

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

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

MAGISTER EN CHIMIE

***MODELISATION ET OPTIMISATION DE LA CINETIQUE
DE DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE POLLUANTS
ORGANIQUES EN SOLUTION AQUEUSE***

Spécialité : Chimie physique et analytique

Par

Nour BOUANIMBA

Soutenu le : 24 Juin 2009

Devant le jury :

Président : M. K. E. DJEBBAR, Professeur, Université Mentouri-Constantine

Directrice de Thèse : Mme R. ZOUAGHI, M. Conférences, Université Mentouri-Constantine

Examineur : M. A. HAOUAM, Professeur, Université Mentouri-Constantine

Examineur : M. C. MOUATS, Professeur, Université Mentouri-Constantine

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri de Constantine, sous la direction du Madame R. ZOUAGHI, Maître de conférence au laboratoire LSTE.

Il m'est particulièrement agréable, d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Madame R. ZOUAGHI. Je peux, maintenant, lui dire quelle a été ma joie de préparer ce mémoire sous sa directrice. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude, pour sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques judicieuses, son attention inlassable et son soutien moral.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur T. SEHILI, Directeur du laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE), pour m'avoir intégrée dans son laboratoire, d'abord pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, pour l'aide constante et efficace qu'il n'a cessé de me prodiguer,

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance à Monsieur K. DJEBBAR, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, qui me fait l'honneur de présider ce jury et en étant examinateur de ce mémoire. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur A.K. HAOUAM et Monsieur C. MOUATS, Professeurs à l'Université Mentouri de Constantine pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma vive reconnaissance à l'ensemble des chercheurs du laboratoire, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leur conseil et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail et particulièrement à Ala et Sarah.

Liste des Figures

Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I. 1 : Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).

Figure I. 2 : Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie (Brown et Devito, 1993).

Figure I. 3 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse (Le Cloirec, 1998).

Figure I. 4 : Cinétique d'adsorption du méthyle orange sur TiO_2 en poudre (P25) – Zone 1 : Adsorption ; Zone 2:Equilibre. (D'après Le Cloirec,1998).

Figure I. 5 : Les principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption. (D'après Le Cloirec, 1998).

Figure I. 6 : Les différents domaines de rayonnement classés par longueur d'onde en (nm).

Figure I. 7 : Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur (d'après (Malati, 1995 ; Fujishima et al., 2001)).

Figure I. 8 : Structures cristallines du TiO_2 : $\text{O}:\text{Ti}$ ----- $\text{O}:\text{O}$.

Figure I. 9 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 .

Figure I. 10 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO_2 .

Figure I. 11 : Effet des dopants sur la photoactivité du TiO_2 (d'après (Shah et al., 2003)).

Figure I. 12 : Exemple d'effet de la concentration en oxygène dissous sur la minéralisation photocatalytique (Malato, 2002).

Figure I. 13 : Influence du pH sur la taille moyenne des particules de TiO_2 P25 en solution aqueuse ($[\text{TiO}_2]=0,2 \text{ g.L}^{-1}$).

Figure I. 14 : Potentiel rédox standard du TiO_2 .

Chapitre II : PROCEDES EXPERIMENTAUX ET METHODES

ANALYTIQUES

Figure II. 1 : Courbe d'étalonnage du Méthyle orange.

Figure II. 2 : Enceinte d'irradiation à 365 nm.

Figure II. 3 : Spectre d'émission d'une lampe émettant à 365 nm.

Chapitre III : ADSORPTION DE COMPOSES ORGANIQUES

SUR MEDIAS PHOTOCATALYTIQUES

Figure IV. 1 : Utilisation du méthyle orange comme indicateur coloré dans les titrages acido-basiques.

Figure III. 2 : Détermination pK_a du méthyle orange.

Figure III. 3 : Spectre d'absorption UV/Visible du MeO (10 mg.L^{-1}) en solution aqueuse à $pH_{\text{Libre}} = 6.0$, $pH=10$ et $pH=3.0$.

Figure III. 4 : Influence de temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange sur les deux catalyseurs P25 et PC500 ($pH = 6.0$, $T = 20^\circ\text{C}$, $[P25] = [PC500] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$).

Figure III. 5: Influence de temps de contact sur les cinétiques d'adsorption du méthyle orange sur P25 et PC500, ($pH = 6.0$, $T = 20^\circ\text{C}$, $[P25] = [PC500] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$).

Figure III. 6 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité du méthyle orange adsorbée à l'équilibre sur $[\text{TiO}_2\text{-P25}] = [\text{TiO}_2\text{-PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $pH=6.0$, $T=20^\circ\text{C}$.

Figure III. 7 : Evolution de la quantité du méthyle orange adsorbées à la surface des différents catalyseurs en fonction de la température, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[P25] = [PC500]=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, à $pH=6.0$.

Figure III. 8 : Evolution des quantités du méthyle orange adsorbées à la surface des catalyseurs (P25 et PC500) en fonction de la dose d'adsorbant.

Figure III. 9 : Les quantités adsorbées du méthyle orange sur P25 à différentes concentrations initiale du MeO à $pH=6.0$ en fonction de temps.

Figure III. 10 : Les quantités adsorbées du méthyle orange sur PC500 à différentes concentrations initiale du MeO à $pH=6.0$ en fonction de temps.

Figure III. 11 : Les quantités adsorbées du méthyle orange sur P25 à différentes concentrations initiale du MeO à $pH=3.0$ en fonction de temps.

Figure III. 12 : Les quantités adsorbées du méthyle orange sur PC500 à différentes concentrations initiale du MeO à $pH=3.0$ en fonction de temps.

Figure III. 13 : Evolution du rendement d'élimination du méthyle orange par adsorption sur P25 et PC500, ($T = 20^\circ\text{C}$, $pH = 6.0$ et $[\text{TiO}_2] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$).

Figure III. 14 : Evolution du rendement d'élimination du méthyle orange par adsorption sur P25 et PC500, ($T = 20^\circ\text{C}$, $pH = 3.0$ et $[\text{TiO}_2] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$).

Figure III. 15 : Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH .

Figure III. 16 : La variation des structures du méthyle orange en fonction de la valeur du pH .

Figure III. 17 : Influence du $\text{pH}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ de la solution sur l'adsorption du méthyle orange
[MeO] = 10 mg.L^{-1} , temps de contact = 90min, [P25]= [PC500]=1.0 g.L^{-1} et $T=20^\circ\text{C}$

Figure III. 18 : Influence du pH_{HCL} de la solution sur l'adsorption du méthyle orange
[MeO] = 10 mg.L^{-1} , temps de contact = 90 min, [P25] = [PC500] = 1.0 g.L^{-1} et $T=20^\circ\text{C}$.

Figure III. 19 : Influence du $\text{pH}_{\text{HClO}_4}$ de la solution sur l'adsorption du méthyle orange
[MeO] = 10 mg.L^{-1} , temps de contact = 90 min, [P25] = [PC500]=1.0 g.L^{-1} et $T=20^\circ\text{C}$.

Figure III. 20 : Influence du pH_{HNO_3} de la solution sur l'adsorption du méthyle orange
[MeO] = 10 mg.L^{-1} , temps de contact = 90 min, [P25]= [PC500]=1.0 g.L^{-1} et $T=20^\circ\text{C}$.

Figure III. 21 : Influence de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH, [MeO]=10 mg.L^{-1} ,
[P25]=1.0 g.L^{-1} , $T=20^\circ\text{C}$.

Figure III. 22 : Influence de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH, [MeO]=10 mg.L^{-1} ,
[PC500]=1.0 g.L^{-1} , $T=20^\circ\text{C}$.

Figure III. 23 : Les cinétiques du premier ordre modèle pour le catalyseur P25 (à $\text{pH}=6.0$) à
différentes concentration initiale du MeO.

Figure III. 24 : Les cinétiques du premier ordre modèle pour le catalyseur PC500 (à $\text{pH}=6.0$)
à différentes concentration initiale du MeO.

Figure III. 25 : Les cinétiques du premier ordre modèle pour le catalyseur P25 (à $\text{pH}=3.0$) à
différentes concentration initiale du MeO.

Figure III. 26 : Les cinétiques du premier ordre modèle pour le catalyseur PC500 (à $\text{pH}=3.0$)
à différentes concentration initiale du MeO.

Figure III. 27 : Modèle du pseudo-deuxième-ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur
l'adsorbant P25 (à $\text{pH}= 6.0$) à 20°C ([MeO] =10 mg.L^{-1} et [P25]=1.0 g.L^{-1}).

Figure III. 28 : Modèle du pseudo-deuxième-ordre pour l'adsorption du méthyle orange
sur l'adsorbant PC500 (à $\text{pH}= 6.0$) à 20°C ([MeO] = 10 mg.L^{-1} et [P25] =1.0 g.L^{-1}).

Figure III. 29 : Modèle du pseudo-deuxième-ordre pour l'adsorption du méthyle orange
sur l'adsorbant P25 (à $\text{pH}= 3.0$) à 20°C ([MeO] = 10 mg.L^{-1} et [P25] = 1.0 g.L^{-1}).

Figure III. 30 : Modèle du pseudo-deuxième-ordre pour l'adsorption du méthyle orange
sur l'adsorbant PC500 (à $\text{pH}=3.0$) à 20°C ([MeO]=10 mg.L^{-1} et [P25]=1.0 g.L^{-1}).

Figure III. 31 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire de Weber.

Figure III. 32 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction $1/T$ à différent catalyseur, [MeO]=10 mg.L^{-1} ,
[P25] = [PC500] =1.0 g.L^{-1} , $\text{pH}=6.0$

Figure III. 33 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (Forme
I), Condition : $T=20^\circ\text{C}$, dose =1.0 g.L^{-1} , à $\text{pH}=6.0$.

Figure III. 34 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (Forme

II), Condition : $T=20^{\circ}\text{C}$, dose $=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, à $\text{pH}=6.0$.

Figure III. 35 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (Forme I), Condition : $T=20^{\circ}\text{C}$, dose $=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, à $\text{pH}=3.0$.

Figure III. 36 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (Forme II), Condition : $T=20^{\circ}\text{C}$, dose $=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, à $\text{pH}=3.0$.

Figure III – 37 : Résultats expérimentaux et simulés par l'équation de Langmuir (forme I).

Figure III – 38 : Résultats expérimentaux et simulés par l'équation de Langmuir (forme II).

Figure III. 39 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich
Conditions opératoires : $T=20^{\circ}\text{C}$, dose $=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, à $\text{pH}=6.0$.

Figure III. 40 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich
Conditions opératoires : $T=20^{\circ}\text{C}$, dose $=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, à $\text{pH}=3.0$.

Figure III. 41 : Résultats expérimentaux et simulés par l'équation de Freundlich.

Figure III. 42 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Tempkin (Q_{max} Langmuir), $\text{pH}=6.0$.

Figure III. 43 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Tempkin (Q_{max} Langmuir), $\text{pH}=3.0$.

Figure III. 44 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation d'Elovich, $\text{pH}=6.0$.

Figure III. 45 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation d'Elovich, $\text{pH}=3.0$.

Chapitre IV : COMPARAISON DE L'ACTIVITE DE DIFFERENTS PHOTOCATALYSEURS SUR LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE METHYLE ORANGE EN SOLUTION AQUEUSE

Figure IV. 1 : Evolution en fonction du temps d'irradiation du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de MeO (10 mg.L^{-1} dans l'eau bi-distillée) en présence de P25 (1.0 g.L^{-1}), ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$).

Figure IV. 2 : Evolution en fonction du temps d'irradiation du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de MeO (10 mg.L^{-1} dans l'eau bi-distillée) en présence de PC500 (1.0 g.L^{-1}), ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$).

Figure IV. 3 : Cinétique de disparition du MeO ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$),
 $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, lampe HPW 125 (puissance absorbée : 2.5

mW.cm⁻²).

Figure IV. 4 : Détermination de l'ordre et de la constante de dégradation photocatalytique de la MeO ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$), $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, lampe HPW 125 (puissance absorbée : 2.5 mW.cm^{-2}).

Figure IV. 5 : Influence de la masse de catalyseur (P25 et PC500) en suspension sur la vitesse de dégradation photocatalytique, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$.

Figure IV. 6 : Influence de la masse de TiO_2 P25 et PC500 : linéarisation de l'expression de Langmuir-Hinshelwood.

Figure IV. 7 : Évolution de la concentration en méthyle orange par l'adsorption à l'obscurité et par photocatalyse, $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$.

Figure IV. 8 : Photodégradation du méthyle orange en fonction du temps en présence de 1.0 g.L^{-1} de TiO_2 -P25 pour différentes concentrations initiales.

Figure IV. 9 : Photodégradation du méthyle orange en fonction du temps en présence de 1.0 g.L^{-1} de TiO_2 -PC500 pour différentes concentrations initiales.

Figure IV. 10 : Influence de la concentration initiale du MeO sur la pseudo constante de vitesse de dégradation du MeO, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $P = 2.5 \text{ mW.cm}^{-2}$.

Figure IV. 11 : Influence de la concentration initiale du MeO : linéarisation de l'expression de Langmuir-Hinshelwood.

Figure IV. 12 : Tracé de temps de demi-vie de réaction (estimé et calculé) en fonction de différentes concentrations du méthyle orange, $[\text{P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6.0$.

Figure IV. 13 : Tracé de temps de demi-vie de réaction (estimé et calculé) en fonction de différentes concentrations du méthyle orange, $[\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6.0$.

Figure IV. 14 : Influence de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $P = 2.5 \text{ mW.cm}^{-2}$.

Figure IV. 15 : Influence de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $P = 2.5 \text{ mW.cm}^{-2}$.

Figure IV. 16 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HCl.

Figure IV. 17 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est H_2SO_4 .

Figure IV. 18 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est H_2SO_4 .

Figure IV. 19 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation,

[MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25]=1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HClO₄.

Figure IV. 20 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation,

[MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25]=1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HNO₃.

Figure IV. 21 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation,

[MeO]=10 mg.L⁻¹, [PC500]=1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HCl.

Figure IV. 22 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation,

[MeO]=10 mg.L⁻¹, [PC500]=1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HClO₄.

Figure IV. 23 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation,

[MeO]=10mg.L⁻¹, [PC500]=1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HNO₃.

Figure IV. 24 : Influence du pH sur la dégradation du méthyle orange,

[MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25] = [PC500] = 1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est H₂SO₄.

Figure IV. 25 : Influence du pH sur la dégradation du méthyle orange,

[MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25] = [PC500] = 1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HCl.

Figure IV. 26 : Influence du pH sur la dégradation du méthyle orange,

[MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25] = [PC500] = 1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HClO₄.

Figure IV. 27 : Influence du pH sur la dégradation du méthyle orange,

[MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25] = [PC500] = 1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HNO₃.

Figure IV. 28 : Influence de la température sur la photodégradation du méthyle orange

sur P25 et PC500, à pH=6.0, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25] =1.0 g.L⁻¹.

Figure IV. 29 : Influence de la température sur la photodégradation du méthyle orange

sur P25 et PC500, à pH=6.0, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [PC500]=1.0 g.L⁻¹.

Figure IV. 30 : Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de disparition du méthyle orange.

Figure IV. 31 : Influence de l'intensité de la lumière sur le taux de décoloration du colorant :

C₀=10 mg.l⁻¹, T=20°C, [TiO₂] =1.0 g.L⁻¹, à pH=6.0.

Figure IV. 32 : Evolution de ln r₀ en fonction du ln I.

Figure IV. 33 : Cinétiques de photodégradation du méthyle orange par les différents

catalyseurs dans des conditions photocatalytique, [MeO] = 10 mg.L⁻¹, pH = pH_{Libre},

[catalyseur] = 1.0 mg.L⁻¹.

Figure IV. 34 : Influence de divers photocatalyseurs sur la dégradation du méthyle orange

dans des conditions photocatalytique, [MeO] = 10 mg.L⁻¹, pH = pH_{Libre}, [catalyseur] = 1.0

mg.L⁻¹.

Figure IV. 35 : Influence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sur la disparition du méthyle

orange en présence de [TiO₂-P25] = 1.0 g.L⁻¹, [MeO]₀=15 mg.L⁻¹, T=20°C, pH=pH_{Libre} à

$\lambda_{irr}=365$ nm.

Figure IV. 36 : Influence de la concentration en NaCl sur la cinétique de dégradation du MeO.

Chapitre V : OPTIMISATION ET MODELISATION DES CINETIQUES
D'ADSORPTION ET PHOTOCATALYSE PAR UN
PLAN D'EXPERIENCES

Figure V. 1 : Disposition des points expérimentaux d'un plan de Doehlert pour trois facteurs.

Figure V. 2 : Variation des réponses en fonction des facteurs.

Figure V. 3 : Surface de réponse du rendement d'adsorption (entre [TiO₂] et [MeO]).

Figure V. 4 : Surface de réponse du rendement d'adsorption (entre pH et [MeO]).

Figure V. 5 : Surface de réponse du rendement
d'adsorption (entre pH et [TiO₂]).

Figure V. 6 : Surface de réponse du rendement de dégradation photocatalytique (entre [TiO₂] et [MeO]).

Figure V. 7 : Surface de réponse du rendement de dégradation photocatalytique (entre pH et [MeO]).

Figure V. 8 : Surface de réponse du rendement de dégradation photocatalytique (entre pH et [TiO₂]).

Figure V. 9 : Evaluation de la qualité du modèle (adsorption).

Figure V. 10 : Evaluation de la qualité du modèle (photocatalyse).

Figure V. 11 : Représentation graphique des résidus (la dégradation par l'adsorption).

Figure V. 12 : Représentation graphique des résidus (la dégradation par la photocatalyse).

Liste des Tableaux

Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Tableau I. 2 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients

Tableau I. 3 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée

Tableau I. 4 : positions des bandes de différents semi-conducteur aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH=1.

Tableau I. 5 : données structurales sur l'anatase et le rutile, d'après.

Chapitre III : ADSORPTION DE COMPOSES ORGANIQUES SUR MEDIAS PHOTOCATALYTIQUES

Tableau III. 1 : Quantités de méthyle orange adsorbées par le P25 et PC500 à différentes concentrations initiales du méthyle orange.

Tableau III. 2 : Quantités du méthyle orange adsorbées par le TiO₂-P25 et TiO₂-PC500 à l'équilibre à différentes doses d'adsorbant.

Tableau III. 3 : Les valeurs des quantités adsorbées du MeO à l'équilibre sur P25 à différents pH en fonction de concentration initiale du MeO, [P25]=1.0 g.L⁻¹, T=20°C.

Tableau III. 4 : Les valeurs des quantités adsorbées du MeO à l'équilibre sur PC500 à différents pH en fonction de concentration initiale du MeO, [PC500]=1.0 g.L⁻¹, T=20°C.

Tableau III. 5 : Quantités du méthyle orange adsorbées à l'équilibre sur P25 et PC500 à pH=3.0 et T=20°C, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25]=[PC500]=1.0 g.L⁻¹.

Tableau III. 6 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MeO sur le catalyseur P25 à pH = 6.0. Conditions : [P25] = 1.0 g.L⁻¹, V_{agitation} = 800 tpm, T=20°C.

Tableau III. 7 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MeO sur le catalyseur PC500 à pH = 6.0. Conditions : [PC500] = 1.0 g.L⁻¹, V_{agitation} = 800 tpm, T=20°C.

Tableau III. 8 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MeO sur le catalyseur

P25 à pH = 3.0. Conditions : [P25] = 1.0 g.L⁻¹, V_{agitation} = 800 tpm, T=20°C.

Tableau III. 9 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MeO sur le catalyseur PC500 à pH = 3.0. Conditions : [PC500] = 1.0 g.L⁻¹, V_{agitation} = 800 tpm, T=20°C.

Tableau III. 11 : Les paramètres thermo-dynamiques du processus d'adsorption du méthyle orange sur P25 et PC500 à diverses températures, (états d'adsorption : concentration initiale =10 mg.L⁻¹, dosage adsorbant =1.0 g.L⁻¹, à pH=6.0).

Tableau III – 12 : Paramètres du modèle de Langmuir et coefficients de corrélation.

Tableau III – 13 : Valeurs du paramètres de Hall.

Tableau III. 14 : Paramètres du modèle de Freundlich et coefficients de corrélation.

Tableau III – 15 : Valeurs des paramètres de l'équation de Temkin et des coefficients de corrélation.

Tableau III -16 : Paramètres du modèle d'Elovich et coefficients de corrélation.

Chapitre IV : COMPARAISON DE L'ACTIVITE DE DIFFERENTS PHOTOCATALYSEURS SUR LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE METHYLE ORANGE EN SOLUTION AQUEUSE

Tableau IV. 1 : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange.

Tableau IV. 2 : Propriétés spectrophotométries de MeO en solution aqueuse (10 mg.L⁻¹).

Tableau IV. 3 : Paramètres des modèles de Langmuir-Hinshelwood pour la dégradation photocatalytique du méthyle orange sur P25 et PC500 à 20°C, pH=6.0, [MeO]=10 mg.L⁻¹.

Tableau IV. 4 : Paramètres de modèle de langmuir-Hinshelwood (L-H) pour les deux catalyseurs.

Tableau IV. 5 : Les Valeur des constantes cinétiques et constantes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Langmuir-Hinshelwood.

Tableau IV. 6 : Taux de recouvrement de la surface de TiO₂ (P25 et PC500) sous irradiation en fonction de la concentration initiale de MeO (K=K_{L-H}).

Tableau IV. 7 : Taux de recouvrement de la surface de TiO₂ (P25 et PC500) sous adsorption à l'obscurité en fonction de la concentration initiale de MeO (K=K_L).

Tableau IV. 8 : Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie à différentes concentrations initiales du MeO sur TiO₂ P25.

Tableau IV. 9 : Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie

à différentes concentrations initiales du MeO sur TiO₂ PC500.

Tableau IV. 10 : La variation entre la charge de la surface de TiO₂ et la structure du MeO.

Tableau IV. 11 : Les constantes de disparition du MeO à différentes températures.

Tableau IV. 12 : Les valeurs de la dépendance de la dégradation des taux initial de l'intensité de la lumière (n) pour les deux catalyseurs.

Tableau IV. 13 : Propriétés physico-chimiques des semi-conducteurs utilisés.

Tableau IV. 14 : Constantes de vitesse de dégradation photocatalytique du méthyle orange sur différents catalyseurs, [MeO]=10 mg.L⁻¹, pH=pH_{Libre}, [catalyseur]=1.0 g.L⁻¹.

Chapitre V : OPTIMISATION ET MODELISATION DES CINETIQUES
D'ADSORPTION ET PHOTOCATALYSE PAR UN
PLAN D'EXPERIENCES

Tableau V. 1 : Matrice d'expérience.

Tableau V. 2 : Domaine expérimentale.

Tableau V. 3 : Réponses étudiées.

Tableau V. 4: Matrice d'expériences et résultats des réponses.

Tableau V. 5: Valeurs des coefficients du modèle en variables codées.

Tableau V. 6: Résultats du rendement de dégradation par l'adsorption calculés par le modèle.

Tableau V. 7: Résultats du rendement de dégradation par la photocatalyse calculés par le modèle.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

1	Objectif général	1
2	Présentation du travail effectué.....	3

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1 - LES COLORANTS : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX.....

5

I.1.1	Introduction.....	5
I.1.2	Les colorants	6
I.1.2.1	Généralités	6
I.1.2.2	Classification des colorants textiles	7
I.1.3	Colorants azoïques	8
I.1.3.1	Propriétés physico-chimiques	9
I.1.3.2	Toxicité	10
I.1.4	Comparatifs des procédés	11
I.1.4.1	Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles.....	11
I.1.4.2	Comparaison des procédés d'oxydation avancée (POA)	13

I. 2 - QUELQUES GENERALITES SUR L'ADSORPTION

15

I.2.1	Définition	15
I.2.2	Adsorption à la surface d'un matériau poreux	15
I.2.2.1	Transfert de masse et adsorption sur un solide	15
I.2.2.2	Le phénomène d'adsorption	16
❖	<i>La physisorption</i>	16
❖	<i>La chimisorption</i>	16
I.2.3	Isothermes d'adsorption	17

I.2.4	Expressions mathématiques de quelques isothermes	19
I.2.4.1	Equation de Langmuir	20
i.	Adsorption d'un composé pur	20
ii.	Adsorption dissociative	21
iii.	Adsorption multicomposés	21
I.2.4.2	Equation de Freundlich	22
I.2.4.3	Equation de Ternkin Frunkin	23
I.2.4.4	Autres équations	23
 <u>I. 3 - TRAITEMENT PHOTOCATALYTIQUE</u>		 25
I.3.1	La photolyse directe	25
I.3.2	Les sources lumineuses	26
I.3.2.1	Irradiation solaire	26
I.3.2.2	Irradiation artificielle	27
I.3.3	La photocatalyse hétérogène	28
I.3.3.1	Définitions et généralités sur les oxydes semi-conducteurs	28
I.3.3.2	Mécanisme	29
I.3.4	Le dioxyde de titane	31
I.3.4.1	Formes cristallines de TiO ₂	31
I.3.4.2	Utilisation photocatalytique du TiO ₂ dans le visible	32
I.3.5	Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	34
I.3.5.1	Influence de la surface spécifique	34
I.3.5.2	Influence d'accepteurs d'électrons (O ₂ , H ₂ O ₂ , ...)	34
I.3.5.3	Influence du pH	36
I.3.5.4	Influence de la concentration initiale en polluant- modèle (L-H)	37
I.3.5.5	Influence du flux lumineux	39
I.3.5.6	Influence de la température	39
I.3.5.7	Influence du champ quantique	40
I.3.5.8	Influence d'ions en solution	41
I.3.5.9	Influence de la cristallinité du catalyseur	44
 <u>Conclusion</u>		 47

Chapitre II

PROCEDES EXPERIMENTAUX ET METHODES ANALYTIQUES

II.1	Réactifs	49
II.2	Semi - Conducteurs	49

II.3	Préparation des solutions	49
II.4	Appareillage analytique	50
II.4.1	Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible	50
II.4.2	pH mètre.....	50
II.4.3	Radiomètre	50
II.4.4	Dispositif d'irradiation.....	51
II.5	Protocole expérimental.....	52
II.5.1	Cinétique d'adsorption d'un composé sur un catalyseur	52
II.5.2	Dégradation photocatalytique	52

Chapitre III

ADSORPTION DE COMPOSES ORGANIQUES SUR MEDIAS PHOTOCATALYTIQUES

Introduction.....	54	
III.1	Caractéristiques physico-chimiques du MeO	55
III.1.1	Détermination du pK_a	56
III.1.2	Spectre d'absorption UV- Visible	56
III.2	Capacité d'adsorption	58
III.3	Influence de quelques paramètres sur l'adsorption du méthyle orange.....	58
III.3.1	Influence de temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange.....	58
III.3.2	Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption.....	60
III.3.3	Influence de la température	61
III.3.4	Influence de la dose d'adsorbant	63
III.3.5	Influence de la concentration initiale du méthyle orange	64
III.3.6	Influence du pH.....	68
III.4	Cinétique d'adsorption	74
III.4.1	Modèle de pseudo-premier-ordre (équation de Lagergren)	74
III.4.2	Modèle de pseudo- deuxième ordre	77
III.4.3	Coefficient de diffusion	81
III.4.4	Thermodynamique d'adsorption.....	82
III.5	Isothermes d'adsorption	84
III.5.1	Isotherme de Langmuir	85
III.5.2	Isotherme de Freundlich.....	90
III.5.3	Isotherme de Tempkin	93
III.5.4	Isotherme d'Elovich.....	96
<u>Conclusion</u>	98	

Chapitre IV

COMPARAISON DE L'ACTIVITE DE DIFFERENTS PHOTOCATALYSEURS SUR LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE METHYLE ORANGE EN SOLUTION AQUEUSE

Introduction.....	99
IV.1 Etude de la dégradation par photocatalyse	100
IV.2 Etude de l'influence de quelques paramètres sur la photodégradation du MeO	102
IV.2.1 Influence de la concentration en TiO ₂	102
IV.2.2 Influence de la concentration initiale du méthyle orange	105
IV.2.2.1 Taux de recouvrement (θ)	110
IV.2.2.2 Temps de demi-vie.....	111
IV.2.3 Influence du pH initial.....	114
IV.2.4 Influence de la température.....	122
IV.2.5 Influence du flux photonique.....	125
IV.2.6 Influence des semi-conducteurs sur la photodégradation du MeO.....	127
IV.2.7 Influence du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂).....	129
IV.2.8 Influence d'ions en solution	131
<u>Conclusion.....</u>	<u>133</u>

Chapitre V

OPTIMISATION ET MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION ET PHOTOCATALYSE PAR UN PLAN D'EXPERIENCES

Introduction	134
V.1 Quelques rappels sur le principe des plans d'expériences.....	135
V.1.1 Réponses, facteurs, niveaux	135
V.1.2 Variables codées	135
V.1.3 Domaine expérimental	136

V.2	Présentation de la méthodologie adoptée	136
V.2.1	Modèle utilisé.....	136
V.2.2	Matrice de Doehlert.....	137
V.3	Résultats.....	138
V.3.1	Domaine expérimental	138
V.3.2	Réponses étudiées.....	139
V.3.3	Calcul des coefficients à l'aide des variables codées.....	140
V.4	Evaluation de la qualité du modèle	145
V.4.1	<i>Tests statistiques</i>	145
V.4.2	<i>Analyse des résidus</i>	146
V.4.3	<i>Qualité du modèle</i>	148
 <u>Conclusion</u>		 149
 <u>CONCLUSION GENERALE</u>		 150
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>		 153
 <u>ANNEXES</u>		 162

***INTRODUCTION
GENERALE***

Introduction Générale

1 Objectif général

Notre planète est en grande partie recouverte d'un liquide qui fait son originalité: l'eau. Les réserves aquatiques terrestres se chiffrent à environ 14.10^{17} m^3 , dont 97,2 % sont contenus dans les mers et les océans. L'eau douce ne représente qu'une faible part de ce total (2,8%); on estime que la terre en contient environ $39 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ répartis dans les glaciers, les lacs, les rivières, les réserves souterraines et l'atmosphère.

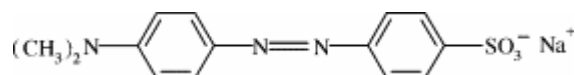
Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile (Pérez et al. 2000).

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytique et photochimique. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA), qui se sont avérées très intéressantes pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif ou des procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO_2 et autres composés minéraux tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , etc. La photocatalyse fait partie de ces TOA : c'est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide et le rayonnement ultraviolet. Elle permet, entre autre, la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides ou les colorants.

Le procédé d'oxydation photocatalytique, est basé sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux $\cdot\text{OH}$, qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ($E_0=2,8 \text{ V}$). Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux par soit des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) soit par photocatalyse (TiO_2/UV).

2 Présentation du travail effectué

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier l'adsorption et la dégradation photocatalytique d'un colorant azoïques sur différents catalyseurs en solution aqueuse. Le méthyle orange, colorant anionique, est pris comme molécule modèle dans ce travail.



Plusieurs travaux relatifs aux traitements des rejets liquides des teintureries textiles contenant des colorants azoïques sulfonés ont été publiés.

La dégradation photocatalytique du méthyle orange en présence de TiO₂ a été étudiée par plusieurs auteurs (N. Guettaï et H. Ait Amar ; N. J. Bejarano-Pérez et M. F. Suarez-Herrera ; R. Comparelli et al. etc.).

N. Guettaï et H. Ait Amar (2005), ont étudié les cinétiques d'adsorption et de dégradation photocatalytique du méthyle orange sur le TiO₂ 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 ($K_{ads} = 7.79 \cdot 10^{-2}$ et $Q_{max} = 14.65 \text{ mg.g}^{-1}$), alors que, l'étude photocatalytique a montré que l'élimination du méthyle orange est plus rapide en milieu acide et le modèle de Langmuir – Hinshlwood est bien adapté au cinétique de sa dégradation.

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 méthyle orange et le pH sur la dégradation photocatalytique du méthyle orange en présence de TiO₂ en suspension.

Une étude comparative entre la dégradation photocatalytique et sonophotocatalytique 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 selon le schéma.

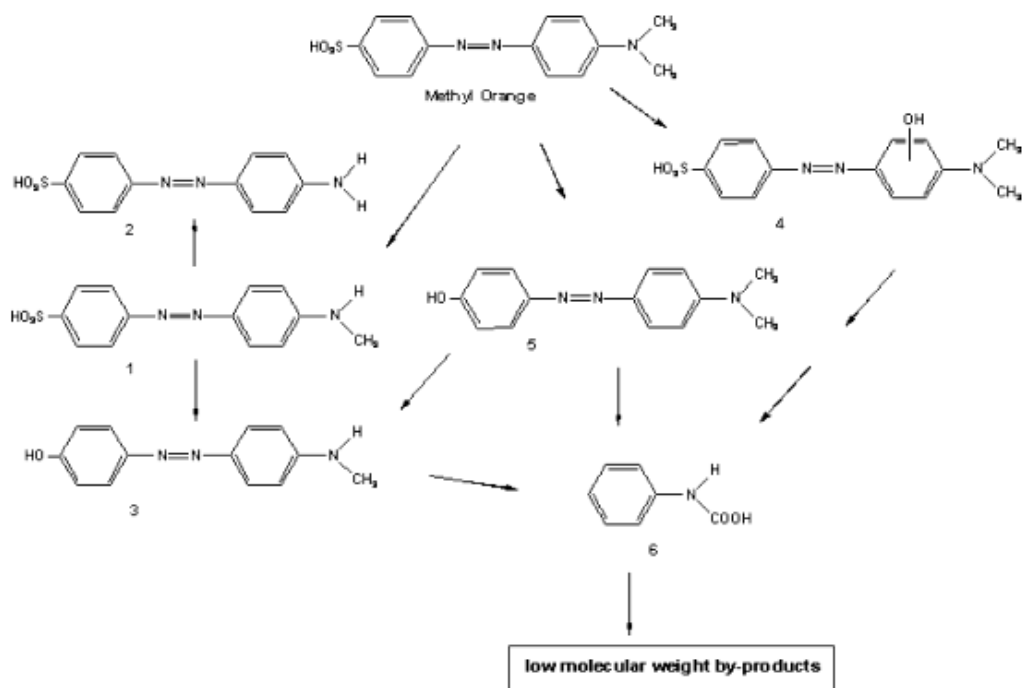


Schéma du mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du méthyle orange [Comparelli et al., 2005].

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les colorants, l'adsorption et les procédés d'oxydation avancés par photocatalyse et leurs applications dans le traitement des eaux.

Le second chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique, les catalyseurs et réacteurs photocatalytiques utilisés y seront présentés.

Le chapitre 3 détaillera l'étude de l'adsorption du méthyle orange à la surface de TiO_2 (P25 et PC500). Les résultats cinétiques obtenus en faisant varier plusieurs paramètres (concentration initiale de polluant, concentration initiale de catalyseur, pH, température, la vitesse d'agitation et la présence des ions et cations inorganiques) seront présentés et discutés.

Le chapitre 4 sera consacré à l'étude de la dégradation du méthyle orange par différents médias photocatalytiques (P25 et PC500) dans un réacteur de laboratoire, parfaitement agité. Dans le but de comparer leur réactivité vis-à-vis de ce procédé.

Enfin, le chapitre 5 concerne la modélisation des cinétiques de disparition du méthyle orange (MeO) par adsorption et par photocatalyse en utilisant un plan d'expériences. Cela a conduit à l'étude de l'influence de quelques paramètres opératoires ($[MeO]$, $[TiO_2-P25]$, le pH de la solution) sur le rendement d'élimination par adsorption et par dégradation photocatalytique de ce substrat, afin de mieux comprendre la variation du rendement en fonction de ces paramètres, de connaître les facteurs les plus influents et de détecter les éventuelles interactions qui existent entre ces variables. Cette approche multivariable, nous a permis de modéliser les rendements d'adsorption et de dégradation photocatalytique du méthyle orange et de déduire les valeurs de ces rendements en chaque point du domaine expérimental, sans avoir recours à des expériences.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1 - LES COLORANTS : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

I.1.1- Introduction

Le premier écrit relatant l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans av J.C., mais ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). L'industrie des colorants synthétiques était née.

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [Zollinger, 1987 ; Cooper, 1995]. Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Ce chapitre a pour objectif d'exposer l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de colorants synthétiques et plus particulièrement les colorants azoïques. Cette étude a été menée sur ces deux familles chimiques de colorants, car elles présentaient des caractéristiques d'études intéressantes : d'une part, elles constituent à elles deux environ 65% du marché des colorants industriels et d'autre part les traitements classiques sont inopérants sur ce type de composés reconnus comme étant cancérigènes. Les techniques de dépollution des rejets textiles les plus répandues, seront succinctement abordées dans cette partie.

I.1.2 - Les colorants

I.1.2.1- Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles 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. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [Pagga et Brown, 1986].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [Witt, 1876] ; 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). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système p), conjugués (liaison p), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [Capon, 1999].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, 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 p diminue

tandis que l'activité des électrons p ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'ondes et donne des couleurs plus foncées [Zhenwang, 2000].

Tableau I. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

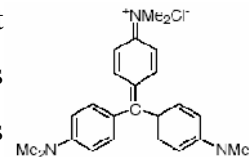
<u>Groupes chromophores</u>	<u>Groupes auxochromes</u>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.1.2.2 - Classification des colorants textiles

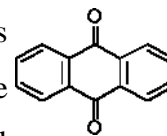
Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

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

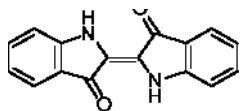
➤ *Les colorants triphénylméthane* et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont néanmoins conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanes 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.



➤ Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

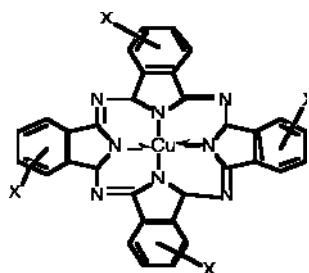
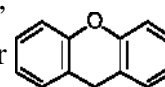


➤ Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent.



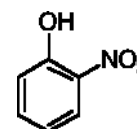
Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

➤ Les colorants xanthène, 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.



➤ Les phthalocyanines 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.).

➤ 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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



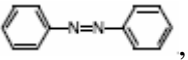
I.1.3- Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène C₆H₅-N=N-C₆H₅, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques, intérêt qui ne c'est nullement ralenti depuis. 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 cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [Pagga et Brown, 1986].

I.1.3.1 - Propriétés physico-chimiques

On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène : , sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo (-N=N-).

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'ondes de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple de colorant diazoïque figure I.1), aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. La présence dans un tel édifice de substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général plus le système p de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

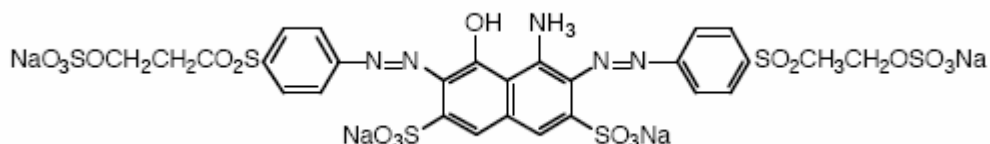


Figure I. 1 : Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).

Les substituants fixés sur les noyaux aromatiques ont une influence directe sur l'attaque par

les radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-NCOCH_3$ et hydroxyle $^{\ominus}OH$ (effets inductifs $-I$ et mésomère $+M$) interagissent sur le noyau aromatique en délocalisant les électrons π du noyau et des électrons non appariés des hétéroatomes. En conséquence, le noyau phényle est enrichi en électron ce qui favorise les attaques électrophiles.

I.1.3.2 -Toxicité

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 [Danish EPA, 2000].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, 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 [IARC, 1982 ; Combes et Haveland-Smith, 1982 ; Brown et Devito, 1993 ; Tsuda et al., 2000 ; Danish EPA, 2000]. L'azobenzène utilisé dans cette étude, 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 [EPA, 1998] 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 et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P 450 [Zollinger, 1987]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène (figure I.2) [IARC, 1982 ; EPA, 1998].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de $3,1 \text{ mg.l}^{-1}$ en colorant azoïque dans l'eau potable

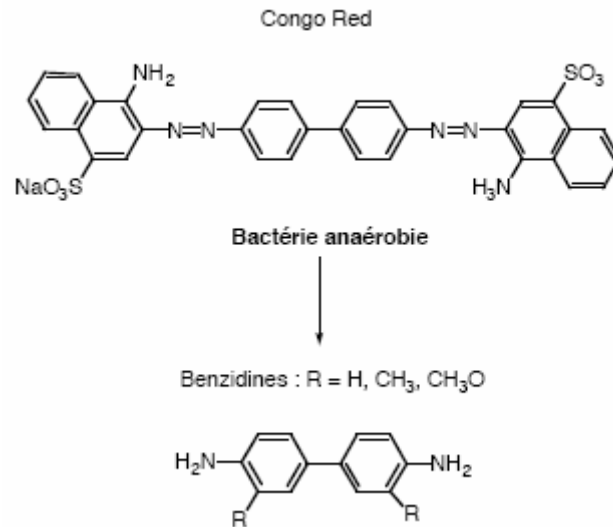


Figure I. 2 : Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie [Brown et Devito, 1993].

I.1.4 - Comparatifs des procédés

I.1.4.1 - Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution des rejets textiles, le tableau I.2 présente leurs principaux attraits et inconvénients pour le traitement des colorants organiques.

Tableau I. 2 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun, Chaux, FeCl ₃ , Polyélectrolytes	<ul style="list-style-type: none"> • Équipement simple • Décoloration relativement rapide • Réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation de boues • Adjonction de produits chimiques nécessaire • Fonctionnement onéreux • Coagulants non réutilisables • Réduction spécifique de la couleur • Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisation simple et rapide • Pas d'addition de produits chimiques • Faible consommation énergétique • Réduction de la couleur • Grands volumes traités 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissement important • Sélectif • Encrassement rapide des membranes • Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction efficace de la couleur • Technologie simple • Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissement et coûts de Fonctionnements élevés • Lent et limité en volume • Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible • Sélectif • Formation de boue
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Ozone • Réactif de Fenton • Chloration 	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement de gros volumes • Diminution nette de la coloration • Décoloration rapide et efficace • Opération simple • Oxydant puissant 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissements et coûts de fonctionnements très élevés • Efficacité limitée pour certains colorants • Produits d'oxydation inconnus • Coûts élevé • Produits d'oxydation inconnus • Formation de sous produits.
Réduction chimique	Chlorure d'étain, hydrosulphite	<ul style="list-style-type: none"> • Décoloration efficace des azoïques 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation d'amines aromatiques • Dégradation incomplète

<p>Procédés Biologiques</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Aérobie • Anaérobie 	<p>Approprié pour les colorants Insolubles</p> <ul style="list-style-type: none"> • Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction • Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site 	<ul style="list-style-type: none"> • Spécifique à certains colorants • Décoloration variable • Grandes quantités de boue générées • Besoins énergétiques importants • Produits de dégradation inconnus • Beaucoup de produits toxiques non dégradés • Nécessite des grands réservoirs d'aération
--	--	---	---

I.1.4.2 - Comparaison des procédés d'oxydation avancée (POA)

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à tout type de matière organique n'existe pas. L'applicabilité dépend du composé cible, de l'étendue et la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du POA employé. Néanmoins certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter la matière organique toxique notamment les colorants. Dans leur étude sur les coûts opératoires correspondant à la réduction de 90 % de la concentration initiale en nitrophénols, Goi et Trapido (2002) ont mis en évidence que pour les quatre procédés testés : UV, UV/ H₂O₂, Fe²⁺/ H₂O₂ et UV/ Fe²⁺/ H₂O₂, les coûts les plus faibles sont obtenus pour les procédés Fenton et photo-Fenton. L'étude de Neamtu et al (2004) sur la réduction de DCO du colorant azoïque 354 Red par plusieurs procédés conforte l'idée que les systèmes Fenton sont mieux adaptés aux colorants organiques synthétiques que les autres POA.

En comparant les principaux avantages et inconvénients des POA (tableau I.3), il ressort que la plupart d'entre eux requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. De plus, les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement du polluant ou encore pour éliminer les boues formées. Aujourd'hui les investisseurs demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs. C'est pour l'ensemble des critères évoqués dans ce paragraphe que nous avons choisi le procédé Electro-Fenton pour la minéralisation des colorants industriels.

Tableau I. 3 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée.

Technique	Avantage	Inconvénient
O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Production relativement simple - Formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement très onéreux - Réactions limitées par le transfert de masse de O₃ - Dégradation plus lente que radicaux HO. - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Faible pénétration des UV dans eaux troubles - Sous produits d'oxydation inconnus - Minéralisation incomplète
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution - Minéralisation des colorants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite apport constant en H₂O₂ - Régénération du catalyseur limitée
H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe³⁺/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Source directe de radicaux hydroxyles - Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III) - Rendement quantique de la photolyse ^a 1 	<ul style="list-style-type: none"> - Transport, stockage et manipulation de H₂O₂ - Nécessite ajout réactif chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Coefficient d'absorption H₂O₂ faible - Eaux usées troubles posent des problèmes - Production de sous-produits inconnus
Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> - Installation simple - Dégradation efficace des organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible - Limitation par le transfert de masse - Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction - Colmatage des filtres - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Eaux usées troubles posent des problèmes
Électrocoagulation	<ul style="list-style-type: none"> - Faible quantité de produits chimiques - Élimination efficace des organiques - Grande efficacité de courant 	<ul style="list-style-type: none"> - Production de H₂ à la cathode empêche la matière de précipiter - Agglomération d'hydroxyde insolubles - Formation de boues - Passivation de l'anode
Electro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe³⁺, Fe²⁺ par exemple) - Simple d'utilisation - Minéralisation efficace des organiques aromatiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité de courant diminue au cours du traitement - Évolution de la réaction parasite de production de H₂ pour des courants trop forts - Précipitation de Fe^{III} pour des pH trop élevés

I. 2 - QUELQUES GENERALITES SUR L'ADSORPTION

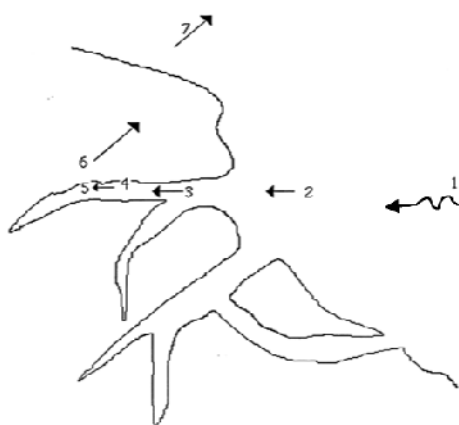
I.2. 1 - Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Dans notre cas, l'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase liquide sur la surface de l'adsorbant. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures [Muruganandham et al., 2004]. Par conséquent, pour caractériser l'adsorption d'un composé sur un adsorbant, il est nécessaire de connaître la surface spécifique de l'adsorbant, qui représente la surface accessible par l'adsorbat par gramme d'adsorbant (dans notre cas, le TiO₂ P25 utilisé possède une aire spécifique de 50 m².g⁻¹ mesurée par flux d'azote suivant la méthode BET) [Ghiselli et al., 2004 ; Malik et al., 2004].

I.2. 2 - Adsorption à la surface d'un matériau poreux

I.2.2.1 - Transfert de masse et adsorption sur un solide

L'adsorption est une interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un solide (le catalyseur hétérogène). Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle est donc favorisée sur des matériaux ayant d'importantes surfaces spécifiques. Les réactions d'adsorption sont souvent exothermiques. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes décrites sur la figure I. 3.



1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Diffusion dans le volume poreux
4. Adsorption en surface.
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à corrélation de la réaction.
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.

Figure I. 3 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse [Le Cloirec, 1998].

I.2.2.2 - Le phénomène d'adsorption

On admet généralement que les réactions catalysées par des solides se déroulent entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Il existe deux modes d'adsorption:

- **La physisorption** est une interaction physique. Les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général, comprises entre 0 et 40 K.J.mol⁻¹. Les éléments chimiques sont liés à la surface du solide par la formation de liaisons de type Van der Waals. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption et la couche adsorbée peut être multimoléculaire. Ce processus est instantané et ne réclame pas le franchissement d'une barrière énergétique. On distingue différents types d'interactions:

- interactions ioniques dites de Gouy-Chapman
- forces associées aux interactions entre des dipôles permanents (Forces de Keesom) ou interaction entre dipôles permanents et dipôles induits (forces de Debye).
- forces de dispersion de London: l'interaction tire son origine des fluctuations de densité électronique au sein des liaisons qui créent à un instant donné un moment dipolaire instantané. Celui-ci entraîne la création d'un moment induit dans une autre molécule.

- **La chimisorption** est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ.mol⁻¹ et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. Les phénomènes d'adsorption induisent une orientation de la molécule adsorbée à la surface du catalyseur [Le Cloirec et al., 1988].

Expérimentalement, la sorption est déterminée en mesurant la quantité d'adsorbat pouvant être adsorbé par un adsorbant donné. La figure I. 4 montre un exemple de cinétique d'adsorption sur TiO₂. La mise en contact d'un solide et d'une solution contenant des molécules adsorbables va induire un transfert d'une certaine quantité de ces molécules vers la surface du solide (Zone 1) et la solution va atteindre un équilibre avec la phase sorbée (Zone 2).

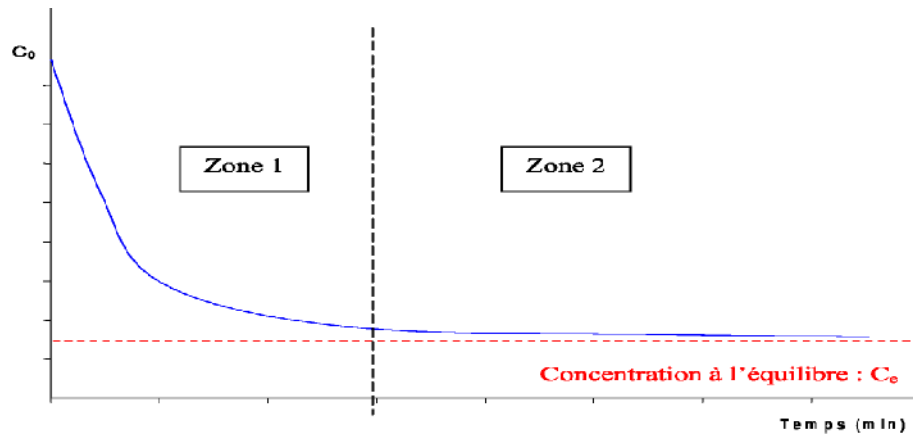


Figure I. 4 : Cinétique d'adsorption du méthyle orange sur TiO_2 en poudre
Zone 1 : Adsorption ; Zone 2 : Equilibre. [D'après Le Cloirec,1998].

La concentration obtenue à l'équilibre est notée C_e . La quantité de matière adsorbée à l'équilibre est notée Q_e . Elle peut être exprimée en milligramme d'adsorbant par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}), en moles par mètre carré de catalyseur (mol.m^{-2}), voire en molécules par nanomètre carré (molécules.nm^{-2}). On peut tracer, pour un couple adsorbant/adsorbant donné, des isothermes d'adsorption, c'est-à-dire des courbes $Q_e = f(C_e)$, à température fixée.

I.2.3 - Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation $Q_e = f(C_e)$ de la quantité Q adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C du composé adsorbable, 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'adsorbant par masse de solide ou masse d'adsorbant par masse de solide.

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbant en solution aqueuse (par exemple le méthyle orange) et un adsorbant (par exemple TiO_2). En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbant, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs couples (C_e, Q_e) . Ces données expérimentales peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. 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 (1938) (d'où le nom de classification BET). La figure I. 5

reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

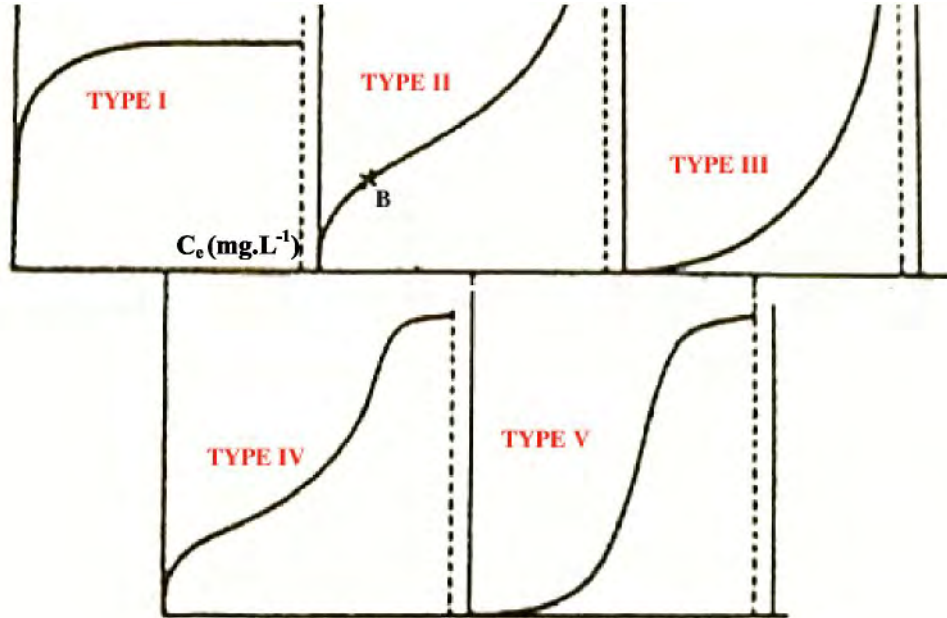


Figure I. 5 : Les principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption. [D'après Le Cloirec, 1998].

TYPE I : Isotherme dite «de Langmuir ». Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir. La surface du solide adsorbant est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche de molécules occupant les sites disponibles du matériau adsorbant. Quand tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, l'augmentation de la concentration d'adsorbat en solution n'augmentera pas la quantité adsorbée; la quantité maximale adsorbée est atteinte. Il y a apparition d'un plateau sur la courbe isotherme, indiquant la saturation de l'adsorbant.

TYPE II : Adsorption multicouche (ou multilayer), représente de nombreux cas. Le point B est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement à l'isotherme décrite par Langmuir, dans ce cas, une fois la monocouche atteinte, si la concentration d'adsorbat augmente il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première couche adsorbée.

TYPE III : Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex : azote adsorbé sur de la glace).

TYPE IV e t V : Ces isothermes sont, comme celles du type III, observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces deux types d'isothermes traduisent des phénomènes de condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation. Lors de la désorption, l'isotherme peut être différente de l'isotherme d'adsorption, toujours à cause de ces phénomènes de retard/précocité dus à la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant (effet d'hystérésis).

Remarque : un dernier type d'isotherme est celui des isothermes présentant des marches, classé par certains auteurs comme le types VI. Cette dénomination n'est pas systématique suivant les ouvrages.

I.2. 4 - Expressions mathématiques de quelques isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Si l'on considère le phénomène d'adsorption comme un équilibre entre la concentration en solution d'un composé et la quantité de ce composé fixée à la surface d'un solide placé en contact de la solution, les équations lient logiquement la concentration à l'équilibre C_e (mg.L⁻¹ par exemple, ou mol.L⁻¹) à la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e .

L'approche la plus simple consiste à assimiler la quantité adsorbée à l'équilibre à une fonction linéaire de la concentration en adsorbat. L'équation obtenue est alors la suivante:

$$Q_e = k \cdot C_e \quad (I - 1)$$

Avec K : constante d'équilibre donnée en litre/masse (L/M).

Mais de nombreux chercheurs se sont penchés sur ce problème et ont proposé des équations modélisant plus fidèlement les comportements observés et tenant d'avantage compte (pour certains) de la réalité physique du phénomène d'adsorption. [Le Cloirec et al., 1988] décrivent une approche simple pour modéliser les courbes cinétiques d'adsorption d'où découlent les isothermes obtenues à l'équilibre d'adsorption.

La réaction d'adsorption peut être considérée comme un équilibre entre phase d'adsorption

et de désorption du type:



Avec :

A : molécule adsorbable

δ : surface de l'adsorbant

Il est possible de définir deux vitesses d'adsorption r_{ads} et de désorption r_{des} (d'après [Scacchi et al., 1996]):

$$r_{ads} = k_{ads} \cdot C(Q_{max} - Q)$$

$$r_{des} = k_{des} \cdot Q$$

La variation de la quantité adsorbée peut alors s'écrire comme la différence de la vitesse d'adsorption et de la vitesse de désorption.

$$\frac{dQ}{dt} = k_{ads} \cdot C(Q_{max} - Q) - k_{des} \cdot Q \quad (\text{I - 3})$$

Avec t: temps (s)

Q : Quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant (mol.g^{-1}) ou (g.g^{-1})

Q_{max} : Quantité maximale adsorbable par le catalyseur (mol.g^{-1}) ou (g.g^{-1})

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mol.g^{-1}) ou (g.g^{-1})

C : Concentration en adsorbant (mol.L^{-1}) ou (g.L^{-1})

C_e : Concentration en adsorbant à l'équilibre (mol.L^{-1}) ou (g.L^{-1})

k_{ads} : Constante cinétique d'adsorption ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ou ($\text{L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

en pratique, on utilise aussi ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

k_{des} : Constante cinétique de désorption (s^{-1})

L'équation (I - 3) est l'équation d'Adams-Bohart-Thomas.

I.2.4.1 - Equation de Langmuir

i. Adsorption d'un composé pur

Cette relation cinétique (I - 3) peut s'employer à l'équilibre cinétique, ou $dQ/dt = 0$. Ceci ne signifie pas que l'adsorption est terminée, mais que les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales à cette quantité adsorbée Q , qui sera appelée Q_e , quantité adsorbée à l'équilibre. Il

vient donc:

$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (\text{I - 4})$$

Avec : $K = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$ constante d'équilibre de la réaction d'adsorption/désorption ($L \cdot M^{-1}$).

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Langmuir, qui la proposa en 1915 [Langmuir, 1915] et la confirma en 1916 [Langmuir, 1916]. Elle décrit les isothermes de type I. Une fois les valeurs de Q et C déterminées expérimentalement, cette équation permet l'accès aux valeurs de K et Q_{\max} , paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir est, rappelons-le, appropriée pour représenter des adsorptions monocouche, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini.

ii. Adsorption dissociative

Il arrive qu'une molécule se dissocie lors de son adsorption, elle occupe donc un site d'adsorption par fragment. Pour le cas simple d'un composé X_2 se dissociant en deux fragments adsorbés identiques X, l'expression de la quantité de X_2 adsorbée sera exprimée de la manière suivante:

$$\frac{dX_2}{dt} = k_{ads} \cdot C_{X_2} (Q_{X_{\max}} - Q_X)^2 - k_{des} Q_X^2 \quad (\text{I - 5})$$

D'ou comme précédemment, à l'équilibre, on peut écrire:

$$Q_{X_e} = \frac{Q_{\max} \cdot \sqrt{K \cdot C_{X_e}}}{1 + \sqrt{K \cdot C_{X_e}}} \quad (\text{I - 6})$$

iii. Adsorption multicomposés

L'équation de Langmuir peut aussi s'étendre à la description de l'adsorption compétitive de plusieurs composés sur une même surface. On la désigne alors sous le nom d'équation de Langmuir étendue. La première version de cette équation a été proposée par Markham et Beaton en 1930 [Markham et al., 1930] pour décrire l'adsorption de gaz sur une surface. Soient plusieurs espèces chimiques s'adsorbant compétitivement sur une même surface. La quantité d'une espèce i adsorbée à l'équilibre s'écrit de la façon suivante:

$$Q_i = \frac{k_i \cdot C_i}{1 + \sum_j k_j \cdot C_j} \quad (\text{I - 7})$$

Avec Q_i : Quantité de i adsorbée a l'équilibre (g.g^{-1})

k_i, k_j : Constantes d'équilibre d'adsorption des espèces i et j déterminées dans le cas de l'adsorption des composés i et j purs.

Cette équation a été améliorée ensuite pour donner des résultats plus satisfaisants notamment pour les composés en phase aqueuse. Une nouvelle expression de l'équation (I – 7) a alors été proposée, elle tient compte des interactions latérales entre les molécules adsorbées:

$$Q_i = \frac{\frac{k_i}{\eta_i} \cdot C_i}{1 + \sum_j \frac{k_j}{\eta_j} \cdot C_j} \quad (\text{I} - 8)$$

Où η_i est un paramètre tenant compte des interactions latérales entre les composés.

I.2.4.2 - Equation de Freundlich

Proposée par Freundlich en 1906 [Freundlich, 1906], c'est la première équation empirique connue pour décrire l'adsorption de substances sur du charbon. Elle est aujourd'hui presque aussi utilisée que l'équation de Langmuir. L'adsorption du phénol sur de nombreux supports tels que charbon actif [Oliveros et al., 1997 ; Ozkaya, 2006], polymères [Ming et al., 2006], argues [Rawajfih et al., 2006] ou TiO_2 [Robert et al., 2000] par exemple, a été récemment décrite par l'équation de Freundlich. Son expression est la suivante:

$$Q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I} - 9)$$

Avec K et $1/n$ paramètres caractéristiques du modèle de Freundlich et propres à chaque couple adsorbant/adsorbat.

Pour la suite de ce travail et par souci de clarté, la constante K du modèle de Langmuir sera notée K_L et la constante K du modèle de Freundlich sera notée K_F . L'équation de Freundlich est souvent adaptée pour modéliser des isothermes (de toutes sortes type I, II ou III), mais n'a pas de fondement physique comme l'équation de Langmuir qui dérive de l'équilibre d'Adams-Bohart-Thomas. Elle a été proposée mathématiquement pour modéliser une allure de courbe isotherme quelconque, mais ses paramètres caractéristiques K_F et $1/n$ n'ont pas de signification physique comme les K_L (constante d'équilibre d'adsorption) et Q_{\max} (quantité maximale adsorbée a l'équilibre) du modèle de Langmuir.

I.2.4.3 - Equation de Temkin Frumkin

L'équation de Temkin-Frumkin a récemment été utilisée pour modéliser l'adsorption de molécules naturelles (tanins de mimosas, de pêchers ou d'abricots) sur des métaux ou du charbon actif [Arsianoglu et al., 2005 ; Baar, 2006]. Son expression est la suivante:

$$Q_e = \frac{1}{f} \ln(KC_e) \quad (\text{I} - 10)$$

Avec $K = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$: Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption/désorption (l.mol^{-1}), ou (l.g^{-1})

f : Constante à déterminer.

I.2.4.4 - Autres Equations

Les équations de Langmuir (I - 4) et Freundlich (I - 5) ont l'avantage d'être simples et souvent appropriées à la modélisation de cinétiques d'adsorption en milieu aqueux. Cependant, elles peuvent devenir difficilement linéarisables pour des surfaces non uniformes ou de larges gammes de concentrations. Certains auteurs ont alors proposé d'autres équations, citons par exemple:

- l'équation de Langmuir-Freundlich très utilisée pour les procédés industriels mettant

En jeu l'adsorption de gaz [Rudzinski et al., 1996]:
$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{\max} \cdot C_e^{1/n}}{1 + K \cdot C_e^{1/n}} \quad (\text{I} - 11)$$

L'équation de Toth, dérivée de l'équation de Langmuir:
$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{(K' + C_e^1)^{1/n}} \quad (\text{I} - 12)$$

Avec : K' t et n constantes a déterminer.

Cette équation fut développée a l'origine pour décrire l'adsorption de gaz sur un solide (Toth, 1995), mais peut être appliquée a l'adsorption de composes organiques en solution sur charbon actif [Terzyk et al., 2003].

- L'équation de Brunauer, Emmet et Teller.

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot \frac{C_e}{C_s}}{\left(1 - \frac{C_e}{C_s}\right) \left[1 + (\alpha - 1) \frac{C_e}{C_s}\right]} \quad (\text{I} - 13)$$

Avec :

C_s : Concentration de saturation en solution de l'adsorbat ($M.L^{-1}$)

α : Constante à déterminer

Ces expressions, comme l'équation de Freundlich, sont phénoménologiques, c'est-à-dire qu'elles sont aptes à modéliser certains phénomènes observés mais qu'elles n'ont pas de fondement physique, seulement un comportement mathématique adéquat permettant de formuler quantitativement avec une bonne précision la quantité adsorbée. Il existe encore de nombreux modèles d'isothermes, citons par exemple les modèles d'Elovich, de Fowler-Guggenheim, de Hill et De Boer ou de Kiselev [Ferrandon et al., 1995].

Au cours de ce travail, nous nous sommes surtout intéressés à l'adsorption de composés organiques sur 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 TiO_2 , qui est le catalyseur privilégié des réactions photocatalytiques.

I. 3 - TRAITEMENT PHOTOCATALYTIQUE

I.3.1 - La photolyse directe

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules passent à un état excité et cet excès d'énergie peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation qui entraînent :

- Des modifications physiques : processus de désactivation radiatifs (fluorescence) ou non radiatifs (transfert d'énergie à une molécule ou photosensibilisation, transition d'un état excité à un autre état d'énergie inférieure) ;
- Des modifications chimiques : la molécule peut subir une modification directe de son état excité en produit stable ou conduire à un intermédiaire réactif, par exemple un radical, capable d'amorcer une réaction en chaîne. Ces modifications peuvent avoir lieu sur la molécule isolée ou faire intervenir un autre réactif, par exemple l'oxygène.

L'absorption d'un quantum d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule. Le rendement quantique ϕ d'une réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui réagissent sur le nombre de photons absorbés en un temps donné [Schiavello et al.,1999 ; Augugliaro et al.,1997].

$$\Phi = \frac{r}{I_a} \quad (\text{I - 14})$$

Avec r : le nombre de moles réagissant par unité de temps,

I_a : le nombre de moles de photons absorbés par unité de temps,

Trois cas sont alors envisageables,

- ✓ Si $\phi = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation chimique ;
- ✓ Si $\phi < 1$: d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique ;
- ✓ Si $\phi > 1$: une réaction en chaîne se met en place à partir d'un produit de transformation chimique.

Le domaine de longueur d'onde utilisé se situe généralement entre 200 et 700 nm (U.V. et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont, en général, trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques.

Cependant, la photodégradation est lente. Par exemple, il faut 10 jours pour diminuer de 50 % une solution d'acrinathrin à 50 mg.L⁻¹. Une solution de 100 mg.L⁻¹ de penta chlorophénol, à pH 7,3 est décomposée de moitié en 48 heures. Bien que les vitesses de réaction photolytique soient différentes d'une solution à l'autre, Tomin a classé une centaine de substances par demi-vie photolytique.

I.3.2 - Les sources lumineuses

I.3.2.1 - Irradiation solaire

Le soleil est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre 1,5.10¹⁸ kWh par ans, ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 0,2 et 50 mm, qui est réduit entre 0,3 et 3 mm lorsqu'ils atteignent la surface à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone,...). Les radiations qui atteignent la terre sans être absorbées ou dispersées sont appelées radiations directes. Les radiations qui atteignent la terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses, et la somme des deux représente la radiation globale.

La figure I.6 représente les différents domaines de rayonnement classés suivant les longueurs d'onde.

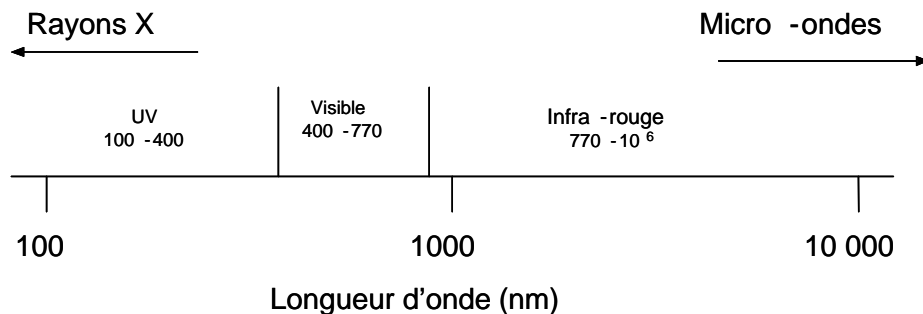


Figure I. 6 : Les différents domaines de rayonnement classés par longueur d'onde en (nm).

La photocatalyse hétérogène repose sur l'irradiation d'un semi conducteur par un rayonnement UV. Le rayonnement UV possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible ou infra-rouge. La lumière ultra-violette est généralement scindée en 3 parties suivant les effets qu'elle produit.

La région UV-A (315-400 nm), qui est le type de rayonnement le moins nuisible. On l'appelle

souvent lumière noire, elle est utilisée pour exciter des matériaux fluorescents pour émettre une lumière visible, qui apparaît dans le noir.

La région UV-B (280-315 nm) est typiquement la plus destructive, parce que l'énergie du rayonnement est suffisante pour créer des dommages aux tissus biologiques. Ce domaine de rayonnement est connu pour provoquer des cancers. Ce rayonnement peut être complètement absorbé par l'atmosphère.

La région UV-C (100-280 nm) est complètement absorbé par l'air. Quand les photons UV-C entre en collision avec de l'oxygène de l'air, le transfert d'énergie est suffisant pour former de l'ozone. Les lampes UV-C sont utilisées pour le traitement de l'eau car le rayonnement permet de tuer les bactéries.

I.3. 2.2 - Irradiation artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans l'élaboration de réacteur photochimique. Différentes lampes permettent la génération de radiations pour différents domaines de longueurs d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus.

Il y a quatre types de source de radiations [Ohmori et al., 2000] :

➤ Les lampes à arcs : l'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon.

➤ Les lampes fluorescentes : l'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche U.V. Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 W.

➤ Les lampes incandescentes : l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique.

➤ Les lasers : ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

En photocatalyse, les lampes à arcs ainsi que les lampes fluorescentes sont fréquemment

utilisées pour différentes raisons : en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

I.3. 3 - La photocatalyse hétérogène

I.3. 3.1 - Définitions et généralités sur les oxydes semi-conducteurs

Le terme de la photocatalyse a été introduit dans les années 1930 [Parmon et al., 2002]. Il est encore, à l'heure actuelle, beaucoup de débats. Par exemple, l'idée de réaction photocatalytique n'est pas correcte [Suppan, 1994]. Ils expliquent que, lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur lequel est un réactif. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, et l'on s'accorde à dire qu'il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur [Braslavsky et al., 1988 ; Serpone et al., 1999]. Le terme de photoréaction est, dans certaines publications, remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée [Mills et al., 1977].

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques. Le tableau I. 4, avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (B.V.), bande de conduction (B.C.), l'énergie du gap et la longueur d'onde permettant d'activer le catalyseur [Parra Cardona, 2001]. Pour franchir ce gap, la radiation doit être égale ou supérieure à l'énergie du gap.

Tableau I. 4 : positions des bandes de différents semi-conducteur aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH=1.

Semi-conducteur	B.V. (V)	B.C. (V)	Gap (eV)	λ (nm)
TiO₂ anatase	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

Parmi la liste des semi-conducteurs cités dans le tableau, TiO_2 s'est avéré le plus approprié pour la plupart des applications environnementales courantes. Ces dix dernières années, le nombre de travaux sur TiO_2 comme photocatalyseur a fortement augmenté. En effet, il est biologiquement et chimiquement inerte, résiste à la corrosion chimique et, est très peu cher. D'autre part, le TiO_2 présente un intérêt spécial car il utilise une partie de la lumière solaire, ceci étant dû à une séparation énergétique appropriée entre la B.V. et B.C. l'oxyde de zinc, ZnO , semble tout aussi utilisable que le TiO_2 , mais il ne résiste pas aux solutions acides. D'autres semi-conducteurs absorbent quant à eux une grande partie du spectre de la lumière solaire mais sont dégradés durant leur utilisation au cours des cycles photocatalytiques. Il a été rapporté aussi que des oxydes mixtes tels que $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ ou Al_2O_3 , NiO/TiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, MgO/TiO_2 , CaIn_2O_4 étaient des photocatalyseurs efficaces dans certaines réactions.

I.3. 3.2 - Mécanisme

Pendant ces douze dernières années, la photocatalyse hétérogène est passée des réactions douces en milieux gaz et liquide, à une oxydation totale et à une dégradation de divers composés organiques et polluants dans l'eau ou dans l'air humide. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. En prenant comme exemple le TiO_2 , le processus est présenté sur la figure I.7.

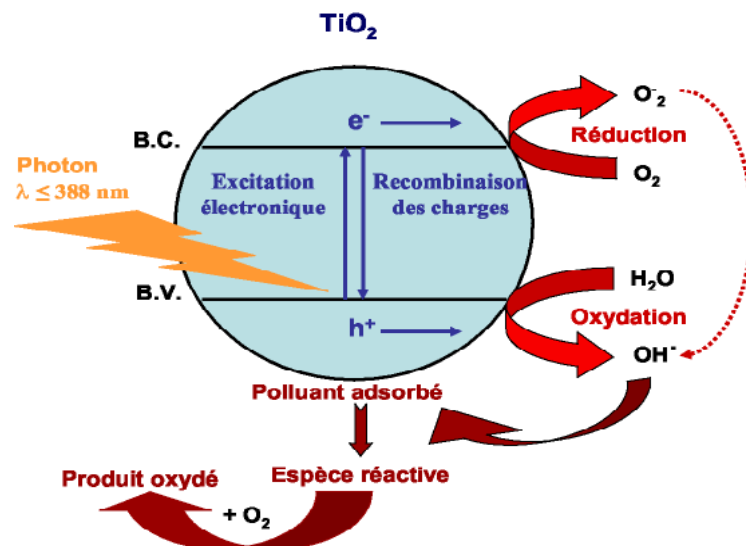
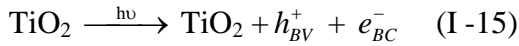


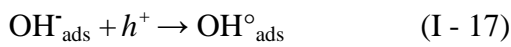
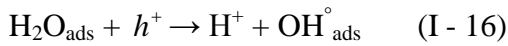
Figure I. 7 : Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur (d'après [Malati, 1995 ; Fujishima et al., 2001]).

Un électron passe alors de la bande de valence (B.V.) à la bande de conduction (B.C.), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou h^+ , et un site de réduction : un électron, e^- .

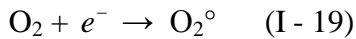
Ce qui peut s'écrire dans le cas de TiO_2 :



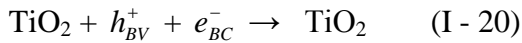
Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et des produits organiques R eux aussi adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions sont présentées à l'aide des réactions I-16 à I-17 pour former alors des radicaux hydroxyles OH° et R° (d'après [Yamazaki et al., 2001]) :



Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes [Tanaka et al., 1991]. Cette réaction (I - 19) est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison trou/électron, cette réaction est très rapide, étant donné qu'elle est de l'ordre de la picoseconde [Piscopo, 2002] :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [Inel et al., 1996]. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été démontré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9 % [Rothenberg et al., 1985]. En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique, R, peut s'écrire:



Il faut donc être conscient qu'il y a formation de produits intermédiaires de dégradation, qui même à l'état de traces, peuvent se révéler dangereux pour l'homme et son environnement. Les applications sont à envisager de préférence dans des milieux aérés.

I.3. 4 – Le dioxyde de titane

I. 3.4. 1 – Formes cristallines de TiO₂

Le dioxyde de titane est utilisé dans une grande variété de peintures comme pigment blanc (forme rutile)), sous forme amorphe, dans des cosmétiques et dans l'alimentaire. Aujourd'hui, la consommation annuelle de TiO₂ dans le monde dépasse les quatre millions de tonnes. En effet, la demande n'a pratiquement pas cessé d'augmenter de 1,6 Mt en 1970 à 4 Mt en 2002. Pour l'année 2003, l'estimation des producteurs de TiO₂ prévoyait un accroissement entre 3,2% et 6,6%.

Le dioxyde de titane existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite et aussi un grand nombre de formes qui sont obtenues sous de hautes pressions. Les structures du rutile et l'anatase sont présentées sur la figure I. 8.

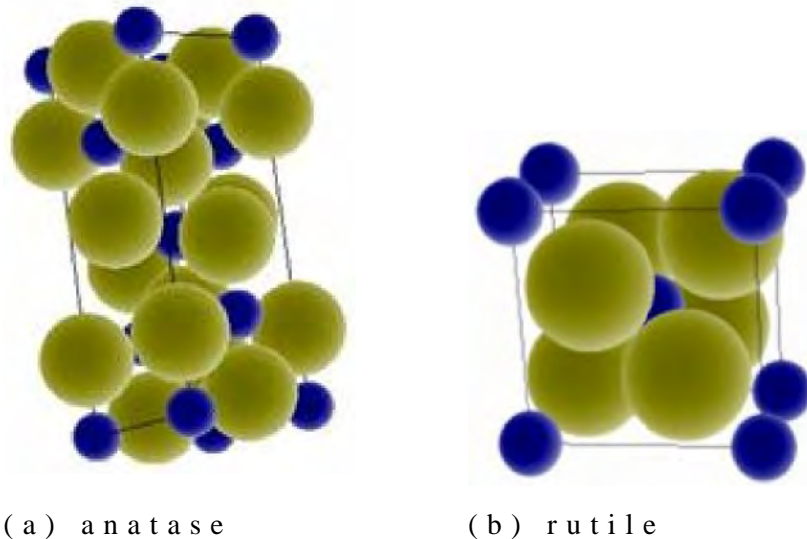


Figure I. 8 : Structures cristallines du TiO₂ : O:Ti ----- O:O

Leurs principales caractéristiques structurales sont données le tableau I-5

Tableau I. 5 : données structurales sur l'anatase et le rutile, d'après.

	Paramètres de maille 25°C	Groupe d'espace	densité
Rutile	a=b=4,593 Å C=2,959 Å	D _{4h}	4,20 à 5,60
Anatase	a=b=3,785 Å C=9,514 Å	D _{4h}	3,82 à 3,97

La poudre P25 (DEGUSSA), largement utilisée en photocatalyse, est un mélange composé à 80 % d'anatase et à 20 % de rutile. Il possède une surface spécifique de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et des tailles de particules de l'ordre de 20 nm.

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [Blake et al., 1999]. L'anatase a un gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (441 nm), correspondant à la lumière ultraviolette [Rajeshwar, 1995]. Il a été montré que l'anatase était la forme la plus active [Schindler et al., 1990 ; Hsien et al., 2001] sur le plan photocatalytique. De plus le potentiel de la bande de conduction de l'anatase est plus négatif que celui du rutile, ce qui favorise la réduction de dioxygène et par conséquent la diminution des recombinaisons (e^- / h^+), rendant la forme anatase plus efficace [Tanaka et al., 1991]. La forme utilisée dans les différents usages industriels est presque toujours la forme rutile. Ohmori et al (2000) a montré que les performances photocatalytiques du rutile dépendaient fortement du procédé de préparation et de la nature du composé à traiter. Dans l'industrie, les poudres de TiO_2 sont principalement produites par l'attaque d'acide sulfurique sur de l'ilménite ($\text{Fe}_{II}\text{Ti}_{IV}\text{O}_3$, minéral naturel contenant entre 45 % et 65 % en masse de TiO_2) ou par le procédé mis en place par du pont de Nemours ou l'extraction du titane se fait par carbochloration, entre 800 °C et 1000 °C, à partir de minerais riches en TiO_2 [Lafont, 2003].

Le TiO_2 est utilisé en photocatalyse sous deux formes : en suspension ou en film supporté. Les couches minces de TiO_2 peuvent être déposées sur différents supports tels que le verre, charbon actif et graphite exfolié [Tsumura et al., 2002]. Une poudre en suspension permet d'obtenir un très bon son contact réactionnel entre le milieu aqueux et le catalyseur, mais pose quelques problèmes pour son extraction du milieu. En revanche, un film de TiO_2 supporté apporte certes un avantage pour l'élimination du catalyseur, mais diminue l'efficacité du TiO_2 du fait d'une surface d'échange plus réduite qu'une poudre.

I. 3.4. 2 - Utilisation photocatalytique du TiO_2 dans le visible

La lumière utilisable pour les réactions photocatalytiques avec TiO_2 , est limitée à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet (UV) (figure I - 9).

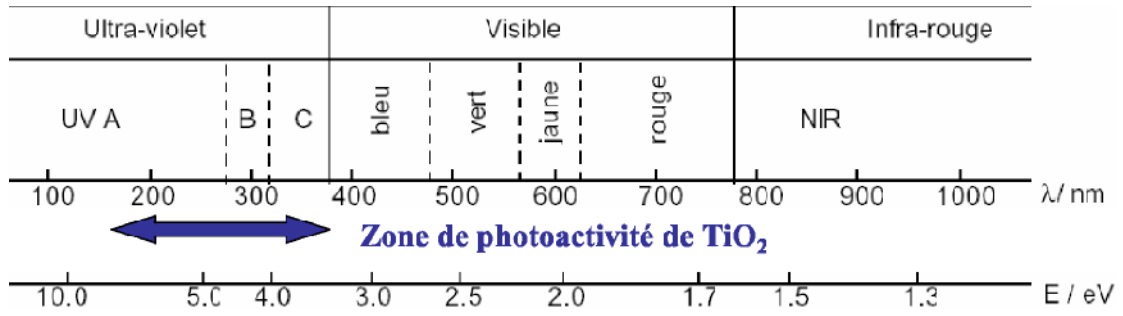


Figure I. 9 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 .

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en terme d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5 % de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO_2 anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible.

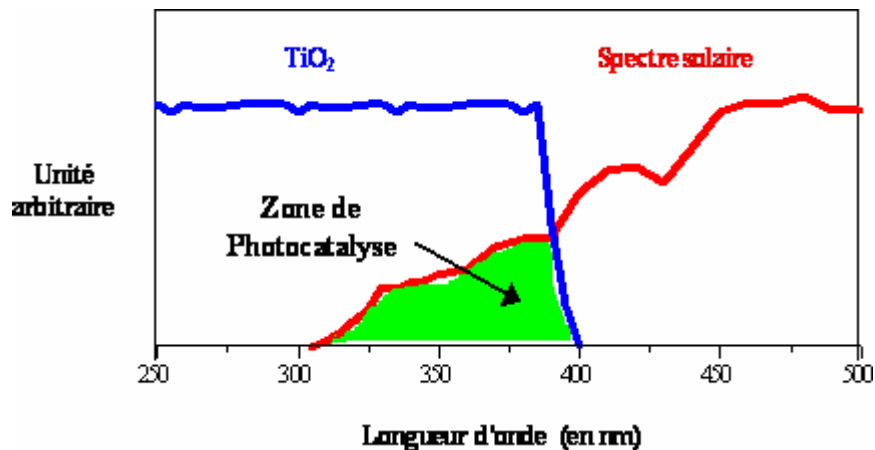


Figure I. 10 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO_2 .

Dans le milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteur. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du TiO_2 dans l'eau [Mills et al., 1977].

Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO_2 . Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante: $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20 % à 30 % de mieux [Anpo, 2000 ; Zang et al., 2000]. Les résultats d'une étude récente [Shah et al., 2003], montrant l'augmentation de l'activité photocatalytique du TiO_2 dopé par des ions de métaux de

transitions sont présentés sur la figure I - 11 .

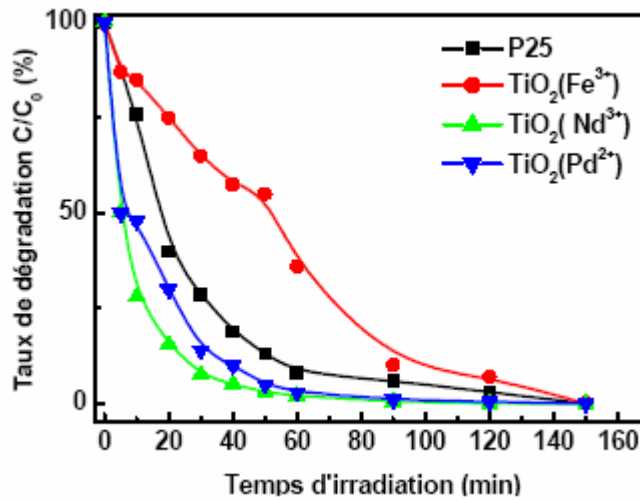


Figure I. 11 : Effet des dopants sur la photoactivité du TiO₂ (d'après [Shah et al., 2003]).

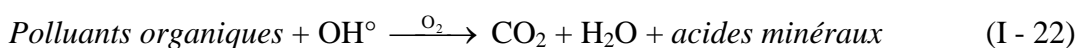
I. 3.5 - Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

I. 3.5.1 - Influence de la surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les e⁻ et les h⁺ avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires e⁻/h⁺. Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante [Piscopo, 2002 ; Kaneko et al., 2002].

I. 3.5.2 - Influence d'accepteurs d'électrons (O₂, H₂O₂, ...)

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement d'origine organique. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire :



L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur [Henderson et al., 1999]. L'oxygène diminue la recombinaison électron/trou et forme des espèces O₂^{o-} très réactives [Konovalova et al., 1999].

La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression en oxygène (p_{O_2}) dans l'eau. Dans tous les cas, la différence entre l'air ($p_{O_2} = 0,21$ atm) et l'oxygène pur ($p_{O_2} = 1$ atm) n'est pas drastique. Ceci est très encourageant dans le cas d'un pilote industriel car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable.

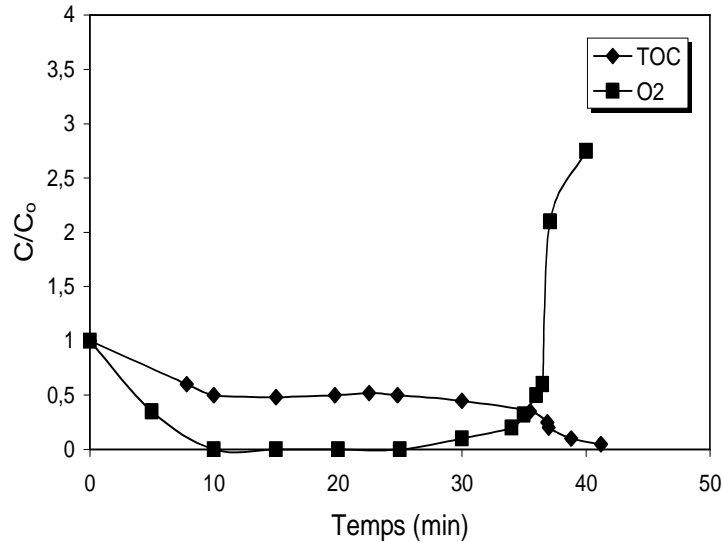


Figure I. 12 : Exemple d'effet de la concentration en oxygène dissous sur la minéralisation photocatalytique [Malato, 2002].

La figure I. 12 représente l'effet de l'oxygène sur la cinétique de dégradation d'un polluant suivie par la concentration en Carbone Organique Total (TOC). Lorsque tout l'oxygène a été consommé, la photominéralisation s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation.

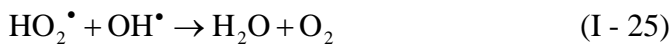
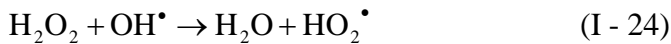
L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène est un meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène [Baudin et al., 2000]. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3,0 eV tandis que pour le H_2O_2 elle est de 2,2 eV. De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH° par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié. Le pH

du milieu joue un rôle important car l'ajout de H₂O₂ conduit à la formation de radicaux hydroperoxydes HO₂[•] en milieu acide :



Le pK_a de la réaction précédente est de 4,88. La réaction de formation des radicaux HO₂[•] est donc favorisée en milieu acide. Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent :



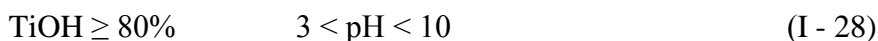
A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en H₂O₂ a un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

I. 3. 5. 3 - Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du photocatalyseur. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le point de charge nulle, Le PCN de TiO₂ est situé autour de 6 - 7 (en unités de pH). Dans le cas de la poudre P25 (DEGUSSA), qui est à l'heure actuelle, la plus utilisée en photocatalyse expérimentale, il se situe autour de 6,5. Avant et après ce PCN, la surface hydroxylée de l'oxyde est alors chargée:



Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par Kormann et al (1991), pK_{TiOH₂⁺} = 2,4 et pK_{TiOH} = 8. La spéciation des espèces en fonction du pH est la suivante :



Dans ces conditions, si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques

ionisés, leur dégradation sera très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du photocatalyseur diminuant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur.

L'influence du pH sur la taille des particules de TiO_2 en suspension aqueuse est représentée sur la figure I. 13.

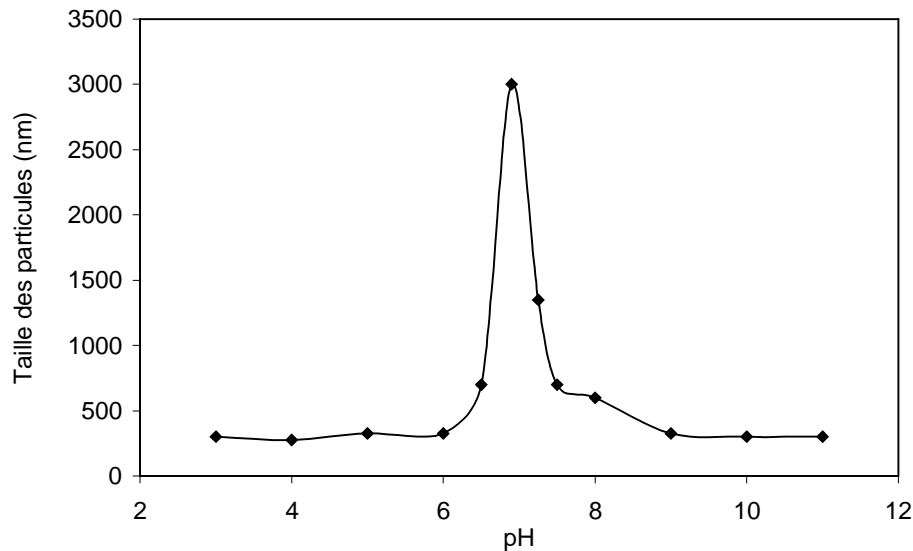


Figure I. 13 : Influence du pH sur la taille moyenne des particules de TiO_2 P25 en solution aqueuse ($[\text{TiO}_2]=0,2 \text{ g/L}$).

Lorsque le pH approche du pH_{PZC} , la charge de surface de l'oxyde disparaît. Il y a donc beaucoup moins d'interactions électrostatiques qui favorise la dispersion du catalyseur en suspension. Cela induit un phénomène d'agrégation et de formation de cluster de TiO_2 . Il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à $\text{pH}=7$ car les clusters limite la transmission et l'absorption de la lumière.

I. 3. 5. 4 - Influence de la concentration initiale en polluant modèle (L-H)

Pour une faible concentration initiale en polluant, l'expression de la vitesse de photominéralisation de ce polluant organique suit la loi cinétique de langmuir-hinshelwood (L-H) que nous allons décrire ultérieurement. Cependant, plusieurs cas sont tout d'abord à envisager au préalable:

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

Pour les études cinétiques, on ne peut pas déterminer si le processus se produit à la surface du catalyseur ou bien en solution. L'isotherme de L-H a été utilisée en premier dans la modélisation. Il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont "relatifs". Ils servent à décrire la vitesse de dégradation d'un composé, mais ils n'ont pas vraiment de réalité physique. Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur.

Dans ces conditions, on peut définir deux situations extrêmes pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur:

- (a) le polluant et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du Catalyseur.
- (b) le réactif et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes types de sites actifs du catalyseur.

Si l'on applique le modèle de L-H, la vitesse de réaction, v , est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant θ_x . L'expression que l'on obtient s'écrit pour les deux cas:

$$\text{Cas (a)} \quad v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C + K_s C_s} \quad (\text{I - 31})$$

$$\text{Cas (b)} \quad v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (\text{I - 32})$$

Avec K_r : la constante de vitesse de la réaction, K : la constante d'adsorption du réactif, C : la concentration au temps t , K_s : la constante d'adsorption du solvant, C_s : la concentration du solvant (si le solvant est de l'eau $C_s \sim 55.5 \text{ mol.L}^{-1}$). Comme $C_s \gg C$, on peut alors considérer C_s est quasiment constante, et que la partie de la surface recouverte par l'eau est toujours identique. On peut alors intégrer les équations (I - 31) et (I - 32) et l'on obtient:

$$\text{Cas (a)} \quad \ln\left(\frac{C_o}{C}\right) + \frac{K}{1 + K_s C_s} (C_o - C) = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} t \quad (\text{I - 33})$$

$$\text{Cas (b)} \quad \ln\left(\frac{C_o}{C}\right) + K(C_o - C) = k_r K t \quad (\text{I - 34})$$

Avec :

C_o : la concentration initiale. Si l'on considère une concentration initiale, C_o , très faible, les équations peuvent être réduites en une équation de cinétique de premier ordre:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = k' t \quad (\text{I - 35})$$

Avec k' , la constante de vitesse apparente.

Ainsi, si l'on trace $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer la constante de vitesse apparente K' . Pour connaître K_r et K , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations C_0 [Florence, 2004].

I. 3. 5. 5 - Influence du flux lumineux

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 vers l'ordre 0.5 [Ollis, 1991 ; Hermann, 1995]. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et OH°) [Modestov et al., 1998]. D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0, indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse [Chang et al., 2000 ; Chen et al., 2001]. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs supportés, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système [Piscopo, 2002].

I. 3. 5. 6 - Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation 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°C et 50°C. Cependant, à très faible température (entre -40°C et 0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre 70°C et 80°C, pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [Piscopo, 2002]. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique.

I. 3. 5. 7 - Influence du champ quantique

En photochimie, le concept appelé champ quantique ϕ , est utilisé pour évaluer les résultats obtenus et comparer différentes conditions expérimentales. Le champ quantique (ϕ) est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui ont réagi (Δn) et la quantité de photons absorbés par le système (N_a) [Emeline et al., 1999] :

$$\phi = \frac{\Delta n}{N_a} \quad (\text{I - 36})$$

Le système hétérogène est constitué de TiO_2 solide, d'oxygène gazeux (bulles ou dissous) et d'une multitude de composés aqueux (anions, protons, produits intermédiaires, ...). En conclusion, la quantité de photons absorbés par le catalyseur est très difficile à déterminer expérimentalement. Pour la calculer, il faut :

- Évaluer l'absorption de la lumière d'un mélange réactif très complexe qui change de composition au cours de la réaction ;
- Déterminer le flux de photons qui arrive à la surface du catalyseur pour le rendre photoactif ;
- Estimer la part de photons absorbés et dispersés.

Ces travaux sont très difficiles à réaliser. Il faut se souvenir qu'en catalyse hétérogène, la vitesse de réaction est principalement influencée par la quantité de catalyseur dans le système. En photocatalyse, il faut inclure le nombre de sites actifs à la surface du catalyseur. Mais le nombre de sites actifs ainsi que la surface de catalyseur irradiée sont indéterminés.

Afin de simplifier les calculs, l'irradiation du catalyseur se fait à l'aide d'une source monochromatique. La valeur de N_a obtenue permet de calculer le champ quantique estimé ϕ_e . Aucune distinction n'est faite entre les photons correspondants à chaque longueur d'onde, pourvu qu'ils aient tous le même effet à la surface du catalyseur. Cette simplification est acceptée comme valide [Dillert et al., 1999]. Par conséquent, les champs quantiques rapportés ont été calculés sur une faible gamme de longueurs d'ondes et sont rapportés à tout le spectre solaire.

La photo-conversion du phénol a été choisie comme polluant standard et le TiO_2 DEGUSSA P25 comme photocatalyseur standard. Le choix du phénol a été dicté par le fait que cette structure moléculaire est présente dans presque tous les polluants organiques, et qu'il est

essentiellement dégradé par oxydation et non par réduction. On peut alors introduire l'efficacité photonique relative (ζ_r) par la relation suivante [Dionysiou et al., 2000] :

$$\zeta_r = \frac{\text{vitesse disparition du polluant}}{\text{vitesse disparition du phénol}} \quad (\text{I - 37})$$

A partir de la vitesse de réaction, pour les substances tests et le phénol, obtenue sous des conditions expérimentales identiques, il n'est pas possible de mesurer le flux photonique réellement efficace. L'utilisation de l'efficacité photonique relative permet des comparaisons d'efficacité pour différents procédés réalisés au laboratoire et dans les installations semi-industrielles. L'efficacité photonique relative est indépendante des paramètres photocatalytiques fondamentaux (intensité lumineuse, géométrie du réacteur et concentration en TiO_2). Cependant, elle dépend de la concentration initiale du polluant et de la température. Dans tous les cas, en se basant sur la cinétique de dégradation, l'efficacité photonique relative illustre seulement un aspect de la photodégradation et est utilisée pour comparer différents systèmes photocatalytiques pour le traitement de l'eau.

I. 3. 5. 8 - Influence d'ions en solution

La présence d'ions métalliques est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques. Ainsi, la variation de la vitesse de photodégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques, et d'autres composés organiques en présence d'ions métalliques, essentiellement Cu^{2+} , Fe^{3+} et Ag^+ [Litter, 1999].

Sykora et al (1997), ont montré que l'influence des ions est fortement dépendante du type et de la concentration de l'ion considéré. La variation de la vitesse de photodégradation par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison trou/électron. La vitesse d'annihilation électron/trou étant réduite, ce qui augmente la quantité de radicaux hydroxyles à la surface du TiO_2 .

Un des paramètres les plus importants qui affecte l'efficacité du processus photochimique est le potentiel rédox standard du couple $\text{TiO}_2/\text{M}^{n+}$ car peu d'espèces avec un potentiel réducteur

sont plus positives que la bande de conduction et peuvent être photoréduites (figure I.14) [Chenthamarakshan et al., 2000].

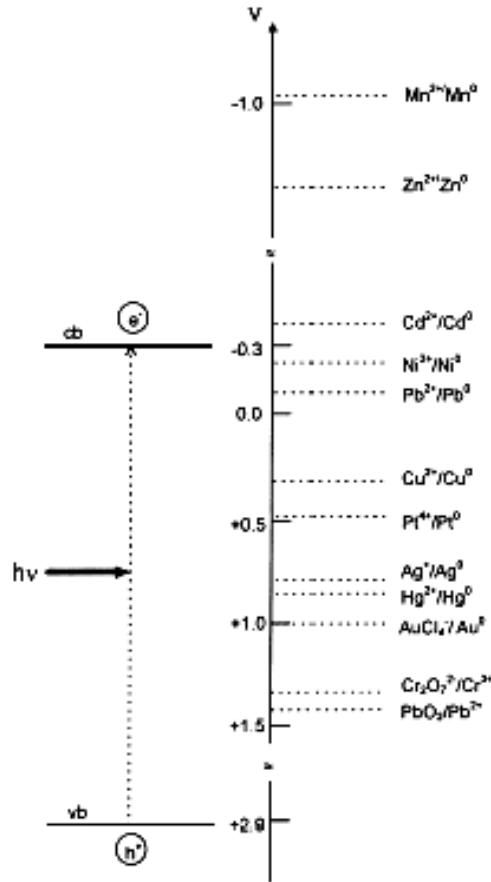
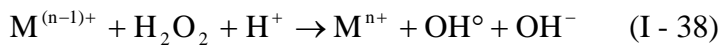
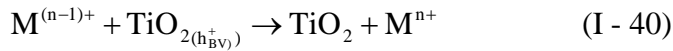


Figure I. 14 : Potentiel rédox standard du TiO₂.

Les cations métalliques sont capables d'augmenter la vitesse d'oxydation photocatalytique en participant également à des réactions homogènes de type Fenton qui produisent également des radicaux hydroxyles (OH°) [Benitez et al., 2001]. L'ion métallique peut réagir en l'absence de peroxyde d'hydrogène, mais la vitesse d'oxydation peut augmenter encore plus par l'ajout de H₂O₂ :



Si l'ion métallique est déposé à la surface du semi-conducteur, les réactions de type Fenton n'ont pas lieu. Il a été montré que les réactions de Fenton peuvent être réalisées en présence de lumière, on parle alors de réaction de photo-Fenton [Benitez et al., 2001]. Dans les réactions classiques de Fenton, la forme réduite de l'ion est consommée, et la réaction s'arrête progressivement. L'avantage du système photo-Fenton est la régénération de la forme réduite par oxydation photocatalytique :



L'ion le plus utilisé pour les réactions de photo-Fenton est Fe^{3+} .

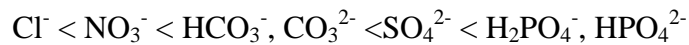
L'effet de différents cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) sur la dégradation photocatalytique du phénol a été étudié entre autres par Brezova et al (1997). Ils ont montré que la vitesse de dégradation est fortement dépendante du potentiel réducteur du cation mais peu de la concentration en ions. Les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} ne montrent aucune influence sur la cinétique de photodégradation du phénol. Les ions Mn^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} ralentissent la dégradation du phénol. La présence d'ions Cr^{3+} arrête totalement la réaction de dégradation. L'effet des ions Mn^{2+} et Co^{2+} est expliqué par un transfert d'électrons entre la surface du catalyseur et les ions. Cela entraîne une diminution de production de radicaux OH° et une adsorption compétitive des ions avec le phénol. L'effet des ions Cr^{3+} est attribué au fait que les cations créent des sites accepteurs/donneurs d'électrons jouant le rôle de centre de recombinaison.

Cependant, Sykora et al (1997), ont montré que l'influence des ions est fortement dépendante de la concentration en ion considéré. Ainsi, la photodégradation du phénol par TiO_2 en suspension est accélérée par la présence d'ions Cu^{2+} jusqu'à une concentration de 1 mmole, au-delà, la cinétique de dégradation est fortement diminuée [Yang et al., 1999].

L'effet néfaste d'une grande concentration en ions peut s'expliquer par l'oxydation par les radicaux hydroxyles de l'ion métallique réduit. D'autres effets peuvent être cités ; ainsi Sclafani et al (1991), ont étudié l'effet d'une grande concentration en ions Fe^{3+} sur la cinétique de photodégradation du toluène. Ils ont montré que les ions absorbent les radiations U.V. nécessaires au photocatalyseur. De plus, les ions métalliques précipitent sous forme d'hydroxyde selon le pH et la solution devient de plus en plus opaque au rayonnement [Butler et al., 1993].

Chen et al (1997), ont étudié l'effet d'inhibition, par des ions inorganiques, de l'adsorption de dichloroéthane (DCE) à la surface du TiO_2 . Ils ont montré que les ions sont en compétition d'adsorption avec le DCE et que les constantes de cinétique d'adsorption varient avec une faible quantité d'ions en solution. Les cinétiques d'adsorption dépendent du transfert de

masse du DCE. En effet, le transfert de masse des ions est beaucoup plus rapide. Ils ont classé l'influence de certains ions suivant leur affinité avec la surface du TiO_2 :



L'ordre de ces ions est identique pour leur influence sur la cinétique de photodégradation du DCE. Il n'y a qu'une inversion des ions Cl^- et NO_3^- .

I. 3. 5. 9 - Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend fortement du mode de préparation du TiO_2 et des conditions expérimentales [Kaneko et al., 2002 ; Gao et al., 2001]. Il est possible de comparer la photoactivité de différentes poudres et d'essayer de comprendre pourquoi des catalyseurs, apparemment identiques, présentent des activités photocatalytiques différentes.

La différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile (la vitesse est beaucoup plus grande pour le rutile [Schindler et al., 1990]. Ce paramètre joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions.

Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases, et plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent être considérés :

- La surface hydroxylée du catalyseur est le paramètre le plus important [Znaidi et al., 2001] car les groupements hydroxyles sont essentiels dans le mécanisme de photodégradation. La présence de groupements hydroxyles à la surface du TiO_2 favorise l'adsorption de O_2 qui est réductible par capture d'électrons photoproduits. Par exemple, la faible réactivité photocatalytique des échantillons préparés à haute température (nécessaire pour la formation du rutile) peut être expliquée par une déshydratation irréversible de la surface du catalyseur, diminuant la production de radicaux OH° ;
- La taille des particules est un autre paramètre important. En effet, des petites particules présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse et favorisent donc les interactions photons/catalyseur/polluants à dégrader. Elles permettent également une meilleure dispersion des photons dans la solution à traiter ;

➤ La surface spécifique du catalyseur : elle est proportionnelle à la taille des particules et joue un rôle important dans les interactions catalyseur/polluants. Il a été montré que plus la surface spécifique est grande, plus les polluants peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur et peuvent réagir rapidement avec les radicaux hydroxyles formés à la surface du TiO_2 [Tamura et al., 1996]. Plus la température du traitement thermique est longue, plus la surface spécifique du catalyseur devient faible à cause d'une déshydratation de la surface.

Les échantillons de TiO_2 préparés à partir de TiCl_3 ou de TiCl_4 par précipitation du précurseur en milieu aqueux avec de l'ammoniaque ou de la soude, présentent des activités catalytiques totalement différentes pour la photodégradation de phénol [Palmisano et al., 1997].

Les échantillons dérivés de TiCl_3 sont obtenus principalement dans la phase anatase après un traitement thermique compris entre 873-923 K pendant 3 à 192 heures. Ils ont tous une activité photocatalytique mais à des degrés différents. La phase rutile peut être obtenue après un traitement thermique plus long ou par une augmentation de la température à 1073 K.

Les échantillons dérivés de TiCl_4 montrent une quantité significative de rutile après un traitement thermique à l'air entre 673-823 K pendant 3 à 24 heures. Pour une température supérieure à 873 K et/ou par une durée du traitement thermique plus longue, la phase rutile devient unique ou dominante. Cependant, en dehors d'une différence structurale due à des préparations différentes, les échantillons d'anatase obtenus à partir de TiCl_4 sont plus photoactifs que ceux obtenus à partir de TiCl_3 [Palmisano et al., 1997].

De plus, les échantillons obtenus à partir de TiCl_4 (constitués majoritairement de rutile) sont plus photoactifs quand le traitement thermique n'excède pas 973 K pendant trois heures. Alors qu'après un traitement thermique des échantillons préparés à partir de TiCl_3 , ceux-ci forment une phase rutile très peu active.

Pour résumer les différents points :

- Des différences de photoactivité sont mises en évidence pour un même semi-conducteur (TiO_2), pour la phase rutile et anatase quand les méthodes de préparations sont différentes ;
- La phase rutile obtenue à partir de TiCl_4 est photoactive quand elle est obtenue à une température inférieure à 973 K et inactive quand la température est supérieure à 973 K ;
- La phase rutile est obtenue à partir de TiCl_3 seulement pour une température de 1073 K ou après un long traitement thermique entre 923-973 K. Cette phase ne présente pas de caractère

photoactif mais quand elle est mélangée à de l'anatase (obtenu par la même méthode mais à une température plus faible) la photoactivité est plus grande que celle des échantillons préparés à partir de TiCl_4 .

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 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 TiO_2 , qui est le catalyseur privilégié des réactions photocatalytiques.

Après avoir présenté les principes généraux de la photocatalyse, et les facteurs influençant la cinétique de photodégradation, nous avons montré l'intérêt de l'utilisation du TiO_2 comme photocatalyseur ainsi que les limitations pour son utilisation en lumière solaire. Il existe cependant des moyens pour déplacer sa photoactivité vers la lumière visible par ajout de dopants à base d'ions de métaux de transition.

L'utilisation de la photocatalyse pour le traitement de l'eau et de l'air est une technique très prometteuse qui fait l'objet de nombreuses recherches. Cette technique semble aussi bien adaptée à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour la désodorisation ou la désinfection que pour des applications extérieures. Toutefois, il apparaît qu'elle n'est industriellement rentable qu'à partir du moment où le catalyseur est supporté, en évitant ainsi des étapes supplémentaires pour la récupération du photocatalyseur dans le traitement d'effluents liquides.

La photocatalyse hétérogène par le TiO_2 est influencée par un grand nombre de facteurs. Ainsi, pour obtenir une bonne activité photocatalytique il est nécessaire de travailler dans les conditions suivantes :

- ❖ La concentration en catalyseur doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluant mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement ;
- ❖ Être en milieu acide ou basique pour que le TiO_2 ait une charge de surface (en fonction du polluant à détruire). Cette charge permet d'augmenter mais aussi de diminuer l'adsorption des polluants sur le catalyseur ;
- ❖ Il n'est pas nécessaire de travailler avec une source lumineuse très puissante car le processus est limité par le transfert de masse à la surface du catalyseur. Toutefois, il est impératif d'avoir le champ quantique le plus élevé possible ;
- ❖ La température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation, une température ambiante permet des économies d'énergie ;
- ❖ En présence d'accepteurs d'électrons tels que O_2 ou H_2O_2 pour diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. La recombinaison des charges est également diminuée en présence d'ions métalliques en solution ;
- ❖ Enfin, il est préférable d'utiliser un catalyseur supporté pour éviter l'étape de filtration à la fin du traitement photocatalytique.

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. 1 Réactifs

Les solutions de composés organiques ont été préparées dans de l'eau bi-distillé. Les différents réactifs employés au cours de cette étude ont été utilisés sans purification préalable :

○ Méthyle orange (MeO)	Merck (>99.5 %)
○ Acide chlorhydrique (HCl)	Merck (25 %, d = 1.18)
○ Acide sulfurique concentré (H ₂ SO ₄)	Merck (99%; d = 1.84)
○ Acide perchlorique (HClO ₄)	Merck (70 %, ρ = 1.67 kg.l ⁻¹)
○ Chlorure de sodium (NaCl)	Labosi (99.5 %)
○ Chlorure de Potassium (KCl)	Labosi (99.5 %)
○ Hydroxyde de sodium (NaOH)	Carlo Erba (98 %)
○ Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	Labosi (30 %, d ₂₀ ⁴ =1.11)
○ Nitrate de sodium (NaNO ₃)	Fluka (>99 %)
○ Persulfate de sodium (Na ₂ S ₂ O ₈)	Prolabo (99 %)
○ Phosphate de sodium (Na ₂ HPO ₄)	Prolabo (99%)
○ Chlorure de calcium (CaCl ₂)	Prolabo (99.5%)
○ Chlorure de baryum (BaCl ₂)	Labosi (99%)
○ sulfite de sodium (Na ₂ SO ₃)	Prolabo (99%)

II. 2 Semi-conducteurs

- ❖ dioxyde de titane (TiO₂) Degussa P25
- ❖ dioxyde de titane Millenium Tiona PC50.
- ❖ dioxyde de titane Millenium Tiona PC100.
- ❖ dioxyde de titane Millenium Tiona PC105.
- ❖ dioxyde de titane Millenium Tiona PC500.

La société Millenium Inorganique garde une certaine confidentialité sur les structures de ces produits.

II. 3 Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau bi-distillée. Etant donné les faibles concentrations en colorant dans ce travail (5 - 30 mg.L⁻¹) (figure II. 1). Les solutions aqueuses de MeO ont été préparées à partir d'une dilution d'une solution concentrée ([MeO] = 100 mg.L⁻¹). Les concentrations exactes des solutions ont été déterminées par spectrophotomètre d'absorption UV visible à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

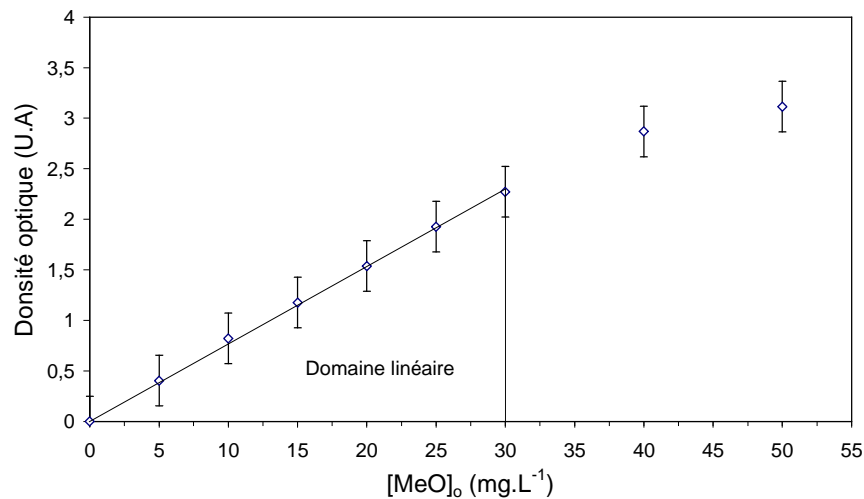


Figure II.1 : Courbe d'étalonnage du Méthyle orange

II. 4 Appareillage analytique

II. 4.1 Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "Helios α -Unicam spectronic" piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

II. 4.2 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, 7 et 10.

Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide sulfurique (H_2SO_4), chlorure d'hydrogène (HCl), acide perchlorique ($HClO_4$), l'acide nitrique (HNO_3) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basique.

II. 4.3 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. Deux sondes sont disponibles au laboratoire, elles mesurent 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.

II. 4.4 Dispositif d'irradiation photonique monochromatique à 365 nm

Les irradiations ont été effectuées à 365 nm à l'aide d'un dispositif équipé d'une, deux ou trois 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.

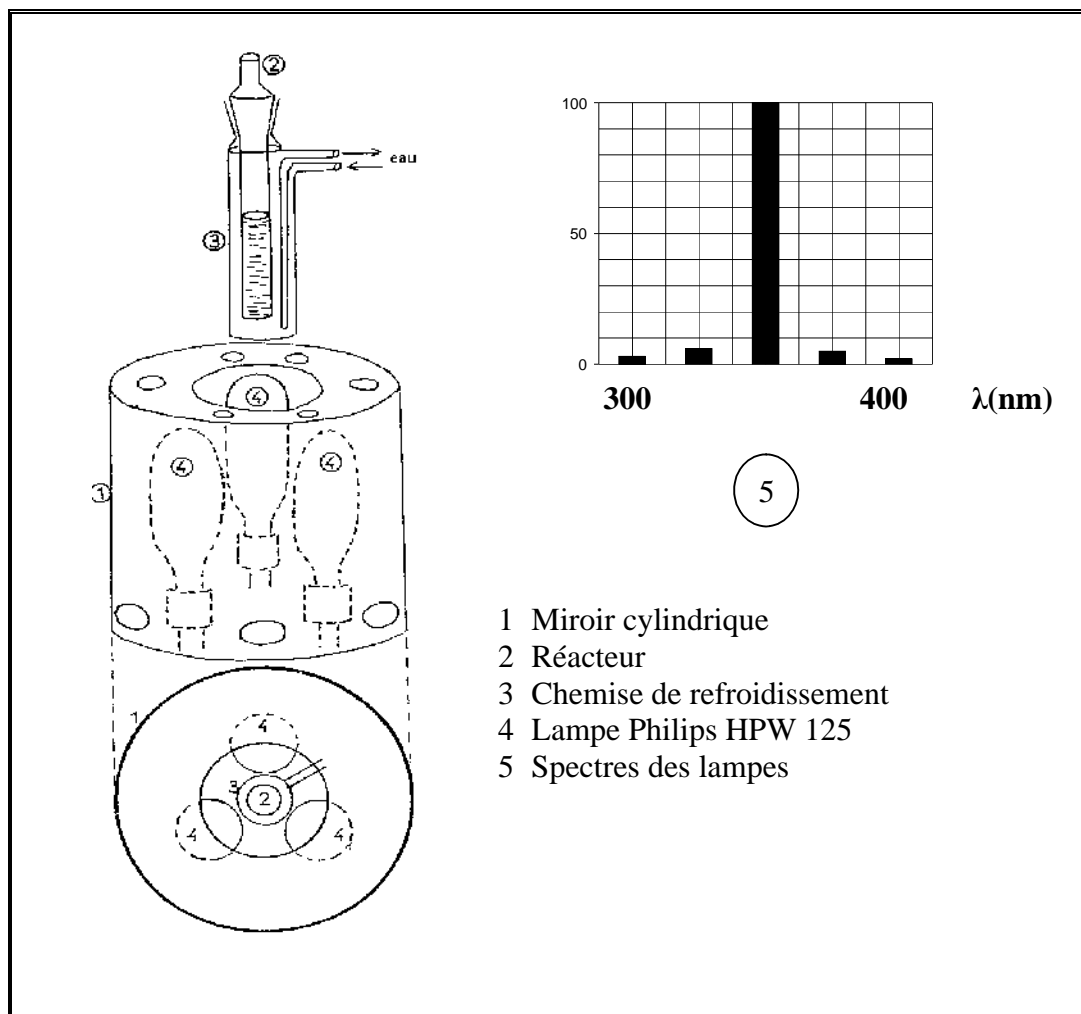


Figure II. 2 : Dispositif d'irradiation monochromatique (à 365 nm).

II. 5 Protocole expérimental

II.5.1 Cinétique d'adsorption d'un composé sur un catalyseur

Toutes les études d'adsorption de méthyle orange sur P25 et PC500 ont été menées dans le réacteur BATCH de 50 ml. Il est parfaitement agité par un agitateur magnétique et sa température est contrôlée par la circulation d'eau dans la double enveloppe du réacteur assurée par un bain thermostaté. La température peut varier de 0 à 80 °C.

La plage de variation de température choisie pour cette étude a été de 20°C à 60°C, pour simuler fidèlement les températures qu'il est possible de rencontrer naturellement dans une rivière ou dans un bassin de collecte d'effluents. De plus le réacteur est maintenu à l'obscurité pendant toute la durée de l'expérience, pour que TiO₂ n'ait pas d'activité photocatalytique parasite.

Le catalyseur est placé dans le réacteur, directement sous forme de poudre de dioxyde de titane.

A l'instant $t = 0$, débute la cinétique d'adsorption. Un prélèvement est aussitôt effectué. Ensuite, des échantillons sont prélevés à la seringue à 1, 5, 10, 15, 30, 60 et 90 minutes. Les échantillons contenant de la poudre de TiO₂ sont filtrés sur filtres Millipore 0,45 µm. Les concentrations en méthyle orange sont analysés par spectrométrie UV-Visible dans le domaine de longueur d'onde variable (200 à 800 nm).

II.5 2 Dégradation photocatalytique

Le mode opératoire d'une expérience de dégradation photocatalytique est décrit ci-dessous.

Une solution aqueuse de méthyle orange est préparée à partir d'une solution mère concentrée, en générale 100 mg.L⁻¹. Les solutions mères, si elles ne sont pas utilisées au bout d'une semaine, sont jetées et re préparées.

Le catalyseur est introduit dans le réacteur sous forme de poudre en suspension (P25 et PC500), 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 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 dans l'enceinte du réacteur. En pratique, au bout d'un temps égal à 20 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 $t = 0$ 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. Elle est en général de 60 minutes ou de 90 minutes, parfois plus, si l'on cherche à atteindre la minéralisation totale ou que l'on traite des solutions concentrées.

Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par un emballage opaque (aluminium). Les échantillons sont filtrés sur filtres Millipore 0,45 μm . L'analyse est effectuée dans les heures qui suivent le prélèvement.

CHAPITRE III

***ADSORPTION DE COMPOSES
ORGANIQUES SUR MEDIAS
PHOTOCATALYTIQUES***

Introduction

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale indispensable à la photocatalyse, procédé hétérogène nécessitant un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. Les interactions entre le photocatalyseur solide et les molécules organiques en phase liquide jouent donc un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique. L'adsorption d'un polluant organique modèle, le méthyle orange, et d'un interfèrent modèle, a donc été étudiée sur TiO₂ en poudre. Pour plus d'informations sur les mécanismes d'adsorption, se référer au paragraphe I.2 du chapitre premier.

Parmi l'ensemble des polluants organiques de l'eau, le choix du méthyle orange nous a semblé judicieux. Sa structure est simple, mais il comporte un cycle aromatique et les groupements sulfonates (SO₃⁻), tous deux souvent présents dans les polluants aquatiques. La présence d'intermédiaires porteurs de fonctions oxygénées a aussi été signalée lors de la dégradation photocatalytique de la plupart des composées aromatiques. Le méthyle orange sera donc un bon moyen d'appréhender les mécanismes et cinétiques d'adsorption puis de dégradation photocatalytique de polluants organiques, et de quantifier leur efficacité. De plus le méthyle orange est un composé très utilisé dans l'industrie chimique.

L'adsorption du méthyle orange a donc été étudiée sur différents photocatalyseurs, pour comprendre l'impact de la présence de matière organique naturelle sur les mécanismes d'adsorption du composé modèle de notre travail.

L'adsorption est un traitement efficace pour enlever la matière organique, particulièrement quand la charge moléculaire est importante et la polarité est faible. Dans la mise en œuvre d'un matériau adsorbant et pour le dimensionnement d'un réacteur, il est nécessaire de disposer de la capacité et la vitesse d'adsorption.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier et de modéliser l'adsorption du méthyle orange sur TiO₂ P25 et PC500 en solution aqueuse afin de déterminer les caractéristiques liées aux cinétiques d'adsorption et les étapes limitant ces cinétiques.

III.1 Caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange (MeO)

Les aminoazobenzène sont protonés en fonction du pH aussi bien sur le groupe amino que sur l'azote-b du groupe azo. Pour les hydroxyazoïques, c'est le groupe -OH qui est impliqué dans un équilibre acide-base. Lorsque les colorants fixent des protons, les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont déplacées et la coloration de la solution change. Cette faculté de changer de couleur en fonction du pH fait que les colorants azoïques sont souvent utilisés comme indicateurs colorés dans des réactions de dosage acido-basique (figure III.1).

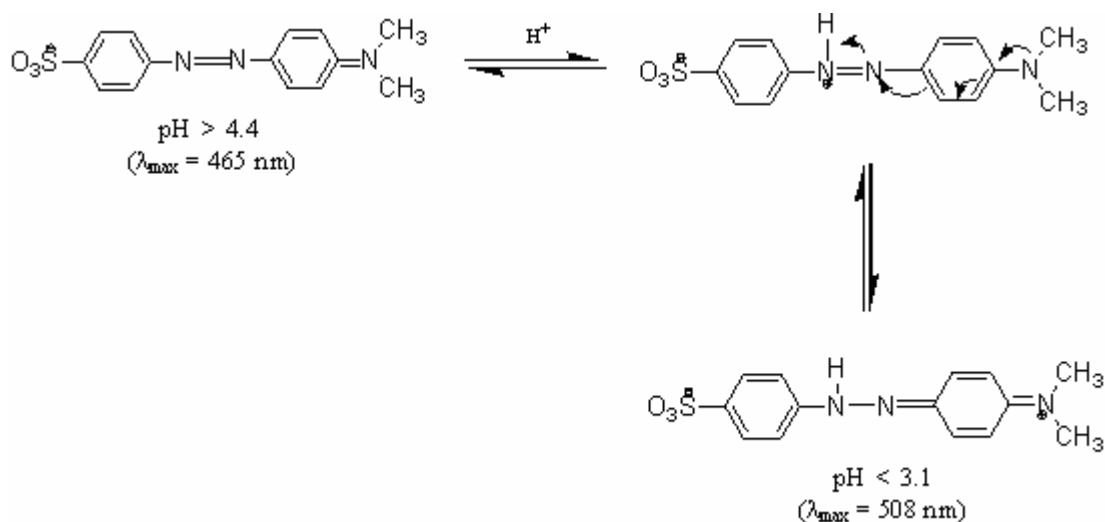


Figure IV. 1 : Utilisation du méthyle orange comme indicateur coloré dans les titrages acido-basiques.

Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III. 1 : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange.

Composé	
Structure	
Masse Moléculaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	327.34
pKa	3.7
Solubilité	5.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau à 20°C 1.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans éthanol à 20°C
Couleur	Rouge orangé à $\text{pH} < 3.2$ et Jaune à $\text{pH} > 4.4$.
Fonction	Sulfonate de Sodium (SO_3Na), groupement Azo ($\text{N}=\text{N}$) et Amine tertiaire
DL50 ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$)	4100

III.1.1 Détermination du pK_a

Pour déterminer le pK_a de MeO, nous avons enregistré le spectre d'une solution 10 mg.L^{-1} à plusieurs pH compris entre 1 et 12. Par la suite, nous avons tracé la densité optique (DO) en fonction du pH. D'après les résultats reportés dans la figure III.2, la valeur du pK_a est de 3.7. Ce résultat est en parfait accord avec celui donné par la littérature (la valeur théorique du $pK_a = 3.7$).

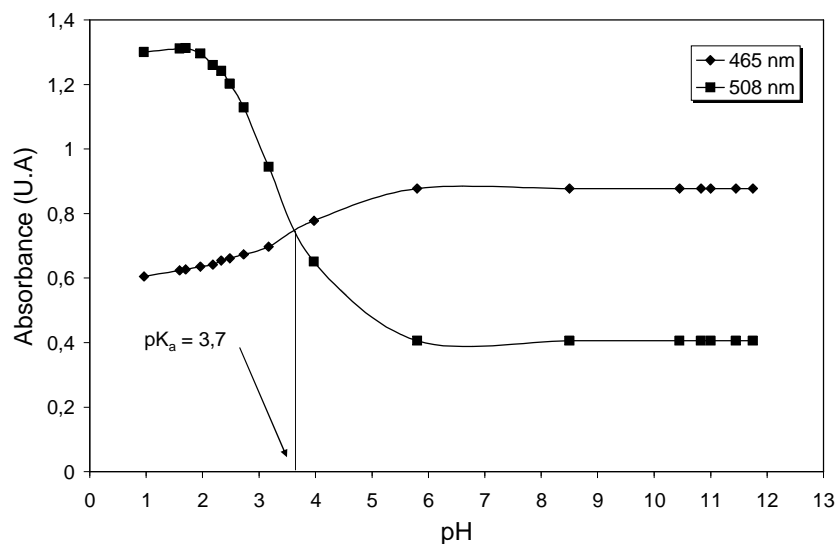


Figure III. 2 : Détermination pK_a du méthyle orange.

III.1.2 Spectre d'absorption UV- Visible

Le spectre d'absorption UV/Visible d'une solution aqueuse de MeO (10 mg.L^{-1}) à $pH_{\text{libre}} = 6.0$, présente deux bande (figure III. 3), une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé à 465 nm avec un $\epsilon = 27094.58 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et une bande d'absorption plus faible situé à 272 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) dont le coefficient d'extinction molaire est égal à $\epsilon = 10923.99 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La bande visible est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement AZO ($\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$). Cette dernière est responsable de la coloration orange qui caractérise le MeO à cette valeur de pH. Pour augmenter la sensibilité, l'analyse a donc été faite à 465 nm.

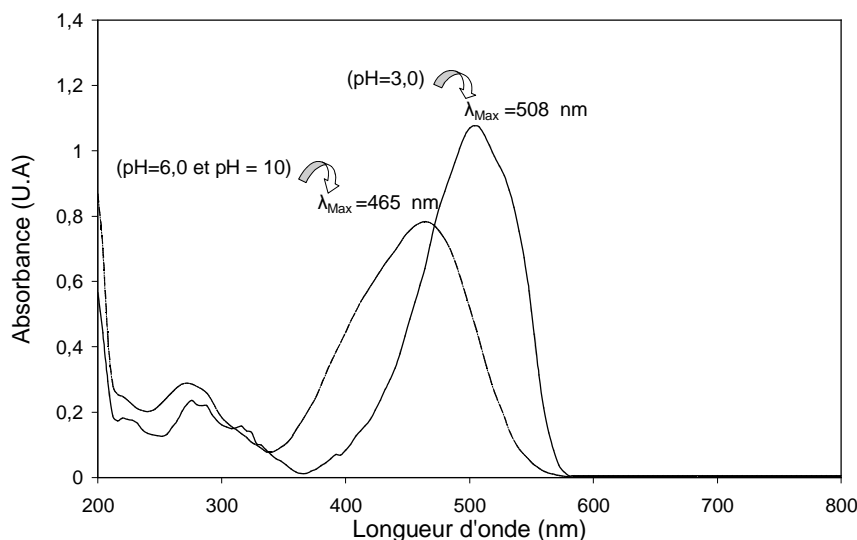


Figure III. 3 : Spectre d'absorption UV/Visible du MeO (10 mg.L⁻¹) en solution aqueuse à pH_{Libre} = 6.0, pH=10 et pH=3.0.

En milieu acide (pH=3.0), on remarque que le spectre d'absorption UV/Visible du MeO sur la forme moléculaire présente un déplacement bathochromique de la bande principale étant situé à 508 nm, et une augmentation significative du coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 3881 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, et la bande secondaire reste à 272 nm. Par contre à pH = 10, la forme anionique prédomine et la bande principale reste à 465 nm et la bande secondaire sur 272 nm.

Les principales caractéristiques spectrophotométriques des deux formes de MeO sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau III. 2 : Propriétés spectrophotométriques de MeO en solution aqueuse (10 mg.L⁻¹).

Forme moléculaire		Forme anionique	
λ_{Max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{Max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
508	3881	465	27095
272	11352	272	10924

Avec :

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (M⁻¹.cm⁻¹).

III.2 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, ect...) 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 :

$$Q = \frac{(C_o - C_t).V}{m} \quad (\text{III - 1})$$

Où

Q : quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹).

C_o : concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹).

C_t : concentration du substrat (mg.L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : volume de la solution (L).

m : masse d'adsorbant (g).

III.3 Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du méthyle orange

Le processus d'adsorption d'un soluté par un solide est un phénomène très complexe dont la cinétique d'adsorption est fortement influencée par plusieurs paramètres liés à l'état du solide et aux conditions physico-chimiques dans lesquelles l'adsorption est réalisée. Parmi ces paramètres, nous avons étudié l'influence du temps de contact, la vitesse d'agitation, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale du méthyle orange, le pH de la solution ainsi que la nature du catalyseur.

III.3.1 Influence de temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange

L'étude de l'adsorption du méthyle orange sur les catalyseurs P25 et PC500 en solution, implique : la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat. Les expériences d'adsorption pour évaluer l'effet de temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange sur les deux catalyseurs choisis ont été réalisées sur des solutions de MeO dans la gamme de concentration initiale varie de 5 à 30 mg. L⁻¹ à pH= 6,0 et une température de 20°C pour une durée de 90 min. La détermination du temps de contact, correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour chaque catalyseur. La connaissance de

ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption pouvant se produire en mono ou en multicouches. Les résultats sont présentés dans les figures III. 4 et III. 5.

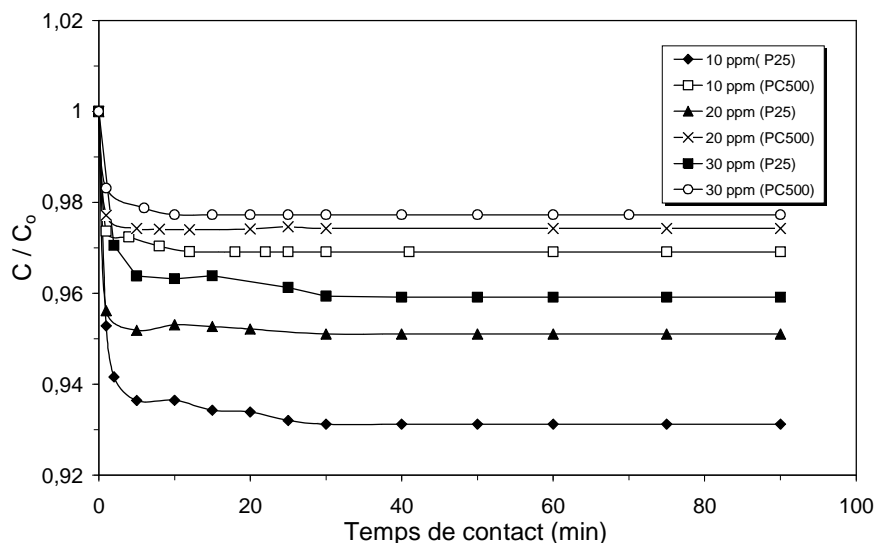


Figure III. 4 : Influence de temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange sur les deux catalyseurs P25 et PC500 ($\text{pH} = 6.0$, $T = 20^\circ\text{C}$, $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

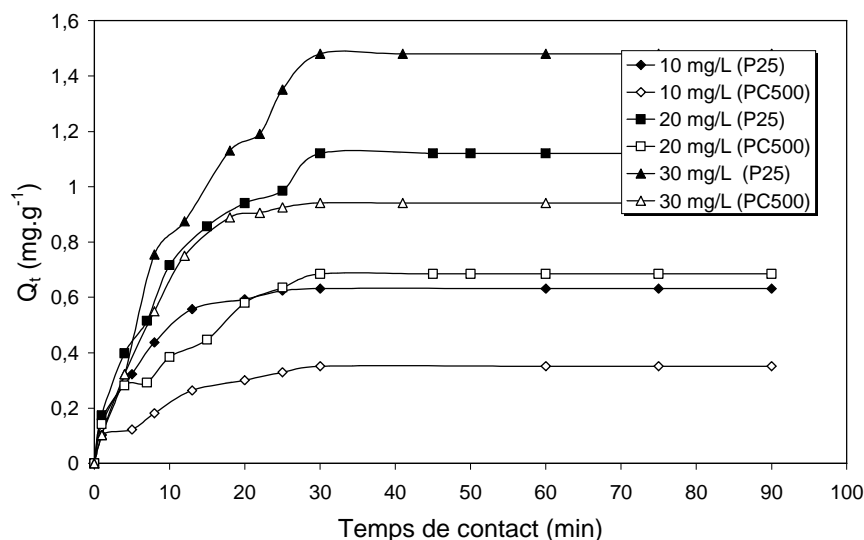


Figure III. 5 : Influence de temps de contact sur les cinétiques d'adsorption du méthyle orange sur P25 et PC500 ($\text{pH} = 6.0$, $T = 20^\circ\text{C}$, $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Les résultats obtenus montre que la quantité adsorbé du méthyle orange augmente rapidement dans les 15 premières minutes et reste constante après 30 minutes, indiquant un état d'équilibre. Cela montre que l'équilibre d'adsorption du colorant par les adsorbants utilisés est très rapide et peut être atteint dans moins de 30 minutes.

En effet, les sites extérieurs inoccupés restants sont difficiles à occuper, cela est dû à la formation des forces répulsives entre les molécules de MeO sur la surface du solide et dans la phase aqueuse. En outre, les molécules de MeO sont de moyenne taille et peuvent être facilement diffusées dans les pores internes jusqu'à leur saturation, ce qui réduira le transfert de masse entre la phase liquide et la phase solide avec le temps. Ceux-ci mènent à une diminution de la vitesse d'adsorption et on observe un plateau qui correspond à l'état d'équilibre après 30 min. on remarque que la concentration initiale du MeO n'a aucun effet significatif sur le temps d'équilibre, mais elle présente un effet significatif sur la capacité d'adsorption du support. La quantité adsorbée pour les deux catalyseurs (P25 et PC500) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du méthyle orange (tableau III. 3). Cela peut être expliqué par la présence d'un nombre important de molécules qui vont diffuser vers les sites de la surface du catalyseur et par conséquent l'adsorption partielle dépend de la concentration initiale.

Tableau III. 3 : Quantités de méthyle orange adsorbées par le P25 et PC500 à différentes concentrations initiales du méthyle orange.

[méthyle orange] _o (mg.L ⁻¹)		10	20	30
Q _{ads} (mg.g ⁻¹)	P25	0.65	0.97	1.48
	PC500	0.35	0.53	0.94

Quatre étapes consécutives de transport de masse sont associées à l'adsorption du corps dissous de la solution par l'adsorbant poreux (Faust et al., 1983). D'abord, diffusion de la molécule de soluté de la solution vers la couche limite (film), suivie du mouvement du composé de la couche limite vers la surface de l'adsorbant ensuite, diffusion du soluté de la surface vers l'intérieur des pores et finalement fixation du soluté sur les sites actifs à l'intérieur de la particule adsorbante.

III. 3. 2 Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle important dans le transfert des molécules de soluté vers l'adsorbant. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre.

La figure III. 6 représente la variation de la quantité du méthyle orange adsorbée à l'équilibre Q_e en mg.g⁻¹ sur TiO₂-P25 et TiO₂-PC500, en fonction de la vitesse d'agitation en tpm, sur le TiO₂ (P25 et PC500) dans laquelle la vitesse d'agitation varie de 200 à 800 tpm. Dans toutes les expériences menées pour l'effet de l'agitation, la concentration du méthyle orange initiale est de

10 mg.L⁻¹, la dose de TiO₂ est de 1.0 g.L⁻¹ à pH = 6.0. Les tailles moyennes des particules de TiO₂ sont de l'ordre de 30 nm et de 5 à 10 nm pour P25 et PC500 respectivement.

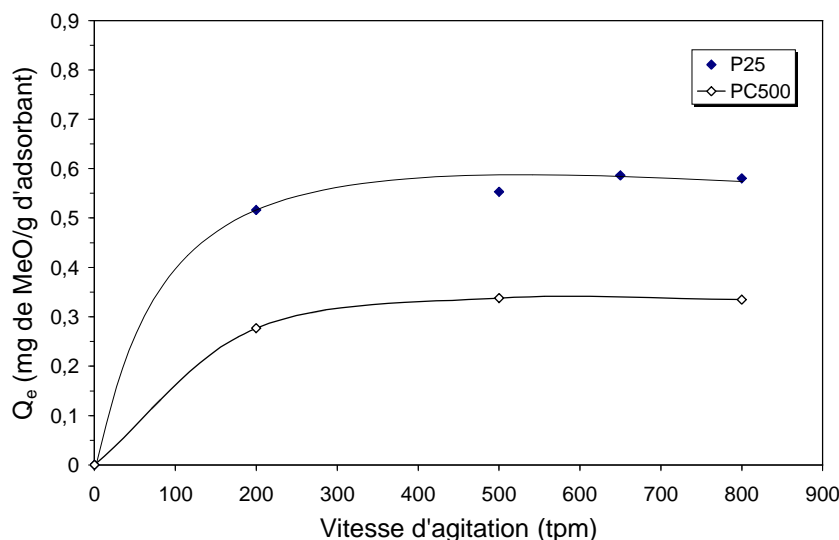


Figure III. 6 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité du méthyle orange adsorbée à l'équilibre sur [TiO₂-P25] = [TiO₂-PC500] = 1.0 g.L⁻¹, pH=6.0, T=20°C.

On remarque que les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre pour les deux catalyseurs, Q_e, augmentent légèrement avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Les valeurs de Q_e, se sont avérées augmenter de 0.51 jusqu'à 0.58 mg.g⁻¹ pour le catalyseur P25; et de 0.27 à 0.33 mg.g⁻¹ pour PC500, pour une augmentation de la vitesse d'agitation de 200 à 500 tpm respectivement. Il est clair que la quantité du méthyle orange adsorbé à l'équilibre est indépendante du degré d'agitation dans la gamme étudiée. La différence entre les quantités adsorbées à 500 et à 800 tpm est insignifiante car elle est de l'ordre de la marge d'erreur expérimentale.

III. 3. 3 Influence de la température

La température est un paramètre fortement significatif dans le processus d'adsorption. Il est important de comprendre l'influence de ce paramètre lors de l'adsorption du méthyle orange sur TiO₂ (P25 et PC500) en poudre. Dans l'objectif du développement d'un procédé photocatalytique industriel, il est utile de savoir si la température de l'effluent à épurer peut avoir un impact sur les phénomènes physico-chimiques impliqués dans ce traitement. Il faudrait inclure un système de réchauffage ou de refroidissement au procédé final. L'étude de l'influence de la température est donc un pré-requis nécessaire. Dans ce travail nous avons étudié l'influence de la température sur la quantité du méthyle orange adsorbé sur chaque support dans la gamme de 20 à 60°C.

L'évolution des quantités adsorbées à l'équilibre Q_e en fonction de la température est représentée dans la figure III. 7.

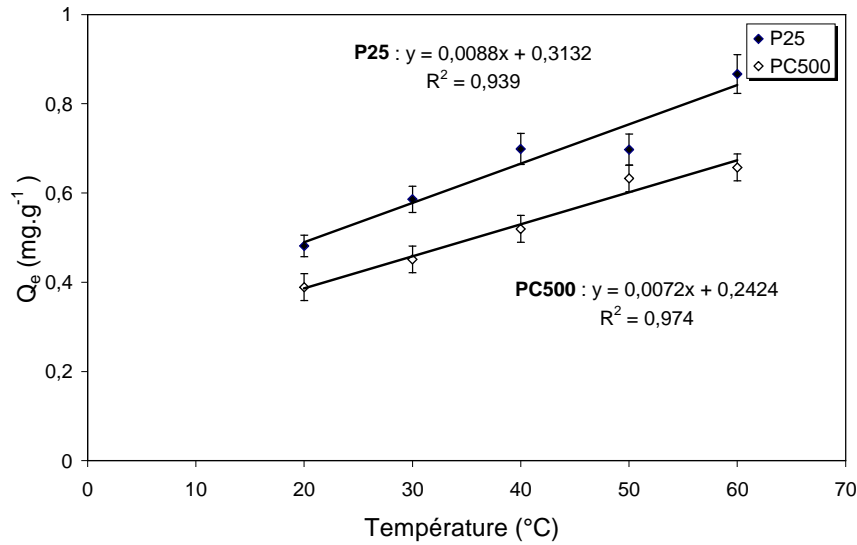


Figure III. 7 : Evolution de la quantité du méthyle orange adsorbées à la surface des différents catalyseurs en fonction de la température, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, à $\text{pH} = 6.0$.

La quantité adsorbée du méthyle orange Q_e (mg.g^{-1}) sur les deux catalyseurs augmente avec la température dans la gamme étudiée et le temps d'adsorption pour atteindre l'équilibre diminue avec l'augmentation de la température. Ceci suggère que l'interaction de l'adsorbant (P25 et PC500) et de l'adsorbat (MeO) soit de nature endothermique. Les variations de q_t aux différentes températures de la solution d'une concentration initiale de 10 mg.L^{-1} à $\text{pH} = 6.0$ confirme toujours le modèle de pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation élevés (> 0.99).

La température, dans la gamme étudiée, a une influence sur la quantité du méthyle orange adsorbée à l'équilibre. On remarque à 60°C que la quantité adsorbée à l'équilibre représente presque le double de celle adsorbée à 20°C pour P25 et PC500. D'une manière générale l'élévation de la température favorise l'adsorption. Par contre, dans la gamme $50 - 60^\circ\text{C}$, l'influence de la température est peu marquée. On peut aussi remarquer que les quantités adsorbées du méthyle orange sur le catalyseur PC500, dans toute la gamme de température étudiée, sont inférieures à celles adsorbées sur P25.

La suite de l'étude d'adsorption du méthyle orange sur TiO_2 (P25 et PC500) sera limitée à une unique température (20°C), qui est maintenue stable par la circulation de l'eau dans la double enveloppe du réacteur.

III.3.4 Influence de la dose d'adsorbant

L'étude de l'influence de la masse du TiO_2 (P25 et PC500) sur la quantité du méthyle orange adsorbée à l'équilibre Q_e a été étudiée est représentée, par les courbes de la figure III. 8. la concentration initiale du méthyle orange dans cette étude a été fixée à 10 mg.L^{-1} à $\text{pH} = 6.0$, et la dose d'adsorbants pour les deux catalyseurs P25 et PC500 varie de 0.2 à 2.0 g.L^{-1} .

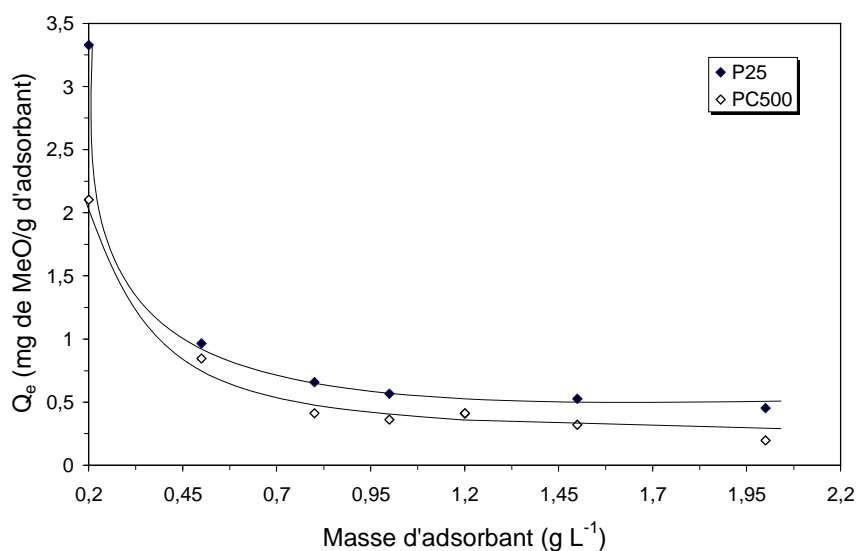


Figure III. 8 : Evolution des quantités du méthyle orange adsorbées à la surface des catalyseurs (P25 et PC500) en fonction de la dose d'adsorbant.

On constate sur la figure III. 8 que la quantité du méthyle orange adsorbée à l'équilibre Q_e sur les différents photocatalyseurs (P25 et PC500) varie inversement avec l'augmentation de la dose adsorbante tandis que la capacité d'adsorption (quantité du méthyle orange adsorbée inversement par poids spécifique d'adsorbant) diminuait graduellement pour la même chose. Les quantités adsorbées à l'équilibre Q_e en mg.g^{-1} sont données en fonction de la dose d'adsorbant dans le tableau III. 4.

Tableau III. 4 : Quantités du méthyle orange adsorbées par le TiO_2 -P25 et TiO_2 -PC500 à l'équilibre à différentes doses d'adsorbant.

Masse d'adsorbant (g.L^{-1})		0.2	0.5	0.8	1	1.2	1.5	2
Q_e (mg.g^{-1})	P25	3.33	0.97	0.66	0.63	0.41	0.52	0.45
	PC500	2.1	0.84	0.41	0.35	0.41	0.32	0.19

La quantité du méthyle orange adsorbés à l'équilibre est dépendante de la dose d'adsorbant dans la gamme $[\text{P25}] = [\text{PC500}] \leq 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, est indépendante de la dose d'adsorbant dans la gamme

$[P25] = [PC500] \geq 0.8 \text{ g.L}^{-1}$, car aucune croissance significative n'a été observée. La différence entre les quantités adsorbées à l'équilibre de 0.8 à 2.0 g.L^{-1} est de l'ordre de la marge d'erreur expérimentale.

Ces résultats peuvent être attribués à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs élevées des doses appliquées en adsorbant. En effet si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention, cependant jusqu'à une certaine masse de l'adsorbant 0.8 g.L^{-1} .

III. 3. 5 Influence de la concentration initiale du méthyle orange

L'influence de la concentration initiale du méthyle orange dans le processus d'adsorption sur P25 et PC500 a été étudiée dans la gamme de 5 à 30 mg.L^{-1} tout en maintenant les autres paramètres constants ($[\text{TiO}_2]=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T= 20^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 6.0$). Les résultats obtenus de ce paramètre sont représentés dans les figures III. 9 à III.12. On observe que les quantités adsorbées en fonction du temps (Q_t) s'accroît avec l'augmentation de la concentration quel que soit le catalyseur utilisé. Dans ces conditions opératoires, on a également observé que l'adsorption sur P25 est plus grande que celle sur PC500.

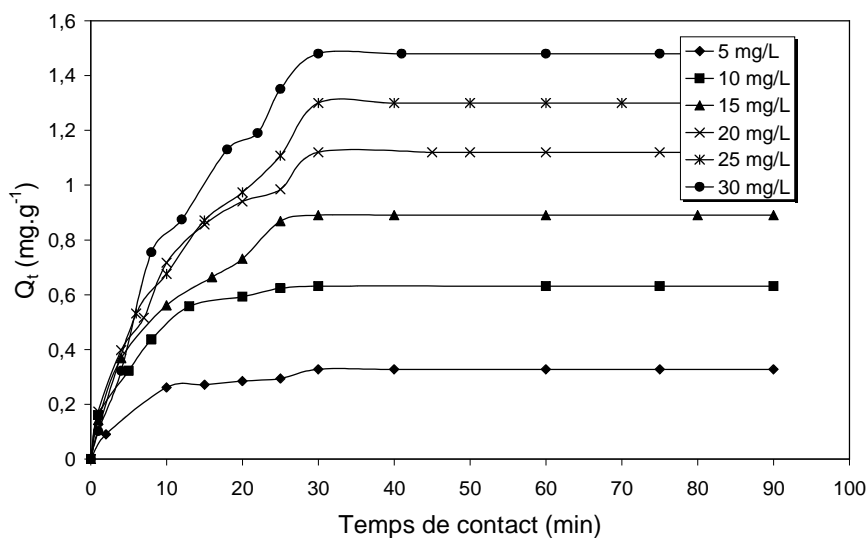


Figure III. 9 : Les quantités adsorbées du méthyle orange sur P25 à différentes concentrations initiale du MeO à $\text{pH}=6.0$ en fonction de temps.

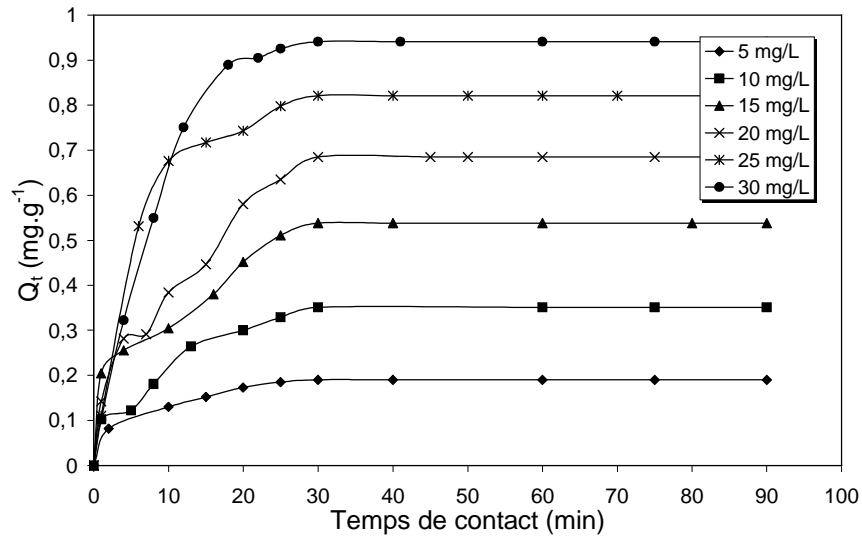


Figure III. 10 : Les quantités adsorbées du méthyle orange sur PC500 à différentes concentrations initiale du MeO à pH=6.0 en fonction de temps.

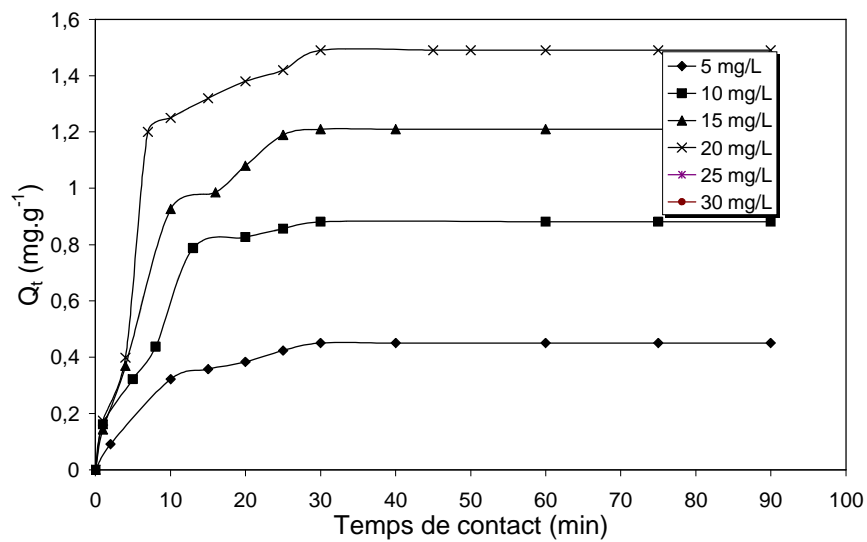


Figure III. 11 : Les quantités adsorbées du méthyle orange sur P25 à différentes concentrations initiale du MeO à pH=3.0 en fonction de temps.

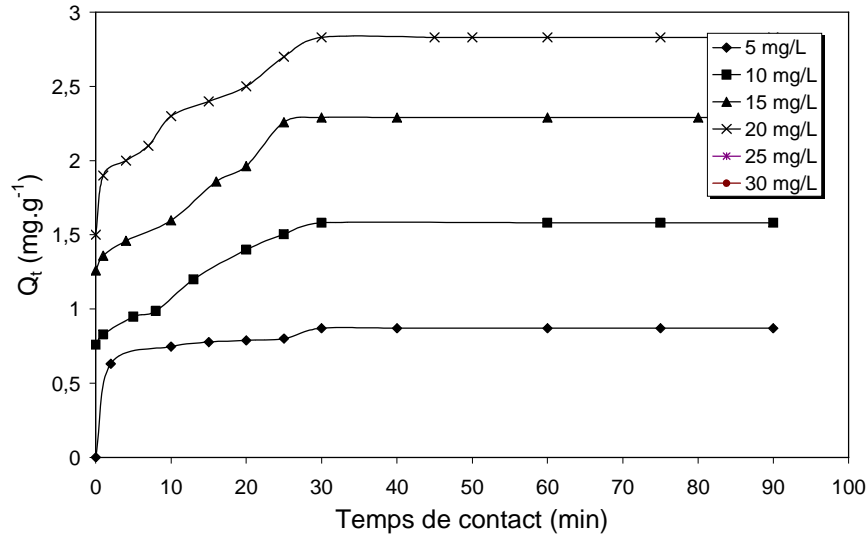


Figure III. 12 : Les quantités adsorbées du méthyle orange sur PC500 à différentes concentrations initiale du MeO à pH=3.0 en fonction de temps.

Les figures III. 13 et III. 14 décrit l'effet de la concentration initiale du méthyle orange sur le rendement d'élimination par adsorption sur TiO₂ (P25 et PC500) qui est défini par :

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

Où :

C_o : concentration initiale de la methyle orange (mg.L⁻¹).

C_e : concentration de la methyle orange en solution à l'équilibre (mg.L⁻¹).

Le rendement d'élimination du méthyle orange par l'intermédiaire de TiO₂ (P25 et PC500) diminue avec l'augmentation des concentrations initiales du substrat.

Cependant, la quantité du méthyle orange adsorbée par unité de masse de catalyseur (P25 et PC500) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du méthyle orange. Les quantités adsorbées à l'équilibre Q_e sont données en fonction des concentrations initiales du méthyle orange à différentes valeurs de pH dans les tableaux III. 5 et III. 6.

Tableau III. 5 : Les valeurs des quantités adsorbées du MeO à l'équilibre sur P25 à différents pH en fonction de concentration initiale du MeO, [P25]=1.0 g.L⁻¹, T=20°C.

[MeO] _o (mg.L ⁻¹)		5	10	15	20
Q _e -P25 (mg.g ⁻¹)	pH= 3	0.45	0.88	1.21	1.49
	pH= 6	0.32	0.63	0.89	1.12

Tableau III. 6 : Les valeurs des quantités adsorbées du MeO à l'équilibre sur PC500 à différents pH en fonction de concentration initiale du MeO, $[PC500]=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$.

$[\text{MeO}]_0 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$		5	10	15	20
$Q_e\text{-PC500}$ (mg.g^{-1})	pH= 3	0.87	1.58	2.29	2.83
	pH= 6	0.19	0.35	0.53	0.68

Les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration de MeO dans la solution est élevée, il y aura donc plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules du support et par conséquent la rétention devient plus importante.

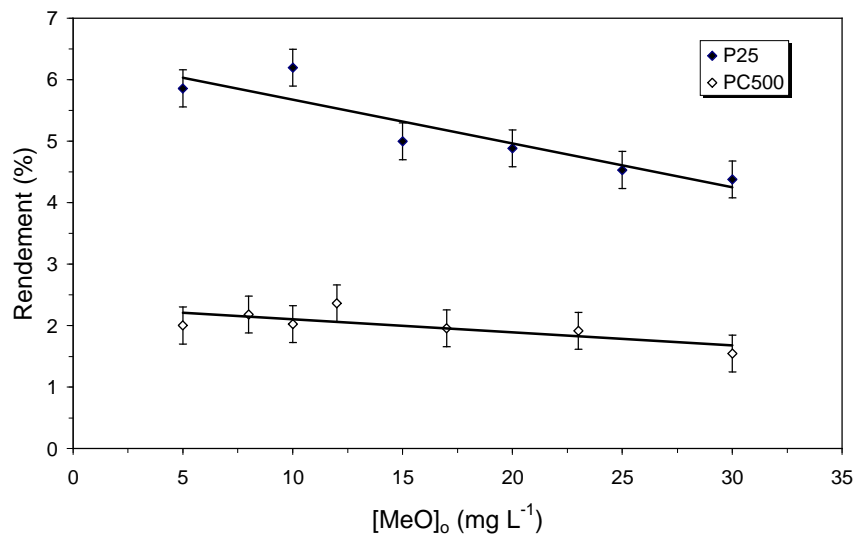


Figure III. 13 : Evolution du rendement d'élimination du méthyle orange par adsorption sur P25 et PC500 ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.0$ et $[\text{TiO}_2] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$).

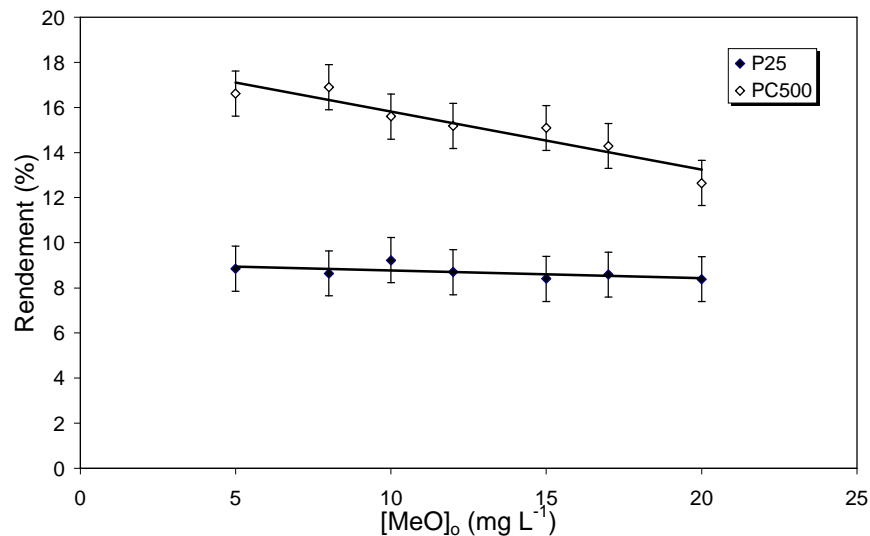
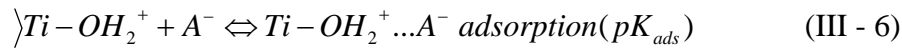
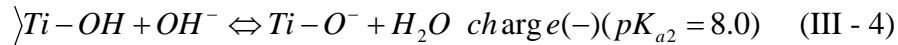
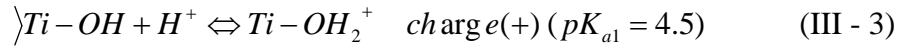


Figure III. 14 : Evolution du rendement d'élimination du méthyle orange par adsorption sur P25 et PC500 ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3.0$ et $[\text{TiO}_2] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$).

III. 3. 6 Influence du pH

Le méthyle orange est un acide faible ($pK_a = 3.7$). Il est faiblement adsorbé sur TiO_2 (P25 et PC500). Cette adsorption est due aux forces électrostatiques entre le colorant et la surface du TiO_2 dont le pH joue un rôle important dans le mécanisme d'adsorption. Ce mécanisme d'adsorption et de désorption peut être attribuée à une combinaison de réactions chimiques qui sont présentées ci-dessous:



Le pH de point de zéro charge, pH_{pzc} , est donné par l'équation suivante:

$$pH_{pzc} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) : pH=6.3 \quad (III - 7)$$

La surface de TiO_2 est changée positivement par la première réaction et négativement par la deuxième réaction. Le colorant acide est habituellement ionisé selon la troisième réaction. La forme négative du colorant est donc adsorbée sur la surface positive du TiO_2 dans la quatrième réaction. La figure III. 15 représenté la variation de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH, et La figure III. 16 représenté les différentes formes de la molécules du méthyle orange en fonction du pH

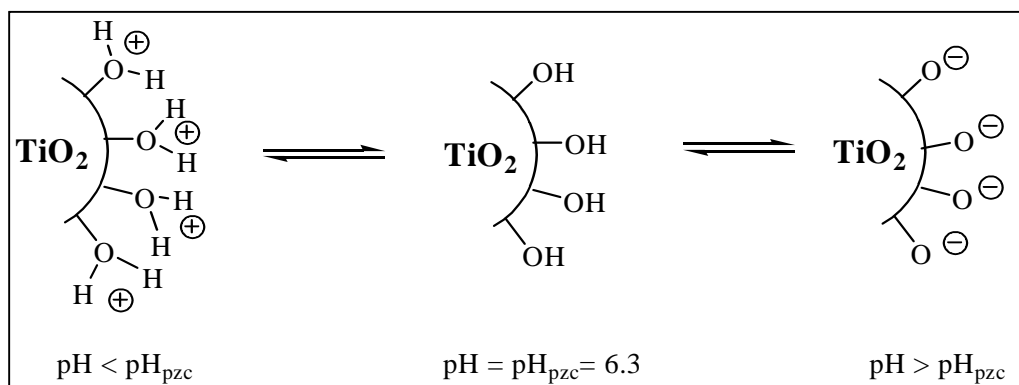


Figure III. 15: Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH.

Selon les valeurs du pH, la structure A est prédominante à $pH \leq 3.1$, alors que la structure B est caractérisée à $pH \geq 4.4$. Dans l'intervalle de pH compris entre 3.1 et 4.4 les deux structures du méthyle orange peuvent être trouvées.

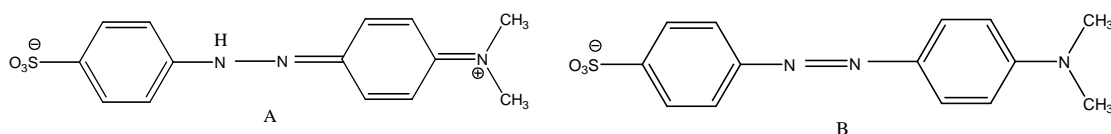


Figure III. 16 : La variation des structures du méthyle orange en fonction de la valeur du pH.

La cinétique des réactions est montrée ci-dessous en tant qu'expressions numériques:

$$\theta(\gamma TiOH^{2+}), \quad (1-\theta-\delta)(\gamma TiOH), \quad \delta(\gamma TiO^-)$$

$$[A^-] = \frac{[HA]_o \cdot K_{dye}}{[H^+] + K_{dye}} \quad (III - 8)$$

$$K_{a1} = \frac{\theta}{(1-\theta-\delta)[H^+]} \quad (III - 9)$$

$$K_{a2} = \frac{\theta}{(1-\theta-\delta)[OH^-]} \quad (III - 10)$$

$$K_{ads} = \frac{S_{ads}}{S \cdot \theta \cdot [A^-]} \quad (III - 11)$$

Où $0 < \theta, \delta, 1 - \theta - \delta < 1$ et S la surface totale.

Dans ces équations chimiques, la quantité d'adsorption est dépendante du pH, et l'optimum pH pour maximiser l'adsorption est déterminé par la concentration initiale du colorant et la constante d'équilibre du colorant, K_{dye} . L'optimum pH du MeO sur P25 et PC500 était 3 dans cette étude.

Le pH du milieu aqueux est un facteur important sur l'adsorption de l'adsorbant. Parce que l'influence du pH est liée à la libération de protons H^+ par le matériau et le milieu, créant ainsi de nouveaux sites d'échanges et la formation de nouvelles espèces chimiques en solution. Les caractéristiques chimiques d'adsorbat (MeO) et les deux adsorbants (P25 et PC500) varient avec le pH. Le pH de la solution influe sur le degré d'ionisation et de la spéciation des polluants qui, par la suite conduit à une modification de la cinétique des réactions d'équilibre et les caractéristiques du processus d'adsorption. L'effet du pH initial sur l'adsorption du méthyle orange par P25 et PC500 a été étudié. Le pH a été ajusté soit avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour le milieu basique, soit en utilisant l'acide sulfurique (H_2SO_4), chlorure d'hydrogène (HCl), acide perchlorique ($HClO_4$), et l'acide nitrique (HNO_3) pour les milieux acides. Le résultat

expérimental pour l'adsorption du méthyle orange sur les deux catalyseurs dans la gamme de pH 1 – 12 (le pH = 4 n' a pas été vérifiée parce que c'est le domaine de pK_a ($pK_{aMeO} = 3.7$)) sont présentés dans les figures III. 17 à III.20. Il apparaît que l'élimination par adsorption est influencée par la valeur du pH qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant, ainsi que le degré d'ionisation de l'adsorbat. De plus, la solubilité de la MeO est influencée par le pH. Il a été observé que la valeur du pH est un paramètre fortement significatif dans le processus d'adsorption.

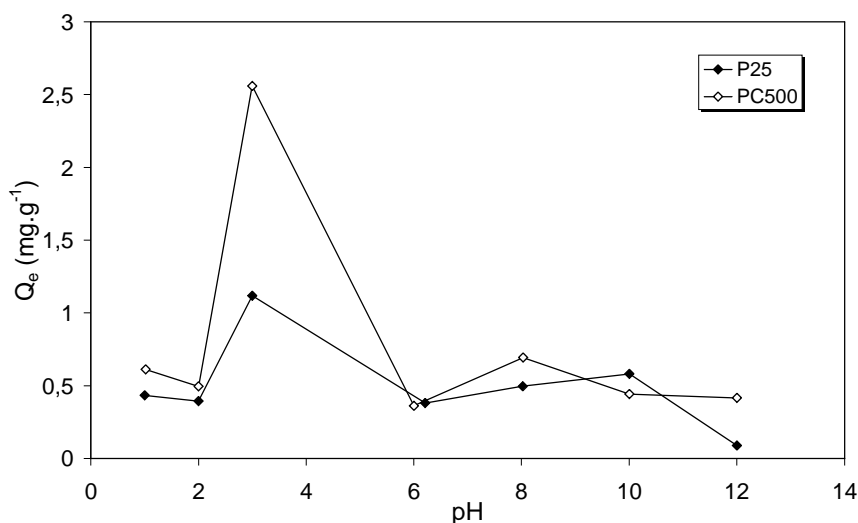


Figure III. 17 : Influence du $pH_{H_2SO_4}$ de la solution sur l'adsorption du méthyle orange [MeO = 10 mg.L⁻¹, temps de contact = 90min, [P25]= [PC500]=1.0 g.L⁻¹ et T=20°C].

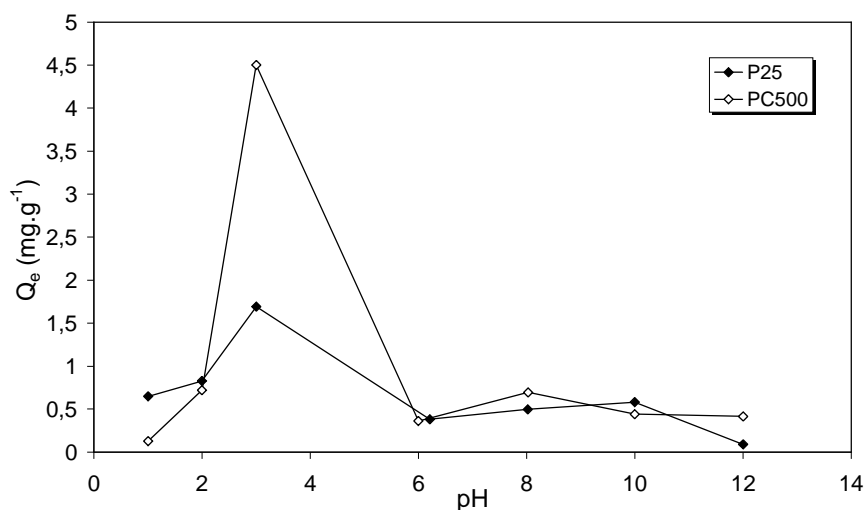


Figure III. 18 : Influence du pH_{HCl} de la solution sur l'adsorption du méthyle orange [MeO] = 10 mg.L⁻¹, temps de contact = 90 min, [P25] = [PC500] = 1.0 g.L⁻¹ et T=20°C.

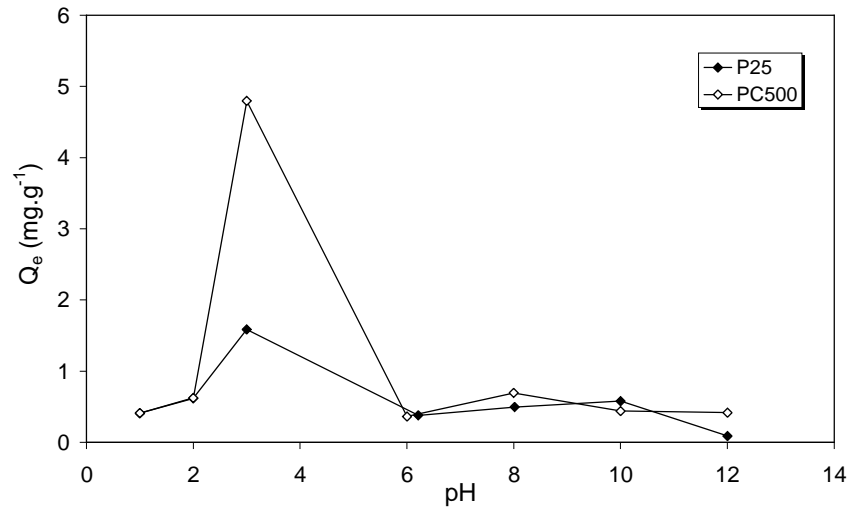


Figure III. 19 : Influence du $\text{pH}_{\text{HClO}_4}$ de la solution sur l'adsorption du méthyle orange $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, temps de contact = 90 min, $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

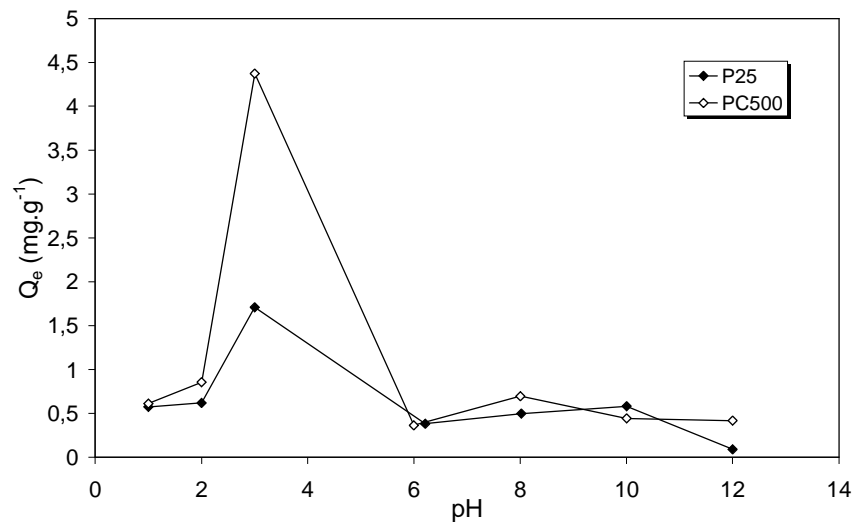


Figure III. 20 : Influence du pH_{HNO_3} de la solution sur l'adsorption du méthyle orange $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, temps de contact = 90 min, $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

D'après ces résultats, on peut constater que les quantités adsorbées du méthyle orange à l'équilibre Q_e (exprimées en mg.g^{-1}) sur P25 et PC500 d'une façon générale est globalement faible pour le milieu basique et les milieux plus acides, et reste du même ordre de grandeur sur les deux catalyseurs. L'optimum pH était 3 dans cette étude pour les deux catalyseurs quelque soit l'acide (H_2SO_4 , HCl , HClO_4 , HNO_3) utilisé pour fixer le pH. Par exemple pour l'acide sulfurique (H_2SO_4), les quantités adsorbées à l'équilibre Q_e maximale sont de 1.12 mg.g^{-1} pour P25 et 8.86 mg.g^{-1} pour PC500 obtenue à $\text{pH} = 3.0$. L'optimum pH du méthyle orange était 3 dans

cette étude, En effet, Le point zéro de charge TiO_2 est connu pour être 6.3. en milieu basique, la charge de surface du TiO_2 est négative, si le pH est supérieur au pKa 3.7 de méthyle orange, on a la forme ionisée de cet acide (ions sulfonate (SO_3^-)). Il y a donc une répulsion entre la surface du catalyseur et les groupements sulfonates (SO_3^-) du méthyle orange.

Si le pH est un facteur qui contrôle l'efficacité d'adsorption, l'acide employé pour réguler ce pH peut également être un facteur déterminant du bon déroulement du traitement. Le pH a été ajusté soit avec quatre acides forts (H_2SO_4 , HCl , HClO_4 et HNO_3) pour les milieux acides, soit par de la soude (NaOH) pour les milieux basiques. Les quantités adsorbées à l'équilibre Q_e varie en fonction du pH, dans la gamme étudiée entre 1 et 12 pour chaque acide étudié et présenté dans les figures III.18 et III.19. Ces figures représentant l'évolution des quantités d'adsorption de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ du méthyle orange à l'équilibre en fonction du pH. Les quantités du MeO adsorbées à l'équilibre Q_e sur P25 et PC500 ont été réalisées par des solutions de concentration initiale en méthyle orange de 10 mg.L^{-1} et en présence de 1.0 g.L^{-1} de TiO_2 (P25 et PC500).

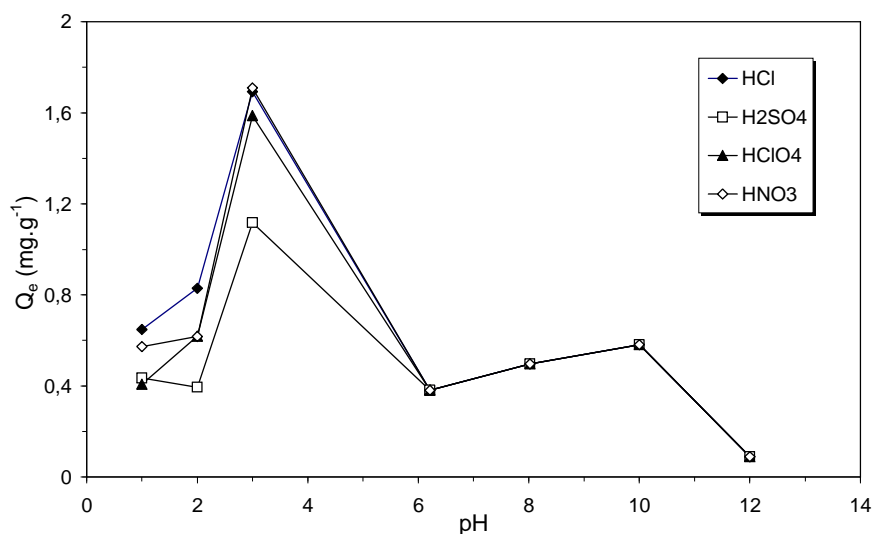


Figure III. 21 : Influence de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH
[MeO]= 10 mg.L^{-1} , [P25]= 1.0 g.L^{-1} , T= 20°C .

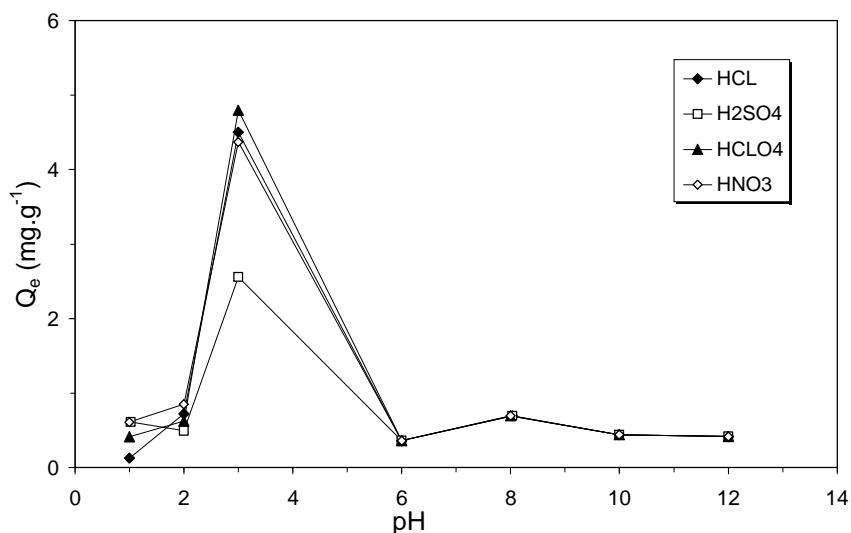


Figure III. 22 : Influence de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH
 $[MeO]=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[PC500]=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T=20^{\circ}\text{C}$.

Le pH, dans la gamme étudiée, a une influence sur la source de proton. Les résultats obtenus montrent que les quantités adsorbées à l'équilibre Q_e du méthyle orange diminuent dans le milieu plus acide $\text{pH} < 3.0$, et le milieu plus basique $\text{pH} > 10$. L'optimum pH du méthyle orange était 3.0 dans cette étude pour les deux catalyseurs et pour les quatre acides forts utilisés pour fixer le pH (H_2SO_4 , HCl , HClO_4 , HNO_3). Pour chaque acide, les valeurs de Q_e (sont exprimées en mg.g^{-1}) à $\text{pH}=3.0$ pour les quatre acides forts sont récapitulées dans le tableau III. 7.

Tableau III. 7 : Quantités du méthyle orange adsorbées à l'équilibre sur P25 et PC500
 à $\text{pH}=3.0$ et $T=20^{\circ}\text{C}$, $[MeO]=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[P25]=[PC500]=1.0 \text{ g.L}^{-1}$.

	adsorbant	H_2SO_4	HCl	HClO_4	HNO_3
Q_e (mg.g^{-1})	P25	1.12	1.69	1.59	1.71
	PC500	2,56	4.51	4.79	4.37

Les quantités adsorbées à l'équilibre Q_e du méthyle orange à $\text{pH}_{\text{acide}}=3.0$ sur le catalyseur TiO_2 -P25 pour chaque acide sont globalement plus faibles en générale que les quantités adsorbées sur TiO_2 -PC500 à l'équilibre ($Q_{eP25} \ll Q_{ePC500}$). L'optimum de la quantité d'adsorption pour les divers acides sur le catalyseur P25 est obtenu en présence d'un d'acide nitrique (HNO_3) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour PC500, à $\text{pH} = 3.0$.

Le PZC de TiO_2 est de l'ordre de 6.3. Il n'y a pas de répulsion électrostatique importante à l'adsorption du méthyle orange sur PC500 dans un pH situé 3.0, ce qui explique l'adsorption

assez importante. Lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés, ou masqués par les molécules du méthyle orange adsorbées à proximité, il y a apparition d'un plateau de saturation.

Pour expliquer l'adsorption plus faible sur le catalyseur $\text{TiO}_2\text{-P25}$, trois hypothèses peuvent être émises :

- ❖ sites d'adsorption de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ moins accessibles
- ❖ répulsions électrostatiques ponctuelles entre le $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et les molécules du méthyle orange chargées négativement
- ❖ nature différente du $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et $\text{TiO}_2\text{-PC500}$.

III.4 Cinétique d'adsorption

Cette étude a pour objectif de déterminer l'ordre des cinétiques et les modèles qui décrivent bien les isothermes d'adsorption du MeO sur $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et PC500 et de vérifier si le méthyle orange s'adsorbe bien sur ces deux catalyseurs. Elle nous a permis de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption et de déterminer les constantes d'équilibre d'adsorption du méthyle orange. L'équilibre d'adsorption est rapide sur les deux adsorbants (P25 et PC500), il est atteint au bout de 30 minutes, quelle que soit les conditions opératoires (concentration du MeO, concentrations des adsorbants P25 et PC500, température, pH,ect). Les courbes des figures III.4 et III. 5 montrent que la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation. Du point de vue cinétique, les courbes montrent que l'adsorption se produit en deux étapes : réaction rapide et réaction lente. Pendant les premières 15 minutes, plus de 90 % de MeO à été adsorbée sur les deux catalyseurs P25 et PC500 et après 15 minutes, la vitesse devient légèrement plus lente jusqu'à 30 minutes qui correspond au temps d'équilibre. Cela peut être interprété par le fait qu'au début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. Au-delà, la vitesse d'adsorption devient plus lente pour s'annuler après 30 minutes de contact. Pour la suite, il est impératif de laisser l'agitation du mélange au moins pendant ce temps avant de procéder à l'irradiation du mélange. Par la suite les solutions sont laissées à l'obscurité pendant une demi-heure pour s'assurer de l'établissement de l'équilibre d'adsorption.

III.4.1 Modèle de pseudo-premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle des cinétiques de premier ordre est le plus adapté pour les plus faibles concentrations de soluté. Cet modèle est présenté par la relation de Lagergren [Feng et Aldrich, 2000], basé sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique

d'adsorption dans un système liquide/solide. Ce modèle de pseudo-premier-ordre est représenté par la relation suivante [Liu et al., 2004] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{III - 12})$$

Où

q_t : quantité d'adsorbat adsorbée au temps t (mg.g^{-1}),

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1});

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo - premier ordre (min^{-1})

t : le temps (min).

l'intégration de l'équation (III – 12) pour les conditions aux limites

$q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{III - 13})$$

Certains auteurs proposent de déterminer la constante de vitesse globale à partir de l'équation suivante [Rege et al., 1998 ; Qin et al., 2001] :

$$\ln\left(1 - \frac{C_o - C}{C_o - C_e}\right) = -K_o t \quad (\text{III - 14})$$

C_o : concentration initiale (mg.L^{-1})

C : concentration au temps t (mg.L^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

t : temps (min)

K_o : constante de vitesse globale (min^{-1})

L'équation (III – 14) est équivalente à la relation de Lagergren car :

$$\frac{C_o - C}{C_o - C_e} = \frac{q}{q_e} \quad (\text{III - 15})$$

Les constantes K_o et K_{ads} sont toutes les deux des constantes de vitesse d'adsorption.

L'évolution de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps, présentée sur les figures III – 23 à III. 26. Si la relation Lagergren est vérifiée, en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps, nous devons obtenir une droite de pente $-K_{\text{ads}}$. Ceci indique que les cinétiques d'adsorption du MeO sur P25 et PC500 ne sont pas d'accord avec la cinétique du pseudo-premier ordre.

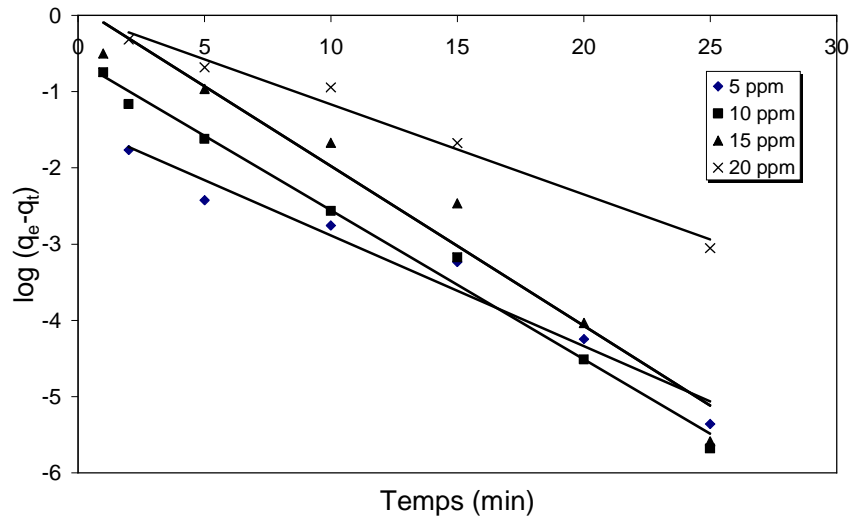


Figure III. 23 : Les cinétiques du premier ordre modèle pour le catalyseur P25 (à pH=6.0) à différentes concentration initiale du MeO.

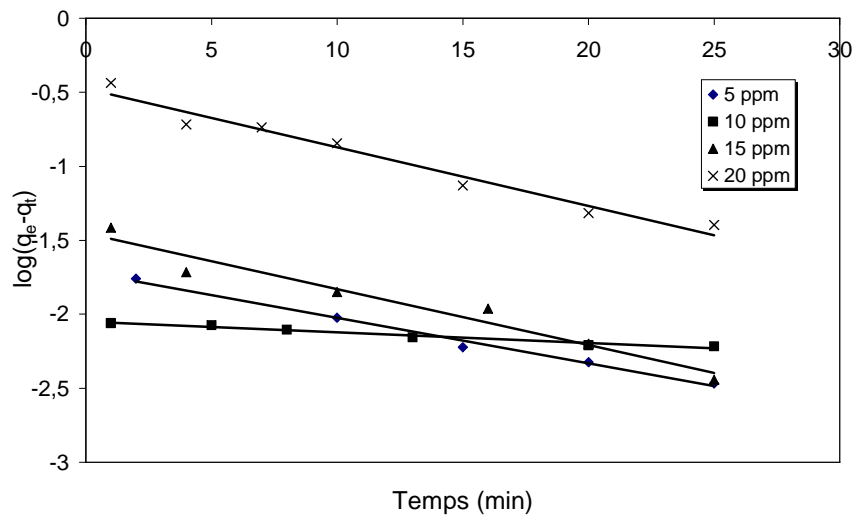


Figure III. 24 : Les cinétiques du premier ordre modèle pour le catalyseur PC500 (à pH=6.0) à différentes concentration initiale du MeO.

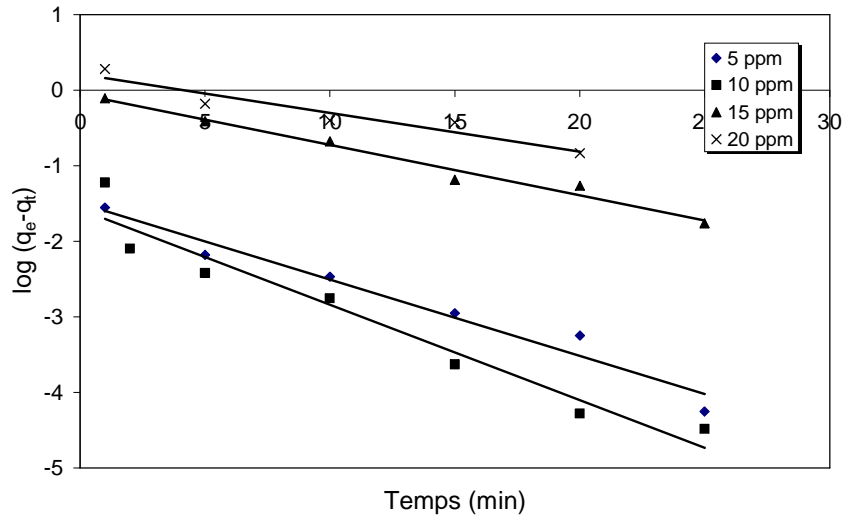


Figure III. 25 : Les cinétiques du premier ordre modèle pour le catalyseur P25 (à pH=3.0) à différentes concentration initiale du MeO.

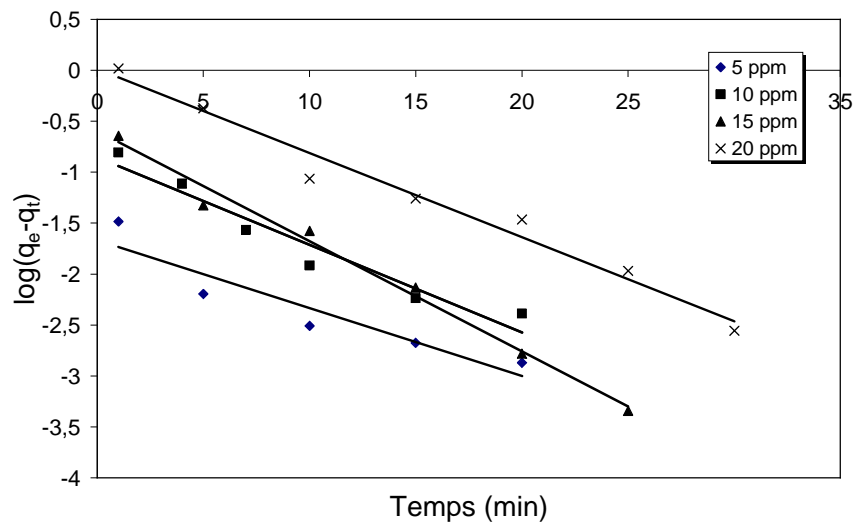


Figure III. 26 : Les cinétiques du premier ordre modèle pour le catalyseur PC500 (à pH=3.0) à différentes concentration initiale du MeO.

III. 4. 2 Modèle de pseudo- deuxième ordre

La vitesse de réaction de pseudo-deuxième-ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Le modèle de pseudo-deuxième-ordre peut être représenté sous la forme suivante [Ho et McKay, 1999] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III} - 16)$$

où

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième-ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

En intégrant l'équation (III – 16) et en appliquant les conditions aux limites, $qt = 0$ à $t = 0$ et $qt = qt$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III - 17})$$

Si cette équation est vérifiée, en traçant t/q_t en fonction de t , nous devons obtenir une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/(K_2 q_e^2)$.

La modélisation des cinétiques d'adsorption des MeO à différentes pH sur les deux catalyseurs P25 et PC500 par le modèle de pseudo-deuxième-ordre est présentée sur les figures III. 27 à III. 30. Les paramètres du modèle pseudo-deuxième-ordre sont résumés dans le tableau III- 8 à III- 11 qui présente également les coefficients de corrélation. Les coefficients de corrélation calculés sont plus près de l'unité pour le modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre que le modèle cinétique de pseudo-premier-ordre. Cela indique que le modèle cinétique du deuxième-ordre décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption du MeO sur les deux catalyseurs.

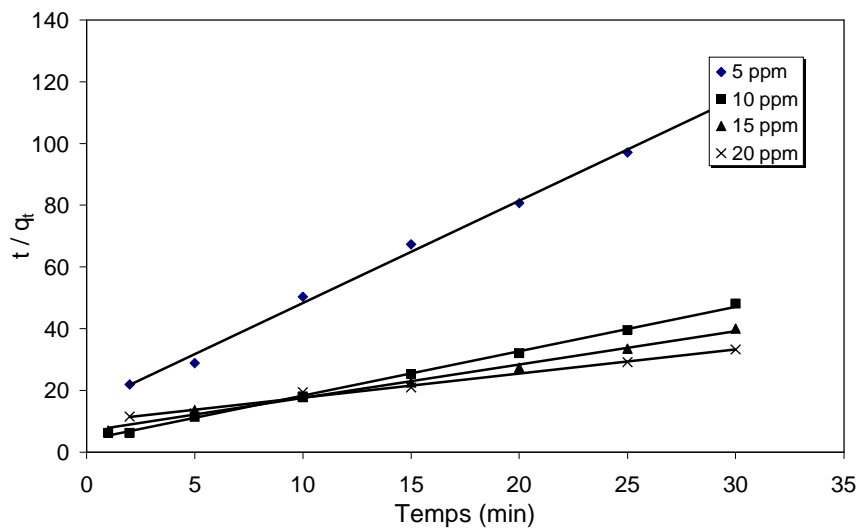


Figure III. 27 : Modèle du pseudo-deuxième-ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur l'adsorbant P25 (à pH= 6.0) à 20°C ([MeO] =10 mg.L⁻¹ et [P25]=1.0 g.L⁻¹).

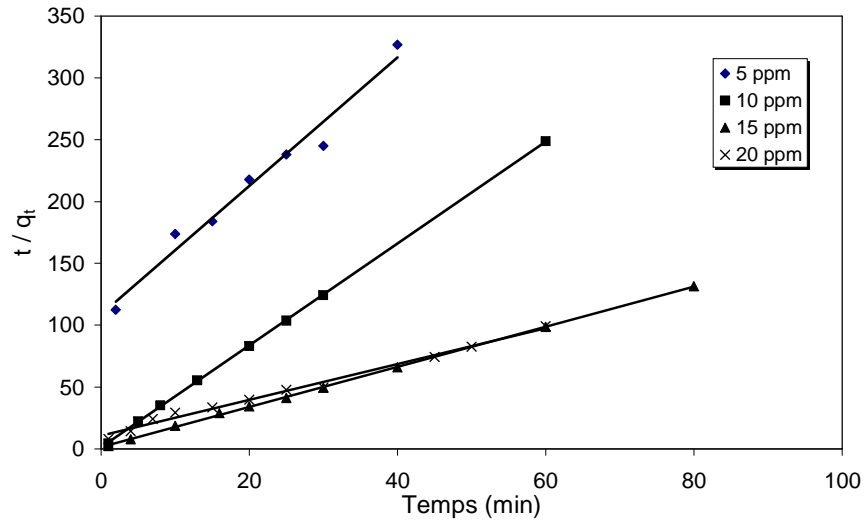


Figure III. 28 : Modèle du pseudo-deuxième-ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur l'adsorbant PC500 (à pH = 6.0) à 20°C ([MeO] = 10 mg.L⁻¹ et [PC500] = 1.0 g.L⁻¹).

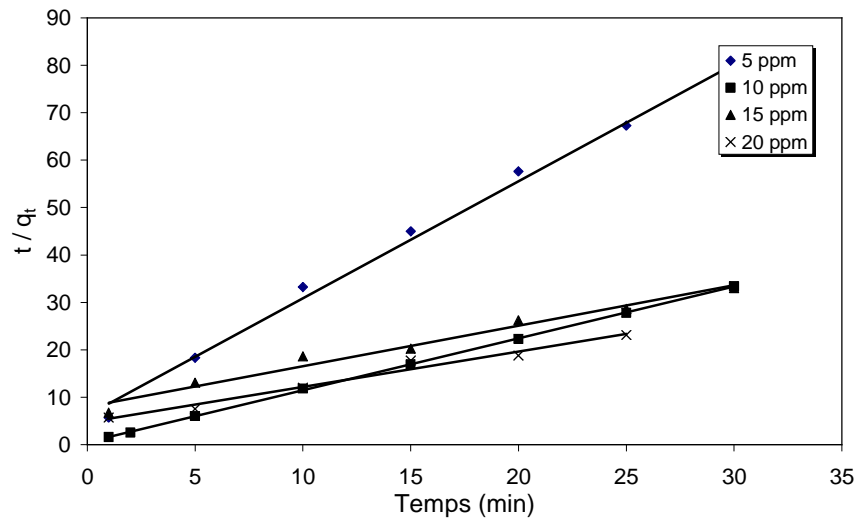


Figure III. 29 : Modèle du pseudo-deuxième-ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur l'adsorbant P25 (à pH= 3.0) à 20°C ([MeO] = 10 mg.L⁻¹ et [P25] = 1.0 g.L⁻¹).

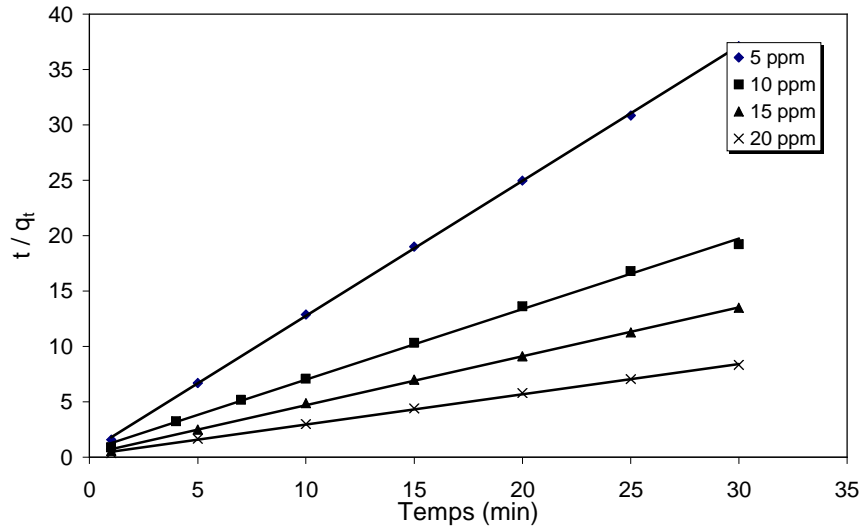


Figure III. 30 : Modèle du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur l'adsorbant PC500 (à pH=3.0) à 20°C ([MeO]=10 mg.L⁻¹ et [P25]=1.0 g.L⁻¹).

Tableau III. 8 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MeO sur le catalyseur P25 à pH = 6.0.

Conditions : [P25] = 1.0 g.L⁻¹, V_{agitation} = 800 tpm, T=20°C.

C _{oMeO} (mg.L ⁻¹)	Q _{exp} (mg.g ⁻¹)	Cinétique du 1 ^{er} ordre			Cinétique du 2 ^{ème} ordre		
		K _L (min ⁻¹)	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	R ²
5	0.320	0.334	0.238	0.962	0.728	0.301	0.997
10	0.653	0.450	0.543	0.989	0.537	0.693	0.983
15	0.891	0.482	1.121	0.958	0.175	0.922	0.994
20	1.125	0.271	1.013	0.981	0.061	1.283	0.987

Tableau III. 9 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MeO sur le catalyseur PC500 à pH = 6.0.

Conditions : [PC500] = 1.0 g.L⁻¹, V_{agitation} = 800 tpm, T=20°C.

C _{oMeO} (mg.L ⁻¹)	Q _{exp} (mg.g ⁻¹)	Cinétique du 1 ^{er} ordre			Cinétique du 2 ^{ème} ordre		
		K _L (min ⁻¹)	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	R ²
5	0.190	0.334	0.179	0.990	24.986	0.192	0.973
10	0.349	0.450	0.081	0.989	13.770	0.243	0.999
15	0.540	0.482	0.234	0.958	1.850	0.616	0.999
20	0.680	0.271	0.622	0.981	0.1993	0.690	0.991

Tableau III. 10 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MeO sur le catalyseur P25 à pH_{H2SO4} = 3.0.

Conditions : [P25] = 1.0 g.L⁻¹, V_{agitation} = 800 tpm, T=20°C.

C ₀ MeO (mg.L ⁻¹)	Q _{exp} (mg.g ⁻¹)	Cinétique du 1 ^{er} ordre			Cinétique du 2 ^{ème} ordre		
		K _L (min ⁻¹)	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	R ²
5	0.442	0.232	0.224	0.963	0.977	0.405	0.993
10	1.120	0.290	0.206	0.945	2.121	0.914	0.999
15	1.210	0.153	0.943	0.980	0.091	1.169	0.976
20	1.510	0.117	1.232	0.909	0.116	1.678	0.982

Tableau III. 11 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MeO sur le catalyseur PC500

à pH_{H2SO4} = 3.0. Conditions : [PC500] = 1.0 g.L⁻¹, V_{agitation} = 800 tpm, T=20°C.

C ₀ MeO (mg.L ⁻¹)	Q _{exp} (mg.g ⁻¹)	Cinétique du 1 ^{er} ordre			Cinétique du 2 ^{ème} ordre		
		K _L (min ⁻¹)	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	R ²
5	0.870	0.153	0.189	0.875	2.612	0.862	0.999
10	1.580	0.198	0.425	0.938	0.631	1.570	0.998
15	2.284	0.249	0.550	0.988	0.638	2.266	0.999
20	2.830	0.189	1.011	0.975	0.305	2.812	0.999

III.4.3 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris [Newman et al., 1997 ; Nagata et al., 2000]. Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carré du temps (t^{1/2}) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale. L'équation de diffusion intraparticulaire est exprimée sous la forme suivante :

$$q_t = k_{id}t^{0.5} + C \quad (\text{III} - 18)$$

K_{id} : coefficient de diffusion intraparticulaire de Weber (mg.L⁻¹.min^{1/2})

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹)

C : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

t : temps (min)

Le coefficient de diffusion intraparticulaire de Weber est obtenu en traçant la courbe q_t en fonction de $t^{1/2}$, et en déterminant la pente de cette courbe.

La description des résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption par ce modèle est présentée sur la figure III . 31 et dans le tableau III. 12 sont rassemblés les coefficients de corrélation et les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire de Weber.

Tableau III. 12 : Valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire de Weber et coefficients de corrélation.

[MeO] ₀ (mg.L ⁻¹)	pH	Catalyseur	K _{id} (mg.L ⁻¹ .min ^{1/2})	C	R ²
15	6	P25	0.141	0.058	0.942
		PC500	0.118	0.061	0.964
	3	P25	0.141	0.240	0.980
		PC500	0.108	1.686	0.934

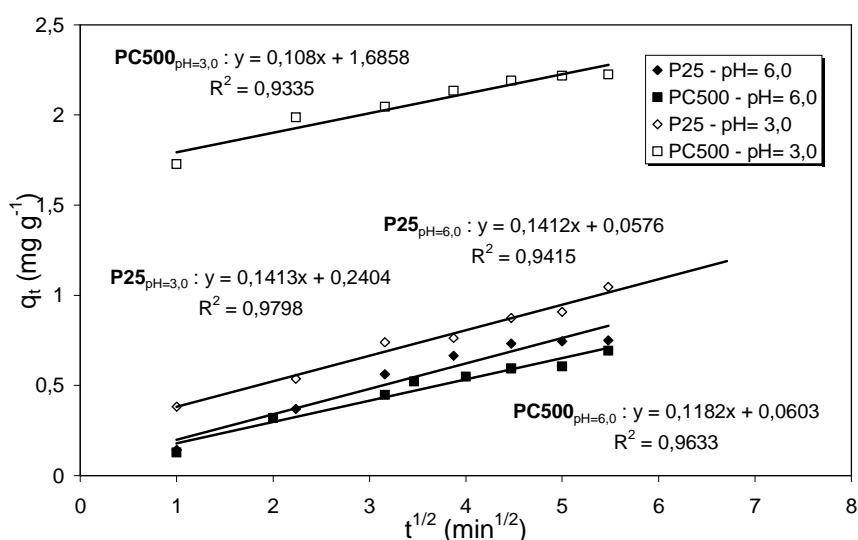


Figure III. 31 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire de Weber.

La phase ultérieure de la cinétique d'adsorption, correspondant à la diffusion intraparticulaire reflétée par le coefficient de Weber, montre que ce dernier ne dépend pas de la surface externe de l'adsorbant. La valeur de l'épaisseur de la couche limite pour les deux catalyseurs s'accroît avec la diminution du pH.

III. 4. 4 Thermodynamique d'adsorption

Le concept de thermo-dynamique suppose que dans un système isolé où l'énergie ne peut pas être gagnée ou perdue. Les paramètres thermo-dynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard

(ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface de solide-liquide. Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été calculés en utilisant l'équation suivante:

$$\frac{Q_e}{C_e} = e^{\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right)} \Rightarrow \ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{III - 19})$$

Où

R : constante de gaz parfait ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température absolue de solution (k)

K_d : coefficient de distribution qui peut être calculé comme:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{III - 20})$$

Où

Q_e : quantité adsorbée sur le solide à l'équilibre (mg.g^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

Les valeurs de ΔH° et de ΔS° ont été calculées à partir de la pente et de l'interception du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (figure III. 29). ΔG° peut être calculé en utilisant la relation ci-dessous :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{III - 21})$$

et

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{III - 22})$$

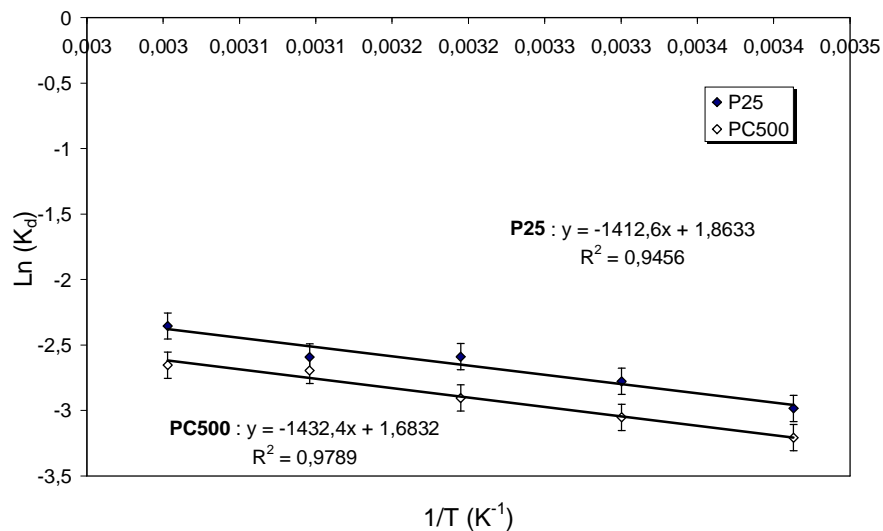


Figure III. 32 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction $1/T$ à différents catalyseur, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$.

Les valeurs de ΔH° , ΔS° et ΔG° sont récapitulées dans le Tableau III.13.

Tableau III. 13 : Les paramètres thermo-dynamiques du processus d'adsorption du méthyle orange sur P25 et PC500 à diverses températures, (états d'adsorption : concentration initiale =10 mg.L⁻¹, dosage adsorbant =1.0 g.L⁻¹, à pH=6.0)

	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)				
			20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
P25	11,74	15,49	7205,78	7050,88	6895,98	6741,08	6586,18
PC500	11,90	13,99	7809,90	7670,00	7530,10	7390,20	7250,30

La nature endothermique est également indiquée par l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température (voir la figure III – 7).

III. 5 Isothermes d'adsorption

Des isothermes d'adsorption ont été obtenues en présentant différentes concentration du méthyle orange (entre 5 et 30 mg.L⁻¹) et une concentration en adsorbant de 1.0 g.L⁻¹ pour P25 et PC500. Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur cylindrique en pyrex contenant 50 ml de solution placée dans un bain d'eau à 20°C. les expériences ont été réalisées durant un temps de contact de 90 min pour s'assurer de l'établissement de l'équilibre d'adsorption/désorption. La concentration du méthyle orange restante dans la solution a été obtenue par spectrophotométrie, après avoir filtré 3 ml de la solution sur des filtre de cellulose (taille moyen des pores est de 0.45 µm). La quantité de méthyle orange adsorbée à l'équilibre (Q_e), exprimé en mg.g⁻¹ à TiO₂, a été calculée par la différence entre les concentrations (mesurées) initiales et finales en méthyle orange.

Les paramètres d'évaluation de la validité des modèles sont le coefficient de corrélation et la moyenne de la valeur absolue du pourcentage d'erreur calculée en se basant sur l'équation :

$$Erreur\% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Q_e(\text{expérimental}) - Q_e(\text{simulé})}{Q_e(\text{expérimental})} \right| \times 100 \quad (\text{III} - 23)$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹)

N : nombre de points expérimentaux

Dans cette étude, plusieurs modèles ont été testés et dans le but d'alléger le mémoire, nous nous limiterons à la présentation de ceux qui ont donné les résultats les plus intéressants.

III.5.1 Isotherme de Langmuir

Les hypothèses émises par Langmuir [Saha et al., 1998] pour établir sa relation sont les suivantes (Denicola et al., 1996) :

- La molécule adsorbée est située sur un site bien défini du substrat (adsorption localisée),
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule adsorbée,
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre molécules adsorbées).

Dans le cas d'une adsorption en monocouche, à l'équilibre nous avons la relation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III} - 24)$$

Où

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

Q_{max} : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1})

K_L : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température (L.mg^{-1})

Cette relation est linéarisable sous deux formes :

Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [Koppenol, 1998] (forme I) :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{(Q_{max} K_L C_e)} \quad (\text{III} - 25)$$

Selon la représentation de Weber [Koppenol, 1998] (forme II) :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (\text{III} - 26)$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/Q_e = f(1/C_e)$ ou $C_e/Q_e = f(C_e)$, une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer Q_{max} et K_L .

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du MeO sur P25 et PC500 à différents pH sont modélisés par la relation de Langmuir. Les présentations graphiques de l'isotherme de Langmuir sous ses deux formes linéarisées sont présentées sur les figures III – 33 à III – 36. Dans le tableau III – 14 sont regroupés les paramètres du modèle de Langmuir, les coefficients de corrélation et les moyennes des valeurs absolues du pourcentage d'erreur.

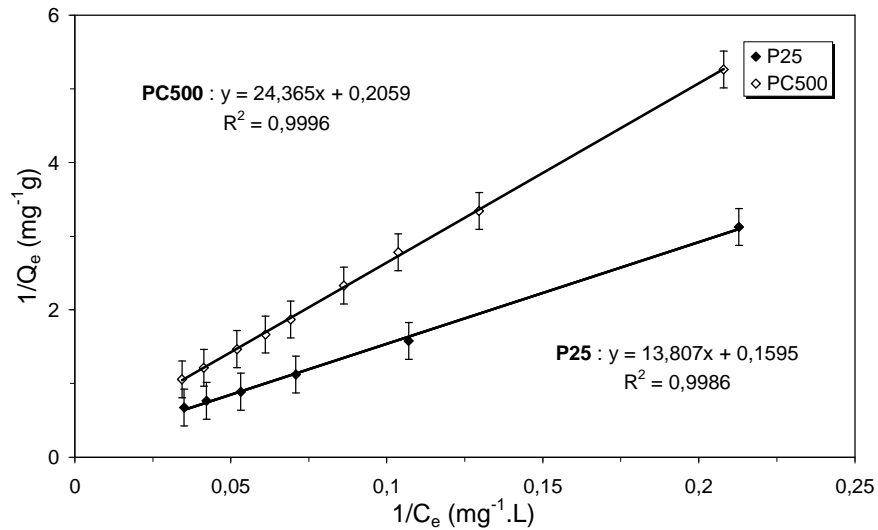


Figure III. 33 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (Forme I)

Condition : T=20°C, dose =1.0 g.L⁻¹, à pH=6.0.

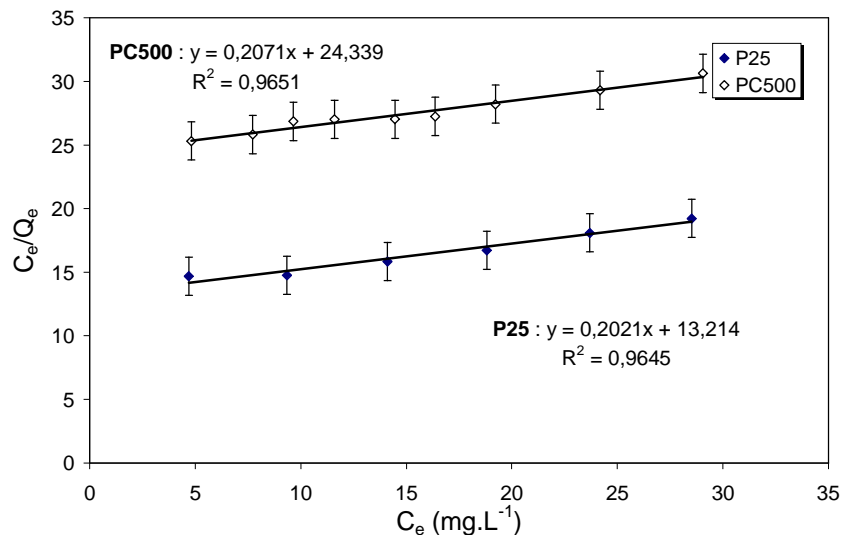


Figure III. 34 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (Forme II)

Condition : T=20°C, dose =1.0 g.L⁻¹, à pH=6.0.

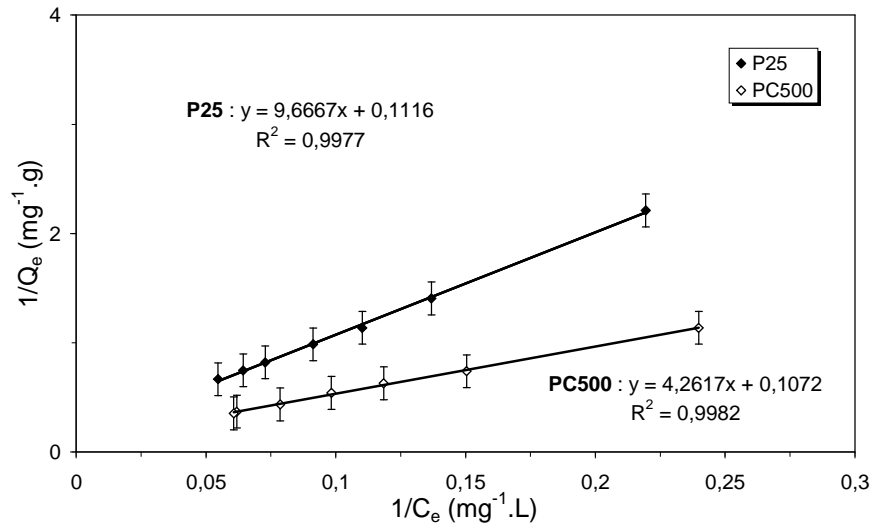


Figure III. 35 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (Forme I)
Condition : T=20°C, dose =1.0 g.L⁻¹, à pH=3.0.

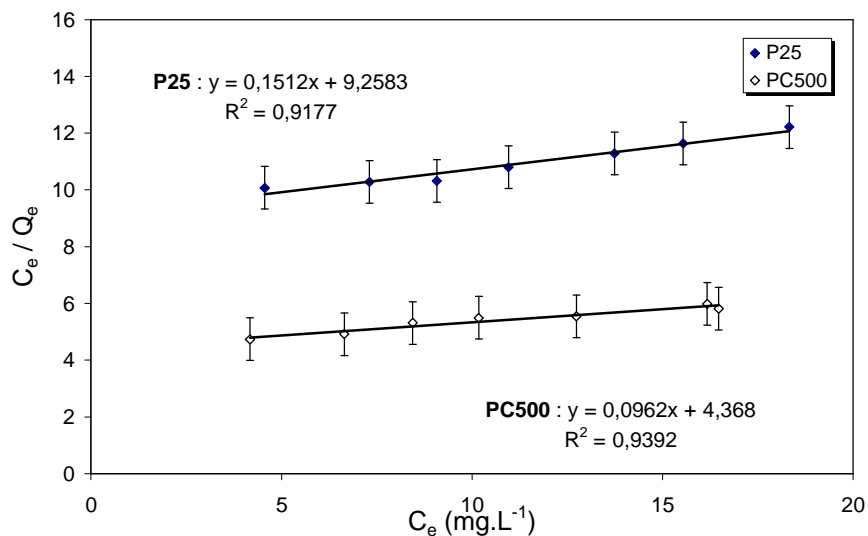


Figure III. 36 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (Forme II)
Condition : T=20°C, dose =1.0 g.L⁻¹, à pH=3.0.

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir présente des différences considérables selon le mode d'exploitation. Il paraît que la méthode de linéarisation intervient donc dans l'estimation des paramètres des isothermes d'adsorption. Les résultats obtenus montrent que les coefficients de corrélation pour l'équation de Langmuir en forme I sont plus élevés que ceux de la forme II. Les coefficients de corrélation obtenus à l'aide de l'équation de Langmuir en forme I pour tous les cas testés sont très bons (≥ 0.997). Une mauvaise linéarité est obtenue en appliquant le modèle de Langmuir en forme II ($0.941 \leq R^2 \leq 0.965$). Les valeurs des

capacités maximales d'adsorption (Q_{max}) obtenues à partir de la linéarisation en forme I sont supérieures aux quantités adsorbées à l'équilibre et correspondent aux paliers des isothermes d'adsorption. Par contre, les capacités maximales d'adsorption à la saturation de la monocouche déterminées à partir de la forme I sont inférieures aux valeurs expérimentales dans le cas du PC500 à pH=3.0.

Une autre façon de comparer les deux formes linéarisées de l'équation de Langmuir s'appuie sur l'examen des valeurs des paramètres calculés. Selon le tableau III – 14, les valeurs des capacités maximales d'adsorption obtenues par la forme I sont toujours supérieures à celles obtenues par la forme II sauf le cas de PC500 à pH=3.0. Par contre, les valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (K_L) déterminées par la forme I sont inférieures à celles obtenues par la forme II sauf le cas de PC500 à pH=3.0.

Tableau III – 14 : Paramètres du modèle de Langmuir et coefficients de corrélation.

pH	catalyseur	Forme I				Forme II			
		Q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	Erreur (%)	Q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	Erreur (%)
3	P25	8.960	0.0115	0.998	2.01	6.613	0.0163	0.960	1.26
	PC500	9.328	0.0251	0.998	1.78	10.395	0.0220	0.941	1.71
6	P25	6.269	0.0115	0.998	2.55	4.948	0.0153	0.964	2.04
	PC500	4.856	0.0084	0.999	0.87	4.828	0.0085	0.965	0.86

La "favorabilité" de l'isotherme d'adsorption est vérifiée par le paramètre adimensionnel de Hall [Lo et al., 1995] (R_L) qui se présente sous la forme :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (\text{III} - 27)$$

C_o : concentration initiale (mg.L⁻¹)

K_L : constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant de Langmuir (L.mg⁻¹)

R_L	Isotherme
$0 < R_L < 1$	favorable
$R_L = 1$	linéaire
$R_L > 1$	défavorable

Les valeurs des paramètres de Hall calculées sont regroupées dans le tableau II- 15. Les résultats obtenus montrent que les isothermes d'adsorption du MeO sur P25 et PC500 sont toutes favorables.

Tableau III – 15 : Valeurs du paramètres de Hall.

pH	Catalyseur	R_L	Isotherme
3	P25	0.81	Favorable
	PC500	0.66	
6	P25	0.74	
	PC500	0.79	

Afin de vérifier la validité du modèle de Langmuir, il est intéressant et utile de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre à partir des concentrations à l'équilibre et des paramètres déterminés à l'aide des deux formes linéarisées de l'équation. Sur les figures III – 37 et III – 38 sont portés les résultats expérimentaux et simulés à l'aide de la relation de Langmuir sous ses deux formes linéaires. Il est très important de noter que la relation de Langmuir en forme I diverge complètement avec les résultats expérimentaux pour la majorité des cas testés. Ce modèle décrit parfaitement les isothermes d'adsorption du fait des valeurs trop faibles du pourcentage d'erreur (tableau III – 14) qui fluctuent entre 0.87 et 2.55 % correspondant à une moyenne de 1.80 %. Ceci traduit le fait que le coefficient de corrélation ne joue pas un rôle important pour démontrer l'applicabilité des modèles des isothermes, il dépend de la représentation de la linéarisation des modèles.

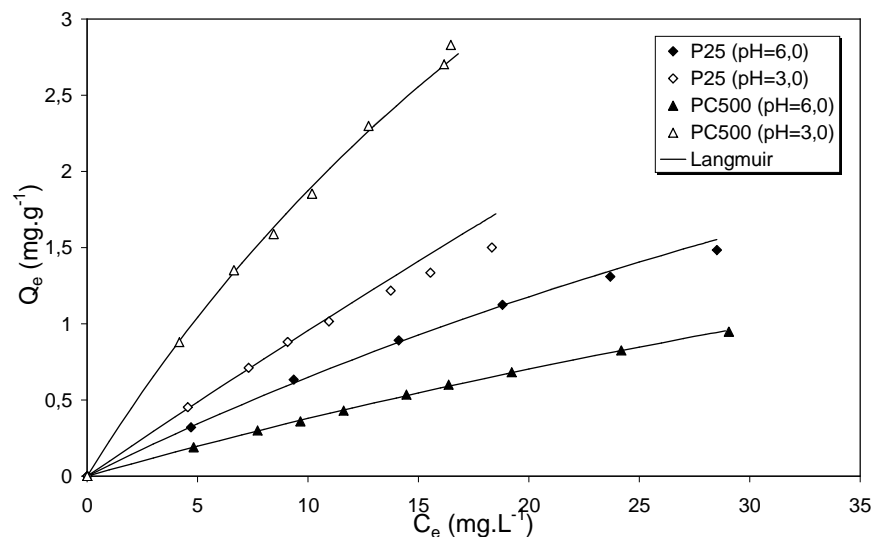


Figure III – 37 : Résultats expérimentaux et simulés par l'équation de Langmuir (forme I).

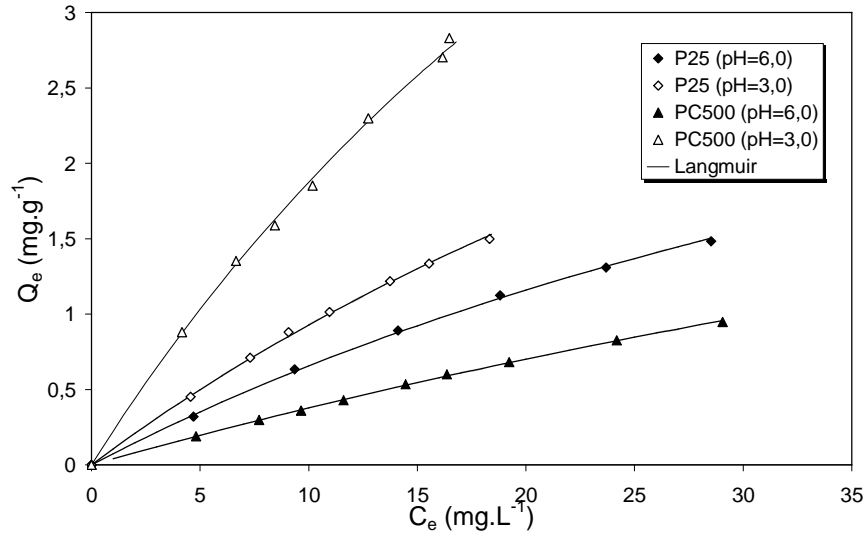


Figure III – 38 : Résultats expérimentaux et simulés par l'équation de Langmuir (forme II).

Toutes ces constatations prouvent que la meilleur forme de linéarisation de l'équation de Langmuir est celle de Weber [Koppenol, 1998] (forme II).

Les résultats obtenus nous permettent de proposer un classement de l'adsorption du MeO sur les deux catalyseurs à différentes pH suivant la capacité maximale d'adsorption (Q_{\max}) :

PC500 (pH=3.0) > P25 (pH=3.0) > P25 (pH=6.0) > PC500 (pH=6.0)

Le même ordre de classement est obtenu par rapport à la constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (K_L).

PC500 (pH=3.0) > P25 (pH=3.0) > P25 (pH=6.0) > PC500 (pH=6.0)

III. 5. 2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich [Freundlich, 1907] suppose que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène par un mécanisme multicouche d'adsorption, et que la quantité adsorbée augmente avec la concentration selon l'équation suivante :

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{III} - 28)$$

Q_e : la quantité du méthyle orange adsorbée par masse d'unité du TiO_2 « Degussa P-25 » et PC500 Millenium (mg.g^{-1}).

k_f : est un paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale ($\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{mg.L}^{-1})^n$)

C_e : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}).

n : est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interactions avec le taux de recouvrement

la forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III} - 29)$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_f$.

D'après Halsey [Zhang et al., 1997] :

$$K_f = Q_{max} / C_o^{1/n} \quad (\text{III} - 30)$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale C_o constante et des masses d'adsorbant variables ; ainsi $\ln Q_{max}$ est la valeur extrapolée de $\ln Q$ pour $C = C_o$.

Le modèle de Freundlich a été appliqué aux résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du MeO sur P25 et PC500. les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.39 et III. 40 et les paramètres de Freundlich sont consignés dans le tableau III. 14. les coefficients de corrélation sont bons (≥ 0.99) montrant une bonne linéarité pour les deux catalyseurs à différents pH.

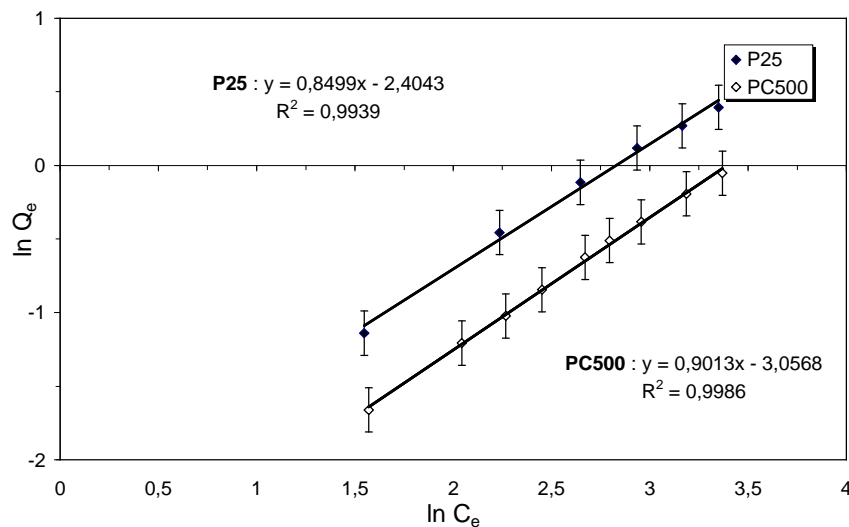


Figure III. 39 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich

Conditions opératoires : $T=20^\circ\text{C}$, dose = 1.0 g.L^{-1} , à $\text{pH}=6.0$.

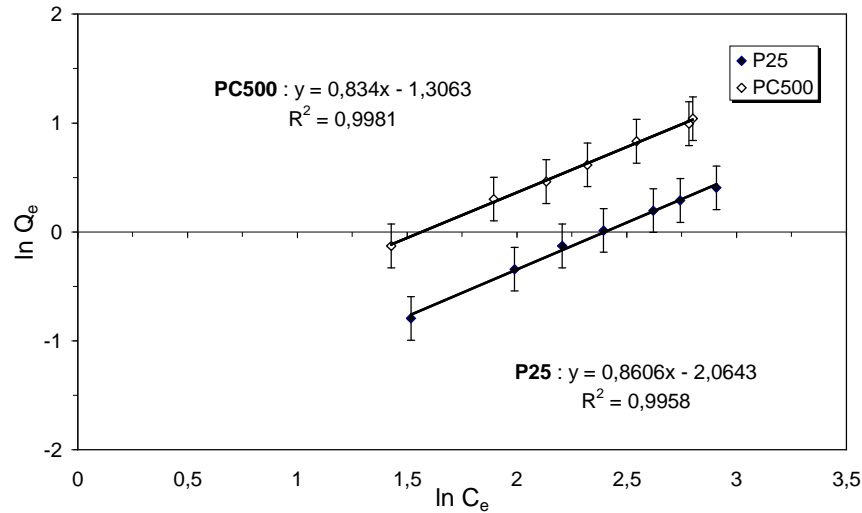


Figure III. 40 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich
Conditions opératoires : T=20°C, dose =1.0 g.L⁻¹, à pH=3.0.

Il est généralement affirmé que pour les valeurs de $n < 1$, l'adsorption est faible. Si les valeurs de n appartiennent à l'intervalle 1 à 2, l'adsorption est modérément difficile [Goldstein et al., 1996]. Les valeurs du paramètre n de l'équation de Freundlich obtenues ($1.109 \leq n \leq 1.199$) montrent que les catalyseurs P25 et PC500 étudié est un mal adsorbant du méthyle orange.

Tableau III. 16 : Paramètres du modèle de Freundlich et coefficients de corrélation.

pH	Catalyseur	K_f ($\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{mg.L}^{-1})^n$)	n	R^2	Erreur (%)
3	P25	0.1269	1.161	0.9958	2.20
	PC500	0.2708	1.199	0.9981	1.75
6	P25	0.0903	1.176	0.9939	4.07
	PC500	0.0470	1.109	0.9986	1.47

Dans le but d'examiner l'applicabilité du modèle de Freundlich pour la description des isothermes d'adsorption, les quantités adsorbées à l'équilibre ont été déterminées à partir des paramètres de la relation de Freundlich et des concentrations à l'équilibre. D'après la simulation des résultats présentée sur la figure III – 41, la représentation de Freundlich est meilleure que celle de Langmuir car les valeurs absolues du pourcentage d'erreur, consignées dans le tableau III – 16, sont plus faibles (1.47 à 4.07 %). La moyenne des valeurs absolues du pourcentage d'erreur pour

les deux catalyseurs étudiés est de 2.37 %. néanmoins, l'isotherme de Freundlich diverge légèrement avec les résultats expérimentaux aux valeurs élevées des concentrations à l'équilibre.

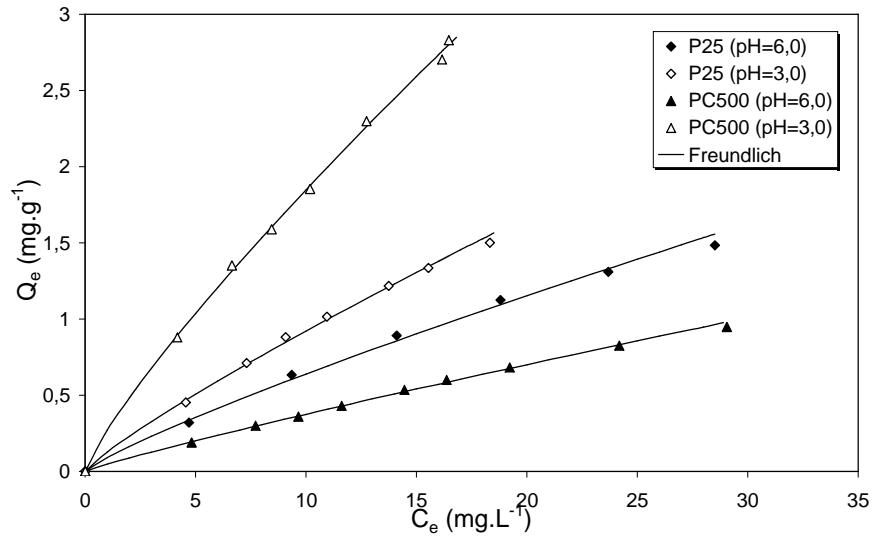


Figure III. 41 : Résultats expérimentaux et simulés par l'équation de Freundlich.

A partir des résultats du tableau III – 12, nous pouvons proposer un classement de l'adsorbabilité sur les deux catalyseurs à différentes pH, selon le paramètre K_f

PC500 (pH=3.0) > P25 (pH=3.0) > P25 (pH=6.0) > PC500 (pH=6.0)

III. 5. 3 Isotherme de Temkin

L'utilisation du modèle de Temkin [Commenges-Bernole, 2001] permet de préciser les conditions thermodynamiques liées au processus d'adsorption. Temkin [Commenges-Bernole, 2001] suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer aux effets dus à l'hétérogénéité de la surface.

L'équation de Temkin est applicable dans le cas d'une adsorption chimique. elle est donnée par la relation :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_o C_e \quad (\text{III} - 31)$$

θ : taux de recouvrement (Q_e/Q_{\max})

R : constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : température (K)

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption ($KJ.mol^{-1}$)

K_o : constante d'adsorption ($L \cdot mg^{-1}$)

C_e : concentration à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$)

La linéarisation de cette équation donne :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_o + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e$$

Si l'équation de Temkin est vérifiée, en traçant θ 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 $RT \ln K_o / \Delta Q$.

Il reste à définir quelle est la valeur de Q_{max} que nous allons introduire dans le degré de recouvrement ($\theta = Q_e/Q_{max}$). Nous avons la possibilité de prendre la valeur de la capacité maximale d'adsorption Q_{max} déterminée à partir des équations de Langmuir, Freundlich ou Elovich, après vérification de la validité de cette valeur avec les résultats expérimentaux. La deuxième possibilité est d'utiliser la valeur de la capacité d'adsorption maximale théorique déterminée à partir de la surface spécifique BET et des aires projetées des molécules adsorbées.

Dans cette étude, le tracé de l'équation de Temkin est réalisé grâce au calcul du taux de recouvrement (θ) en introduisant les valeurs des capacités maximales d'adsorption calculées en employant les équations de Langmuir.

Les résultats de la linéarisation des isothermes expérimentales par le modèle de Temkin sont présentés sur les figures III. 42 et III. 43. Les paramètres de l'équation de Temkin sont consignés dans le tableau III. 17. La linéarisation de l'équation de Temkin bonne pour une capacité maximale calculée par le modèle de Langmuir le calcul du taux de recouvrement (coefficients de corrélation ≥ 0.95).

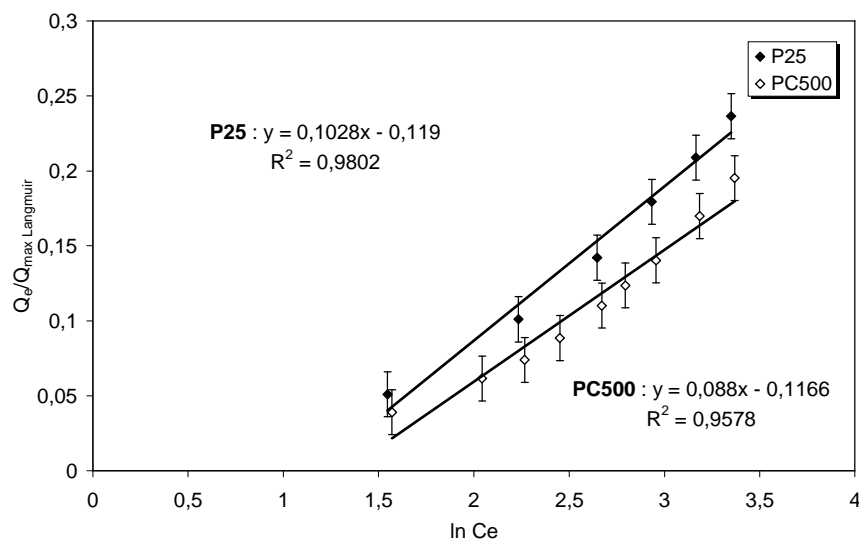


Figure III. 42 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Tempkin (Q_{max} Langmuir).
pH=6.0.

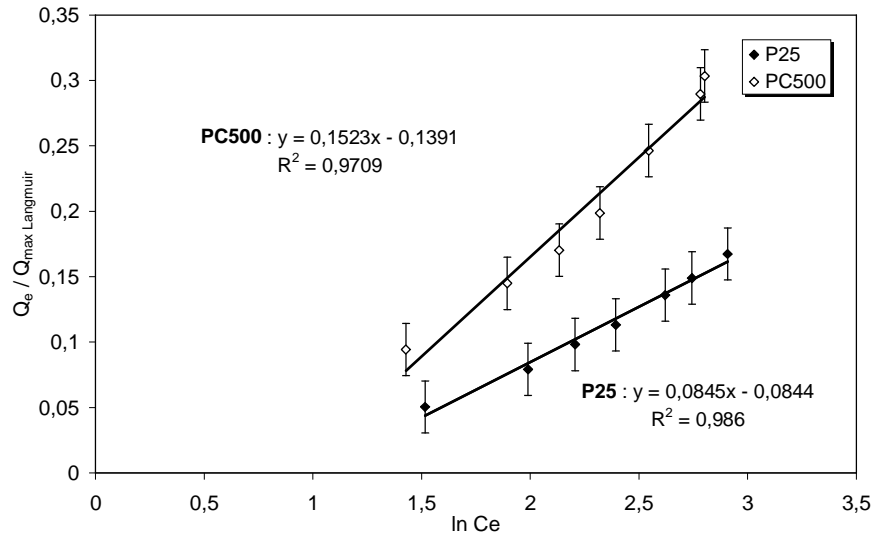


Figure III. 43 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Temkin (Q_{\max} Langmuir).
pH=3.0.

La variation de l'énergie d'adsorption ΔQ découlant de la linéarisation du modèle de Temkin est toujours positive quel que soit le catalyseur étudié. Quand la résolution de l'équation de Temkin donne une valeur positive à l'énergie d'adsorption, cela signifie que la réaction d'adsorption est endothermique.

Les résultats obtenus nous permettent de proposer un classement des catalyseurs testés suivant la variation de l'énergie d'adsorption de Temkin (ΔQ) déterminée en introduisant dans la relation du taux de recouvrement ($\theta = Q_e/Q_{\max}$) les valeurs des capacités maximales d'adsorption obtenues par l'équation de Langmuir (Q_{\max} Langmuir) :

P25 (pH=3.0) > PC500 (pH=6.0) > P25 (pH=6.0) > PC500 (pH=3.0)

Tableau III – 17 : Valeurs des paramètres de l'équation de Temkin et des coefficients de corrélation.

pH	Catalyseur	ΔQ (KJ mol ⁻¹)	K_0 (L.mg ⁻¹)	R^2	Erreur (%)
3	P25	28.81	0.368	0.986	4.56
	PC500	15.98	0.401	0.971	6.42
6	P25	23.68	0.314	0.980	7.53
	PC500	27.66	0.265	0.958	10.96

Afin d'examiner la concordance du modèle avec les résultats expérimentaux des équilibres d'adsorption, nous avons recalculé les quantités adsorbées à l'équilibre à partir des concentrations à l'équilibre et des paramètres (ΔQ , K_0) de la relation de Temkin. Ce modèle décrit parfaitement

les isothermes d'adsorption du fait des très bons coefficients de corrélation obtenus (≥ 0.958) et des valeurs relativement faibles du pourcentage d'erreur. Les moyennes des valeurs absolues du pourcentage d'erreur pour les cas testés est 7.37 %.

III.5.4 Isotherme d'Elovich

L'équation définissant le modèle d'Elovich [Koppenol, 1996] est de nature cinétique. La relation d'Elovich [Koppenol, 1996] 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 ; l'équilibre, nous arrivons à :

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = K_E C_e \exp\left(-\frac{Q_e}{Q_{\max}}\right) \quad (\text{III} - 32)$$

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

Q_{\max} : capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1})

K_E : constante de l'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (L.mg^{-1})

La linéarisation de cette équation un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} = \ln K_E Q_{\max} - \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad (\text{III} - 33)$$

Si la relation d'Elovich est vérifiée, nous devons obtenir une droite de pente $-1/Q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_E Q_{\max}$.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur les figures III. 44 et III. 45. Les valeurs des capacités maximales d'adsorption et des constantes d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant sont regroupées dans le tableau III. 18. Les coefficients de corrélation obtenus sont bons (≥ 0.98) mais un peu petits que ceux obtenus à l'aide des relations de Freundlich et de Langmuir. Malgré les coefficients de corrélation proches de l'unité, les valeurs des capacités maximales d'adsorption pour les deux catalyseurs étudiés déterminées à l'aide de la transformée linéaire de l'équation d'Elovich sont très inférieures aux quantités adsorbées à l'équilibre correspondant aux paliers sur les isothermes d'adsorption. Ceci signifie que l'hypothèse du recouvrement exponentiel des sites d'adsorption n'est pas en accord avec l'expérience dans le domaine de déterminées par le modèle de Langmuir et celles calculées par la relation d'Elovich, nous constatons que Q_{\max} Elovich varie de 58.86 à 88.36 % Q_{\max} Langmuir.

Tableau III -18 : Paramètres du modèle d'Elovich et coefficients de corrélation.

pH	catalyseur	K_E (L.mg ⁻¹)	Q_{max} (mg.g ⁻¹)	R^2
3	P25	0.021	5.274	0.928
	PC500	0.026	8.826	0.924
6	P25	0.018	4.125	0.924
	PC500	0.009	4.291	0.950

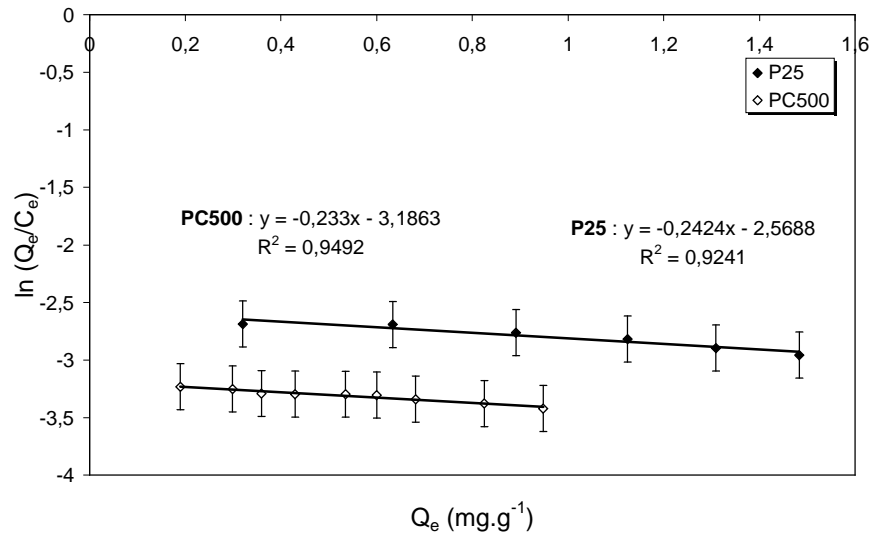


Figure III. 44 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation d'Elovich
pH=6.0.

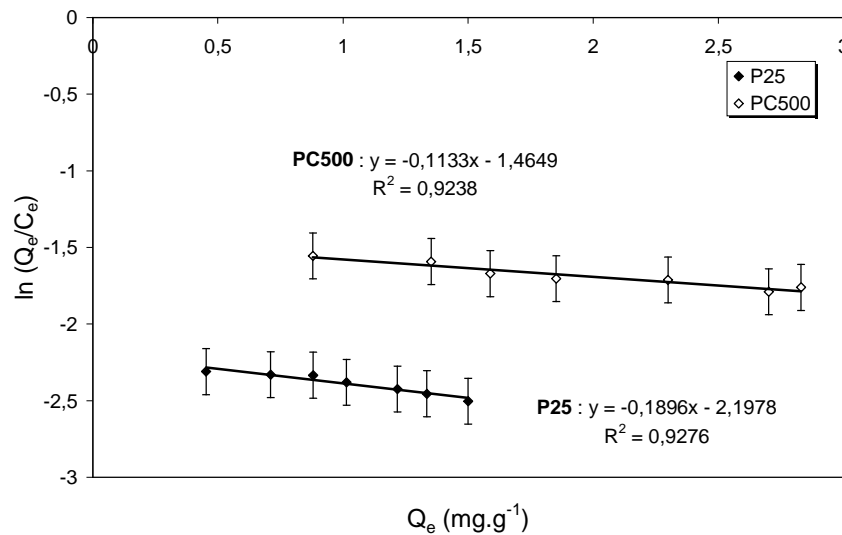


Figure III. 45 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation d'Elovich
pH=3.0.

Conclusion

En conclusion de ce chapitre, les cinétiques et les isothermes d'adsorption obtenues ont été étudiées, discutées et modélisées par différentes équations, permettant de calculer des vitesses et des coefficients cinétiques, ainsi que des paramètres relatifs aux équilibres d'adsorption.

L'étude et la modélisation des cinétiques d'adsorption du méthyle orange sur les deux catalyseurs P25 et PC500 a permis de dégager plusieurs résultats quant aux mécanismes susceptibles de régir la cinétique d'adsorption.

L'influence de certains paramètres opératoires sur l'adsorption tels que : le pH, la concentration du substrat, la masse du catalyseur, la vitesse d'agitation et la température a été mise en évidence.

Nous avons constaté que le pH n'a pas d'influence sur l'adsorption du méthyle orange pour des valeurs de $\text{pH} > \text{pK}_a$ ($\text{pK}_a = 3.7$). Par contre, à $\text{pH} < \text{pK}_a$ nous avons observé une augmentation significative de l'adsorption étant donné que le pH est directement corrélé avec l'état électronique de la surface du catalyseur et la charge de la molécule. Ce qui explique que la forme moléculaire du méthyle orange est plus adsorbée que la forme anionique.

L'augmentation de la concentration du méthyle orange et la température de la solution entraîne une augmentation de l'adsorption. Une diminution de la quantité adsorbée à l'équilibre a été observée avec l'augmentation de la masse de catalyseur.

La réaction d'adsorption est du deuxième ordre par rapport à l'adsorbat. La phase ultérieure de la cinétique d'adsorption, correspondant à la diffusion intraparticulaire reflétée par le coefficient de Weber, montre que ce dernier ne dépend pas de la surface externe de l'adsorbant. La valeur de l'épaisseur de la couche limite pour les deux catalyseurs s'accroît avec la diminution du pH.

La modélisation des isothermes d'adsorption du méthyle orange sur les deux catalyseurs P25 et PC500 à différents pH permet de faire remarquer que les isothermes d'adsorption du méthyle orange sur les deux types de catalyseurs à différents pH peuvent être modélisées de manière satisfaisante par les modèles de Langmuir et de Freundlich dans la gamme des concentrations étudiées. La faible différence entre ces deux modèles dans notre cas nous n'a pas permis de conclure s'il s'agissait d'une adsorption en monocouche (Langmuir) ou en multicouche (Freundlich).

La représentation d'Elovich ne conduit pas à une détermination correcte de la capacité maximale d'adsorption.

L'équation de Temkin a permis de calculer la variation de l'énergie d'adsorption.

CHAPITRE IV

COMPARAISON DE L'ACTIVITE DE DIFFERENTS PHOTOCATALYSEURS SUR LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE METHYLE ORANGE EN SOLUTION AQUEUSE

Introduction

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application de méthodes catalytique et photochimique. Ces méthodes sont appelées les procédés d'oxydation avancés tels que: TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, Fe^{3+}/UV , Sonolyse. Elles sont basées sur la formation des entités chimiques très réactives et non sélectives dans le milieu réactionnel telles que les radicaux HO° , qui possèdent un pouvoir oxydant très fort ($E_0=2,8 \text{ V}$).

La photocatalyse est utilisée avec succès pour la dégradation et la minéralisation d'une grande variété de composés organiques non biodégradables. Le catalyseur le plus utilisé est le TiO_2 dans ces différentes formes cristallines. L'efficacité du procédé TiO_2/UV dépend d'une part, des propriétés physiques du catalyseur (Ex : forme cristalline, surface spécifique, taille des particules) et d'autre part, des conditions opératoires comme : l'intensité lumineuse, l'oxygène dissous, la concentration initiales des substrats et leur nature et enfin le pH.

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié l'oxydation photocatalytique du méthyle orange en présence du semi-conducteur TiO_2 (P25 et PC500) par irradiation.

L'approche cinétique a été centrée sur la détermination des vitesses et des constantes de vitesse de dégradation à différentes conditions opératoires. En photocatalyse plusieurs paramètres gouvernent la cinétique de dégradation. Dans ce contexte, certains d'entre eux ont été fixés alors que d'autres ont été variés afin d'évaluer leur influence sur la photodégradation des deux substrats étudiés. Il s'agit de la concentration initiale du substrat, la concentration du TiO_2 , le pH de la solution, le flux photonique, la température, les ions inorganiques et la nature du catalyseur.

IV.1 Etude de la dégradation par photocatalyse

L'irradiation UV d'une solution de MeO (10 mg.L^{-1}) dans l'eau bi-distillée renfermant une suspension de particules de TiO_2 (P25 et PC500) (1.0 g.L^{-1}), irradiée avec une lampe émettant principalement à 365 nm, dans les conditions opératoires de pH et de température, conduit à la diminution progressive des deux bandes d'absorption principales du substrat (entre 350 nm et 550 nm et entre 250 nm et 350 nm), comme le montre les figures IV.1 et IV.2.

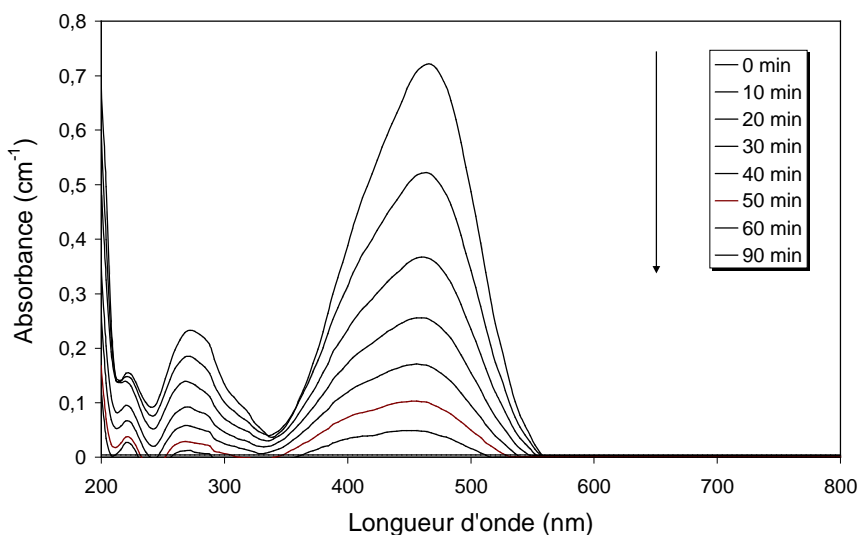


Figure IV. 1 : Evolution en fonction du temps d'irradiation du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de MeO (10 mg.L^{-1} dans l'eau bi-distillée) en présence de P25 (1.0 g.L^{-1}), ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$).

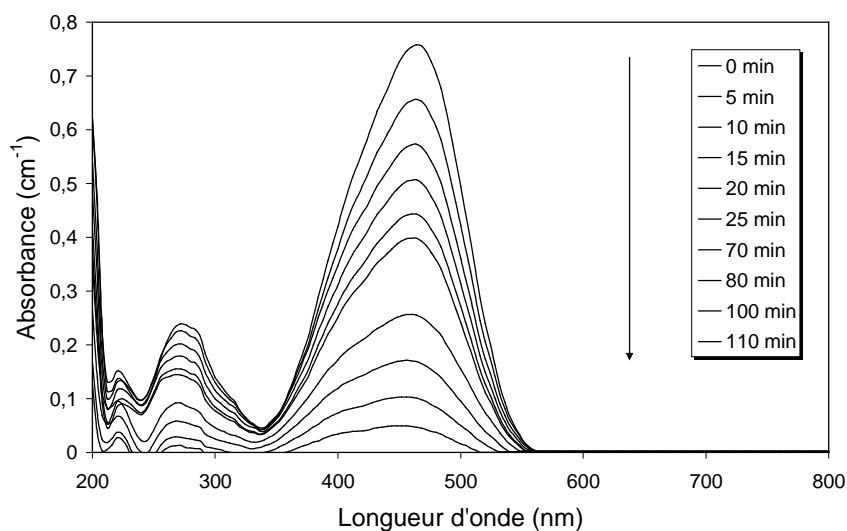


Figure IV. 2 : Evolution en fonction du temps d'irradiation du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de MeO (10 mg.L^{-1} dans l'eau bi-distillée) en présence de PC500 (1.0 g.L^{-1}), ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$).

L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique du méthyle orange a été réalisée après un temps d'agitation à l'obscurité pendant 30 minutes, le méthyle orange a complètement disparu de la solution au bout de 1 h 30 (figure IV. 3).

D'autre part, l'irradiation directe d'une solution aqueuse de MeO (mg.L^{-1}) en absence de TiO_2 a conduit à une disparition inférieure à 6 % au bout de 4 h, ce qui explique que la contribution de la photolyse directe est négligeable.

La bonne linéarité de la relation entre $\ln(C_o/C)$ et le temps t , montre que la vitesse de disparition du MeO suit une cinétique de pseudo ordre 1. Les variations de la concentration du substrat peuvent être exprimées par la relation :

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = K_{app} \cdot t \quad (\text{IV} - 1)$$

Soit :

$$C = C_o \cdot \exp(-K_{app} \cdot t) \quad (\text{IV} - 2)$$

Où :

C : la concentration du composé à l'instant t (mol.L^{-1})

C_o : la concentration initiale du composé après l'équilibre d'adsorption (mol.L^{-1})

K_{app} : la constante de vitesse apparente (min^{-1})

t : le temps d'irradiation (min)

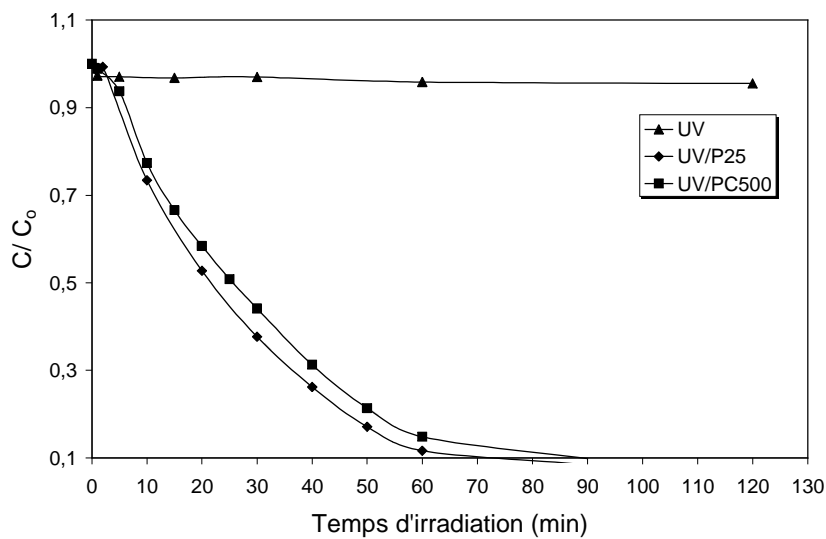


Figure IV. 3 : Cinétique de disparition du MeO ($\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$),
 $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, lampe HPW 125 (puissance absorbée : 2.5 mW.cm^{-2}).

Généralement les cinétiques de dégradation des micropolluants dans les milieux dilués sont de l'ordre 1, ce résultat a été vérifié par d'autres auteurs [Guettai et Ait Amar, 2005 ; Lair, 2007]. Les résultats obtenus (figure IV. 4) montrent que la dégradation du MeO est plus rapide avec le TiO₂ P25 qu'avec le TiO₂ PC500 avec un facteur de 1.18 %. Cela explique que la photoréactivité du TiO₂ P25 est plus grande que celle du TiO₂ PC500 malgré la grande surface spécifique de ce dernier.

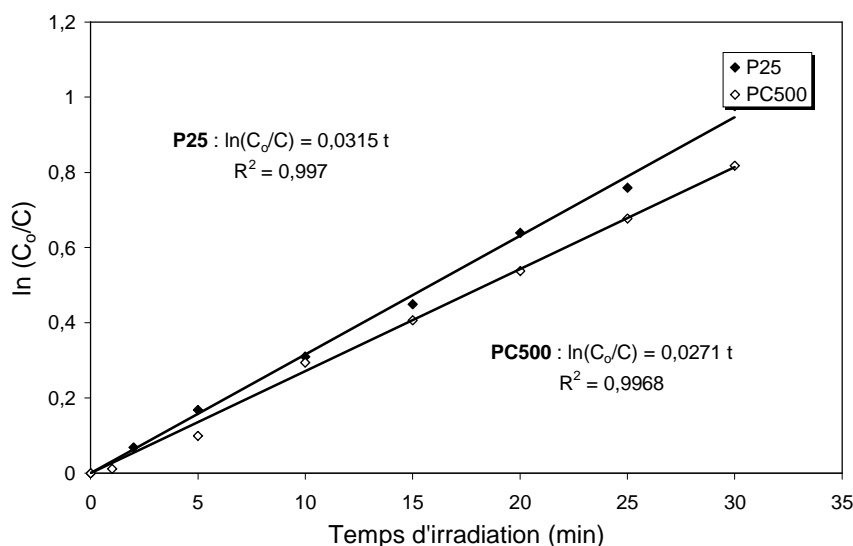


Figure IV. 4 : Détermination de l'ordre et de la constante de dégradation photocatalytique de la MeO ($\lambda_{irr} = 365$ nm), [P25] = [PC500] = 1.0 g.L⁻¹, [MeO] = 10 mg.L⁻¹, lampe HPW 125 (puissance absorbée : 2.5 mW.cm⁻²).

IV.2 Etude de l'influence de quelques paramètres sur la photocatalyse du méthyle orange

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique du micropolluant étudié en présence d'une suspension de dioxyde de titane (P25 et PC500), nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation du méthyle orange. Les paramètres sont la concentration du photocatalyseur, la concentration initiale du micropolluant, le pH de la solution, la température, la présence des ions inorganiques et l'intensité du flux photonique.

IV.2.1 Influence de la concentration en TiO₂

Dans les systèmes de purification des eaux par des nano particules de TiO₂ en suspension, il y a une charge de catalyseur optimale. Trop peu des particules n'absorberont qu'une faible quantité de lumière UV alors que trop de particules cause la diffraction de la lumière UV. Dans ce deux cas il y aura un manque d'efficacité. Si le matériau est sous forme d'une couche

mince, c'est l'épaisseur de la couche qui aura une influence déterminante sur l'efficacité de destruction des polluants organiques car les photons UV doivent diffuser à travers le film.

La concentration de TiO₂ (P25 et PC500) en suspension est un paramètre pouvant avoir une influence importante sur les cinétiques de dégradation photocatalytique. L'effet de la quantité du catalyseur TiO₂ sur le taux de photodégradation a été étudié pour une concentration initiale du méthyle orange de 10 mg.L⁻¹ et des quantités variables de TiO₂ (P25 et PC500) (0.2 à 2.0 g .L⁻¹) à pH libre et un flux photonique de 2.5 mW.cm⁻². Nous avons calculé la constante de vitesse de premier ordre, au bout de 30 minutes dans cette gamme de concentration de TiO₂.

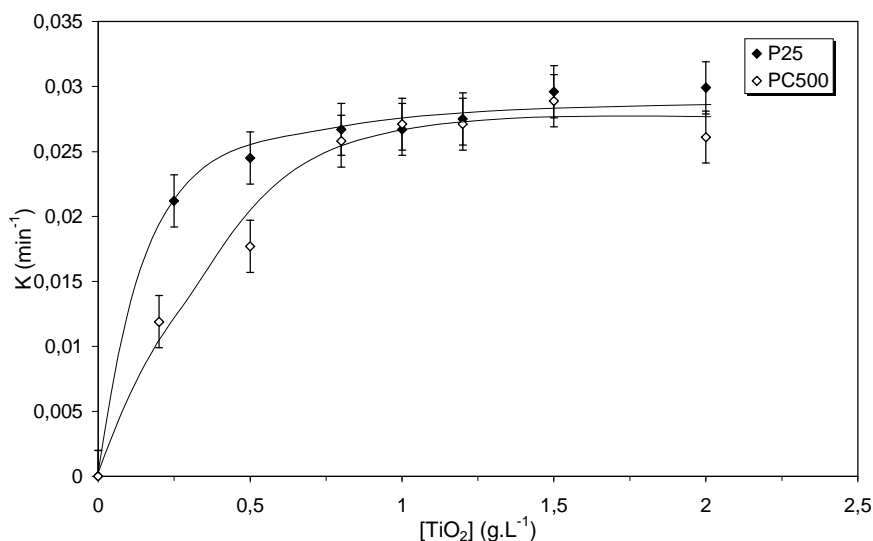


Figure IV. 5 : Influence de la masse de catalyseur (P25 et PC500) en suspension sur la vitesse de dégradation photocatalytique, [MeO]=10mg.L⁻¹, pH=6, λ_{irr}=365nm.

Le pseudo ordre 1 est respecté pour toutes les cinétiques de disparition du méthyle orange. Ces pseudo constantes augmentent graduellement avec la concentration en TiO₂ jusqu'à atteindre un palier à 1.0 g.L⁻¹ (figure IV.5). La limite de vitesse d'oxydation correspond à la quantité maximale de TiO₂ 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 :

- 1- les photons ne sont absorbés que jusqu'à une certaine profondeur (profondeur de pénétration) : le catalyseur n'est pas activé dans sa totalité;
- 2- 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;

- 3- 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.
- 4- La saturation de l'absorption photonique du catalyseur ou par perte de lumière par diffusion et diffraction.

L'existence d'un seuil est attribuée à un effet de criblage des particules de TiO₂ 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.

Du point de vue modélisation et d'après ces résultats, nous pouvons établir une expression semblable à celle de Langmuir-Hinshelwood entre la constante de réaction et la masse introduite de TiO₂ [Chen and Ray, 1998] :

$$k_{obs} = \frac{k_o \cdot K_{app} \cdot [TiO_2]}{1 + K_{app} \cdot [TiO_2]} \quad (IV - 3)$$

Où k_o et K_{app} représentent la constante de réaction et la constante d'adsorption apparente à la surface du catalyseur respectivement.

Les valeurs de k_o et K_{app} sont obtenues par la linéarisation de cette expression (figure IV.6)

En traçant $1/k_{obs}$ en fonction de $1/[TiO_2]$.

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_o K_{app} [TiO_2]} + \frac{1}{k_o} \quad (IV - 4)$$

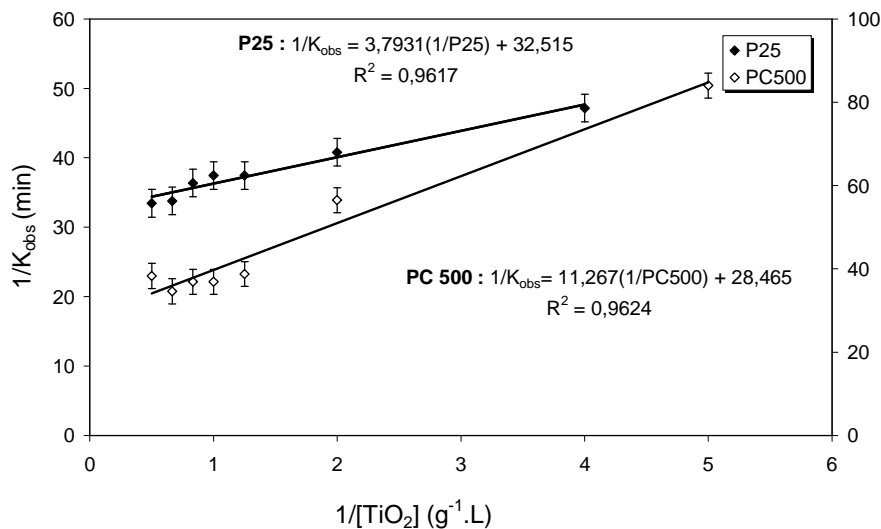


Figure IV. 6 : Influence de la masse de TiO₂ P25 et PC500 : linéarisation de l'expression de Langmuir-Hinshelwood.

Le tableau IV. 1 récapitule les paramètres calculés pour les deux catalyseurs utilisés, ainsi que les coefficients de corrélation pour les deux catalyseurs.

Tableau IV. 1 : Paramètres des modèles de Langmuir-Hinshelwood pour la dégradation photocatalytique du méthyle orange sur P25 et PC500 à 20°C, pH=6.0, [MeO]=10 mg.L⁻¹.

Catalyseur	Langmuir-Hinshelwood		R ²
	k _o (min ⁻¹)	K _{app} (g ⁻¹ .L)	
P25	0.031	8.57	0.9617
PC500	0.035	2.52	0.9624

IV.2.2 Influence de la concentration initiale du méthyle orange

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 en eau usagée de l'industrie textile est dans la gamme 0.01 - 0.05 g.dm⁻³ [Dai et al., 1996 ; Neppolian et al., 1998 ; Arslan and Akmehmet Balcioglu, 1999 ; Vautier et al., 2001], la décomposition photocatalytique du colorant a été étudiée en variant la concentration initiale de 5 à 40 mg.L⁻¹ (à pH_{naturel} = 6.0) contenant une suspension de TiO₂ (P25 et PC500) de 1.0 g.L⁻¹, les solutions ont été irradiées à 2.5 mW.cm⁻² et une température de 20 °C. Figure IV.7 montre les deux étapes préliminaires d'adsorption et de photodégradation. La comparaison des deux cinétiques montre que la vitesse de dégradation du MeO est plus rapide avec le photocatalyseur P25.

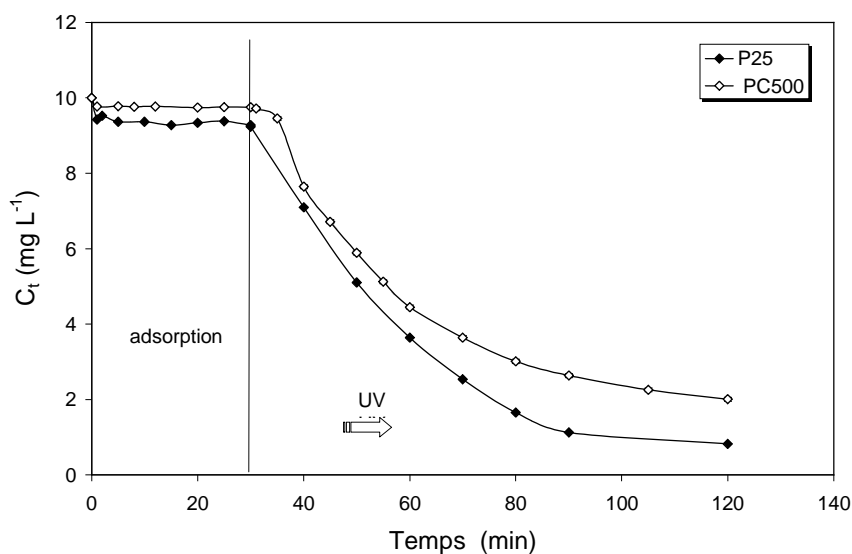


Figure IV. 7 : Évolution de la concentration en méthyle orange par l'adsorption à l'obscurité et par photocatalyse.

[P25]= [PC500]=1.0 g.L⁻¹, [MeO]=10 mg.L⁻¹, pH=6, λ_{irr}=365 nm.

Les figures IV.8 et IV.9 présente l'évolution des cinétiques de disparition du MeO à différentes concentrations en présence de 1.0 g.L^{-1} de TiO_2 (P25 et PC500) à pH naturel en fonction du temps.

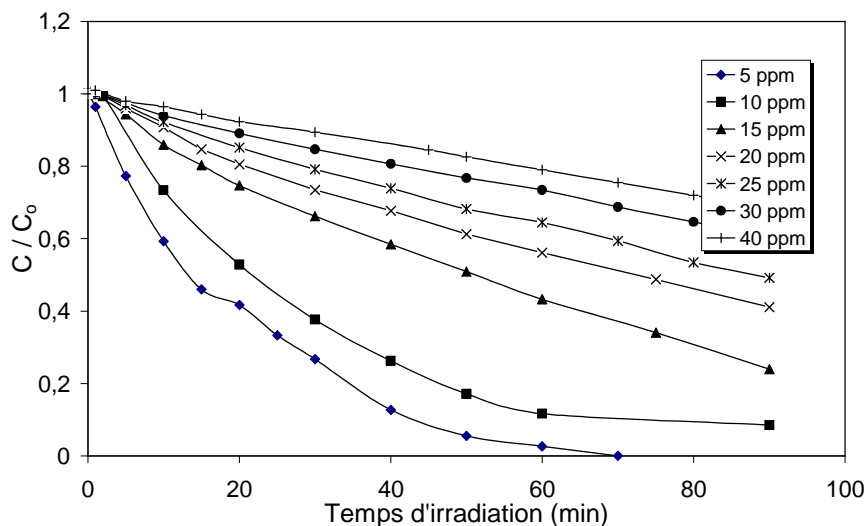


Figure IV. 8 : Photodégradation du méthyle orange en fonction du temps en présence de 1.0 g. L^{-1} de TiO_2 -P25 pour différentes concentrations initiales.

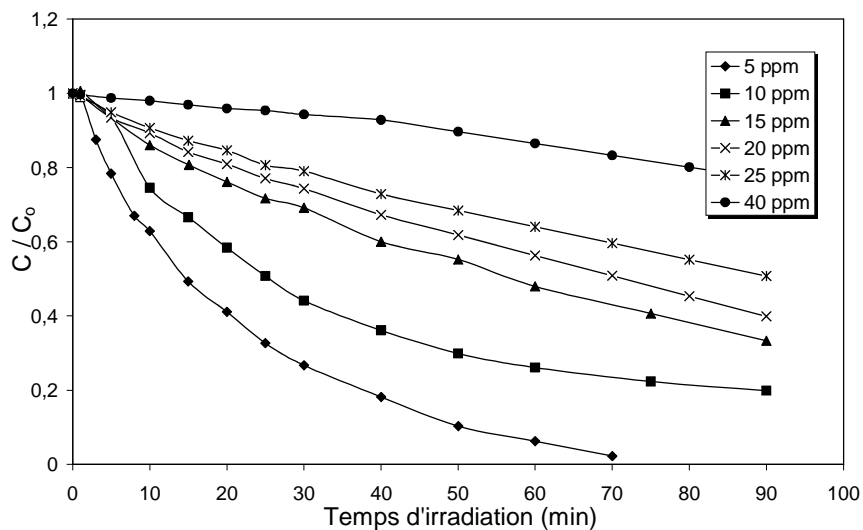


Figure IV. 9 : Photodégradation du méthyle orange en fonction du temps en présence de 1.0 g.L^{-1} de TiO_2 -PC500 pour différentes concentrations initiales.

On constate, que l'élimination du colorant est plus rapide pour les concentrations les plus faibles. La figure IV.10 présente la variation des pseudo constantes de vitesse en fonction de la concentration initiale du MeO pour les deux catalyseurs P25 et PC500. Les résultats

obtenus montrent que la cinétique de dégradation du MeO est plus rapide pour la concentration la plus faible, pour les deux catalyseurs. Ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées (HO° , h^+). De plus, à forte concentration, la diminution de la pseudo constante de vitesse peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires [Ollis et al., 1989 ; Pramauro et Vinceti, 1993].

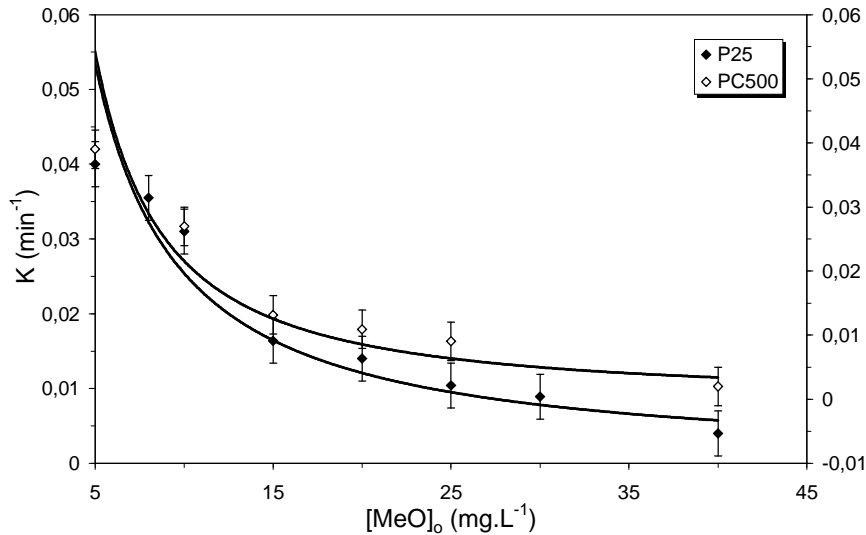


Figure IV. 10 : Influence de la concentration initiale du MeO sur la pseudo constante de vitesse de dégradation du MeO, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $P = 2.5 \text{ mW.cm}^{-2}$.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H), mécanisme qui, pour des raisons pratiques et historiques, est le plus utilisé pour décrire les réactions de photocatalyse hétérogène [Herrmann, 2005 ; Emeline et al., 2005]. Ce modèle, décrit avec succès la dépendance de la vitesse de réaction sur la concentration initiale du substrat, indiquant que bien que l'adsorption du MeO soit faible à la surface du catalyseur ($< 5\%$), celle-ci joue un rôle important dans le processus photocatalytique [Pramauro et Vincenti, 1993 ; Heradia et al., 2001 ; Cunningham, 1999] :

$$r_{\text{MeO}} = -\frac{d[\text{MeO}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{MeO}] = \frac{kK_{\text{MeO}}[\text{MeO}]}{1 + K_{\text{MeO}}[\text{MeO}]_0} \quad (\text{IV} - 5)$$

Où:

K_{MeO} est la constante d'adsorption de langmuir-Hinshelwood et k la constante de réaction à la surface. La représentation graphique de $1/k_{\text{obs}}$ en fonction de $[\text{MeO}]_0$, est une droite et confirme le modèle de L-H (figure IV. 11) selon l'équation:

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{kK_{\text{MeO}}} + \frac{[\text{MeO}]_0}{k} \quad (\text{IV} - 6)$$

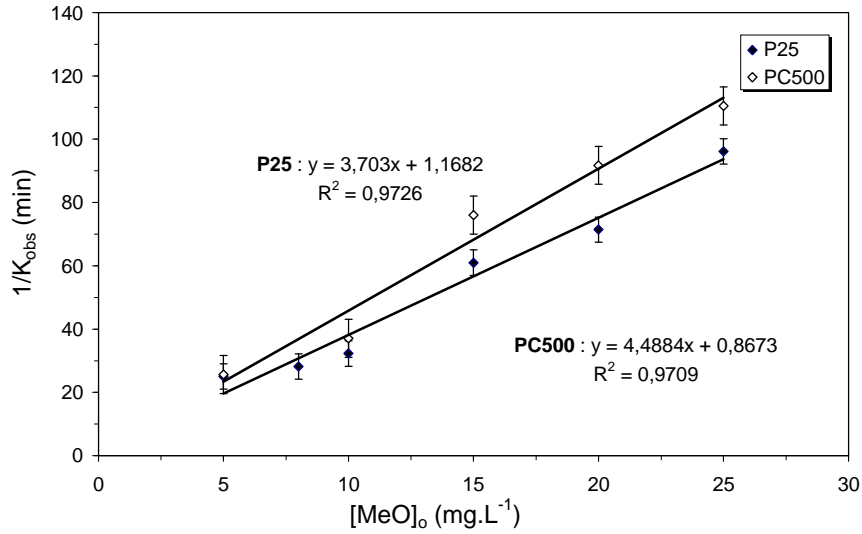


Figure IV. 11 : Influence de la concentration initiale du MeO : linéarisation de l'expression de Langmuir-Hinshelwood.

La pente de cette droite représente $1/k$ et l'ordonnée à l'origine est égale à l'inverse de kK_{MeO} d'où les valeurs de k et K_{MeO} (tableau IV. 2).

Tableau IV. 2 : Paramètres de modèle de langmuir-Hinshelwood (L-H) pour les deux catalyseurs.

CATALYSEUR	k ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	K_{MeO} ($\text{mg}^{-1}.\text{L}$)	R^2
P25	0.27	3.17	0.9726
PC500	0.22	5.17	0.9709

Les coefficients de corrélation calculés pour les données expérimentales et le modèle sont relativement bons. On peut considérer que la dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood dans la gamme de concentration expérimentale étudié pour les deux photocatalyseurs :

La modélisation de Langmuir-Hinshelwood est globalement satisfaisante pour modéliser la dégradation du méthyle orange par P25 et PC500. A partir des vitesses initiales de dégradation mesurées pour différentes concentrations initiales en méthyle orange, les paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood ont été calculés pour chacun des matériaux. En terme de comparaison des taux de recouvrement de la surface du catalyseur en

absence et en présence de la lumière, nous constatons que les valeurs de la constante d'adsorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood (K_{L-H}) sont différentes de celles du modèle de Langmuir, Les valeurs de ces paramètres sont indiquées dans le tableau IV. 3.

Tableau IV. 3 : Les Valeur des constantes cinétiques et constantes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Langmuir-Hinshelwood.

Constante Catalyseur	K_L ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{L}$)	K_{L-H} ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{L}$)
P25	0.0115	3.17
PC500	0.0084	5.17

On constate que les constantes d'adsorption du modèle de L-H sont plus grandes que celles calculées lors de l'étude d'adsorption par le modèle de Langmuir pour les deux catalyseurs (P25, PC500). Le modèle de L-H a pourtant parmi ses hypothèses de départ l'adsorption du composé à la surface du catalyseur selon le modèle de Langmuir, la constante calculée sous irradiation (K_{L-H}) est plus forte que la constante (K_L) calculée à l'obscurité [Parra et al., 2001]. Cette différence importante entre les constantes K des deux modèles (K_L et K_{L-H}) a déjà été constatée par des auteurs dans le cas de l'acide cyanurique [Pelizzetti et Minero, 1991] ou de la quinoline [Enriquez et Pichat, 2001]. Ce phénomène a été abordé et discuté pour des composés aromatiques faiblement adsorbés, comme le méthyle orange, Ces auteurs ont émis l'hypothèse que, si l'irradiation UV change de façon considérable la quantité de polluant adsorbée, c'est que la dégradation photocatalytique ne concerne pas seulement les molécules adsorbées en monocouche TiO_2 , mais également celles adsorbées dans les multicouches aqueuses a proximité de la surface de TiO_2 . Xu et Langford, (2000) supposent qu'il se produisait un changement électronique de la surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption. Cela expliquerait l'augmentation importante de la constante K calculée sous irradiation dans le cas du modèle de L-H par rapport à l'obscurité pour le modèle de Langmuir. Cet écart de Langmuir-Hinshelwood a été observé avec de nombreux composés organiques et bien discuté par Emeline et al..

IV.2.2.1 Taux de recouvrement (θ)

Supposant que la compétition d'adsorption sur le catalyseur entre MeO et l'eau n'est pas significative, le taux de recouvrement (θ) de la surface peut être calculé par la relation [D'oliveira, 1991] :

$$\theta = \frac{KC_o}{1 + KC_o} \quad (\text{IV} - 7)$$

Où K est la constante d'adsorption. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

❖ dans le cas $K = K_{L-H}$ (la constante calculée sous irradiation).

Tableau IV. 4 : Taux de recouvrement de la surface de TiO_2 (P25 et PC500) sous irradiation en fonction de la concentration initiale de MeO ($K=K_{L-H}$).

$[\text{MeO}]_o$ (mg.L^{-1})		5	10	15	20	25	30
θ (%)	P25	94.06	96.94	97.94	98.44	98.75	98.95
	PC500	96.27	98.10	98.72	99.04	99.23	99.35

❖ dans le cas $K = K_L$ (la constante d'adsorption de Langmuir).

Tableau IV. 5 : Taux de recouvrement de la surface de TiO_2 (P25 et PC500) sous adsorption à l'obscurité en fonction de la concentration initiale de MeO ($K=K_L$).

$[\text{MeO}]_o$ (mg.L^{-1})		5	10	15	20	25	30
θ (%)	P25	2.48	4.85	7.10	9.25	11.30	13.26
	PC500	3.05	5.92	8.63	11.19	13.60	15.89

Ces résultats confirment qu'effectivement le taux de recouvrement de la surface augmente considérablement avec la concentration initiale, d'une part et d'autre part, le taux de recouvrement de la surface θ est plus important sous irradiation, rapprochant ainsi les molécules du substrat des espèces photogénérées et créant alors des conditions plus favorables à la réaction.

IV.2.2.2 Temps de demi-vie

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 (L-H) au cours du temps donne:

$$t = \frac{1}{k_r K} \text{Ln} \frac{C}{C_0} - \frac{1}{k_r} (C_0 - C) \quad (\text{IV} - 8)$$

Où t est le temps de réaction au cours de la dégradation du méthyle orange de la concentration C₀ à la concentration C. 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. (IV. 9) :

$$t_{1/2} = \frac{0.5C_0}{k_r} + \frac{\text{Ln}2}{k_r K} \quad (\text{IV} - 9)$$

En substituant k_r = 0,27 mg.L⁻¹.min⁻¹ et K = 3.17 L.mg⁻¹ pour P25 et k_r = 0,22 mg.L⁻¹.min⁻¹ et K = 5.17 L.mg⁻¹ pour PC500 dans l'équation ci-dessus, l'estimation des temps de demi-vie sont obtenue. D'autre part, pour la réaction de constante apparente de réaction, les temps de demi-vie sont calculés selon l'équation (IV. 10) :

$$t'_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k_{app}} \quad (\text{IV} - 10)$$

t'_{1/2} est le temps de demi-vie calculé à partir de K_{app}.

Les différentes valeurs de t_{1/2} et t'_{1/2} obtenues pour les différentes concentrations initiales du MeO sont donnés dans les tableaux IV. 6 et IV. 7.

Tableau IV. 6 : Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie à différentes concentrations initiales du MeO sur TiO₂ P25.

Catalyseur	C ₀ (mg.L ⁻¹)	t _{1/2} est. (min)	t _{1/2} cal. (min)	Δt _{1/2} (min)
P25	5	10,06	13,35	3,28
	10	15,62	19,20	3,57
	15	19,32	25,96	6,63
	20	28,58	36,67	8,09
	25	37,83	49,86	12,02
	40	47,09	87,74	40,64

Tableau IV. 7 : Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie à différentes concentrations initiales du MeO sur TiO₂ PC500.

Catalyseur	C ₀ (mg.L ⁻¹)	t _{1/2} est. (min)	t _{1/2} cal. (min)	Δt _{1/2} (min)
PC500	5	11,82	17,32	5,50
	10	23,04	28,76	5,71
	15	34,26	50,59	16,33
	20	45,48	64,18	18,69
	25	56,70	79,67	22,96
	40	90,36	346,57	256,20

L'exploitation graphique du temps de demi-vie en fonction de la concentration initiale donne des droites (figures IV. 12 et IV. 13).

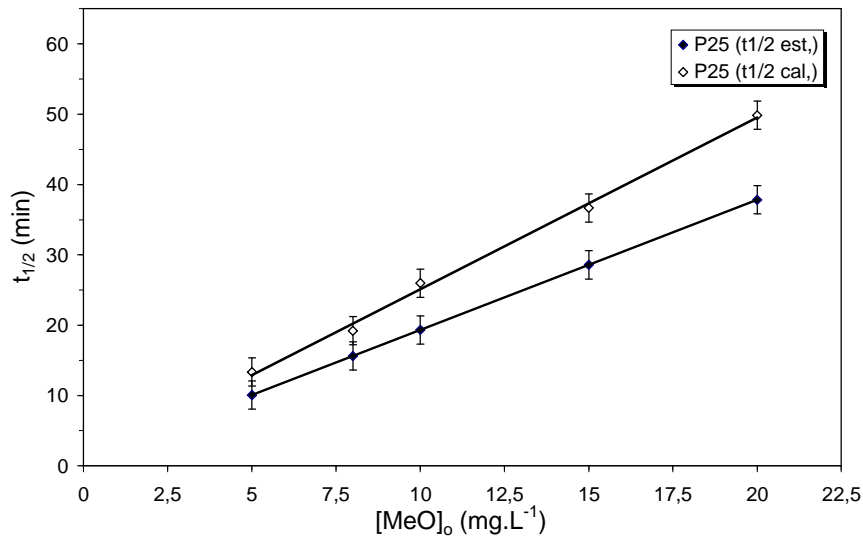


Figure IV. 12 : Tracé de temps de demi-vie de réaction (estimé et calculé) en fonction de différentes concentrations du méthyle orange, [P25]=1.0 g.L⁻¹, T=20°C et pH=6.0.

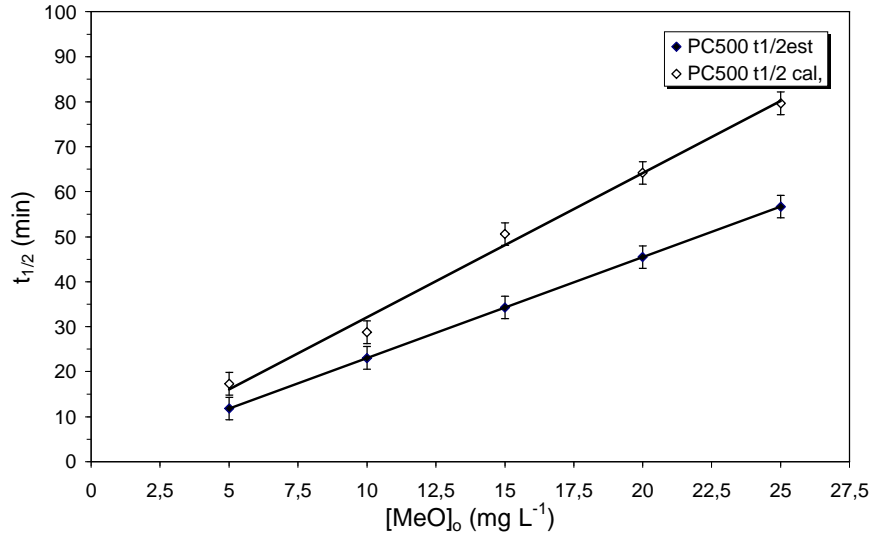


Figure IV. 13 : Tracé de temps de demi-vie de réaction (estimé et calculé) en fonction de différentes concentrations du méthyle orange, [PC500]=1.0 g.L⁻¹, T=20°C et pH=6.0.

On constate sur ces figures une différence entre $t_{1/2}$ et $t'_{1/2}$, qui est devenue importante avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait que la photodécomposition du MeO donne lieu à des intermédiaires, qui pourraient également être adsorbés compétitivement sur la surface de TiO₂ (P25 et PC500), entraînant le retard de temps de demi-vie.

La concentration des sous-produits varie dans l'ensemble de la réaction avant leur minéralisation, et donc, l'équation (IV - 5) peut être modifiée comme suit:

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_r K C}{1 + K C + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad (\text{IV} - 11)$$

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 MeO à $C = 0,5 C_0$ est le suivant :

$$t''_{1/2} = \frac{0.5C_0}{k_r} + \frac{\text{Ln}2}{k_r K} + \frac{\text{Ln}2 \sum_{i=1}^n K_i C_i}{k_r K} \quad (\text{IV} - 12)$$

Avec :

$$A = \text{Ln}2 \sum_{i=1}^n \frac{K_i C_i}{k_r K}$$

Ainsi, à la lumière de cette analyse, l'écart entre $t_{1/2 \text{ cal}}$ et $t_{1/2 \text{ est}}$ 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

On conclusion, l'étude d'un modèle cinétique doit tenir en compte la concurrence de produits intermédiaires au cours du processus photocatalytique.

IV.2.3 Influence du pH initial

L'influence du pH sur la transformation de MeO photocatalysé par TiO_2 (P25 et PC500) a été étudiée dans des milieux de différents pH compris entre 1 et 12 (le pH = 4 n' a pas été vérifiée parce que c'est le domaine de pK_a ($\text{pK}_{a\text{MeO}} = 3.7$)) en passant d'abord par le pH naturel de la solution du MeO en présence des catalyseurs P25 et PC500 qui est égal à 6.0. Le pH a été ajusté soit avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour les milieux basique, soit en utilisant l'acide sulfurique (H_2SO_4), acide chlorhydrique (HCl), acide perchlorique (HClO_4) et l'acide nitrique (HNO_3) pour les milieux acides. Les irradiations ont été réalisées par des solutions de concentration initiale en MeO de 10 mg.L^{-1} et en présence de 1.0 g.L^{-1} de TiO_2 (P25 et PC500) sous un flux lumineux constant ($P = 2.5 \text{ mW.cm}^{-2}$). L'évolution des pseudo constantes d'ordre 1 (K_{obs} exprimées en min^{-1}) reportée sur les figures IV. 14 et IV. 15 en fonction du pH indique que ce dernier joue un rôle important sur les cinétiques de dégradation du MeO. Cette effet de pH est directement corrélé avec l'état électronique de la surface du catalyseur, la charge de la molécule étudiée ainsi que la nature de l'acide utilisé pour ajuster le pH.

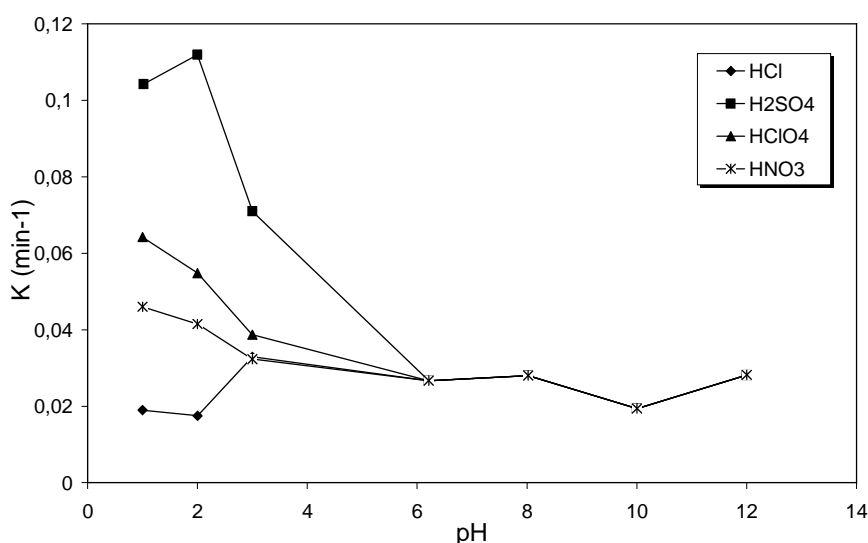


Figure IV. 14 : Influence de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH
 $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $P = 2.5 \text{ mW.cm}^{-2}$.

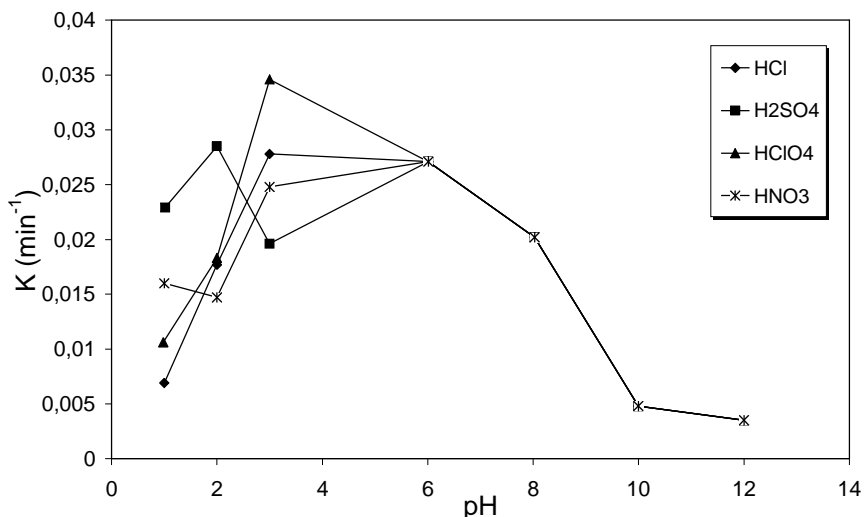


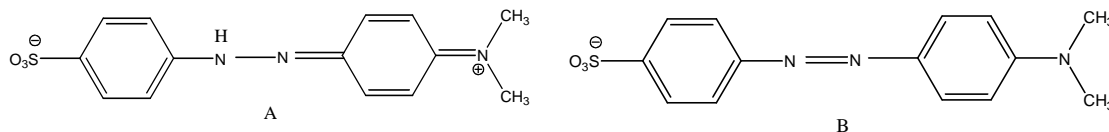
Figure IV. 15 : Influence de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH
 [MeO]=10 mg.L⁻¹, [PC500]=1.0 g.L⁻¹, T=20°C et P=2.5 mW.cm⁻².

En milieu acide pH < 6.3, on remarque en général que la diminution du pH accélère la vitesse de disparition du MeO en présence de TiO₂ - P25. À pH acide la surface du catalyseur est chargée positivement, l'augmentation du taux de dégradation peut être expliquée par l'attraction des charges entre le TiOH₂⁺ du catalyseur et les groupements sulfonates (SO₃⁻) de la molécule du MeO comme indiqué dans le tableau IV. 8.

Tableau IV. 8 : La variation entre la charge de la surface de TiO₂ et la structure du méthyle orange.

Valeur de pH	0	3.1	4.4	5.65	6.25	14
la charge de la surface de TiO ₂		+	+	+	0	-
La structure du méthyle orange	A	A+B	-	-	-	- B
interaction électrostatique	Répulsion		Faible attraction		Forte attraction	Répulsion

Avec :



On constate que la variation de la vitesse de dégradation du colorant est fortement corrélée avec la nature de l'acide utilisé. Cette différence de cinétique est directement liée au contre ions de chaque acide. L'augmentation des taux de dégradation varie donc avec l'augmentation de la concentration des anions dans l'ordre :



Contrairement avec l'acide chlorhydrique, on observe une diminution de la constante de vitesse en fonction de l'augmentation de la concentration en ion Cl^- , cela peut être expliqué par l'effet inhibiteur des ions chlorure sur la réaction, car ils s'adsorbent facilement sur la surface du TiO_2 et entrent en concurrence avec les molécules du colorant pour les sites d'adsorption. Ce résultat est confirmé par la bonne corrélation entre l'adsorption et la photocatalyse selon la figure IV. 16.

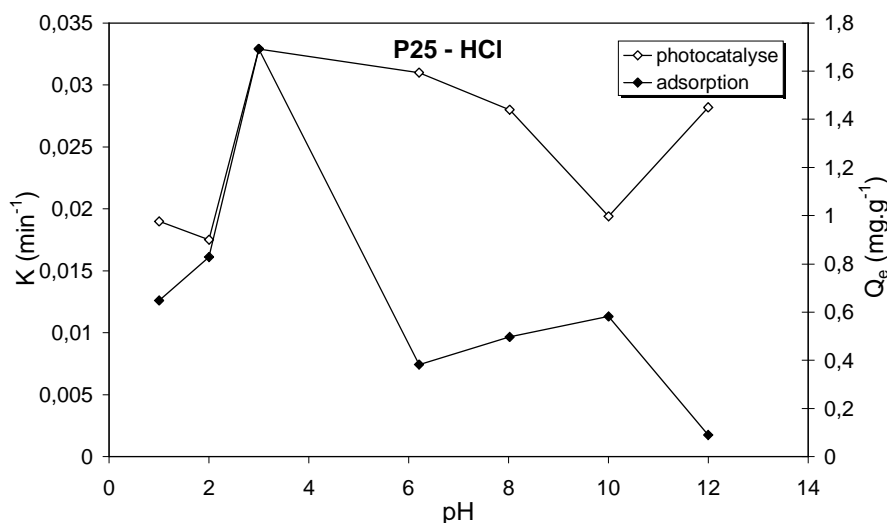


Figure IV. 16 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation, $[\text{MeO}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HCl.

En revanche, en présence des autres anions (SO_4^{2-} , ClO_4^- et NO_3^-) cette corrélation n'est pas toujours vérifiée, cela peut être expliqué par la taille de ces anions qui ne peuvent pas s'adsorbés facilement sur P25 à pH plus acide.

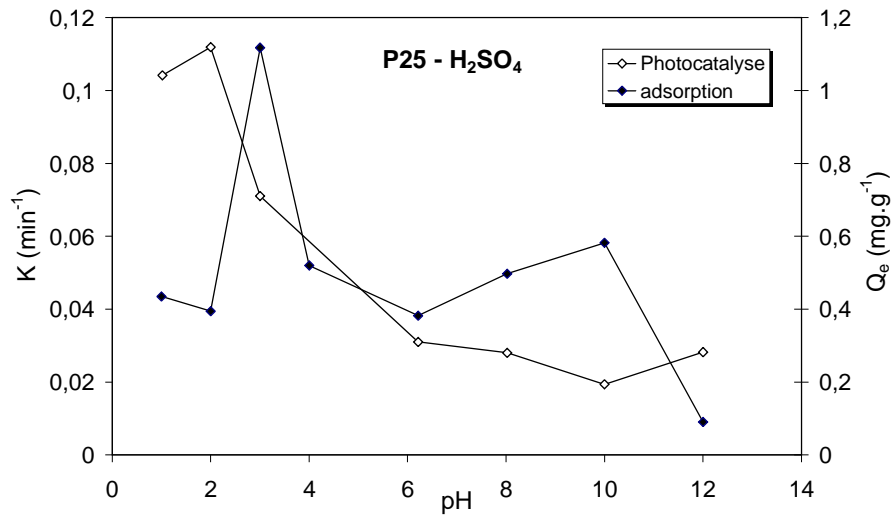


Figure IV. 17 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25] =1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est H₂SO₄.

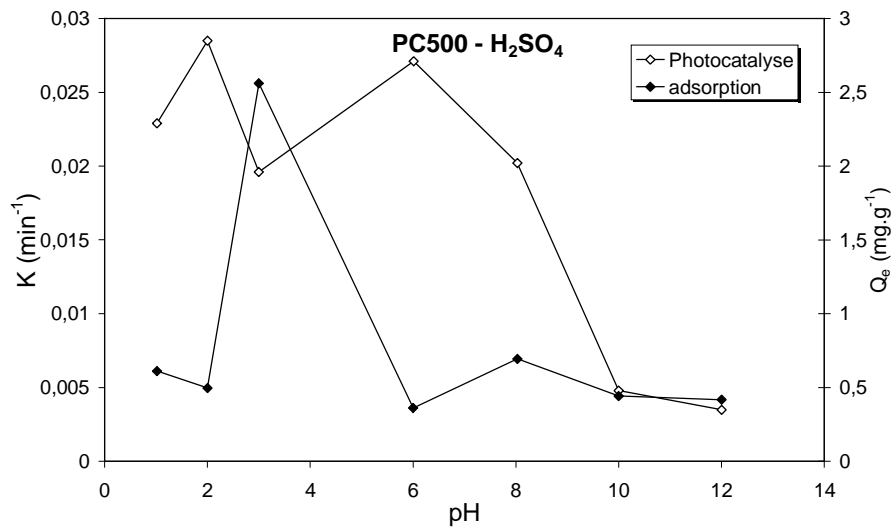


Figure IV. 18 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [PC500] =1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est H₂SO₄.

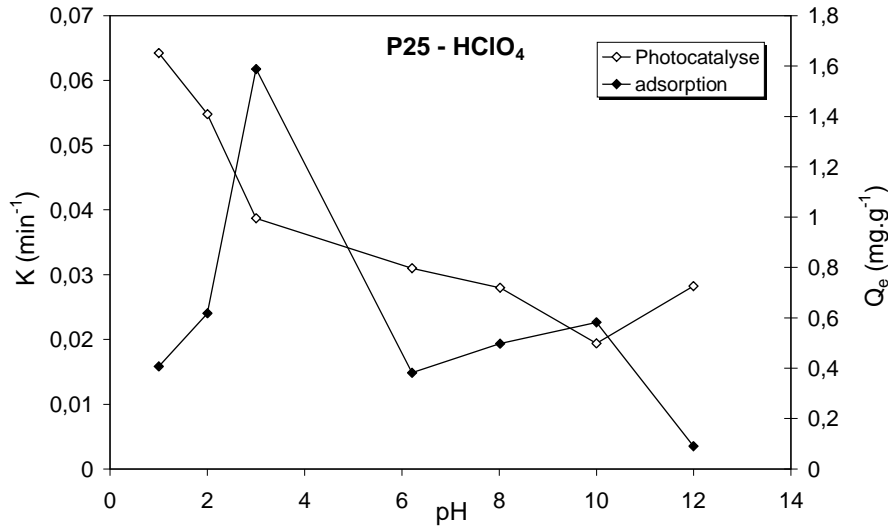


Figure IV. 19 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25]=1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HClO₄.

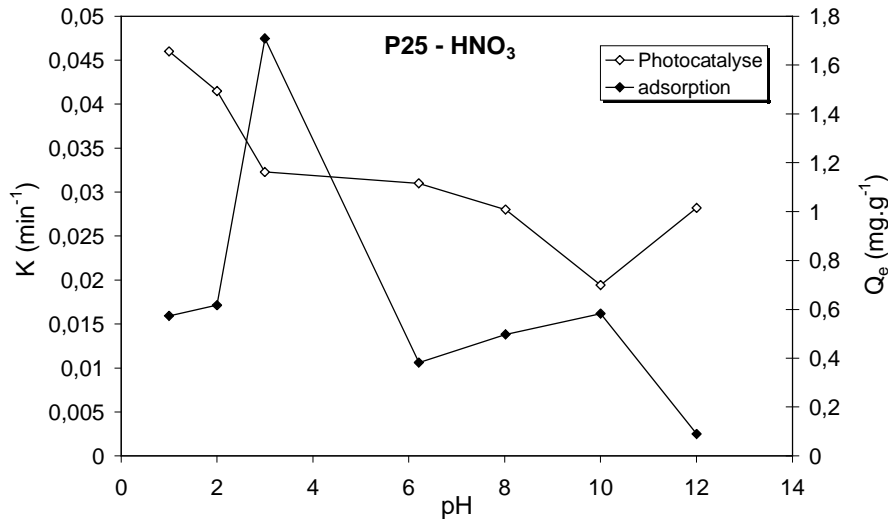


Figure IV. 20 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25]=1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HNO₃.

Cependant, les résultats obtenus pour le TiO₂ PC500 à pH acide montre un optimum de dégradation à pH=3.0 (figure IV. 15). Cette valeur de pH a été l'optimum de pH pour l'adsorption du MeO sur TiO₂ PC500 comme le montre les figures IV. 21 à IV. 23, donc il existe une corrélation entre l'adsorption et la photocatalyse de ce substrat, indiquant que l'adsorption du colorant est un facteur important dans le mécanisme de dégradation photocatalytique.

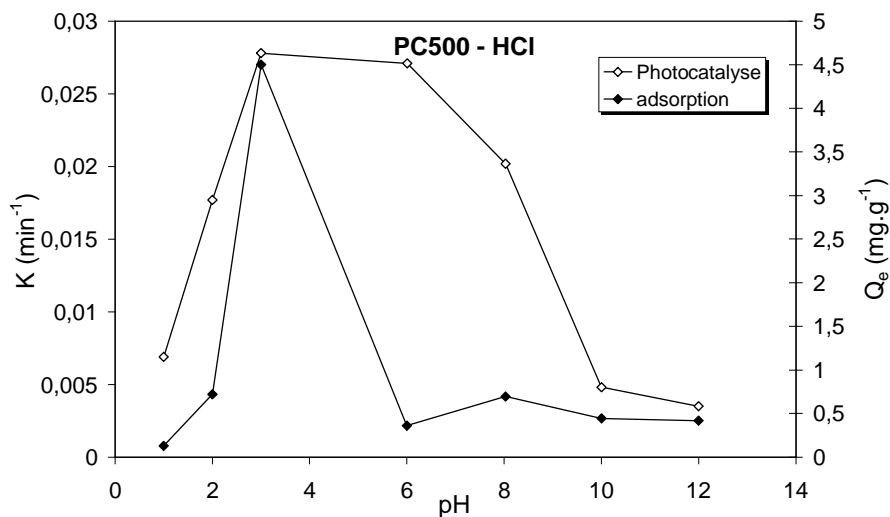


Figure IV. 21 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [PC500]=1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HCl.

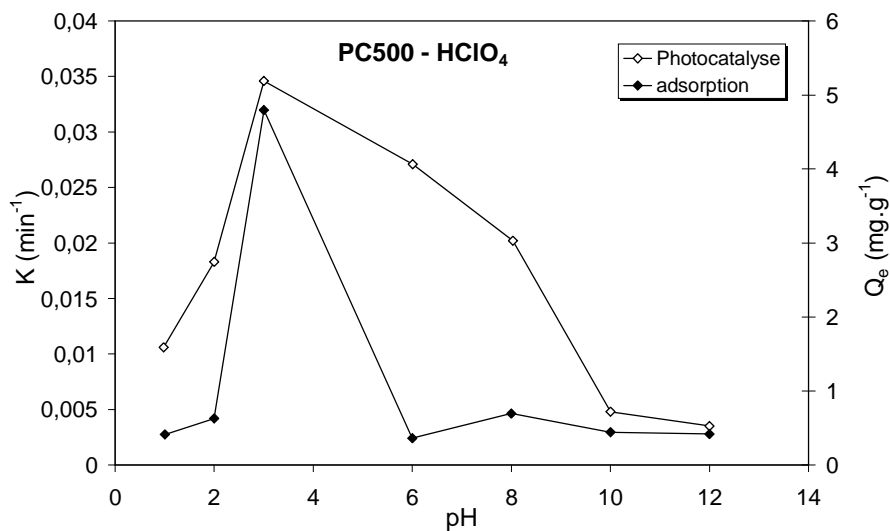


Figure IV. 22 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [PC500]=1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HClO₄.

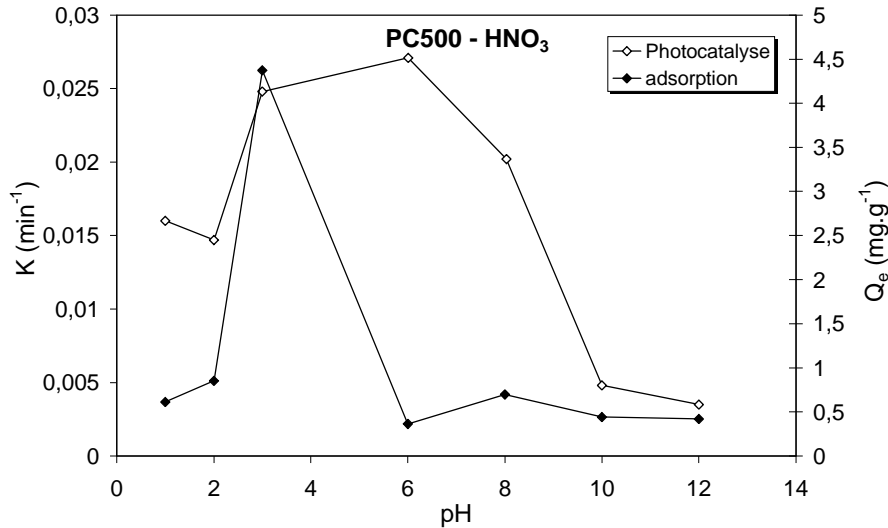


Figure IV. 23 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption et de dégradation, $[\text{MeO}]=10\text{mg.L}^{-1}$, $[\text{PC500}]=1.0\text{ g.L}^{-1}$, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HNO_3 .

Pour ($\text{pH} > 6.3$), La dégradation du MeO diminue avec l'augmentation du pH pour les deux catalyseurs, cette diminution peut être expliquée par la répulsion des charges entre le TiO_2 du catalyseur et les charges négatives de la forme anionique qui prédomine à $\text{pH} > \text{pK}_a$ (tableau IV. 8).

La comparaison entre les constantes apparentes de dégradation du MeO en présence des deux catalyseurs, montre quel que soit le pH du milieu, le taux de dégradation du colorant est plus important avec TiO_2 P25 comme le montre les figures IV. 24 à IV. 27.

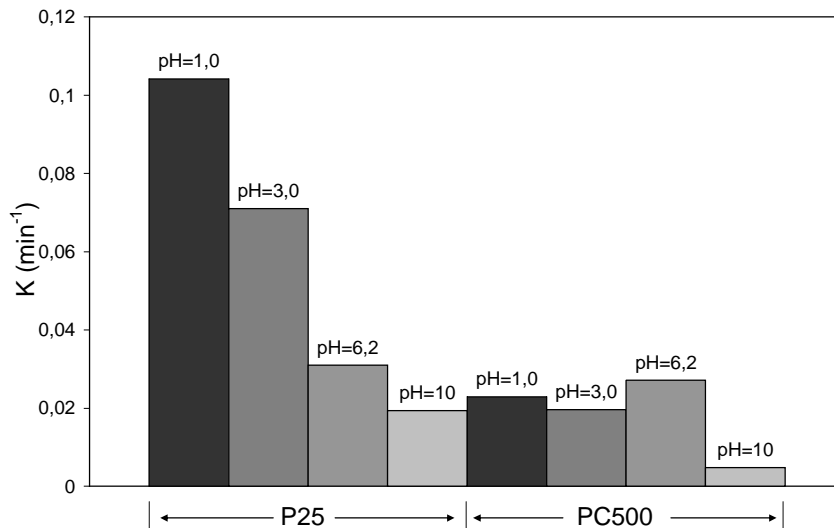


Figure IV. 24 : Influence du pH sur la dégradation du méthyle orange, $[\text{MeO}]=10\text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = [\text{PC500}] = 1.0\text{ g.L}^{-1}$, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est H_2SO_4 .

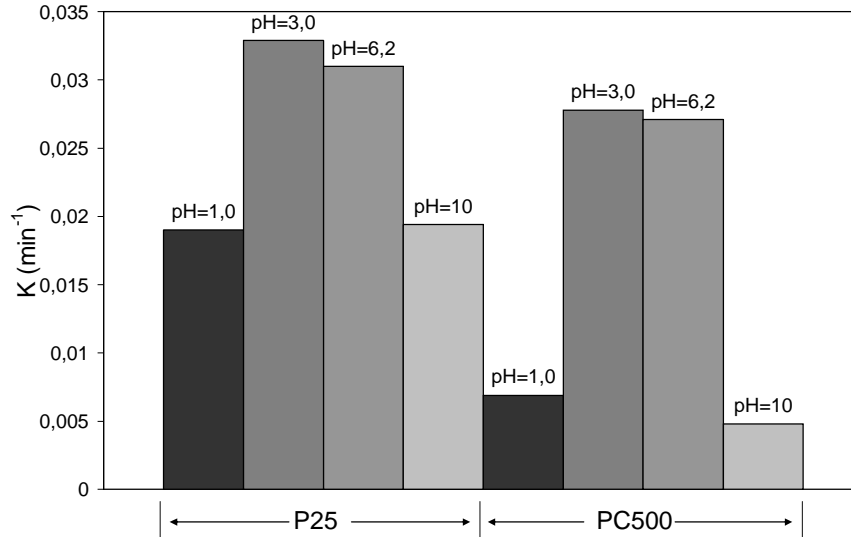


Figure IV. 25 : Influence du pH sur la dégradation du méthyle orange, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25] = [PC500] = 1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HCl.

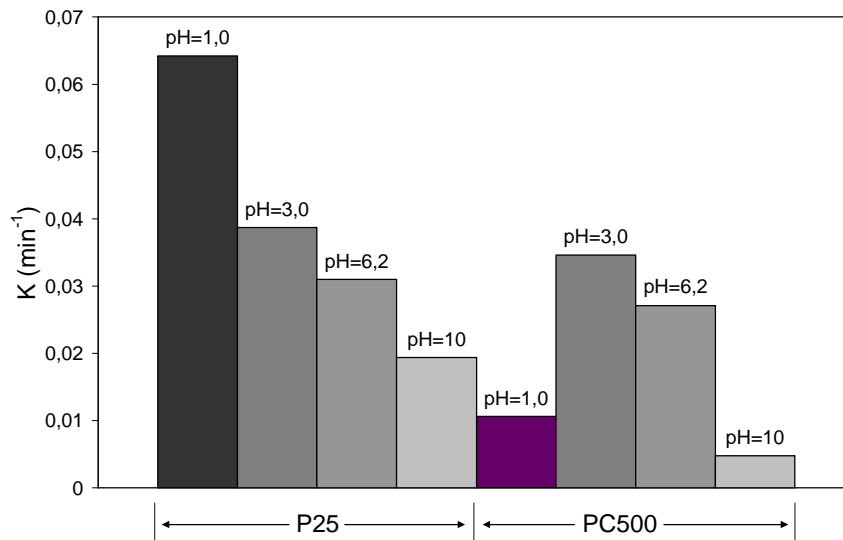


Figure IV. 26 : Influence du pH sur la dégradation du méthyle orange, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25] = [PC500] = 1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HClO₄.

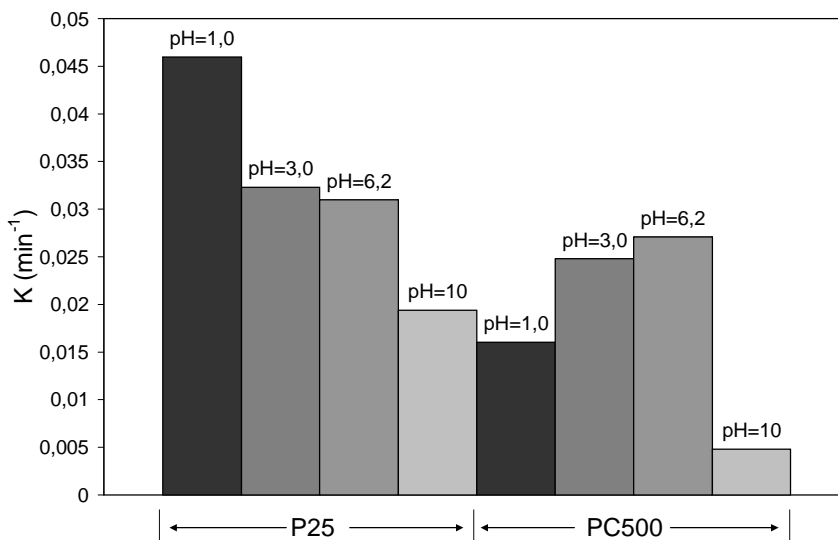


Figure IV. 27 : Influence du pH sur la dégradation du méthyle orange, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25] = [PC500] = 1.0 g.L⁻¹, l'acide utilisé pour fixer le pH c'est HNO₃.

Ce résultat indique que l'activité photocatalytique du TiO₂ P25 est plus importante que celle du TiO₂ PC500, malgré la grande surface spécifique de ce dernier. Cette différence d'activité est attribuée à la vitesse de recombinaison des paires e⁻/h⁺ qui est plus rapide avec PC500.

Des résultats semblables ont été reportés dans la dégradation photocatalytique du méthyle orange et rouge de méthyle, ou leur taux de dégradation à été plus important à pH=2.0 [Comparelli et al., 2005].

IV.2.4 Influence de la température

Pour évaluer l'importance de la température dans le processus photocatalytique, l'irradiation du méthyle orange a été réalisée entre 20 et 60 °C. Quelle que soit la température, la dégradation du MeO suit une cinétique de pseudo-premier ordre.

La constante de disparition du méthyle orange augmente légèrement avec l'augmentation de la température.

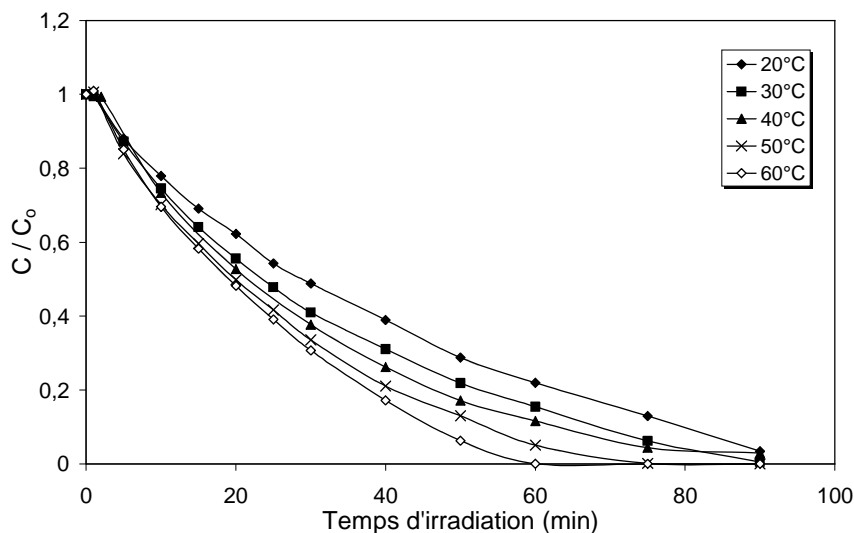


Figure IV. 28 : Influence de la température sur la photodégradation du méthyle orange sur P25 et PC500, à pH=6.0, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [P25] =1.0 g.L⁻¹.

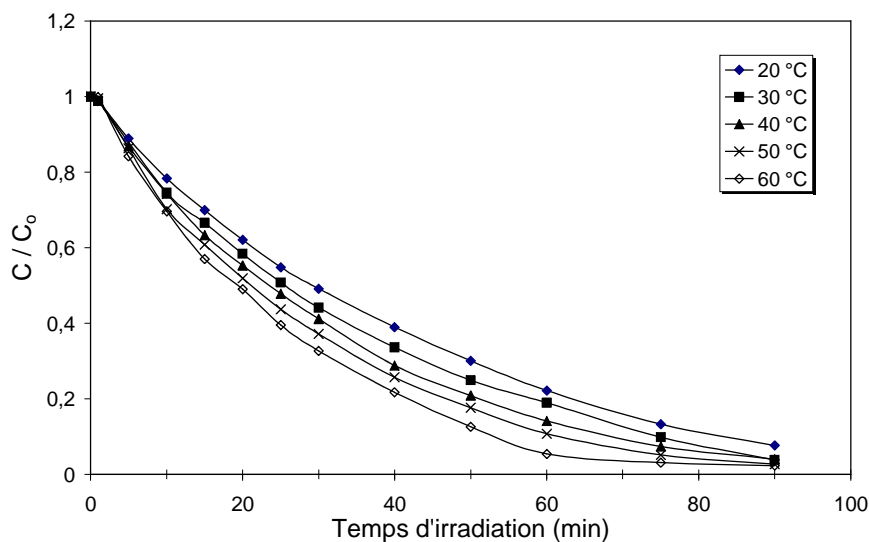


Figure IV. 29 : Influence de la température sur la photodégradation du méthyle orange sur P25 et PC500, à pH=6.0, [MeO]=10 mg.L⁻¹, [PC500]=1.0 g.L⁻¹.

Le tableau IV. 9 récapitule les constantes de disparition du MeO pour les deux catalyseurs à différentes températures.

Tableau IV. 9 : Les constantes de disparition du MeO à différentes températures.

Catalyseur		Température (°C)				
		20	30	40	50	60
K (min ⁻¹)	P25	0.022	0.0241	0.0295	0.0355	0.0378
	PC500	0.020	0.0238	0.0288	0.0330	0.0369

La loi d'Arrhenius est définie par la relation suivante :

$$k = A.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV} - 13)$$

Où

k : représente la constante de vitesse de la réaction

A : une constante de fréquence

E_a : l'énergie d'activation de la réaction de disparition du méthyle orange.

L'équation (IV. 13) donne :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{IV} - 14)$$

La figure IV. 30 montre que la transformée logarithmique de la constante de vitesse de disparition est proportionnelle à l'inverse de la température dans le domaine étudié. La pente de la droite nous permet de déterminer l'énergie d'activation apparente :

$E_{aP25} = 23,14 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_{aPC500} = 21,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (figure IV. 30).

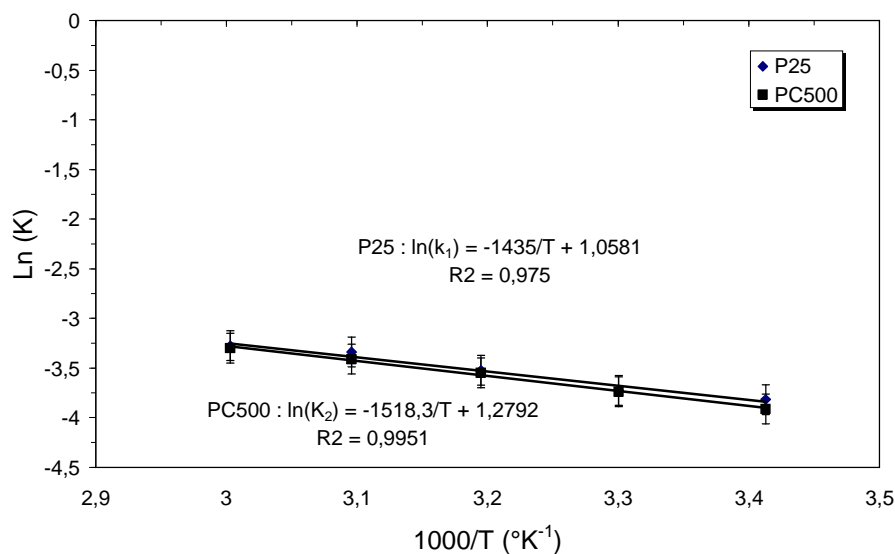


Figure IV. 30 : Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de disparition du méthyle orange.

Cette valeur montre que les étapes d'activation thermique sont négligeables et que dans le domaine de température étudié, la variation de température influence peu le processus. Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. La valeur de cette énergie d'activation est du même ordre de grandeur que celle du naphthalène [Lair et al., 2007], du 4-nitrophénol [Chen et Ray, 1998] et du phénol [Okamoto et al., 1985].

IV.2.5 Influence du flux photonique

Le flux photonique est un paramètre très important dans le processus photocatalytique dans la mesure où la vitesse de réaction en est fortement dépendante. Plusieurs auteurs ont étudié ce paramètre et ont montré que l'utilisation optimale de la puissance lumineuse correspond au domaine où V est proportionnel au flux photonique $\propto \Phi$ [Alhakimi, 2003; Bahnemann, 1994; Zouaghi et al., 2007 ; Al-Sayyed et al., 1991]. Les pseudo constantes d'ordre première augmente presque linéaire, comme indiqué dans la figure IV. 31.

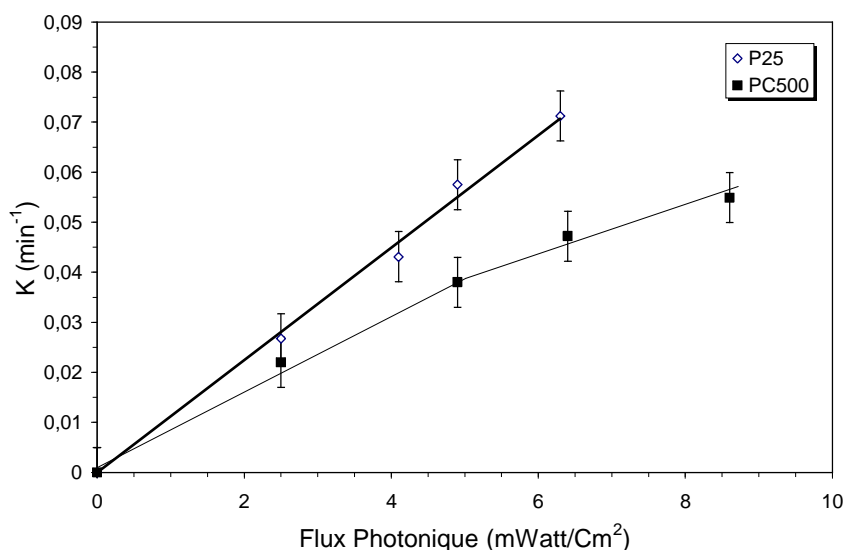


Figure IV. 31 : Influence de l'intensité de la lumière sur le taux de décoloration du colorant :

$C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, à $\text{pH}=6.0$.

Ceci confirme la nature photo-induite de l'activation du processus catalytique, avec la participation des charges électriques photo-induites (électrons et trous) au mécanisme de réaction.

Dans ce travail, l'étude de la variation du flux lumineux a été réalisée en faisant varier le nombre de lampe (de 1 à 4 lampes), dans un domaine variant de 2.5 à 8.5 mW.cm⁻² pour des concentrations constantes en MeO et en TiO₂ (P25 et PC500) de 10 mg.L⁻¹ et 1.0 g.L⁻¹ respectivement.

Les résultats obtenus montrent que les constantes apparentes de la vitesse de dégradation du MeO augmente linéairement avec le flux photonique appliqué en présence de TiO₂ P25 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 [Ollis et al., 1989 ; Zouaghi et al., 2007].

Cependant, en présence de TiO₂ PC500 on constate une augmentation linéaire de la constante de vitesse avec le flux photonique jusqu'à 5 mW.cm⁻², au-delà de cette valeur, la variation de la constante de vitesse n'est plus une droite, elle varie lentement avec l'augmentation du flux photonique. Cette observation indique que la recombinaison électron-trou commence à s'imposer dans le milieu réactionnel, comme l'ont signalé plusieurs auteurs [D'oliveira et al., 1991 ; Al-Sayyed et al., 1991 ; Herrmann, 1999].

Chen et Ray ont montré que la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de 4-nitrophénol en fonction du flux lumineux est corrélée par : $k \propto P^{0.84}$ pour les intensités allant de 0 à 180 W.m⁻².

La comparaison des deux courbes montre que le TiO₂ P25 présente une activité photocatalytique plus importante que celle de TiO₂ PC500, du fait que la recombinaison électron-trou est plus rapide pour ce dernier.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood a été modifié afin d'examiner l'effet de l'intensité de la lumière selon l'équation (IV. 15)

$$r_o = \frac{kKI^n C_o}{1 + KC_o} \quad (\text{IV - 15})$$

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.

$$\ln r_o = n \ln I + \ln \frac{kKC_o}{1 + KC_o} \quad (\text{IV - 16})$$

et

$$\ln r_o = \ln K_1 + n \ln I \quad (\text{IV - 17})$$

La figure IV. 32 montre une linéarité entre $\ln r_o$ et $\ln I$ qui permet de calculer n. a montré que la pente est égale à la valeur de n. Les résultats de n et K sont est récapitulés dans le tableau IV. 10.

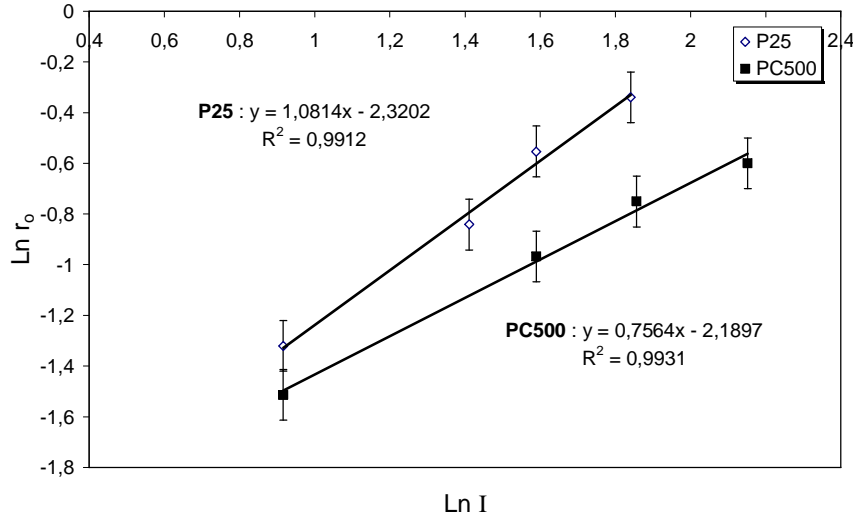


Figure IV. 32 : Evolution de $\ln r_0$ en fonction du $\ln I$.

Tableau IV. 10 : Les valeurs de la dépendance de la dégradation des taux initial de l'intensité de la lumière (n) pour les deux catalyseurs.

	n	K_1	R^2
P25	1.08	0.098	0.991
PC500	0.76	0.112	0.993

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.2.6 Influence des semi-conducteurs sur la photodégradation du MeO

L'influence des différents photocatalyseurs (P25, ZnO, PC500, PC50, PC105, PC100) (1.0 g.L^{-1}) sur la cinétique de dégradation du méthyle orange (10 mg.L^{-1}) à pH libre et un flux de 2.5 mW.cm^{-2} a été étudiée. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures IV. 33 et IV. 34. Les oxydes de titane étudiés sont des oxydes Millénium dont les caractéristiques physico-chimiques sont reportées dans le tableau IV. 11 :

Tableau IV. 11 : Propriétés physico-chimiques des semi-conducteurs utilisés.

CATALYSEUR	COMPOSITION (%) Anatase / rutile	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Taille des particules (nm)	Masse volumique ($Kg.m^{-3}$)
P25	70 / 30	55	30	3800
PC50	100	45±5	20-30	-
PC100	100	80-100	15-25	600-900
PC105	100	75-95	15-25	600-900
PC500	100	>250	5-10	-

La dégradation photocatalytique du MeO en présence de ces catalyseurs suit une cinétique de pseudo ordre 1. L'ordre des activités du photocatalyseurs sont récapitulé dans le tableau IV. 12.

Tableau IV. 12 : Constantes de vitesse de dégradation photocatalytique du méthyle orange sur différents catalyseurs, $[MeO]=10 mg.L^{-1}$, $pH=pH_{Libre}$, $[catalyseur]=1.0 g.L^{-1}$.

Catalyseur	K (min^{-1})	R ²
ZnO	0.0829	0.9886
P25	0.0340	0.9953
PC500	0.0271	0.9915
PC500	0.0240	0.9892
PC105	0.0153	0.9908
PC100	0.0131	0.9932

ZnO s'avèrent plus efficace sur la dégradation du méthyle orange que les autres catalyseurs de TiO_2 , mais il a l'inconvénient de subir la photocorrosion sous l'illumination dans des conditions acides.

Bien que le TiO_2 P25 présente la surface la plus faible sa photoréactivité est plus grande que celles des autres TiO_2 Millénium, cela est peut être dû à la recombinaison lente des paires d'électron-trou.

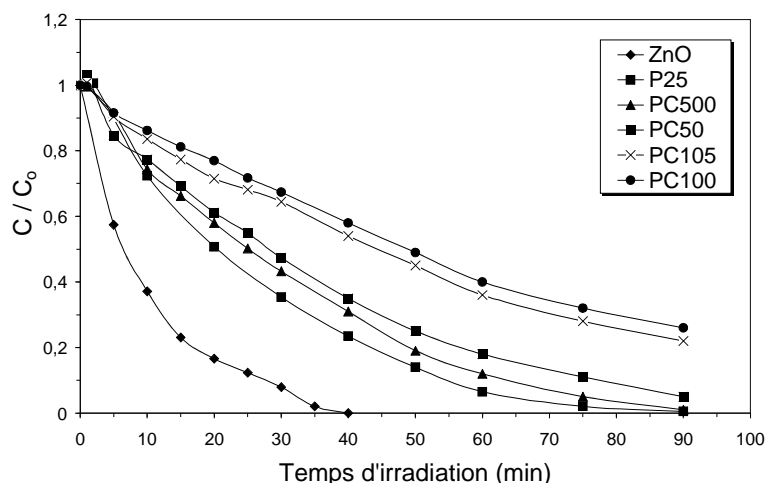


Figure IV. 33 : Cinétiques de photodégradation du méthyle orange par les différents catalyseurs dans des conditions photocatalytique, $[MeO] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH = pH_{Libre}$, $[catalyseur] = 1.0 \text{ mg.L}^{-1}$.

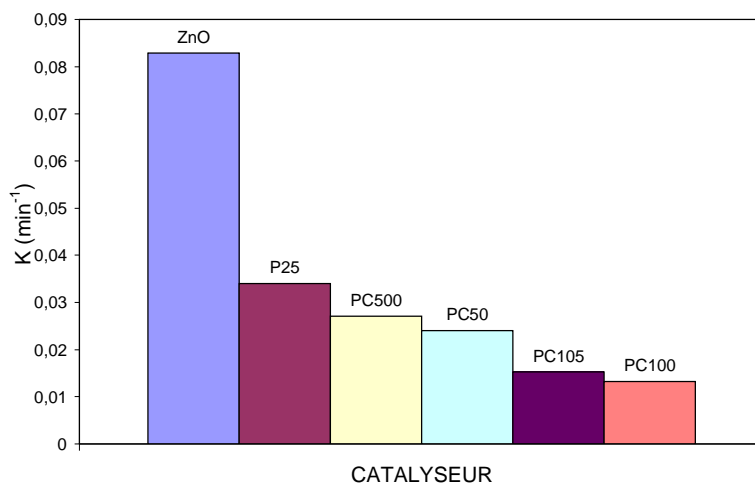
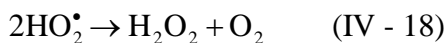


Figure IV. 34 : Influence de divers photocatalyseurs sur la dégradation du méthyle orange dans des conditions photocatalytique, $[MeO] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH = pH_{Libre}$, $[catalyseur] = 1.0 \text{ mg.L}^{-1}$.

IV.2.7 Influence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

L'oxydation de composés organiques en solution aqueuse par photolyse du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂/UV) a fait l'objet d'un certain nombre de travaux au cours des dernières années [Benitez et al., 2004].

Certaines études [Bahnemann et al., 1994] ont montré que la concentration du peroxyde d'hydrogène reste pratiquement constante lors de la minéralisation de l'acide malique. Il y aurait une étape de régénération de cet oxydant, avec formation des acides oxalique et malonique, accompagnée de radicaux hydroperoxyde (HO₂[°]), source d'eau oxygénée selon la réaction:



L'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur l'activité photocatalytique du $\text{TiO}_2\text{-P25}$ dans la dégradation du méthyle orange a été étudiée en faisant varier la concentration du peroxyde d'hydrogène dans la gamme de 10^{-4} à 10^{-1} M, avec $[\text{MeO}]_0=15 \text{ mg.L}^{-1}$ et $[\text{P25}]=1.0 \text{ g.L}^{-1}$.

La figure IV. 35 illustre l'évolution de la cinétique de dégradation du méthyle orange. L'addition de H_2O_2 en photocatalyse hétérogène accélère la vitesse de disparition du méthyle orange, qui atteint un maximum, pour diminuer lorsque la quantité de H_2O_2 augmente.

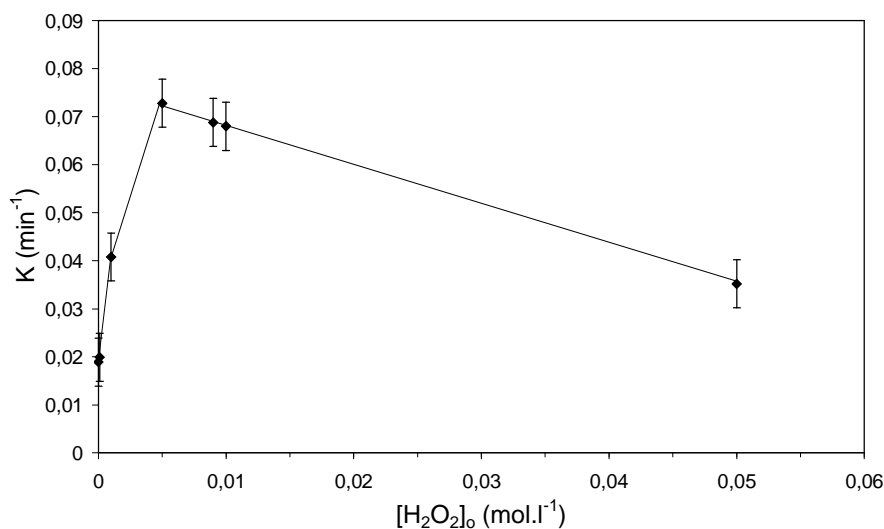
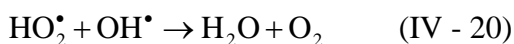


Figure IV. 35 : Influence du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur la disparition du méthyle orange en présence de $[\text{TiO}_2\text{-P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{MeO}]_0=15 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=\text{pH}_{\text{Libre}}$ à $\lambda_{\text{irr}}=365 \text{ nm}$.

Cet accroissement de vitesse peut être attribué à une augmentation de la concentration des radicaux OH^\bullet à la surface de TiO_2 .

En revanche, lorsque la concentration du peroxyde d'hydrogène dépasse 5×10^{-3} M, cette vitesse diminue et la concentration en O_2 devient importante.

Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent :



À partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en H_2O_2 exerce un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyle (OH°) et hydroperoxyde (HO_2°) nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

On peut conclure que l'ajout d'un accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène.

IV.2.8 Influence d'ions en solution

Les analyses physicochimiques des eaux ont souvent révélé la présence des ions Cl^- , SO_3^{2-} et HPO_4^{2-} , avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements [Chen et al., 1997].

Pour évaluer l'influence de ces anions, une solution de méthyle orange a été illuminée en présence de sels de sodium dans des conditions opératoires analogues à celles établies précédemment. La concentration varie de 10^{-4} mol.L⁻¹ à 10^{-1} mol.L⁻¹ pour chaque ion.

La présence des anions inorganiques tels que les ions chlorure en solution dans le procédé photocatalytique affecte l'efficacité de ce procédé d'une part par l'adsorption des anions sur la surface de TiO_2 (P25 et PC500) surtout à $pH < pH_{PZC}$, 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 IV. 36 montre l'effet inhibiteur des ions Cl^- sur la dégradation photocatalytique du MeO en présence de TiO_2 P25 et PC500 à $pH=6.0$.

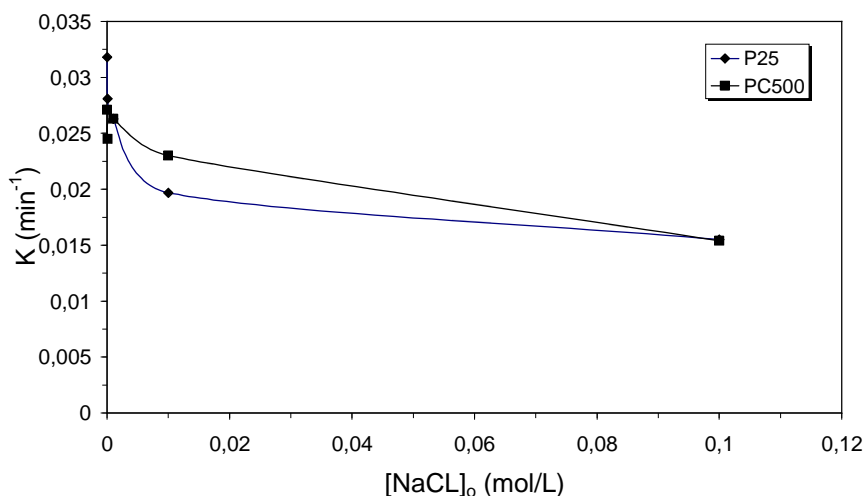
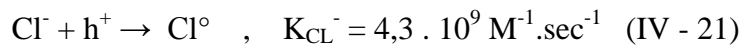


Figure IV. 36 : Influence de la concentration en NaCl sur la cinétique de dégradation du MeO.

La vitesse de dégradation diminue progressivement avec une augmentation de la concentration du chlorure de sodium, jusqu'à ce qu'elle atteigne un palier après 10^{-2} mol.L⁻¹. Les ions chlorure peuvent alors ralentir la cinétique de la réaction par piégeage d'espèces oxydantes autres que les radicaux hydroxyle. Cependant, il est reconnu que les trous positifs réagissent rapidement avec certains anions [Bahenmman et al., 1984].



Donc la présence des ions chlorure diminue la teneur des OH° dans le milieu réactionnel ainsi que la photoadsorption de l'oxygène [Sclafani, 1990]. Cet effet est beaucoup plus évident en milieu acide qu'en milieu basique où une grande quantité des OH° est présente [Augugliaro et al., 1988].

Conclusion

La photocatalyse est un procédé efficace d'élimination du méthyle orange. La concentration optimale se situe à 1.0 g.L^{-1} de TiO_2 (P25 et PC500).

La dégradation photocatalytique du méthyle orange a été étudiée en présence de TiO_2 -25 et PC500 en solution aqueuse sous irradiation artificielle à 365 nm. Une étude comparative de la dégradation photocatalytique de ces deux catalyseurs, montre que le catalyseur P25 est plus efficace que le PC500 à différentes conditions opératoires étudié.

La disparition du méthyle orange sur les deux catalyseurs suit une cinétique de pseudo premier ordre et la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale du méthyle orange. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition photocatalytique de ce colorant.

La vitesse de disparition du méthyle orange augmente avec l'augmentation de la concentration en TiO_2 , mais le sur dosage n'est pas nécessaire pour l'amélioration du procédé car l'activité du photocatalyseur est limitée par son absorbance photonique et l'agrégation de ces particules.

La constante de vitesse augmente linéairement avec l'augmentation du flux photonique jusqu'à 7 mW.cm^{-2} pour le catalyseur TiO_2 P25. Cependant, en présence de TiO_2 PC500, on constate que la linéarité n'est plus suivie au-delà d'un flux de 5 mW.cm^{-2} . Ce fait est attribué à la prédominance de la recombinaison très rapide des paires e^-/h^+ par rapport à l'oxydation du substrat.

La dégradation du méthyle orange dépend du pH initial de la solution et un maximum est observé au pH le plus acide quel que soit l'acide utilisé pour fixer le pH. En effet, suivant le pH la charge de surface du TiO_2 varie. On observe la même influence entre l'adsorption et la cinétique de dégradation pour le pH (la dégradation du méthyle orange en milieu acide est plus importante qu'en le milieu basique).

La présence de H_2O_2 améliore la cinétique de disparition photocatalytique de ce colorant pour ces faibles concentrations jusqu'à un optimum. Au-delà, le rendement d'élimination diminue vu la prédominance de la réaction de H_2O_2 avec les radicaux HO° .

Nous avons également caractérisé l'influence des ions chlorures sur les cinétiques de dégradation du méthyle orange. La présence d'ions Cl^- diminue considérablement les cinétiques d'élimination du méthyle orange en s'adsorbent à la surface du TiO_2 , ce qui diminue les interactions entre le catalyseur et le polluant.

CHAPITRE V

***OPTIMISATION ET MODELISATION DES
CINETIQUES D'ADSORPTION ET
PHOTOCATALYSE PAR UN
PLAN D'EXPERIENCES***

Introduction

Les plans d'expériences sont utiles à toutes les personnes qui entreprennent des recherches scientifiques ou des études industrielles. Ils sont applicables à toutes les disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, Y , et des variables, X_i , qui peuvent modifier la valeur de Y . Dès que l'on s'intéresse à la fonction :

$$Y = f(X_i) \quad (V - 1)$$

Les plans d'expériences servent, en effet, à optimiser l'organisation des essais expérimentaux pour obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences et la meilleure précision possible sur les réponses calculées avec le modèle. Cet objectif est atteint si l'on suit les règles établies mathématiquement et si l'on adopte une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Parmi tous ces plans, certains sont plus fréquemment utilisés que les autres. Nous indiquerons les principes fondamentaux de cette nouvelle science appelée Expérimentique et nous passerons en revue la majorité des plans qui, aujourd'hui, sont à la disposition des expérimentateurs. Ils pourront même, s'ils ne trouvent pas le plan qui convient à leur étude, en façonner un, original, qui répondra aux exigences de leur travail.

La méthode du plan d'expériences est destinée à étudier les effets de différents facteurs en optimisant le nombre d'expériences. De plus, elle permet après analyse d'écarter les facteurs peu influents et par la suite de concentrer l'étude sur les facteurs déterminants (Goupy, 2000).

Cette méthode présente l'avantage non seulement de quantifier et de comparer les effets de différents paramètres, mais aussi de distinguer les interactions possibles entre ces paramètres qui ne peuvent pas être révélées par les méthodes classiques. L'influence de chaque paramètre a été étudiée indépendamment : lorsqu'un paramètre variait les deux autres étaient maintenus constants. Cependant, cette approche ne nous permet pas de prédire les meilleures conditions de préparation pour l'optimisation de notre procédé.

Pour modéliser la cinétique de dégradation du méthyle orange par photocatalyse en fonction des paramètres opératoires, tels que : la concentration initiale du méthyle orange, la concentration du $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et le pH, nous avons choisi d'utiliser une méthode par plan pour surfaces de réponse (Plan de Doehlert). Cette nouvelle approche permet de modéliser et d'optimiser la cinétique de dégradation du méthyle orange.

V.1 Quelques rappels sur le principe des plans d'expériences

V.1.1 Réponses, facteurs, niveaux

Avant d'aborder le principe des plans d'expériences, il est important de préciser le vocabulaire utilisé. Les phénomènes étudiés sont mis sous la forme mathématique suivante :

$$Y = f(U_{ij}) \quad (V - 2)$$

Où Y : la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur, est appelée la réponse,

U_{ij} : les variables (naturelles) qui influencent un phénomène, sont appelées les facteurs,

f : est une fonction mathématique qui prédit les variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux U_{ij} : en principe il s'agit d'un polynôme du premier ou deuxième degré dans le cas des plans d'expériences.

Lorsque l'on étudie un facteur U_{ij} , on définit toujours, en fonction des besoins de l'étude, une valeur inférieure et une valeur supérieure. Les variations du facteur sont donc limitées par deux bornes qui sont appelées niveau bas et niveau haut. On désigne le niveau bas (codé -1) par le signe moins (-) et le niveau haut (codé +1) par le signe (+).

V.1.2 Variables codées

Pour pouvoir comparer entre eux les « poids » des paramètres, on préfère ne pas utiliser les valeurs des variables naturelles U_{ij} qui dépendent des unités utilisées. Pour surmonter cette difficulté, on utilise les valeurs des variables codées X_{ij} dont l'origine correspond au centre du domaine expérimental. Les valeurs des variables codées sont définies de la manière suivante :

$$X_{ij} = (U_{ij} - U_j^0) / \Delta U_j \quad (V - 3)$$

Avec X_{ij} : valeur de la variable codée j pour l'expérience i

U_{ij} : valeur de la variable naturelle j à l'expérience i

U_j^0 : valeur de la variable naturelle au centre du domaine

ΔU_j : pas de variation de la variable naturelle j (moitié de l'écart entre la valeur maximum et la valeur minimum de la variable).

Les variables codées ainsi obtenues sont des nombres sans dimension, indépendantes des unités, directement comparables entre eux.

Au niveau bas de la variable réelle sera donc associé le niveau -1 de la variable codée et de même le niveau haut de la variable réelle sera associé au niveau +1 de la variable codée.

Le modèle sera toujours calculé à l'aide des variables codées puis pour une meilleure lisibilité nous repasserons en variables naturelles pour l'exploitation des résultats.

V.1.3 Domaine expérimental

Avant toute étude il faut définir le domaine dans lequel on doit travailler, c'est à dire les limites entre lesquelles chaque facteur expérimental va varier. A partir de l'espace où peuvent varier ces facteurs, on déterminera le domaine expérimental possible, du fait des contraintes théoriques, expérimentales et techniques.

V.2 Présentation de la méthodologie adoptée

L'objectif de notre étude est d'optimiser les performances photocatalytiques et d'adsorption en fonction des paramètres opératoires, tels que : la concentration initiale du MeO, la concentration du TiO₂ (P25) et le pH. Nous allons modéliser expérimentalement la réponse avec un modèle du second degré en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse.

V.2.1 Modèle utilisé

Lorsque l'on utilise un modèle du deuxième degré, la réponse Y est estimée à l'aide d'un polynôme de degré 2. Dans notre étude nous avons étudié trois facteurs, donc il faudra estimer 10 coefficients :

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 \quad (V - 4)$$

On aura à estimer des termes appartenant à 4 familles :

B₀ : terme constant

b_i : terme de premier degré

b_{ii} : terme carré

b_{ij} : terme rectangle

Pour calculer les coefficients du modèle, on a à résoudre le système matriciel suivant:

$$Y = X B \quad (V - 5)$$

Avec Y : matrice des réponses

X : matrice du modèle

B : matrice des coefficients

La résolution de ce système par la méthode des moindres carrés est obtenue par la formule suivante:

$$B = ({}^t X X)^{-1} {}^t X Y \quad (V - 6)$$

tX : est la matrice transposée de X.

V.2.2 Matrice de Doehlert

Pour notre étude nous avons décidé d'utiliser une matrice de Doehlert. Les points d'expérience des plans proposés par David H. Doehlert en 1970 remplissent de manière uniforme l'espace expérimental. La figure V. 1 indique la disposition des treize points expérimentaux dans le domaine expérimental. Le tableau V. 1 représente la matrice d'expérience qui définit les essais à réaliser. On constate que les facteurs X_1 ($[TiO_2]$) et X_2 ($[MeO]$) doivent pouvoir prendre cinq niveaux et que le facteur X_3 (pH) doit pouvoir en prendre trois. Cette multiplicité de niveaux ne facilite pas la construction du plan d'expériences.

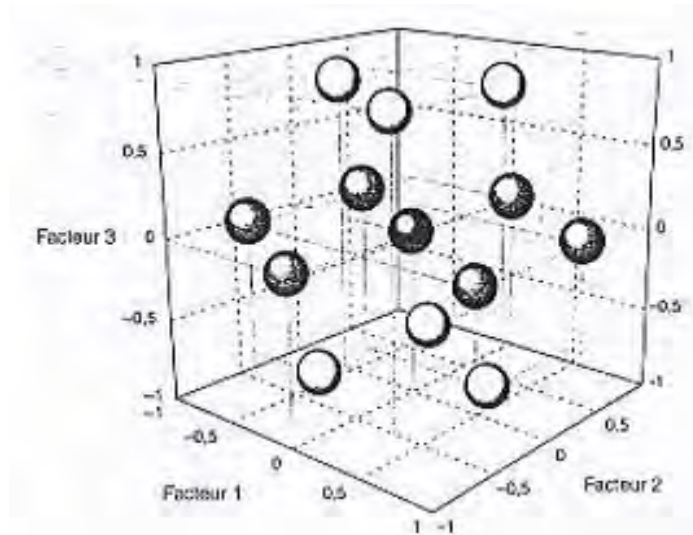


Figure V. 1 : Disposition des points expérimentaux d'un plan de Doehlert pour trois facteurs.

Tableau V. 1 : Matrice d'expérience.

N° de l'essai	[MeO] X₁	[TiO ₂ -P25] X₂	pH X₃
1	0	0	0
2	-1	0	0
3	1	0	0
4	-1/2	$-\sqrt{3}/2$	0
5	+1/2	$-\sqrt{3}/2$	0
6	-1/2	$+\sqrt{3}/2$	0
7	+1/2	$+\sqrt{3}/2$	0
8	-1/2	$-1/2\sqrt{3}$	$-\sqrt{2/3}$
9	0	$+1/\sqrt{3}$	$-\sqrt{2/3}$
10	+1/2	$-1/2\sqrt{3}$	$-\sqrt{2/3}$
11	-1/2	$+1/2\sqrt{3}$	$+\sqrt{2/3}$
12	0	$-1/\sqrt{3}$	$+\sqrt{2/3}$
13	+1/2	$+1/2\sqrt{3}$	$+\sqrt{2/3}$

V.3 Résultats

V.3.1 Domaine expérimental

La réaction photocatalytique peut être influencée de manière générale par plusieurs facteurs expérimentaux :

- Concentration initiale du méthyle orange
- Concentration du TiO₂-P25
- pH de la solution

Afin de réaliser un plan d'expériences, il faut définir les variables centrées réduites qui permettant de représenter sous forme de matrice les différents essais à mener. La variable centrée réduite x correspond à un changement de variable tel que :

$$x = \frac{A - A_o}{P} \quad (V - 6)$$

Ou :

A : Valeur de la variable d'origine

A_o : Valeur médiane de l'intervalle étudié

P : Valeur du demi-domaine de l'intervalle étudié qui est nommée pas

Le domaine expérimental est résumé dans le Tableau V. 2.

Tableau V. 2 : Domaine expérimentale.

Niveaux	-1	0	+1
X₁ : [MeO] (mg.L⁻¹)	5	15	25
X₂ : [TiO₂-P25] (g.L⁻¹)	0.1	0.8	1.5
X₃ : pH	1	6	11

V.3.2 Réponses étudiées

La dégradation photocatalytique du MeO est la réponse qui nous intéresse le plus, et donc nous avons choisi le pourcentage d'élimination de ce substrat par adsorption et par photocatalyse. Ces deux réponses seront étudiées indépendamment. Nous allons donc réaliser deux plans d'expériences différents dont les réponses respectives sont résumées dans le tableau IV-3.

Tableau V. 3 : Réponses étudiées.

Réponse	% d'adsorption (Y ₁)	% de dégradation (Y ₂)
L'équation de réponse	$R(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$	$R(\%) = \frac{C_e - C_t}{C_e} \times 100$

Avec :

C_o : Concentration initiale du MeO (mg.L⁻¹)

C_e : Concentration à l'équilibre du MeO (mg.L⁻¹)

C_t : Concentration à l'instant t du MeO (mg.L⁻¹).

Le temps de contact du méthyle orange et le catalyseur P25 est fixé à 30 minutes, pour les deux méthodes (adsorption et photocatalyse). Selon les coordonnées de chaque essai pour le plan de Doehlert (tableau V. 1) nous avons réalisé deux séries d'expériences. La première série concerne l'adsorption du MeO sur TiO₂-P25 et la deuxième concerne la dégradation

photocatalytique de ce colorant sur le même catalyseur. Les résultats d'expériences pour les deux plans sont récapitulés dans le tableau V. 4.

Tableau V. 4: Matrice d'expériences et résultats des réponses.

N° de l'essai	[MeO] X ₁	[P25] X ₂	pH X ₃	Réponse adsorption (%)	Réponse Dégradation (%)
1	0	0	0	6,916	34,222
2	1	0	0	7,152	20,069
3	0,5	0,866	0	5,277	28,432
4	-0,5	0,866	0	9,264	54,263
5	-1	0	0	5,517	81,591
6	-0,5	-0,866	0	3,721	33,618
7	0,5	-0,866	0	7,899	13,595
8	0	0	0	6,816	34,778
9	-0,5	0,289	0,816	6,755	43,978
10	0	-0,577	0,816	4,684	23,760
11	0,5	0,289	0,816	6,132	23,269
12	-0,5	-0,289	-0,816	6,558	89,382
13	0	0,577	-0,816	6,911	85,472
14	0,5	-0,289	-0,816	7,998	73,847
15	0	0	0	6,896	32,492

V.3.3 Calcul des coefficients à l'aide des variables codées

L'influence de la concentration initiale du MeO, de la concentration en TiO₂-P25 et le pH de la solution sur la réponse expérimentale (% d'adsorption et % de dégradation) sont quantifiés à l'aide des coefficients du modèle mathématique par la méthode des moindres carrés selon les équations (V - 7) et (V - 8). Le calcul des coefficients du modèle postulé a été réalisé à l'aide d'un logiciel JMP 7.0 qui est basé sur calcul matriciel selon la formule (V - 4). Cette relation est fondamentale et valable pour tous les modèles polynomiaux quelque soit leur degré et le nombre de coefficients. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-5.

Tableau V. 5: Valeurs des coefficients du modèle en variables codées.

Nom	Coefficient (pour l'adsorption)		Coefficient (pour la photocatalyse)	
	Valeurs estimées	erreur	Valeurs estimées	erreur
b ₀	6.876	± 0.158	33.831	± 2.866
b ₁	0.535	± 0.137	-25.643	± 2.481
b ₂	0.833	± 0.137	9.663	± 2.482
b ₃	-0.796	± 0.137	32.213	± 2.483
b ₁₁	-0.541	± 0.250	16.999	± 4.531
b ₂₂	-4.714	± 0.316	-7.472	± 5.752
b ₃₃	-0.267	± 0.250	31.839	± 4.531
b ₁₂	0.406	± 0.354	-3.353	± 6.413
b ₁₃	1.601	± 0.353	-1.983	± 6.412
b ₂₃	-0.353	± 0.237	-4.402	± 4.304

Les équations suivantes ont été retenues :

$$Y_1 = 6.876 + (0.535) X_1 + (0.833) X_2 + (-0.796) X_3 + (-0.541) X_1^2 + (-4.714) X_2^2 + (-0.267) X_3^2 + (0.406) X_1X_2 + (1.601) X_1 X_3 + (-0.353) X_2X_3. \quad (V - 7)$$

$$Y_2 = 33.831 + (-25.643) X_1 + (9.663) X_2 + (-32.213) X_3 + (16.999) X_1^2 + (-7.472) X_2^2 + (31.839) X_3^2 + (-3.353) X_1X_2 + (-1.983) X_1X_3 + (-4.402) X_2X_3. \quad (V - 8)$$

Avec :

Y₁ : la réponse de la dégradation par adsorption

Y₂ : la réponse de la dégradation par photocatalyse

X₁ : Concentration initiale du méthyle orange

X₂ : Concentration du TiO₂-P25

X₃ : pH de la solution

Le coefficient b₀ représente la réponse au centre du domaine: il vaut 6.87 pour l'adsorption et 33.83 pour la dégradation photocatalytique. La dégradation photocatalytique élimine donc environ 5 fois plus que l'adsorption sur le catalyseur.

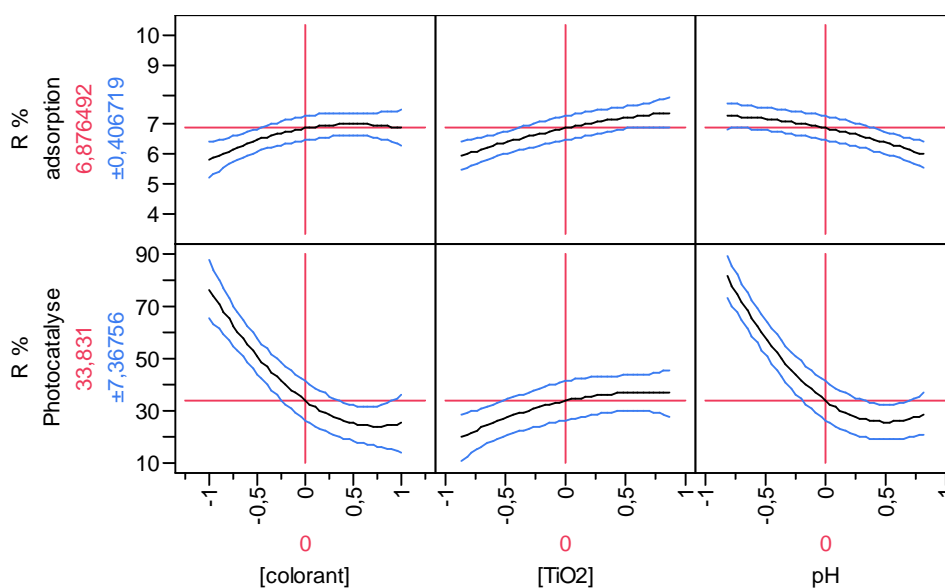


Figure V. 2 : Variation des réponses en fonction des facteurs.

Les résultats obtenus pour le modèle mathématique du second degré postulé à l'adsorption, montrent que l'influence des trois paramètres étudiés ($[\text{MeO}]$, $[\text{TiO}_2]$ et pH) est du même ordre de grandeur sur le rendement d'élimination du colorant. Cependant le pH présente un effet négative qui montre que le rendement est inversement proportionnel au pH, cela explique que le bon rendement d'élimination est obtenue pour le pH le plus acide l'analyse des coefficients de corrélation entre les différents paramètres étudiés montre qui il existe une forte corrélation entre la concentration en MeO $[\text{X}_1]$ et le pH $[\text{X}_3]$. Cette corrélation est directement liée à l'état de surface du catalyseur et le pK_a de la molécule du MeO qui dépendent du pH du milieu, alors que, la corrélation entre la concentration en MeO et en TiO_2 d'un coté, et entre le $[\text{TiO}_2]$ et le pH est moins importante de l'autre coté.

L'examen graphique des courbes obtenues montre une bonne corrélation entre l'adsorption et la photocatalyse concernant l'influence de la concentration en TiO_2 et le pH de la solution. On remarque une augmentation du rendement d'élimination du colorant avec l'augmentation de la concentration du catalyseur, ce qui induit donc à une amélioration du rendement d'élimination du colorant (figure V. 2) même constat avec le pH. En revanche, l'influence de la concentration du colorant a montré des effets antagonistes, cela veut dire que l'augmentation de la concentration du colorant n'améliore pas le rendement d'élimination par photocatalyse. Ce résultat peut être expliqué par le faible taux d'adsorption du MeO sur TiO_2 qui ne dépasse pas 7 % et donc, il n'aura pas une influence significative sur le taux de dégradation par photocatalyse. En plus, la diminution du rendement d'élimination par photocatalyse est attribué à la diminution des sites actifs dû à la compétition des intermédiaires (Ollis et al., 1989).

La représentation graphique de ce modèle à 3 facteurs et la réponse à 4 dimensions est impossible, nous avons donc choisi de tracer la surface de réponse prédite en fonction de la concentration en colorant (X_1) et de la concentration en TiO_2 (TiO_2 -P25) (X_2) tout en maintenant le troisième facteur à un niveau fixe (X_3 : pH de la solution) (figures : V.5 à V.10). Les courbes présentées sur ces figures montre que dans l'intervalle de concentration étudié et un pH de solution donné, la concentration en TiO_2 -P25 a une influence plus importante que la concentration initiale en MeO pour l'adsorption ($|b_2| > b_1$) et la concentration initiale en MeO a une influence plus importante que la concentration en TiO_2 -P25 pour la photocatalyse ($|b_1| > b_2$).

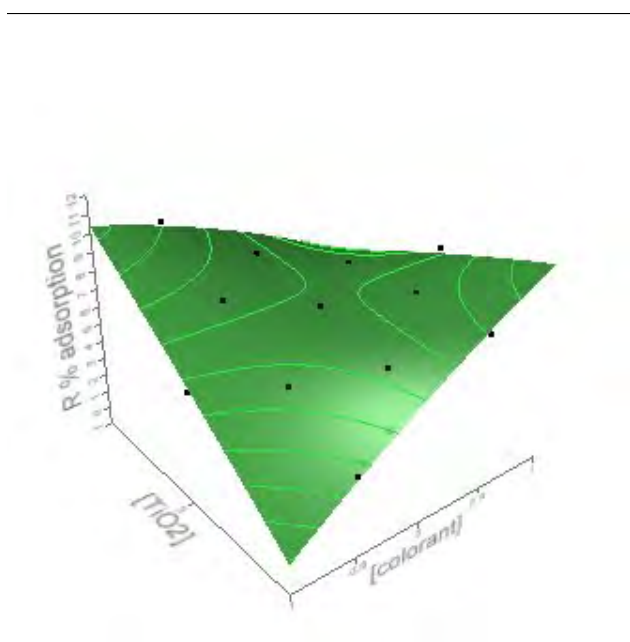


Figure V. 3 : Surface de réponse du rendement d'adsorption (entre $[TiO_2]$ et $[MeO]$).



Figure V. 4 : Surface de réponse du rendement d'adsorption (entre pH et $[MeO]$).

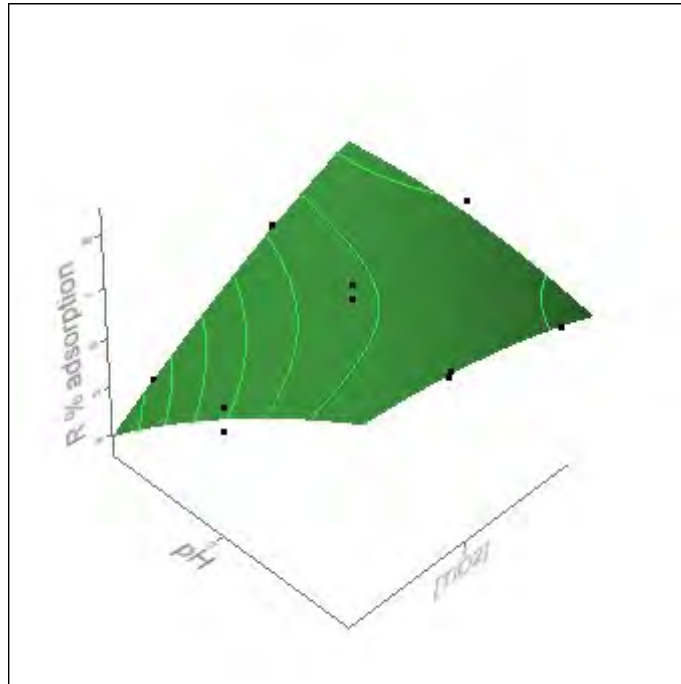


Figure V. 5 : Surface de réponse du rendement d'adsorption (entre pH et $[TiO_2]$).

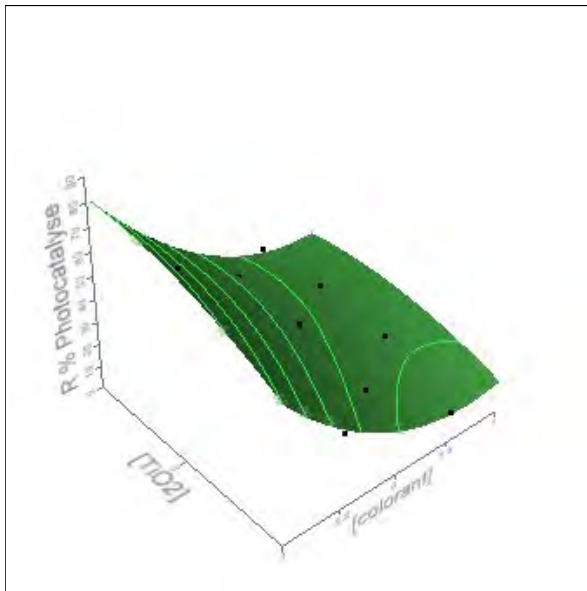


Figure V. 6 : Surface de réponse du rendement de dégradation photocatalytique (entre $[TiO_2]$ et $[MeO]$).

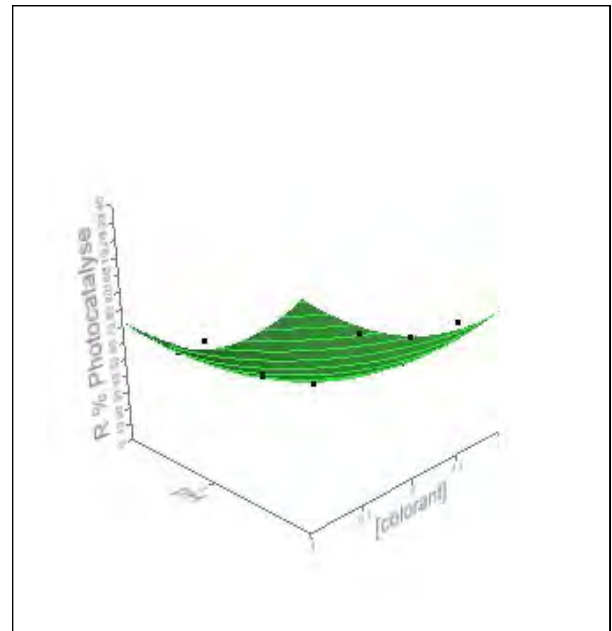


Figure V. 7 : Surface de réponse du rendement de dégradation photocatalytique (entre pH et $[MeO]$).

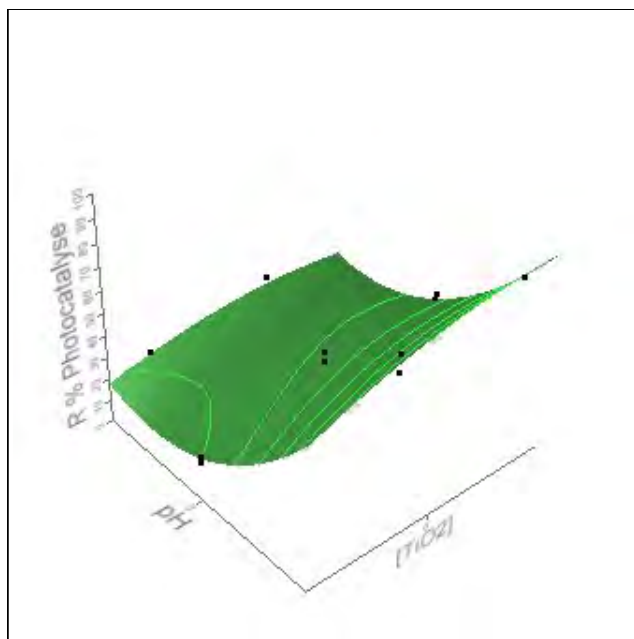


Figure V. 8 : Surface de réponse du rendement de dégradation photocatalytique (entre pH et $[TiO_2]$).

De plus, le rapport b_{22}/b_{11} vaut 8.71 pour l'adsorption, ce qui explique que l'effet du terme quadratique dû à la concentration du catalyseur est prédominant sur l'effet de la concentration initiale du MeO, et par conséquent la courbure de la surface de réponse est due principalement à la concentration en TiO_2 -P25. Et le rapport b_{11}/b_{22} vaut 2.27 pour la photocatalyse, ce qui explique que l'effet du terme quadratique dû à la concentration initiale du MeO est prédominant sur l'effet de la concentration du catalyseur, et par conséquent la courbure de la surface de réponse est due principalement à la concentration en MeO.

V.4 Evaluation de la qualité du modèle

V.4. 1 Tests statistiques

Le coefficient de détermination R^2 fournit le pourcentage du pouvoir explicatif du modèle statistique des résultats de la réponse mesurée. Il varie entre 0 et 1. S'il est proche de 1, c'est que le modèle explique bien le phénomène étudié. Dans notre étude, la valeur de R^2 vaut 0,985 pour l'adsorption et 0.986 pour la photocatalyse (voir les figures V. 16 et V. 17), ce qui signifie que le modèle polynomiale du second degré explique bien les résultats expérimentaux.

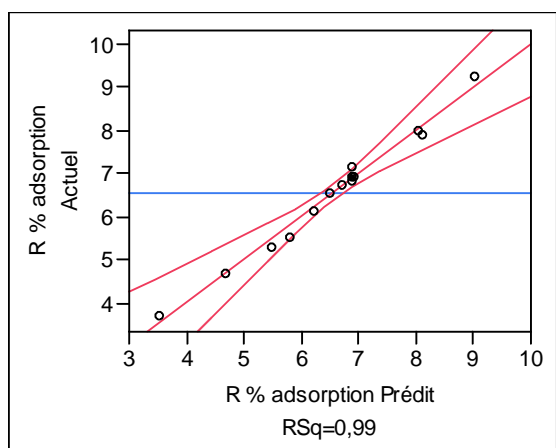


Figure V. 9 : Evaluation de la qualité du modèle (Adsorption).

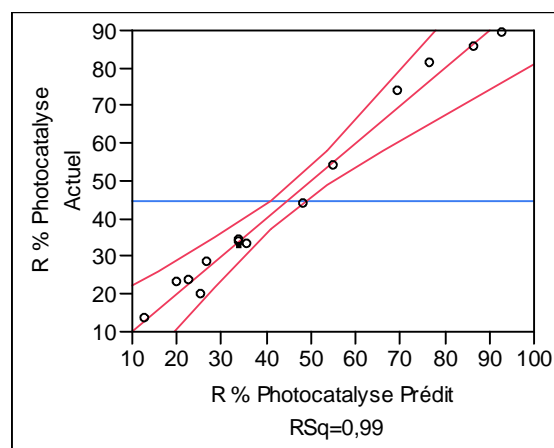


Figure V. 10 : Evaluation de la qualité du modèle (Photocatalyse).

V.4. 2 Examen des résidus

Les valeurs expérimentales de la réponse Y sont comparées aux valeurs de Y calculées par le modèle et leur différence est appelée résidu.

Ces résidus permettent de vérifier la qualité du modèle. Ils sont présentés sur les figures V.11 et V. 12.

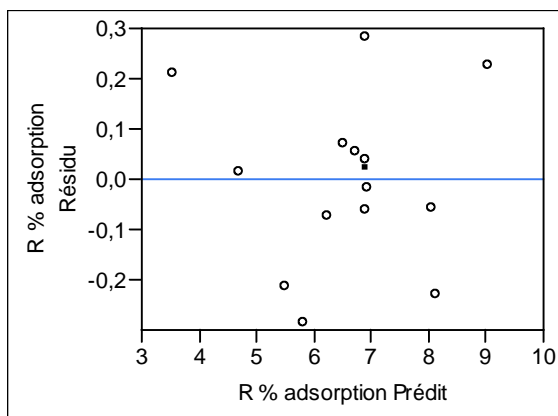


Figure V. 11 : Représentation graphique des résidus (la dégradation par l'adsorption).

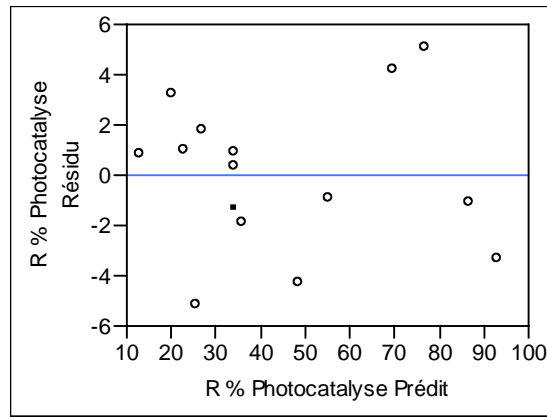


Figure V. 12 : Représentation graphique des résidus (la dégradation par la photocatalyse).

Les résultats obtenus pour les deux modèles (adsorption et photocatalyse) sont en bon accord avec les valeurs mesurées. Cela explique que le modèle du 2^{ème} degré explique bien les résultats expérimentaux. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux V.6 et V.7.

Tableau V. 6: Résultats du rendement de dégradation par l'adsorption calculés par le modèle.

N° de l'essai	R _{Mésuré} (%) adsorption	R _{Prédit} (%) adsorption	R _{Résidu} (%) Adsorption
1	6,916	6,876	0,040
2	7,152	6,869	0,282
3	5,277	5,488	-0,211
4	9,264	9,036	0,228
5	5,517	5,800	-0,282
6	3,721	3,510	0,211
7	7,899	8,127	-0,228
8	6,816	6,876	-0,060
9	6,755	6,700	0,054
10	4,684	4,667	0,016
11	6,132	6,204	-0,071
12	6,558	6,487	0,071
13	6,911	6,928	-0,016
14	7,998	8,052	-0,054
15	6,896	6,876	0,020

Tableau V. 7: Résultats du rendement de dégradation par la photocatalyse calculés par le modèle.

N° de l'essai	R _{Mésuré} (%) Photocatalyse	R _{Prédit} (%) Photocatalyse	R _{Résidu} (%) Photocatalyse
1	34,222	33,831	0,391
2	20,069	25,187	-5,118
3	28,432	26,572	1,860
4	54,263	55,118	-0,855
5	81,591	76,473	5,118
6	33,618	35,479	-1,860
7	13,595	12,739	0,855
8	34,778	33,831	0,947
9	43,978	48,241	-4,262
10	23,760	22,755	1,005
11	23,269	20,011	3,257
12	89,382	92,640	-3,257
13	85,472	86,477	-1,005
14	73,847	69,584	4,262
15	32,492	33,831	-1,338

Les différences entre les réponses expérimentales et calculées (résidus) ne dépassent pas 0.3 % pour l'adsorption et 5 % pour la dégradation photocatalytique, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'erreur des résultats expérimentaux due à la manipulation. De plus, ces résidus sont équitablement répartis dans l'espace. Les modèles peuvent donc être considérés comme acceptables.

V.4. 3 Qualité du modèle

En conclusion, les tests statistiques et les diagrammes obtenus permettent de considérer le modèle du second degré comme un bon modèle pour représenter les résultats du plan d'expériences. Ce modèle permettra de faire des prévisions dans le domaine d'études.

Conclusion

La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser le rendement d'élimination du méthyle orange par adsorption et par photocatalyse en fonction des paramètres opératoires ([MeO], [TiO₂] et pH) selon un modèle polynomial du second degré pour une gamme de concentration de 5 - 25 mg.L⁻¹ et 0,1 - 1,5 g.L⁻¹ en méthyle orange et en TiO₂ (P25) respectivement et à un pH de la solution variant de 1 à 11. Ce modèle quantifie d'une part l'influence de chaque paramètre sur le rendement de dégradation pour chaque méthode (adsorption et photocatalyse) qui est dans l'ordre décroissant : [MeO] > pH > [TiO₂] et d'autre part montre l'interaction entre ces paramètres. Il permet de prévoir le rendement d'élimination sans avoir recours à l'expérimentation.

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion Générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux résiduaires industrielles, a eu pour objectif d'étudier d'une part l'adsorption d'un colorant azoïque sur TiO_2 (P25 et PC500) ainsi que sa modélisation et d'autre part son élimination par un procédé d'oxydation avancé telle que la photocatalyse. Cette technique qui est basé sur la génération in situ des radicaux hydroxyles HO° , a été utilisée comme une alternative aux traitements classiques qui se sont avérés peu efficaces. Ce travail a permis également de comparer les performances d'un procédé non destructif (adsorption sur TiO_2 P25 et PC500) et d'un procédé destructif (dégradation photocatalytique TiO_2/UV) pour l'oxydation du méthyle orange (MeO).

L'adsorption est la première étape du processus de dégradation photocatalytique d'une molécule organique a la surface de TiO_2 . Son étude a permis d'expliquer le comportement de certains couples photocatalyseur/composé organique lors de la dégradation photocatalytique de ces derniers. Au cours de cette étude, plusieurs résultats ont été mis en évidence.

➤ Adsorption du méthyle orange

L'influence de certains paramètres opératoires sur l'adsorption tels que : le pH, la concentration du substrat, la masse du catalyseur, la vitesse d'agitation et la température a été mise en évidence.

Nous avons constaté que le pH n'a pas d'influence sur l'adsorption du méthyle orange pour des valeurs de $\text{pH} > \text{pK}_a$ ($\text{pK}_a = 3.7$). Par contre, à $\text{pH} < \text{pK}_a$ nous avons observé une augmentation significative de l'adsorption étant donné que le pH est directement corrélé avec l'état électronique de la surface du catalyseur et la charge de la molécule. Ce qui explique que la forme moléculaire du méthyle orange est plus adsorbée que la forme anionique

L'augmentation de la concentration du méthyle orange et la température de la solution entraîne une augmentation de l'adsorption. Une diminution de la quantité adsorbée à l'équilibre a été observée avec l'augmentation de la masse de catalyseur.

La réaction d'adsorption est du deuxième ordre par rapport à l'adsorbat. La phase ultérieure de la cinétique d'adsorption, correspondant à la diffusion intraparticulaire reflétée par le

coefficient de Weber, montre que ce dernier ne dépend pas de la surface externe de l'adsorbant. La valeur de l'épaisseur de la couche limite pour les deux catalyseurs s'accroît avec la diminution du pH.

La modélisation des isothermes d'adsorption du méthyle orange sur les deux catalyseurs P25 et PC500 à différents pH permet de faire rentier que les isothermes d'adsorption du méthyle orange sur les deux types de catalyseurs à différents pH peuvent être modélisées de manière satisfaisante par les modèles de Langmuir et de Freundlich dans la gamme des concentrations étudiées. La faible différence entre ces deux modèles dans notre cas nous n'a pas permis de conclure s'il s'agissait d'une adsorption en monocouche (Langmuir) ou en multicouche (Freundlich).

La représentation d'Elovich ne conduit pas à une détermination correcte de la capacité maximale d'adsorption.

L'équation de Temkin a permis de calculer la variation de l'énergie d'adsorption.

➤ Photocatalyse du méthyle orange

La dégradation photocatalytique du méthyle orange a été étudiée en présence de TiO₂ P25 et PC500 en solution aqueuse sous irradiation artificielle monochromatique à 365 nm. Une étude comparative de la dégradation photocatalytique de ces deux catalyseurs, montre que le catalyseur P25 est plus efficace que le PC500 à différentes conditions opératoires étudiées.

La disparition de substrat suit une cinétique de pseudo premier ordre et la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale du méthyle orange. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition photocatalytique de ce colorant.

La vitesse de disparition du méthyle orange s'accroît avec l'augmentation de la concentration en TiO₂, mais le surdosage n'est pas nécessaire pour l'amélioration du procédé car l'activité du photocatalyseur est limitée par son absorbance photonique et l'agrégation de ces particules.

La constante de vitesse augmente linéairement avec l'augmentation du flux photonique jusqu'à 7 mW.cm⁻² pour le catalyseur TiO₂ P25. Cependant, en présence de TiO₂ PC500, on constate que la linéarité n'est plus suivie au-delà d'un flux de 5 mW.cm⁻². Ce fait est attribué

à la prédominance de la recombinaison très rapide des e^-/h^+ par rapport à l'oxydation du substrat.

La dégradation du méthyle orange dépend du pH initial de la solution et un maximum est observé à pH plus acide quel que soit l'acide utilisé pour fixer le pH. En effet, suivant le pH, la charge de la surface du TiO_2 varie. On a observé une corrélation entre l'adsorption et la photocatalyse de ce substrat.

La présence de H_2O_2 améliore la cinétique de disparition photocatalytique de ce colorant pour ces faibles concentrations jusqu'à un optimum. Au-delà, le rendement d'élimination diminue vu la prédominance de la réaction de H_2O_2 avec les radicaux HO^\bullet .

Nous avons également caractérisé l'influence des ions chlorures sur les cinétiques de dégradation du méthyle orange. La présence d'ions Cl^- diminue considérablement les cinétiques d'élimination du méthyle orange en s'adsorbent à la surface du TiO_2 , ce qui diminue les interactions entre le catalyseur et le polluant.

➤ Plan d'expériences

La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser le rendement d'élimination du méthyle orange par adsorption et par photocatalyse en fonction des paramètres opératoires ($[MeO]$, $[TiO_2]$ et pH) selon un modèle polynomial du second degré pour une gamme de concentration de 5 - 25 $mg.L^{-1}$ et 0,1 - 1,5 $g.L^{-1}$ en méthyle orange et en TiO_2 (P25) respectivement et à un pH de la solution variant de 1 à 11. Ce modèle quantifie d'une part l'influence de chaque paramètre sur le rendement d'élimination pour les deux procédés qui est dans l'ordre : $[TiO_2] \approx pH > [MeO]$ et $pH > [MeO] > [TiO_2]$ pour l'adsorption et la photocatalyse respectivement, d'autre part montre l'interaction entre ces paramètres. Il permet de prévoir le rendement d'élimination sans avoir recours à l'expérimentation.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- Ai Z., Yang P. and Lu X., Degradation of 4-chlorophenol by a microwave assisted method, *J. Hazard. Mater.* 124, (2005), pp. 147–152.
- Alhakimi G., Studnicki L.H. and Al-Ghazali M., Photocatalytic destruction of potassium hydrogen phthalate using TiO₂ and sunlight: application for the treatment of industrial wastewater, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 154, (2003), pp. 219–228.
- Al-Qaradawi S. and Salman S.R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 161-168.
- Al-Rasheed R., Cardin D. J., *Applied Catalysis A: General*, 246, (2003), 39.
- Al-Sayyed G., D'Oliveira J.C., Pichat P. Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water, *J. Photochem. Photobiol. A:* 58, (1991), 99-114.
- Anpo, M. In *Green Chemistry*; Tundo, P., Anatas, P., Eds.; *Oxford University Press*, (2000).
- Ao C. H., Lee S. C., Mak C. L., Chan L.Y., *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (2003), 119.
- Arsianoglu F. N., Kar F., Arsian N., *Journal of Food Engineering, Volume 68, Issue 4*, (2005), 409-417.
- Arslan I. and Akmehmet Balcioglu I., Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes and Pigments*, 43 (1999) 95–108.
- Augugliaro V., L. Palmisano et Sclafani A. ; *Toxicol. Environ. Chem.*, 16 (1988), 89-109.
- Augugliaro V., Bianco Prevot A., Caceres Vazquez J., Garcia-Lopez E., Irico A., Loddo V., Malato Rodriguez, S., Marci G., Palmisano L., Pramauro E., *Advances in Environmental Research*, (2004), 8, 329.
- Augugliaro V., Loddo V., Marci G., Palmisano L., Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous TiO₂ suspensions, *Journal of Catalysis*, (1997), 166, 272-283.
- Baar C. A., *Journal of Hazardous Materials, Volume 135, Issues 1-3*, (2006), 232-241.
- Bahnemann D., Cunningham J., Fox M.A., Pelizzetti E., Pichat P. and Serpone N., Photocatalytic Treatment of Waters, in: G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, *Boca Raton, FL, USA*, (1994), p. 261–316.
- Bahnemann D., Henglein A., Lilie J. and Spanbel L., *J. Phys. Chem.*, 88, (1984), 709.
- Baudin I., Laine J. M., Dionysiou D. D., Suidan M. T., Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2000), 26, 153-171.
- Bauer C., Jacques P., Kalt A. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, (2001), 140, 87-92.

- Bejarano-Pérez N.J. and Suarez-Herrera M.F., Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl orange in the presence of TiO₂ as a catalyst, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 589-595.
- Benitez F., Acero J., Gonzalez T., Garcia J., Organic matter removal from wastewater of the black olive industry by chemical and biological procedures, *Process Biochemistry*, (2001), 37, 257-265.
- Benitez F., Acero J., Real F., Rubio F., Leal A., The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Research*, (2001), 35(3), 1338-1343.
- Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., and Maya C. J. *Chem. Technol. Biotechnol.* 79, (2004), 103.
- Blake D. M., Maness P. C., Huang Z., Jacoby W. A., *Separation and Purification Methods*, (1999), 28, 1.
- Braslavsky, S. E.; Houk, K. N. *Pure Appl. Chem*, (1988), 60, 1055.
- Brezova V., Blazkova A., Phenol decomposition using Mⁿ⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technic on glass fibers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, (1997), 109, 177-183.
- Brown M.A., DEVITO S.C. Predicting azo dye toxicity. *Critical review in Environ. Sc. and Techn.*, (1993), 12, 3, 405- 414.
- Butler E. C., Davis A. P., *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, (1993), 70, 273.
- Capon M., Courilleu V., Valette C. *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, (1999), Culture et technique.
- Chang, H. T.; Wu, N.-M.; Zhu, F. *Water Research*, (2000), 34, 407.
- Chen D., Ray A. K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Water Research*. 32 (11) , (1998), 3223-3234.
- Chen H. Y., Zahraa O., Bouchy M., Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in a aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, (1997), 108, 37-44.
- Chen, D.; Li, F.; Ray, A. K. *Catalysis Today*, (2001), 66, 475.
- Chenthamarakshan C., Rajeshwar K., Photocatalytic reduction of divalent zinc and cadmium ions in aqueous TiO₂ suspension : an interfacial induced adsorption-reduction pathway mediated by formate ions, *Electrochemistry Communications*, (2000), 2, 527-530.
- 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, 98, 2, 101-243.

- Commenges-Bernole N. Pré et post-oxydation d'effluent industriels par des ultrasons à haute fréquence. Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancée. Thèse de doctorat, Université de Savoie, (2001).
- Comparelli R., Fanizza E., Curri M.L., Cozzolli P.D., Mascolo G., Passinoc R. and Agostiano A., Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals immobilized onto substrates, *Applied Catalysis B : Environmental* 55 (2005), 81-91.
- Cooper P., *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Oxford : Aden Press, (1995).
- Cunningham J.. Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants. *Catalysis Today*, 53, (1999), 145-158.
- 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. 407-411.
- Danish EPA, (2000).
- Denicola A., Freeman B.A., Trujillo M., Radi R. Peroxynitrite Reaction with Carbon Dioxide / Bicarbonate: Kinetics and Influence on Peroxynitrite-Mediated Oxidations. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 333, (1996), 49-58.
- Depa (Danish Environmental Protection Agency), *Survey of azo-colorants in denmark*, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- Dillert R., Cassano A., Goslich R., Bahnemann D., Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment, *Catalysis Today*, (1999), 54, 267-282.
- Dionysiou D., Khodadoust A., Kern A., Suidan M., Baudin I., Laine J., Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor, *Applied Catalysis B : Environmental*, (2000), 24, 139-155.
- D'oliveira J. C., Guillard C., El-Sayyed G., Pichat P., *Introvation Industrial Progress and Environment*, M. C. I. (Paris). , (1991), 421-432.
- Emeline A.V., Ryabchuk V.K. and Serpone N., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), pp. 18515-18521.
- Emeline, A. V.; Ryabchuk, V. K.; Serpone, N. *Journal of Physical Chemistry*, (1999), 103, 1316.
- Enriquez R., Pichat P. , *Langmuir* 17, (2001), 6132-6137.
- EPA, *Integrated Risk Information System*, Azobenzene CASRN may (1998),103-33-3.
- Feng D., Aldrich C. Elution of ion exchange resins by use of ultrasonication. *Hydrometallurgy*, (2000), 55, 201-212.
- Ferrandon O. , Bouabane H., Mazet M., *Revue Scientifique de l'Eau* 8 (2), (1995), 183-200.

- Florence, B. Synthèse et caractérisation couches minces et membranes photocatalytiques et food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 198, 98, 2, 101-243.
- Freundlich H., *Z. Phys. Chem.* 57 (1907), p. 385.
- Freundlich H.M.F., *Journal of Physics and Chemistry* 57, (1906), 385-470.
- Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T., *TiO₂ Photocatalysis, fundamentals and applications*; Eds.; BKC, Inc.: Tokyo, (2001), pp 176.
- Fujishima, A.; Honda, K. *Nature*, (1972), 37, 238.
- Gao L., Zhang, Q. *Scripta Materialia*, (2001), 44, 1195.
- Ghiselli G. W., Jardim F., Litter M. I., Mansilla H.D., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 167, Issue 1*, 1(2004), 59-67.
- Goi A., Trapido M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols : a comparative study. *Chemosphere*, (2002), 46, 9 13-922.
- Goldstein S., Squadrito G.L., Pryor W.A., Czapski G. Direct and indirect oxidations of peroxonitrite, neither involving the hydroxyl radical. *Free Radical Biology & Medicine* 21, (1996), 965-974.
- Goupy J. Plans d'expériences pour surface de réponse, *Edition DUNOD*, (2000).
- Guettai N., Ait Amar H Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension, *Desalination* 185 (2005), 439-448.
- Haque M. M., Muneer M., *Journal of Environmental Management*, (2003), 69, 169.
- Henderson M. A., Epling W. S., Perkins C. L., Peden C. H., Diebold U., Interaction of molecular oxygen with the vacuum-annealed TiO₂ (110) surface : molecular and dissociative channels, *Journal of Physical Chemistry*, (1999), 103, 5328-5337.
- Heradia, J.D., Torregrosa, J., Dominguez, J.R. and peres, J.A.. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation: comparison and modeling of reaction kinetic. *J.Hazardous Materials* 83, (2001), 255-264.
- Herrmann, J.-M. *Catalysis Today* (1995), 24, 157.
- Herrmann J.-M., *Top. Catal.* 34 (2005), pp. 49-65.
- Herrmann J.M.. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53 (1), (1999), 115-129.
- Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes.

Hsien Y.-H., Chang C.-F., Chen Y.-H., Cheng S., *Applied catalysis*, (2001), 31, 241.

<http://www.the-infoshop.com>.

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.

Inel, Y.; Okte, A. N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1996), 96, 175.

Kaneko, M.; Okura, I. *Photocatalysis – Science and Technology*; Kodansha and Springer: Tokyo and New York, (2002).

Konovalova T., Kispert L., Konovalov V., Surface modification of TiO₂ nanoparticles with carotenoids. EPR study, *Journal of Physical Chemistry*, (1999), 103, 4672-4677.

Koppenol W. H. The basic chemistry of nitrogen monoxide and peroxyxynitrite. *Free Radical Biology & Medicine* 25, (1998), 385-391.

Koppenol W. H. The chemistry of peroxyxynitrite, a biological toxin. *Quimica Nova* 21 (3) , (1998), 326-331.

Koppenol W. H. Thermodynamics of reactions involving nitrogen-oxygen compounds. *Meth. Enzymol*, (1996), 268, 7-12.

Kormann C., Bahnemann D., Hoffmann M. R., Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, *Environmental Science Technology*, (1991), 25, 494-500.

Lafont U., Oxydes de titane mésoporeux : synthèse, caractérisation et modification de surface, Thèse de l'Université Montpellier II, (2003).

Lair A., Ferronato C., Chovelon J.M., and Hermann J.M, Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis An investigation of the influence of inorganic anions, (2007), p.194-202.

Lair A., Ferronato C., Chovelon J.M., Hermann J.M. Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions, (2007), 193-203.

Langmuir I., *Journal of the American Chemical Society* 38, 2221-95 (1916), 1.

Langmuir I., *Physical Review* 6 (1915), 79.

Le Cloirec P., Les composés organiques volatils dans l'environnement. , *Lavoisier, Tec etDoc, Paris* (1998).

Le Cloirec P., Martin G., Gallier J. , *Carbon, Volume 26, Issue 3*, (1988), 2 75-282.

Litter M. I., Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems,

Applied Catalysis B : Environmental, (1999), 23, 89-114.

Liu X., Quan X., Bo L., Chen S., Zhao Y. Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation, *Carbon* 42, (2004), 415-422.

Lo W. J., Lee Y.P., Tsai J.H.M., Bechman J.S. Ultraviolet absorption spectra of cis and trans potassium peroxyxynitrite (KOONO) in solid argon. *Chemical Physics Letters* 242, (1995), 147-152.

Malati, M. A. *Environmental Technology*, (1995), 1093.

Malato S. Solar detoxification, chapitre 4, *Edition de l'UNESCO*, (2002).

Malik P. K., Sanyal S. K., *Separation and Purification Technology*, Volume 36, Issue 3, (2004), 167-175.

Markham E.D., Benton A.F., *Journal of the American Chemical Society* volume 53 (1931), 497.

Mills, A.; Hunte, S. L. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, (1977), 108, 1.

Ming Z. W. , Long C. J., Cai P. B., Xing Z. Q., Zhang B. , *Journal of Hazardous Materials*, Volume 128, Issues 2-3, 6 (2006), 123-129.

Modestov, A. D.; LEV, O. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, (1998), 112, 261.

Muruganandham M., Swaminathan M., *Dyes and Pigments*, Volume 62, Issue 3, (2004), 269-275.

N°1009. La lampe à éteindre les mauvaises odeurs. In *Science & Vie*, Octobre, (2001).

Nagata Y., Nakagawa M., Okuno H., Mizukoshi Y., Yim B., Meada Y. Sonochemical degradation of chlorophenols in water, , *Ultrasonics Sonochemistry* 7, (2000), 115-120.

Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis"; *Nanoscale Science and Engineering*, Arlington, Virginia, (2003).

Neamtu M., Yediler A., Siminicanu I., *et al.* Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes – a comparative study. *Dyes and Pigment*, (2004), 60, 61-68.

Neppolian B., Sakthivel S., Arabindoo B., Palanichamy M. and Murugesan V., Photocatalytic degradation of textile dye commonly used in cotton fabrics. *Stud. Surf. Sci. Catal*, 113 (1998) 329–335.

Newman A.P., Lorimer J.P., Mason T.J., An investigation into the ultrasonic treatment of polluted solids. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4 (1997), 153-156.

Ohmori A., Shoyama H., Matsusaka S., Ohashi K., Moriya K., Li C. J., *Proceedings of the 1st*

international Thermal Spray, (2000), 317.

Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H. and Itaya A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, (1985), p. 2023.

Oliveros E., Legrini O., Hohi M., Muller T., Braun A. M., *Chemical Engineering and Processing, Volume 36, Issue 5*, September (1997), 397-405.

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, D. F. *Solar-assisted photocatalysis for water purification : issues, data, questions, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Kluwer Academic Publishers, (1991).

Ozkaya B., *Journal of Hazardous Materials, Volume 129, Issues 1-3*, 28 (2006), 158-163

Pagga U., Brown D. The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, (1986), 15, 4, 479-491.

Pal B., Sharon M., Nogami G., *Materials Chemistry and Physics*, (1999), 59, 254.

Palmisano L., Sclafani A., Thermodynamics and kinetics for heterogeneous photocatalytic processes, *Heterogeneous Photocatalysis, Wiley series in photoscience and photoengineering*, (1997), vol 3 (6), 109-132.

Parmon, V.; Emeline, A. V.; Serpone, N. *International Journal of Photoenergy*, (2002), 4.

Parra Cardona S. P., Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Thèse, EPFL, (2001).

Parra S, Olivero J. Pulgarin. C, J. *Applied Catalysis B*, 946, (2001), 1-11.

Pelizzetti E., Minero C. *Electrochimica acta*, Vol 38, 1 (1993), 47-55.

Pichat P., Disdier J., Hoang-Van C., Mas D., Goutailler G., Gaysse C., *Catalysis Today*, (2000), 63, 363.

Piscopo, A. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, (2002).

Poulios I., Kositzi M., Kouras A., Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1998), 115, 175-183.

Pramauro E. and Vincenti M. Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO₂ dispersions. *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1770-1795.

Process Biochem., (1999), 34:451 e 65.

Qin W., Wang D., Dai Y. Effect of ultrasound on resin adsorption dynamics of acetic acid. J.

- Rajeshwar K., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1995), 25, 1067.
- Rawajfih Z., Nsour N., *Journal of Colloid and Interface Science, Volume 298, Issue 1*, (2006), 39-49.
- Rege S.U., Yang R.T., Cain C. A. Desorption by ultrasound: phenol on activated carbon and polymeric resin, *AIChE J.* 44, (1998), 1519-1528.
- Rehn L. Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. *Arch. Klin Chir.*, (1895), 50, 588.
- Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J. V., *Applied Surface Science, Volume 167, Issues 1-2*, (2000), 51-58.
- Rothenberg, G.; Moser, J.; Gratzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. *Journal of American Chemical Society*, (1985), 107, 5054.
- Rudzinski W., Dominko A., Wojciechowski B. W., *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, Volume 64, Issue 1*, (1996), 85-98.
- Saha A., Goldstein S., Cabelli D., Czapski G. Determination of optimal conditions for synthesis of peroxyxynitrite by mixing acidified hydrogen peroxide with nitrite. *Free Radical Biology & Medicine* 24, (1998), 653-659.
- Scacchi G., Bouchy B., Foucaut J.F., Zahraa O., *Cinétique et catalyse, Lavoisier Tec&Doc*, Paris, (1996).
- Schiavello M., Augugliaro V., Loddo V., Palmisano L., Quantum yield of heterogeneous photocatalytic systems : further application of an experimental method for determining the absorbed photon flow, *Research Chemical Intermed*, (1999), 25 (2), 213-227.
- Schindler K. M., Kunst M., *Journal of Physical Chemistry*, (1990), 94, 8222.
- Sclafani A., Palmisano L., Davi E., *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, (1991), 56, 113.
- Sclafani A., Palmisano L., et Schiavello ; *J. Phys. Chem.*, (1990), 94, 829-832.
- Sedlak, *Catalysis. Today*, 53, (1991), 145-158.
- Serpone and E. Pelizzeti. Wiley Interscience, New York, (1989), 603-637.
- Serpone, N.; Salinaro, A. *Pure Appl. Chem*, (1999), 71, 303.
- Shah S. I., Huang C. P., Chen J. G., Doren D., Barteau M., "Semiconductor Metal Oxide Suppan, P. *Chemistry and Light*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, (1994); Vol. 5.
- Sykora J., Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects, *Coordination Chemistry Reviews*, (1997), 159, 95-108.
- Tamura H., Katayama N., Furuichi R., Modeling of ion-exchange reactions on metals oxides

- with the Frumkin isotherm, *Environmental Science and Technology*, (1996), 30 (4), 1198-1204.
- Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. *Chemical physics Letters*, (1991), 187, 73.
- Tang J., Zou Z., Yin J., Ye J., *Chemical Physics Letters*, (2003), 382, 175.
- Terzyk P., Chatas J., Gauden P. A., Rychlicki G., Kowalczyk P., *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 266, Issue 2 , (2003), 473 -476.
- Tomin C., The pesticide manual, a world compendium. 10th ed. *British Crop Protection Council and Royal Society of Chemistry, Croydon, UK*, (1994).
- Toth J., *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 55, (1995), 1-239.
- Tsinghua Univ, *Sci. Technol.* 41 (4/5), (2001), 28-31.
- Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H., *et al.* The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds. *Mutation Research*, (2000), 465, 11-26.
- Vautier M., Guillard C. and Hermann J.M., Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of Indigo and Indigo Carmine, *J. of catalysis* 201 (2001) 46–59.
- Xu Y., Langford H., *J. Photochem. Photobiol A. Chem.*, 133, (2000), 67-71.
- Yamazaki, S.; Matsunaga, S.; Hori, K. *Water Research*, (2001), 35, 1022.
- Yang J. K., Davis A., Competitive adsorption of Cu(II)-EDTA and Cd(II)-EDTA onto TiO₂, *Journal of Colloid and Interface Science*, (1999), 216, 77-85.
- Zang L., Macyk W., Lange C., Maier W. F., Antonius C., Meissner D., Kisch H., *Chem. Eur. J.*, (2000), 6, 379.
- Zhang H., Squadrito G.L., Uppu R.M., Lemercier J.N., Cueto R., Pryor W.A. Inhibition of Peroxynitrite-Mediated Oxidation of Glutathione by Carbon Dioxide. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 339, (1997), 183-189.
- 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.
- Znaidi L., Seraphimova R., Bocquet J., Justin C., Pommier C., A semi-continuous process for the synthesis of nanosize TiO₂ powders and their use as photocatalysts, *Materials Research Bulletin*, (2001), 36, 811-825.
- Zollinger H., *Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments.* VCH, (1987).
- Zouaghi R., Zertal A., David B. and Guittonneau S., photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation, *J.of Water Science*, vol. 20, n° 2, (2007), p. 163-172.

ANNEXES

La méthode des plans d'expériences

1. Introduction

Au cours de ces dernières années, les entreprises industrielles ont été confrontées à une concurrence de plus en plus féroce. L'internationalisation de la compétition, la diminution de la demande due à la crise et la course au développement, ont poussé les entreprises à rechercher des atouts leur permettant de gagner la partie. La recherche de la qualité est alors devenue le point-clé de la concurrence des entreprises.

Le contrôle des produits s'est donc porté davantage sur la maîtrise des procédés, par l'introduction des méthodes d'autocontrôles. Dès ce stade, il a fallu disposer de méthodes formelles qui permettaient la compréhension puis la maîtrise des procédés. Les statistiques ont alors offert un outil idéal avec le S.P.C (Statistical Process Control) pour la maîtrise et le suivi des procédés. Il manquait cependant un outil adapté à leur compréhension, les plans d'expériences viennent à point pour combler cette lacune.

La méthode des plans d'expériences est un outil permettant au concepteur de mesurer l'importance de chacun des paramètres. Ces paramètres sont généralement nombreux et difficilement modélisable par les lois classiques de la physique ou de la mécanique. Ainsi, les plans d'expériences offrent au concepteur une méthodologie de conduite d'essais qui s'inscrit parfaitement dans le processus de qualité à tous les stades de la vie d'un produit :

- au stade de la conception pour permettre de fixer les paramètres de façon optimale,
- au stade de la production comme complément indispensable des méthodes de maîtrise statistique des procédés.

Les plans d'expériences représentent donc un outil indispensable à tout industriel afin d'améliorer la qualité de ses produits.

2. La méthode des plans d'expériences

Pour comprendre comment réagit un système en fonction des différents paramètres (facteurs) qui sont susceptibles de le modifier, il faut étudier toutes les combinaisons des paramètres sélectionnés et réaliser les expériences pour chaque point dans le domaine d'étude.

Le principe de la méthode des plans d'expérience consiste à ne pas étudier tous les points du maillage, mais seulement certains points choisis pour leur particularité.

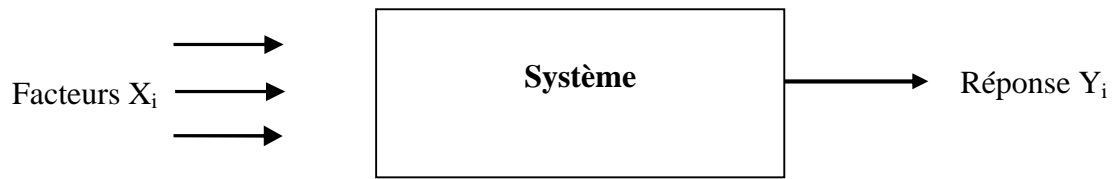


Figure : Système d'étude

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre d'essais à des hauteurs raisonnables.

L'objet des plans d'expériences est de quantifier l'influence des paramètres sur la réponse à partir des résultats d'expérimentations. La méthode des plans d'expériences offre de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles d'expérimentation parmi lesquels :

- possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- diminution du nombre des essais ;
- détection des éventuelles interactions entre facteurs ;
- optimisation des résultats ;
- modélisation très aisée des résultats ;
- déterminations des résultats avec une bonne précision.

2.1. Définitions

La méthode des plans d'expériences est basée sur des règles mathématiques strictes et elle exige une démarche rigoureuse de la part de l'expérimentateur. Cette démarche de l'organisation des essais et de la modélisation des résultats expérimentaux nécessite une terminologie adaptée à cette méthode dont nous rappelons les principaux termes utilisés.

2.1.1. Facteur

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En générale, un facteur varie entre deux niveaux, le niveau bas (borne inférieure, noté par -1) et le niveau haut (borne supérieure, noté par +1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation. Les facteurs étudiés peuvent être des variables continues (température, pression, mesure d'une longueur,...), ou discrètes (marque de l'outil, des personnes, méthodes de mesure,...).

2.1.2. Réponse

La réponse du système est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système.

2.1.3. Surface de réponse

Le modèle mathématique a priori ou le modèle postulé peut être présenté sous la forme générale :

$$Y = f(x_1, x_2, x_3 \dots x_k)$$

Où :

y est la grandeur qui représente la réponse,

les xi représentent les niveaux des différents facteurs.

2.1.4. Coordonnées centrées réduites

L'attribution de la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, donne deux modifications importantes :

- on change l'unité de mesure. Par exemple, si le niveau bas d'un facteur est 40°C et le niveau haut 60°C, il y'a 20°C entre ces deux valeurs, soit 20 fois l'unité courante de température. Entre -1 et +1 il y a deux unités nouvelles. La nouvelle unité vaut 10°C et nommée pas.
- l'origine des mesures se situe au milieu de l'intervalle [-1, +1]. Dans l'exemple choisi, la température 50°C représente le niveau 0.

Le passage des variables d'origine, A, aux variables centrées réduites, X, est donné par la formule suivante :

$$X = \frac{A - A_0}{Pas}$$

2.1.5. Matrice d'expériences

La représentation géométrique d'un plan d'expérience est commode pour imaginer la position des points expérimentaux dans le domaine d'étude. Mais, elle ne peut plus être employée dès que le nombre de facteur est supérieur à trois. Pour les espaces multidimensionnels nous adapterons une représentation en forme de tableau ou matrice d'expériences. La matrice d'expériences définit les essais à réaliser. Elle comprend une première colonne qui définit les essais et les autres colonnes indiquent les coordonnées des points expérimentaux.

2.2. Préparation de l'étude

L'application des plans d'expériences pour l'étude d'un phénomène, nécessite une démarche rigoureuse dans l'établissement et la conduite des essais. Cette démarche nécessite une réflexion approfondie dans le choix de la réponse et les paramètres, ou facteurs, qui pourraient être influents sur la réponse pour obtenir l'objectif de cette étude.

L'étude consiste à suivre les étapes suivantes :

2.2.1. Définition de l'objectif de l'étude

La première étape dans le déroulement de la démarche consiste à définir les objectifs de la méthode. Tous les choix et toutes les actions vont découler de cet objectif. Cette étape permet également aux décideurs de mettre en place les moyens et le budget nécessaire à l'étude.

2.2.2. Synthèse du 'Savoir-faire'

Cette étape est la plus importante dans la conduite d'un plan d'expérience. Elle demande une description détaillée des éléments sur lesquels va porter l'expérimentation et faire le bilan de connaissances sur le sujet afin de déterminer :

- La réponse qui permettra d'atteindre l'objectif,
- Les moyens de mesurer la réponse,
- Les facteurs qui potentiellement agissent sur le système,
- Les éventuelles interactions que l'on veut rechercher,
- Les niveaux choisis pour les facteurs.

2.2.3. Choix du plan d'expérience

L'étape de construction du plan est du ressort du spécialiste des plans d'expériences. Le choix du plan le plus adapté à la situation est fonction de la stratégie retenue dans l'étape précédente.

2.2.4. Expérimentation

La conduite des essais est largement facilitée par une bonne préparation de l'expérimentation. Il est important de bien mettre chaque facteur au bon niveau pour chaque essai et de minimiser l'erreur expérimentale. La moindre erreur se répercute sur tous les coefficients du modèle mathématique et sur les conclusions de l'étude.

2.2.5. Dépouillement et interprétation des résultats

Le dépouillement consiste à faire les calculs des effets, à produire les graphiques des effets, et les coefficients du modèle mathématique. Cette étape peut être réalisée avec un logiciel spécialisé ou avec un simple tableur dans le cas des plans simples.

2.2.6. Validation des résultats

La validation des résultats consiste à vérifier si les hypothèses retenues au départ du plan d'expériences sont bien vérifiées. La validation consiste à réaliser un essai complémentaire en dehors des essais du plan d'expériences pour valider le modèle obtenu par ce plan

ملخص

الهدف من هذا العمل كان يركز على دراسة ووضع نماذج حركية لإزالة الميثيل البرتقالي (MeO) عن طريق الامتزاز و التحفيز الضوئي في وجود P-25 TiO₂ و PC500 في وسط مائي.

الدراسة الحركية لامتزاز هذا الملون على هذين المحفزين تبين أن كمية البرتقالي الميثيل (MeO) الذي امتزهي عموما ضعيفة (قل من 7 في المائة) ومع ذلك ، فإن قدرة إمتزاز تتأثر بشكل كبير من قبل عوامل مخبرية ([TiO₂] ، [MeO]) ، ودرجة الحموضة pH وطبيعة المحفز). فإن حركية الامتزاز تتبع حركية من الدرجة الثانية ، و هذه الحركية تمر بمرحلتين ، يتم من خلالها انتشار المحفز على سطح الطبقة الخارجية. ي تبين لنا أن النظام الامتزاز الذي تخضع له هذه الدراسة هو ونصح ضمن التراكيز المستعملة في هذه الدراسة هو نموذج Langmir مشيرا الى ان إمتزاز هو طبقة أحادية.

عملية التحفيز الضوئي تتأثر بشكل تجريبي بعدة عوامل مثل : ([TiO₂] تركيز المحفز ، [MeO] تركيز الملوث ، درجة الحموضة pH ، التدفق الفوتوني وطبيعة المحفز) ، وكذلك التفاعلات الألكتر وستاتيكية بين المحفز TiO₂ و جزيئات الملوث (MeO) ، والتي تتعلق بدرجة pH حموضة المحلول ، PZC المحفز و pKa المركب.

طويلا النماذج الحركية تسمح بتحسين حركية الامتزاز و التحفيز الضوئي للميثيل البرتقالي بدلالة عدة عوامل مخبرية ([TiO₂] ، [MeO] ودرجة الحموضة) حسب نموذج متعدد دو الدرجة الثانية هذا الأخير يسمح بتحديد درجة تأثير كل معامل على درجة حذف المادة مع امكانية دراسة تأثير هذه العوامل على بعضها البعض.

الكلمات الأساسية: الأصباغ (Azoïque) ، الميثيل البرتقالي ، الامصاص ، التحفيز الضوئي ، TiO₂ 2
النموذج التجريبية ووسط مائي.

Abstract

The aim of this work has been focused on the study and modelling of elimination kinetics of Methyl Orange by adsorption and photocatalysis in the presence of TiO₂ P-25 and PC500 in aqueous medium.

The kinetic study of adsorption of this dye on these two catalysts showed that the amount of Methyl Orange adsorbed is overall weak (< 7 %). However, the capacity of adsorption is affected considerably by the operational parameters ([TiO₂], [MeO], pH and nature of the support). The kinetics of adsorption follows a second order kinetic model and the two stages limiting these kinetics are the transfer of the adsorbate through external liquid film and the intra-particulate diffusion. The isotherms of adsorption can be modeled satisfactorily by the Langmuir model and Freundlich model in the range of studied concentration.

The photocatalytic process is considerably affected by experimental parameters such as: [TiO₂], [MeO], photonic flux pH and nature of catalyst, as well as the electrostatic interactions between TiO₂ and the dye molecules, which is a function of solution pH, the PZC of catalyst and the pK_a of the compound.

The method of the experimental design has allowed to modelling the kinetics of adsorption and photocatalytic decomposition of Methyl Orange in term of certain operational parameters ([TiO₂], [MeO], pH) according to a second order polynomial model permitting thus to quantify the influence of each parameter on the rate of elimination of substrate and to reveal consequently the possible interactions between these parameters.

Key words: Azo Dyes, Methyl Orange, Adsorption, Photocatalysis, TiO₂, Modeling, Experimental design, Aqueous Medium.

Résumé

Ce travail a eu pour objet d'étudier et de modéliser les cinétiques d'élimination du méthyle orange par adsorption et par photocatalyse en présence de TiO₂ P-25 et PC500 en milieu aqueux.

L'étude cinétique d'adsorption de ce colorant sur ces deux catalyseurs a montré que la quantité du méthyle orange adsorbée est globalement faible (< 7 %). Néanmoins, la capacité d'adsorption est considérablement affectée par les paramètres opératoires ([TiO₂], [MeO], pH et nature du support). Les cinétiques d'adsorption suivent un modèle du 2^{ème} ordre et les deux étapes limitant ces cinétiques sont le transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et la diffusion intra-particulaire. Les isothermes d'adsorption peuvent être modélisées de manière satisfaisante par les modèles des Langmuir et Freundlich dans la gamme des concentrations étudiées.

Le processus photocatalytique est nettement affecté par les différents paramètres opératoires ([TiO₂], [MeO], flux photonique, pH et nature du catalyseur), ainsi que les interactions électrostatiques entre le TiO₂ et les molécules du colorant, qui est fonction du pH de la solution, du PZC du catalyseur et du pKa du composé.

La méthode des plans d'expériences a permis de modéliser les cinétiques d'adsorption et de dégradation photocatalytique du Méthyle orange en fonction de certains paramètres opératoires ([TiO₂], [MeO], pH) selon un modèle polynomiale du second degré permettant ainsi de quantifier l'influence de chaque paramètre sur le taux d'élimination du substrat et de révéler les interactions possible entre ces paramètres.

Mots clés : Colorant Azoïque, Méthyle Orange, Adsorption, Photocatalyse, TiO₂, Modélisation, Plan d'expériences, Milieu aqueux.