app})$  en fonction de  $1/T$  pour les quatre colorants en présence de  $TiO_2$ -P25 (A) et  $TiO_2$ -PC500 (B) : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]=1g L<sup>-1</sup>, pH = 6,1±0,2 et I=2,5 mW cm<sup>-2</sup>).

A partir des données obtenues, les valeurs de l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) des quatre colorants en présence des deux catalyseurs étudiés sont rassemblées dans le tableau V.7.

**Tableau V.7 :** Les valeurs d'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) des quatre colorants en présence des catalyseurs  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500.

Colorant	$TiO_2$ -P25		$TiO_2$ -PC500	
	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
MeO	10,65	0,908	10,39	0,964
RMe	09,42	0,976	16,33	0,954
BBP	13,58	0,909	18,32	0,971
BBT	08,50	0,947	09,92	0,926

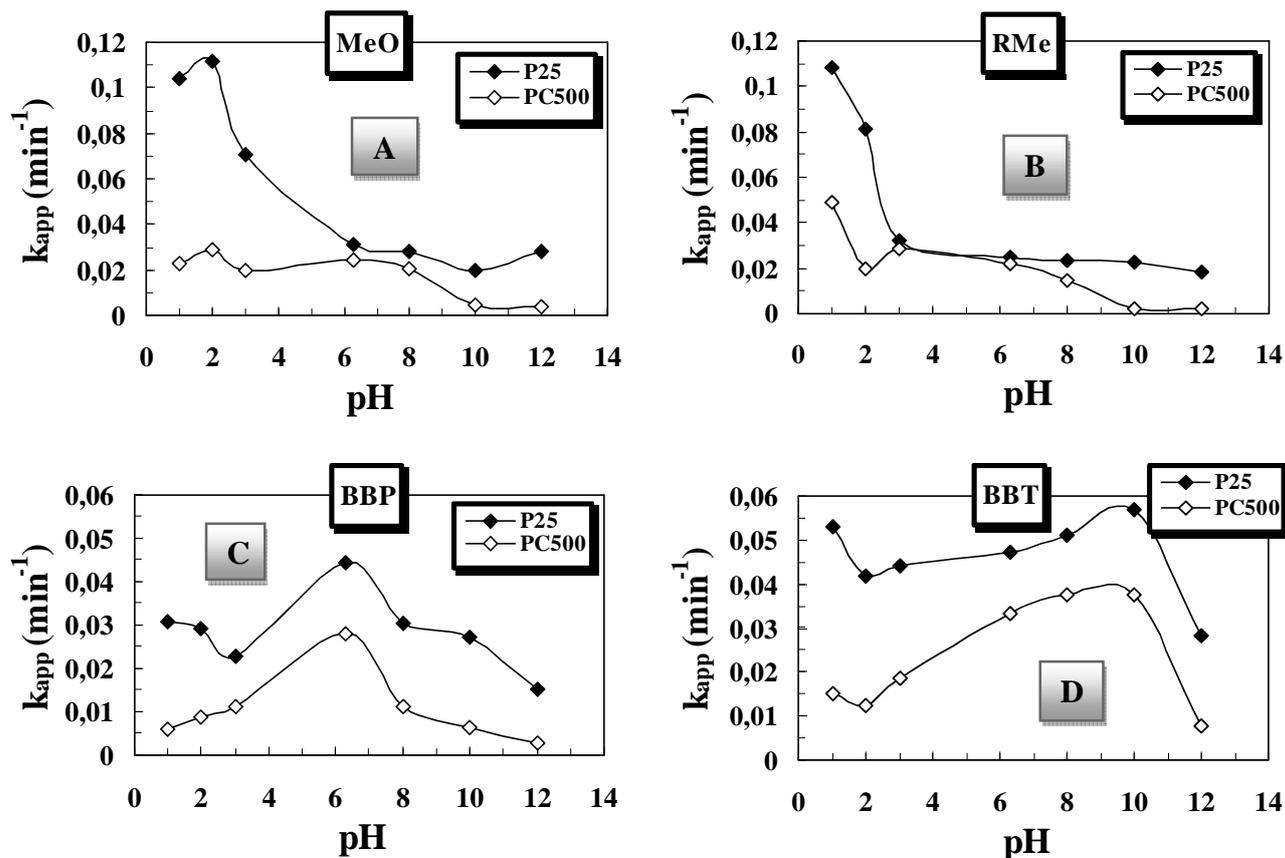
D'une façon générale, Les valeur positive de l'énergie d'activation apparente indiquent que la température affecte la désorption des intermédiaires de la première étape dans le mécanisme [Herrmann, 2005]. Ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus pour des réactions photocatalytiques [Daneshvar et al., 2002 ; Zhang et al., 2001 ; Daneshvar et al., 2004].

L'augmentation des constantes de vitesse de dégradation du MeO, RMe, BBP et BBT, en présence des deux catalyseurs étudiés avec l'augmentation de la température malgré la faible énergie d'activation, peut être attribuée à l'augmentation de la fréquence de collision entre les molécules de la solution ; mais il est affirmé que le processus photocatalytique ne requiert pas de chaleur, et que l'irradiation photocatalytique du  $TiO_2$  est la source primaire de la génération des paires électron/trou positif à une température ambiante, car la bande d'énergie gap est trop élevée pour être surmontée par l'activation thermique [Chen et al. 1998].

#### IV.5. Influence du pH de la solution

L'eau usée des industries textiles a habituellement un éventail de valeurs de pH. Ce paramètre joue un rôle important dans les caractéristiques des rejets de l'industrie textile et de la génération des radicaux hydroxyles [Neppolian et al., 2002]. Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader [Cazoir, 2011].

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des colorants a été étudié sur une gamme de pH comprise entre 1 et 12. Le pH a été ajusté par addition de NaOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) pour les milieux basiques et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) pour les milieux acides. Les expériences ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale en colorant de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , en présence de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ) et sous un flux lumineux constant de  $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ . La figure V.18 rapporte les évolutions en fonction du pH des constantes apparentes de décoloration de chacun des colorants étudiés en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ .

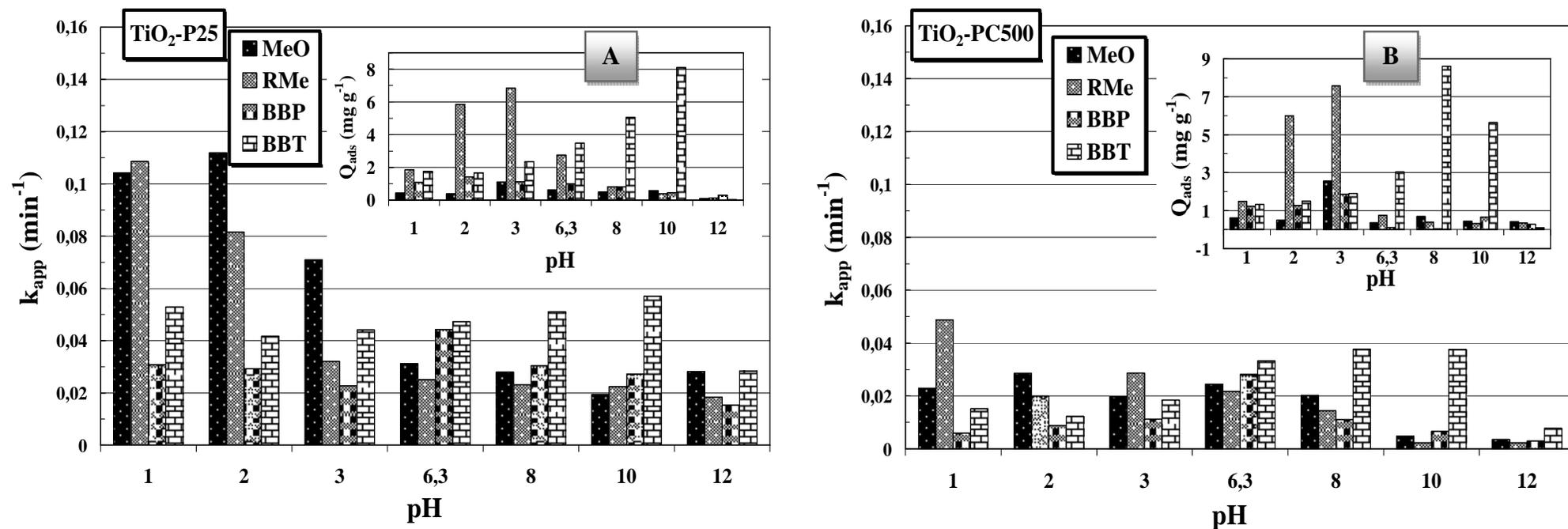


**Figure V.18:** Evolution de la constante cinétique apparente  $k_{app}$  de la dégradation photocatalytique de MeO (A), RMe (B), BBP (C) et BBT (D) en fonction du pH initial de la solution en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ . ( $[\text{Colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus indiquent que la dégradation photocatalytique de ces colorants est très dépendante du pH du milieu où un comportement différent des quatre colorants est observé. En plus, le pH joue un rôle important dans l'évaluation de la quantité adsorbée des colorants sur les deux catalyseurs étudiés et une corrélation a été observée, pour certaines valeurs de pH, entre la capacité d'adsorption et la vitesse de dégradation de ces colorants.

La dégradation des colorants azoïques est influencée d'une façon similaire par la variation du pH du milieu et une grande réactivité photocatalytique a été observée avec les deux catalyseurs étudiés à des valeurs de pH acide avec un optimum à pH= 2 et pH= 1 pour le MeO et le RMe, respectivement. Par contre, le pH présente un effet différent sur les constantes de la vitesse de dégradation des colorants triphénylméthanes, le BBP présente un optimum de dégradation à pH naturel (pH=6,3) et le BBT à pH basique pH= 10, pour les deux catalyseurs étudiés. En générale, l'allure de la variation de la constante de la vitesse de dégradation des quatre colorants est identique pour les deux catalyseurs étudiés. Ceci indique que le pH du milieu influence de la même façon sur la dégradation des colorants quelque soit le système cristallin du catalyseur.

La figure V.19 montre la variation en fonction du pH ainsi que la corrélation entre la vitesse de décoloration des colorants étudiés et leurs quantités adsorbées sur TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500.



**Figure V.19:** Evolution de la constante cinétique apparente  $k_{app}$  de la dégradation photocatalytique des quatre colorants en fonction du pH initial de la solution en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B). Insertion : Evolution de la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  des quatre colorants en fonction du pH: ([Colorant]<sub>0</sub>= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup> et T= 20°C).

L'activité photocatalytique des colorants azoïques (MeO et RMe) avec les deux catalyseurs étudiés atteint une valeur maximale en milieu acide alors qu'un maximum de dégradation du BBP et BBT est observé à proximité du  $pH_{PZC}$  du  $TiO_2$  et en milieu alcalin, respectivement.

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de dégradation photocatalytique de ces colorants est difficile à établir en raison de la diversité des rôles joués par ce paramètre:

Le pH est lié à l'état d'ionisation de la surface du catalyseur [Habibi et al., 2005 ; Konstantinou et al., 2004] selon les réactions suivantes :



La distribution des espèces chimiques en fonction du pH est la suivante :

pH	Espèce Chimique
$pH < 3$	$TiOH_2^+ \geq 20\%$
$3 < pH < 10$	$TiOH \geq 80\%$
$pH > 10$	$TiO^- \geq 80\%$

Le point de la charge zéro (pzc) du  $TiO_2$ -P25 est à  $pH = 6,8$  [Sauer et al., 2002] et  $pH=6,2$  [Gumy et al., 2006a] pour le  $TiO_2$ -PC500. Ainsi, la surface de  $TiO_2$  est positivement chargée dans des milieux acides ( $pH < pH_{PZC}$ ), et négativement chargée dans des conditions basiques ( $pH > pH_{PZC}$ ).

Dans le milieu acide, les radicaux hydroxyles peuvent être constitués par réaction entre les ions hydroxyles et les trous positifs; cependant, dans les solutions basiques, les radicaux  $\bullet OH$  sont plus facilement produits par oxydation d'ions hydroxyles disponibles sur la surface de  $TiO_2$ .

Pour les trois colorants (MeO, RMe et BBP); à un  $pH < pH_{PZC}$  (milieu acide), une forte adsorption de ces colorants sur les particules de  $TiO_2$  est observée qui est due, probablement, à l'attraction électrostatique de la charge positive de  $TiO_2$  ( $TiOH_2^+$ ) et la charge négative de la forme anionique de chaque colorant. Les changements dans la spécification de ces colorants, représentés par la protonation ou la déprotonation de chaque colorant, peuvent changer les caractéristiques d'adsorption et l'activité d'oxydoréduction.

Dans la solution basique, il y a une répulsion Coulombienne entre la surface chargée négativement du semi conducteur et les molécules des colorants sous leur forme anionique, ce qui diminue la photo-oxydation de ces colorants dans ces conditions.

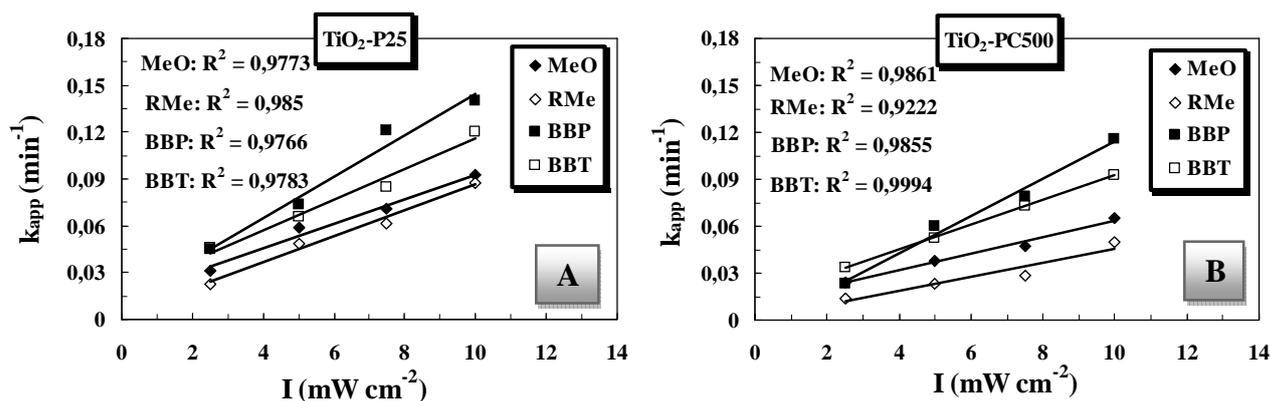
Néanmoins, pour le colorant BBT, l'augmentation du pH accélère la vitesse de la photodégradation notamment dans des conditions basiques ( $\text{pH}_{\text{PZC}} < \text{pH} < 10$ ), ceci est en bonne corrélation avec les quantités adsorbées du colorant dans cette zone de pH. Une augmentation du pH favorise également la quantité des radicaux hydroxyles via l'oxydation par les trous positifs des ions hydroxyles supplémentaires. En revanche, elle diminue la formation de l'espèce  $\text{HO}_2^\bullet$  car le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  est de 4,8. Or, cette espèce est responsable de la formation d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui est également une source des radicaux hydroxyles lorsqu'elle réagit avec les électrons photogénérés.

#### **IV.6. Influence du flux photonique**

Le flux photonique est un paramètre très important dans le processus photocatalytique. L'intensité de la lumière détermine le degré d'absorption de lumière par le photocatalyseur à une longueur d'onde donnée. La distribution d'intensité lumineuse dans le réacteur détermine inévitablement la conversion des polluants et l'efficacité globale de dégradation [Pareek et al., 2008]. En conséquence, la dépendance à l'égard du taux de dégradation des polluants de l'intensité lumineuse a été étudiée dans plusieurs recherches pour différents polluants organiques [Hermann, 1999 ; Ollis et al., 1991].

Dans ce travail, l'étude de la variation du flux lumineux a été réalisée dans un domaine variant de 2,5 à 10  $\text{mW cm}^{-2}$ . Les expériences ont été réalisées par des solutions de concentration initiale en colorant de 10  $\text{mg L}^{-1}$  et en présence de 1  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ).

La figure V.20 rapporte l'évolution de la constante  $k_{\text{app}}$  de photodégradation de chaque colorant à différents flux photoniques incidents dans la gamme étudiée et en présence des deux catalyseurs étudiés ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ).



**Figure V. 20 :** Influence de l'intensité de la lumière sur la constante de vitesse de décoloration des colorants en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]<sub>0</sub>= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, I= 2,5-10mW cm<sup>-2</sup> et T= 20°C).

Les résultats obtenus montrent que les constantes apparentes de la vitesse de dégradation de chaque colorant augmentent proportionnellement avec le flux photonique appliqué en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500 dans le domaine d'étude, indiquant que le processus photocatalytique fonctionne dans un bon régime, les photons incidents sont efficacement convertis en espèces actives qui sont responsables de la dégradation du MeO, RMe, BBP et BBT [Ollis et al., 1989]. Ollis et al. [Ollis et al., 1991] passent en revue les études publiées pour l'effet de l'intensité lumineuse sur la cinétique du processus de photocatalyse et ont déclaré que : (i) à de faibles intensités lumineuses (I) pour 0 < I < 20 mW cm<sup>-2</sup>, la vitesse initiale de dégradation augmente proportionnellement avec l'intensité lumineuse ce qui suggère que quelques espèces oxydantes sont perdues à travers les processus de recombinaison (premier ordre), (ii) à des intensités lumineuses intermédiaires au-delà d'une certaine valeur (I ≈ 25mW cm<sup>-2</sup>), le taux dépend de la racine carrée de l'intensité de la lumière (ordre un demi), et (iii) à haute intensité lumineuse, la vitesse est indépendante de l'intensité lumineuse.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood a été modifié afin d'examiner l'effet de l'intensité de la lumière selon l'équation (V.38) [Zang, 2005; Coleman, 2005]:

$$r_o = \frac{kKI^n C_o}{1 + KC_o} \quad (\text{V.38})$$

Où n est la dépendance de la vitesse initiale de dégradation du substrat sur l'intensité de la lumière. La transformation logarithmique de cette équation permet de calculer n.

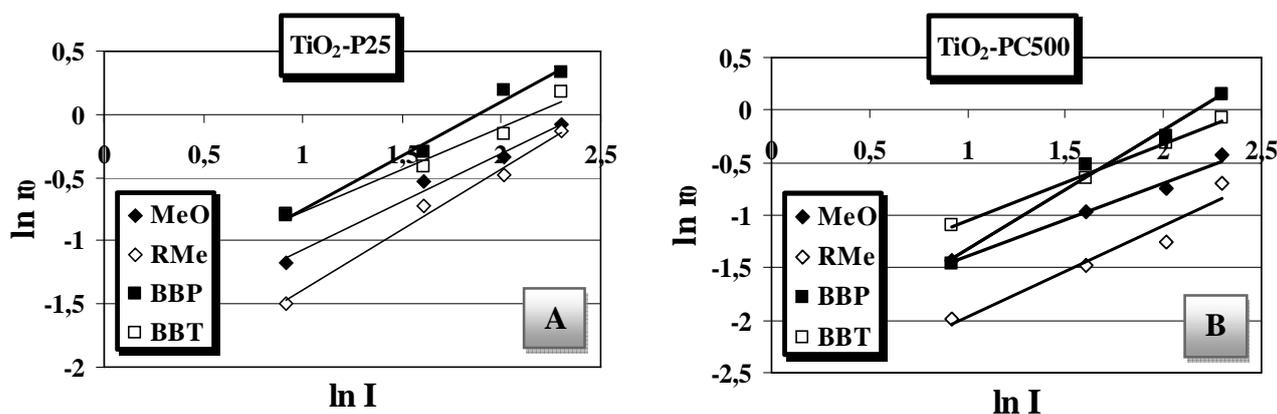
$$\ln r_o = n \ln I + \ln \frac{kKC_o}{1 + KC_o} \quad (\text{V.39})$$

et

$$\ln r_o = \ln K + n \ln I \tag{V.40}$$

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

La figure V. 21, montre une linéarité entre  $\ln r_o$  et  $\ln I$  qui permet de calculer la valeur de  $n$  pour chaque colorant et en présence de  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500. Les valeurs de  $n$  et  $K$  sont récapitulées dans le tableau V.8.



**Figure V. 21 :** Evolution de  $\ln r_o$  en fonction de  $\ln I$  pour les quatre colorants en présence de  $TiO_2$ -P25 (A) et  $TiO_2$ -PC500 (B): ( $[Colorant]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $pH = 6,1 \pm 0,2$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

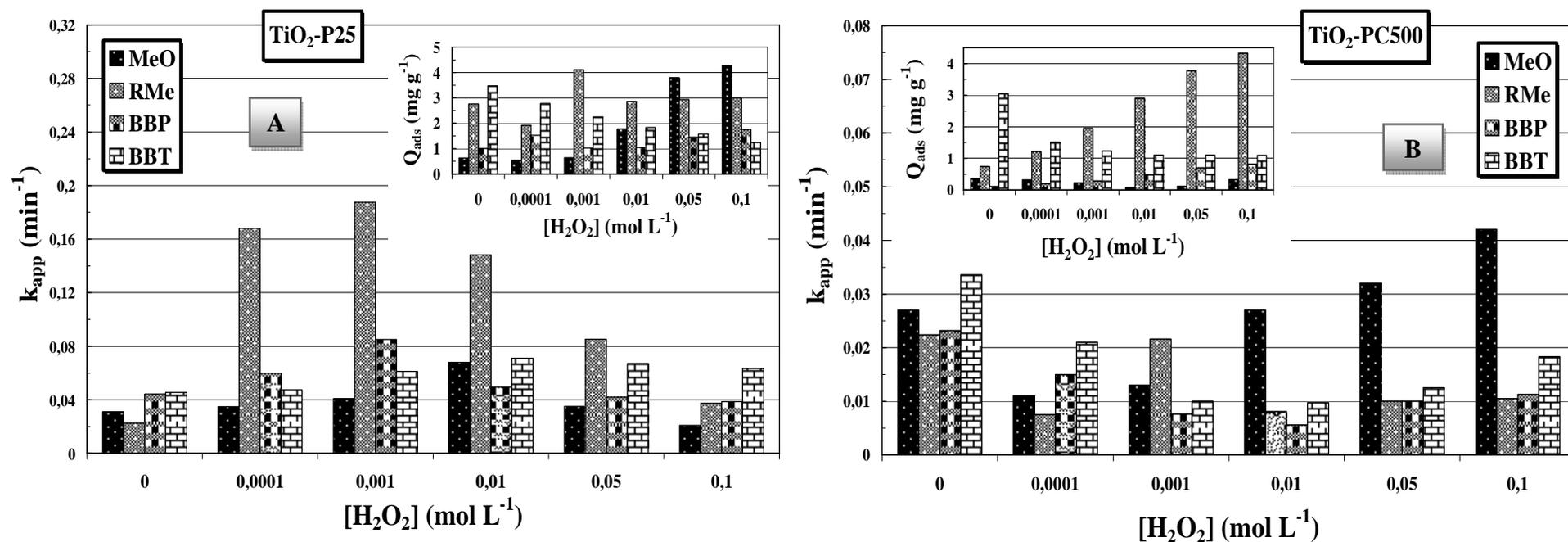
**Tableau V. 8 :** Les valeurs de  $n$  pour les deux catalyseurs ( $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500).

Colorant	$TiO_2$ -P25			$TiO_2$ -PC500		
	$n$	$K$	$R^2$	$n$	$K$	$R^2$
MeO	0,767	0,158	0,984	0,689	0,125	0,985
RMe	0,954	0,096	0,986	0,861	0,059	0,940
BBP	0,855	0,200	0,985	0,768	0,085	0,985
BBT	0,670	0,236	0,969	0,732	0,172	0,994

Pour les flux lumineux les plus élevés, la recombinaison  $e^-/h^+$  est prédominante par rapport à l'oxydation du polluant, ce phénomène présente un inconvénient majeur dans le traitement photocatalytique pour des raisons économiques de l'énergie. Il faut travailler avec des flux dont la variation avec la vitesse de réaction soit linéaire.

#### **IV.7. Influence de l'ajout du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

La concentration du peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé photocatalytique UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Ainsi, nous avons essayé de déterminer la concentration optimale du peroxyde d'hydrogène pour améliorer l'efficacité de la réaction photocatalytique. La concentration des colorants étant fixée à 10 mg L<sup>-1</sup>, nous avons fait varier celle du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>. La figure V.22 montre une évolution de la constante cinétique apparente de la disparition de chaque colorant en fonction de la concentration de peroxyde d'hydrogène pour TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500 ; et les quantités adsorbées de ces colorants sur la surface de TiO<sub>2</sub> pour différentes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont présentées dans l'insertion de cette figure.



**Figure V.22:** Evolution de la constante cinétique apparente  $k_{app}$  de la dégradation photocatalytique des quatre colorants en fonction de la Concentration de  $H_2O_2$  en présence de  $TiO_2$ -P25 (A) et  $TiO_2$ -PC500 (B). Insertion : Evolution de la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  des quatre colorants en fonction de la concentration de  $H_2O_2$ : ( $[Colorant]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $pH = 6,1 \pm 0,2$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

D'après les résultats obtenus, en présence du catalyseur TiO<sub>2</sub>-PC500, l'addition du peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inhibe la réaction photocatalytique des trois colorants étudiés (RMe, BBP et BBT). Par ailleurs, il a été constaté que la capacité d'inhibition varie inversement avec l'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour les colorants RMe, BBP et BBT. Pour le colorant MeO, on remarque une inhibition de la réaction photocatalytique à faible concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Cependant, une accélération de la vitesse de dégradation a été observée à forte concentration. Ces résultats sont corrélés avec l'adsorption de ce colorant sur le TiO<sub>2</sub>-PC500, indiquant que l'adsorption joue un rôle important dans la réaction photocatalytique en présence du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Insertion dans la figure V.21).

En présence du catalyseur TiO<sub>2</sub>-P25, il ressort que l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène améliore l'efficacité du procédé photocatalytique jusqu'à un optimum qui est de 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> pour le RMe et le BBP et de 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> pour le MeO et le BBT. Les résultats d'adsorption indiquent une bonne corrélation entre la capacité d'adsorption et la dégradation de ces colorants en présence de cet oxydant, à l'exception du BBT qui a subi une inhibition de l'adsorption en augmentant la concentration de l'oxydant.

En effet, l'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée de radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation de la matière organique [Daneshvar et al., 2003 ; Chu et Wong, 2004 ; Berberidou et al., 2009 ]:



Toutefois, l'augmentation excessive de la dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un effet négatif sur la vitesse de dégradation. Au-delà d'un certain optimum, le taux de dégradation diminue. Ce phénomène peut s'expliquer par l'accélération des réactions parasites (V.43 et V.44) qui consomment les radicaux hydroxyles [Daneshvar et al., 2003 ; Legrini et al., 1993 ; Malato et al., 1998].



#### **IV.8. Influence de quelques anions**

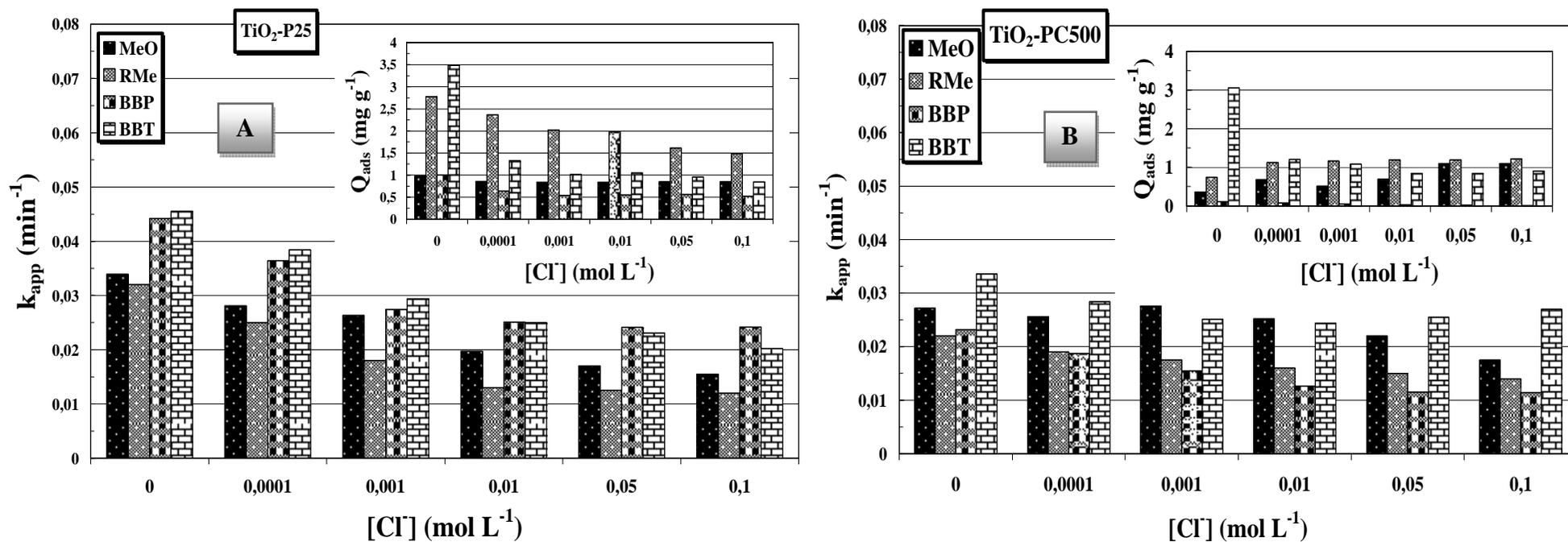
Dans les rejets textiles, les colorants sont souvent présents avec une multitude de composés organiques et inorganiques qui peuvent influencer le processus de traitement. Les analyses physico-chimiques des rejets ont souvent révélé la présence des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements. L'effet des ions sur la dégradation photocatalytique dépend de chaque ion, de la nature de la molécule à traiter par photocatalyse et du milieu de traitement.

Pour évaluer l'importance de l'effet de ces anions sur la dégradation photocatalytique des colorants, des solutions de chaque colorant, de concentration initiale de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , à pH naturel, contenant le  $\text{TiO}_2$  P25 ou le  $\text{TiO}_2$  PC500 à  $1 \text{ g L}^{-1}$ , et en présence de l'ion inorganique testé :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  à une concentration variable de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  à  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , ont été irradiées sur un flux de  $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ .

##### **IV.8. 1. Influence de l'ajout des ions $\text{Cl}^-$**

La présence des ions chlorures en solution dans le procédé photocatalytique affecte l'efficacité de ce procédé d'une part par l'adsorption des anions sur la surface de  $\text{TiO}_2$  surtout à  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , ce qui empêche l'adsorption des molécules à dégrader ; et d'autre part, ces ions peuvent consommer les radicaux hydroxyles en formant des radicaux moins réactifs.

La figure V.23 montre l'évolution de la constante cinétique apparente de la disparition de chaque colorant en fonction de la concentration du NaCl, pour  $\text{TiO}_2$ -P25 et  $\text{TiO}_2$ -PC500. Les insertions de cette figure présentent l'évolution de la quantité adsorbée  $Q_{\text{ads}}$  de chaque colorant à différentes concentrations du chlorure de sodium.



**Figure V. 23 :** Influence du  $Cl^-$  sur la dégradation photocatalytique des quatre colorants en présence du  $TiO_2$ -P25 (A) et  $TiO_2$ -PC500 (B).  
 Insertion : Evolution de la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  des quatre colorants en fonction de la concentration de  $Cl^-$ : ( $[Colorant]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  
 $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $pH = 6,1 \pm 0,2$  et  $T = 20^\circ C$ ).

D'après les résultats, il existe un effet inhibiteur par les ions  $\text{Cl}^-$  (inhibition partielle) sur la réaction de disparition des quatre colorants avec les deux catalyseurs étudiés. L'augmentation de la concentration en chlorures engendre une augmentation de cet effet inhibiteur notablement en présence du  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . On remarque aussi que, les quantités adsorbées des colorants étudiés diminuent avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Cl}^-$  pour les deux catalyseurs, à l'exception des deux colorants azoïques (MeO et RMe) qui ont subis une augmentation de la quantité adsorbée sur le catalyseur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  en présence de concentrations plus élevées en ions. Ces résultats indiquent une bonne corrélation entre la capacité d'adsorption et la dégradation de ces colorants en présence de cet ion. L'inhibition de l'adsorption des colorants est due essentiellement à une compétition d'adsorption sur le catalyseur entre les ions chlorures et les molécules des colorants étudiés.

L'inhibition de la réaction de dégradation par les chlorures peut être due à un blocage des sites actifs du photocatalyseur et/ou leur compétition avec le polluant à réagir avec les radicaux générés. En fait, Il a été rapporté que les ions chlorure piègent les espèces radicalaires oxydantes, ce phénomène est expliqué par la réaction de  $\bullet\text{OH}$  photo-produit avec  $\text{Cl}^-$  [Muruganandham et Swaminathan, 2004] :



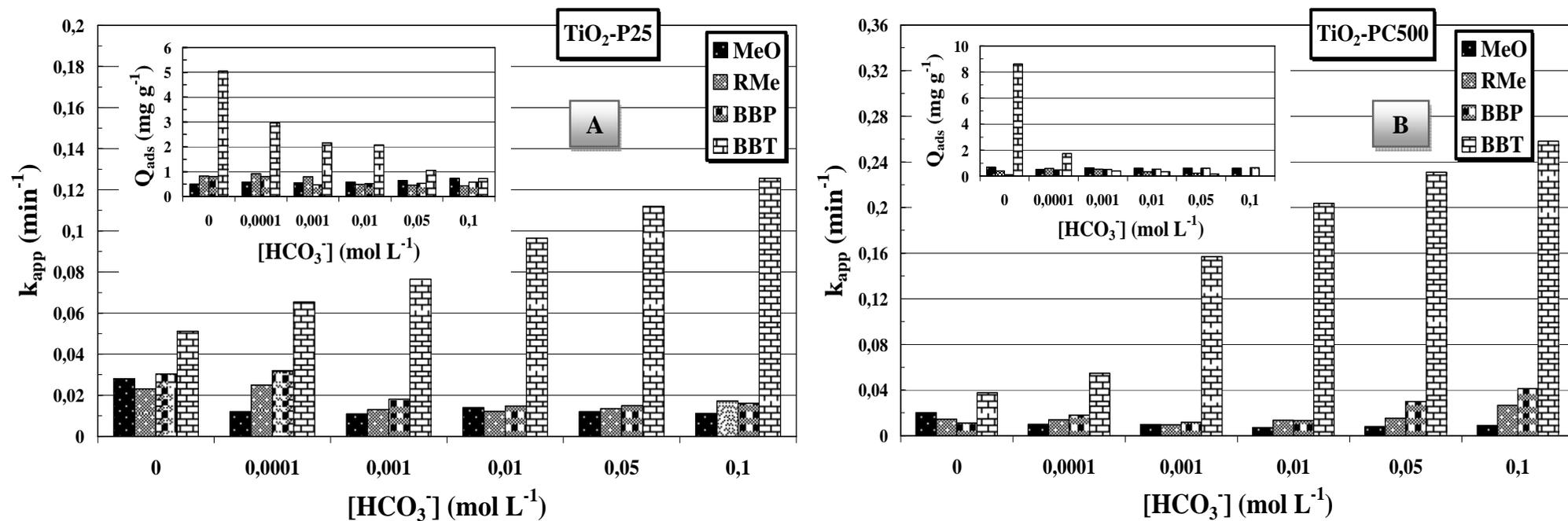
Les radicaux  $\text{Cl}^\bullet$  sont, en principe, aussi capables d'oxyder des polluants et participent au processus de dégradation. Cependant, la génération des radicaux  $\text{Cl}^\bullet$  joue un rôle principal dans la formation de composés organiques chlorés [Kiwi et al., 2000], qui sont connus comme substances très malfaisantes. Ce résultat confirme que l'oxydation photocatalytique des quatre colorants étudiés se produit principalement par les radicaux  $\bullet\text{OH}$  à la surface du catalyseur.

Des études ont montré que l'augmentation de la force ionique peut causer une augmentation ou une diminution de l'adsorption des composés organiques [Bohmer et al., 1994 ; Porschmann et al., 1997]. L'adsorption peut également être insensible aux variations de la force ionique [Fontaine et al., 1991]. Généralement, l'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et celles des agents employés pour contrôler la force ionique ( $\text{NaCl}$ ), et éventuellement leur concentration [Davis, 1982 ; Haderlein et al., 1996].

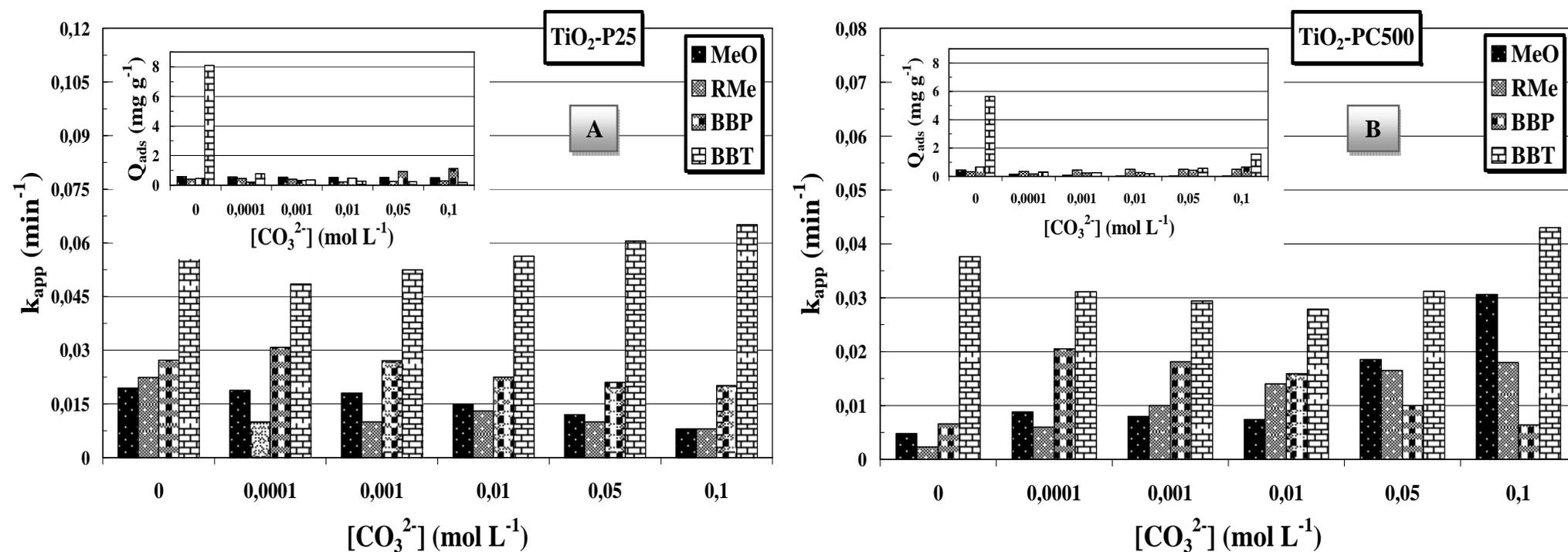
Enfin, une augmentation de la force ionique favorise dans le cas d'un photocatalyseur en suspension l'agrégation des particules de  $\text{TiO}_2$  [Malato et al., 2009] diminuant ainsi la surface accessible aux colorants et donc la capacité d'adsorption du photocatalyseur.

#### **IV.8.2. Influence de l'ajout des ions $\text{CO}_3^{2-}$ et $\text{HCO}_3^-$**

L'effet de l'addition de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans la solution des colorants étudiés ( $\text{pH} \approx 10,8$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  est l'espèce prédominante du couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  dont le  $\text{pK}_a = 10,2$ ) et  $\text{NaHCO}_3$  ( $\text{pH} \approx 8,3$ , donc  $\text{HCO}_3^-$  est l'espèce prédominante) sur l'oxydation photocatalytique de ces colorants a été étudié. Les figures V.24 et V.25, présentent la variation des constantes cinétiques de la décoloration des quatre colorants en présence des catalyseurs  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  en fonction de la concentration de  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , respectivement. Les insertions dans ces figures présentent l'évolution de la quantité adsorbée  $Q_{\text{ads}}$  de chaque colorant à différentes concentrations de  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .



**Figure V.24:** Influence du  $\text{HCO}_3^-$  sur la dégradation photocatalytique des quatre colorants en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (A) et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (B). Insertion : Evolution de la quantité adsorbée  $Q_{\text{ads}}$  des quatre colorants en fonction de la concentration de  $\text{HCO}_3^-$  : ( $[\text{Colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} \approx 8,3$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).



**Figure V.25:** Influence du  $\text{CO}_3^{2-}$  sur la dégradation photocatalytique des quatre colorants en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (A) et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (B). Insertion : Evolution de la quantité adsorbée  $Q_{\text{ads}}$  des quatre colorants en fonction de la concentration de  $\text{CO}_3^{2-}$ : ( $[\text{Colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} \approx 10,8$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

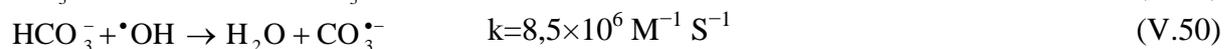
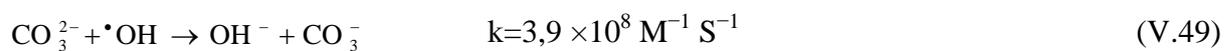
Les résultats obtenus montrent que, d'une façon générale, pour les deux photocatalyseurs, l'ajout du sel  $\text{HCO}_3^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ , diminue considérablement la capacité d'adsorption des colorants étudiés et inhibe leurs vitesses de dégradation. Généralement les deux colorants azoïques présentent un comportement similaire (inhibition de la  $k_{\text{app}}$  et  $Q_{\text{ads}}$ ) avec les deux catalyseurs, par contre, les deux colorants triphénylméthanés ont un comportement différent (inhibition de la  $k_{\text{app}}$  du BBP et accélération de  $k_{\text{app}}$  du BBT avec une inhibition de la  $Q_{\text{ads}}$  pour les deux colorants).

On remarque aussi, qu'en présence des ions carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), les deux colorants azoïques (MeO et RMe) ont un comportement similaire avec une inhibition de la réaction photocatalytique et de l'adsorption sur le catalyseur  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  ce qui montre une bonne corrélation entre  $k_{\text{app}}$  et  $Q_{\text{ads}}$ . Par contre, en présence de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ , l'augmentation de la concentration du  $\text{CO}_3^{2-}$  accélère la vitesse de dégradation avec une diminution de la quantité adsorbée pour le MeO et une accélération de la vitesse de dégradation avec une augmentation de la quantité adsorbée pour le RMe, ce qui montre une bonne corrélation entre la dégradation photocatalytique et l'adsorption. Pour les deux colorants triphénylméthanés, une accélération de la réaction photocatalytique en présence des deux catalyseurs après l'addition du  $\text{CO}_3^{2-}$  à des faibles concentrations et une diminution des quantités adsorbées sur les deux catalyseurs pour le BBP, ont été observés. Par contre, une accélération de la vitesse de dégradation dans tout le domaine de concentration testé mais avec une inhibition significative des capacités d'adsorption sur les deux catalyseurs pour le BBT.

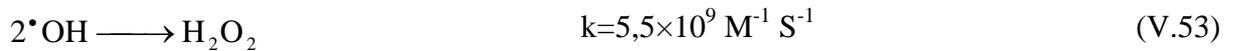
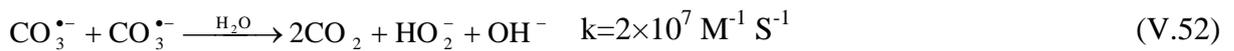
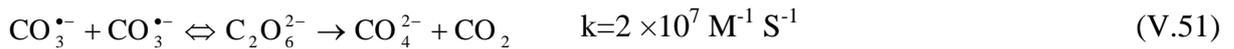
D'un autre côté, l'addition des ions bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ), pour les deux colorants azoïques, a conduit à une inhibition de la réaction photocatalytique du MeO en présence des deux catalyseurs, mais avec un effet différent sur la capacité d'adsorption, avec une augmentation sur le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et une inhibition sur le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ . Par contre le RMe présente un comportement différent sur la réactivité photocatalytique sur les deux catalyseurs (inhibition en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et accélération avec le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ) et similaire sur l'adsorption (inhibition sur les deux catalyseurs). Pour le BBP, on remarque une inhibition de la vitesse de dégradation et de la capacité d'adsorption sur le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et une augmentation de  $k_{\text{app}}$  et  $Q_{\text{ads}}$  sur le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ . BBT, accélération significative de la vitesse avec une inhibition de la capacité d'adsorption sur les deux catalyseurs.

Cette diminution de la quantité adsorbée en présence des sels  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  peut être expliquée par la répulsion des charges entre le catalyseur représenté par  $\text{TiO}^-$  et les anions hydroxyles. Cette répulsion peut empêcher la formation des radicaux  $\bullet\text{OH}$ , et diminuer ainsi la photo-oxydation des colorants étudiés dans ces conditions. En effet, l'ajout de  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  augmente le pH d'un peu plus d'une unité, atteignant alors une valeur de  $\text{pH} \approx 8,3$  et  $\text{pH} \approx 10,3$ , respectivement. Les modifications du pH affectent à la fois la charge des particules, la taille des agrégats et leur forme, et la position des bandes de conduction et de valence [Nozik et Memming, 1996]; ce paramètre aura aussi une influence sur la charge de surface ce qui conduit à une diminution de la quantité adsorbée.

Il a été rapporté que l'effet inhibiteur des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  est plus important que celui de  $\text{HCO}_3^-$  [Daneshvar et al., 2007 ; Minero et al., 2008]. Les ions carbonate réagissent avec les radicaux ( $\bullet\text{OH}$ ) 50 fois plus rapidement que les ions bicarbonate, et une plus nette inhibition de la dégradation est observée. La diminution de la décoloration du colorant peut être expliquée par la réaction du radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ) avec les carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et les bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) selon les réactions suivantes [Arsalan-Alaton, 2003 ; Hisanaga et al., 1990]:



Le radical carbonate est un oxydant fort et très sélectif. La réaction d'oxydation correspond à des constantes de vitesse de second ordre. Comme le radical hydroxyle, le radical carbonate peut réagir par transfert d'électrons ou d'hydrogène [Mazellier et al., 2007]. En outre, il a été récemment montré que la présence des anions de carbonate ou bicarbonate pourrait augmenter les concentrations des radicaux actifs qui ont la capacité d'oxyder les polluants organiques existants dans les eaux usées [Merouani et al., 2010]. Behar et al. [Behar et al., 1970] ont prouvé la possibilité de générer des radicaux anions carbonate ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) à l'aide des radicaux hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ). Ainsi, le radical hydroxyle libre (oxydant) qui est une source primaire pour la dégradation photocatalytique diminue progressivement avec l'augmentation des ions carbonate. Mais en présence de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ , l'amélioration des taux de dégradation a été observée pour des concentrations plus élevées de  $\text{CO}_3^{2-}$ . L'amélioration de la dégradation par l'addition de concentrations plus élevées de  $\text{CO}_3^{2-}$  peut être expliquée par la formation du radical  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  qui est moins réactif que  $\bullet\text{OH}$ , minimisant la combinaison de  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  qui se désintègre en réagissant avec lui-même selon les équations. (V.51) ou (V.52):



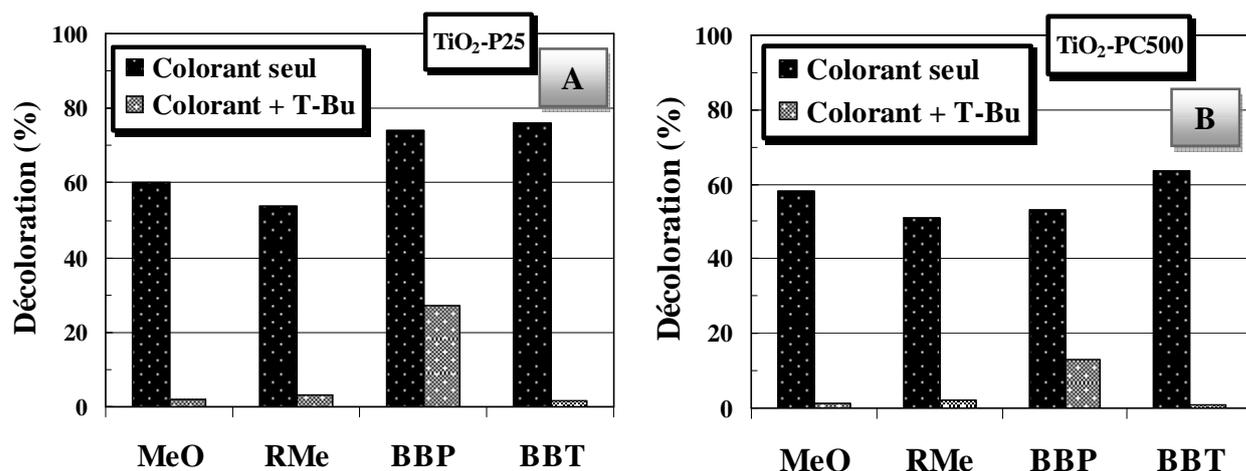
La combinaison de  $^{\bullet}\text{OH}$  (Eq. (V.53)) est connue pour être 275 fois plus élevée que la réaction de  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  avec lui-même [Boccini et al., 2004 ; Czapski et al., 1994]. La substitution de  $^{\bullet}\text{OH}$  avec  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  pourrait améliorer la dégradation si celui-ci, bien que moins réactif que  $^{\bullet}\text{OH}$ , subit radical-radical recombinaison à un degré moindre que le radical hydroxyle.

Contrairement aux autres colorants, la réactivité photocatalytique du colorant BBT a été améliorée par l'ajout des carbonates et des bicarbonates en présence des deux catalyseurs étudiés, les constantes de dégradation de BBT augmentent graduellement avec l'augmentation de la concentration des sels  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  malgré la diminution de sa quantité adsorbée en présence de ces deux sels. Ce résultat est dû à l'effet alcalin de ces ions sur le pH du milieu (pH $\approx$  10,8 lors de l'ajout du  $\text{CO}_3^{2-}$  et pH $\approx$  8,3 en présence de  $\text{HCO}_3^-$ ); or, les résultats des études de l'effet du pH sur la dégradation du BBT (Figure V.18 (D)) ont montré une augmentation des constantes de vitesse de dégradation du BBT dans un domaine de pH allant de pH= 8 à pH= 10.

#### IV.9. Influence de l'ajout de Tert-Butanol

Il est bien connu, que les alcools agissent comme pièges pour les radicaux  $^{\bullet}\text{OH}$ , lors des transformations qui se produisent en milieu homogène et hétérogène, associées ou non au rayonnement. Ils permettent, ainsi, de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation (ou photooxydation).

Dans ce travail, l'étude de l'addition du tert-butanol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) comme piège de radicaux  $^{\bullet}\text{OH}$  a été réalisée à une concentration constante de  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.26 en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ .



**Figure V. 26 :** Influence du tert-butanol sur la dégradation photocatalytique de MeO, RMe, BBP et BBT en présence de catalyseur TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B): ([Colorant]= 10mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1g L<sup>-1</sup>, [T-Butanol]= 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2, T= 20°C et I= 2,5 mW cm<sup>-2</sup>).

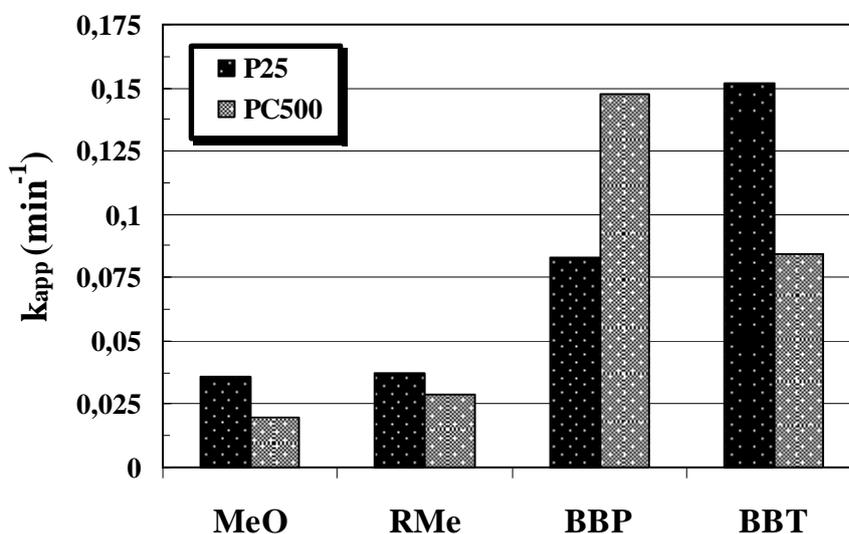
Les résultats obtenus montrent que le processus photocatalytique des colorants étudiés est inhibé presque entièrement en présence du tert-butanol où les taux d'inhibition de la décoloration sont de 98%, 96% et 99% pour les colorants MeO, RMe et BBT, respectivement. Ce pendant, l'inhibition de BBP est partielle (de l'ordre de 75%).

On peut donc conclure, que le processus de la dégradation de ces colorants par la photocatalyse hétérogène pourrait se produire selon deux voies : une première, majoritaire, due aux radicaux  $\bullet\text{OH}$  et une seconde, minoritaire due aux trous positifs ( $h^+$ ) formés par l'irradiation de la surface du photocatalyseur [Draper et Fox, 1990].

#### IV. Evaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie solaire

La photodégradation des polluants en utilisant le TiO<sub>2</sub> avec la lumière solaire peut en faire un procédé économiquement viable, puisque l'énergie solaire est une source d'énergie naturelle abondante. Cette énergie solaire peut être utilisée à la place des sources de lumière artificielle qui ont besoin d'une haute puissance électrique ce qui est coûteux et dangereux. Dans les pays tropicaux comme l'Algérie la lumière intense du soleil est disponible presque toute l'année donc la lumière solaire pourrait être efficacement utilisée pour la dégradation photocatalytique des polluants dans les eaux usées. En cas d'une grande surface qui exige une dégradation photocatalytique, la lumière du soleil serait la source ultime. Par conséquent, pour étudier la relation entre l'irradiation lumineuse et la dégradation du colorant, la lumière est variée entre celle du soleil et celle d'une source de lumière artificielle.

L'effet de la lumière UV (à 365 nm) et de l'irradiation solaire sur la décoloration des quatre colorants a été étudié à une concentration de colorant de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  et en présence de  $1 \text{ g L}^{-1}$  du catalyseur à pH naturel. Les résultats sont présentés dans la figure V.27 pour le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ .

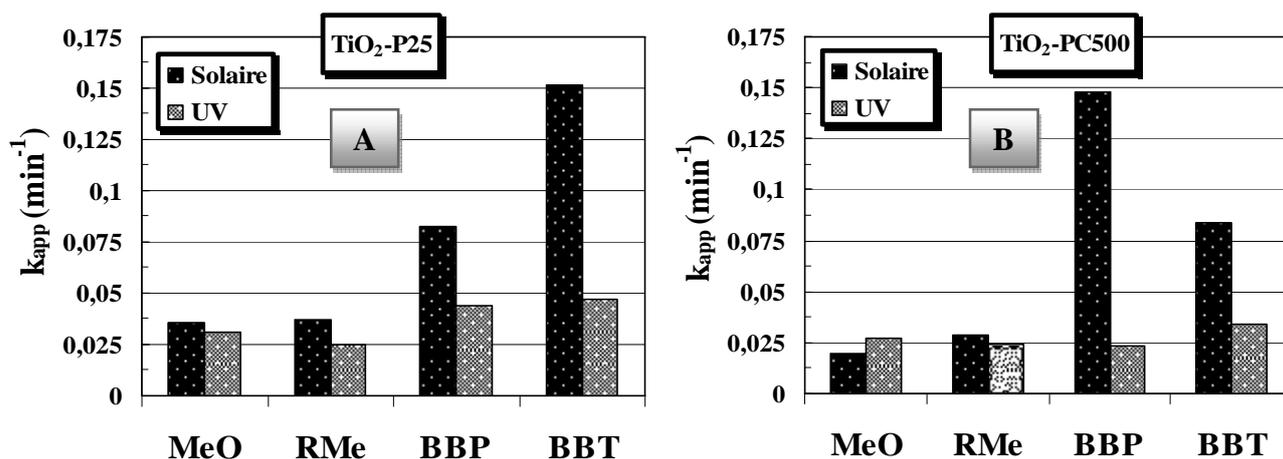


**Figure V.27 :** Evaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie solaire pour la dégradation des colorants étudiés en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  : ([Colorant]=  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , [Catalyseur]=  $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH=  $6,1 \pm 0,2$  et T=  $20^\circ\text{C}$ ).

Compte tenu de ces résultats, on peut dire que le procédé photocatalytique sous l'irradiation solaire est efficace pour la dégradation des colorants.

Il apparaît, d'après les résultats trouvés, que la nature d'énergie radiante a un grand effet sur la vitesse de décoloration. Utiliser une source d'énergie différente pourrait modifier le mécanisme réactionnel de dégradation et en même temps la vitesse de la décoloration ainsi que la structure des sous-produits formés [CHEBLI Derradji, 2012].

L'activité de la lumière UV (à 365nm) et de l'irradiation solaire a été comparée par l'évaluation de l'efficacité de décoloration photocatalytique des colorants étudiés en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (Figure V.28).



**Figure V.28 :** Comparaison des constantes de vitesse de dégradation ( $k_{app}$ ) des colorants étudiés obtenues par irradiation par l'énergie solaire et par l'UV en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (A) et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (B): ( $[\text{Colorant}] = 10\text{mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

On remarque que: pour les colorants azoïques la vitesse de dégradation de MeO est supérieure à celle de RMe et pour les colorants triphénylméthanes le  $\text{BBT} > \text{BBP}$  avec le catalyseur  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et inversement avec le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ . Ceci est similaire avec les résultats obtenus sous les irradiations UV, sauf dans le cas des deux colorants triphénylméthanes en présence du PC500.

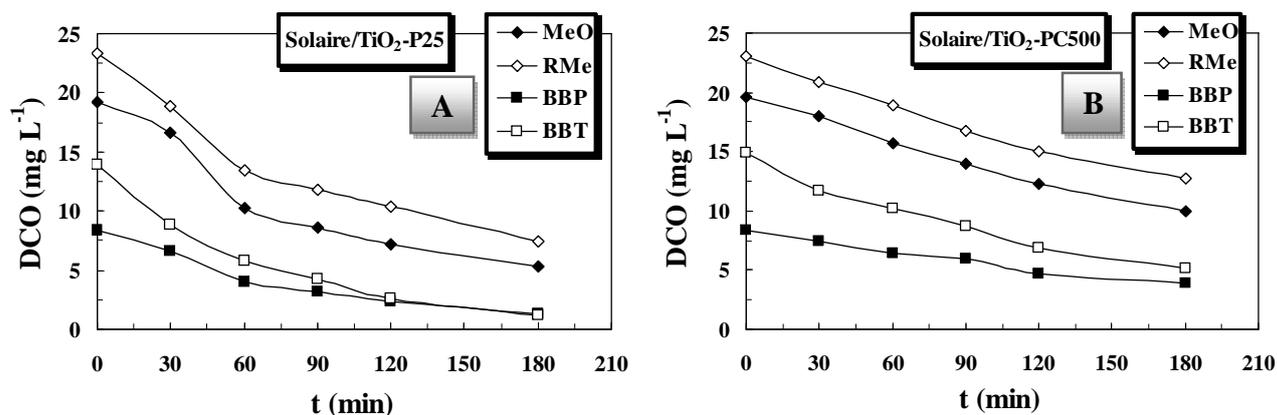
Les constantes apparentes de vitesse de réactions sous l'irradiation solaire suivent l'ordre suivant:  $\text{TiO}_2\text{-P25} : \text{BBT} > \text{BBP} > \text{MeO} \approx \text{RMe}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500} : \text{BBP} > \text{BBT} > \text{RMe} > \text{MeO}$ , tandis que les constantes apparentes sous l'irradiation UV suivent l'ordre:  $\text{TiO}_2\text{-P25} : \text{BBT} > \text{BBP} > \text{MeO} > \text{RMe}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500} : \text{BBT} > \text{MeO} > \text{RMe} > \text{BBP}$ .

On note lors de l'irradiation solaire, que la constante du pseudo-premier ordre de dégradation de BBT en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  est plus grande par rapport à celle des autres colorants. Par contre en présence de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ , le BBP a exhibé la plus grande réactivité. Ce qui montre que le type du catalyseur peut modifier significativement la réactivité du colorant vis-à-vis le processus photocatalytique en présence des irradiations solaires.

Il a été constaté que la décoloration des composés modèles procède beaucoup plus rapidement en présence de la lumière solaire par rapport à la lumière UV. La nature des sources d'irradiation est différente, le flux irradiant n'est pas le même dans les deux cas, le rayonnement solaire possède un très large spectre, regroupant les rayons UV, visibles, infrarouges et autres. Toutes les études disent que les tests de performances des substrats polluants mentionnent une irradiation UV artificielle de flux lumineux  $\Phi$  situés entre 6 et 80

$\text{W m}^{-2}$  [Ghazzal., 2008], lesquels sont parfaitement représentatifs du flux UV émis par le soleil. Le soleil émet des ondes électromagnétiques dont notamment des rayonnements infrarouges (sensation de chaleur), visibles (la lumière), et ultraviolets (UV) [Jacques et Moser., 2005]. Les UV dans leur ensemble ne dépassent pas 5 % de l'énergie totale. Comme la lumière, les ultraviolets se décomposent en plusieurs types de rayons. On classe les rayons ultraviolets émis par le soleil en trois groupes, selon leur longueur d'ondes : les UVA (400-315 nm), les UVB (315-280 nm) et les UVC (280-10 nm). Les UVA représentent entre 95 % et 98% des ultraviolets qui arrivent à la surface de la terre. Les UVA sont les moins énergétiques mais ils sont plus nombreux et plus pénétrants. La vitesse de dégradation augmente avec l'irradiation solaire car plus les irradiations tombent sur le photocatalyseur plus les radicaux  $\cdot\text{OH}$  sont produits ce qui conduit à un taux élevé de décoloration.

Pour évaluer les taux de minéralisation des colorants testés en présence des irradiations solaires ainsi que le temps nécessaire pour leurs dégradation totales, des mesures de la DCO des quatre colorants avec les deux catalyseurs ont été effectuées en fonction du temps et sont reportées sur la figure V.29.



**Figure V.29:** Evolution de la DCO en fonction du temps lors du traitement par le procédé photocatalytique sous irradiation solaire des quatre colorants en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (A) et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (B): ( $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$  et  $I_{\text{solaire}} \approx 2 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

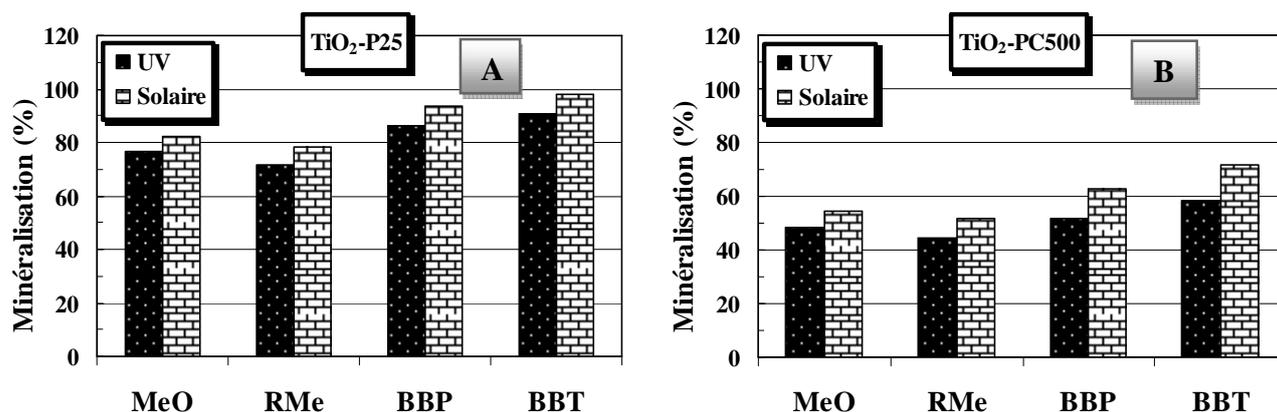
Les résultats indiquent clairement que la DCO diminue durant le temps d'irradiation mais d'une façon plus lente en comparaison avec la vitesse de décoloration des solutions des colorants étudiés, indiquant que ces derniers ne sont pas directement minéralisés, mais transformés en photoproduits intermédiaires. Ces photoproduits générés peuvent présenter des cycles de dégradation qui nécessitent un temps plus long pour leur minéralisation totale. La lumière solaire est donc une source de traitement des eaux usées qui a un effet bénéfique pour les pays à fort taux d'ensoleillement.

Les taux de minéralisation des colorants étudiés sont dans l'ordre décroissant selon la séquence :

TiO<sub>2</sub>-P25: BBT > BBP > MeO > RMe,

TiO<sub>2</sub>-PC500: BBT > BBP > MeO > RMe.

La figure V.30 présente une comparaison entre le taux de la minéralisation des colorants étudiés sous l'irradiation UV et sous l'irradiation solaire, pour TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500, après un temps de contact de quatre heures.



**Figure V.30 :** Taux de minéralisation de MeO, RMe, BBP et BBT en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 (A) et TiO<sub>2</sub>-PC500 (B) sous l'irradiation UV et solaire : ([Colorant]= 10 mg L<sup>-1</sup>, [Catalyseur]= 1 g L<sup>-1</sup>, pH= 6,1±0,2 et temps de contact = 240 min).

Il apparait, d'après les résultats trouvés, que la nature de l'énergie radiante a un grand effet sur le taux de la minéralisation. Les taux de minéralisation de ces colorants sous l'irradiation solaire sont supérieurs à ceux obtenus sous l'irradiation UV, ce qui confirme que l'énergie solaire est plus efficace pour la dégradation des colorants.

En générale, la dégradation photocatalytique sur les deux catalyseurs montre que les colorants triphénylméthanes ont un taux de dégradation et de minéralisation nettement supérieure à celui obtenu avec les colorants azoïques. Le MeO et le BBT sont plus efficacement dégradés et minéralisés que les deux autres colorants de la même famille.

D'une façon générale, la dégradation des polluants organiques par photocatalyse hétérogène sous l'irradiation solaire permet d'effectuer la destruction totale de la pollution organique en composés minéraux (eau, gaz carbonique et ions minéraux).

## V. Conclusion

La dégradation des polluants organiques par photocatalyse hétérogène permet, d'une façon générale, d'effectuer la destruction totale de la pollution organique en composés minéraux (eau, gaz carbonique et ions minéraux). Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de la structure chimique des colorants organiques sur l'efficacité de leur dégradation photocatalytique en présence du photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  à différents types cristallins.

Le système photocatalytique étudié (UV/ $\text{TiO}_2$ -P25, UV/ $\text{TiO}_2$ -PC500) a conduit, par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter de façon catalytique, à une décoloration totale suivie d'une minéralisation plus au moins complète avec des mécanismes réactionnels différents. Les quatre colorants étudiés : le méthyle orange (MeO), le rouge de méthyle (RMe), le bleu de bromophénol (BBP) et le bleu de bromothymol (BBT), ont des structures chimiques et des substituants différents, ce qui a eu un impact important sur leurs réactivités vis-à-vis du processus photocatalytique, leurs chemins réactionnels de dégradation ainsi que le type des sous produits de dégradation.

Le taux de la décoloration (%) dépend de la structure chimique de chaque colorant, notamment la nature et le nombre des substituants. Nous avons remarqué aussi que le système cristallin et la composition du catalyseur à un effet important sur la dégradation et le degré de la décoloration, étant donné que le  $\text{TiO}_2$ -P25 présente la meilleure activité photocatalytique pour les quatre colorants par rapport au  $\text{TiO}_2$ -PC500.

Il ressort de cette étude que les colorants ayant une fonction carbonyle (BBP et BBT) sont dégradés plus facilement que les colorants azoïques (MeO, RMe), cependant, l'efficacité de la décoloration du MeO (C-N et -OH) qui contient un groupement sulfonique est plus importante dans le processus photocatalytique que celle du RMe (C-N et  $-\text{COO}^-$ ) qui ne le contient pas. D'autre part, le BBT qui contient deux substituants (Br) et deux groupes (OH) est plus rapidement dégradé que le BBP qui contient quatre substituants (Br) et deux groupes (OH) dans sa structure.

La décoloration des colorants ne dépend pas seulement des chromophores responsables de la couleur tels que les groupements azoïques et triphénylméthanes, mais aussi cette dernière dépend des groupements structuraux contenus dans la molécule, comme par exemple les sulfonates et les halogènes substitués sur les cycles benzénique... etc.

Il est évident que le pourcentage de décoloration et de la photodégradation augmente avec l'augmentation de la durée d'irradiation. La vitesse de réaction diminue avec le temps d'irradiation étant donné qu'elle suit une cinétique apparente de premier ordre et en outre une concurrence pour la dégradation peut se produire entre le réactif et les produits intermédiaires.

Les changements de la DCO confirment que la dégradation des colorants conduisant ainsi à la diminution de la teneur en matière organique. Il est intéressant de remarquer que la DCO diminue plus lentement que la décoloration des solutions des colorants étudiés. Une irradiation de longue durée est nécessaire afin d'assurer la minéralisation totale. La comparaison entre les rendements de décoloration des colorants avec ceux de leurs minéralisation confirme que le colorant le mieux décoloré est le mieux minéralisé.

Les valeurs des taux de décoloration en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  des colorants étudiés sont proches de ceux obtenues avec le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ . Cependant, dans le cas de la minéralisation, on remarque une diminution significative des taux de minéralisation en présence de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  par rapport au  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , ce qui indique que la réactivité de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  sous la réaction photocatalytique continue durant le temps nécessaire pour atteindre la minéralisation. Par contre, l'efficacité du  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  diminue au cours du temps d'irradiation. Cela confirme que le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  est le meilleur catalyseur tant pour la décoloration que pour la minéralisation des colorants par voie photocatalytique.

La performance du procédé photocatalytique des colorants étudiés a été influencée et optimisée par la variation des paramètres expérimentaux, plusieurs résultats ont été mis en évidence :

-L'activité photocatalytique de Degussa P25 (80% anatase et 20% rutil) est supérieure à celle des photocatalyseurs de Millenium (100% anatase), en dépit de la grande surface spécifique de ce dernier.

-Les constantes de vitesse de dégradation des colorants étudiés augmentent graduellement avec la concentration en  $\text{TiO}_2$  jusqu'à atteindre un palier à  $1 \text{ g L}^{-1}$  au delà de cette valeur la  $k_{\text{app}}$  augmente légèrement.

-L'évolution de la constante de vitesse  $k_{\text{app}}$  pour diverses concentrations initiales en polluant montre que la constante apparente de dégradation des colorants étudiés diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Les cinétiques de dégradation suivent le modèle de Langmuir Hinshelwood et les constantes d'équilibre d'adsorption sous irradiation ( $K_{\text{L-H}}$ )

sont beaucoup plus élevées de celles déterminées à partir des isothermes d'adsorption de Langmuir ( $K_L$ ), ce qui indique que l'adsorption joue un rôle important dans l'évaluation de l'activité photocatalytique des colorants sur les deux catalyseurs étudiés.

-Les constantes apparentes de la vitesse de dégradation de chaque colorant augmentent linéairement avec le flux photonique appliqué en présence de  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500 dans le domaine d'étude (2,5 à 10  $mW\ cm^{-2}$ ).

-La température affecte positivement la vitesse de dégradation des quatre colorants. Par ailleurs, l'augmentation de la température augmente la quantité adsorbée des quatre colorants sur les deux catalyseurs étudiés donc il ya une grande corrélation entre la capacité d'adsorption et la vitesse de dégradation de ces colorant avec la variation de la température. Aussi, les valeurs positives de l'énergie d'activation apparente indiquent que la température affecte la désorption des intermédiaires de la première étape du mécanisme de dégradation.

-Le pH joue un rôle important dans l'évaluation de la quantité adsorbée des colorants sur les deux catalyseurs étudiés et une corrélation a été observée, pour certaines valeurs de pH, entre la capacité d'adsorption et la vitesse de dégradation de ces colorants. Le taux de dégradation des colorants (MeO, RMe et BBP) augmente avec la diminution du pH. À  $pH < pH_{PZC}$ , une forte capacité d'adsorption de ces colorants sur les particules de  $TiO_2$  est observée à la suite de l'attraction électrostatique du  $TiO_2$  positivement chargé avec les colorants. A  $pH > pH_{PZC}$ , en raison de la répulsion coulombienne entre les molécules des colorants, négativement chargées en milieu alcalin, et les groupes  $TiO^-$  sur la surface du semi-conducteur; les colorants sont peu adsorbés et une diminution de l'adsorption ainsi que de la décoloration est observée. Il est important de noter que la dégradation photocatalytique du colorant BBT est plus efficace dans un milieu alcalin ( $pK_a = 7,1$ ). Il a déjà été noté que dans un milieu alcalin, il ya une plus grande probabilité pour la formation des radicaux hydroxyles ( $\bullet OH$ ), qui peuvent agir comme oxydants, ce qui augmente le taux de photodégradation du colorant.

-L'addition du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  inhibe la réaction photocatalytique des quatre colorants étudiés en présence du catalyseur  $TiO_2$ -PC500. Par contre, en présence du catalyseur  $TiO_2$ -P25, il a été trouvé que la vitesse de décoloration à augmenter avec l'augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) jusqu'à un optimum. Au-delà, le rendement d'élimination diminue vue la prédominance de la réaction de  $H_2O_2$  avec les radicaux  $\bullet OH$ . D'un autre côté, Les résultats d'adsorption indiquent une bonne corrélation entre la capacité d'adsorption et la dégradation de ces colorants en présence de cet oxydant.

## Chapitre V : Dégradation photocatalytique des colorants par deux catalyseurs

-L'addition de sels tels que NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaHCO<sub>3</sub> réduit de manière significative l'efficacité de décoloration des colorants testés.

-L'inhibition significative de la réaction photocatalytique par l'addition du ter-butanol confirme que la voie majoritaire de la dégradation des colorants est due aux radicaux  $\bullet\text{OH}$  formés par l'irradiation de la surface du photocatalyseur.

Il a été constaté que la décoloration et la minéralisation des composés modèles procède beaucoup plus rapidement en présence de la lumière solaire par rapport à la lumière UV. Il est donc considéré que l'irradiation solaire pourrait modifier le mécanisme réactionnel de dégradation ainsi que la structure des sous-produits formés.

## **CONCLUSION GENERALE**

Cette étude, a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances des procédés d'oxydation avancée par la photolyse directe en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la photocatalyse hétérogène pour la dégradation des colorants synthétiques, de type azoïques et triphénylméthanes, largement utilisés dans l'industrie.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de la structure chimique des colorants organiques sur l'efficacité de leur dégradation photochimique (UV-C) et photocatalytique (UV-A/TiO<sub>2</sub> à différents types cristallins). Les quatre colorants, méthyle orange (MeO), rouge de méthyle (RMe), bleu de bromophénol (BBP) et bleu de bromothymol (BBT), choisis pour cette étude ont des structures chimiques et des substituants différents, ce qui a eu un impacte important sur leurs réactivités vis-à-vis du processus photochimique et photocatalytique, leurs chemins réactionnels de dégradation ainsi que le type des sous produits de dégradation. L'adsorption est la première étape du processus de dégradation photocatalytique d'une molécule organique à la surface du TiO<sub>2</sub>, son étude a permis d'expliquer le comportement de certains couples photocatalyseur/composé organique lors de la dégradation photocatalytique de ces derniers.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés photochimiques homogènes (photolyse directe (UV)) sont incapables de dégrader les colorants étudiés. Par contre les deux procédés d'oxydation avancés utilisés dans cette étude (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/UV) sont très efficaces pour le traitement des eaux polluées par les colorants étudiés. Cette dégradation de colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux, essentiellement les radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques. En plus, l'étude de l'adsorption montre une bonne corrélation entre la capacité d'adsorption et la réactivité photocatalytique sous les différentes conditions opératoires étudiées.

Au cours de cette étude, plusieurs résultats ont été mis en évidence :

### **Première partie : Photolyse**

Le traitement des solutions aqueuses contenant les deux colorants triphénylméthanes étudiés (BBP et le BBT) par la photolyse a donné des taux de décoloration satisfaisants après une heure et demie d'exposition aux rayonnements UV. Par contre, la photolyse des deux colorants azoïques (MeO et RMe) a donné de très faibles taux de décoloration après trois heures de leurs expositions aux UV. Mais, la variation des valeurs de la DCO au cours de la photolyse directe UV à 254 nm montre un taux de minéralisation relativement très faible pour les quatre colorants, ce qui signifie que le procédé photochimique des colorants étudiés ne conduit pas une minéralisation satisfaisante de ces composés.

L'efficacité du procédé peut être augmentée par l'ajout d'un oxydant ( $H_2O_2$ ) dans la solution, ce qui permet d'accélérer la dégradation et d'obtenir des rendements de décoloration et de minéralisation plus élevés au bout de 15 minutes d'irradiation avec une concentration en  $H_2O_2$  de  $10^{-2}$  mol  $L^{-1}$ . Ce procédé (UV/ $H_2O_2$ ) est donc efficace pour la dégradation complète des colorants dans le traitement des eaux usées. Opération qui peut être très couteuse sur le plan économique.

L'étude de l'effet de certains paramètres sur la photolyse de ces colorants a prouvé que l'efficacité du procédé peut être augmentée par : (i) l'ajout d'un oxydant ( $H_2O_2$ ) dans la solution à des concentrations allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-1}$  mol  $L^{-1}$ , (ii) traiter des solutions en colorant plus diluées et de concentrations plus faibles, (iii) augmenter l'intensité du flux lumineux et (iv) traiter des solutions en colorant à des pH basiques.

### **Deuxième partie : Adsorption**

Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption, qui est une étape très importante dans le procédé photocatalytique, ont montré que les capacités d'adsorption des colorants sur les semi conducteurs ( $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -PC500) sont différentes selon la nature de chaque colorant. En générale, la structure du colorant joue un rôle crucial car elle détermine la capacité avec laquelle le système d'adsorption peut attaquer les groupes fonctionnels en vue de perturber le cycle aromatique du colorant. L'adsorption de ces colorants est trouvée fortement dépendante des paramètres électrostatiques tels que la charge de surface du catalyseur et la structure du colorant selon la nature des groupements fonctionnels du substrat et le pH de la solution.

La quantité adsorbée des colorants MeO, RMe, BBP et BBT sur les catalyseurs TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500 augmente au cours du temps d'adsorption jusqu'à atteindre un palier à 15 minutes de contact. À partir de 30 minutes de contact, la quantité adsorbée du colorant n'évolue plus. Le temps d'équilibre est indépendant de la concentration et la vitesse initiale d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration à cause de l'accélération de la diffusion des molécules du colorant à la surface de l'adsorbant. La capacité d'adsorption des catalyseurs augmente légèrement avec l'augmentation de la température, indiquant que l'adsorption est de nature endothermique (chimisorption) pour les quatre colorants et sur les deux catalyseurs. De plus l'adsorption des quatre colorants sur les deux catalyseurs étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir et les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption est un processus spontané ( $\Delta G < 0$ ) et endothermique ( $\Delta H > 0$ ).

L'adsorption des colorants étudiés est trouvée fortement dépendante des paramètres électrostatiques tels que la charge de surface du catalyseur TiO<sub>2</sub> (TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> et TiO<sup>-</sup>) et la structure du colorant définit par la nature des groupements fonctionnels qui est influencée par le pH de la solution.

### **Troisième partie : Photocatalyse**

Le système photocatalytique étudié (UV/TiO<sub>2</sub>-P25, UV/TiO<sub>2</sub>-PC500) a conduit - par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter de façon catalytique - à une décoloration totale suivie d'une minéralisation plus au moins complète avec des mécanismes réactionnelles différents.

Le taux de la décoloration (%) dépend de la structure chimique de chaque colorant, notamment la nature et le nombre des substituants. Nous remarquons aussi que le système cristallin et la composition du catalyseur à un effet important sur la dégradation et le degré de décoloration, étant donné que le TiO<sub>2</sub>-P25 présente la meilleure activité photocatalytique pour les quatre colorants par rapport au TiO<sub>2</sub>-PC500. Il ressort de cette étude que les colorants ayant une fonction carbonyle (BBP et BBT) sont dégradés plus facilement que les colorants azoïques (MeO, RMe) ; cependant, le MeO (C-N et -OH) qui contient un groupement sulfonique est plus réactif dans le processus photocatalytique que le RMe (C-N et -COO<sup>-</sup>) qui ne le contient pas. D'autre part, le BBT qui contient deux groupes (Br) et deux groupes (OH) est plus rapidement dégradé que le BBP qui contient quatre groupes (Br) et deux groupes

(OH) dans sa structure. Ces observations laissent aussi affirmer que la décoloration des colorants ne dépend pas seulement des chromophores responsables de la couleur tels que les groupements azoïques et triphénylméthanes, mais aussi cette dernière dépend des groupements structuraux contenus dans la molécule, comme par exemple les sulfonates et les halogènes... etc.

Il est évident que le pourcentage de décoloration et de photodégradation augmente avec l'augmentation de la durée d'irradiation. La vitesse de réaction diminue avec le temps d'irradiation étant donné qu'elle suit une cinétique apparente de premier ordre et en outre une concurrence pour la dégradation peut se produire entre le réactif et les produits intermédiaires.

Le changement de la DCO confirme en outre la dégradation des colorants conduisant ainsi à la diminution de la teneur en matière organique. Il est intéressant de remarquer que la DCO diminue plus lentement que la décoloration de la solution de colorants étudiés. Une irradiation de longue durée est nécessaire afin d'assurer la minéralisation totale. La comparaison entre les rendements de décoloration des colorants avec ceux de leurs minéralisation, confirme que le colorant le mieux décoloré est le mieux minéralisé.

Les valeurs des taux de décoloration en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  des colorants étudiés sont proches de ceux obtenues avec le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ . Cependant, dans le cas de la minéralisation, on remarque une diminution significative des taux de minéralisation en présence de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  par rapport à ceux obtenus avec le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , ce qui indique que la réactivité de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  sous la réaction photocatalytique continue durant le temps nécessaire pour atteindre la minéralisation. Par contre, l'efficacité du  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  diminue au cours du temps d'irradiation. Cela confirme que le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  est le meilleur catalyseur tant pour la décoloration que pour la minéralisation des colorants par voie photocatalytique.

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation photocatalytique des colorants étudiés a permis d'optimiser les conditions du procédé. Au cours de cette étude, plusieurs résultats ont été mis en évidence :

-L'activité photocatalytique de Degussa P25 est supérieure à celle des photocatalyseurs de Millenium (PC500, PC50, PC100 et PC105), en dépit de la grande surface spécifique de ce dernier et il n'y a pas de corrélation entre l'activité photocatalytique et la surface spécifique de catalyseur.

-Les constantes de vitesse de dégradation des colorants étudiés augmentent graduellement avec la concentration en  $\text{TiO}_2$  jusqu'à atteindre un palier à  $1 \text{ g L}^{-1}$  au delà de cette valeur la  $k_{\text{app}}$  augmente légèrement.

-L'évolution de la constante de vitesse  $k_{\text{app}}$  pour diverses concentrations initiales en polluant montre que la constante apparente de dégradation des colorants étudiés diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. La cinétique de dégradation suit le modèle de Langmuir Hinshelwood. Les constantes d'adsorption  $K_{\text{L-H}}$  calculées sous irradiation sont nettement supérieures à  $K_{\text{L}}$  (calculées à partir de l'équation de Langmuir), ce qui indique que l'adsorption est un paramètre très important dans la réaction photocatalytique.

-Les constantes apparentes de la vitesse de dégradation de chaque colorant augmentent linéairement avec le flux photonique appliqué en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  dans le domaine d'étude ( $2,5$  à  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

-La température affecte positivement la vitesse de dégradation des quatre colorants, et ceci est en bonne corrélation avec la capacité d'adsorption de ces colorants avec la variation de la température. En plus, les valeurs positives de l'énergie d'activation apparente indiquent que la température influence sur la désorption des intermédiaires de la première étape du mécanisme de dégradation.

-Le pH joue un rôle important dans l'évaluation de la quantité adsorbée des colorants sur les deux catalyseurs étudiés et une corrélation a été observée, pour certaines valeurs de pH, entre la capacité d'adsorption et la vitesse de dégradation de ces colorants. Le taux de dégradation des colorants (MeO, RMe et BBP) augmente avec la diminution du pH, et diminue dans les milieux basiques. Cet effet est lié à l'état d'ionisation de la surface du catalyseur et celles des molécules des colorants, ce qui provoque une attraction électrostatique ou une répulsion coulombienne entre les deux selon le pH du milieu. Le BBT ( $\text{pK}_a=7,1$ ) a été plus efficacement dégradé dans le milieu alcalin à cause de la plus grande disponibilité des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), qui peuvent agir comme oxydants, ce qui a augmenté le taux de photodégradation du colorant.

-L'addition du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  inhibe la réaction photocatalytique des quatre colorants étudiés en présence du catalyseur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ . Par contre, en présence du catalyseur  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , il a été trouvé que la vitesse de décoloration à augmenter avec l'augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) jusqu'à un optimum. Au-

delà, le rendement d'élimination diminue vu la prédominance de la réaction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$ . Les résultats d'adsorption indiquent une bonne corrélation entre la capacité d'adsorption et la dégradation de ces colorants en présence de cet oxydant.

-L'addition de sels tels que  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaHCO}_3$  réduit l'efficacité de décoloration des colorants testés.

-L'inhibition significative de la réaction photocatalytique par l'addition du tert-butanol confirme que la voie majoritaire de la dégradation des colorants est due aux radicaux  $\bullet\text{OH}$  formés par l'irradiation de la surface du photocatalyseur.

-Il a été constaté que la décoloration et la minéralisation des composés modèles procède beaucoup plus rapidement en présence de la lumière solaire par rapport à la lumière UV. Cela peut être dû au flux photonique qui est plus important en présence de la lumière solaire.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aguado M.A., Anderson M.A.**, Degradation of formic acid over semiconducting membranes supported on glass: effects of structure and electronic doping, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 28 (1993) 345–361.
- Aguedach A., Brosillon S., Morvan J., Lhadi E. K.**, Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, (2005) 55–62.
- Alaton I.A., Balcioglu I.A.**, Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolyzed Reactive Black 5, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (2001) 247–254.
- Aliouche S.**, Etude de dégradation Photochimiques à différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, Magister en chimie, Université mentouri, (2008).
- Al-Qaradawi S., Salman S.R.**, Photocatalytic degradation of methyl orange as a model, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 161–168.
- Amine-Khodja A., Boulkamh A., Richard C.**, Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal., B: Environ* (2005); 5:147–154.
- Andersson S., Wadsley A. D.**, On the description of complex inorganic crystal structures//*Nature*. V. 211 (1966), pp. 581–591.
- Arsalan-Alaton I.**, A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater, *Color. Technol.* 119 (2003) 345–353.
- Arslan I. and Akmehmet Balcioglu I.**, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes and Pigments*, 43 (1999) 95–108.
- Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Auki K., Taga Y.**, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293 (2001), pp. 269–271.
- Augugliaro V., Baiocchi C., Bianco-Prevot A., Garcia-Lopez E., Loddo V., Malato S., Marci G., Palmisano L., Pazzi M., Pramauro E.**, Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> under solar irradiation, *Chemosphere* 49 (2002) 1223–1230.
- Bahnemann D.W., Cunningham J., Fox M.A., Pelizzetti E., Pichat P., Serpone N.**, in: **R.G. Zepp, G.R. Heltz, D.G. Crosby** (Eds.), *Aquatic Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, (1994), p. 261.
- Bahnemann J., Cunningham J., Fox M. A., Pichat P., Serpone N.**, *Aquatic and Surface, Photochemistry*, eds. Heltz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G., Lewis Publ., 21, (1994), 216–316.
- Bahnemann, W, Muneer M, Haque M.M.**, Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today* (2007); 124: 133–148.
- Baiocchi C., Brussino Maria C., Pramauro E., Prevot Alessandra Bianco, Palmisano L., Marci Giuseppe.** Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV–VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry* 214 (2002), pp. 247–256.
- Bandara J., Nadtochenko V., Kiwi J., Pulgarin C.**, *Wat. Sci. Technol.* 35 (1997) 87.
- Baran W., Makowski A., Wardas W.**, The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence of TiO<sub>2</sub>, *Dyes Pigm.* 76 (2008) 226–230.
- Barka N.**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, Thèse Docteur ès sciences. N° d'ordre : 65. Université ibn zohr Agadir-Morocco, (2008).
- Bauer C., Jacques P., Kalt A.**, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 140 (2001), pp. 87–92.
- Beckman C.**, La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules, (1999).

- Behar D., Czapki G., Duchovny I.**, Carbonate radical in flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 2206–2210.
- Bejarano-Pérez N.J. and Suarez-Herrera M.F.**, Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl orange in the presence of TiO<sub>2</sub> as a catalyst, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 589-595.
- Bekci Z., Seki Y., Yurdakoc M.K.**, Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF, *J. Hazard. Mater. B*, 133, (2006).
- Belhadj H.**, Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse, Magister en chimie, Université mentouri, (2011).
- Belhadj M.**, Etude de la pollution de oued Cheliff et traitement par plasma Glidarc des rejet industriels de la BCR. Thèse doctorat, université de Mostaganem (2007).
- Berberidou C., Avlonitis S., Poullos I.** Dyestuff effluent treatment by integrated sequential photocatalytic oxidation and membrane filtration. *Desalination*. 249 (2009) 1099-1106.
- Bessekhouad Y., Robert D., Weber J.V.**, Synthesis of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *J. Photochem. Photobiol. A: chemistry*, 157 (2003), pp. 47-53.
- Beydoun D.**, Development of a novel magnetic photocatalyst preparation, characterisation and implication for organic degradation in aqueous systems. Thèse doctorat; University of new south wales, (2000).
- Bideau M., Claudel B., Faure L., Rachemoallah M.**, Homogeneous and heterogeneous photoreactions of decomposition and oxidation of carboxylic acids. *J. Photochem.* 39 (1987)107-128.
- Bideau M., Claudel B., Faure L., Rachimoallah M.**, Photo-oxidation of Formic Acid by oxygen in the presence of titanium dioxide and dissolved copper ions: oxygen transfer and reaction kinetics' chemical engineering communications, 93 (1990)167-179.
- Blake D.M., Maness P.C., Huang Z., Wolfrum E.J., Huang J., Jacoby W.A.**, Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells, *Separation & Purification Reviews* 28 (1999) 1-50.
- Boccini F., Domazou A.S., Herold S.**, Pulse radiolysis studies of the reactions of carbonate radical anion with myoglobin and hemoglobin, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 5800–5805.
- Bohmer M.R., Elattar Y.S., Foissy A.**, *J. Colloid. Interf. Sci.* 164 (1994) 126-135.
- Borker P., Salker A.V.**, Photocatalytic degradation of textile azo dye over Ce<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> series, *Mater. Sci. Eng. B* 133, (2006), 55–60.
- Bouafia S.**, La Dégradation Photocatalytique d'une Substance non Biodégradable dans un Réacteur Solaire à Lit Fixe à Film Tombant, Mémoire de Magister, UST Houari Boumediène, (2004).
- Bouberka Z., Khenifi A., Benderdouche N., Derriche Z.**, "Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite", *J. Hazardous Materials B*133, 154–161, (2006).
- Bouras P., Stathatos E., Lianos P.**, Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 51–59.
- Bouzaida I., Ferronato C., Chevelon J.M., Rammah M.E., Herrmann J.M.**, Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 168 (2004) 23–30.
- Brigard G.**, Dossiers Scientifiques de l'Institut Français pour la Nutrition, Dossier scientifique n°10 « Les Additifs », septembre (1998), p.130.
- Brown M.A., Devito S.C.**, Predicting azo dye toxicity. *Critical review in Environ. Sc. And Techn.*, 12, 3, (1993), 405- 414.
- Bube Richard H.**, *Electrons in solids: An Introductory Survey*, academic press Third Edition, (1992).
- Bulut Y., Numan G., Haluk A.**, Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells", *J. Hazardous Materials*, (2006).
- Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.P and Ross A.B.** Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\text{O}\bullet$ ) in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 17, (1988), 513-886.

- Cai R., Hashimoto K., Kubota Y., Fujishima A.**, Increment of photocatalytic killing of cancer cells using TiO<sub>2</sub> with the aid of superoxide dismutase, *Chem. Lett* (1992) 427-430.
- Carp O., Huisman C.L., Reller A.**, Photoinduced reactivity of titanium oxide photoinduced reactivity of titanium oxide, *Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177.
- Cazoir D.-A.**, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse heterogene : application a la depollution des eaux de cales. Thèse de l'université de Lyon. N° d'ordre : 342, décembre (2011).
- Chairin T., Nitheranont T., Watanabe A., Asada Y., Khanongnuch C. and Lumyong S.**, Biodegradation of bisphenol a and decolorization of synthetic dyes by laccase from white-rot fungus, *trametes polyzona*. Published in *Applied Biochemistry and Biotechnology*, (2012), 1 - 7.
- Chakrabarti S., Dutta B.K.**, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *J. Hazard. Mater.* B112 (2004) 269–278.
- Chen H., Andrea L., Houston, Robin R., Sewell, and Bruce Schatz R.**, Internet browsing and searching: User evaluations of category map and concept space techniques. *Journal of the American Society for Information Sciences*, 49 (7), (1998).
- Chen L.-C., Huang C.-M., Tsai F.-R.**, Characterization and photocatalytic activity of K<sup>+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> photo catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 265 (2007) 133–140.
- Chen X., Gu G.**, Study on synthesis of nanometer TiO<sub>2</sub> crystal from organic compound in liquid phase at normal pressure and low temperature, *Chin. J. Inorg. Chem.* 18 (7) (2002) 749–752.
- Chen Y., Yang S., Wang K., Lou L.**, Role of primary active species and TiO<sub>2</sub> surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172 (2005), pp. 47-54.
- Chitoure S.E.**, *Chimie des surfaces introduction a la catalyse*, 2eme adition, (1981).
- Chitoure S.E.**, *Chimie physique des phénomènes de surface*, (1979).
- Chu W., Tsui S.M.**, Modeling of photodecoloration of azo dye in a cocktail photolysis system, *Water Res.*, 36 (13) (2002), 3350-3358.
- Chu W., Wong C. C.**, The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water Research.* 38, (2004), 1037-1043.
- Coleman H.M., Abdullah M.I., Eggins B.R., Palmer F.L.**, Photocatalytic degradation of 17<sub>-</sub>oestradiol, oestriol and 17<sub>-</sub>withnyloestradiol in water monitored using fluorescence spectroscopy, *Appl. Catal B: Environ.* 55 (2005) 23–30.
- Coleman H.M., Vimonses V., Leslie G., Amal R.**, Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO<sub>2</sub> based photocatalytic and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 496–501.
- Combes R.D., Haveland-Smith R.B.**, A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*» 198, (1998), 2, 101-243.
- Comparelli R., Fanizza E., Curri M.L., Cozzoli P.D., Mascolo G., Passinoc R. and Agostiano A.**, Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals immobilized onto substrates, *Applied Catalysis B : Environmental* 55 (2005), 81-91.
- Concalves M.S.T., Oliveira-Campos A.M.F., Pinto M.M.S., Plasencia P.M.S., Queiroz M.J.R.P.**, Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO<sub>2</sub>, *Chemosphere* 39 (1991) 781.
- Crini G., Badot P. M.**, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses universitaire de Franche – Comté (2007).
- Crissot F.**, Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France, (1996) ; 152 p.
- Crittenden, B.D., Thomas, W.J.**, Fundamentals of adsorption equilibria in: *Adsorption technology & design*. Crittenden B.D., Thomas W.J., eds. Elsevier 3, 31 (1998).
- Cromer D.T., Herrington K.**, The Structures of Anatase and Rutile, *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955), pp. 4708-4709.
- Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H.**, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. *Mutation research*, 506-507, (2002), 55-63.

- Cunningham J. and Al-Sayyed G.**, Factors influencing efficiencies of TiO<sub>2</sub> sensitised photodegradation part 1. Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters', *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Vol.86, (1990), pp.3935-3941.
- Cunningham J., Al-Sayyed G., Srijaranai S.**, Adsorption of model pollutants onto TiO<sub>2</sub> particles in relation to photoremediation of contaminated water, in *aquatic and surface photochemistry*, Ed by Helz G., Zepp R and D., Crosby D., Lewis Publ., CRC Press, Boca Raton, Florida. 22 (1994) 317-348.
- Cunningham J., Sedlak P.**, In: *photocatalytic purification and treatment of water and air*. D.F. Ollis and H. Al Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers B. V. (1993).
- Czaplicka M.**, Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, B134, (2006) 49-59.
- Czapski G., Holcman J., Bielski H.J.**, Reactivity of nitric oxide with simple shortlived radicals in aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 11465–11469.
- Dai S., Song W., Zhuang Y. and Yan H.**, Biotechnical treatment of wastewater containing azo dyes. In: *Proceedings of the 4th Mainland— Taiwan Environmental Technology Seminar*, Vol. 1, 1996, pp. 407–41.
- Damodar R.A., Jagannathan K., Swaminathan T.**, Decolourization of reactive dyes by thin film immobilized surface photoreactor using solar. *Sol. Energy* 81 (2007) 1-7.
- Daneshvar N., Behnajady M.A., Zorriyeh Asghar Y.**, Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: influence of operational parameters and reaction mechanism, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 275–279.
- Daneshvar N., D. Salari, A.R. Khataee**, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 157 (2003) 111–116.
- Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A.**, Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO<sub>2</sub> process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2004); 168: 39-45.
- Daneshvar N., Salari D., Behnajady M.A.**, Decomposition of Anionic Sodium Dodecylbenzene Sulfonate by UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes a- Comparison of Reaction Rates. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* (2002); 21:55–62.
- Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R.**, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 157 (2003) 111–116.
- Davis, J.A.**, Adsorption of natural dissolved organic- matter at the oxide water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: (1982), 2381–2393.
- Defosse R.**, Colorants et pigments, *Techniques d'ingénieur A* 3233 P :2-3
- Depa**, (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- Derradji C.**, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de doctorat, (2012).
- Devipriya S., Yesodharan S.**, Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 86 (2005) 309-348.
- Ding X., An T., Li G., Zhang S., Chen J., Yuan J., Zhao H., Chen H., Sheng G., Fu J.**, Preparation and characterization of hydrophobic TiO<sub>2</sub> pillared clay: the effect of acid hydrolysis catalyst and doped Pt amount on photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.* 320 (2) (2008) 501–507.
- Ding X., Zhou S., Wu L., Gu G., Yang J.**, Formation of supra-amphiphilic selfcleaning surface through sun-illumination of titania-based nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 2554-2561.
- Djepang S. A., Laminsi S., Njoyim-Tamungang E., Ngintedem C., Brisset J.-L.**, Plasma-Chemical and Photo-Catalytic Degradation of Bromophenol Blue. *Chemical and Materials Engineering* 2(1), (2014), 14-23.

- Doerffler W., Hauffe K.**, Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces, *Journal of Catalysis* 3 (1964) 156-170.
- Doubla A., Bouba Bello L., Fotso M., Brisset J.-L.**, Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure. *Dyes and pigments*. 77 (2008), 118-124.
- Doulati A. F. , Badii Kh. , Yousefi L .N., Mahmoodi N.M., Arami M., Shafaei S.Z., Mirhabibi A.R.**, Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent, *J. Dyes and Pigments* 73, (2007), 178-185.
- Draper R.B and Fox M. A.**, *Langmuir*, (1990), 1396-1396.
- Edeline F.** L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège, (1998).
- Enriquez R., Pichat P.**, *Langmuir*. 17 (2001) 6132-6137.
- Evans M.G., George P., Uri N.**, The  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  and  $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{H})]^{2+}$  complexes». *Trans Faraday Soc.*45, (1949), 230-236.
- Farran A., Ruiz S.**, Degradation of Phenoxy Acid and Phenylurea Herbicides. *J. Chromatog. A.* 1024 (2004) 267-274.
- Faust S., Aly O.**, Adsorption processes for water treatment. Butter worth Publishers (1987).
- Fdil. F.**, Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales. Thèse de doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- Feng D., Aldrich C.**, Elution of ion exchange resins by use of ultrasonication. *Hydrometallurgy*, 55, (2000), 201-212.
- Flotron V.**, La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles. Thèse doctorat. Institut national agronomique paris-grignon, mai (2004).
- Fontaine D.D., Lehman R.G., Miller J.R.**, Soil adsorption of neutral and anionic forms of sulfonamide herbicide, flumetsulam. *J. Environ. Qual.* 20, (1991), 759–762.
- Formenti M., Juillet F., Meriaudeau P., Teichner S.J.**, Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins, *Chemical Technology* 1 (1971) 680-686.
- Formenti M., Juillet F., Teichner S.J.**, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 270C (1970) 138-141.
- Fox M.A., Chen M.J.**, Photocatalytic formylation of primary and secondary amines on irradiated semiconductor powders, *Journal of the American Chemical Society* 105 (1983) 4497-4499.
- Fox M.A., Dulay M.T.**, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
- Franch M. I., Ayllón J. A., Peral J., Domènech X.**, Enhanced photocatalytic degradation of maleic acid by Fe(III) adsorption onto the  $\text{TiO}_2$  surface' *Catalysis Today* 101 (2005) 245–252.
- Freundlich, H.** *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany, (1909).
- Fujihira M., Satoh Y., Osa T.**, Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on  $\text{TiO}_2$ . *Nature* 293 (1981) 206-208.
- Fujishima A., Honda K.**, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- Fujishima A., Ohtsuki J., Yamashita T., Hayakawa S.**, Behavior of tumor cells on photoexcited semiconductor surface, *Photomed. Photobiol.* 8 (1986) 45-46.
- Galindo C., Jacques P., Kalt A.**, Photodegradation of the aminoazo benzene Acid Orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2$  and VIS/ $\text{TiO}_2$  comparative mechanistic and kinetic investigations. *J. Photochem, Photobiol. A: Chem* (2000); 130: 35.
- Ganesh r.**, Fate of azo dye in sludges. Th. : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university : (1992), p: 193.

**Géomatériaux S. H.**, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, Spécialité, (2008).

**Gerecke A.C., Canonica S., Müller S.R., Scharer M. Schwarzenbach R.P.**, Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) mediated photo-transformation of phenylurea herbicides in Lakes, Environ. Sci. Technol. 35(19), (2001), 3915-3923.

**Ghazzal M.N.**, développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO<sub>2</sub>, Thèse de doctorat d'université de Paul Verlaine de Metz, (2008).

**Giles C.H., D'Silva A.P., Easton I.A.**, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation, J. Colloid Interface Sci. 47 (1974) 766–778.

**Giles C.H., Smith D., Huitsen A.**, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. J. Colloid Interface Sci., (1974) 47: 755-765.

**Gomella C. et Henri G.**, Le traitement des eaux de distribution ", collection des cours de l'école chez soi, préface par Marc Neveux ,éditions eyrolles 61, boulevard saint-Germain – Paris -Ve, (1973).

**Grosse D., Lewis N.**, Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes, Center for Environmental Research Information, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, US, EPA, Cincinnati, USA, 1998.

**Grzechulska J., Morawski A.W.**, Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black1 in water over modified titanium dioxide, Appl. Catal. B: Environ., 36 (2002), pp. 45-51

**Guettai N., Ait Amar H.**, Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study. Desalination 185 (2005) 439–448.

**Guillard C., Bui T.H., Felix C., Moules V., Lina B., Lejeune P.**, Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis, Comptes Rendus Chimie 11 (2008) 107-113.

**Guillard C., Disdier J., Monnet C., Dussaud J., Malato S., Blanco J., Maldonado M. I., Herrmann J.-M.** Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003a) 319–332.

**Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J. M.**, Influence of Chemical Structure of Dyes, of pH and of Inorganic Salts on Their Photocatalytic Degradation by TiO<sub>2</sub> Comparison of the Efficiency of Powder and Supported TiO<sub>2</sub>, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 158 (2003), 27-36.

**Gumy D., Morais C., Bowen P., Pulgarin C., Giraldo S., Hajdu R., Kiwi J.**, Catalytic activity of commercial TiO<sub>2</sub> powders for the abatement of the bacteria (E. coli) under solar simulated light: influence of the isoelectric point, Appl. Catal. B: Environ. 63 (2006a) 76–84.

**Gupta V.K., Mittal A. et Gajbe V.**, Adsorption and desorption studies of water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. J. Colloid. Interf. Sci., 284, 89 284 (2005).

**Habibi M.H., Hassanzadeh A., Mahdavi S.**, The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions", J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 172, (2005), 89-96.

**Haderlein S.B., K.W. Weissmahr, R.P. Schwarzenbach**, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 612-622.

**Hadj Salah .N, Bouhelassa. M., Bekkouche. S., BOULTIF A.**, Study of photocatalytic degradation of phenol ". Desalination, 166, (2004), 347-354.

**Hall K. R., Eagleton L. C., Acrivos A., Vermeulen T.**, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions, Ind. Eng. Chem. Fundam. 5 (1966) 212–223.

**Hedayatullah M.**, Les colorants synthétiques, Presses universitaires de France, PARIS, P:166 (1976).

**Henderson M.A.**, The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. Surface Science Reports, 46 (2002), pp. 1-308.

**Hermann J.M.**, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today (1999); 53:115-129.

- Herrmann J.M.**, Active agents in heterogeneous photocatalysis: atomic oxygen species vs.  $\bullet\text{OH}$  radicals: related quantum yields, *Helv. Chim. Acta* 84, (2001), pp. 2731-2750.
- Herrmann J.M., Guillard C.**, Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* 3 (2000) 417-422.
- Herrmann J.M.**, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999), pp. 115-129.
- Herrmann J.M.**, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Top. Catal* (2005); 34:49–65.
- Herrmann J.M., Mozzanega M-N., Pichat P.**, L'oxydation de l'acide oxalique dans des suspensions aqueuses de semi-conducteurs, illuminé par une lumière UV ou visible. *J. Photochem.*, (1983), 22 (4), 333.
- Hidaka H., Nohara K., Horikoshi S., Tanaka N., Wanatabe T., Zhao J., Serpone N.J.**, A mechanistic study of the photoelectrochemical oxidation of organic compounds on a  $\text{TiO}_2$  /TCO particulate film electrode assembly. *Jpn Oil Chem. Soc.*, 1996, 45, 21.
- Higarashi M.M., Jardim W.F.**, Remediation of pesticide contaminated soil using  $\text{TiO}_2$  mediated by solar light, *Catal. Today* 76 (2002) 201-207.
- Hirano K., Asayama H., Hoshino A., Wakatsuki H.**, Metal powder addition effect on the photocatalytic reactions and the photo-generated electric charge collected at an inert electrode in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 110 (1997) 307-311.
- Hisanaga T., Harada K., Tanaka K.**, Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended  $\text{TiO}_2$ , *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 54 (1990) 113–118.
- Ho Y. S., Mckay G.**, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* Volume 76, Issue 4, , August (1998), 822–827.
- Hoang L. V.**, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Docteur de l'université de poitiers, (2006).
- Hoang L. V.**, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Docteur de l'Université de Poitiers. (2009).
- Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi X., Bahnemann W.D.**, Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev*, 95 (1995), pp. 69-75.
- Hofstadler K.**, R. Bauer, S. Novalic, G. Heisler, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 670-674.
- Hong A., Zappi M.E., Kuo C.H., Hill D.O.**, Modelling the kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes. *ASCE J. Environ. Eng* 122, (1996), 58-62.
- Huang M., Xu C., Wu Z., Huang Y., Lin J., Wu J.**, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified  $\text{TiO}_2$  loaded on natural zeolite, *Dyes Pigm.* 77 (2008) 327–334.
- Hubbard J.S., Hardy J.P., Voecks G.E., Golub E.E.**, Photocatalytic synthesis of organic compounds from CO and water: Involvement of surfaces in the formation and stabilization of products, *Journal of Molecular Evolution* 2 (1973) 149-166.
- Huchon R.**, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote. Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).
- Hurum D.C., Agrios A.G., Crista S.E., Gray K.A., Rajhb T., Thurnauer MC.**, Probing reaction mechanisms in mixed phase  $\text{TiO}_2$  by EPR. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena* (2006); 150:155–163.
- Hurum D.C., Agrios A.G., Gray K.A.**, Explaining the Enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase  $\text{TiO}_2$  using EPR. *J. Phys. Chem. B* (2003); 107: 4545–4549.
- Hurum D.C., Gray K.A.**, Recombination pathways in the Degussa P25 formulation of  $\text{TiO}_2$ : surface versus lattice mechanisms. *J. Phys. Chem. B* (2005); 109: 977–980.

- Hurum DC, Agrios AG, Crista SE, Gray KA, Rajhb T., Thurnauer MC.**, Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO<sub>2</sub> by EPR. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena* (2006); 150: 155–163.
- Iarc**, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human « Some industrial chemicals and dyestuffs, Lyon, France, (1982), Vol 29.
- Ibusuki T., Takeuchi K.**, Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis, *Journal of Molecular Catalysis* 88 (1994) 93-102.
- Jacques M. E.**, photochimie I, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne section de chimie et de génie chimique, (2005).
- Kaise M., Nagai H., Tokuhashi K., Kondo S., Nimura S., Kikuchi O.**, Electron spin resonance studies of photocatalytic interface reactions of suspended M/TiO<sub>2</sub> (M= Pt, Pd, Ir, Rh, Os, or Ru) with alcohol and acetic acid in aqueous media, *Langmuir* 10 (1994) 1345–1347.
- Kansal S.K., Singh M., Sudc D.**, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 581–590.
- Karagozoglu B., Tasdemir M., Demirbas E., et Kobya M.**, The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon : Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, 147, 297 Mater (2007).
- Karkmaz M., Puzenat E., Guillard C., Herrmann J.M.**, Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental* 51, (2004), 183–194.
- Keidel E.**, Die Beeinflussung der Lichteinheit von Teerfarblacken durch Titanweiss [Influence of titanium white on the fastness to light of coal-tar dyes], *Farben-Zeitung* 34 (1929) 1242-1243.
- Khan S.A., Rehman R., Khan M.A.**, Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Manage*, 15, (1995), pp. 271-282.
- Khataee A.R., M.N. Pons, O. Zahraa**, Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 451–457.
- Khataee A.R., Kasiri M.B.**, Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 328 (2010) 8–26.
- Kim S., Choi W.**, Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>4-n</sub><sup>+</sup> (0 ≤ n ≤ 4) in TiO<sub>2</sub> Suspension: The Role of OH Radicals, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 2019-2025.
- Kinkennon, A. E.; Green, D. B.; Hutchinson, B.**, The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO<sub>2</sub>-mediated photodecomposition of Basagran, diquat, and diuron. *Chemosphere* 31(7): (1995), 3663-3671
- Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V.**, Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>), *Environ.Sci. Technol.* 34 (2000) 2162–2168.
- Konstantinou I.K., Albanis T.A.**, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations—A review, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 1–14.
- Konstantinou K.I., Albanis T.A.**, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways. *Appl Catal B : Environ*, 42 (2003), pp. 319-335.
- Kryukova G.N., Zenkovets G.A., Shutilov A.A., Wilde M., Guther K., Fassler D., Richter K.**, Structural peculiarities of TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for the photocatalytic oxidation of aqueous solution of Acid Orange 7 Dye upon ultraviolet light, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 169–176.
- Ku Y., Leu R.-M., Lee K. C.**, Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Wat. Res.*, 30 (11) (1996), pp.2569-2578.
- Kudo A.**, Photocatalysis and solar hydrogen production, *Pure Appl. Chem* 79 (2007) 1917-1927.

- Kuo S.H.**, Decomposition of dyes by titanium dioxide thin films prepared by sol gel method. Thèse doctorat; University of China, (2004).
- Kuo W.G.**, Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Wat. Res.*, 26 (7) (1992), pp. 881-886.
- Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.M.**, Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizarin S, crocein orange g, methyl red, congo red, methylene blue) in water by UV-irradiated titania. *Appl. Catal. B: Environ* 39: (2002); 75–90.
- Lair A., Ferronato C., Chovelon J.-M., Herrmann J.-M.**, Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2008), 193 (2-3): 193-203.
- Langmuir I.**, *Physical Review* 6 (1915), 79.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M.**, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- Lewis N. S., Rosenbluth M. L.** In *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; (Serpone, N., Pelizzetti, E., Eds.); Wiley Interscience: New York, (1989), p 45-121.
- Lhomme L.**, Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support: application aux effluents agricoles. Thèse de doctorat, UMR 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Université de Rennes 1, (2006).
- Li Y., Peng S., Jiang F., Lu G., Li S.**, Effect of doping TiO<sub>2</sub> with alkaline-earthmetal ions on its photocatalytic activity, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (4) (2007) 393–402, JSCS-3569.
- Liao D.L., Badour C.A., Liao B.Q.**, Preparation of nanosized TiO<sub>2</sub>/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 194 (2008) 11–19.
- Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., and Krimissa M.**, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*. (2007), 22, 249-275.
- Lin H.F., Ravikrishna R., Valsaraj K.T.**, Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 87–102.
- Linsebigler Amy L., Guangquan Lu, John T., Yates Jr**, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995), pp. 735-758.
- Liu G., Zhang X., Xu Y., Niu X., Zheng L., Ding X.**, The preparation of Zn<sup>2+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel and solid phase reaction methods respectively and their photocatalytic activities, *Chemosphere* 59 (2005) 1367–1371.
- Liu S., Yang J.-H., Choy J.-H.**, Microporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanosols pillared montmorillonite for photocatalytic decomposition of methyl orange, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 179 (2006) 75–80.
- Low G.K.C., McEvoy S.R., Matthews R.W.**, Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 460-467.
- Macounová K., Krysová H., Ludvík J. and Jirkovsky J.**, Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO<sub>2</sub> particles. *J. Photochem. Photobiol. A*, 156 (1-3), (2003) 273-282.
- Madaeni S.S., Ghaemi N.**, Characterization of self-cleaning RO membranes coated with TiO<sub>2</sub> particles under UV irradiation, *Journal of Membrane Science* 303 (2007) 221-233.
- Maeda M., Watanabe T.**, Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2007), pp. 9309-9312.
- Mahmoodi N.M., Arami M., Limaee N.Y., Tabrizi N.S.**, Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor, *J. Colloid Interf. Sci.* 295 (2006) 159–164.
- Malato S., Blanco J., Alarcón D.C., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Gernjak W.**, Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors, *Catalysis today* 122 (2007) 137-149.

- Malato S., Blanco J., Richter C., Braun B., Maldonado M.I.**, Appl. Catal. B: Environ. 17 (1998) 347.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Maldonado M. I.** Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides. application to pesticide container recycling. Appl. Catal. B: Environ., 25, (2000), 31-38.
- Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M. I., Blanco J., Gernjak W.**, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today, (2009), 147 (1): 1-59.
- Mallakin A., McConkey B.J., Miao G., McKibben B., Snieckus V., Dixon D. G., Greenberg B. M.**, Impacts of Structural Photomodification on the Toxicity of Environmental Contaminants: Anthracene Photooxidation Products, Ecotoxicology and Environmental Safety 43 (1999), 204-212.
- Manahan S.E.**, Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, (1994).
- Mascolo G., Comparelli R., Curri M.L., Lovecchio G., Lopez A., Agostiano A.**, Photocatalytic degradation of methyl red by TiO<sub>2</sub>: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. Journal of Hazardous Materials 142 (2007) 130–137.
- Mazellier P., Busset C., Delmont A., De Laat J.**, A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution, Water Res. 41 (2007) 4585–4594.
- Meagher E., P., Lager, G.A.**, Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub> polymorphs: Can. Mineral. 17 (1979), pp. 77-85.
- Meng Y., Huang X., Wu Y., Wang X., Qian Y.**, Kinetic study and modelling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities, Environ. Pollut., vol. 117, , (2002) pp.307–313.
- Merouani S., Hamdaoui O., Saoudi F., Chiha M., Pétrier C.**, Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of rhodamine B in aqueous phase, J. Hazard. Mater. 175 (2010) 593–599.
- Messina P. V., Schulz P. C.**, Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous materials, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 299, no. 1, pp. (2006), 305–320.
- Miller R.M., Singer G.M., Rosen J.D., Bartha R.**, Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene ». Appl. Environ. Microbiol., 54, (1988), 1724-1730.
- Mills A., Davies R. H., Worsley D.**, Water Purification by Semiconductor, Photocatalysis Chemical Society Reviews, 22 (1993), pp. 417-425.
- Mills A., Morris S.**, Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium-dioxide - a study of the initial kinetics of carbon-dioxide photogeneration, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 71 (1993), 75-83.
- Minero C., Pellizzari P., Maurino V., Pelizzetti E., Vione D.**, Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters, Appl. Catal. B: Environ. 77 (2008) 308–316.
- Miocque M., Combet Farnoux C., Moskowitz H.**, Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique, Tome 2, 2ème édition Masson, PARIS, (1982), p : 211-222.
- Moreau S.**, Expert groupe Air Liquide - Adsorption et adsorbants, relu par Hélène Soyer (professeur agrégée à l'ENS), (2003).
- Multon J. L.**, Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires. 3ème édition, Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Edition TEC&DOC, (1998), p.746.
- Munner M., Bahnemann D.**, Semiconductor-mediated photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, terbacil and 2,4,5-tribromoimidazole, in aqueous suspension. Applied Catalysis B: Environmental (2002); 36: 95-111.
- Muruganandham M., Swaminathan M.**, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO<sub>2</sub>-suspension, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells. 81 (2004) 439–457.
- Naib N.**, Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, (2006).

- Negishi N., Takeuchi K., Ibusuki T.**, Surface structure of the TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst, *Journal of Materials Science* 33 (1998) 5789-5794.
- Neppolian B., Choi H. C., Shankar M. V., Banumathi Arabindoo, Murugesan V.**, Semiconductorassisted photodégradation of textile dye, reactive red 2 by ZnO in aqueous solution. *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*, (2002).
- Neppolian B., Choi H.C., Sakthivel S., Arabindoo B., Murugesan V.**, Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere* 46 (2002), pp. 1173-1181.
- Neppolian B., Choi H.C., Sakthivel S., Banumathi Arabindoo, Murugesan V.**, Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *Journal of Hazardous Materials*. B89, (2002) 303–317.
- Nguyen Dinh An C.**, Conception et réalisation d'un pilote pour le traitement photocatalytique d'effluents gazeux pollués en composés organiques volatils, application à l'élimination du méthanol. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2001).
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W.S.**, Adsorption theory in : Adsorption technology for air and water pollution control. Noll K.E, Gounaris V, Hou W.S, eds. CRC Press 2, 21, (1991).
- Nozik A. J., et Memming R.** Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, (1996), 100 (31): 13061-13078.
- Okumura T.**, Degradation of pesticides in aqueous chlorine and ozone. *Jpn. Soci. Water. Environ.*, 15, (1992), 62-69.
- Ollis D.F., Pelizzetti E. and Serpone N.**, Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification. In photocatalysis fundamentals and applications, ed. Serpone N. and Pezzetti E. Wiley Interscience, New York, (1989), 603-637.
- Ollis DF, Pelizzetti E, Serpone N.**, Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science and Technology* (1991); 25: 1522–1529.
- Onal I., Soyer S., Senkan S.**, Adsorption of water and ammonia on TiO<sub>2</sub>-anatase cluster models, *Surface Science* 600 (2006), pp. 2457-2469.
- Oppenländer T.**, Photochemical Purification of Water and Air. *Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley-VCH, (2003).
- Oturan M.A.**, Procédés d'oxydation avancée pour traitement des eaux polluées par des polluants organiques persistants". Dans "Les procédés de traitement des eaux industrielles polluées", G. Crini et P.M. Badot, Editeurs, Presse Universitaires de Franche-Comté, Besançon, (2007), 306-347.
- Özcan A. S., Özcan A.**, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J. Colloid and Interface Science* 276, (2004), 39–46.
- Özcan A.S., Bilge Erdem, Adnan Özcan,** Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, *J. Colloid and Interface Science* 280, (2004), 44–54.
- Pagga U., Brown D.**, The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*. 15, 4 (1986) 479-491.
- Panneer Selvam P., Preethi S., Basakaralingam P., Th inakaran N., Sivasamy A. et Sivanesan S.**, Removal of Rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *J. Hazard. Mater.*, 155, (2008) 39-44.
- Panswad T., Luangdilok W.**, Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental condition. *Water Res.* 34 (2000) 4177–4184.
- Pareek V., Chong S., Tade M., Adesina A.**, Light intensity distribution in heterogeneous photocatalytic reactors. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* (2008); 3: 171-201.
- Park H., Choi W.**, Effects of TiO<sub>2</sub> Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), pp. 4086-4093.
- Park S.E., Joo H., Kang J.W.**, Effect of impurities in TiO<sub>2</sub> thin films on trichloroethylene conversion, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83 (2004), pp. 39.
- Park J., Lee K.H., Jung C.W.**, Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenton oxidation, *Water Sci. Tech.*, Vol. 39, 10, (1999), p: 189-192.

- Parra Cardona Sandra Patricia**, coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: Catalytic and Technological aspects, These N° 2470, Département de Génie Rural Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2001).
- Perrin R., Scharff J.P.**, Chimie industrielle, 2ème Edition Dunod, PARIS, (1999), p: 661-678.
- Peternel Igor T., Koprivanac N., Loncaric Bozic Ana M., Kusic Hrvoje M.**, Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution, Journal of Hazardous Materials 148 (2007), 477-484.
- Petit N.**, couplage des procédés d'absorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO<sub>2</sub> / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse de doctorat N 3656, Université de Rennes 1, école supérieure de chimie de Rennes, UMR 6226, Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés, (2007).
- Pichat P.**, Handbook of Heterogenous Catalysis, eds Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J., Wiley-VCH, 4, (1997), 2111-2122.
- Pigeot-Rémy S., Simonet F., Errazuriz-Cerda E., Lazzaroni J.C., Atlan D., Guillard C.**, Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets, Applied Catalysis B: Environmental 104 (2011) 390-398.
- Porschmann J., Kopinke F.D., Pawliszyn J.**, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 3629-3636.
- Poulios I., Aetopoulou I.**, Photocatalytic degradation of the textile dye Reactive Orange 16 in the presence of TiO<sub>2</sub> suspensions, Environ. Technol. 20 (1999) 479-487.
- Poulios I., Avrans A., Rekliti E., Zouboulis A.**, Photocatalytic oxidation of Auramine O in the presence of semiconducting oxides, J. Chem. Biotechnol. 75 (2000) 205-212.
- Poulios I., Micropoulou E., Panou R., Kostopoulou E.**, Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides. Appl Catal B Environ. 41 (2003) 345-55.
- Poulios I., Tsachpinis I.**, Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides. J. Chem. Technol. Biotechnol. 74 (1999) 349-357.
- Prairie R.M, Evans R.L., Stange M.B., Martinez S.L.**, An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. Environ Sci Technol, 27 (1993), pp. 1776-1782.
- Rachela A, Sarakhaa M, Subrahmanyamb M, Boule P.**, Comparison of several titanium dioxides for the photocatalytic degradation of benzenesulfonic acids. Appl. Catal., B: Environ (2002); 37:293-300.
- Rahman MA, Muneer M.**, Heterogeneous photocatalytic degradation of picloram, dicamba, and floumeturon in aqueous suspensions of titanium dioxide. Journal of Environmental Science and Health (2005a); 40: 247-267.
- Ramesh A, Lee D.J., Wong J.W.**, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science, 291. (2005), pp.588 -592.
- Raphaël H.**, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports «Medias», Application à la conception d'un photocatalyseur pilote, thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, (2006).
- Rawajfih Z., Najwa N.**, Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactantmodified bentonite", J. Colloid and Interface Science 298, (2006) 39-49.
- Rehn L.**, Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. Arch. Klin Chir., (1895), 50, 588.
- Rengaraj S., Li X.Z.**, Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger, Chemosphere 66 (2007) 930-939.
- Rengaraj S., Li X.Z.**, Photocatalytic degradation of bisphenol A as an endocrine disruptor in aqueous suspension using Ag-TiO<sub>2</sub> catalysts, Int. J. Environ. Pollut. 27 (1/2/3) (2006) 20-37.
- Rengaraj S., Li X.Z., Tanner P.A., Pan Z.F., Pang G.K.H.**, Photocatalytic degradation of methyl parathion—An endocrine disruptor by Bi<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>, J.Mol. Catal. A: Chem. 247 (2006) 36-43.
- Renz C.**, Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren., Helvetica Chimica Acta 4 (1921) 961-968.
- ROBERT L.**, Opération unitaire- DSORPTION' Techniques de l'ingénieur J2730 a, (1989).

- Sahel K., Perol N., Dappozze F., Bouhent M., Derriche Z., Guillard C.**, Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5), *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 212 (2010) 107-112.
- Sakai H., Baba R., Hashimoto K., Kubota Y., Fujishima A.**, Selective killing of a single cancerous T24 cell with TiO<sub>2</sub> semiconducting microelectrode under irradiation, *Chem. Lett.* (1995) 185-186.
- Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V.**, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003) 65-82.
- Santé Canada**, Sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov (1999) b.
- Sanuki S., Kojima T., Arai K., Nagaoka S., Majima H.**, Photocatalytic reduction of selenate and selenite solutions using TiO<sub>2</sub> powders, *Metall. Mater. Trans. B* 30 (1999) 15–20.
- Saqui M., Muneer M.**, TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes Pigm.* 56 (2003) 37–49.
- Saqui M., Tariqa M.A., Faisala M., Muneer M.**, Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Desalination* 219 (2008) 301–311.
- Sarantopoulos C.**, photocatalyseurs a base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- Sauer T., Cesconeto Neto G., José H. J. and Moreira R. F. P. M.**, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 149 (2002) 147–154.
- Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F, Zahraa O.**, Cinétique et catalyse. *Technique et Documentation*, Lavoisier Paris, (1996), pp. 396-433.
- Sclafani A., Palmisano L., Davi E.**, Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO<sub>2</sub> dispersions: the influence of Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> on the reaction rate. *J. Photochem. Photobiol. A: chem.* 56 (1991) 113- 123.
- Senthilkumaar S., Porkodi K., Gomathi R., Geetha Maheswari A., Manonmani N.**, Sol-gel derived silver doped nanocrystalline titania catalysed photodegradation of methylene blue from aqueous solution. *Dyes and Pigments.* 69 (2006) 22–30.
- Serpen, A., Atac B., Gökmen V.**, Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin, *J. Food, Eng.* 82 (3) (2007), 342-350.
- Sharma M., Jain T., Singh S., Pandey O. P.**, Photocatalytic degradation of organic dyes under UV-Visible light using capped ZnS nanoparticles. Elsevier, Kidlington, ROYAUME-UNI (1958) (Revue). 86 (2012), 626-633.
- Singh HK, Saqui M, Haque M, Muneera M, Bahnemann D.**, Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions. *J. Molecular Catalysis A: Chemical* (2007a); 264: 66–72.
- Sioi M., Bolosis A., Kostopoulou E., Poulis I.**, Photocatalytic treatment of colored wastewater from medical laboratories: photocatalytic oxidation of hematoxylin, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 184 (2006) 18–25.
- Slasli M.A.**, Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale, thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel, (2002).
- Sleiman M., Vildoza D., Ferronato C., Chovelon J.-M.**, Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2007) 1–11.
- So C.M., Cheng M.Y., Yu J.C., Wong P.K.**, Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere.* 46 (2002) 905–912.
- Stylidi M., Kondarides Dimitris I., Verykios Xenophon E.**, Pathways of solar light induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (2003), pp. 271-286.

- Stylidi M., Kondarides Dimitris I., Verykios Xenophon E.,** Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (2004), pp. 189-201.
- Su C., Hong B.Y., Tseng C.M.,** Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catal. Today* 96 (2004) 119-126.
- Sun J., Qiao L., Sun S., Wang G.,** Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> catalysts under visible light and sunlight irradiation, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 312-319.
- Sun J., Wang X., Sun J., Sun R., Sun S., Qiao L.,** Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO<sub>2</sub>/AC photocatalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 260 (2006) 241-246.
- Suwanchawalit Cheewita, Wongnawa Sumpun,** Influence of calcination on the microstructures and photocatalytic activity of potassium oxalate-doped TiO<sub>2</sub> powders, *Applied Catalysis A: General* 338 (2008), pp. 87-99
- Svetlichnyi V.A., Chaikovskaya O.N., Bazyl O.K., Kuznetsova R.T., Sokolova I.V., Kopylova T.N., Meshalkin Y.P.,** Photolysis of phenol and para-chlorophenol by UV laser excitation – *High Energy Chem.* 35, (2001) 288-294.
- Tafer R.,** Photodegradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas dro-polluants organiques, magister en chimie, Université mentouri, (2007).
- Tahir S.S., et Rauf N.,** Removal of cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere.* 63, (2006) 1842-1848.
- Tanaka K., Hisanaga T., Harada K.,** Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 48 (1989) 155-159.
- Tanaka K., Padermpole K., Hisanaga T.,** Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes, *Water Res.* 34 (2000) 327-333.
- Tang W.Z., An H.,** Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous solution, *Chemosphere* 31 (1995) 4171-4183.
- Tang W.Z., An H.,** UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere* 31, (1995), 4158-4170.
- Topalov A., Molnár-Gábor D., Abramovic B., Korom S., Pericin D.,** Photocatalytic removal of the insecticide fenitrothion from water sensitized with TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 160 (2003) 195-201.
- Trillas M., Peral J., Donèch X.,** Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO<sub>2</sub> in a follow system. *J Chem Technol Biotechnol*, 67 (1996), pp. 237-242.
- Tsai W.T., Hsu H.C., Yi Su T., Yu Lin K., Ming Lin C., et Dai T.H.,** The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. *J. Hazard. Mater.*, 147, (2007), 1056-1062.
- Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H.,** The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds» *Mutation Research*, (2000), 465, 11-26.
- Tunesi S., Anderson M.,** Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended titania ceramic membranes, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3399-3405.
- Turchi C.S., Ollis D.F.,** Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attach *J Catal* 122 (1990), pp. 178-192.
- Van Bemmelen J.M.,** Uber die Adsorptionsverbindungen und das Adsorptions vermogen der Ackererde, *Landwirtsch Versuchsstat*, 35, (1888), 69.
- Van Der Zee F.P., Lettinga G., Filed J.A.,** Azo dye decolorization by anaerobic granular sludge. *Chemosphere* 44, (2001), 1169-1176.
- Vasanth Kumar K., Porkodi K., Selvaganapathi A.,** Constrain in solving Langmuir- Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst, *Dyes Pigm.* 75 (2007) 246-249.
- Vautier M., Guillard C., Herrmann J.M.,** Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. *J. Catal* (2001); 201: 46-59.

- Venkat S.M., Indra D.M., Vimal C.S.**, Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, 2007, 73, pp 269–278.
- Venkatadri R., Peters R.W.**, Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 10, (1993), 107-131.
- Vinod K. G., Mohan D., Saini V. K.**, Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral. *J. Colloid and Interface Science* 298, (2006), 79–86.
- Vinu R., Spurti U. Akki, Giridhar Madras**, Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 765–773.
- Vulliet E., Chovelon J. M., Guillard C., Herrmann J.M.**, Factors influencing the photocatalytic degradation of sulfonyleurea herbicides by TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 159 (2003) 71–79.
- Vulliet E.**, Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1. (2002).
- Walling C.**, Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 125.
- Wan H.B., Wong M.K., Mok C.Y.**, Comparative Study on the Quantum Yields of Direct Photolysis of Organophosphorus Pesticides in Aqueous Solution – *J. Agric. Food Chem.*, 42, (1994) 2625-2630.
- Wang F.Y., Wang Y.P., Lin L.M.**, Direct observation of crystal surface structure of powdery TiO<sub>2</sub> photocatalyst by SAD in TEM. *Photocat. Purif. Treat. D.F. Ollis and H Al-Ekabi (Editors)*, Elsevier Science Publishers B.V. (1993).
- Wang H., Lewis J.P.**, Second generation photocatalytic materials aniondoped TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Condense Matter*, 18 (2006), 421-434.
- Wang K.-H., Hsieh Y.-H., Wu C.-H., Chang C.-Y.**, The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methylbenzoic acid in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension, *Chemosphere* 40 (2000) 389–394.
- Wang Y.**, Solar Photocatalytic Degradation of eight commercial dyes in TiO<sub>2</sub> suspension, *Water Res.* 34 (2000), pp. 990-994.
- Watson S.S., Beydoun D., Scott J.A., Amal R.**, The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles, *Chemical Engineering Journal*, 95 (1-3) (2003), pp. 213-220.
- Wei C.-H., Tang X.-H., Liang J.-R., Tan S.**, Preparation, characterization and photocatalytic activity of boron- and cerium-codoped TiO<sub>2</sub>, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 90–96.
- Weng C.H., et Pan Y.F.**, Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *J. Hazard. Mater.*, 144, (2007) 355-362.
- Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G.**, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *JSDC*, (1998), 114, 38-41.
- Winnacker K., Kucheler L.**, *Chimie organique, 3eme partie*, Edition Eyrolles, Paris, (1968), p: 5-17.
- Xiao Q., Zhang J., Xiao C., Tan X.**, Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O under visible light irradiation, *Sci. Eng. B* 142 (2007) 121–125.
- Xin B., Wang P., Ding D., Liu J., Ren Z., Fu H.**, Effect of surface species on Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2569–2574.
- Xu A.-W., Gao Y., Liu H.-Q.**, The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO<sub>2</sub> nano-particles, *J. Catal.* 207 (2002) 151–157.
- Xu Y., Langford C.H.**, Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 133 (2000) 67–71.
- Yaron P.**, Application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for air treatment: Patents' overview, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 448-460.
- Yoshida H., Okamoto A., Kataoka T.**, Adsorption of Acid Dye on Cross-Linked Chitosan Fibers: Equilibria. *Chem Eng Sci*, 48, (1993) pp. 2267–2272.

- Yu H., Zheng X., Yin Z., Tao F., Fang B., Hou K.**, Preparation of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light, *Chin. J. Chem. Eng.* 15 (6) (2007) 802–807.
- Zang Y., Farnood R.**, Photocatalytic decomposition of methyl *tert*-butyl ether in aqueous slurry of titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 275–282.
- Zang, Y., Farnood, R.**, Effects of hydrogen peroxide concentration and ultraviolet light intensity on methyl *tert*-butyl ether degradation kinetics. *Chem. Eng. Sci.*, 60: (2005) 1641-1648.
- Zawlotzki Guivarch E.**, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée, septembre (2004).
- Zertal A., Molnár-Gábor D., Malouki M.A., Sehili T., Boule P.**, Photocatalytic transformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) on several kinds of TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal., B: Environ* (2004); 49:83–89.
- Zhang F., Zhao J., Shen T., Hidaka H., Pelizzetti E., Serpone N.**, TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO<sub>2</sub> dispersions under visible light irradiation. *Appl. Catal. B: Environ* 15: (1998); 147–156.
- Zhang L., C.Y. Liu, X.M. Ren, J.** *Photochem. Photobiol.* A 85 (1995) 239.
- Zhang T., Oyama T., Aoshima A., Hidaka H., Zhao J., Serpone N.**, Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions under UV irradiation. *J. Photochem. Photobiol.* (2001); 140: 163–172.
- Zhang T., Oyama T., Horikoshi S., Hidaka H., Zhao J., Serpone N.**, Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 73 (2002) 287–303.
- Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L.**, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism » 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October (2000), Rome.
- Zhiyong Y., Bensimon M., Sarria V., Stolitchnov I., Jardim W., Laub D., Mielczarski E., Mielczarski J., Kiwi-Minsker L., Kiwi J.**, ZnSO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> doped catalyst with higher activity in photocatalytic processes, *Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 185–195.
- Zhiyong Y., Keppner H., Laub D., Mielczarski E., Mielczarski J., Kiwi-Minsker L., Renken A., Kiwi J.**, Photocatalytic discoloration of Methyl Orange on innovative parylene-TiO<sub>2</sub> flexible thin films under simulated sunlight, *Appl. Catal. B: Environ.* 79 (2008), 63–71.
- Zhou J., Takeuchi M., Zhao X.S., Ray A.K., Anpo M.**, Photocatalytic decomposition of formic acid under visible light irradiation over V-ionimplanted TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts prepared on quartz substrate by ionized cluster beam (ICB) deposition method, *Catal. Lett.* 106 (2006), 67-70.
- Zhou M.L., Martin G., Taha S. et Santanna F.**, Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon, *Wat. Res.*, vol.32, N°4, (1998), 1109-1118.
- Zollinger H.**, Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, (1987).

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة يتجلى في تحديد تأثير الصيغة الكيميائية للملونات على فاعلية إزالة الملونات عبر العمليات الفوتوكيميائية و بوجود أشعة فوق بنفسجية عند 254 نانومتر و عمليات الفوتوتحفيزية بوجود أشعة فوق بنفسجية عند 365 نانومتر و بوجود نوعين من المحفزات  $TiO_2$  (Degussa-P25 و Millenium-PC500). الملونات الأربعة المستعملة في هذه الدراسة واسعة الاستعمال في الصناعة. هذه الملونات تنتمي إلى عائلتين مختلفتين أروبيكي الميثيل البرتقالي (MeO)، الميثيل الأحمر (RMe) و كربونيلي بروموفينول الأزرق (BBP) و بروموتيمول الأزرق (BBT). هذه الملونات تتمتع بصيغ كيميائية و مستبدلات مختلفة والتي يمكن أن تلعب دورا مهما في عمليتي الفوتوكيميائية و الفوتوتحفيزية لهذه الملونات. عملية الإمتزاز هي المرحلة الأولى لعملية الإزالة الفوتوتحفيزية للملونات على سطح المحفز و على هذا الأساس من الأهمية بمكان دراسة هذه العملية من أجل تحديد العلاقة بين كمية إمتزاز الملون على سطح المحفز و سرعة إزالته.

إزالة الملونات الأربعة عبر عملية الفوتوكيميائية بوجود أشعة فوق بنفسجية عند 254 نانومتر أدت إلى إزالة بطيئة جدا للملونين أروبيكين (RMe, MeO) و على النقيض من ذلك إزالة الملونين كربونيليين (BBP, BBT) تمت بسرعة كبيرة. لكن قيم المعدنة للملونات الأربعة (minéralisation) المتمثلة في قيم DCO أعطت قيم جد منخفضة مما يدل على أن عملية الفوتوكيميائية بوجود أشعة فوق بنفسجية عند 254 نانومتر لا تؤدي إلى إزالة حقيقية لهذه الملونات. هذه الدراسة أيضا حددت أن سرعة إزالة هذه الملونات تزداد بانخفاض تركيز الملونات و كذلك بزيادة شدة الإشعاع الضوئي. كما أن هذه السرعة تتعلق بصفة كبيرة بدرجة الحموضة مع أفضلية للوسط القاعدي في عملية الإزالة. إضافة المؤكسد  $H_2O_2$  تؤدي إلى تسريع الإزالة بشكل كبير جدا في وقت قصير حوالي 15 مع إزالة قياسية عند تركيز المؤكسد عند  $10^{-2}$  مول/لتر كما أن المعدنة لهذه العملية بوجود المؤكسد أعطت معدنة جد عالية مما يحدد أن هذه العملية جد فعالة لإزالة الملونات.

تظهر الدراسة الحركية إمتزاز الملونات المدروسة على المحفزين المستعملين وفق حركية من الدرجة الثانية و إمتزاز الملونات الأربعة يكتب وفق نموذج Langmuir من نوع L. تظهر الدراسة المقارنة لإزالة الملونات الأربعة عن طريق العمليات الفوتوتحفيزية بوجود المحفزين P25 و PC500 أن الصيغة العامة الجزئية للملونات تؤثر بشكل كبير على فاعلية إزالة هذه الملونات. المحفز P25 هو أكثر فعالية من PC500 في ظروف المختلفة التي تمت دراستها. قيم DCO المقاسة تؤكد أن عملية الفوتوتحفيزية تؤدي إلى خفض المواد العضوية من الملونات حتى عملية التمدن الكلية (minéralisation). في خضم هذه الدراسة تم مناقشة تأثير كل من: تركيز الملونات، درجة الحموضة، ونوع و تركيز المحفزات،  $H_2O_2$  و الأنيونات غير العضوية ( $CO_3^{2-}$  و  $HCO_3^-$ ،  $Cl^-$ ) في وجود كل من المحفزين المستعملين P25 و PC500 كما تم التطرق لأي علاقة محتملة بين الإمتزاز و فاعلية الفوتوتحفيزية على إزالة الملونات المختارة عند كافة الشروط المخبرية المدروسة كما تم فحص تأثير الطاقة الشمسية على الفوتوتحفيزية كأشعة بديلة عن الأشعة فوق بنفسجية عند 365 نانومتر و بوجود المحفزين  $TiO_2$  (P25 و PC500). الدراسة أفضت إلى النتائج التالية: إزالة الملونات الأربعة تتبع حركية من الدرجة الأولى و هذه الحركية تخضع لنودج Langmuir-Hinshwood. إزالة هذه الملونات تتعلق بشكل كبير بدرجة الحموضة pH مع إزالة قياسية في أوساط حمضية لكل من MeO, RMe, BBP و في أوساط قاعدية بالنسبة لإزالة BBT. وجود المؤكسد  $H_2O_2$  بتركيزات منخفضة يحسن بشكل كبير حركية إزالة هذه الملونات. إضافة أملاح مثل NaCl،  $Na_2CO_3$  و  $NaHCO_3$  يقلل بشكل ملحوظ كفاءة إزالة هذه الملونات. أشعة الشمس أكثر كفاءة لإزالة اللون و تمدن من المركبات المستعملة من ضوء الأشعة فوق البنفسجية.

الكلمات الرئيسية: الملون؛ صناعة الغزل والنسيج؛ الفوتوكيميائية؛ الإمتزاز؛ الفوتوتحفيزية؛ المحفز

## Abstract

This study allows us to confirm the influence of the chemical structure of organic dyes on the effective of their photochemical degradation using (UV-C) at 254 nm and photocatalytic degradation at 365 nm (UV-A/TiO<sub>2</sub> with two different types crystal (TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 and Millennium-PC500)). The four dyes chosen in this study are widely used in industry and are grouped under two types: azo compounds (methyl orange (MeO), methyl red (RMe)), triphenylmethanes (bromophenol blue (BBP) and bromothymol blue (BBT)). These dyes have different chemical structures and different substituents, which gives a significant impact on their reactivity depending the photochemical or photocatalytic processes used, the reaction pathways of degradation and the type of by-products of degradation. Adsorption is the first step in the process of photocatalytic degradation of an organic molecule on the surface of TiO<sub>2</sub>, it was studied to explain the behavior of some couples photocatalyst/organic compound during the photocatalytic degradation.

The photochemical degradation of the four dyes using UV at 254 nm resulted to a slow decolorization of the substrates for the two azo dyes (MeO and RMe) which is not the same for the two carbonyl dyes (BBP and BBT) where the speed rate is more important. However, the COD values showed a relatively very low rate of mineralization, which means that the dyes studied photochemical process, did not lead to significant mineralization. The results also showed that the degradation rate increases with the decrease of the dye concentration. An improvement on the rate degradation was observed also when the intensity of the UV light increased. Decolorization of the four dyes studied depends on the variation of pH. Process efficiency can be increased by adding an oxidant as (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in the solution, to accelerate the degradation we obtained higher yields after 15 minutes of irradiation at a concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup>, with the highest for the four dyes studied at this concentration. This results show that the photochemical process in the presence of oxidizing hydrogen peroxide at 254 nm (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) was effective for the complete degradation of dyes.

The adsorption kinetic study of the studied dyes shows that the adsorption mechanism over the two selected catalysts is described by a second pseudo-order kinetic and the dyes adsorption isotherms were found favorable by the Langmuir approach. The comparative study of the photocatalytic degradation of aqueous solutions of MeO, RMe, BBP, BBT dyes shows that the molecular formula of the dyes may be a determining factor influencing the degradation rate. The P25 catalyst is more effective than the PC500 at different operating conditions studied. The COD values measured confirm that the photocatalytic process leads to the reduction of the organic matter until the mineralization of contaminants. The effect of the initial dye concentration, solution pH, the type and the photocatalyst concentration, electron acceptor such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and inorganic anions (Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) in the presence of both catalysts are discussed. The effect of solar energy on the photocatalytic decomposition of dyes and the correlation with the adsorption was examined. The disappearance of substrates follow a pseudo-first order kinetics and Langmuir- Hinshelwood model is well suited to describe the kinetics of photocatalytic disappearance of these dyes. The evolution of apparent rate constant K<sub>app</sub> as a function of pH indicates that it plays an important role on the kinetics of the dyes degradation. The degradation efficiency of MeO, RMe, BBP was found to increase at acidic medium, however the reaction of degradation of BBT increase at alkaline medium. The presence of low H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations improves the kinetics of photocatalytic disappearance dyes until an optimum. Addition of salts such as NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaHCO<sub>3</sub> significantly reduces decolorization efficiencies. The sunlight has been found more efficient for decolorization and mineralization of model compounds than the UV light.

**Keywords: Dye; Textile industry; photochemical; Adsorption; Photocatalysis; Catalyst**

## Résumé

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de la structure chimique des colorants organiques sur l'efficacité de leur dégradation photochimique (UV-C) à 254 nm et photocatalytique à 365 nm (UV-A/TiO<sub>2</sub> sous deux différents types cristallins (le TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 et le Millenium-PC500)). Les quatre colorants choisis dans cette étude sont largement utilisés dans l'industrie et se regroupent sous deux types: azoïques (le méthyle orange (MeO) et le rouge de méthyle (RMe)), et triphénylméthanés (le bleu de bromophénol (BBP) et le bleu de bromothymol (BBT)). Ces colorants ont des structures chimiques et des substituants différents, ce qui a eu un impact important sur leurs réactivités vis-à-vis du processus photochimique et photocatalytique, leurs chemins réactionnels de dégradation ainsi que le type des sous produits de dégradation. L'adsorption est la première étape du processus de dégradation photocatalytique d'une molécule organique à la surface du TiO<sub>2</sub>, son étude a permis d'expliquer le comportement de certains couples photocatalyseur/composé organique lors de la dégradation photocatalytique de ces derniers.

La dégradation photochimique des quatre colorants par UV à 254 nm a conduit à une décoloration lente du substrat pour les deux colorants azoïques (MeO et RMe) contrairement aux deux colorants carbonyles (BBP et BBT) dont la vitesse de décoloration est plus importante. Cependant, les valeurs de la DCO montrent un taux de minéralisation relativement très faible, ce qui signifie que le procédé photochimique des colorants étudiés ne conduit pas à une minéralisation importante de ces composés. Les résultats montrent également que, le taux de dégradation augmente avec la diminution de la concentration du colorant. Une amélioration de la vitesse de décoloration lorsque l'intensité de la lumière UV augmente a été également observée. La décoloration des quatre colorants étudiés dépend de la variation du pH. L'efficacité du procédé peut être augmentée par l'ajout d'un oxydant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dans la solution, ce qui permet d'accélérer la dégradation et d'obtenir des rendements plus élevés au bout de 15 minutes d'irradiation pour une concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, avec des taux de minéralisation plus élevés pour les quatre colorants étudiés à cette concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ceci montre que le procédé photochimique en présence de l'oxydant du peroxyde d'hydrogène à 254 nm (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est efficace pour la dégradation complète des colorants.

L'étude cinétique de l'adsorption des colorants étudiés montre que le mécanisme d'adsorption sur les deux catalyseurs choisis est décrit par une cinétique du pseudo-second ordre et que les isothermes d'adsorption des colorants sur les deux catalyseurs sont de type L (Langmuir). L'étude comparative de la dégradation photocatalytique des solutions aqueuses des colorants MeO, RMe, BBP, BBT, montre que la structure moléculaire des colorants affecte leur activité photocatalytique. Le catalyseur P25 est plus efficace que le PC500 dans les différentes conditions opératoires étudiées. Les valeurs mesurées de la DCO confirment que le procédé photocatalytique conduit à la diminution de la teneur en matière organique jusqu'à la minéralisation des polluants. L'influence de certains paramètres opératoires tels que: la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, le type et la teneur du catalyseur, l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et les anions inorganiques (Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), ainsi que l'effet de l'énergie solaire sur la dégradation photocatalytique des colorants sont étudiés et la corrélation avec l'adsorption a été discutée. La disparition de substrat suit une cinétique de pseudo premier ordre et le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition photocatalytique de ces colorants. La dégradation des colorants dépend du pH initial de la solution et un maximum est observé à pH acide pour les colorants MeO, RMe, BBP et en milieu basique pour le colorant BBT. La présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en faibles concentrations améliore la cinétique de disparition photocatalytique des colorants jusqu'à un optimum. L'addition des sels comme le NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaHCO<sub>3</sub> réduit l'efficacité de la décoloration des colorants étudiés. La lumière solaire a été trouvée plus efficace pour la décoloration et la minéralisation des composés modèles par rapport à la lumière UV.

**Mots-clés:** Colorant; Industrie textile; Photochimie; Adsorption; Photocatalyse; Catalyseur