

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Mentouri Constantine
Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Chimie industrielle

N° d'ordre :

N° de Série :

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences
En Génie des procédés

Par

BEKKOUCHE SALIM

THEME

Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25.
Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons

Devant le Jury :

| | | | |
|-----------------|----------------------------|------|---|
| Président : | Meniai Abdessalem Hassen | Prof | Université Constantine |
| Rapporteur : | Bouhelassa Mohamed | Prof | Université Constantine |
| Examineurs: | Bencheikh Lehocine Mossaab | Prof | Université Constantine |
| | Zerdaoui Moustafa | Prof | Université Annaba |
| | Hamdaoui Oualid | Prof | Université Annaba |
| Membre invité : | Baup Stéphane | MC | LEPMI (GPEE) Université Joseph Fourier, Grenoble |

Année Universitaire: 2011/2012

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire LEPMI de Grenoble est un complément à un travail entamé au Laboratoire de l'ingénierie des procédés de l'environnement LIPE, département de chimie industrielle de l'Université de Constantine.

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **MOHAMED BOUHELASSA**, Professeur de l'Université de Constantine, de m'avoir accueillie au sein de l'Equipe "Réacteurs Polyphasiques " du laboratoire LIPE pour réaliser ce modeste travail et de la confiance qu'il m'a accordé, de ses conseils, de sa disponibilité et ses compétences scientifiques et ses encouragements permanents.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le professeur **CHRISTIAN PETRIER**, de m'avoir accueilli dans le labo qu'il dirigeait et d'avoir mis à ma disposition tous le matériel nécessaire à la réalisation de ce travail, J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa générosité, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **ABDESSALEM HASSEN MENIAI**, professeur à l'Université de Constantine de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepter de présider le Jury de ma soutenance.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur **MOSSAAB BENCHEIKH EL HOCINE**, Professeur à l'Université de Constantine, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur **MOUSTAFA ZERDAOUI** et **OUALID HAMDAOUI**, Professeurs à l'Université Badji-Mokhtar d'Annaba, pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences afin de juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur **STEPHANE BAUP**, Maître de conférences à l'Université de Josèphe Fourier de Grenoble, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir se déplacé de France et voulu examiner ce modeste travail, et j'en suis pour cela très honoré.*

*Je ne saurais oublier de remercier Mr : **NICOLAS GONDREXON** professeur de l'université Josèphe Fourier de Grenoble. Tous mes amis ainsi que tous les membres des laboratoires (LEPMI et LIPE) dont l'aide et l'amitié m'ont été un grand moral au cours de la réalisation de ce travail.*

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 13 |
| Chapitre 1 : Adsorption du phénol et de 4 cations métalliques (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}) sur TiO_2 P25, en corps purs et en compétition. | |
| Résumé | 17 |
| I. Introduction (Synthèse bibliographique) | 17 |
| II. Matériels et méthode | 21 |
| II-1 Les produits | 21 |
| II-2 Méthodes d'analyse | 21 |
| II-3 Équilibres d'adsorption | 22 |
| III. Résultats et discussion | 22 |
| III.1 Étude préliminaire | 22 |
| III.1.1 Effet de pH | 22 |
| III.1.2 Influence de la température sur l'adsorption du phénol et de Cuivre | 25 |
| III.1.2.1 Paramètres Thermodynamiques | 26 |
| III.2 Adsorption en corps purs | 28 |
| III.2.1 Modèles à deux paramètres | 30 |
| III.2.1.1 Modèle de Langmuir | 30 |
| III.2.1.2 Modèles de Freundlich | 36 |
| III.2.1.3 Modèles de Temkin | 40 |
| III.2.1.4 Modèles d'Elovich | 43 |
| III.2.1.5 Modèles de Kiselev | 45 |
| III.2.1.6 Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) | 48 |
| III.2.1.6 Modèle de Fowler-Guggenheim | 51 |
| III.2.1.7 Modèle de Hill et de Boer | 54 |
| III.2.1.8 Modèle de Jovanovic | 57 |
| III.2.2 Modèles à trois paramètres | 59 |
| III.2.2.1 Modèle de Redlich et Peterson | 59 |
| III.2.2.2 Le modèle de Langmuir-Freundlich | 61 |
| III.2.2.3 Le modèle de Sips | 63 |
| III.2.2.4 Le modèle de Fritz et Schluender | 65 |

| | | |
|-----------|--|----|
| III.2.2.5 | Le modèle de Radke et Prausnitz | 66 |
| III.2.2.6 | Le modèle de Tôth | 69 |
| III.2.2.7 | Le modèle de Jossens | 71 |
| III.2.3 | Modèles à quatre paramètres | 73 |
| III.2.3.1 | Modèle de Weber et Van Vliet | 73 |
| III.2.3.2 | Modèle de Fritz et Schluender | 74 |
| III.2.3.3 | Modèle de Baudu | 76 |
| III.2.4. | Modèles à cinq paramètres | 77 |
| III.3. | Adsorption compétitive sur TiO ₂ | 79 |
| III.3.1 | Modèles de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) | 82 |
| III.3.2 | Modèle de Langmuir étendu (LE) | 85 |
| III.3.2.1 | Modèle de Langmuir étendu modifié (LEM) | 86 |
| III.3.2.2 | Modèle de Langmuir étendu (LE) (avec q _m changée) | 89 |
| III.3.3 | Le Modèle compétitif de Sips | 92 |
| III.3.4 | Le Modèle compétitif de Tôth | 95 |
| VI. | Conclusions and perspectives | 97 |
| | Références bibliographiques | 99 |

Chapitre 2 : Cinétique de dégradation du phénol par Photolyse et photocatalyse

| | | |
|-----------|---|-----|
| | Résumé | 105 |
| I. | Introduction (synthèse bibliographique) | 105 |
| II. | Matériels et méthode | 117 |
| II.1 | Produits et Analyse | 117 |
| II.2 | dispositif expérimentale | 117 |
| III. | Résultats expérimentale | 118 |
| III.1 | Photolyse du Phénol. | 119 |
| III 1.1. | Effet de concentration initiale du phénol sur la photolyse. | 119 |
| | ✚ Modélisation de la cinétique de la photolyse du phénol | 120 |
| III. 1.2. | Effet des cations métalliques sur la photolyse du phénol. | 122 |
| | ✚ Modélisation de la cinétique de photolyse en présence des Cations Métalliques. | 123 |
| III.2 | Photocatalyse du Phénol. | 125 |
| III.2.1 | Effets de la masse de TiO ₂ sur la photocatalyse du phénol. | 125 |

| | |
|---|-----|
| III.2.2 Effet de concentration initiale du phénol sur la photocatalyse. | 127 |
| ✚ Modélisation de la cinétique de photocatalyse du phénol. | 129 |
| ✚ vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood. | 133 |
| III.2.3 Effets des cations métalliques sur la photocatalyse du phénol. | 137 |
| III. 2. 3.1 Cations métalliques à de fortes concentrations. | 138 |
| III. 2. 3.2 Cations métalliques à faible concentrations. | 141 |
| VI. Conclusion | 143 |
| Références bibliographiques | 145 |

Chapitre 3 : Cinétique de dégradation du phénol par sonolyse, sonophotolyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse en absence et présence des cations métalliques.

| | |
|--|-----|
| Résumé | 152 |
| I. Introduction (Synthèse bibliographique) | 152 |
| II. Matériels et méthode | 159 |
| II.1 Produits et Analyse | 159 |
| II.2 dispositif expérimentale | 160 |
| III. Résultats expérimentale | 161 |
| III 1. Effet de concentration initiale du phénol sur la photolyse, photocatalyse, sonolyse, sonophotolyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse du phénol | 161 |
| III.2 Effet de la masse de TiO_2 sur la cinétique de dégradation du phénol par photocatalyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse. | 167 |
| III.3 Effet de la présence de cations métalliques | 169 |
| III.3.1 Effets des cations métalliques à de forte concentration | 170 |
| III.3.2 Effets des cations métalliques à de faible concentration | 172 |
| IV. Conclusion | 174 |
| Références bibliographiques | 164 |
| Conclusion générale | 182 |
| Annexe | 185 |
| Résumé | 200 |
| Abstract | 201 |
| ملخص | 202 |

Liste des tableaux

- Tableau 1.1** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption
- Tableau 1.2** : Formes linéaires du modèle de Langmuir.
- Tableau 1.3** : Paramètres du modèle de Langmuir I.
- Tableau 1.4** : Paramètres du modèle de Langmuir II.
- Tableau 1.5** : Valeurs de R_L
- Tableau 1.6** : Paramètres du modèle de Freundlich.
- Tableau 1.7** : Paramètres du modèle de Temkin.
- Tableau 1.8** : Paramètres du modèle d'Elovich.
- Tableau 1.9** : Paramètres du modèle de Kiselev.
- Tableau 1.10** : Paramètres du modèle Dubinin-Radushkevich (D-R).
- Tableau 1.11** : Paramètres du modèle Fowler-Guggenheim.
- Tableau 1.12** : Paramètres du modèle Hill et de boer.
- Tableau 1.13** : Paramètres du modèle Jovanovic.
- Tableau 1.14** : Paramètres du modèle Redlich et Peterson.
- Tableau 1.15** : Paramètres du modèle Langmuir-Freundlich.
- Tableau 1.16** : Paramètres du modèle de Sips.
- Tableau 1.17** : Paramètres du modèle de Fritz et Schluender.
- Tableau 1.18** : Paramètres du modèle de Radke et Prausnitz (R-P 1, R-P 2 et R-P 3).
- Tableau 1.19** : Paramètres du modèle Tôth.
- Tableau 1.20** : Paramètres du modèle de Jossens et al.
- Tableau 1.21** : Paramètres du modèle de Weber et Van Vliet.
- Tableau 1.22** : Paramètres du modèle de Fritz et Schluender.
- Tableau 1.23** : Paramètres du modèle de Baudu.
- Tableau 1.24** : Paramètres du modèle de Fritz et Schluender
- Tableau 1.25** : Coefficients d'interaction a_{ij} obtenus à partir du modèle SRS.
- Tableau 1.26** : Paramètres du modèle de Langmuir étendu (LE).
- Tableau 1.27** : Coefficients de correction α_{ij} obtenus par le modèle Langmuir étendu modifié.
- Tableau 1.28** : Paramètres du modèle de Langmuir étendu.
- Tableau 1.29** : Paramètres du modèle compétitif de Sips.
- Tableau 1.30** : Paramètres du modèle compétitif de Tôth.
- Tableau 2.1** : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau.
- Tableau 2.2** : Valeurs de la constante cinétique et la vitesse initiale de la photolyse du

phénol

- Tableau 2.3** : Valeurs de la constante cinétique et la vitesse initiale de la photolyse du phénol en absence et présence des cations métalliques.
- Tableau 2.4** : Liste des quantités optimales de TiO_2 rapportée dans la littérature.
- Tableau 2.5** : Taux de dégradation du phénol au bout de 90 mn.
- Tableau 2.5** : Les valeurs de la constante cinétique et la vitesse initiale de la photocatalyse du phénol dans une suspension aqueuse de TiO_2 .
- Tableau 2.7** : Comparaison de nos résultats avec ceux publiés dans la littérature.
- Tableau 2.8** : Valeurs de la constante cinétique et la vitesse initiale de la photocatalyse du phénol dans une suspension aqueuse de TiO_2 en absence et présence des cations métalliques.
- Tableau 2.9** : Répartition du spectre de la lampe dans UV et longueurs d'onde d'absorption des métaux
- Tableau 2.10** : Valeurs de la constante cinétique et la vitesse initiale de la photocatalyse du phénol en absence et présence des cations métalliques en faible concentration.
- Tableau 3.1** : Constantes cinétiques apparentes relatives à la photolyse, photocatalyse, sonolyse, sonophotolyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse du phénol Pour chaque concentration initiale de phénol.
- Tableau 3.2** : Comparaison de nos résultats avec ceux publiés dans la littérature
- Tableau 3.3** : Synergie S (%).
- Tableau 3.4** : Valeurs des constantes cinétiques de la photocatalyse, la sonocatalyse et la sonophotocatalyse pour différentes concentration de TiO_2 P25 et une concentration initiale en phénol 0,106 mM.
- Tableau 3.5** : quantités optimales de TiO_2 rapportée dans la littérature
- Tableau 3.6** : valeurs des constantes cinétiques de la dégradation du phénol en présence et absence de cations métalliques pour des concentrations équimolaires 0,106 mM.
- Tableau 3.7** : Valeurs des constantes cinétiques de la dégradation du phénol en présence et absence de cations métalliques : concentrations de phénol = 0,106 mM; concentrations en cations = 0,00106 mM.

Liste des figures

Figure 1.1 : Influence du pH sur l'adsorption du Cu^{2+} sur TiO_2 P25.

Figure 1.2 : Détermination du PCZ du TiO_2 P25.

Figure 1.3 : Effet de la température sur l'adsorption du phénol et cuivre sur le dioxyde de titane P25 en corps purs et en compétition.

Figure 1.4 : Les équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur le TiO_2 (P25).

Figure 1.5 : Isothermes de Langmuir de forme linéaire 1.

Figure 1.6 : Isothermes de Langmuir de forme linéaire 2.

Figure 1.7 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO_2 P25 par l'équation de Langmuir 1.

Figure 1.8 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO_2 P25 par l'équation de Langmuir 2.

Figure 1.9 : La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich.

Figure 1.10 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO_2 P25 par l'équation de Freundlich.

Figure 1.11 : La forme linéaire de l'isotherme de Temkin.

Figure 1.12 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO_2 P25 par l'équation de Temkin (mode non linéaire).

Figure 1.13 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO_2 P25 par l'équation de Temkin (mode non linéaire).

Figure 1.14 : La forme linéaire de l'isotherme d'Elovich.

Figure 1.15 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO_2 P25 par l'équation d'Elovich.

Figure 1.16 : La forme linéaire de l'isotherme de Kiselev.

Figure 1.17 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO_2 P25 par l'équation de Kiselev.

Figure 1.18 : La forme linéaire de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich.

Figure 1.19 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO_2 P25 par l'équation de Dubinin-Rudshkvich (mode non linéaire).

Figure 1.20 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Dubinin-Rudshkovich (mode linéaire).

Figure 1.21 : La forme linéaire de l'isotherme de Fowler-Guggenheim.

Figure 1.22 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Fowler-Guggenheim.

Figure 1.23 : La forme linéaire de l'isotherme de Hill et Boer.

Figure 1.24 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Hill et Boer (mode linéaire).

Figure 1.25 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Hill et Boer (mode non linéaire).

Figure 1.26 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Jovanovic.

Figure 1.27 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Redlich Peterson.

Figure 1.28 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Langmuir –Freundlich.

Figure 1.29 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Sips

Figure 1.30 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Fritz et Schlunder.

Figure 1.31 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Radke et Prausnitz (R-P1).

Figure 1.32 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Radke et Prausnitz (R-P2).

Figure 1.33 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Radke et Prausnitz (R-P3).

Figure 1.34 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Tôth.

Figure 1.35 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Jossens.

Figure 1.36 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Weber et Van Vliet.

Figure 1.37 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations

métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Fritz et Schluender.

Figure 1.38 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Baudu.

Figure 1.39 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Fritz et Schluender.

Figure 1.40 : Les équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺) sur le TiO₂ (P25), en corps purs et en compétition.

Figure 1.41 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et en présence des cations métalliques (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺) sur le TiO₂ P25 par le modèle de Shindorf- Rebuhn-Sheintuch (SRS).

Figure 1.42 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (Cu²⁺, Zn²⁺) en compétition avec le phénol sur le TiO₂ P25 par l'équation de Shindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS).

Figure 1.43 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (Cd²⁺, Fe²⁺) en compétition avec le phénol sur le TiO₂ P25 par l'équation de Shindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS).

Figure 1.44 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et en présence des cations métalliques (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺) sur le TiO₂ P25 par le modèle de Langmuir étendue et modifier (LEM).

Figure 1.45 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (Cu²⁺, Zn²⁺) en compétition avec le phénol sur le TiO₂ P25 par l'équation de Langmuir étendue et modifier (LEM).

Figure 1.46 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (Cd²⁺, Fe²⁺) en compétition avec le phénol sur le TiO₂ P25 par l'équation de Langmuir étendue et modifier (LEM).

Figure 1.47 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et en présence des cations métalliques (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺) sur le TiO₂ P25 par le modèle de Langmuir étendue (LE).

Figure 1.48 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (Cu²⁺, Zn²⁺) en compétition avec le phénol sur le TiO₂ P25 par l'équation de Langmuir étendue (LE).

Figure 1.49 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (Cd²⁺, Fe²⁺) en compétition avec le phénol sur le TiO₂ P25 par l'équation de Langmuir étendue (LE).

Figure 1.50 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et en présence des cations métalliques (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺) sur le TiO₂ P25 par le modèle compétitif de Sips.

Figure 1.51 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (Cu^{2+} , Zn^{2+}) en compétition avec le phénol sur le TiO_2 P25 par le modèle compétitif de Sips.

Figure 1.52 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (Cd^{2+} , Fe^{2+}) en compétition avec le phénol sur le TiO_2 P25 par le modèle compétitif de Sips.

Figure 1.53: Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et en présence des cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}) sur le TiO_2 P25 par le modèle compétitif de Tôth.

Figure 1.54 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (Cu^{2+} , Zn^{2+}) en compétition avec le phénol sur le TiO_2 P25 par le modèle compétitif de Tôth.

Figure 1.55 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (Cd^{2+} , Fe^{2+}) en compétition avec le phénol sur le TiO_2 P25 par le modèle compétitif de Tôth.

Figure 2.1 : Mécanisme de la photocatalyse.

Figure 2.2 : Dispositif expérimentale 'Sun Test'.

Figure 2.3 : Effet de la concentration initiale de phénol sur la cinétique de la photolyse du phénol.

Figure 2.4 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps.

Figure 2.5 : Variation de la constante cinétique K_{app} en fonction de la concentration initiale de phénol.

Figure 2.6 : Effets des cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}) sur la photolyse du phénol.

Figure 2.7 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps (photolyse en présence des cations métalliques).

Figure 2.8 : Variation de la constante cinétique K_{app} en fonction de la masse de TiO_2 .

Figure 2.9 : Effet de la concentration initiale de phénol sur la cinétique de la photocatalyse du phénol.

Figure 2.10 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps (photocatalyse).

Figure 2.11 : Variation de la constante cinétique K_{app} en fonction de la concentration initiale de Phénol.

Figure 2.12 : Variation de C_0/r_0 en fonction de concentration initiale de phénol.

Figure 2.13 : Variation de A en fonction du temps.

Figure 2.14 : Variation de A' en fonction du temps.

Figure 2.15 : Effets des cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}) à de forte concentration sur la photocatalyse du phénol.

Figure 2.16 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps.

Figure 2.17 : Effets des cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}) à de faible concentration sur la photocatalyse du phénol.

Figure 3.1 : Formation des bulles de cavitation.

Figure 3.2 : Zones de dégradation de substances organiques dans le traitement sonochimique.

Figure 3.3 : Dispositif expérimental.

Figure 3.4 : Variation de la constante cinétique apparente de la dégradation du phénol par photolyse, photocatalyse, sonolyse, sonophotolyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse.

Figure 3.5 : Constantes cinétiques apparentes pour chaque procédé et chaque masse de TiO_2 (P25)

Figure 3.6 : Constantes cinétiques apparentes pour chaque procédé en absence et présence des cations métalliques (fortes concentrations)

Figure 3.7 : Constantes cinétiques apparentes pour chaque procédé en absence et présence des cations métalliques (faibles concentrations)

Introduction générale

La pollution des eaux est devenue une réalité incontestable, le problème est mondial, dans certains secteurs, il est devenu suffisamment aigu pour que les autorités prennent des mesures contraignantes. Cette situation est une conséquence directe de l'industrialisation du monde moderne, du développement des cultures intensive dans le domaine agricole et du boom démographique du vingtième siècle. En effet, les effluents rejetés par les usines et l'utilisation à grande échelle de pesticides, d'engrais et de carburants constituent des sources multiples de la pollution de l'eau. En plus de cela, l'eau est de plus en plus rare à cause des sécheresses répétées liées directement au réchauffement de l'atmosphère.

L'un des facteurs pouvant atténuer ces problèmes est le développement de la recherche dans le domaine du traitement des eaux car le monde scientifique, industriel et politique s'est rendu compte de l'urgence de la situation. C'est pourquoi durant ces trente dernières années, cette recherche reçoit une importance capitale.

La pollution par les substances chimiques des eaux usées est l'une des plus importantes car leur utilisation est très vaste, donc leur rejet aussi, en effet, environ 70000 produits chimiques sont couramment utilisés de par le monde, et l'on peut estimer à environ 1000 nouvelles substances entrant dans le marché chaque année. Parmi ces produits chimiques, les composés organiques sont très toxiques et présentent souvent une certaine solubilité dans l'eau, qui même très faible peut être néanmoins significative sur le plan toxicologique.

Le phénol (3.5 millions de tonnes par an) et ses dérivés sont largement utilisés dans l'industrie, telles, la pétrochimie, la pharmacie, la papeterie, le textile, la peinture, les plastiques et l'agriculture (pesticides, fongicides et herbicides). Les composés phénoliques sont considérés comme des polluants majeurs pour l'environnement d'après EPA'S, ils ont des effets toxiques et cancérogènes, à cause de leur bioaccumulation. Ces composés sont stables et ont une solubilité significative dans l'eau, leur élimination jusqu'à un seuil non nocif, c'est-à-dire jusqu'à un intervalle compris entre 0.1 et 1.0 mg/l, n'est pas aisée. D'un autre côté, les ions métalliques qui sont stables et non biodégradables, se concentrent dans la chaîne alimentaire à des seuils très toxiques, tendent à être bioaccumulés et par conséquent provoquent des troubles sérieux pour la santé. Il est reconnu que le phénol et le cadmuim sont

très toxiques et cancérigènes et que les cations de cuivre, de zinc et de fer, à certains niveaux de concentration, sont potentiellement dangereux.

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

Actuellement, les procédés d'oxydation avancée (Advanced Oxidation Processes : AOPs) peuvent être une alternative aux méthodes classiques pour le traitement des eaux usées et pour l'amélioration des procédés de production d'eau potable. Dans ce contexte, deux techniques AOPs : la photocatalyse, et la sonolyse apparaissent prometteuses.

La photocatalyse hétérogène ou photocatalyse photo-assistée consiste en une excitation par un rayonnement ultra-violet ou solaire des eaux contaminées par des polluants organiques, en présence d'un semi-conducteur engendrant un couple électron/trou, ces électrons et ces trous se combinent avec des substances oxydantes et réductrices à la surface du catalyseur et conduisent à des radicaux très réactifs qui réagissent avec la substance organique toxique à éliminer pouvant aller jusqu'à sa minéralisation. Tandis que, la sonolyse est basée sur l'utilisation des ultrasons d'une fréquence (20–1000 kHz) et de haute puissance, en général, ces traitements se font dans des conditions ambiantes et ne nécessitent pas l'ajout de réactifs chimiques. Les effets chimiques des ultrasons dans une solution sont dus à la propagation d'une onde de pression conduisant à un phénomène de bulle de cavitation, c'est-à-dire à une nucléation. L'implosion des bulles de cavitation génère des conditions locales supercritiques avec de hautes températures et de pressions (5000 °C, 500 atm). La conséquence principale de ces conditions extrêmes est l'oxydation des molécules d'eau et d'oxygène produisant des espèces radicalaires in situ très actives telles OH° , H° et $\text{O}_2^{\circ-}$ capable d'attaquer les polluants organiques dans la solution. L'hydrogène actif peut réagir avec l'oxygène dissout dans la solution pour former le radical HO_2° et le peroxyde d'oxygène H_2O_2 . La dégradation des polluants organiques par sonolyse s'effectue soit par pyrolyse à l'intérieur des bulles de

cavitation soit par des réactions radicalaires avec des espèces très actives OH° à l'interface des bulles de cavitation et/ou dans la solution.

Le choix du phénol nous a semblé judicieux pour l'application et la compréhension de ces deux procédés chacun seul puis couplés l'un avec l'autre. La photocatalyse est appliquée en présence d'oxyde de titane Dégussa P25, en présence d'une lampe simulant le spectre solaire, émettant dans le visible et le proche UV et la sonolyse avec des ultrasons de fréquence 600 kHz et de puissance 70 W. Certes, la structure de la molécule de phénol est simple, mais elle comporte un cycle aromatique et une fonction alcool (-OH), souvent présents dans les polluants aquatiques récalcitrants, cette molécule sera donc un bon moyen d'appréhender les mécanismes et les cinétiques d'adsorption puis de dégradation photocatalytique et sonolytique, de polluants organiques, et de quantifier leur efficacité. A travers cette étude, une importance particulière est donnée à l'influence de cations métalliques présents en solution sur la dégradation du phénol par les deux procédés AOP considérés.

Le manuscrit présentant tout le travail expérimental est structuré en trois chapitres précédés d'une introduction générale et suivis d'une conclusion générale.

Le premier chapitre traite de l'adsorption du phénol sur les particules de TiO_2 Dégussa P25. Dans la photocatalyse hétérogène, les phénomènes essentiels se produisent à la surface du semi-conducteur. En effet, la bibliographie révèle une grande importance donnée à l'étape d'adsorption à la surface du dioxyde de titane aussi bien pour les composés organiques que pour les métaux lourds. Par ailleurs, le comportement ainsi que les mécanismes des réactions mise en jeu à l'interface liquide-solide diffèrent selon que le polluant soit seul ou en présence d'autres polluants. Aussi, ce chapitre est dédié à l'étude de l'adsorption du phénol et de quatre ions métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur les particules de TiO_2 Dégussa P25; chaque polluant adsorbé seul et en compétition phénol/cation.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la cinétique de dégradation du phénol par photolyse et photocatalyse dans un appareil « Suntest » dans une suspension aqueuse de TiO_2 Dégussa P25, en absence et présence des mêmes cations métalliques cités précédemment. Le rôle de la masse de TiO_2 dans le processus photocatalytique a été aussi testé, vu que, dans la photocatalyse hétérogène, La quantité du catalyseur en suspension est un paramètre important.

Le chapitre trois traite de l'aspect sonolytique, ainsi la dégradation du phénol en présence d'ultrasons est étudié ainsi que le couplage de ces derniers avec la photocatalyse (sonophotocatalyse), avec la photolyse (sonophotolyse) et avec TiO_2 Dégussa P25 (sonocatalyse). Une comparaison cinétique entre ces différents procédés est effectuée, l'influence de la présence de cations métallique (à forte et à faible concentration) a été également examinée.

Résumé

L'adsorption du phénol (choisi comme polluant organique modèle) et de quatre cations métalliques Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Fe(II) (choisis comme polluants minéraux modèles) sur le dioxyde de titane (DEGUSSA P25) est étudié; dans une première étape chaque polluant est présent seul dans la suspension puis dans une deuxième étape en compétition (adsorption binaire du phénol avec chaque cation). Le phénol est dosé par HPLC et les ions métalliques par spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS). L'effet de la température est examiné dans le cas du phénol et du cuivre seuls et en compétition.

En corps purs, plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont testés et les énergies d'adsorption déterminées. L'influence de la compétition est évaluée en se basant sur des coefficients d'adsorption a_{ij} , déterminés par le modèle SRS. Par ailleurs, le modèle de Langmuir étendu, de Langmuir étendu modifié et le modèle compétitif de Sips sont appliqués pour simuler les résultats de l'adsorption en compétition.

I. Introduction (Synthèse bibliographique)

A cause des activités agricoles et industrielles de l'être humain, une multitude de composés organiques et de métaux lourds polluent l'environnement. Plusieurs composés organiques sont peu ou pas biodégradables. Les ions métalliques qui sont stables et non biodégradables, se concentrent dans la chaîne alimentaire à des seuils très toxiques, tendent à être bioaccumulés et par conséquent provoquent des troubles sérieux pour la santé [1]. Il est reconnu que le phénol [2] et le cadmium [3] sont très toxiques et cancérigènes et que les cations de cuivre et de zinc, à certains niveaux de concentration, sont potentiellement dangereux [4, 5].

Les méthodes classiques de traitement des eaux, comme la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'adsorption sur charbon actif et les techniques membranaires sont largement utilisées dans le traitement des effluents aqueux et la production d'eau potable. Cependant ces méthodes classiques sont très limitées. Les méthodes physiques consistent généralement en un transfert de la pollution d'une phase à une autre, alors que les méthodes chimiques peuvent produire des sous-produits plus toxiques que les polluants d'origine.

La photocatalyse hétérogène peut constituer une solution, en tant que traitement spécifique dans la mesure où elle peut conduire à une minéralisation complète des polluants

organiques; elle consiste en l'excitation d'un photocatalyseur par irradiations de rayonnements ultraviolet, une paire d'électron trou est générée, des radicaux OH° sont produits et sont à l'origine d'espèces très actives. Ces radicaux oxydent ou réduisent les molécules adsorbés à la surface du photocatalyseur [6].

L'efficacité de la photocatalyse dépend des caractéristiques du photocatalyseur (Gap, taille des particules....), des réactions d'oxydation de réduction et aussi de l'étape de l'adsorption des polluants à la surface du semiconducteur [7].

La bibliographie révèle une grande importance donnée à l'étape d'adsorption à la surface du dioxyde de titane aussi bien pour les composés organiques que pour les métaux lourds, **Robert et coll.** ont étudié l'adsorption des acides organiques et mettent en évidence une chimisorption très rapide via la formation d'un complexe, le Ti-carboxylate. Le phénol s'adsorbe très peu sur TiO_2 et conduit à la formation de Ti-phénolate [8]. **Hilal et coll.**, dans une étude récente, mettent en évidence une adsorption parallèle des cycles aromatiques à la surface du TiO_2 . L'adsorption des molécules 4-Chlorophénol (4-CP) a révélée l'existence d'une adsorption parallèle dans des conditions optimisées, par contre sous des conditions excitantes la configuration perpendiculaire est dominante [9]. L'adsorption du Benzène, Toluène et Chlorobenzène sur TiO_2 de forme rutile a lieu par la formation des complexes $\text{Ti}^{4+}-\pi$ -électron entre l'ion Ti^{4+} et l'électron de la liaison π du cycle du benzène ou du Toluène sur la surface de TiO_2 déhydroxylée et par la formation des complexes $\text{OH}-\pi$ -électron sur la surface TiO_2 hydroxylée. Cependant, le Chlorobenzène est adsorbé sur la surface hydroxylée de TiO_2 à travers les interactions entre les groupements OH^- de la surface du TiO_2 et les atomes de Chlores du Chlorobenzène [10].

Scot et coll. ont étudiés la structure, à la surface de TiO_2 , du 4-Chlorocatéchol adsorbé. Ils ont trouvés que les liaisons à la surface des particules de TiO_2 ont deux caractères différents : 40% covalent et 60% ionique [11].

L'acide 4-diméthylaminobenzoïque (4-DMABA) s'adsorbe bien sur le TiO_2 avec deux mécanismes différents. Le premier, le (4-DMABA) s'adsorbe avec son groupement carboxylate par une coordination bidenté avec les cations Ti^{VI} , pour le deuxième par la formation d'une liaison Hydrogène entre le groupement carbonyle et les groupements hydroxyles de la surface du TiO_2 [12].

Dans le cas des ions métalliques, il est suggéré que les groupements hydroxyles à la surface de TiO_2 impliquent l'adsorption des ions métalliques par échange d'ions avec les molécules d'eau chimisorbées à la surface de TiO_2 [13]. L'adsorption par échange d'ions est influencée par la dissociation des groupements OH^- de la surface de TiO_2 et des électrolytes adsorbés. La quantité adsorbée dépend du nombre de groupements OH^- à la surface de TiO_2 , la concentration des ions OH^- est contrôlée par le pH [14].

L'adsorption des ions métalliques sur le TiO_2 est améliorée par un traitement thermique de TiO_2 . Plusieurs auteurs indiquent que l'adsorption des ions métalliques à la surface de TiO_2 est un mécanisme d'échange d'ions endothermique [1, 15]. L'isotherme d'adsorption de Cu(II) à la surface de TiO_2 est un processus endothermique et suit le modèle de Langmuir [15]. D'autres auteurs ont montré que l'adsorption de Cu(II) sur la surface de TiO_2 s'effectue par la formation de complexes de type « inner-sphere surface » avec les groupements OH^- , constituant les sites actifs à la surface de TiO_2 où Cu(II) entre en liaison avec deux atomes d'oxygène des groupements OH^- [16-19]. L'adsorption d'un système équimolaire de Cu(II) et d'EDTA sur le TiO_2 indique que l'EDTA joue le rôle d'un pont entre la surface de TiO_2 et l'ion Cu(II) formant un complexe ternaire ($\text{Ti-(OH) EDTA-Cu(II)}$) à la surface du TiO_2 [18]. Alors que, l'ion Zn(II) s'adsorbe à la surface des particules de TiO_2 à travers une coordination quadruplée qui correspond au mode (Edge-sharing linkage) qui correspond à une forte adsorption et au mode (corner-sharing linkage) qui correspond à une faible adsorption [20]. Dans une autre étude l'adsorption des trois ions métalliques (Cd(II) , Zn(II) et Hg(II)) à la surface des particules TiO_2 s'effectue par la formation de quelques complexes stables de type « ionic metal-ligand », l'adsorption obéit au modèle de Freundlich [19].

L'adsorption de l'ion Cd(II) à la surface des particules de TiO_2 procède par échange d'ions avec l'ion Hydrogène des groupements OH^- de la surface du TiO_2 . Une conséquence, du processus d'adsorption de Cd(II) sur TiO_2 est l'augmentation des sites chargés négativement à la surface du TiO_2 et une diminution du potentiel ζ qui augmente avec la concentration initiale en ions Cd(II) [21].

Plusieurs études ont porté sur la compétition de l'adsorption sur TiO_2 des molécules organiques entre elles ou des ions métalliques entre eux. Cependant, peu d'entre elles traitent de la compétition entre une molécule organique et un ion métallique, alors que, en vérité, dans

les eaux naturelles et les eaux usées, les deux types de polluants peuvent cohabiter. Dans le cas d'une compétition entre molécules organiques, l'adsorption simultanée de l'acide oxalique et l'acide salicylique à la surface de TiO_2 a été étudié [22], les résultats expérimentaux montrent que les molécules de l'acide oxalique déplacent complètement les molécules chimisorbées de l'acide salicylique, alors que les molécules de l'acide salicylique déplacent partiellement les molécules de l'acide oxalique. Dans le cas d'une compétition entre ions, **Janusz et Matysek** trouvent que la présence des ions oxalate affecte l'adsorption des ions Cd(II) à la surface de TiO_2 avec une grande influence du pH [21]. L'adsorption compétitive entre l'ion Cu(II) et l'ion Cd(II) à la surface du TiO_2 montre bien que l'ajout de Cd(II) a un faible effet sur l'adsorption de Cu(II) et vis-versa, bien que l'adsorption des ions Cu(II) est plus favorable que celle de Cd(II) en cas de compétition [13]. Dans une étude récente sur l'adsorption compétitive des ions Cu(II) avec Eu(II) ou U(VI) il a été mis évidence que cette dernière est basé sur un échange d'ions à la surface de TiO_2 [16].

Cependant, des résultats dans la littérature ont été publiés en ce qui concerne l'influence de la présence d'ions sur l'adsorption du phénol sur d'autres substrats autres que TiO_2 , **Z.-F. Meng et coll.** trouvent que la présence d'ions Cd(II) inhibe l'adsorption du phénol sur une terre amphotère modifiée et vis-versa [23]. Dans d'autres cas l'adsorption est favorisée, ainsi, l'adsorption de Cu(II) sur des zeolites naturelles est augmentée en présence d'acides humiques, ceci est attribué à un effet de complexation entre les deux entités adsorbées. Dans la même étude, l'adsorption de Pb(II) diminue en présence d'acides humiques à cause d'une très faible complexation et par suite une forte compétition entre Pb(II) et les acides humique [24]. **Vinka et coll.** ont observés une réduction dans l'adsorption de Cd(II) , Pb(II) et Zn(II) sur deux adsorbants différents à savoir (BTEA-Argile (benzyl-triéthyl ammonium bentonite Argile)) ou HDTMA-Argile (hexadécyltriméthylammonium bentonite Argile) en présence du benzène alors que, l'adsorption d' Hg(II) n'est pas affectée par la présence de Benzène [25]. Par contre, **Yoo et coll.** ne trouvent pas de compétition entre le Cd(II) et le phénol et entre le Pb(II) et le phénol [26]. **Andini et coll.** observent une compétition entre Pd(II) ou Cd(II) avec le Chlorophénol [27].

Dans ce contexte, et à travers la bibliographie, il est noté une grande diversité dans le comportement dans l'adsorption de composés organiques en présence de métaux lourds.

D'autre part très peu d'entre eux se sont intéressés à l'adsorption compétitive du phénol avec des métaux lourds à la surface du dioxyde de titane. L'objectif de ce travail est l'étude de

l'adsorption du phénol et de 4 ions métalliques (Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Fe(II)) sur le dioxyde de titane (Dégussa P25) non seulement en corps purs mais aussi en compétition.

II. Matériels et méthodes

II.1. Les produits

Tous les produits chimiques sont de grande pureté: phénol (Sigma); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fluka); $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Scientifique); $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo) et $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich). Les solutions sont préparées avec de l'eau ultra-pure (18 M Ω .cm). Les solutions mères sont préparées à une concentration de 1g/l. conservés à 4 °C, puis dilué à des concentrations appropriées. Des solutions de HCl et NaOH sont préparées pour l'ajustement du pH.

Le dioxyde de titane utilisé dans nos expérimentations est le TiO_2 Dégussa P25, il est utilisé sans aucun traitement.

II.2. Analyse

Le phénol est dosé par HPLC (Chromatographie liquide à haute performance) avec une pompe (Waters[®] 510 HPLC) couplé à un détecteur UV (Waters[®] 484 Detector, ajusté à 270 nm) et une colonne Supelcosil[®] (C18, diamètre des particules 5 μm , longueur 25 cm, diamètre 4.6 mm). L'éluant est (60/40 (v/v) méthanol/ eau avec 1% d'acide acétique ajouté) avec un débit de 1 ml.min⁻¹. Les données sont enregistrées par un logiciel AZUR[®].

La concentration des ions métalliques dans la solution est mesuré par un spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin-Elmer[®] Analyste 200 avec une flamme air-acétylène (air 10 l.min⁻¹ et acétylène 2.5 l.min⁻¹) et équipé de lampes à cathode creuse de Cu (324.7 nm), Fe (248.3 nm), Zn (213.9 nm) et Cd (228.8 nm).

Dans une étude de l'adsorption de Cu (II) sur TiO_2 , le suivi de la concentration de Cu(II) est effectué par deux méthodes d'analyse: par une électrode spécifique à Cu^{2+} dans la suspension de TiO_2 directement puis après filtration et par mesure de la concentration totale de Cu(II) après filtration par spectrophotomètre d'absorption atomique, sur un intervalle entier de pH. Les mêmes résultats ont été trouvés indiquant que l'espèce prédominante est le Cu^{2+} avec une absence de toutes espèces complexantes dans la solution [17].

Pour compléter les caractéristiques de l'adsorbant (TiO_2 Dégussa P25), sa surface spécifique a été mesurées par la méthode de BET, elle a été trouvée égale à 45.4 m²/g, confirmant la valeur donné par le fabricant et celle citée dans la littérature.

II.3 Équilibres d'adsorption

Les équilibres d'adsorption sont effectués par addition de 0.2 g de TiO_2 (Dégussa P25) dans un volume de 200 ml d'une solution de polluants dans des Erlen-Meyer de 250 ml à 25 °C (thermostat Julabo) avec des concentrations allant de 10 jusqu'à 140 ppm (figure 1.1). Le pH est ajusté à 6, par des solutions de HCl et de NaOH, pour toutes les expérimentations sauf pour les ions Fe^{2+} , il est maintenu à 4.76 afin d'éviter sa précipitation. La suspension est agitée par barreau magnétique pendant 60 min afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Des prélèvements de volume égal à 1 ml sont effectués par des filtres seringues millipores (Whatmann 0.20 μm) pour éliminer les particules de TiO_2 puis dosés par HPLC et AAS.

Les expérimentations sont effectués en corps purs pour chaque polluant seul et en compétition d'adsorption du phénol avec chacun des ions métalliques.

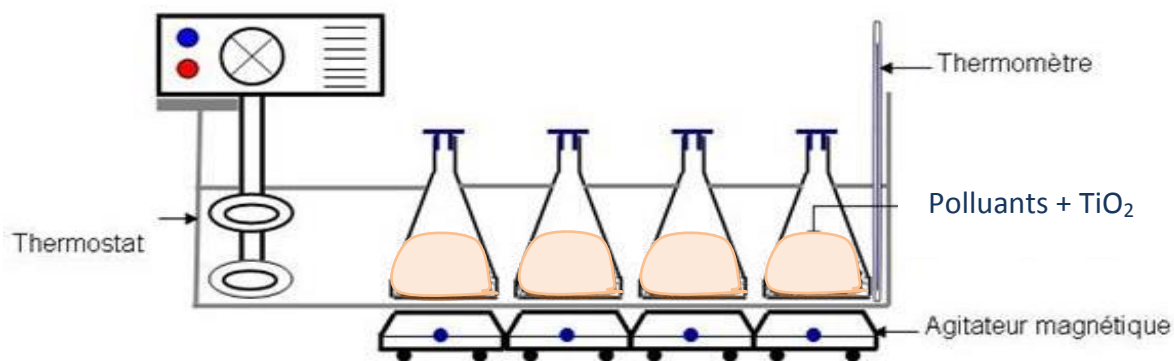


Figure 1.1 : dispositif expérimental

III. Résultats et discussions

III.1. Étude préliminaire

III.1.1. Effet de pH

Le pH joue un grand rôle dans le processus d'adsorption, et spécialement lorsque l'adsorbant est un semiconducteur tel que le dioxyde de titane TiO_2 , à cause de l'état d'ionisation des groupements fonctionnels de sa surface et de la différence de la forme du soluté, ions métalliques ou molécules organiques.

Dans ce cadre, l'effet de pH sur l'adsorption de Cu(II) a été effectuée (Figure 1.2) dans un intervalle de pH allant de 1 jusqu'à 6. Toutes les autres conditions opératoires restant constantes par ailleurs. Cet intervalle de pH a été choisi parce qu'au delà de cette valeur le Cu(II) précipite sous forme d'hydroxydes de cuivre [28]. Les deux autres cations Cd(II) et

Zn(II), précipitent à des $\text{pH} \geq 8.0$, et leur élimination est due principalement au phénomène de précipitation non à l'adsorption elle-même, les ions OH^- présents dans la solution forment avec eux des complexes [29]. Aussi, en dehors de Fe(II), l'effet du pH (variant de 1 à 6) a été examiné pour le cuivre uniquement, en supposant que Cd(II) et Zn(II) présentent le même comportement car très proches dans le tableau périodique sauf que leur précipitation sous forme d'hydroxyde se fait à des pH plus basiques.

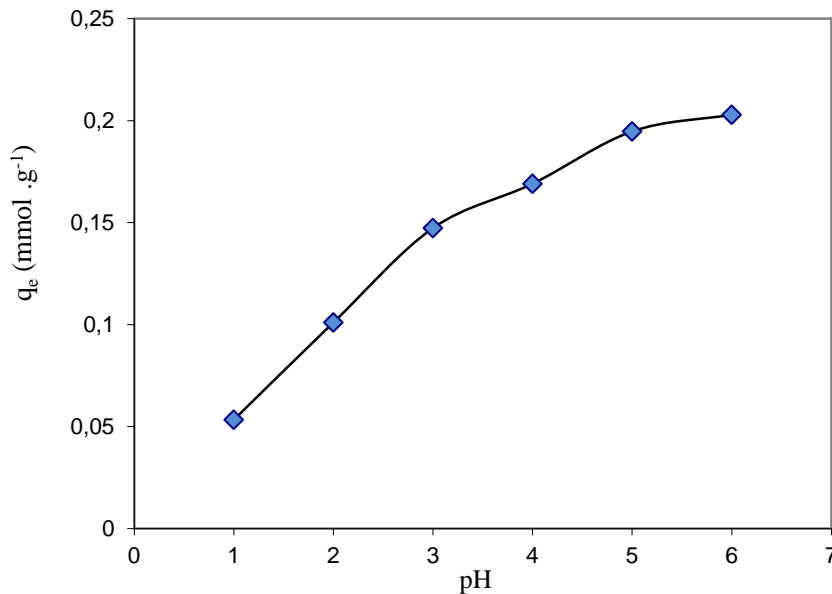
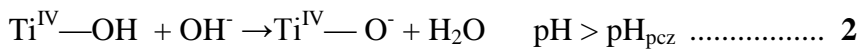
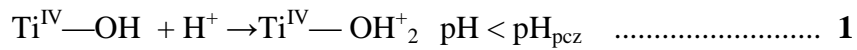


Figure 1.2 : Influence du pH sur l'adsorption de Cu^{2+} sur TiO_2 (P25)

Pour des valeurs de pH très acides, il y a une faible adsorption, car Cu^{2+} est l'espèce dominante et est repoussé par les charges positives de la surface de TiO_2 (voir paragraphe suivant). En plus, il y a une compétition entre les ions Cu^{2+} et les protons H^+ sur les sites d'adsorption [30]. Lorsque le pH augmente de 1 jusqu'à 5, la quantité adsorbée de Cu^{2+} augmente de 0,05 jusqu'à 0,205 mmol/g, cette augmentation s'atténue à pH 6 tendant vers un palier sur la courbe, donc l'optimum d'adsorption peut être considéré à $\text{pH} = 6$.

Concernant l'effet du pH sur l'adsorption du phénol sur TiO_2 , une étude détaillée a été effectuée par **S. Bekkouche et coll.** qui ont trouvé qu'une adsorption maximum a lieu à des pH compris entre 5 et 6 c'est-à-dire autour d'un pH naturel [31].

L'évolution du potentiel Zêta en fonction du pH a été mesurée afin de déterminer le point de charge zéro du dioxyde de titane utilisé (figure 1.3). Au-dessous de ce point, la charge de la surface du TiO_2 est positive et au-dessus elle est négative.



Pour le dioxyde de titane (Dégussa P25) utilisé dans notre étude, le PCZ se trouve à pH = 6.3 qui est le même trouvé dans plusieurs travaux [38,39].

Les expérimentations sont effectuées à pH égale à 6 très proche de la valeur de 6.3 parce qu'il est confirmé dans plusieurs travaux que l'adsorption sur le dioxyde de titane est favorisé autours du point isoélectrique (PCZ) [17, 18, 32, 33].

Le pH peut changer l'allure des isothermes d'adsorption surtout celle des ions métalliques par exemple, l'isotherme d'adsorption de As(V) sur la surface de deux types de TiO₂ (Dégussa P25 et Hombikat UV100) à pH = 4 est en accord avec l'équation de Langmuir, mais à pH = 9, c'est l'équation de Freundlich qui est vérifiée [34], sachant que les deux modèles ne reposent pas sur les mêmes hypothèses.

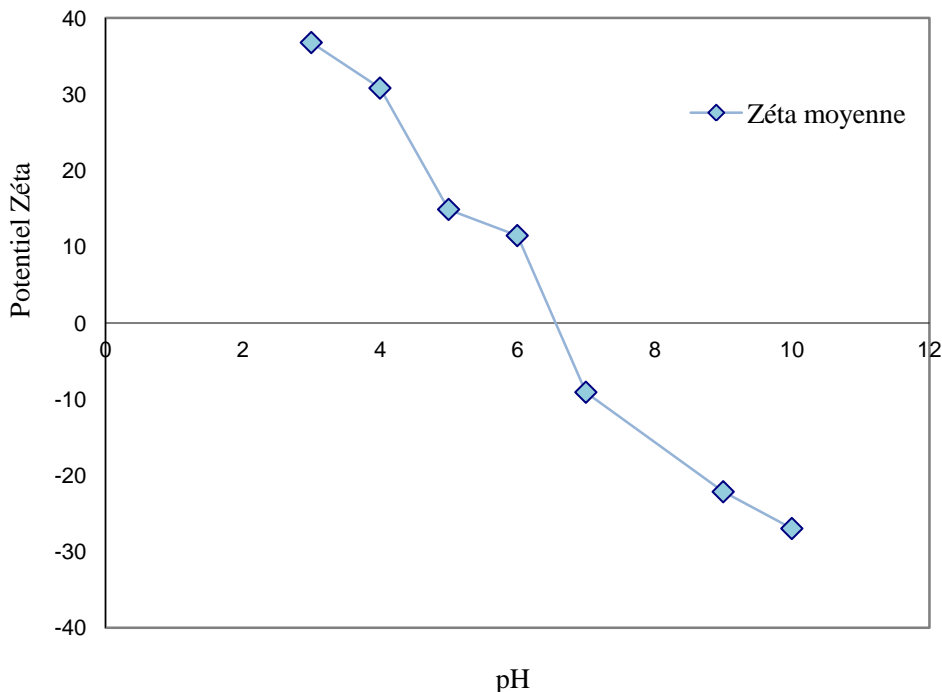


Figure 1.3 : Détermination de ZPC du TiO₂ (Dégussa P25)

Il a été trouvé aussi que l'adsorption de Cr(VI) sur TiO₂ diminue avec l'augmentation du pH, alors que l'adsorption de Cr(III) sur le même adsorbant a un comportement toute à

fait contraire. Le pourcentage d'adsorption maximale (> 99%) de Cr(VI) est observé à pH = 2 à ce pH le pourcentage d'adsorption de Cr(III) est minimale (<1%) [35].

III.1.2. Influence de la température sur l'adsorption du phénol et du Cuivre

La température est un facteur important qui peut influencer l'adsorption des solutés comme les ions métalliques ou les molécules organiques sur la surface des oxydes tels que le TiO₂ et les hydroxydes. Son importance ne se limite pas uniquement au besoin de comprendre comment elle affecte l'adsorption et la désorption mais l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus permet d'accéder à des informations thermodynamiques utiles à savoir, les constantes d'équilibres, les enthalpies et entropies, pouvant être estimés à partir de la modélisation des résultats expérimentaux avec des modèles théoriques adéquats.

L'influence de la température a été étudiée pour les équilibres d'adsorption du phénol et du cuivre comme corps purs en solution et en compétition (phénol avec l'ion Cu²⁺). Cinq températures ont été utilisées à savoir 20, 25, 30, 35 et 40°C. Au cours des expériences, les mêmes pH, concentration de TiO₂, concentrations initiales des polluants ont été maintenues. La variation de la quantité adsorbée à l'équilibre q_e du phénol et du cuivre chacun seul et en compétition en fonction de la température sont illustrées dans la figure (1.4).

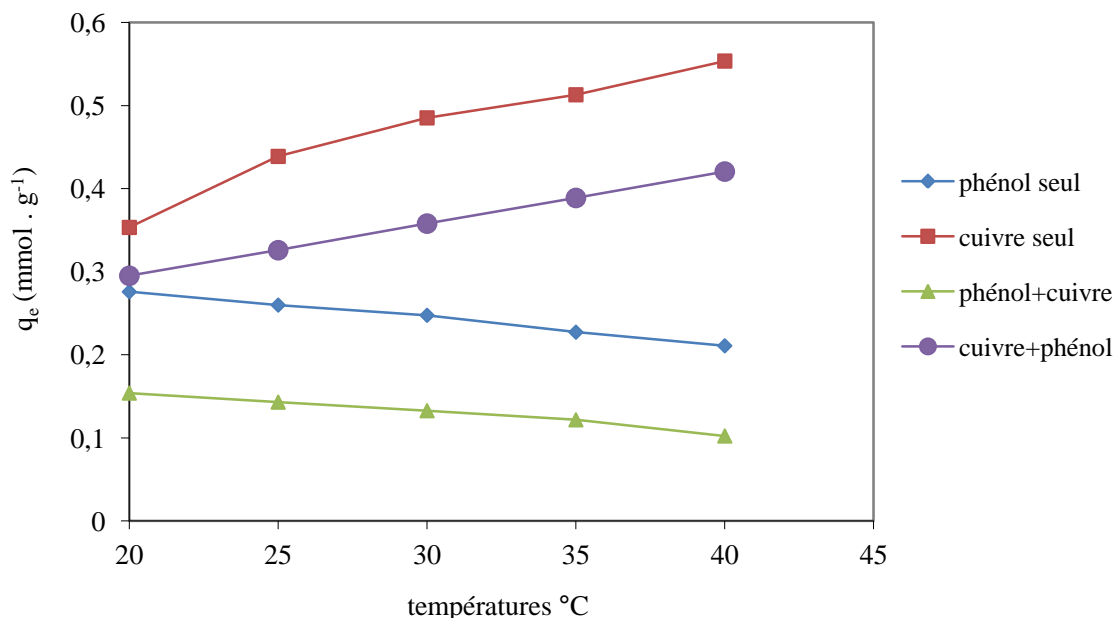


Figure 1.4 : Effet de la température sur l'adsorption du phénol et du cuivre sur le dioxyde de titane (P25) en corps purs et en compétition

Les résultats expérimentaux indiquent que l'adsorption du phénol à la surface de TiO₂ diminue avec l'augmentation de la température. Lorsque la température augmente de 20 à

40°C, q_e diminue de 0.28 au 0.21mmol/g. donc l'adsorption du phénol est un processus exothermique. En revanche, les résultats expérimentaux du cuivre montrent une augmentation substantielle avec la température. De 20 à 40°C, q_e augmente de 0.43 au 0.55 mmol/g. Il est mis en évidence que le processus d'adsorption de Cu(II) sur la surface de nanoparticules de TiO₂ est un processus endothermique [1]. En outre, l'adsorption de Zn(II) sur les particules de TiO₂ étudiée par **W. Li et Coll.** est fortement influencée par la température, les résultats publiés par ces auteurs montrent qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation marquée de la capacité d'adsorption de zinc [20].

Par ailleurs, des études récentes montrent que l'adsorption des cations augmente avec l'augmentation de la température, contrairement à celle des anions qui diminue avec l'augmentation de cette dernière. Il y a deux théories qui expliquent pourquoi l'adsorption des ions augmente ou diminue en augmentant la température. La première théorie est celle du point de charge zéro (pH_{pcz}), la dissociation du proton à la surface de l'oxyde est une réaction endothermique. La seconde est thermodynamique, quelques études ont suggérées que les réactions d'adsorption pour quelques cations sont endothermiques [23, 36-38]. Par exemple, l'adsorption du Zn(II) et Pb(II) sur la goethite est un processus endothermique [38]. L'adsorption du phénol et de l'ion Cd²⁺ sur une terre amphotère modifiée révèle que l'adsorption du phénol diminue en augmentant la température (exothermique) contrairement à l'ion Cd²⁺ (endothermique) [23].

III.1.2.1. Paramètres Thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques considérés sont l'enthalpie ΔH , l'entropie ΔS et l'énergie libre ΔG .

Les paramètres thermodynamiques ont été calculés à partir des expressions suivantes [39] :

$$K_C = \frac{C_{Ae}}{C_e} \dots\dots\dots 3$$

$$\Delta G = -RT \ln K_C \dots\dots\dots 4$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots 5$$

K_c : constante d'équilibre

C_{Ae} : concentration dans la phase solide à l'équilibre (mg/l)

C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/l)

R : constante du gaz parfait (8,314 J/Kmol)

ΔG (J/Kmol) ; ΔH (J/Kmol) ; ΔS (J/Kmol) variation de l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie respectivement. Les valeurs de ΔH et ΔS sont déterminées par la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $\ln K_C$ en fonction de $1/T$. ΔG est calculé à partir de l'équation 4.

Les valeurs de ΔG , ΔH et ΔS sont regroupé dans le tableau (1.1).

Tableau 1.1: Paramètres thermodynamiques d'adsorption

| | Températures °C | K_C | $-\Delta G$ (KJmol ⁻¹) | ΔH (KJmol ⁻¹) | ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹) |
|-----------------|-----------------|----------|------------------------------------|-----------------------------------|--|
| Phénol | 293 | 0.35071 | 2.55243 | -13.2543 | -53.85 |
| | 298 | 0.323787 | 2.79388 | | |
| | 303 | 0.303809 | 3.00119 | | |
| | 308 | 0.272124 | 3.33275 | | |
| | 313 | 0.247538 | 3.63328 | | |
| Cuivre | 293 | 0.380312 | 2.35504 | 13.446 | 38.0903 |
| | 298 | 0.430775 | 2.08653 | | |
| | 303 | 0.496742 | 1.76260 | | |
| | 308 | 0.509070 | 1.72891 | | |
| | 313 | 0.542663 | 1.59069 | | |
| Phénol + Cuivre | 293 | 0,90862 | 4.3243 | -0.1396 | - 21.3437 |
| | 298 | 0,91948 | 4.60893 | | |
| | 303 | 0,92981 | 4.90295 | | |
| | 308 | 0,94079 | 5.2349 | | |
| | 313 | 0,96027 | 5.82679 | | |
| Cuivre + Phénol | 293 | 0,23083 | 3.57137 | 0.1494 | 4.9453 |
| | 298 | 0,26121 | 3.32599 | | |
| | 303 | 0,29441 | 3.08035 | | |
| | 308 | 0,32813 | 2.85350 | | |
| | 313 | 0,36473 | 2.62463 | | |

Les valeurs négatives de ΔG obtenues indiquent que le processus d'adsorption est spontané dans la gamme de températures étudiées.

La valeur positive de ΔH indique que le processus d'adsorption de l'ion Cu^{2+} est endothermique, l'augmentation de la température conduit à l'augmentation du taux de diffusion des ions Cu^{2+} de la solution vers l'interface liquide-solide en raison de la diminution

de la viscosité de la solution, en plus l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la mobilité de ces ions.

La valeur négative de ΔH obtenue pour le phénol indique que son processus d'adsorption est exothermique c'est-à-dire qu'une augmentation de la température conduit à une diminution de la quantité du phénol adsorbée. Ce résultat est acceptable du fait que, les mécanismes d'adsorption du phénol et des ions Cu^{2+} sont très différents.

Bien que, la quantité de Cu^{2+} adsorbée diminue lorsque ce dernier est en compétition avec le phénol, l'effet de la température ne change pas, le processus demeure endothermique, il en est également du phénol en compétition avec les ions Cu^{2+} , la quantité de phénol diminue et le processus reste exothermique.

Les valeurs positives de ΔS obtenues montrent une affinité de TiO_2 pour les adsorbats et le caractère aléatoire croissant à l'interface solide-solution avec quelques changements structurels dans les liaisons adsorbats-adsorbants [40].

J. H. Choi et coll. qui ont étudié l'adsorption de Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} et Zn^{2+} sur les ETS-10 et ETAS-10 (des silicates de titane zéolitiques) trouvent des résultats similaires aux nôtres à savoir un processus endothermique et des valeurs positives de ΔS . Ces auteurs concluent que ces ions ne sont pas stables sur les sites d'adsorption d'ETS-10 et ETAS-10, et que probablement ceci est dû à l'augmentation de l'énergie de translation des ions métalliques sur des sites d'adsorption [29].

III.2. Adsorption en corps purs

La connaissance des données des équilibres connus sous le nom des isothermes d'adsorption sont des nécessités de base pour la conception ou la modélisation des systèmes d'adsorption. Pour optimiser un système adsorbant-adsorbat pour l'élimination de polluants organiques ou minéraux, il est très important d'établir les corrélations les plus appropriées permettant de représenter les données expérimentales d'équilibres.

Les équilibres d'adsorption isothermes ont été effectués pour le phénol, Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) et Fe(II) dans des solutions aqueuses sur des particules de TiO_2 P25. Les résultats expérimentaux sont illustrés sur la figure (1.5). Cette figure montre une bonne adsorption du cuivre et du zinc, en revanche le phénol et le cadmium sont moins adsorbés. Néanmoins, la forme L des courbes des isothermes expérimentales montre que l'adsorption est favorisée et il

n'y a pas une compétition entre les molécules adsorbées et le solvant pour occuper les sites d'adsorption à la surface des particules de TiO_2 [41].

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption peuvent être modélisés par différents modèles basés sur des principes thermodynamiques.

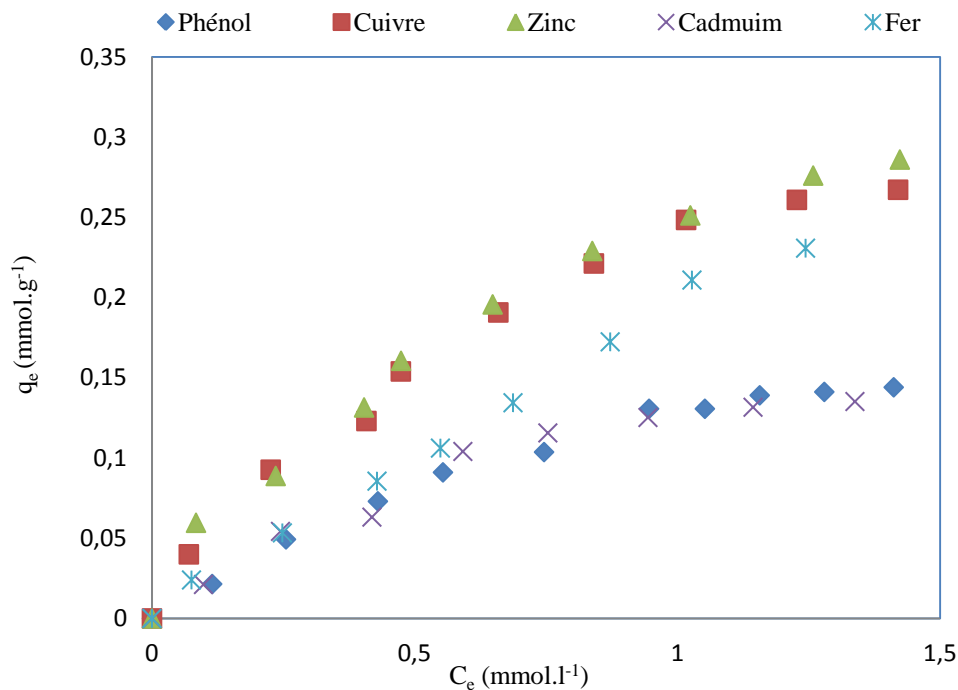


Figure 1.5 : Equilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur le TiO_2 (Dégussa P25)

Ainsi, différents modèles ont été testés dans le but de trouver une relation mathématique entre C_e (concentration du soluté dans la solution à l'équilibre mmol/l) et q_e (quantité du soluté adsorbée à l'équilibre mmol/g). L'intérêt de l'utilisation de différents modèles est d'obtenir des informations concernant la capacité d'adsorption maximale, les interactions possibles entre les adsorbats, l'énergie d'adsorption, ainsi que les mécanismes d'adsorption et les réactions mis en jeu à l'interface liquide-solide.

Plusieurs fonctions d'erreurs sont utilisées dans la littérature pour évaluer la validité des modèles mathématiques (théoriques) d'adsorption avec les résultats expérimentaux. Dans ce contexte, on a choisi trois types de fonction erreur parmi les plus utilisés dans la littérature [42, 43, 44], on peut citer :

1. Le pourcentage de la moyenne relative de l'erreur (ARED)

$$\text{ARED} = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{q_{e,\text{cal}} - q_{e,\text{exp}}}{q_{e,\text{exp}}} \right| \times 100$$

2. La somme des carrés des écarts (SSE)

$$\text{SSE} = \sum (q_{e,\text{cal}} - q_{e,\text{exp}})^2$$

3. Chi-square test (χ^2)

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2}{q_{e,\text{cal}}} \right]$$

En outre, un autre paramètre a été utilisé pour évaluer la validité des isothermes théoriques, il s'agit du coefficient de corrélation R^2 . Il est bien clair que plus les valeurs des erreurs sont faibles c'est-à-dire ARED tends vers 0%, $\text{SSE} \leq 10^{-4}$, $\chi^2 \leq 10^{-3}$ et R^2 tend vers 1, plus le modèle décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption.

III.2.1. Modèles à deux paramètres

Plusieurs modèles mathématiques à deux paramètres ont été testés pour modéliser les isothermes d'adsorption du phénol et des 4 ions métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 , on peut citer les modèles de Freundlich, Langmuir, Temkin, Kiselev, Elovich, Dubinin-Radushkevich, Fowler-Guggenheim, Hill et de Boer et Jovanovic. Les résultats expérimentaux ont été évalués, premièrement, par des tracés simples des formes linéaires des équations à deux paramètres (mode linéaire) et par un programme informatique 'Excel' (mode non linéaire) avec lequel, il est possible de calculer les valeurs des paramètres d'adsorption de tous les modèles, deuxièmement, afin de vérifier la validité des modèles appliqués, il est indispensable de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre (q_e) en fonction des concentrations à l'équilibre (C_e) à partir des valeurs des paramètres obtenus par les formes linéaires puis quantifier les erreurs.

III.2.1.1. Modèle de Langmuir

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du phénol et des 4 cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (Dégussa P25) modélisés par l'équation de Langmuir de forme I et II sont représentés dans les figures (1.6) et (1.7).

Les critères du modèle de Langmuir : L'adsorption est effectuée sur une surface d'énergie homogène par la formation de monocouche sans aucune interaction entre les espèces adsorbées [45].

L'équation de Langmuir est donnée comme suit :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

C_e : concentration à l'équilibre (mmol.l^{-1}) ;

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

q_m : capacité maximale d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant (mmol.g^{-1}), pour former une monocouche complète sur la surface.

K_L : constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (L.mmol^{-1}), liés à l'affinité des sites de liaison et est donc liée à l'énergie d'adsorption.

L'équation de Langmuir peut être transformé en cinq formes linéaires [46, 47], elles sont représentés dans le tableau (1.2).

Tableau 1.2 : Formes linéaires du modèle de Langmuir.

| | Equation non Linéaire | Equation Linéaire | Tracé |
|--------------|--|---|---------------------|
| Langmuir I | $q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ | $1/q_e = (1/ K_L q_{\max}) 1/C_e + 1/q_{\max}$ | $1/q_e$ vs $1/C_e$ |
| Langmuir II | | $C_e/q_e = 1/ K_L q_{\max} + (1/ q_{\max}) C_e$ | C_e/q_e vs C_e |
| Langmuir III | | $q_e = q_{\max} - (1/ K_L) q_e /C_e$ | q_e vs q_e/C_e |
| Langmuir IV | | $q_e /C_e = K_L q_{\max} - K_L q_e$ | q_e /C_e vs q_e |
| Langmuir V | | $1/ C_e = (K_L q_{\max}) 1/q_e - K_L$ | $1/C_e$ vs $1/q_e$ |

Bien que certaines soient identiques. Seules les formes I et II sont prises en considération et illustrées sur les Figures (1.6) et (1.7) respectivement.

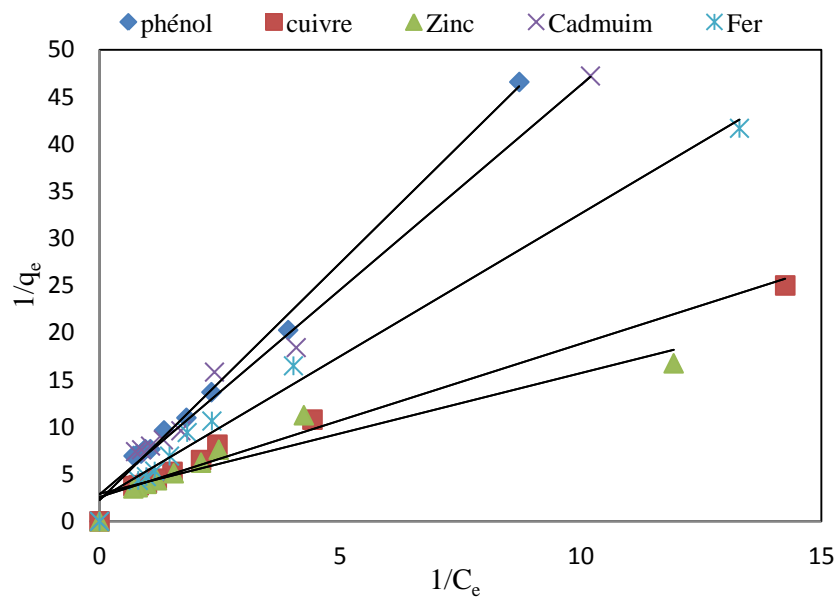


Figure 1.6 : Isotherme de Langmuir de forme linéaire I

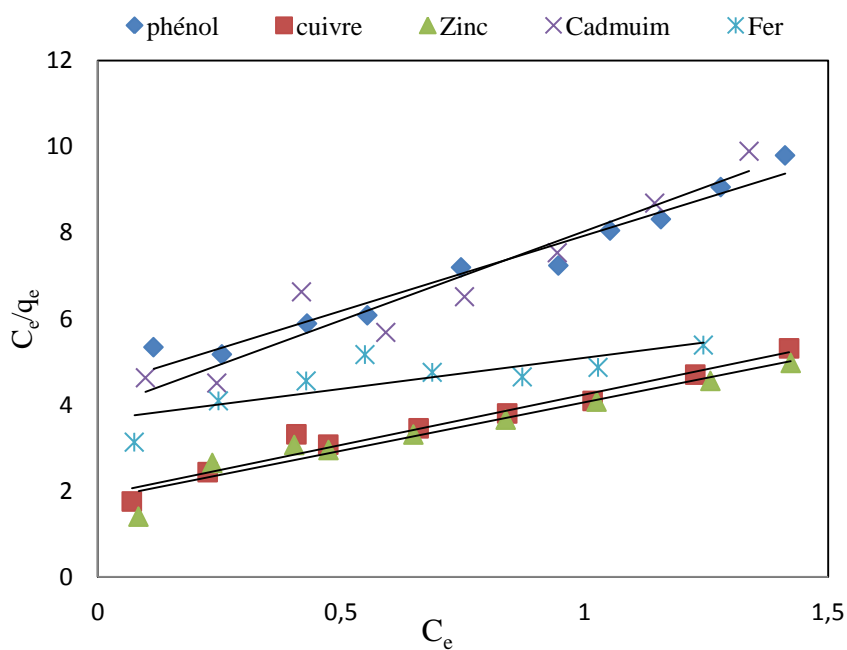


Figure 1.7 : Isotherme de Langmuir de forme linéaire II

Les valeurs de q_{\max} et K_L , la capacité maximale d'adsorption et l'intensité d'adsorption ($L \cdot \text{mmol}^{-1}$) respectivement, ont été obtenus (tableaux 1.3 et 1.4) par la linéarisation citée dans le tableau (1.2), Langmuir II est la forme linéaire de l'équation la plus adaptée [48, 49].

Tableau 1.3 : Paramètres du modèle de Langmuir I.

| | Adsorbats | Paramètres de Langmuir I | | R ² | Erreurs | | |
|-------------------------------|-----------|---|--|----------------|---------|----------|----------------|
| | | q _m (mmol.g ⁻¹) | K _{LI} (L.mmol ⁻¹) | | ARED | SSE | χ ² |
| Régression linéaire | Phénol | 0,446 | 0,445 | 0,99 | 17,232 | 0,00429 | 0,0529 |
| | Cuivre | 0,390 | 1,574 | 0,97 | 10,998 | 0,00671 | 0,0346 |
| | Zinc | 0,342 | 2,280 | 0,89 | 11 ,088 | 0,00932 | 0,0446 |
| | Cadmium | 0,351 | 0,654 | 0,98 | 15,236 | 0,02035 | 0,1709 |
| | Fer | 0,422 | 0,783 | 0,98 | 15,386 | 0,04065 | 0,2433 |
| Régression Non linéaire | Phénol | 0,374 | 0,540 | - | 18,801 | 0,005337 | 0,06442 |
| | Cuivre | 0,332 | 1,919 | - | 14,4685 | 0,013185 | 0,0707 |
| | Zinc | 0,287 | 2,908 | - | 14 ,43 | 0,018472 | 0,09501 |
| | Cadmium | 0,285 | 0,830 | - | 17,66 | 0,019319 | 0,17573 |
| | Fer | 0,291 | 1,160 | - | 20,27 | 0,04073 | 0,29276 |

Malgré que, les coefficients de corrélation soient très bons, le modèle de Langmuir I n'est pas adapté à nos résultats expérimentaux, que se soit en mode de régression linéaire ou non linéaire, vu les valeurs très élevées des erreurs (tableau 1.3).

Tableau 1.4 : Paramètres du modèle de Langmuir II.

| | Adsorbats | Paramètres de Langmuir II | | R ² | Erreurs | | |
|-------------------------------|-----------|---|---|----------------|---------|----------|----------------|
| | | q _m (mmol.g ⁻¹) | K _{LII} (L.mmol ⁻¹) | | ARED | SSE | χ ² |
| Régression linéaire | Phénol | 0,2858 | 0,7887 | 0,96 | 3,305 | 0,000159 | 0,00148 |
| | Cuivre | 0,4273 | 1,2307 | 0,96 | 4,3325 | 0,000611 | 0,00459 |
| | Zinc | 0,4436 | 1, 248 | 0,93 | 6,458 | 0,000813 | 0,01109 |
| | Cadmium | 0,2415 | 1,062 | 0,91 | 6,6699 | 0,000396 | 0,00455 |
| | Fer | 0,6919 | 0,3958 | 0,66 | 9,482 | 0,000937 | 0,00855 |
| Régression Non linéaire | Phénol | 0,2664 | 0,9026 | - | 3,5605 | 0,000135 | 0,00149 |
| | Cuivre | 0,4573 | 1,0702 | - | 4,7688 | 0,000534 | 0,00481 |
| | Zinc | 0,4881 | 1,0209 | - | 5,5909 | 0,000636 | 0,01298 |
| | Cadmium | 0,2271 | 1,2242 | - | 6,909 | 0,00037 | 0,00449 |
| | Fer | 1,5274 | 0,1456 | - | 5,9082 | 0,000297 | 0,00488 |

Les résultats obtenus montrent bien que les coefficients de corrélation sont très bons dans tous les cas ($R^2 > 0,95$) à l'exception du Fe(II) dans le cas de Langmuir II, qui a montré la valeur la plus faible ($R^2 = 0,66$ et $0,71$ pour le mode linéaire et non linéaire respectivement). Probablement à cause du pH égale à 4,76 (afin d'éviter la précipitation des cations Fe(II)), seul paramètre différent des autres polluants pour lesquels les expériences ont été menées à pH 6. Bien que les valeurs de R^2 soient très proches pour Langmuir I et II, il reste à comparer les valeurs des trois types d'erreurs; elles sont très petites dans le cas de Langmuir II par rapport à celle de Langmuir I; aussi, la forme linéaire de Langmuir II représente mieux nos résultats expérimentaux par rapport à la forme de Langmuir I.

Le mode de régression non linéaire représente mieux les résultats expérimentaux que le mode de régression linéaire, vu les valeurs faibles des erreurs calculées et comparées à celles du mode linéaire.

Les valeurs de q_{max} sont en accord avec les résultats expérimentaux observés. Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir avec ses deux formes linéaires, la quantité adsorbée à l'équilibre est recalculé par l'équation de Langmuir en utilisant les paramètres obtenus par la forme linéaire de Langmuir de type I et II (figures 1.8, 1.9). On observe bien que les points expérimentaux et les points calculés dans le cas de Langmuir II sont en bon accord.

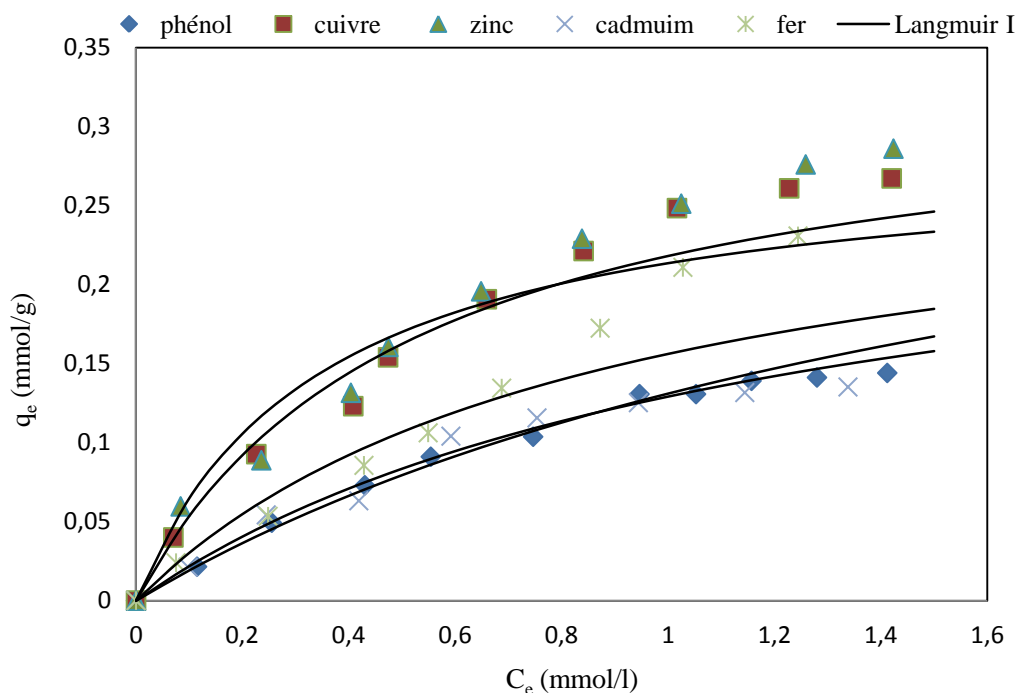


Figure 1.8 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur le TiO_2 Dégussa P25 par l'équation de Langmuir I

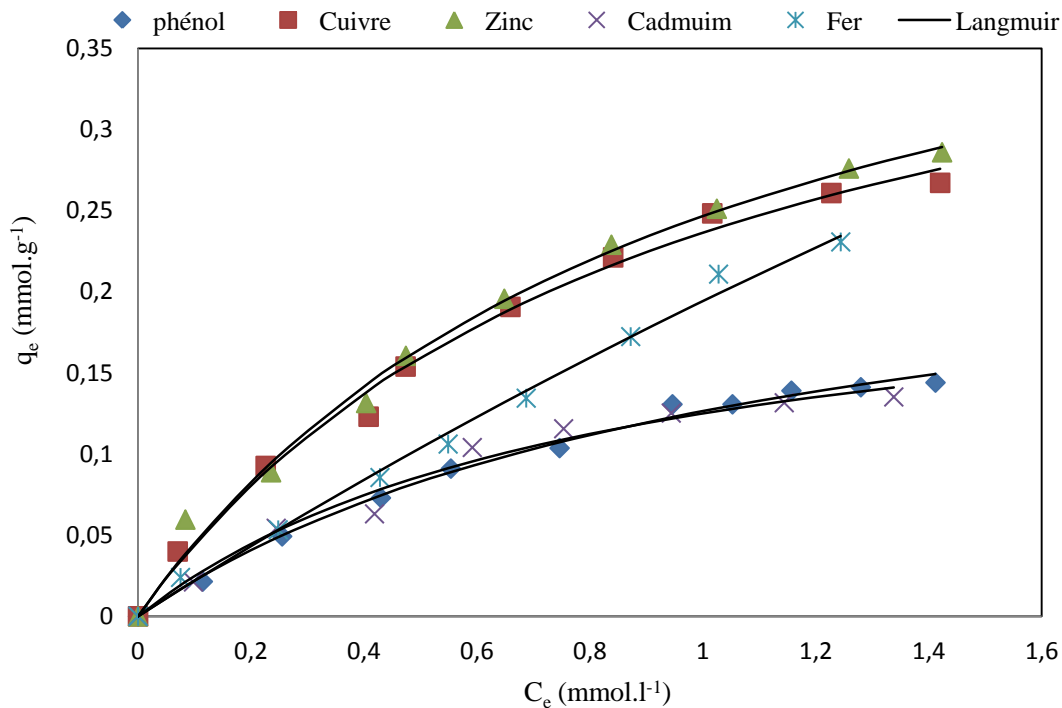


Figure 1.9 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques Sur TiO₂ (P25) par l'équation de Langmuir II

Les sites d'adsorption dont l'énergie est élevée sont caractérisés par une faible capacité d'adsorption maximale (q_{\max}) et vis-versa [50]. D'après les valeurs du tableau 1.4, les adsorbats ayant une masse molaire élevée tels que le cadmium et le phénol ont une faible valeur de q_{\max} donc l'adsorption de ces derniers se fait sur des sites d'adsorption d'énergie élevée, alors que les composés ayant une faible masse molaire tels que le cuivre, zinc et fer ont une capacité d'adsorption maximale q_{\max} élevée et par conséquent nécessitent des sites d'adsorption de faible énergie.

En outre, pour les équilibres d'adsorption isothermes décrit par l'équation du modèle de Langmuir, il convient bien d'utiliser la constante de facteur de séparation (R_L) (sans dimension) définie par **Hall et coll. [45]** comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

D'où C_0 est la concentration initiale de l'adsorbant en (mmol.l⁻¹) et K_L est la constante de Langmuir. Ce coefficient est utilisé pour évaluer la faisabilité de l'adsorption: il suppose que l'isotherme est irréversible lorsque ($R_L = 0$), favorable lorsque $0 < R_L < 1$, linéaire quand $R_L = 1$ ou défavorable pour $R_L > 1$ [51,52]. Dans notre cas, la valeur de R_L a été calculée pour une

faible, moyenne et forte valeur de la concentration initiale (10, 60 et 140 mg.L⁻¹, respectivement) dans l'intervalle de concentrations étudiées. Pour les cinq polluants étudiés, la valeur de R_L obtenue est dans l'intervalle 0.27-0.94 (Tableau 1.5), indiquant une adsorption favorable dans tous les cas.

Tableau 1.5: Valeurs de R_L

| C_0 (mg /l) | 10 | 60 | 140 |
|---------------|------|------|------|
| Adsorbâts | | | |
| Phénol | 0.92 | 0.66 | 0.46 |
| Cuivre | 0.83 | 0.46 | 0.27 |
| Zinc | 0.84 | 0.46 | 0.27 |
| Cadmium | 0.91 | 0.64 | 0.43 |
| Fer | 0.94 | 0.74 | 0.56 |

Le modèle de Langmuir à deux sites a été testé pour modéliser les isothermes expérimentales du phénol et du chlorophénols sur les zeolites naturelles où les deux types d'interaction ont été quantifiés par ce modèle. La première est l'interaction indépendante du pH des phénols avec les sites hydrophobes de zéolite. La seconde est la complexation dépendante du pH, les phénolates avec les sites hydrophiles de zéolite [53].

M. Kanna et coll. ont étudiés l'adsorption de quelques cations métalliques à savoir Mn(II), Fe(III), Cu(II) et Pb(II) sur les particules de TiO₂, ils ont trouvé que le modèle de Langmuir représente bien l'isotherme expérimentale d'adsorption de Cu(II) ($R^2 = 0.966$), celle de Fe(III) par les deux modèles de Langmuir et Freundlich (R^2 égal à 0.977 et 0.976 respectivement) avec une capacité maximale d'adsorption q_{max} égale à 63.63 mg/g et 14.90 mg/g pour Cu(II) et Fe(III) respectivement [54].

III-2.1.2 Modèles de Freundlich (1909)

C'est une équation semi-empirique largement utilisée. Elle donne un meilleur ajustement, particulièrement pour l'adsorption des liquides [44]. L'adsorption est supposée se produire sur des surfaces hétérogènes, avec une distribution non-uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface. L'énergie d'adsorption est distribuée selon une loi exponentielle en fonction de la

chaleur d'adsorption. La densité des sites décroît avec le facteur $1/n$ [55]. Il n'y a pas de mobilité des molécules à la surface et pas d'interaction entre les adsorbats.

A l'équilibre :

$$q_e = K_F C^{1/n}$$

La forme exploitée est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

L'isotherme de Freundlich a aussi une deuxième forme linéaire, qui est la suivante [47] :

$$K_d = \frac{1}{n} \ln K_F + \frac{(n-1)}{n} \ln q_e \quad \text{Avec : } K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

D'après Halsey (1952) [49, 56]: $q_e = q_m \left(\frac{C_e}{C_0}\right)^{1/n}$

Avec $K_F = q_m/C_0^{1/n}$, on retrouve bien l'équation de Freundlich $q_e = K_F C^{1/n}$. La forme linéaire de l'équation est :

$$\ln q_e = \ln q_m - \frac{1}{n} \ln C_0 + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Pour atteindre la capacité maximale théorique d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale C_0 constante et une masse de l'adsorbant variable ; ainsi $\ln q_m$ est la valeur extrapolé de $\ln q_e$ pour $C = C_0$.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du phénol et des 4 cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (Dégussa P25) modélisés par l'équation de Freundlich linéarisée sont représentés dans la figure (1.10).

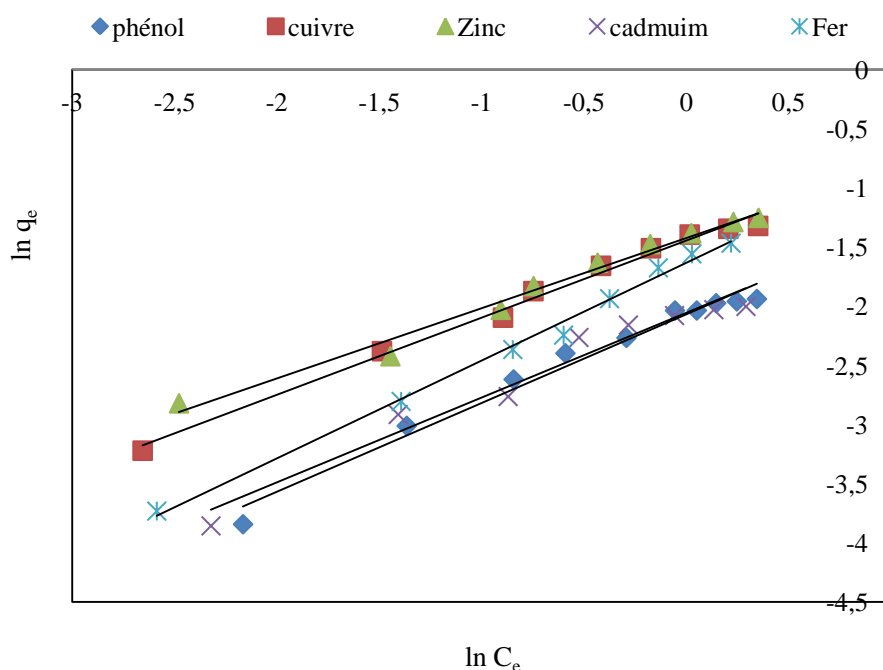


Figure 1.10 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich

Les constantes de l'isotherme de Freundlich K_F , n ($(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$) intègrent tous les facteurs décrivant l'adsorption. Les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau (1.6), les coefficients de corrélation (R^2) sont très bons.

Tableau 1.6 : Paramètres du modèle de Freundlich.

| | Adsorbats | Paramètres de Freundlich | | R^2 | Erreurs | | |
|-------------------------------|-----------|---|--------|-------|---------|----------|----------|
| | | K_F ($\text{mg}^{(1-n)} \text{L}^n \text{g}^{-1}$) | n | | ARED | SSE | χ^2 |
| Régression linéaire | Phénol | 0,1265 | 1,3335 | 0,98 | 6,935 | 0,000714 | 0,00662 |
| | Cuivre | 0,2358 | 1,5339 | 0,99 | 4,9516 | 0,001427 | 0,00608 |
| | Zinc | 0,2409 | 1,6832 | 0,98 | 4,9639 | 0,00072 | 0,00485 |
| | Cadmium | 0,1280 | 1,3949 | 0,96 | 9,7611 | 0,00108 | 0,0101 |
| | Fer | 0,1952 | 1,2104 | 0,99 | 3,9472 | 0,00048 | 0,00318 |
| Régression Non linéaire | Phénol | 0,1240 | 1,5910 | - | 7,5804 | 0,00039 | 0,00577 |
| | Cuivre | 0,232049 | 1,6998 | - | 6,3039 | 0,001049 | 0,00635 |
| | Zinc | 0,2416 | 1,6966 | - | 4,8749 | 0,000711 | 0,00496 |
| | Cadmium | 0,1280 | 1,3948 | - | 9,7604 | 0,001082 | 0,01016 |
| | Fer | 0,1952 | 1,2106 | - | 3,9457 | 0,000483 | 0,00319 |

Le paramètre n est lié à l'intensité de l'adsorption et indique que l'adsorption est favorable (l'intensité de l'adsorption élevée) pour tout les concentrations étudié si $1/n < 1$ [57] ou $0.2 < 1/n < 0.8$ [44]. Comme il est remarqué dans le tableau 1.6, la valeur de $1/n$ pour tout les adsorbats est inférieur à 1, indiquant une meilleure adsorption avec la formation des liaisons fortes entre l'adsorbant et l'adsorbant, ainsi, il confirme la conclusion des calculs de R_L à partir du modèle de Langmuir.

La valeur de K_F indique une capacité d'adsorption élevée, comme il est remarqué pour le Zn (II) et Cu (II) qui ont une capacité d'adsorption élevée par rapport aux autres adsorbats.

Afin de vérifier la validité du modèle de Freundlich, il est indispensable de recalculer les quantités adsorbés q_e en utilisant les paramètres obtenus par la linéarisation. En plus, les résultats expérimentaux et les isothermes modélisées par l'équation de Freundlich représentés dans la figure (1.11) sont en bon accord.

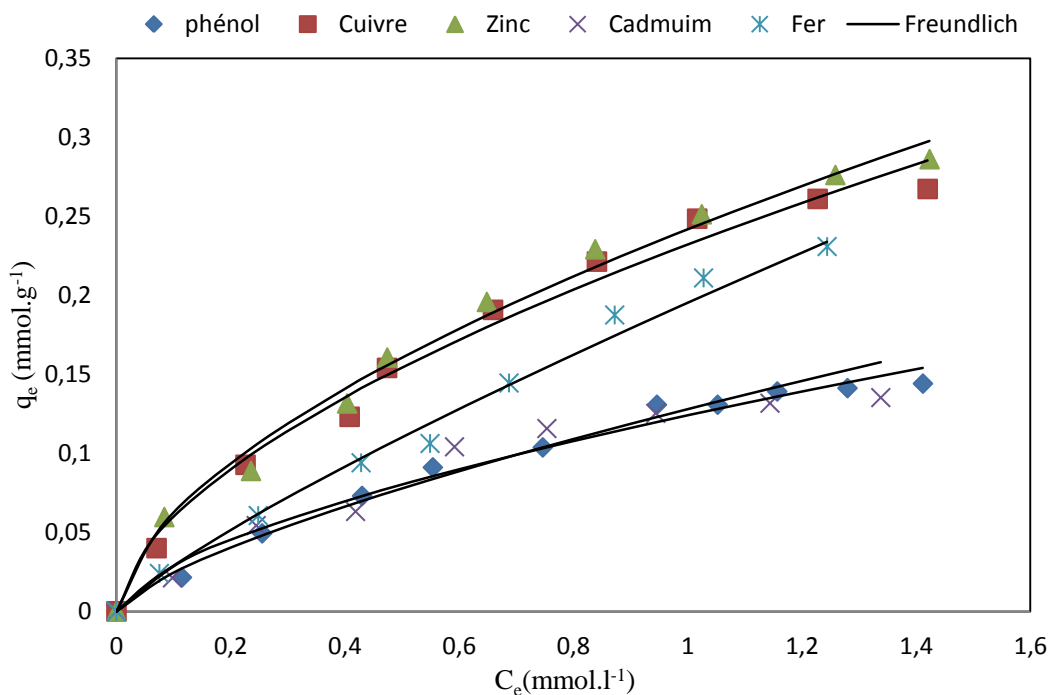


Figure 1.11 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur le TiO₂ (P25) par l'équation de Freundlich

L. R. Skubal et Coll. ont trouvé que 20% d'une solution aqueuse d'ions Cd (II) est adsorbée sur la surface d'un adsorbant (acide lactique-TiO₂) et le modèle de Freundlich représente bien cette isotherme adsorption [58].

III.2.1.3. Modèles de Temkin (1941)

Les résultats expérimentaux sont modélisés par le modèle de Temkin. Ce modèle prend en compte la présence des interactions entre les adsorbats de sorte que la chaleur d'adsorption dans la surface diminue linéairement avec le recouvrement de la surface en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat [40, 59, 60].

La fraction de recouvrement θ est liée à la concentration dans la solution à l'équilibre C_e (mol/l) grâce à la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ (KJ.mol⁻¹) et la constante de Temkin K_0 (L.mol⁻¹).

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0 C_e)$$

$R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (constante des gaz parfait) et T en °K.

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en J.mol⁻¹)

K_0 : constante de Temkin (en L.mmol⁻¹)

$B_T = q_m RT / \Delta Q$, $A_T = q_m RT / \Delta Q \ln K_0$

La forme linéaire du modèle de Temkin est donnée sous la forme suivante:

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e$$

Il reste à définir quelle est la valeur de q_m que l'on va introduire dans le degré de recouvrement θ . On a la possibilité de prendre la valeur de q_m déterminée à partir de l'équation de Langmuir II après vérification de la validité de cette valeur par rapport aux résultats expérimentaux $q = f(C)$: q_m doit être supérieur à q_e [50].

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du phénol et des 4 cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (Dégussa P25) modélisés par l'équation de Temkin sont représentés dans la figure (1.12).

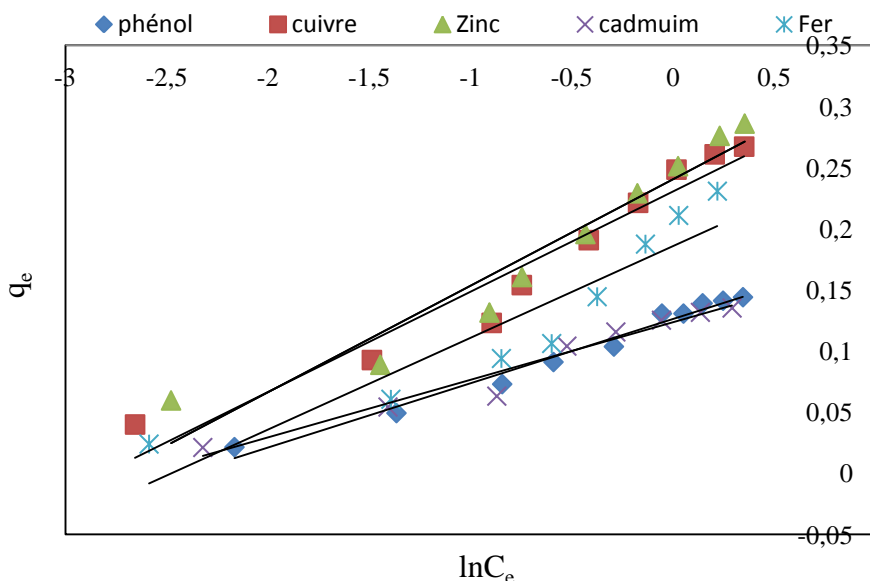


Figure 1.12 : Forme linéaire de l'isotherme de Temkin

Les paramètres de Temkin sont regroupés dans le tableau (1.7). Selon les valeurs des coefficients de corrélation obtenues le modèle de Temkin s'adapte bien avec les isothermes d'adsorption du phénol et du cadmium (Figure 1.12). Les valeurs de ΔQ sont dans la gamme 12-22 KJ.mol^{-1} pour le mode linéaire et dans la gamme 13-79 KJ.mol^{-1} pour le mode non linéaire.

Tableau 1.7 : Paramètres du modèle de Temkin.

| | Adsorbats | Paramètres de Temkin | | | Erreurs | | |
|-------------------------|-----------|---------------------------|---------------------------------|-------|---------|---------|----------|
| | | $K_T (\text{L.mol}^{-1})$ | $\Delta Q (\text{KJ.mol}^{-1})$ | R^2 | ARED | SSE | χ^2 |
| Régression linéaire | Phénol | 11,0148 | 13,4618 | 0,98 | 8,0777 | 0,00034 | 0,00962 |
| | Cuivre | 16,6261 | 12,9105 | 0,94 | 14,2955 | 0,00292 | 0,07237 |
| | Zinc | 15,8368 | 12,6182 | 0,93 | 13,9353 | 0,00361 | 0,0645 |
| | Cadmium | 13,8119 | 12,7305 | 0,95 | 9,4610 | 0,00051 | 0,00883 |
| | Fer | 11,9329 | 22,8869 | 0,86 | 33,769 | 0,00625 | 0,0876 |
| Régression Non linéaire | Phénol | 15,313 | 15,394 | - | 8,523 | 0,00113 | 0,01047 |
| | Cuivre | 25,099 | 16,299 | - | 10,638 | 0,00411 | 0,02412 |
| | Zinc | 19,356 | 15,191 | - | 13,272 | 0,00389 | 0,03264 |
| | Cadmium | 16,710 | 13,184 | - | 7,496 | 0,00062 | 0,00703 |
| | Fer | 21,902 | 79,019 | - | 19,107 | 0,01147 | 0,06812 |

Afin de vérifier la validité du modèle Temkin il est nécessaire de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre q_e en utilisant les paramètres obtenus par linéarisation (figure 1.12).

D'après les valeurs du tableau (1.7), on voit bien que les valeurs des erreurs sont très élevées dans le cas du cuivre, du zinc et surtout du fer (19,107%), mis en évidence par une grande divergence entre les valeurs expérimentales et calculées (figure 1.13). On peut conclure que le modèle de Temkin s'adapte bien aux isothermes d'adsorption des polluants de masse molaire élevée tels que le phénol et le cadmium.

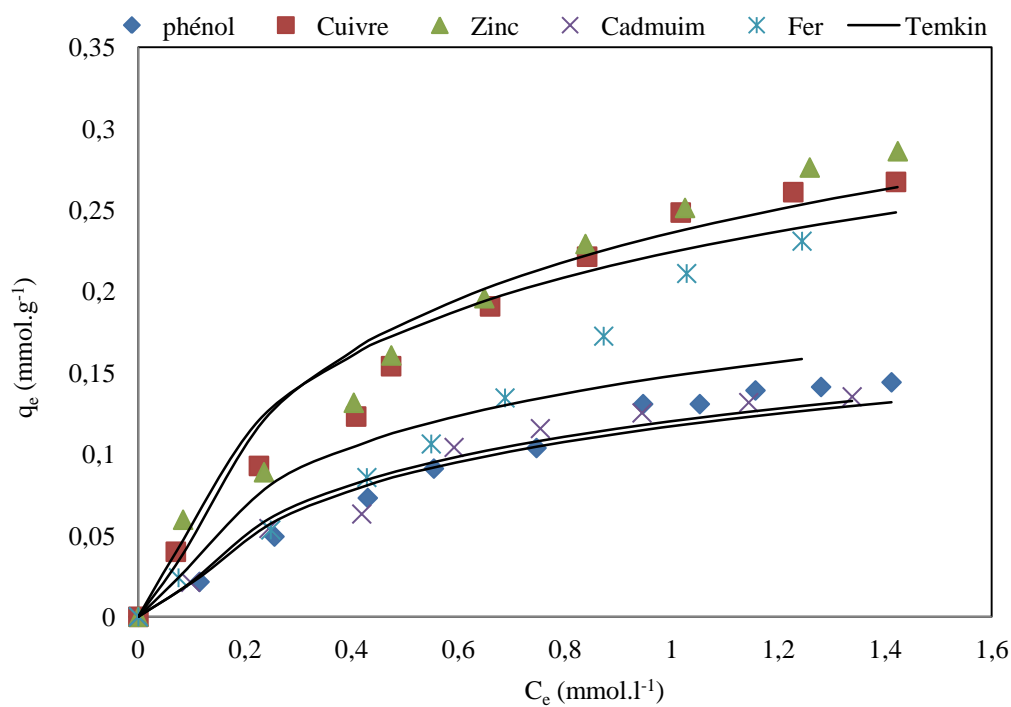


Figure 1.13-1 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO₂ (P25) par l'équation de Temkin (mode non linéaire)

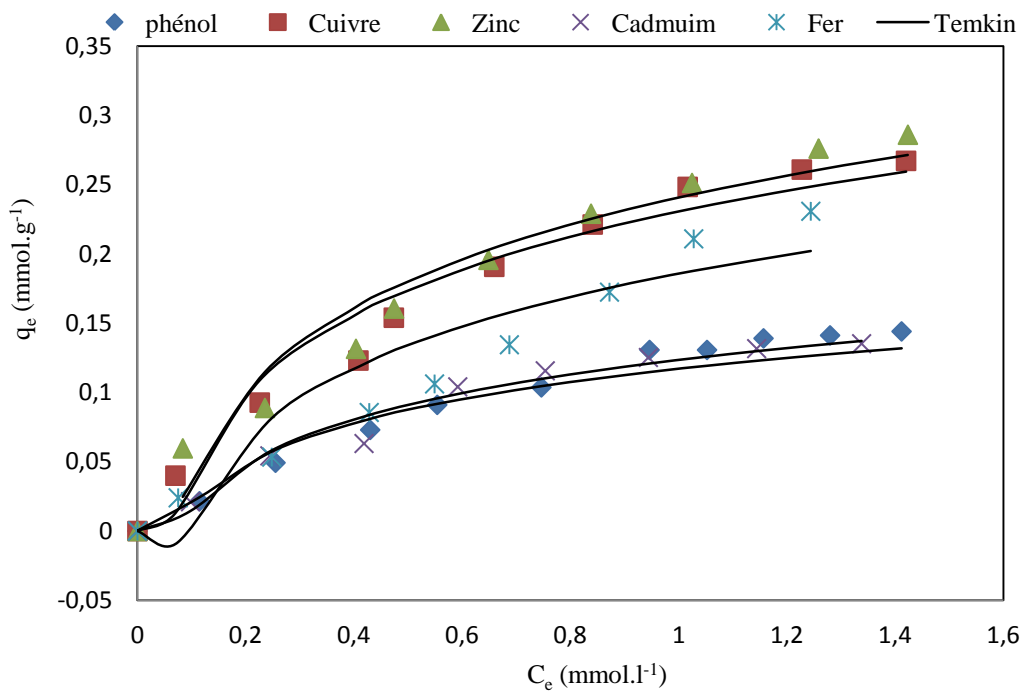


Figure 1.13-2 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO_2 (P25) par l'équation de Temkin (mode linéaire)

III.2.1.4. Modèles d'Elovich (1962)

L'équation de ce modèle est de nature cinétique. Elle diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption, le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches, à l'équilibre le modèle d'Elovich s'écrit comme suit [42,49, 56] :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e e^{\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)}$$

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

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

q_m : capacité maximale d'adsorption (mmol.g^{-1})

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

La forme linéaire du modèle d'Elovich est donnée sous la forme suivante:

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m}$$

Les résultats expérimentaux représentés par le modèle d'Elovich avec sa forme linéaire sont présentés sur la figure (1.14).

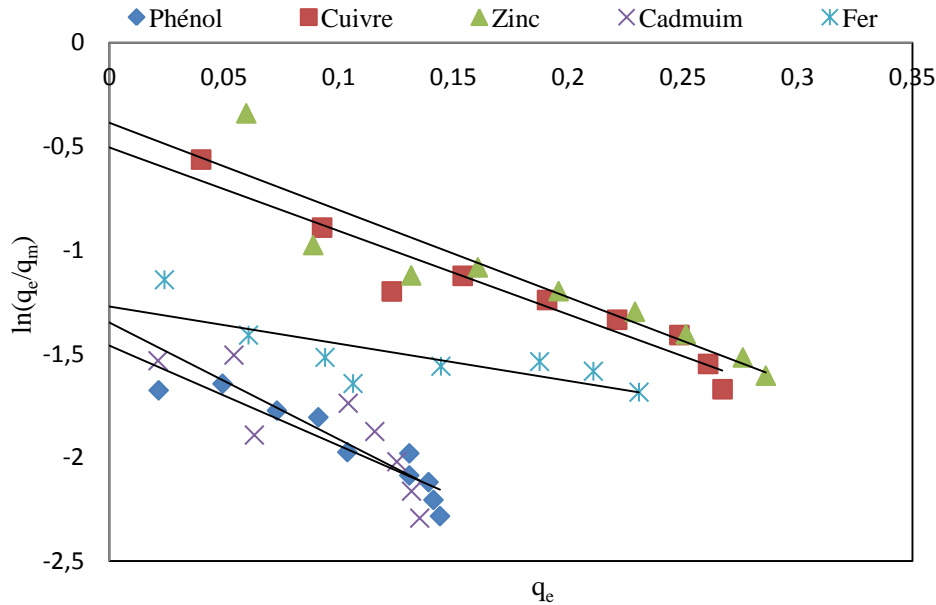


Figure 1.14 : Forme linéaire de l'isotherme d'Elovich

Les valeurs des paramètres d'Elovich sont regroupées dans le tableau (1.8). Les coefficients de corrélation obtenus sont faibles. Le modèle d'Elovich ne décrit pas bien nos résultats expérimentaux car les capacités d'adsorption maximales sont inférieures par rapport aux quantités adsorbées à l'équilibre (tableau 1.8) malgré que les valeurs des erreurs soient faibles.

Tableau 1.8 : Paramètres du modèle d'Elovich.

| | Adsorbats | Paramètres d'Elovich | | | Erreurs | | |
|-------------------------------|-----------|----------------------------------|----------------------------------|-------|---------|---------|----------|
| | | q_m (mmol.g ⁻¹) | K_E (l.mmol ⁻¹) | R^2 | ARED | SSE | χ^2 |
| Régression linéaire | Phénol | 0,2072 | 1,1206 | 0.69 | 5,7080 | 0,05071 | 0,04758 |
| | Cuivre | 0,2486 | 2,4260 | 0.92 | 5,9183 | 0,03409 | 0,04154 |
| | Zinc | 0,2376 | 2,8592 | 0.84 | 8,7751 | 0,01323 | 0,03741 |
| | Cadmium | 0,1780 | 1,4563 | 0.72 | 11,2773 | 0,90581 | 0.10703 |
| | Fer | 0,5574 | 0,5026 | 0.61 | 9,9795 | 0,02713 | 0,05735 |
| Régression Non linéaire | Phénol | 0,1442 | 2,0869 | - | 7,5165 | 0,03765 | 0,04819 |
| | Cuivre | 0,2433 | 2,5697 | - | 5,8138 | 0,03503 | 0,04489 |
| | Zinc | 0,2545 | 2,5166 | - | 8,6436 | 0,01153 | 0,03263 |
| | Cadmium | 0,1346 | 2,4501 | - | 11,3164 | 0,08217 | 0,11691 |
| | Fer | 1,9326 | 0,1115 | - | 8,0937 | 0,00823 | 0,02 |

Afin de vérifier la validité du modèle Elovich, il est nécessaire de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre q_e en utilisant les paramètres obtenus par linéarisation (figure 1.15). Ce modèle ne représente pas bien les résultats expérimentaux vu les valeurs du tableau (1.8).

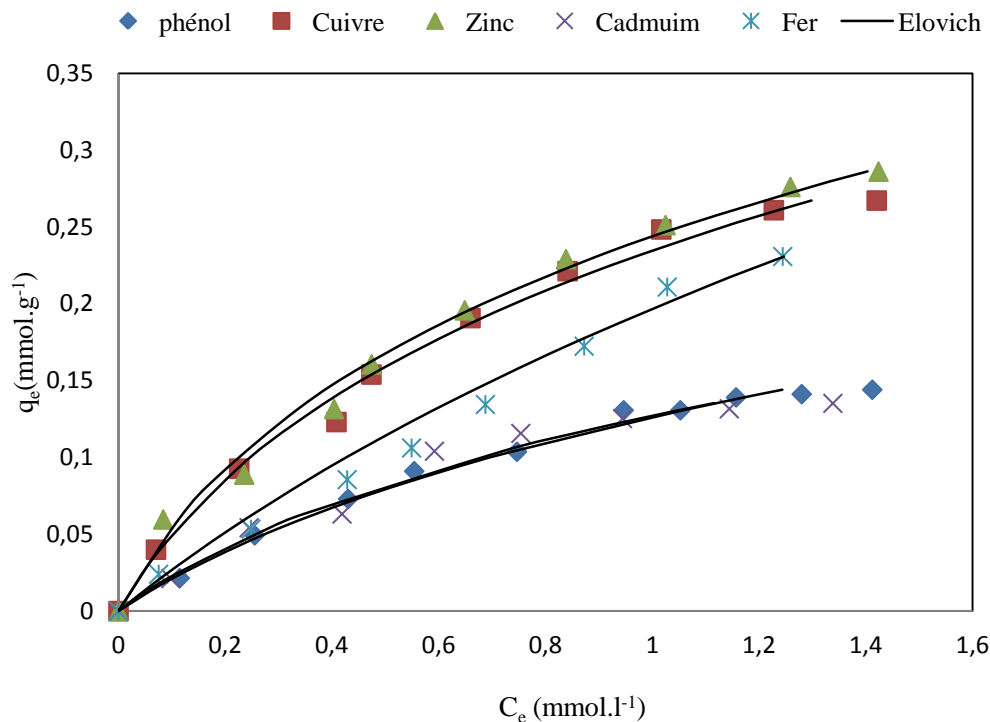


Figure 1.15 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO₂ (P25) par l'équation d'Elovich

III.2.1.5. Modèle de Kiselev (1958)

L'équation de Kiselev suppose la formation d'une couche monomoléculaire des adsorbats. Elle est représentée par la relation suivante :

$$K_1 C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+K_n \theta)}$$

Linéarisée en : $\frac{1}{(1-\theta)C_e} = K_1 K_n + K_1 \left(\frac{1}{\theta} \right)$

Avec

K_1 : constante d'équilibre relative à l'interaction adsorbat-adsorbant.

K_n : constante d'équilibre de formation de complexes entre molécules adsorbées.

L'intérêt de ce modèle d'équilibre est d'obtenir des informations sur une éventuelle formation de complexes entre les molécules adsorbées dans le mécanisme d'adsorption [56, 61].

Les résultats expérimentaux des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et des 4 cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (Dégussa P25) modélisés par l'équation de Kiselev sont regroupés dans la figure (1.16).

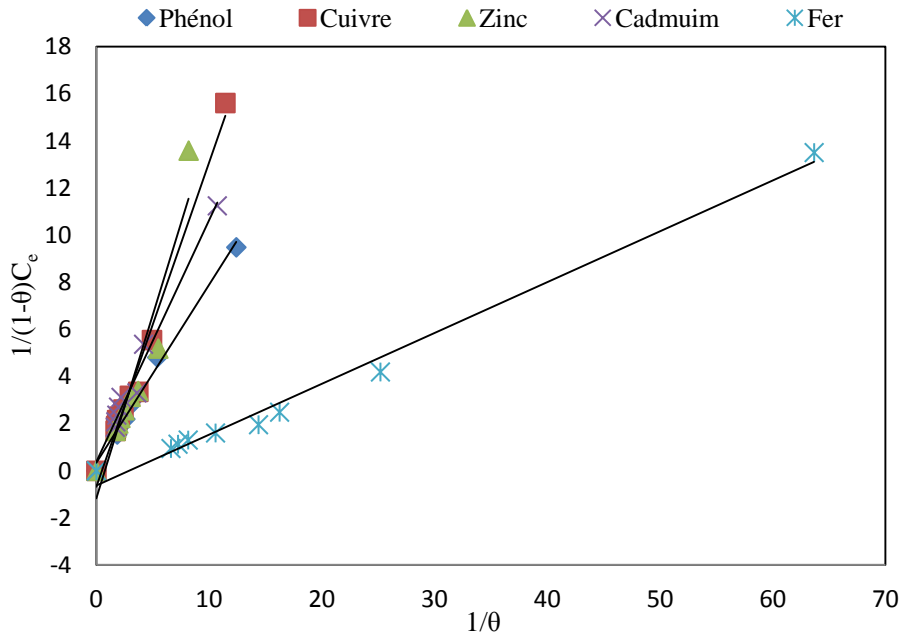


Figure 1.16 : Forme linéaire de l'isotherme de Kiselev

Les paramètres de Kiselev calculés et les coefficients de corrélation correspondants sont regroupés dans le tableau (1.9).

La constante d'équilibre de formation des complexes entre l'adsorbat et l'adsorbant K_n , est négative pour les 4 cations métalliques. Elle indique qu'il n'y a pas de formation de complexes entre les cations métalliques et la surface du TiO_2 . Au contraire, la valeur de la constante K_n est positive dans le cas de l'adsorption du phénol, ce qui suppose une formation de complexes.

Il a été corroboré par plusieurs études que l'adsorption du phénol à la surface du TiO_2 est une chimisorption avec formation d'un complexe ligand [8] tandis que l'adsorption des ions métalliques procède à travers un échange d'ions [1]. A titre d'exemple, l'adsorption d'ion cadmium procède par l'échange d'ion hydrogène du groupement hydroxyle de la surface de TiO_2 [21].

Tableau 1.9 : Paramètres du modèle de Kiselev.

| modes | Adsorbats | Paramètres de Kiselev | | | Erreurs | | |
|-------------------------------|-----------|---------------------------------|----------------------------------|-------|---------|----------------------|--------------------|
| | | K_1 (L.mol ⁻¹) | K_n (KJ.mol ⁻¹) | R^2 | ARED | SSE*10 ⁻⁴ | $\chi^2 * 10^{-3}$ |
| Régression linéaire | Phénol | 0,7066 | 0,4328 | 0,99 | 5,3177 | 0,05266 | 0,04845 |
| | Cuivre | 1,4713 | -0,4734 | 0,98 | 8.7024 | 0,07785 | 0,09031 |
| | Zinc | 1,7111 | -0,8258 | 0,90 | 14,497 | 0,1687 | 0,175489 |
| | Cadmium | 0,9682 | - 0,2167 | 0,98 | 9,8582 | 0,07024 | 0,086754 |
| | Fer | 0,4797 | -0,9232 | 0,99 | 12,098 | 0,17108 | 0,15719 |
| Régression Non linéaire | Phénol | 0,7000 | 0,6543 | - | 5,9820 | 0,04978 | 0,004853 |
| | Cuivre | 1,1282 | -0,0972 | - | 6,5245 | 0,0260 | 0,00361 |
| | Zinc | 1,0533 | -0,0578 | - | 8,8472 | 0,00742 | 0,02894 |
| | Cadmium | 1,6236 | -0,4497 | - | 12,748 | 0,04747 | 0.12463 |
| | Fer | 0,1582 | -0,367 | - | 6,7712 | 0,01238 | 0,02339 |

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Kiselev, il est important de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre en introduisant les paramètres obtenus par linéarisation (figure 1.17). Les résultats de la modélisation montrent une bonne corrélation des données expérimentales avec le modèle de Kiselev.

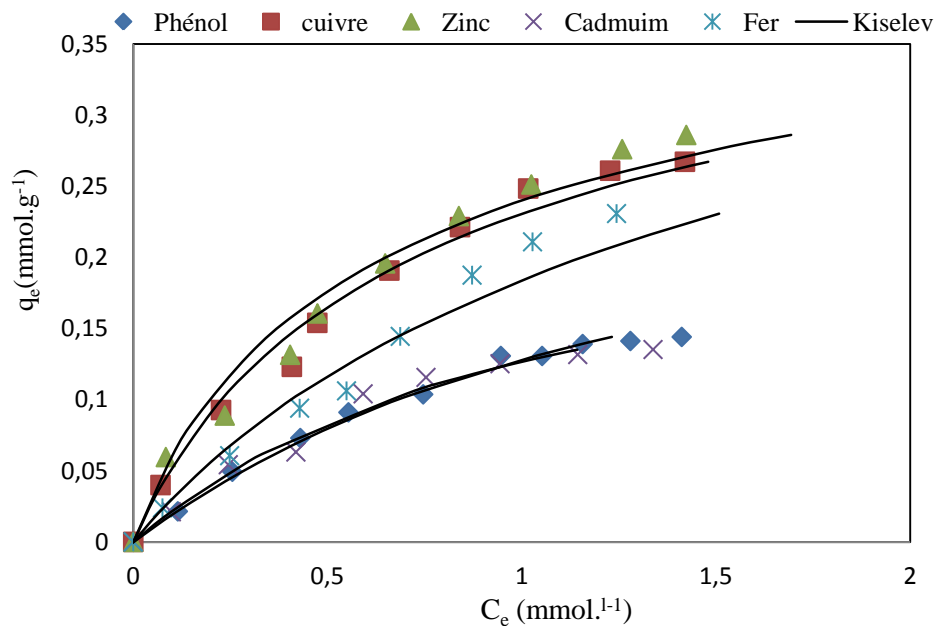


Figure 1.17 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO_2 par l'équation de Kiselev

III.2.1.6. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) (1947)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) [40,62] repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au taux de recouvrement θ [47].

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation : $q_e = q_m^{DR} \exp(-\beta \varepsilon^2)$

Avec $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$,

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l^{-1}) ;

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

q_m^{DR} : Capacité maximale d'adsorption selon D-R (mmol.g^{-1}) ;

β : Coefficient d'activité relative à l'énergie d'adsorption (mol^2/J^2) ;

ε : Potentiel de Polanyi [50].

L'équation de D-R peut être linéarisée comme suit : $\ln q_e = \ln q_m^{DR} - \beta \varepsilon^2$

En portant $\ln q_e$ en fonction de ε^2 on obtient des droites de pente $-\beta$ est l'ordonné à l'origine $\ln q_m^{DR}$.

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est une parabole dans l'espace logarithmique ($\log q_e$ vs $\log C_e$). Elle représente bien les équilibres expérimentaux dans une plage de concentrations intermédiaires [63].

Les résultats expérimentaux des équilibres d'adsorption sont représentés dans la figure (1.18).

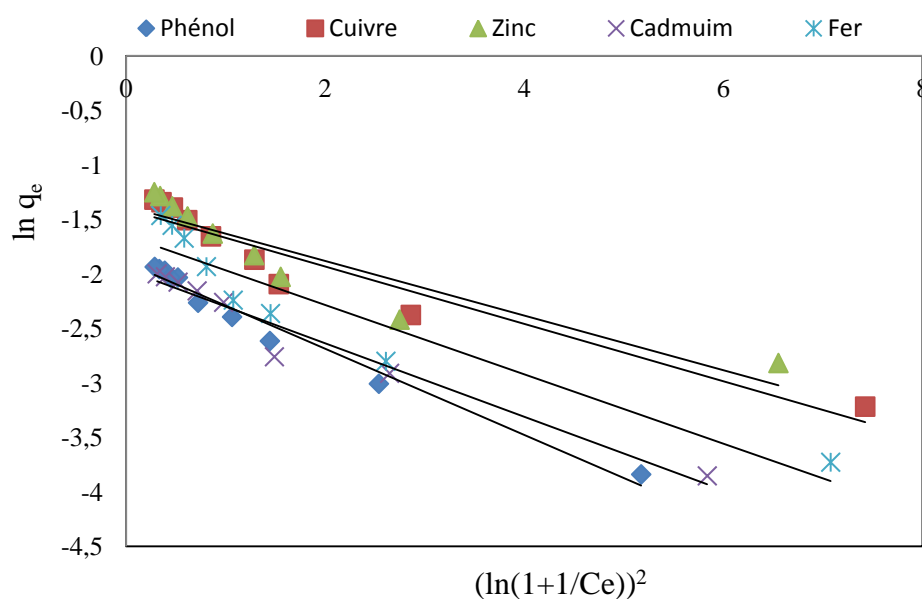


Figure 1.18 : Forme linéaire de l'isotherme de Dubinin Rudshkevich

L'expression de l'énergie d'adsorption E (KJ/ mol) est : $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$

E est indépendant de la température, elle dépend de la nature du couple adsorbant-adsorbant. Elle est utilisée pour estimer le type d'adsorption [50], si la valeur de E est entre 8-16 KJ/mol, le processus d'adsorption est une chimisorption et si $E < 8$ KJ/mol, il s'agit d'une physisorption. Les valeurs des paramètres du modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) sont regroupées dans le tableau (1.10).

Les capacités d'adsorption maximales obtenues par le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) sont inférieures aux celles obtenues par le modèle de Langmuir II et du même ordre de grandeur que celles obtenues par le modèle d'Elovich. Les coefficients de corrélation sont faibles sauf pour le phénol et le cadmium. Par ailleurs, les valeurs des erreurs sont élevées surtout dans le cas du Fer (18,60%). Ce modèle représente assez bien les résultats expérimentaux du phénol et du cadmium par rapport à ceux du cuivre, du zinc et du fer. Ces conclusions sont confirmées en recalculant les concentrations à l'équilibre et en les comparant à celles obtenues expérimentalement (figures 1.19-1 et 2).

Tableau 1.10 : Paramètres du modèle Dubinin-Radushkevich (D-R).

| modes | Adsorbats | Paramètres de D-R | | | R^2 | Erreurs | | |
|-------------------------------|-----------|-------------------|----------------------------------|----------------------|-------|---------|----------------|------------------------|
| | | q_m (mmol/g) | β (10^{-8}) (J/mol) | E 10^3 (KJ/mol) | | ARED | SSE. 10^{-4} | $\chi^2 \cdot 10^{-3}$ |
| Régression linéaire | Phénol | 0,15013 | 6,44 | 2.786 | 0,97 | 7,79755 | 0,00071 | 0,00682 |
| | Cuivre | 0,2450 | 4,29 | 3.414 | 0,92 | 13,4623 | 0,00683 | 0,03675 |
| | Zinc | 0,25122 | 4,08 | 3.5 | 0,85 | 15,8116 | 0,00924 | 0,04990 |
| | Cadmium | 0,14038 | 5,49 | 3.0178 | 0,96 | 8,30017 | 0,00073 | 0,00797 |
| | Fer | 0,1924 | 5,19 | 3.108 | 0,89 | 19,5633 | 0,00845 | 0,05699 |
| Régression Non linéaire | Phénol | 0,1710 | 0,9998 | 2,24 | - | 10,4941 | 0,00049 | 0,03452 |
| | Cuivre | 0,2415 | 0,4289 | 3,41 | - | 13,4137 | 0,00727 | 0,03869 |
| | Zinc | 0,2612 | 0,5999 | 2,89 | - | 14,0056 | 0,00772 | 0,08500 |
| | Cadmium | 0,1593 | 0,6799 | 2,71 | - | 9,4121 | 0,0006 | 0,01005 |
| | Fer | 0,2679 | 0,9980 | 2,24 | - | 18,6006 | 0,00241 | 0,13369 |

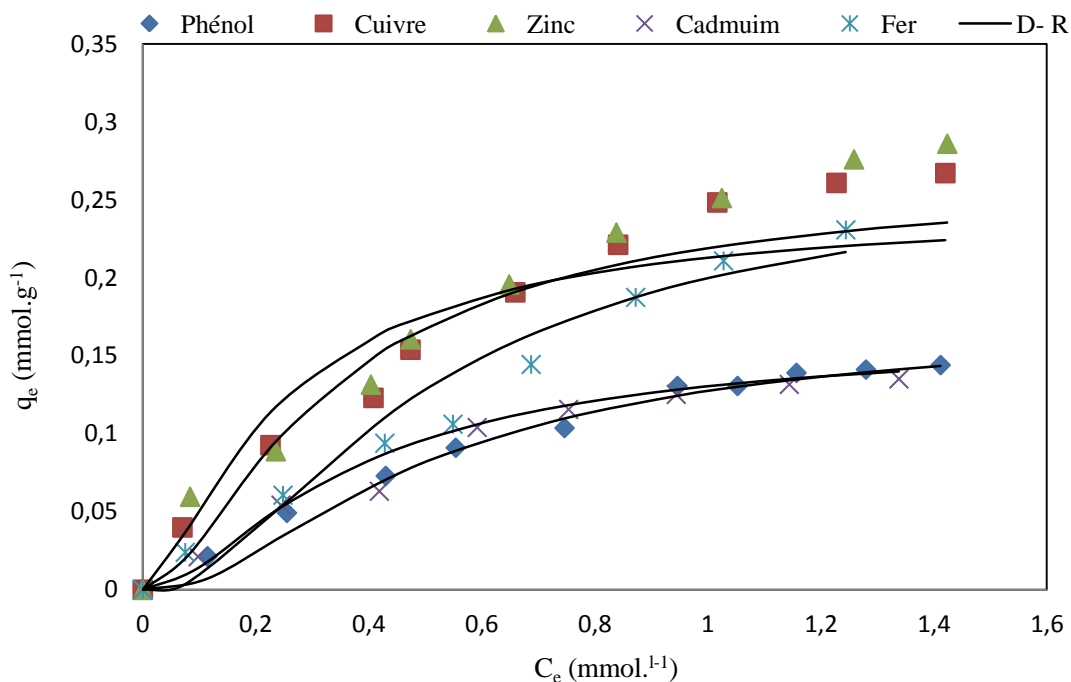


Figure 1.19-1: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO_2 (P25) par l'équation de Dubinin-Rudshkevich (D-R) (mode non linéaire)

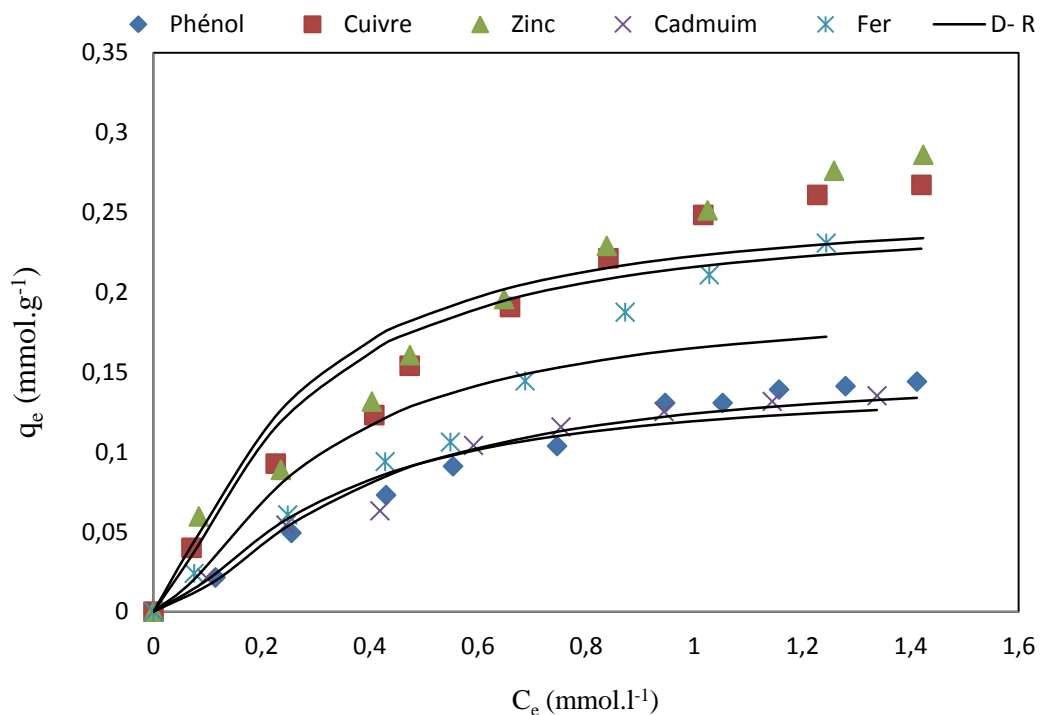


Figure 1.19-2 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO_2 (P25) par l'équation de Dubinin-Rudshkevich (D-R) (mode linéaire)

III-2.1.7 Modèle de Fowler-Guggenheim (1965)

Ce modèle est basé sur la thermodynamique statistique et tient compte des interactions entre molécules adsorbées [56].

L'équation de Fowler-Guggenheim est basée sur les hypothèses suivantes [49]:

- Une molécule adsorbée est liée à un site défini avec une énergie d'interaction et cette molécule peut diffuser d'un site à un autre,
- Cette énergie d'interaction est une constante indépendante du taux de recouvrement, et par conséquent du nombre et de la distribution des molécules adsorbées ;
- Les molécules adsorbées sont distribuées au hasard sur la surface, les effets de dissociation ne sont pas envisagés.
- Les molécules adsorbées sur des sites voisins les plus proches ont une énergie d'interaction égale à $2W/Z$,

Z est le nombre de coordinations latérales, c'est-à-dire le nombre de voisins les plus proches,

$W > 0$ si les molécules adsorbées se repoussent.

$W < 0$ si les molécules adsorbées s'attirent.

La relation de Fowler-Guggenheim s'exprime ainsi :

$$K_{FG} C_e = [\theta / (1-\theta)] \exp (2\theta W/RT)$$

K_{FG} : constante dépendante de la température, elle est relative aux interactions adsorbant-adsorbant, exprimée en $L.mmol^{-1}$.

$K_{FG} = K_0 \exp (Q/RT)$ ou Q est l'énergie d'adsorption

W : énergie d'interaction ($KJ.mol^{-1}$)

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

θ : taux de recouvrement (q_e/q_m)

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

T : température (K)

La forme linéaire de l'équation de Fowler-Guggenheim est donnée par l'expression suivante :

$$\ln \left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta} \right] = -\ln K_{FG} + \frac{2w\theta}{RT}$$

Si $W=0$, l'équation de l'isotherme devient $K_{FG} C_e = \theta / (1-\theta)$, on retrouve alors l'isotherme de Langmuir.

Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (1.20).

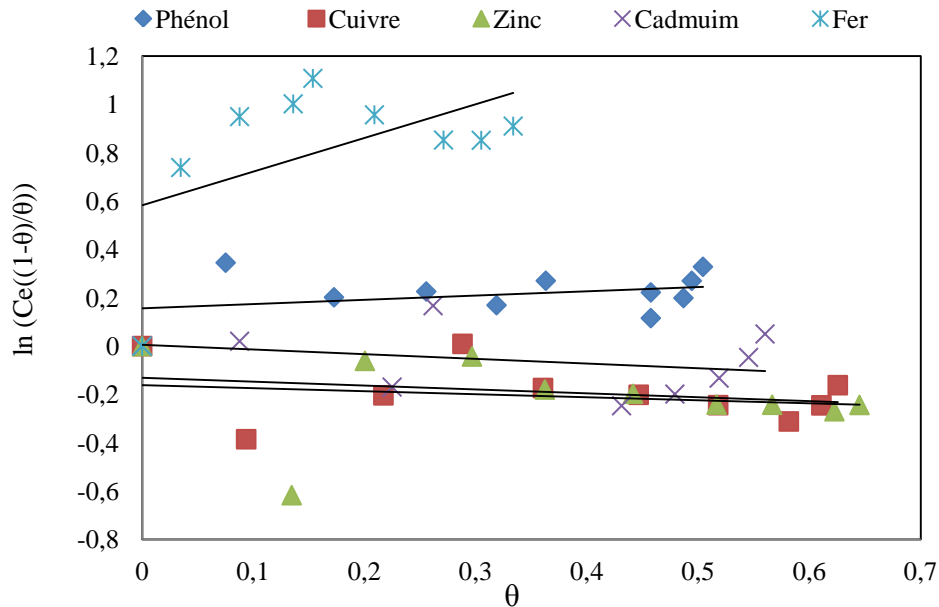


Figure 1.20 : Forme linéaire de l'isotherme de Fowler-Guggenheim

Les valeurs des paramètres du modèle de Fowler-Guggenheim sont regroupées dans le tableau (1.11). Il est très important de noter que le modèle de Fowler-Guggenheim est applicable pour les taux de recouvrement supérieur à 0,6 ($\theta > 0,6$). **O. Hamdaoui** et **E. Naffrechoux** concluent que ce modèle ne décrit pas bien l'isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif en utilisant la valeur de q_m obtenue de l'isotherme de Langmuir ou Freundlich, en revanche, il est bien adapté avec une valeur de q_m théorique, déterminée à partir de la surface spécifique de BET et de l'aire projetée de la molécule [49].

Tableau 1.11 : Paramètres du modèle Fowler-Guggenheim.

| modes | Adsorbats | Paramètres de Fowler-Guggenheim | | R^2 | Erreurs | | |
|-------------------------------|-----------|------------------------------------|----------|-------|---------|---------|----------|
| | | K_{FG} | W | | ARED | SSE | χ^2 |
| Régression linéaire | Phénol | 0,8551 | 216,66 | 0,103 | 5,33282 | 0,03387 | 0,03411 |
| | Cuivre | 1,1399 | -201,30 | 0,085 | 6,99848 | 0,02418 | 0,03453 |
| | Zinc | 1,1758 | -155,96 | 0,025 | 9,15081 | 0,00830 | 0,03197 |
| | Cadmium | 0,9945 | -241,56 | 0,09 | 9,9529 | 0,06864 | 0,08589 |
| | Fer | 0,5588 | 1728,35 | 0,259 | 14,4820 | 0,10848 | 0,15586 |
| Régression Non linéaire | Phénol | 0,9489 | 122,4794 | - | 5,8987 | 0,03216 | 0,03482 |
| | Cuivre | 1,1264 | 119,9760 | - | 6,5474 | 0,02607 | 0,03601 |
| | Zinc | 1,0531 | 72,4985 | - | 8,8508 | 0,00742 | 0,02893 |
| | Cadmium | 1,5712 | 567,6597 | - | 12,2698 | 0,04838 | 0,11476 |
| | Fer | 0,1581 | 463,9123 | - | 7,6808 | 0,01239 | 0,02339 |

D'après le tableau 1.11 (mode non linéaire), l'énergie d'interaction est positive pour tous les substrats, cela indique que les adsorbats se repoussent à la surface du TiO_2 . Tandis qu'en mode linéaire, les résultats révèlent une répulsion dans le cas du phénol et du fer et une attraction pour cuivre, le zinc et le cadmium.

Les résultats recalculés par le modèle de Fowler-Guggenheim à partir des paramètres du tableau (1.11), et comparés aux valeurs expérimentales sont données par les courbes de la figure (1.21) et montrent un bon accord.

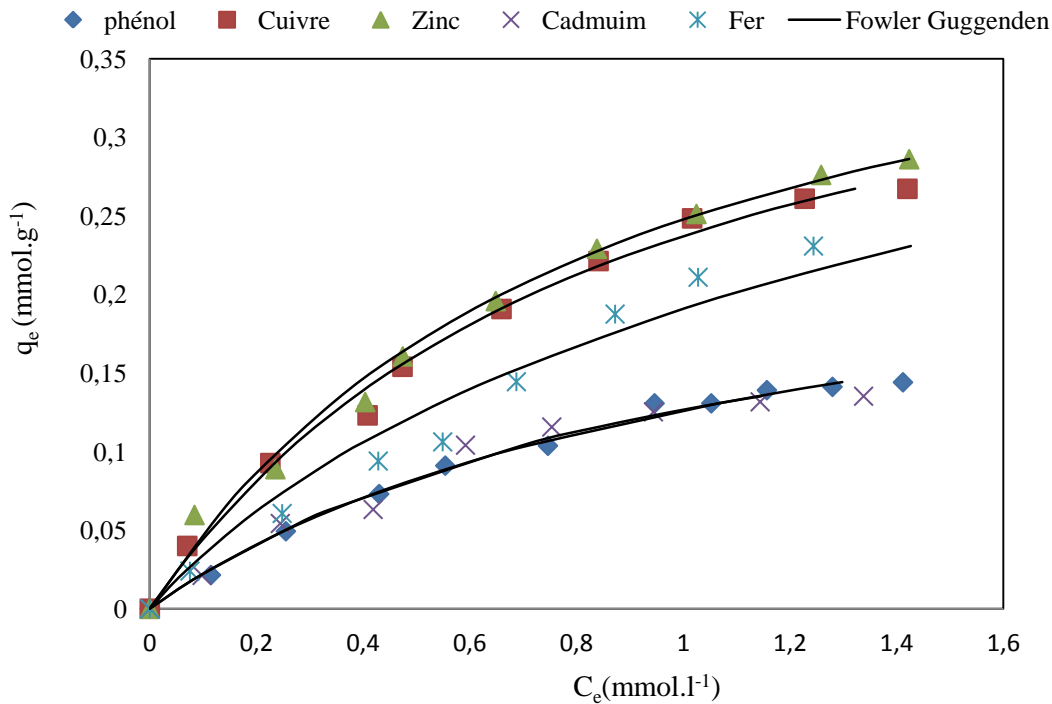


Figure 1.21 : modélisation des équilibre d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO₂ (P25) par l'équation de Fowler Guggenden

III.2.1.8. Modèle de Hill et de Boer (1947)

Ce modèle tient compte des interactions et de la mobilité de la phase adsorbée délocalisée, il a la forme d'une équation d'état de type Van Der Waals.

L'équation proposée par Hill (1946) et de Boer (1953) adaptée en phase liquide [56] est:

$$K_1 C_e = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \left[\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{K_2}{RT} \theta \right]$$

K_1 : constante d'équilibre représentant les interactions adsorbat-adsorbant (L.mmol⁻¹)

K_2 : constante énergétique d'interaction entre molécules d'adsorbats (KJ.mol⁻¹)

C_e : concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹)

θ : taux de recouvrement (q_e/q_m)

R : constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹)

T : température (K)

La forme linéaire du modèle de Hill et de Boer est :

$$\ln \left[\frac{C_e(1 - \theta)}{\theta} \right] - \frac{\theta}{1 - \theta} = -\ln K_1 - \frac{K_2 \theta}{RT}$$

Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (1.22).

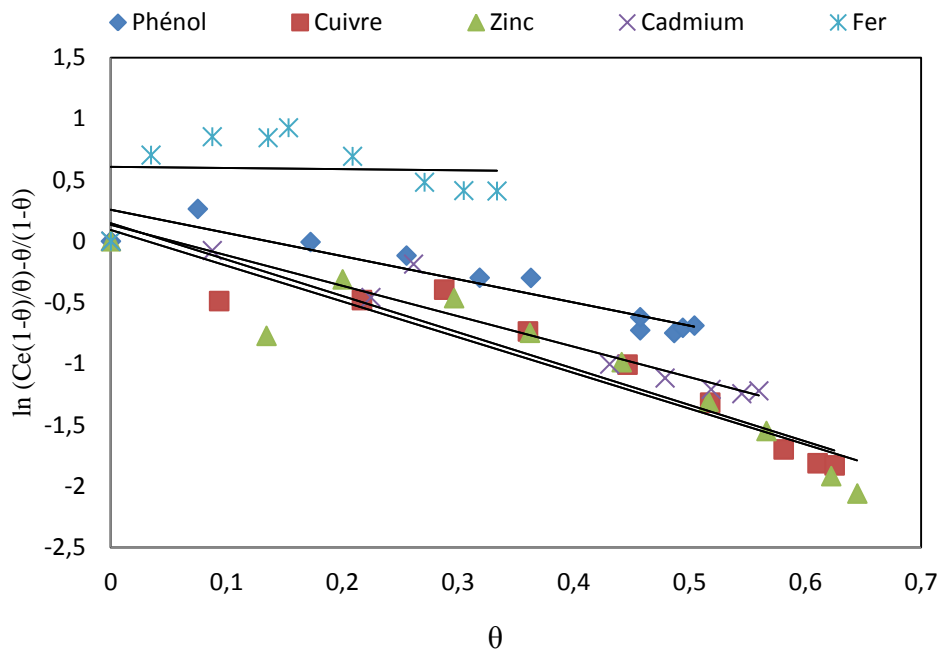


Figure 1.22 : Forme linéaire de l'isotherme de Hill et Boer

Les valeurs des paramètres du modèle de Hill et de Boer sont regroupées dans le tableau (1.12). Les pourcentages des erreurs sont faibles dans le cas du phénol et du cadmium, indiquant une bonne correspondance entre les isothermes expérimentales et calculées. Tandis que pour le cuivre et le zinc, les pourcentages des erreurs sont très élevés, confirmés par la divergence entre les résultats expérimentaux et calculés (figure 1.23).

Dans le cas du Fer, on remarque qu'en mode linéaire les valeurs des erreurs sont très élevées. Par contre, en mode non linéaire, les erreurs sont très faibles d'où une bonne correspondance entre l'équation de Hill et boer et nos résultats expérimentaux.

Tableau 1.12 : Paramètres du modèle Hill et de boer.

| modes | adsorbats | Paramètres de Hill et Boer | | | Erreur% | | |
|-------------------------------|-----------|----------------------------------|----------------------------------|-------|----------|----------|----------|
| | | K_1 (l.mmol ⁻¹) | K_2 (KJ.mol ⁻¹) | R^2 | ARED | SSE | χ^2 |
| Régression linéaire | Phénol | 0,77236 | 4693,277 | 0,89 | 6,66794 | 0,037954 | 0,04554 |
| | Cuivre | 0,91768 | 7039,289 | 0,91 | 15,75040 | 0,149866 | 0,17625 |
| | Zinc | 0,91137 | 7231,289 | 0,87 | 20,51419 | 0,313026 | 0,27703 |
| | Cadmium | 0,87511 | 6153,298 | 0,94 | 6,354814 | 0,023612 | 0,05680 |
| | Fer | 0,54394 | 249,987 | 0,02 | 17,57702 | 0,133591 | 0,18380 |
| Régression Non linéaire | Phénol | 0,5779 | 7280,539 | - | 5,392 | 0,023018 | 0,02867 |
| | Cuivre | 0,5911 | 8270,348 | - | 14,957 | 0,018860 | 0,05628 |
| | Zinc | 0,557 | 8328,679 | - | 16,719 | 0,020807 | 0,07389 |
| | Cadmium | 0,7137 | 8078,655 | - | 8,109 | 0,016202 | 0,04233 |
| | Fer | 0,1737 | 38,703 | - | 6,675 | 0,014836 | 0,02775 |

Les isothermes recalculées par le modèle de Hill et Boer et expérimentales sont présentées sur les figures (1.23-1 et 1.23-2), elles confirment les conclusions ci-dessus.

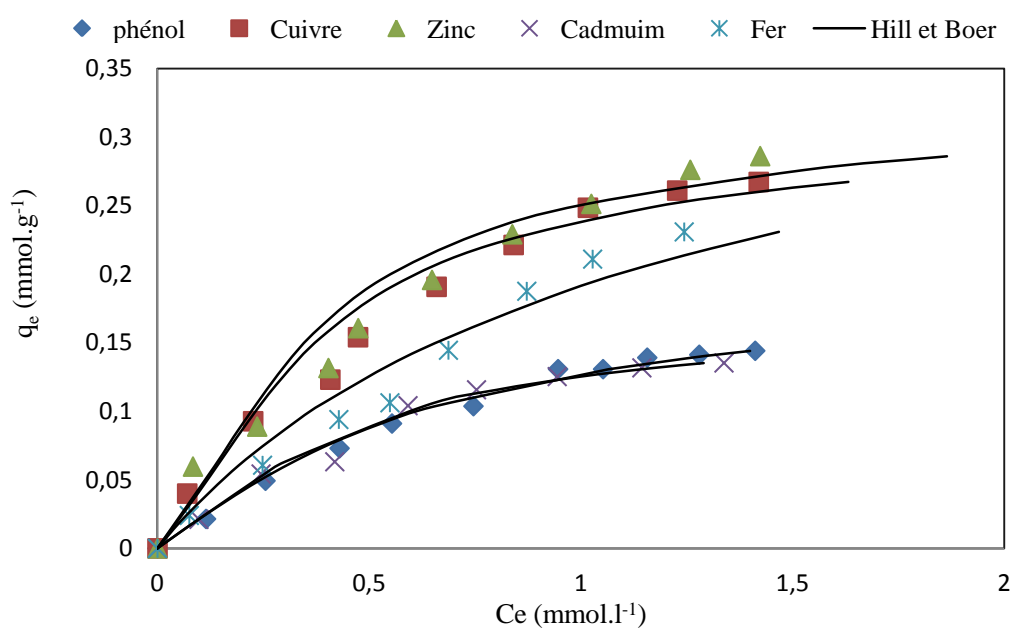


Figure 1.23-1 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO₂ (P25) par l'équation de Hill et Boer (mode linéaire)

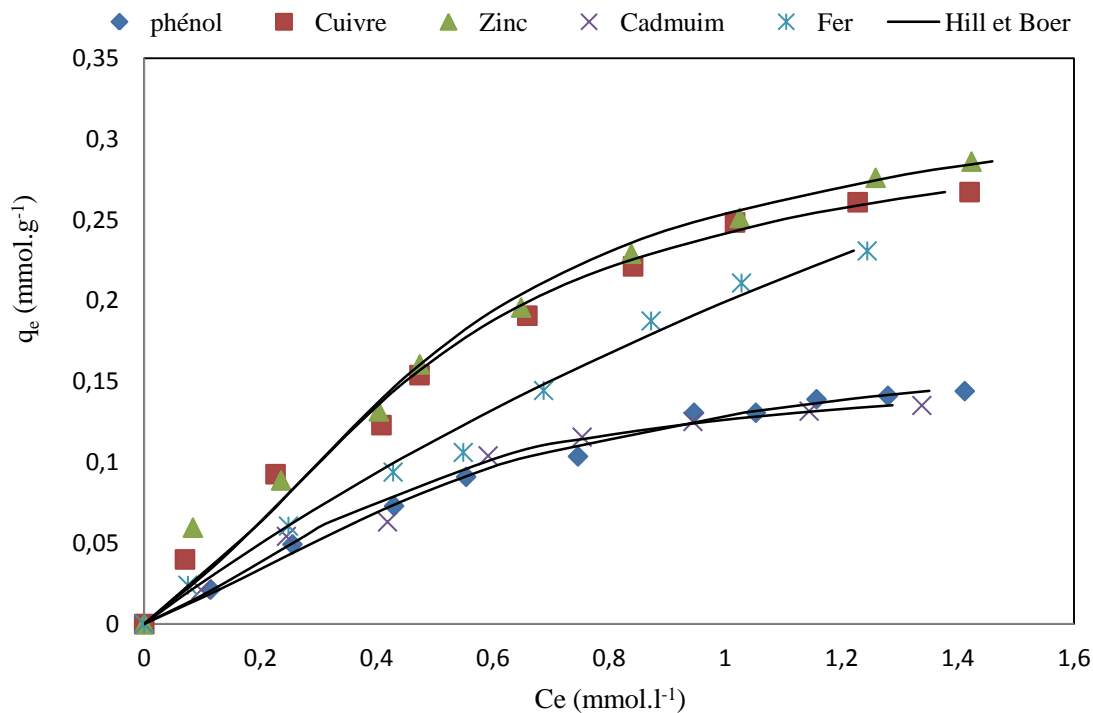


Figure 1.23-2 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénolet de 4 cations métalliques sur TiO₂ (P25) par l'équation de Hill et Boer (mode non linéaire)

III.2.1.9. Modèle de Jovanovic (1969)

C'est un modèle simple, appliqué pour les surfaces avec énergie homogène et sans interactions latérales avec l'augmentation du taux de recouvrement et par la formation d'une monocouche [64].

L'adaptation des résultats expérimentaux à ce modèle est faite en utilisant une régression non linéaire par un programme informatique 'Solveur-Excel'. La procédure de calcul permet d'obtenir les valeurs des paramètres des isothermes avec une minimisation des pourcentages moyens de l'erreur.

La relation de Jovanovic s'exprime comme suit :

$$q_e = q_{\max} (1 - e^{-KC})$$

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹) ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹) ;

q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption selon Jovanovic (mmol.g⁻¹);

K : Constante de Jovanovic.

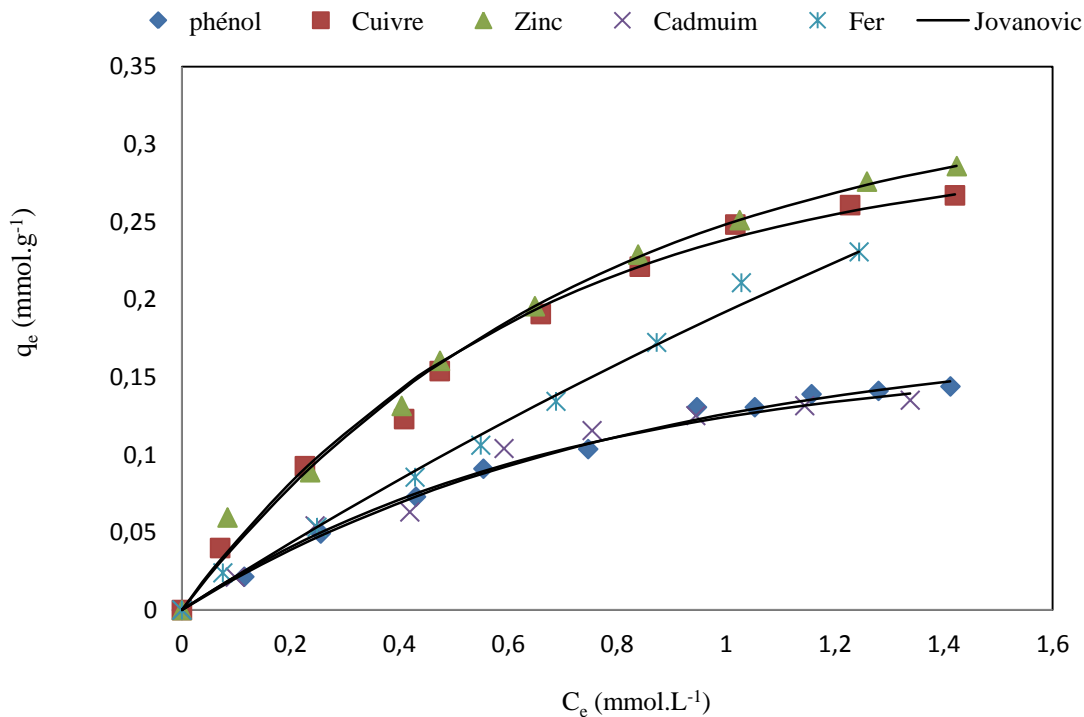


Figure 1.24 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (Dégussa P25) par l'équation de Jovanovic

Les valeurs des paramètres du modèle de Jovanovic sont regroupées dans le tableau (1.13). Les pourcentages des erreurs sont très faibles ($< 5,8$), donc ce modèle s'adapte bien aux résultats expérimentaux. Les capacités d'adsorption maximales obtenues par ce modèle sont inférieures aux celles obtenues par Langmuir.

Tableau 1.13 : Paramètres du modèle Jovanovic.

| adsorbats | Paramètres de Jovanovic | | Erreurs | | |
|-----------|-------------------------|--------------------------------|---------|---------|----------|
| | q_{\max} (mmol/g) | K_J (KJ.mol^{-1}) | ARED | SSE | χ^2 |
| Phénol | 0,1797 | 1,2116 | 2,7698 | 0,00012 | 0,00111 |
| Cuivre | 0,2976 | 1,6165 | 4,9541 | 0,00063 | 0,00567 |
| Zinc | 0,3347 | 1,3553 | 5,2754 | 0,00067 | 0,01639 |
| Cadmium | 0,1637 | 1,4237 | 5,7904 | 0,00036 | 0,00434 |
| Fer | 0,7251 | 0,3079 | 5,8047 | 0,00033 | 0,00499 |

III.2.2. Modèles à trois paramètres

La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich. Les modèles à trois paramètres ont été développés pour améliorer la simulation des isothermes d'adsorption par rapport aux modèles à deux paramètres.

Pour déterminer les valeurs des paramètres des modèles, il est indispensable d'utiliser un programme informatique, dans notre étude, on a utilisé le logiciel Solveur 'Excel'.

Les paramètres d'évaluation de la modélisation des isothermes expérimentales par les différents modèles sont trois fonctions d'erreur, la moyenne du pourcentage d'erreur, la somme des moindres carrés et le teste 'Chi-square' (χ^2).

III.2.2.1. Modèle de Redlich et Peterson

C'est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est applicable sur une large gamme de concentration.

C'est une équation empirique développée par Redlich-Peterson pour améliorer l'adaptation par l'équation de Langmuir et Freundlich [46, 65]. Il est largement utilisé comme étant un compromis entre le modèle de Freundlich et Langmuir, ce modèle s'approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l'équation de Langmuir pour les faibles concentrations [40, 44, 66].

Le modèle de Redlich et Peterson est donnée par l'équation suivante:

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_{RP}C_e}{1+a_{RP}C_e^\beta} \quad \text{Avec} \quad \beta \leq 1$$

Ce modèle peut s'écrire encore sous la forme suivante : $\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1+(a_{RP}C_e)^\beta}$

Avec :

C_e : concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹)

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (en L.mmol⁻¹) correspondant à K_{RP}/q_m du modèle de Redlich-Peterson.

K_{RP} , a_{RP} et β paramètres de l'équation de Redlich et Peterson avec β paramètres d'hétérogénéité, compris entre 0 et 1 [63].

✚ $\beta = 1$ l'équation est similaire à l'équation de Langmuir avec ($K_{RP} = K_L * q_m$) et ($a_{RP} = K_L$).

✚ $\beta = 0$, similaire à l'équation de Henry.

Lorsque le taux de recouvrement est élevé, l'équation peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante [44, 49] :

$$q_e = \frac{K_{RP}}{a_{RP}} C_e^{1-\beta}$$

D'où $\frac{K_{RP}}{a_{RP}}$ et $(1-\beta)$ représente respectivement les paramètres K_F et $1/n$ de l'équation de Freundlich.

Les résultats expérimentaux modélisés par l'équation de Redlich et Peterson sont représentés dans la figure (1.25).

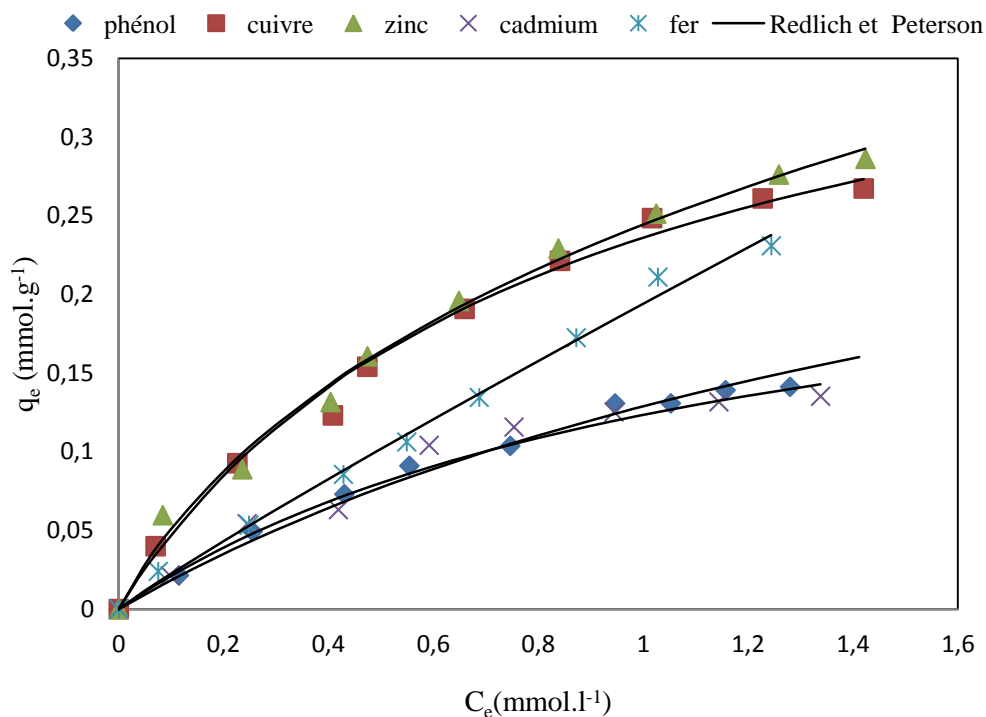


Figure 1.25 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur le TiO₂ P25 par l'équation de Redlich et Peterson

Les valeurs des paramètres du modèle de Redlich et Peterson sont regroupées dans le tableau (1.14). Les valeurs des erreurs très faibles ($ARED < 6,8$; $SSE < 6,1.10^{-4}$ et $\chi^2 < 7,8.10^{-3}$) indiquent un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau 1.14 : Paramètres du modèle Redlich et Peterson.

| adsorbats | Paramètres de Redlich et Peterson | | | Erreurs | | |
|-----------|-----------------------------------|----------|---------|---------|---------|----------|
| | K_{RP} (L.mmol ⁻¹) | a_{RP} | β | ARED | SSE | χ^2 |
| Phénol | 0,1936 | 0,5027 | 0,987 | 5,1226 | 0,00052 | 0,00440 |
| Cuivre | 0,5416 | 1,2941 | 0,9624 | 4,2466 | 0,00061 | 0,00441 |
| Zinc | 0,6833 | 1,7973 | 0,7289 | 5,6570 | 0,00060 | 0,00789 |
| Cadmium | 0,2297 | 0,8597 | 0,9983 | 6,8588 | 0,00052 | 0,00606 |
| Fer | 0,4831 | 1,4893 | 0,1178 | 5,2729 | 0,00027 | 0,00383 |

Subramanyam et coll. ont trouvés que le modèle de Redlich-Peterson représente bien les équilibres d'adsorption isothermes du phénol sur un sol local d'Adhanur par rapport aux modèles à deux paramètres de Langmuir et Freundlich [46].

III.2.2.2. Modèle de Langmuir-Freundlich

Le modèle de Langmuir-Freundlich est essentiellement l'isotherme de Freundlich avec des propriétés asymptotiques différentes, il s'approche à un maximum d'adsorption à des concentrations très élevées en adsorbats [63]. Une équation mathématiquement équivalente à l'équation de Langmuir-Freundlich peut être aussi obtenue en supposant que la surface des particules de l'adsorbant est homogène, et que l'adsorption est due aux interactions adsorbants-adsorbats. La relation suivante représente ce modèle [29, 49, 65, 67] :

$$q_e = \frac{q_m K_{LF} C_e^\beta}{1 + K_{LF} C_e^\beta}$$

Pour des interactions positives il faut que ($\beta > 1$), le modèle de Langmuir-Freundlich est équivalent à l'équation de Hill [65].

C_e : concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹)

q_m : capacité maximale d'adsorption (mmol.g⁻¹)

β : paramètre de l'hétérogénéité

K_{LF} : constante d'équilibre de l'équation de Langmuir-Freundlich (l ^{β} .mmol^{- β}).

Les résultats expérimentaux et calculés par ce modèle sont représentés dans la figure (1.26).

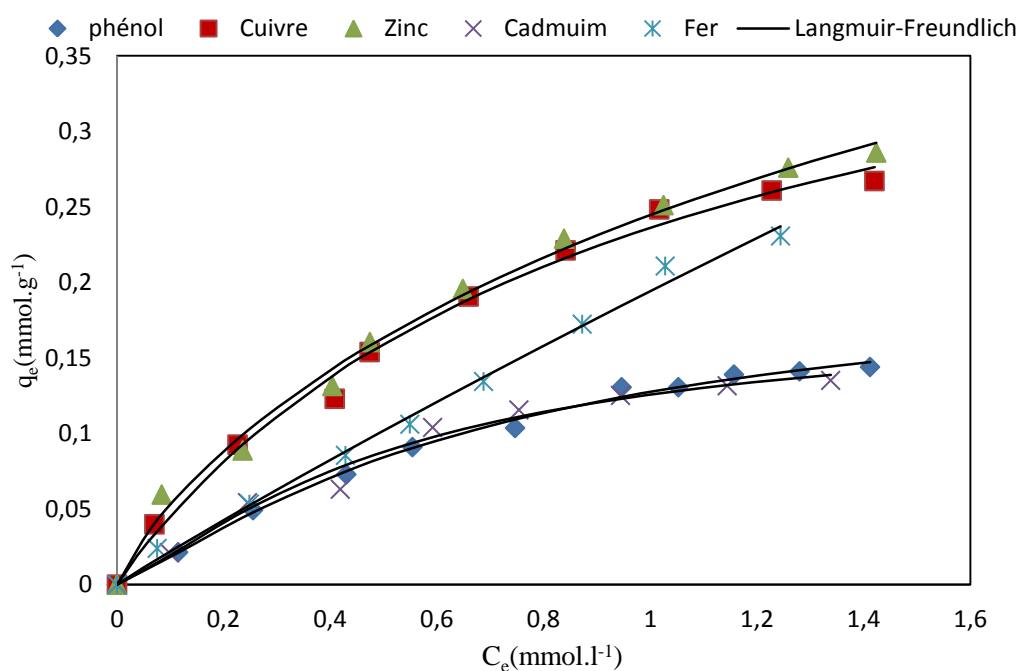


Figure 1.26 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur le TiO₂ (P25) par l'équation de Langmuir-Freundlich

Les valeurs des paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich sont regroupées dans le tableau (1.15). Les capacités d'adsorption maximales du phénol et cadmium obtenues par le modèle de Langmuir-Freundlich sont inférieures à celles obtenues par le modèle de Langmuir alors que, celles du cuivre, zinc et fer sont plus élevées.

Les valeurs des erreurs sont très faibles pour tous les substrats (ARED < 6,249% ; SSE < 5,32.10⁻⁴ et χ^2 < 6,19.10⁻³) aussi, ce modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau 1.15 : Paramètres du modèle Langmuir-Freundlich.

| adsorbats | Paramètres de Langmuir-Freundlich | | | Erreurs | | |
|-----------|--|-----------------|--------|---------|----------|----------------|
| | q _m (mmol.g ⁻¹) | K _{LF} | β | ARED | SSE | χ ² |
| Phénol | 0,2096 | 1,5551 | 1,2158 | 2,1472 | 9,97E-05 | 0,00087 |
| Cuivre | 0,4763 | 0,9832 | 0,9699 | 4,4723 | 0,00053 | 0,00424 |
| Zinc | 0,7090 | 0,5264 | 0,8128 | 5,27 | 0,0 0052 | 0,00619 |
| Cadmium | 0,1803 | 2,3060 | 1,2787 | 6,249 | 0,00032 | 0,00412 |
| Fer | 3,9747 | 0,0513 | 0,9658 | 5,6380 | 0,00027 | 0,00441 |

J. H. Choi et coll. trouvent que les isothermes d'adsorption des ions métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} et Mn^{2+}) sur deux supports désignés par ETS-10 et ETAS-10 (des nanoparticules de silicate de titane zéolitiques de large pores avec différents pourcentage de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) sont mieux représentées par le modèle de Langmuir-Freundlich par rapport aux modèles de Langmuir et de Freundlich [29].

III.2.2.3. Modèle de Sips

Le modèle de Sips pour de faibles concentrations est réduit au modèle de Freundlich. A de fortes concentrations, le modèle de Sips prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est une spécificité de l'isotherme de Langmuir. Aussi, pour $\beta = 1$, l'équation de Sips est réduite au modèle de Langmuir. Le modèle de Sips est exprimé par l'équation suivante [44,68] :

$$q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^\beta}{1 + (K_S C_e)^\beta}$$

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

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

q_m : capacité maximale d'adsorption (mmol.g^{-1})

β : paramètre de l'équation de Sips

K_S : constante d'équilibre d'adsorption ($\text{l}^\beta.\text{mmol}^{-\beta}$)

Les isothermes d'adsorption expérimentales et calculées sont représentées sur la figure (1.27).

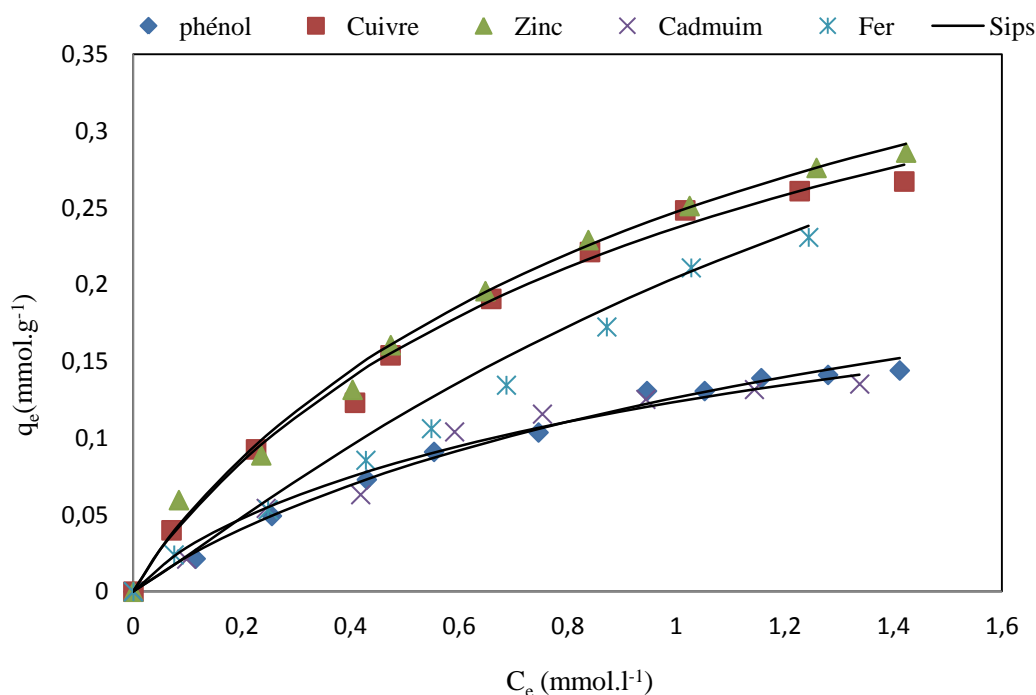


Figure 1.27 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur le TiO_2 (P25) par l'équation de Sips

Les paramètres du modèle de Sips sont regroupés dans le tableau (1.16). Les résultats expérimentaux sont bien adaptés au modèle de Sips (figure 1.27), vue les valeurs très faibles des erreurs (tableau 1.15). Les capacités d'adsorptions maximales obtenues par ce modèle sont égales à celles obtenues par le modèle de Langmuir-Freundlich sauf pour le cas du fer où elle est plus faible ($3,97 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour Langmuir-Freundlich et $0,60 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour Sips). Par ailleurs, la constante K_S de Sips est un peu différente de celle de Langmuir-Freundlich, à l'exception de celle du fer.

Tableau 1.16 : Paramètres du modèle de Sips.

| adsorbats | Paramètres de Sips | | | Erreurs | | |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|---------|---------|----------|----------|
| | q_m (mmol.g^{-1}) | K_S (L.mmol^{-1}) | β | ARED | SSE | χ^2 |
| Phénol | 0,2096 | 1,4378 | 1,2158 | 2,147 | 9,97E-05 | 0,00087 |
| Cuivre | 0,4763 | 0,9826 | 0,9698 | 4,472 | 0,00053 | 0,00424 |
| Zinc | 0,7090 | 0,4542 | 0,8128 | 5,27 | 0,00052 | 0,00619 |
| Cadmium | 0,1803 | 1,9221 | 1,2787 | 6,249 | 0,00032 | 0,00412 |
| Fer | 0,6082 | 0,5494 | 1,1760 | 9,197 | 0,00062 | 0,01097 |

Le paramètre de l'hétérogénéité β est du même ordre de grandeur pour les deux modèles (Langmuir- Freundlich et Sips), toutefois, il est un peu plus faible dans le cas du modèle de Redlich-Peterson.

III.2.2.4. Modèle de Fritz et Schluender

Le modèle de Fritz et Schluender est représenté par l'équation suivante [44]:

$$q_e = \frac{q_m K_{FS} C_e}{1 + q_m C_e^\beta}$$

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

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

q_m : capacité maximale d'adsorption (mmol.g^{-1}).

β : paramètre de l'équation de Fritz et Schluender.

K_{FS} : constante d'équilibre d'adsorption ((L.mmol^{-1})).

Les résultats expérimentaux et calculés par l'équation de Fritz et Schluender sont représentés dans la figure (1.28).

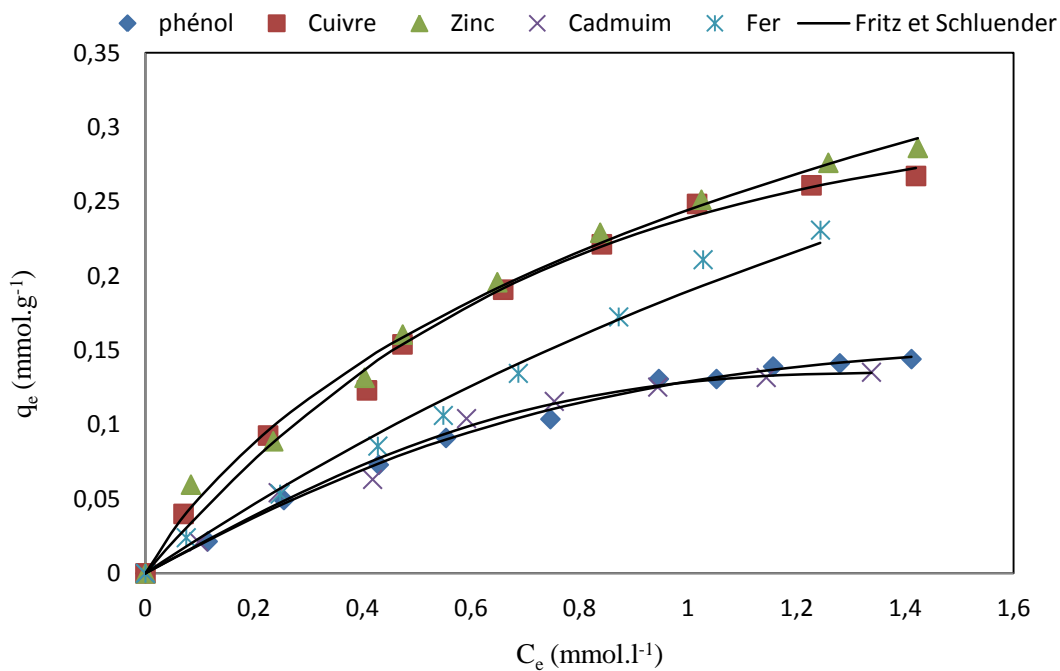


Figure 1.28 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur le TiO₂ (P25) par l'équation de Fritz et Schluender

Les valeurs des paramètres du modèle de Fritz et Schluender sont regroupées dans le tableau (1.17). Les valeurs des erreurs sont très faibles, indiquant un bon accord avec les résultats expérimentaux (figure 1.28).

Tableau 1.17 : Paramètres du modèle de Fritz et Schluender.

| Adsorbats | Paramètres de Fritz et Schluender | | | Erreurs | | |
|-----------|-----------------------------------|----------------------------------|---------|---------|----------|----------|
| | q_m (mmol.g ⁻¹) | K_{FS} (L.mmol ⁻¹) | β | ARED | SSE | χ^2 |
| Phénol | 0,5608 | 0,3586 | 1,5565 | 2,2418 | 8,38E-05 | 0,00080 |
| Cuivre | 0,8817 | 0,5091 | 1,1305 | 5,1005 | 0,00050 | 0,00726 |
| Zinc | 0,7425 | 0,5829 | 1,2423 | 5,3349 | 0,00060 | 0,00787 |
| Cadmium | 0,5379 | 0,3674 | 1,9981 | 5,6620 | 0,00025 | 0,00377 |
| Fer | 0,2826 | 0,8595 | 1,1217 | 7,6685 | 0,00065 | 0,00612 |

Les capacités d'adsorption maximales sont du même ordre de grandeur dans le cas de tous les substrats (tableau 1.17), Elles diffèrent de celles obtenues par les trois modèles précédents, elles sont dans la gamme de 0,28-0,88 mmol.g⁻¹. Pour les valeurs de la constante d'hétérogénéité β , on voit bien qu'elles sont très proches pour tous les modèles appliqués précédemment.

III- 2.2.5 Modèle de Radke et Prausnitz

Le modèle de Radke et Prausnitz est donné sous les trois formes suivantes :

$$\text{Modèle R-P 1[50]: } \theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_{RP1} C_e}{(1+K_{RP1} C_e)^\beta}$$

$$\text{Modèle R-P 2[55]: } \theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_{RP2} C_e}{1+K_{RP2} C_e^\beta}$$

$$\text{Modèle R-P 3[69]: } \theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_{RP3} C_e^\beta}{1+K_{RP3} C_e^{\beta-1}}$$

Avec :

C_e : concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹) ;

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹) ;

q_m : capacité maximale d'adsorption (mmol.g⁻¹) ;

β : paramètre de l'équation de Radke et Prausnitz 1, 2 et 3 ;

K_{RP1} : constante d'équilibre d'adsorption de R-P1 ((L.mmol⁻¹)) ;

K_{RP2} : constante d'équilibre d'adsorption de R-P2 ((L.mmol⁻¹)) ;

K_{RP3} : constante d'équilibre d'adsorption de R-P3 ((L.mmol⁻¹)).

Les résultats expérimentaux et ceux calculés sont représentés dans les figures 1.29, 1.30 et 1.31.

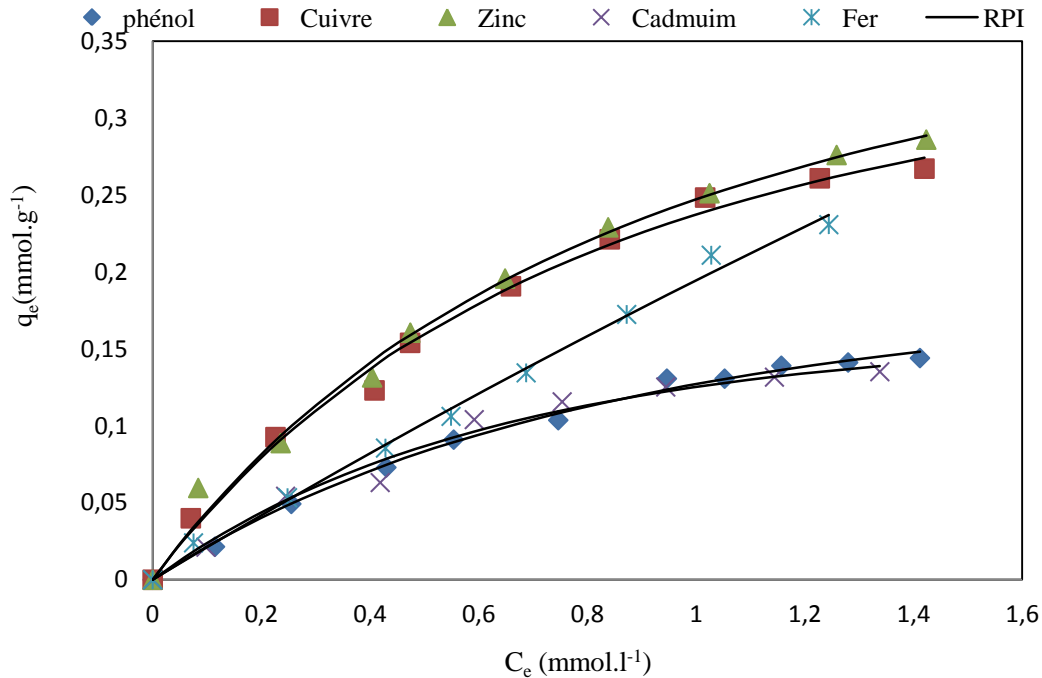


Figure 1.29: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur le TiO₂ (P25) par l'équation de Radke et Prausnitz (R-P1)

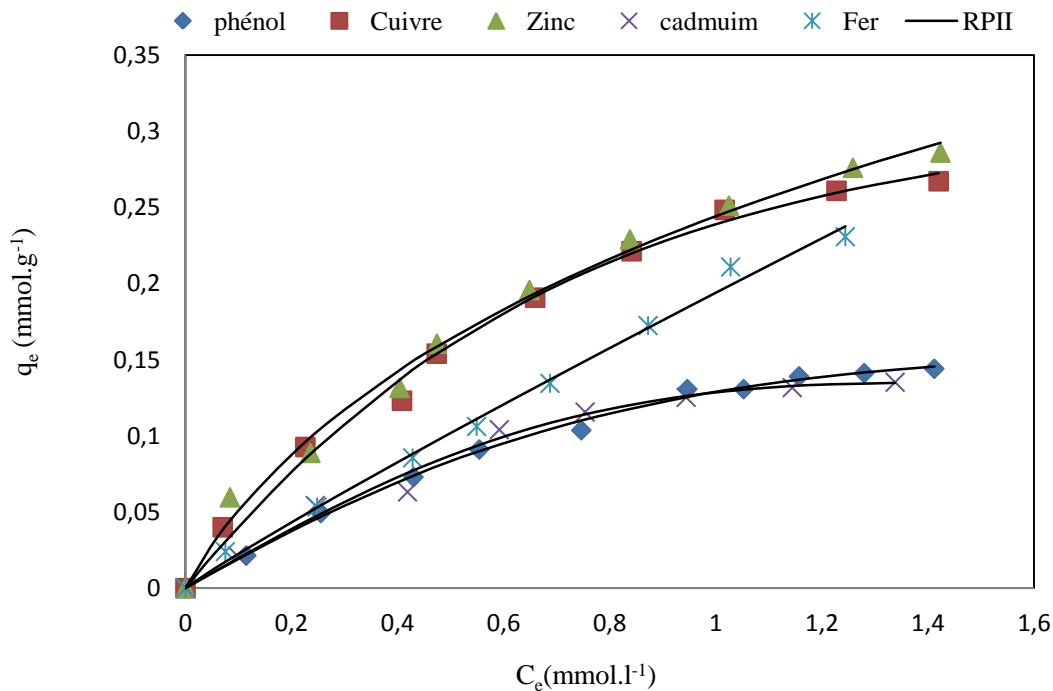


Figure 1.30 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de phénol et de 4 cations métalliques sur le TiO₂ (P25) par l'équation de Radke et Prausnitz (R-P2)

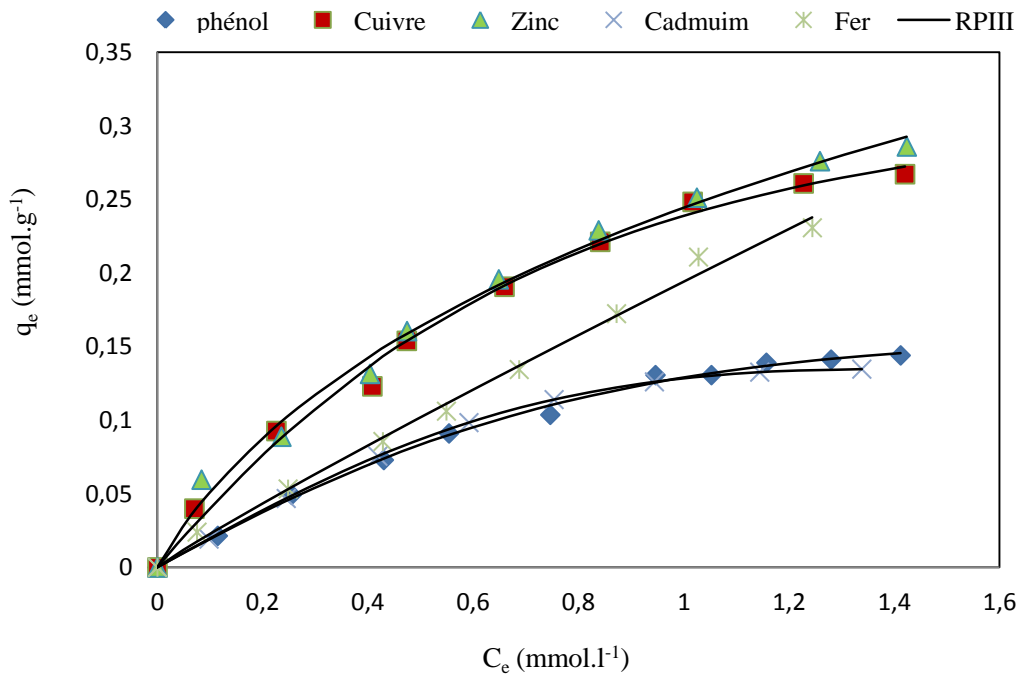


Figure 1.31 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur le TiO₂ (P25) par l'équation de Radke et Prausnitz (R-P3)

Les valeurs des paramètres du modèle de Radke et Prausnitz sont regroupées dans le tableau (1.18).

Tableau 1.18 : Paramètres du modèle de Radke et Prausnitz (R-P 1, R-P 2 et R-P 3).

| Radke et Prausnitz | Adsorbats | Paramètres de Radke et Prausnitz | | | Erreurs | | |
|--------------------|-----------|----------------------------------|--------------------------------------|---------|---------|----------|----------|
| | | q_m (mmol.g ⁻¹) | K_{RPI} (L.mmol ⁻¹) | β | ARED | SSE | χ^2 |
| R-P1 | Phénol | 0,4831 | 0,4783 | 1,5298 | 3,0847 | 0,00011 | 0,00120 |
| | Cuivre | 0,6734 | 0,6982 | 1,2920 | 4,9261 | 0,00050 | 0,00524 |
| | Zinc | 0,6236 | 0,7745 | 1,1684 | 5,5128 | 0,00064 | 0,01400 |
| | Cadmium | 0,4675 | 0,5571 | 1,6522 | 6,1277 | 0,00032 | 0,00396 |
| | Fer | 1,2772 | 0,1672 | 0,6022 | 6,0785 | 0,00027 | 0,00528 |
| R-P2 | Phénol | 0,3850 | 0,5028 | 1,6186 | 2,1026 | 8,38E-05 | 0,00080 |
| | Cuivre | 0,5607 | 0,7420 | 1,296 | 5,5918 | 0,00050 | 0,00726 |
| | Zinc | 0,3799 | 1,8004 | 0,7283 | 5,6566 | 0,00060 | 0,00787 |
| | Cadmium | 0,3674 | 0,5379 | 1,9982 | 5,6623 | 0,00025 | 0,00377 |
| | Fer | 0,412 | 0,8901 | 0,1515 | 5,3251 | 0,00027 | 0,00391 |
| R-P3 | Phénol | 0,1936 | 1,9884 | -0,6185 | 2,1029 | 8,38E-05 | 0,00080 |
| | Cuivre | 0,4161 | 1,3476 | -0,2960 | 5,5917 | 0,00050 | 0,00726 |
| | Zinc | 0,6837 | 0,5557 | 0,2714 | 5,6568 | 0,00060 | 0,00788 |
| | Cadmium | 0,1976 | 1,8590 | -0,9983 | 5,6625 | 0,00025 | 0,00377 |
| | Fer | 0,7692 | 0,3373 | 0,9060 | 5,2269 | 0,00027 | 0,00375 |

D'après les valeurs des erreurs obtenues (tableau 1.18), le modèle de Radke et Prausnitz avec ses trois équations décrit bien les isothermes expérimentales. Cela est confirmé par un bon accord entre les points expérimentaux et calculés (figures 1.29, 1.30 et 1.31).

III.2.2.6. Modèle de Tóth (1962)

Le modèle de Tóth a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse, à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. En phase liquide, il est généralement utilisé comme une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich-Peterson [47]. Le modèle proposé par Tóth est une équation empirique qui décrit bien de nombreux systèmes d'adsorption, cette équation est plus adaptée pour une adsorption en monocouche. Elle est valide pour les faibles et fortes concentrations [63]. L'équation de Tóth est donnée comme suit :

$$q_e = \frac{q_m C_e}{\left(1/K_T + C_e^\beta\right)^{1/\beta}}$$

C_e : concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹).

q_m : capacité maximale d'adsorption (mmol.g⁻¹).

β : paramètre de l'équation de Tôth, il est caractéristique de l'hétérogénéité.

K_T : constante d'équilibre d'adsorption ((L.mmol⁻¹),

Si $\beta = 1$, l'équation de Tôth est réduite à l'équation de Langmuir. Si elle s'écarte de l'unité, le système est dit hétérogène [69].

Les isothermes expérimentales et calculées par le modèle de Tôth sont représentées sur la figure (1.32).

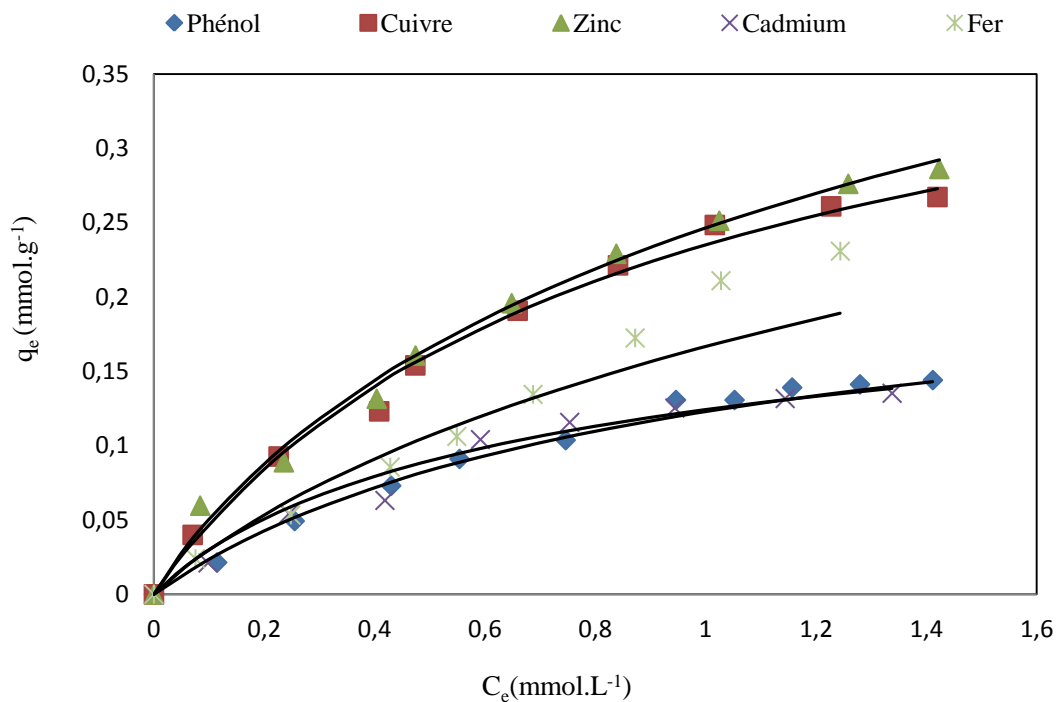


Figure 1.32 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du Phénol et de 4 cations métalliques (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Fe²⁺) sur TiO₂ (P25) par le modèle de Tôth

Les valeurs des paramètres du modèle de Tôth sont regroupées dans le tableau (1.19).

Ces paramètres sont du même ordre de grandeur que les paramètres obtenus par les modèles à trois paramètres utilisés précédemment. Et d'après les valeurs des erreurs, ce modèle est également en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau 1.19 : Paramètres du modèle Tôth.

| Adsorbats | Paramètres de Tôth | | | Erreurs | | |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| | q_m (mmol.g ⁻¹) | K_T (L.mmol ⁻¹) | β | ARED | SSE | χ^2 |
| Phénol | 0,2456 | 1,0791 | 0,9467 | 5,2241 | 0,00026 | 0,00303 |
| Cuivre | 0,4682 | 1,1523 | 0,9066 | 4,1128 | 0,00058 | 0,00421 |
| Zinc | 0,7195 | 0,9511 | 0,6707 | 5,4174 | 0,0006 | 0,00837 |
| Cadmium | 0,2372 | 1,4965 | 0,791 | 10,295 | 0,00051 | 0,0076 |
| Fer | 0,7157 | 0,6805 | 0,6204 | 10,045 | 0,00408 | 0,0249 |

III.2.2.7 Modèle de Jossens et al.

Ce modèle est basé sur une distribution de l'énergie des interactions adsorbat-adsorbant sur les sites d'adsorption. Il considère que la surface de l'adsorbant est hétérogène, vis-à-vis des interactions qu'elle engage avec le soluté [49].

$$C_e = \frac{q_e}{H} \exp(Fq_e^p)$$

H, F et p : sont les paramètres de Jossens. H et F ne dépendent que de la température.

Lorsque le taux de recouvrement est faible, $\exp(Fq_e^p)$ tends vers 1 et quand la concentration du soluté (C_e) est faible, la relation précédente se transforme sous la forme linéaire suivante : $q_e = H C_e$.

C_e : concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹).

P : est lié à la constante de distribution de l'énergie des interactions sur les sites d'adsorption.

Les isothermes expérimentales et modélisées par l'équation de Jossens sont représentées sur la figure (1.33).

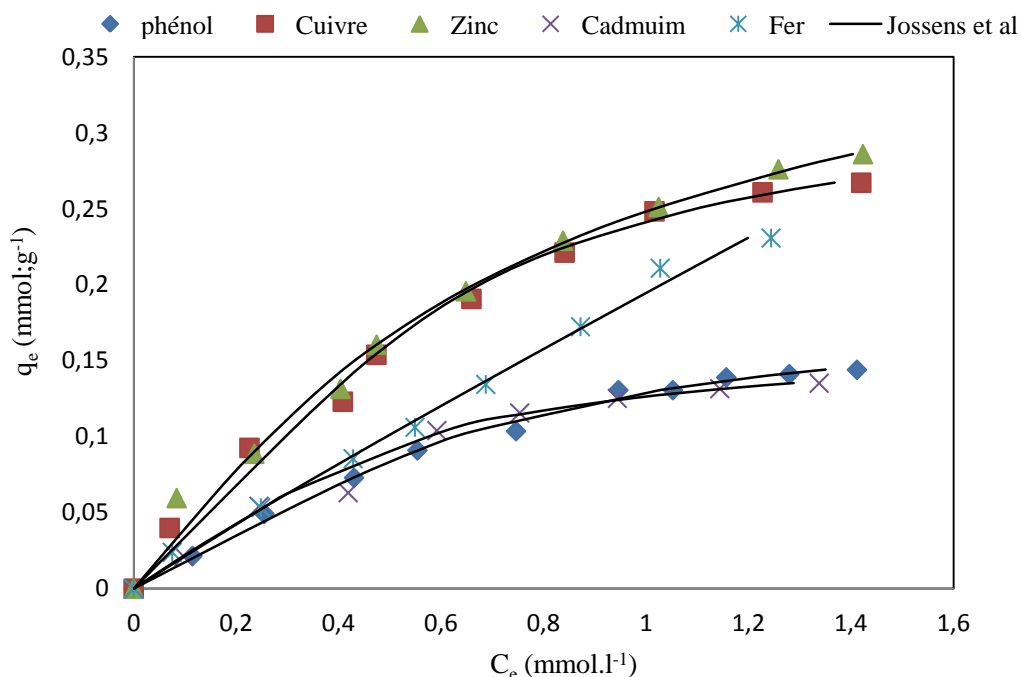


Figure 1.33 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO_2 (P25) par l'équation de Jossens et al

Les valeurs des paramètres du modèle de Jossens sont regroupées dans le tableau (1.20). Les valeurs des erreurs faibles indiquent une bonne adaptation avec les résultats expérimentaux à l'exception du cas du cuivre et du zinc où les valeurs d'erreurs sont un peu élevées (12% pour le cuivre et 9.83% pour le zinc). Les valeurs du paramètre F sont très fluctuantes pour les cinq polluants, les valeurs de ce paramètre sont dans la gamme 1-5000. Le cadmium a la valeur la plus grande (5070,18) et le fer a la valeur la plus faible (1,65). Les valeurs du paramètre P sont presque égales sauf pour le Fer qui a une très faible valeur 0,0399.

Tableau 1.20 : Paramètres du modèle de Jossens et al.

| Adsorbats | Paramètres de Jossens | | | Erreurs | | |
|-----------|-----------------------|-----------|---------|---------|---------|----------|
| | H | F | P | ARED | SSE | χ^2 |
| Phénol | 0,1740 | 3200,8189 | 4,5354 | 4,691 | 0,02185 | 0,02609 |
| Cuivre | 0,3392 | 331,7655 | 4,8488 | 12,0155 | 0,01560 | 0,04122 |
| Zinc | 0,3997 | 14,1558 | 2,4335 | 9,83 | 0,00723 | 0,03547 |
| Cadmium | 0,2128 | 5070,1845 | 4,4374 | 5,3605 | 0,01764 | 0,04800 |
| Fer | 0,9192 | 1,6576 | 0,03995 | 7,2928 | 0,00784 | 0,01723 |

En conclusion, tous les modèles à trois paramètres testés s'appliquent bien aux résultats expérimentaux mieux que les modèles à deux paramètres, en première approche. Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles, on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

Radke et Prausnitz (2) \approx Radke et Prausnitz(3) > Radke et Prausnitz(1) \approx Fritz et Schluender > Langmuir-Freundlich > Redlich et Peterson > Sips > Tôth > Jossens et al.

III.2.3. Modèles à quatre paramètres

Les équilibres d'adsorption du phénol et des 4 cations métalliques sont modélisés par des modèles à 4 paramètres.

III.2.3.1. Modèle de Weber et Van Vliet

Le modèle de Weber et Van Vliet [49] est représenté par l'équation empirique suivante :

$$C_e = P_1 q_e^{(P_2 - q_e^{P_3} + P_4)}$$

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

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

P_1, P_2, P_3 et P_4 : paramètres de l'équation de Weber et Van Vliet.

La figure (1.34) présente les isothermes expérimentales et calculées.

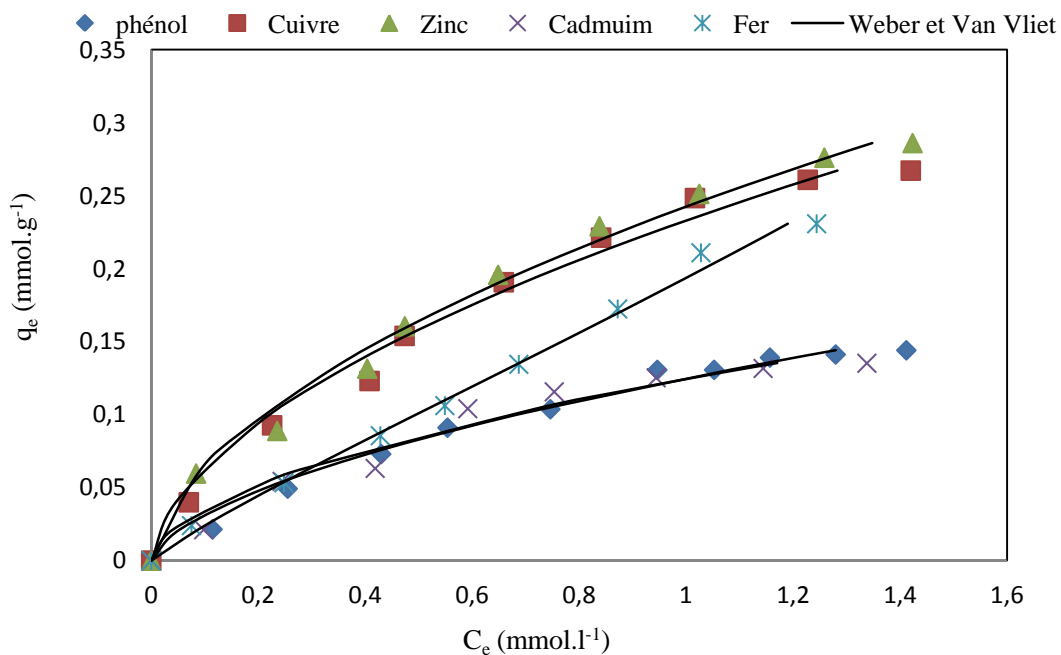


Figure 1.34 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO₂ (P25) par l'équation de Weber et Van Vliet

Les valeurs des paramètres du modèle de Weber et Van Vliet sont regroupées dans le tableau (1.21). Les valeurs très faibles des erreurs obtenues indiquent que ce modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux du zinc et du fer, Alors que suivant les erreurs calculées, l'accord est moins bon pour les autres substrats s'adapte spécialement pour l'isotherme du cadmium (figure 1.34).

Tableau 1.21 : Paramètres du modèle de Weber et Van Vliet.

| adsorbats | Paramètres de Weber et Van Vliet | | | | Erreurs | | |
|-----------|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------|---------|----------------|
| | P ₁ | P ₂ | P ₃ | P ₄ | ARED | SSE | χ ² |
| Phénol | 25,8134 | 0,6929 | 1,4564 | 0,9171 | 10,776 | 0,04876 | 0,11666 |
| Cuivre | 11,3033 | 0,9557 | 2,078 | 0,7576 | 10,4749 | 0,04569 | 0,07414 |
| Zinc | 10,3648 | 0,6830 | 2,1347 | 1,0161 | 7,0608 | 0,02108 | 0,04836 |
| Cadmium | 28,0483 | 0,9822 | 1,0125 | 0,7373 | 18,0231 | 0,08701 | 0,2172 |
| Fer | 2,8834 | 0,6736 | 0,6476 | 0,3168 | 5,9150 | 0,00814 | 0,01352 |

III.2.3.2. Modèle de Fritz et Schluender

C'est une équation à quatre paramètres de type Langmuir-Freundlich, développée empiriquement par Fritz et Schluender, représentée par la relation suivante [49] :

$$q_e = \frac{AC_e^\alpha}{1+BC_e^\beta} \quad \text{Avec} \quad \alpha \text{ et } \beta \leq 1$$

A, B, α et β : paramètres de l'équation de Fritz et Schluender

Lorsque le taux de recouvrement est élevé, l'équation peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{A}{B} C_e^{\alpha-\beta}$$

Dans ce cas A/B et (α - β) respectivement représente les paramètres K_F et 1/n de l'équation de Freundlich.

Si : α et β sont égaux à 1, l'équation de fritz et Schluender est réduite au modèle de Langmuir avec : (A = b q_m) et (B = b).

La figure (1.35) représente les isothermes d'adsorptions expérimentales et calculées.

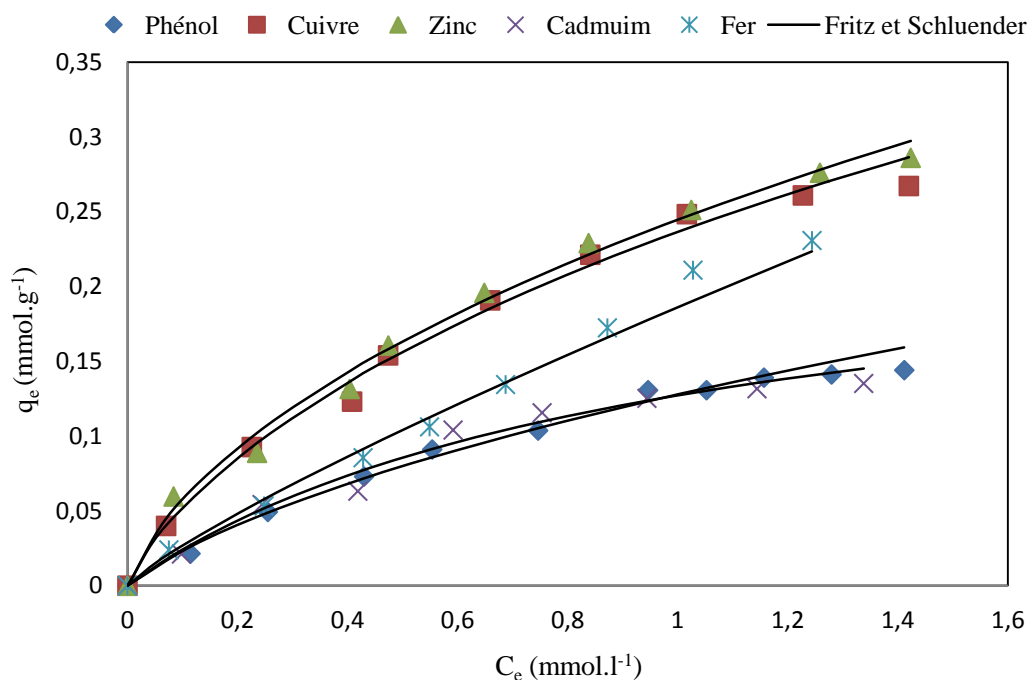


Figure 1.35 : modélisation des équilibres d'adsorption du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO_2 (P25) par l'équation de Fritz et Schlunder

Les valeurs des paramètres du modèle de Fritz et Schlunder sont regroupées dans le tableau (1.22).

Tableau 1.22 : Paramètres du modèle de Fritz et Schlunder.

| adsorbats | Paramètres de Fritz et Schlunder | | | | Erreurs | | |
|-----------|----------------------------------|--------|----------|---------|---------|----------|----------|
| | A | B | α | β | ARED | SSE | χ^2 |
| Phénol | 0,3043 | 1,3812 | 0,9760 | 0,559 | 5,0623 | 0,000416 | 0,00359 |
| Cuivre | 0,3496 | 0,4787 | 0,7848 | 0,6809 | 3,3039 | 0,000770 | 0,00368 |
| Zinc | 0,4489 | 0,8357 | 0,7859 | 0,4900 | 5,1462 | 0,000618 | 0,00499 |
| Cadmium | 0,2474 | 0,9458 | 0,9710 | 0,9916 | 7,0417 | 0,000410 | 0,00458 |
| Fer | 0,3597 | 0,9348 | 0,8398 | 0,0006 | 5,5688 | 0,000626 | 0,00417 |

Ce modèle est en bon accord avec les isothermes d'adsorption expérimentales en considération des valeurs des erreurs très faibles observées (tableau 1.22) confirmé par une bonne correspondance entre les points expérimentaux et calculés (figure 1.35).

III.2.3.3. Modèle de Baudu

Baudu a remarqué que le calcul des coefficients b et q_m de Langmuir par la mesure des tangentes à différentes concentrations à l'équilibre montre qu'ils ne sont pas des constantes dans une large gamme de concentration [49].

Leurs variations peuvent s'écrire sous la forme :

$$b = b_0 C_e^X \text{ et } q_m = q_{m0} C_e^Y$$

L'équation de Langmuir est transformée de la façon suivante :

$$q_e = \frac{q_{m0} b_0 C_e^{(1+X+Y)}}{1 + b_0 C_e^{(1+X)}} \quad \text{Avec } (1+X+Y) \text{ et } (1+X) < 1$$

q_{m0} : capacité maximale d'adsorption (mmol.g^{-1}).

b_0 : constante d'adsorption à l'équilibre.

X et Y paramètres de l'équation.

La figure (1.36) représente les isothermes d'adsorptions expérimentales et calculées.

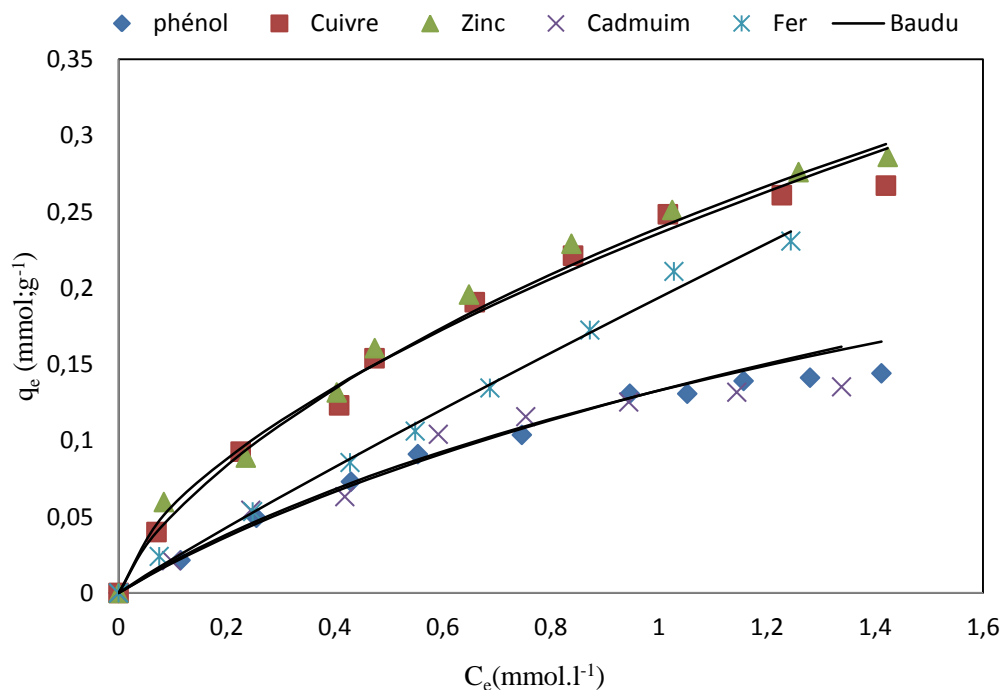


Figure 1.36 : modélisation des équilibres d'adsorption du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO₂ (P25) par l'équation de Baudu

Les valeurs des paramètres du modèle de Baudu sont regroupées dans le tableau (1.23). La capacité maximale d'adsorption du cuivre et zinc sont élevées par rapport aux autres adsorbats. On remarque une valeur négative pour le paramètre X. Ce modèle est en bon accord avec les isothermes d'adsorption expérimentales selon les très faibles valeurs des erreurs évaluées.

Tableau 1.23 : Paramètres du modèle de Baudu.

| adsorbats | Paramètres de Baudu | | | | Erreurs | | |
|-----------|---------------------|----------------|---------|--------|---------|---------|----------------|
| | q _{m0} | b ₀ | X | Y | ARED | SSE | χ ² |
| Phénol | 0,3367 | 0,6503 | -0,1690 | 0,1547 | 5,4245 | 0,00027 | 0,00408 |
| Cuivre | 1,0434 | 0,2978 | -0,3436 | 0,0972 | 3,7020 | 0,00127 | 0,01128 |
| Zinc | 1,6915 | 0,1619 | -0,6859 | 0,3341 | 5,7239 | 0,00098 | 0,00642 |
| Cadmium | 0,367 | 0,5673 | -0,186 | 0,1742 | 9,7796 | 0,00112 | 0,00469 |
| Fer | 0,4959 | 0,6403 | -0,7914 | 0,7993 | 5,3983 | 0,00077 | 0,00521 |

En conclusion, tous les modèles à quatre paramètres testés s'appliquent bien aux résultats expérimentaux mieux que les modèles à deux paramètres. Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles, on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

Fritz et Schluender > Baudu > Weber et Van Vliet.

III.2.4. Modèles à cinq paramètres

Fritz et Schluender ont proposé une expression empirique à cinq paramètres pouvant couvrir un large domaine de résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption [49].

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e^{m_1}}{1 + K_2 C_e^{m_2}} \quad \text{Avec } m_1 \text{ et } m_2 \leq 1$$

C_e : concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹).

q_m : capacité maximale d'adsorption (mmol.g⁻¹).

K₁, K₂, m₁ et m₂ : paramètre de l'équation de Fritz et Schluender.

La figure (1.37) représente les isothermes d'adsorptions expérimentales et calculées.

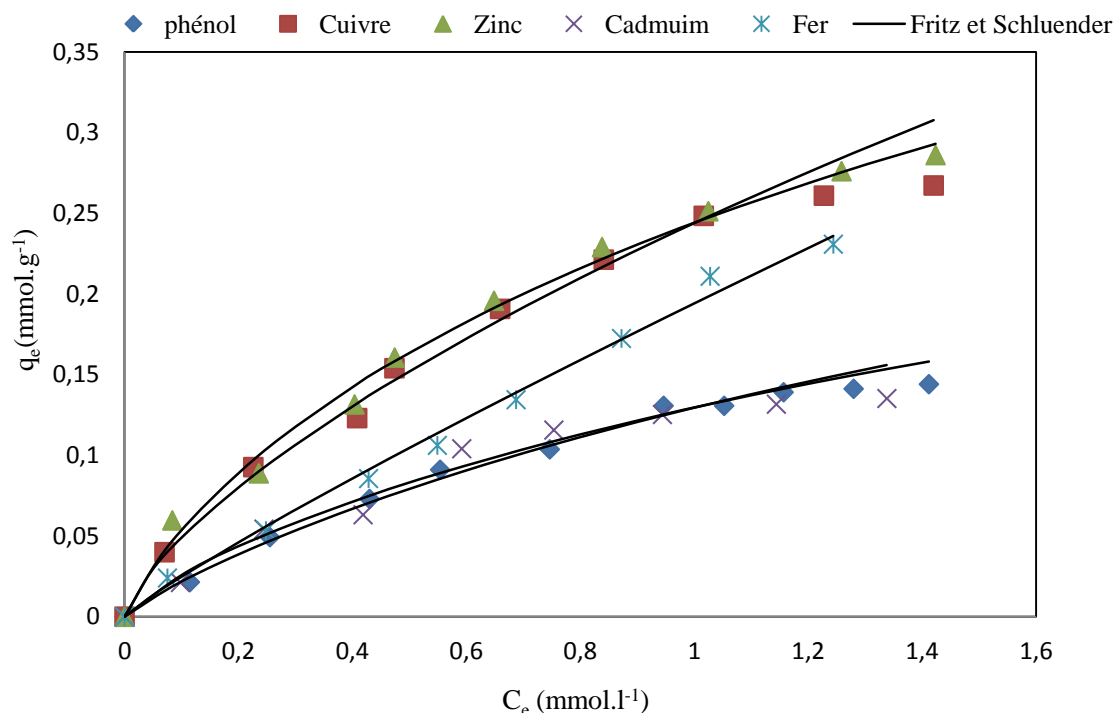


Figure 1.37 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol et de 4 cations métalliques sur TiO₂ (P25) par l'équation de fritz et Schluender (5 paramètres)

Les valeurs des paramètres du modèle de Fritz et Schluender sont regroupées dans le tableau (1.24). Ce modèle s'adapte bien avec les isothermes d'adsorption expérimentales si on considère les valeurs très faibles des erreurs entre les valeurs expérimentales et calculées.

Tableau 1.24 : Paramètres du modèle de Fritz et Schluender

| adsorbats | Paramètres de Fritz et Schluender | | | | | Erreurs | | |
|-----------|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|---------|----------------|
| | q _m | K ₁ | K ₂ | m ₁ | m ₂ | ARED | SSE | χ ² |
| Phénol | 0,2511 | 0,6204 | 0,2027 | 0,7681 | 0,9856 | 6,5697 | 0,00039 | 0,00433 |
| Cuivre | 0,7332 | 0,3492 | 0,0498 | 0,715 | 0,9434 | 5,0987 | 0,00222 | 0,00834 |
| Zinc | 0,3184 | 1,4684 | 0,9166 | 0,8646 | 0,6833 | 5,3867 | 0,00056 | 0,00621 |
| Cadmium | 0,1157 | 1,4022 | 0,2539 | 0,8613 | 0,9801 | 7,9793 | 0,00092 | 0,00874 |
| Fer | 0,5598 | 0,7029 | 1,0278 | 0,9108 | 0,0349 | 5,4915 | 0,00030 | 0,00307 |

En conclusion, le modèle à cinq paramètres testé s'applique bien aux résultats expérimentaux mieux que les modèles à deux et à quatre paramètres.

Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles (modèles à deux, à trois, à quatre et à cinq paramètres) on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

Radke et Prausnitz (2) \approx Radke et Prausnitz(3) > Radke et Prausnitz(1) \approx Fritz et Schluender à 3 paramètres > Fritz et Schluender à 4 paramètres > Fritz et Schluender à 5 paramètres > Sips > Langmuir-Freundlich > Langmuir II > Redlich et Peterson > Jovanovic > Baudu > Freundlich > Tôth > Jossens et al > Hill et boer > Fowler et Guggenheim > Kiselev > Weber et Van Vliet > Dubinin-Radushkevich > Temkin > Elovich > Langmuir I.

III.3. Adsorption compétitive sur TiO₂

Lorsque plusieurs composés chimiques (polluants) sont présents lors du processus d'adsorption, des interférences et des phénomènes de compétition sur les sites d'adsorption se produisent et conduisent à des formulations mathématiques complexes des équilibres. Plusieurs isothermes ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption et l'adsorption compétitive de tels systèmes.

Les modèles existants sont basés pour la plupart sur les paramètres des équations des isothermes relatives aux solutés adsorbés à l'état pur avec des ajustements adéquats qui tiennent compte de la compétition.

L'adsorption du phénol et des ions métalliques sur les particules de TiO₂ (Dégussa P25) semble obéir à des mécanismes différents, comme le montre le modèle de Kiselev (paragraphe III.2.1.5). Néanmoins, les deux types de polluants nécessitent des sites d'adsorption à la surface de TiO₂, aussi, il est pertinent d'étudier et de quantifier l'adsorption compétitive lorsque le phénol s'adsorbe en présence de chaque cation métallique et de la comparer à l'adsorption des corps purs étudiée précédemment.

La comparaison de l'adsorption du Phénol sur les particules de TiO₂, seul, et en présence de chaque cation, fait apparaître une compétition, une diminution significative de la quantité de Phénol adsorbée pour chaque couple Phénol/cation. De 30% pour le couple Phénol/Zinc ou Phénol/Fer à 60% dans le cas du couple Phénol/Cadmium (Figure 1.38).

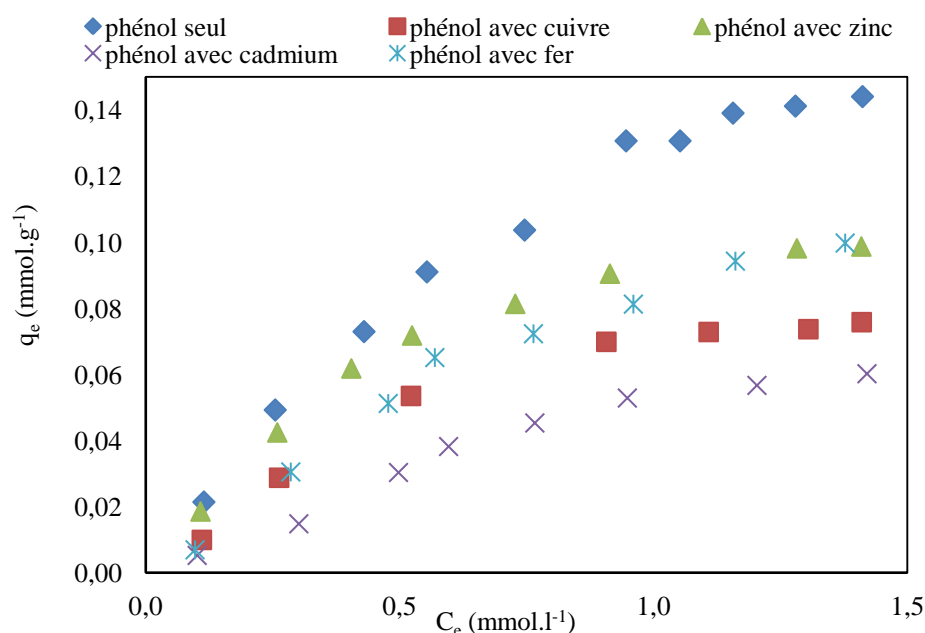


Figure 1.38 : Isothermes d'adsorption du Phénol sur TiO_2 (Dégussa P25) seul et en compétition avec chacun des cations métalliques.

D'autre part, l'adsorption des ions métalliques, en présence de Phénol, a été suivie en dosant la concentration des cations restante en solution par spectroscopie d'absorption atomique. En comparant les quantités adsorbées à celles obtenues en corps pur, il apparaît une réduction importante en présence de phénol. Les quantités adsorbées diminuent de 30% dans le cas du cadmium et de 50% dans le cas du cuivre (figures 1.39 et 1.40). La présence du phénol dans la solution crée des obstacles à la surface de TiO_2 et réduit la quantité des cations métalliques susceptibles d'interagir avec les sites d'adsorption. A notre connaissance très peu ou pas d'étude se sont consacrée à l'étude de l'adsorption du phénol en présence d'ions métallique à la surface TiO_2 , en revanche, de telle études ont été menés sur d'autres adsorbants comme celle de **Z.-F. Meng et coll. [23]** sur des sols modifiés ou **S. Wang et coll. [24]** qui ont traité de l'adsorption du benzène en présence de métaux lourds sur des argiles, ces auteurs ont trouvé également une adsorption compétitive à la surface de l'adsorbant ; **W. Janusz et coll. [21]** ont travaillé sur l'adsorption de Cd(II) à la surface de TiO_2 en présence d'ions Oxalate, les quantités adsorbées augmentent à pH acides et diminuent pH basiques.

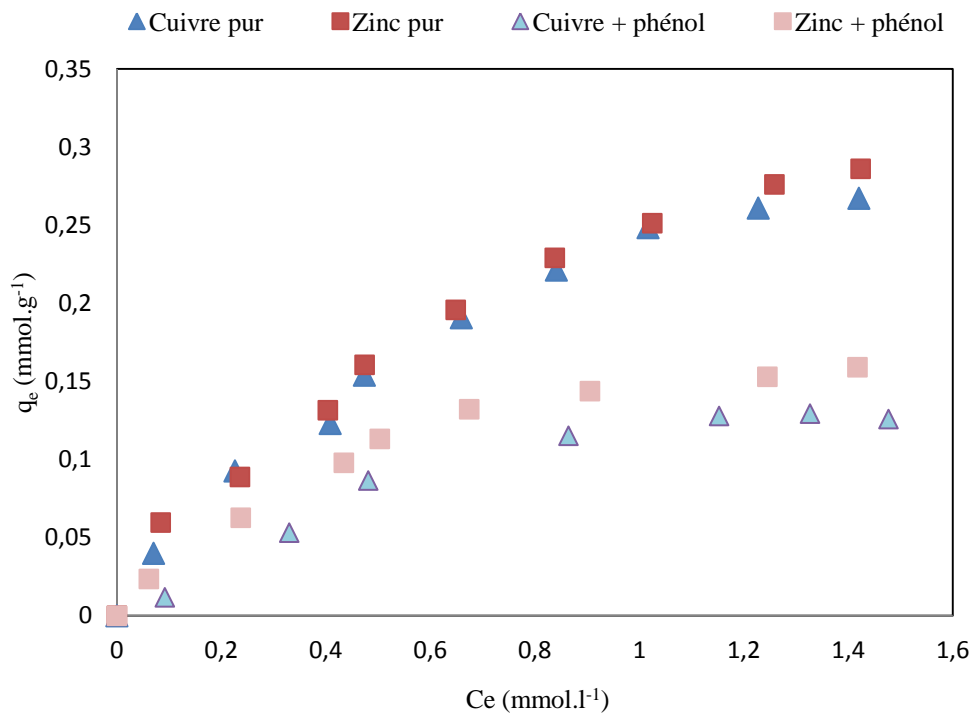


Figure 1.39 : Isothermes d'adsorption (Cu^{2+} et Zn^{2+}) en compétition avec le phénol sur TiO_2 (P25)

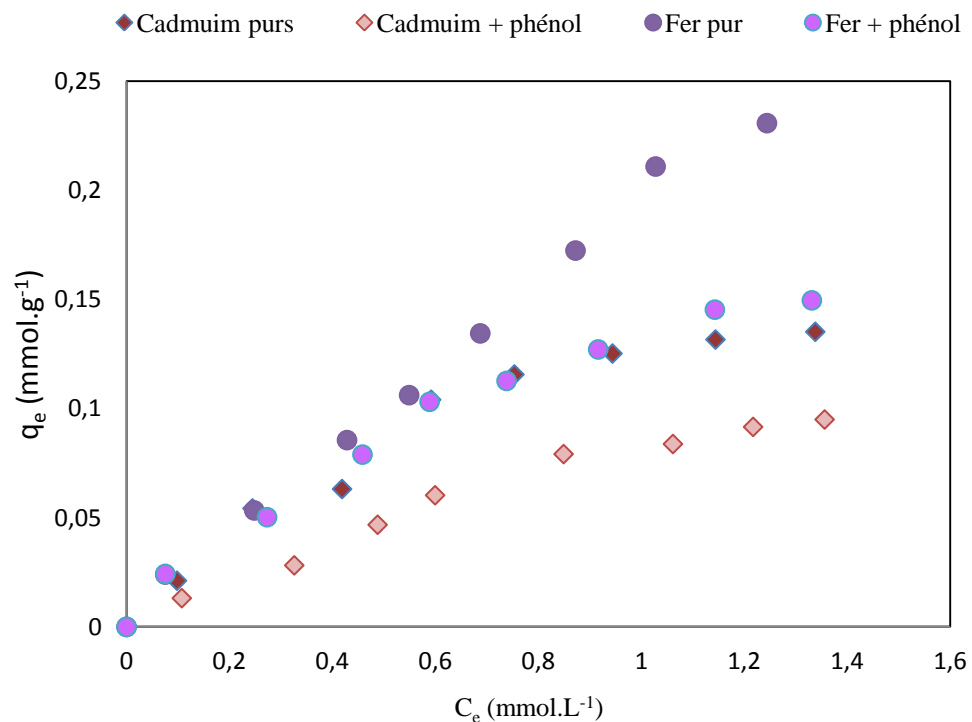


Figure 1.40 : Isothermes d'adsorption de (Cd^{2+} et Fe^{2+}) en compétition avec le phénol sur TiO_2 (P25)

Différents modèles d'isothermes ont été testés pour la description de l'adsorption compétitive de deux solutés dans la littérature. Nous présentons dans les paragraphes suivants les plus importants d'entre eux que nous avons choisis et appliqués à nos résultats expérimentaux.

III.3.1. Modèles de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)

Le modèle de **Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)**, dérivant de l'adaptation de l'équation de Freundlich à l'adsorption en compétition en bisolutés est basé sur les hypothèses suivantes [70-71]:

- ✚ L'adsorption des composés considérés individuellement (corps purs) obéit à l'isotherme de Freundlich.
- ✚ Le système d'adsorption multicomposé se fait avec une distribution exponentielle des sites d'adsorption énergétiques.

Ce modèle est basé sur l'équation suivante :

$$q_{ei} = K_{Fi} C_{ei} (\sum a_{ij} C_{ej})^{\left(\frac{1}{n_i} - 1\right)}$$

Où :

q_{ei} : quantité adsorbée à l'équilibre de l'adsorbat i (mmol/g),

C_{ei} : concentration de l'adsorbat i à l'équilibre dans la solution (mmol.L⁻¹),

K_{Fi} et n_i : coefficients de Freundlich du soluté i adsorbé seul (corps purs)

a_{ij} : coefficients de compétition pour l'adsorbat i en présence du composé j.

La Simulation de l'adsorption du phénol en présence des quatre cations (04 systèmes binaires) comparée aux résultats expérimentaux est présentée sur la figure (1.41).

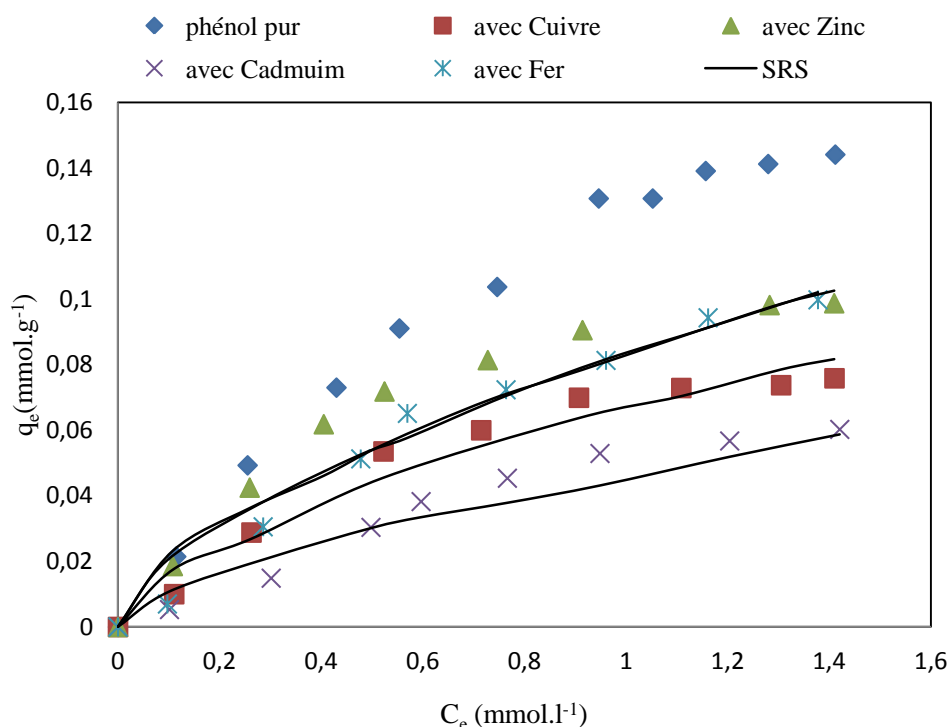


Figure 1.41 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol seul et en présence des cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (P25) par le modèles de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch

Les coefficients d'interaction a_{ij} sont calculés par optimisation (en utilisant le logiciel « Solveur » basé sur la méthode du simplex) en minimisant l'erreur entre les valeurs des quantités adsorbées expérimentales et calculées et représentés dans le (tableau 1.25).

Tableau 1.25 : Coefficients d'interaction a_{ij} obtenus à partir du modèle SRS.

| Les bi-solutés | Paramètres de SRS | | Erreurs | | | | | |
|------------------|-------------------------|-------------------------|---------|----------|----------|---------|--------|----------|
| | a_{ij} | | Phénol | | | Cations | | |
| | $a_{\text{phénol/ion}}$ | $a_{\text{ion/phénol}}$ | ARED | SSE | χ^2 | ARED | SSE | χ^2 |
| phénol / cuivre | 12,19 | 7,8687 | 12,204 | 0,000376 | 0,0082 | 16,965 | 0,0011 | 0,01628 |
| phénol / zinc | 2,85 | 2,4458 | 15,049 | 0,001359 | 0,0267 | 7,509 | 0,0013 | 0,01066 |
| phénol / cadmium | 20,47 | 4,3762 | 24,908 | 0,000518 | 0,0116 | 8,3311 | 0,0001 | 0,0036 |
| phenol / fer | 4,13 | 6,14 | 18,089 | 0,000263 | 0,0076 | 10,128 | 0,0010 | 0,01182 |

Dans ce tableau $a_{\text{phénol/ion}}$ traduit la compétition (du métal) pour l'adsorption du Phénol et $a_{\text{ion/phénol}}$ traduit la compétition (du phénol) dans l'adsorption des cations métalliques. Les coefficients de compétition a_{ij} élevés traduisent une compétition importante, une valeur nulle

traduit une absence de compétition [70]. Ce résultat est vérifié par les isothermes expérimentales du phénol en corps purs et en compétition et l'évolution de $a_{\text{phénol/ion}}$ (figure 1.41 et Tableau 1.25).

A partir des coefficients a_{ij} calculés, les isothermes d'adsorption des cations métalliques calculées sont tracées à partir du modèle SRS et comparées aux isothermes expérimentales (figures 1.42 et 1.43), la compétition est correctement modélisée.

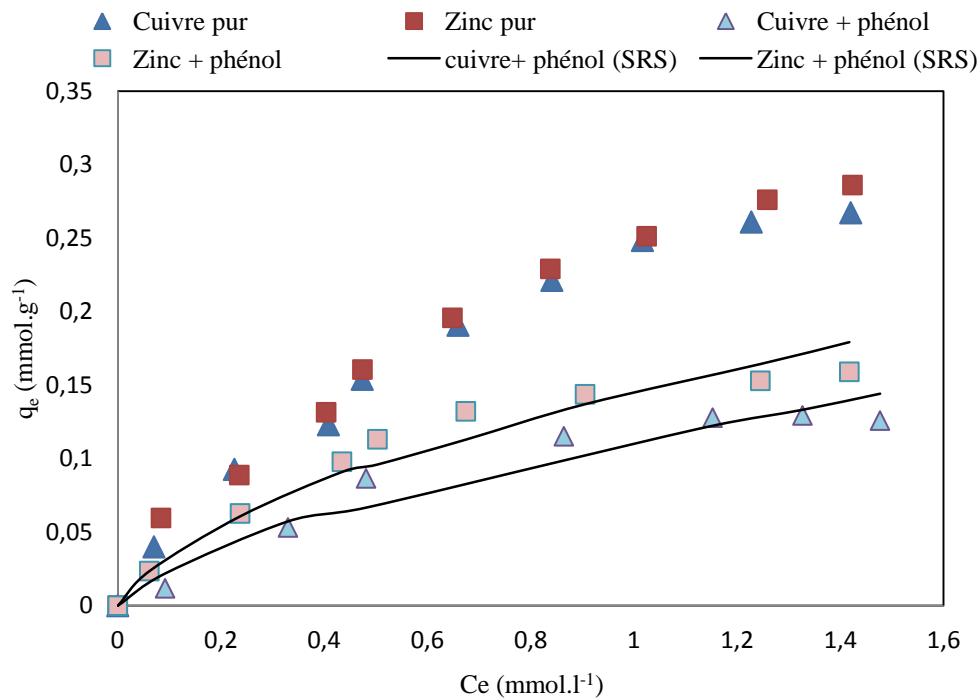


Figure 1.42 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (Cu²⁺ et Zn²⁺) en compétition avec le phénol sur TiO₂ (P25) par l'équation de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)

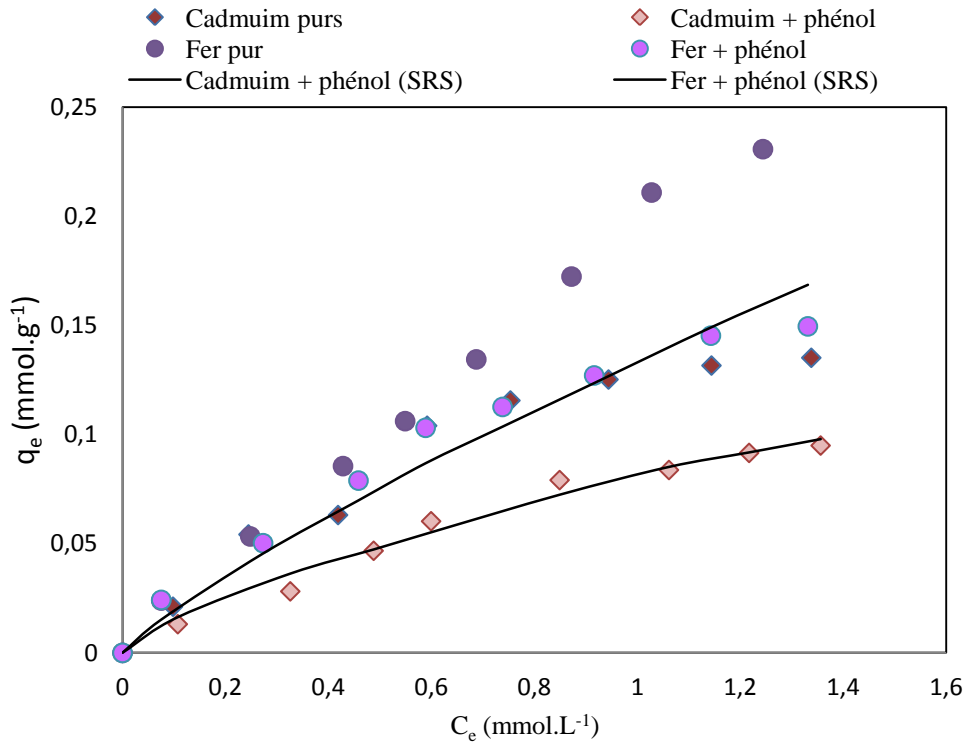


Figure 1.43 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (Cd^{2+} et Fe^{2+}) en compétition avec le phénol sur TiO_2 (P25) par l'équation de Scheindorf-Rebuhn- Sheintuch

III.3.2. Modèle de Langmuir étendu (LE)

Le modèle compétitif de Langmuir étendu est donné par la relation suivante :

$$q_{ei} = \frac{(q_m)_i K_{Li} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{Lj} C_{ej}}$$

Le modèle de Langmuir étendue, suppose que la compétition entre différents composés dépend seulement de la proportion des concentrations des solutés et peut être appliqué pour prévoir le comportement de l'adsorption du composé dans un système multi-composant, en exploitant les paramètres des composés caractérisant l'adsorption en corps purs [43].

Le modèle de Langmuir étendu pour un système binaire est donné comme suit :

$$q_e = \frac{(q_{m1} K_1 C_{e1})}{(1 + K_1 C_{e1} + K_2 C_{e2})}$$

C_{e1} : concentrations à l'équilibre du constituant 1 en (mmol.L⁻¹),

C_{e2} : concentrations à l'équilibre du constituant 2 en (mmol.L^{-1}),

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mmol.g^{-1}),

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

K_1 et K_2 : constantes d'équilibre d'adsorption du constituant 1 et 2 respectivement.

Dans le tableau (1.26), sont regroupés les résultats obtenus par le modèle de Langmuir étendu utilisant les paramètres des solutés purs. Les valeurs des erreurs sont très élevées, elles sont supérieures à 19% pour le binaire phénol/cuivre et arrivent à 89% dans le cas du binaire Phénol/cadmium, indiquant que le modèle de Langmuir étendu avec les paramètres de l'adsorption en corps purs n'est pas valide pour décrire nos résultats expérimentaux dans le cas d'une compétition.

Tableau 1.26 : Paramètres du modèle de Langmuir étendu (LE).

| | Les systèmes | Paramètres de Langmuir étendu | | | Erreurs | | |
|---------|------------------|-------------------------------|--------|--------|---------|----------|----------|
| | | q_m | K_1 | K_2 | ARED | SSE | χ^2 |
| Phénol | Phénol + Cuivre | 0,2858 | 0,7887 | 1,2307 | 18,88 | 0,000297 | 0,0089 |
| | Phénol+Zinc | 0,2858 | 0,7887 | 1,248 | 30,61 | 0,0036 | 0,0396 |
| | Phénol+ Cadmium | 0,2858 | 0,7887 | 1,062 | 88,682 | 0,0050 | 0,0849 |
| | Phénol + Fer | 0,2858 | 0,7887 | 0,3958 | 42,218 | 0,00232 | 0,0344 |
| Cations | Cuivre + Phénol | 0,4273 | 1,2307 | 0,7887 | 64,316 | 0,0197 | 0,137 |
| | Zinc + Phénol | 0,4436 | 1,248 | 0,7887 | 23,181 | 0,00718 | 0,0463 |
| | Cadmium + Phénol | 0,2415 | 1,062 | 0,7887 | 28,19 | 0,00141 | 0,0254 |
| | Fer + Phénol | 0,6919 | 1,062 | 0,7887 | 29,495 | 0,01465 | 0,0807 |

III.3.2.1. Modèle de Langmuir étendu modifié (LEM)

Dans le modèle LE, les constantes des isothermes obtenues en corps purs ont échoués à décrire les interactions entre le phénol et les cations métalliques dans les systèmes binaires étudiés. L'ajout de paramètres de correction peut rendre le modèle fiable pour décrire la complexité des processus d'adsorption, c'est la caractéristique du LEM [43].

Le modèle de Langmuir étendu LEM, modifié est basé sur l'équation suivante :

$$q_{e_i} = \frac{(q_m)_i^0 K_{Li} \left(\frac{C_{ei}}{\alpha_{ii}} \right)}{1 + \sum_{j=1}^N K_{Lj} \left(\frac{C_{ej}}{\alpha_{ij}} \right)}$$

α_{ij} est le paramètre correctif de l'espèce i , il dépend de la concentration de tous les autres composés dans la solution. Les paramètres de correction de l'équation de Langmuir étendu et modifiée peuvent être déterminés à partir des données expérimentales par minimisation de l'écart entre les valeurs expérimentales et calculés.

$$q_e = \frac{\left(q_{m1} K_1 \left(\frac{C_{e1}}{\alpha_{11}} \right) \right)}{\left(1 + K_1 \left(\frac{C_{e1}}{\alpha_{11}} \right) + K_2 \left(\frac{C_{e2}}{\alpha_{12}} \right) \right)}$$

Les équilibres d'adsorption isothermes du phénol en compétition avec chacun des cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (Dégussa P25), modélisés par le modèle de Langmuir étendu et modifié, sont représentées dans la figure (1.44).

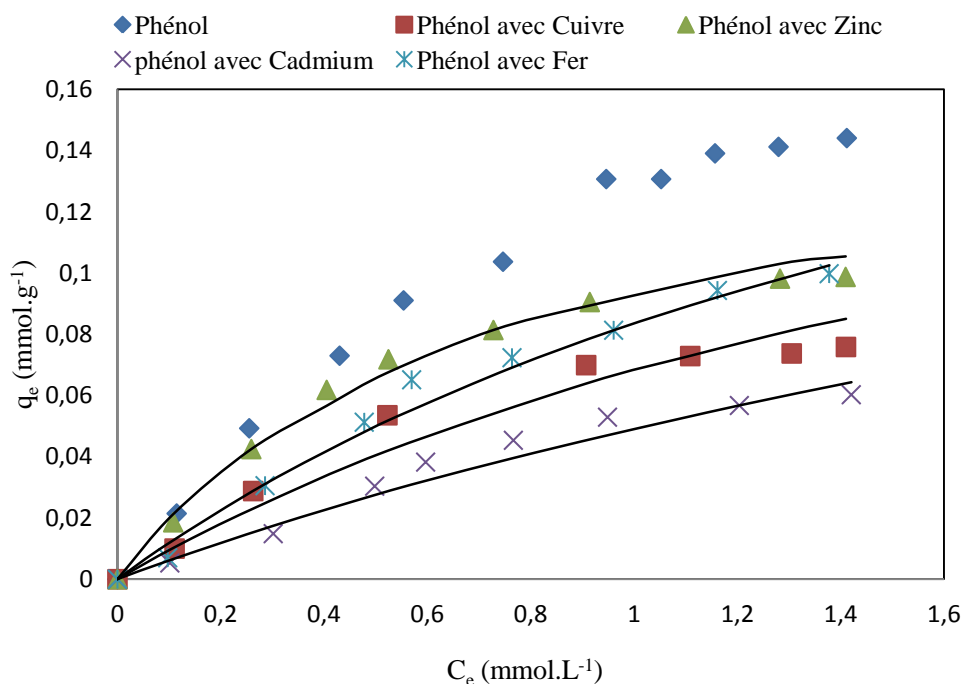


Figure 1.44 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du Phénol en compétition avec (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (P25) par le modèle de Langmuir étendu modifié (LEM)

Ceux des cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) en compétition avec le phénol sur TiO_2 sont représentés sur les figures 1.45 et 1.46.

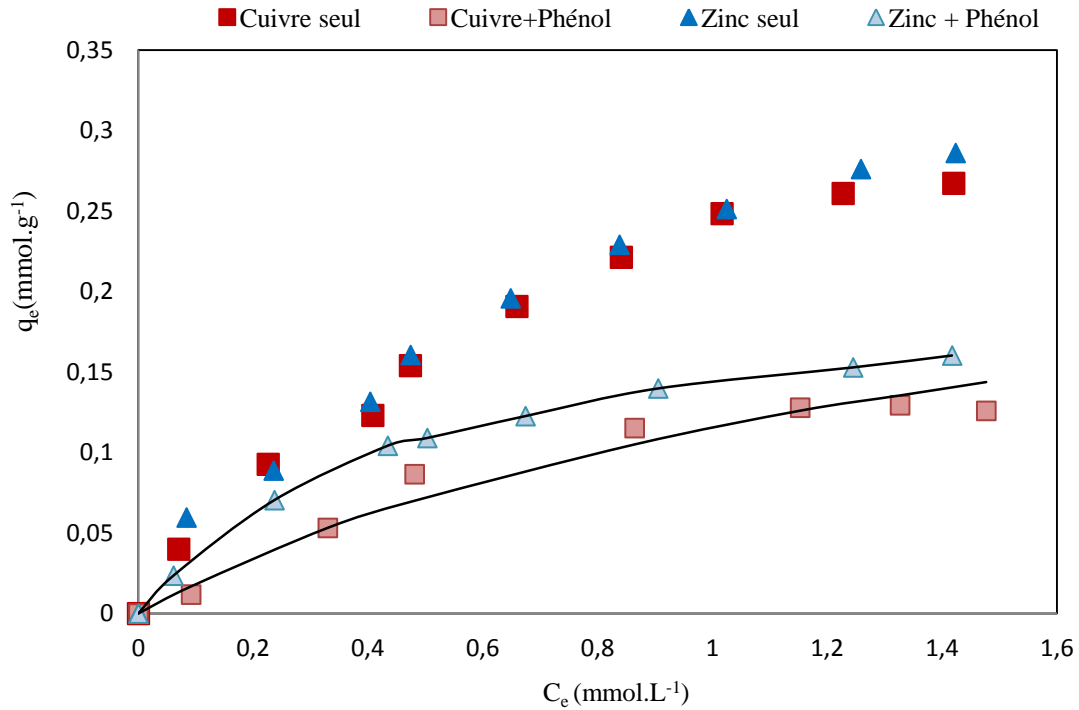


Figure 1.45 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de Cuivre et Zinc en compétition avec le Phénol sur TiO_2 (P25) par le modèle de langmuir étendu, modifié

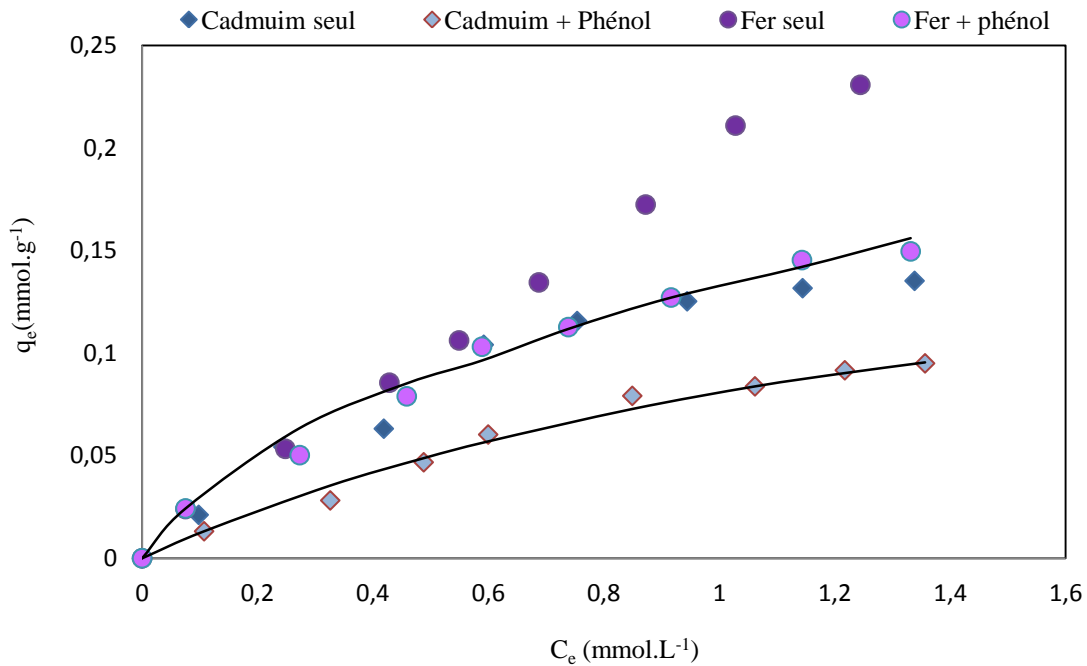


Figure 1.46: modélisation des équilibres d'adsorption de cadmuim et Fer en compétition avec le Phénol sur TiO_2 (P25) par l'équation de Langmuir étendu, modifié

Les valeurs des paramètres du modèle de Langmuir étendue et modifié du phénol en compétition avec les cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (Dégussa P25) sont regroupées dans le tableau (1.27).

Tableau 1.27 : Coefficients de correction α_{ij} obtenus par le modèle Langmuir étendu modifié.

| | Les systèmes | Paramètres correctifs | | Erreurs | | |
|---------|------------------|-----------------------|---------------|---------|---------|----------|
| | | α_{11} | α_{12} | ARED | SSE | χ^2 |
| Phénol | Phénol + Cuivre | 2,2896 | 12,265 | 8,5131 | 0,00034 | 0,0069 |
| | Phénol +Zinc | 1,0237 | 2,0625 | 4,6037 | 0,00012 | 0,0017 |
| | Phénol + Cadmium | 3,6048 | 20,408 | 9,9614 | 0,00013 | 0,0038 |
| | Phénol + Fer | 1,8215 | 7,8776 | 4,60371 | 0,00012 | 0,00173 |
| Cations | Cuivre + Phénol | 2,6885 | 3,3387 | 10,0789 | 0,00076 | 0,0089 |
| | Zinc + Phénol | 1,2161 | 0,7076 | 3,6950 | 0,00022 | 0,0022 |
| | Cadmium + Phénol | 1,9598 | 9,0921 | 5,07118 | 0,00011 | 0,00234 |
| | Fer + Phénol | 0,7433 | 0,0549 | 5,35257 | 0,00031 | 0,004 |

Les erreurs faibles obtenues indiquent une bonne simulation des résultats expérimentaux.

III.3.2.2. Modèle de Langmuir étendu (LE) (avec q_m modifié)

Le modèle étendu de Langmuir prend en considération le fait que la présence d'autres solutés en solution peut affecter l'affinité apparente du soluté pour l'adsorption sur un site actif. Dans de nombreux cas, en raison de la présence d'autres solutés, q_{max} ne reste pas constant [43].

Les équilibres d'adsorption isothermes du phénol en compétition avec chacun des cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (Dégussa P25), modélisés par le modèle de Langmuir étendue (avec changement des paramètres de l'adsorption en corps purs), sont représentées dans la figure (1.47).

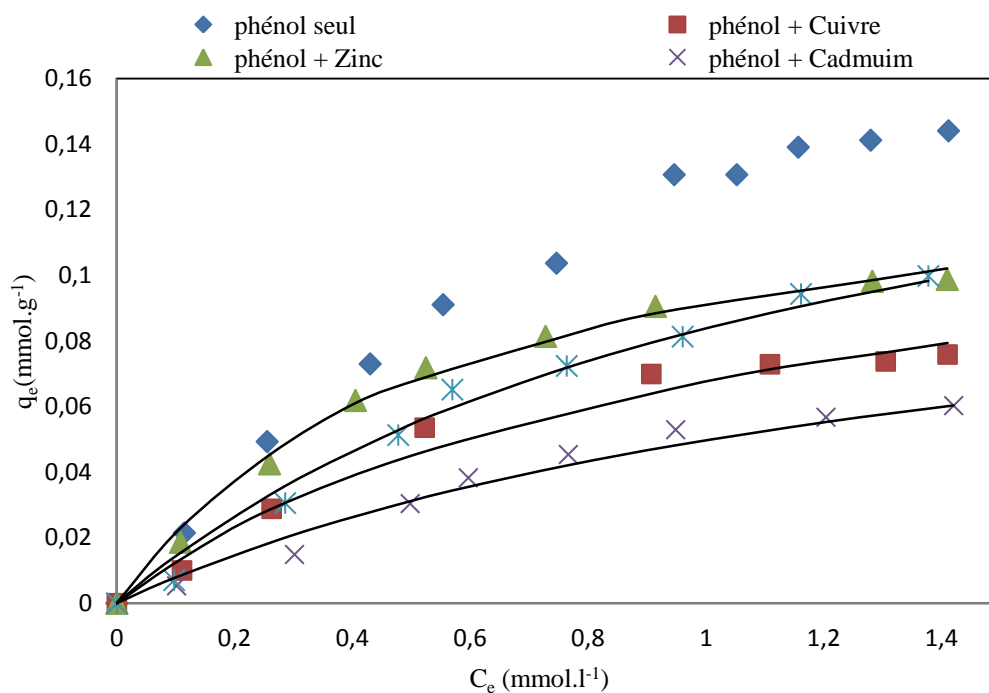


Figure 1.47 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol en compétition avec (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (P25) par l'équation de langmuir étendue (LE)

Les valeurs des paramètres du modèle de Langmuir étendu du phénol en compétition avec les cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (Dégussa P25) sont regroupées dans le tableau (1.28).

Tableau 1.28 : Paramètres du modèle de Langmuir étendu.

| | Les systèmes | Paramètres de Langmuir étendu | | | Erreurs | | |
|---------|------------------|-------------------------------|--------|--------|---------|----------|----------|
| | | q_m | K_1 | K_2 | ARED | SSE | χ^2 |
| Phénol | Phénol + Cuivre | 0,2604 | 0,7887 | 1,2307 | 13,137 | 0,00012 | 0,0052 |
| | Phénol+Zinc | 0,344 | 0,7887 | 1,248 | 6,4644 | 8,71E-05 | 0,0025 |
| | Phénol+ Cadmium | 0,1478 | 0,7887 | 1,062 | 27,169 | 0,00077 | 0,0216 |
| | Phénol + Fer | 0,2275 | 0,7887 | 0,3958 | 19,639 | 0,00024 | 0,0078 |
| Cations | Cuivre + Phénol | 0,2722 | 1,2307 | 0,7887 | 19,6642 | 0,00076 | 0,0139 |
| | Zinc + Phénol | 0,3509 | 1,248 | 0,7887 | 3,6339 | 0,00021 | 0,00201 |
| | Cadmium + Phénol | 0,1996 | 1,062 | 0,7887 | 17,686 | 0,00076 | 0,0137 |
| | Fer + Phénol | 0,5204 | 1,062 | 0,7887 | 8,2712 | 0,00072 | 0,0099 |

Avec les paramètres calculés (tableau 1.28), les simulations sont tracées (figures 1.48 et 1.49) et la compétition est correctement modélisée. L'écart entre les valeurs calculées et expérimentales est très faible.

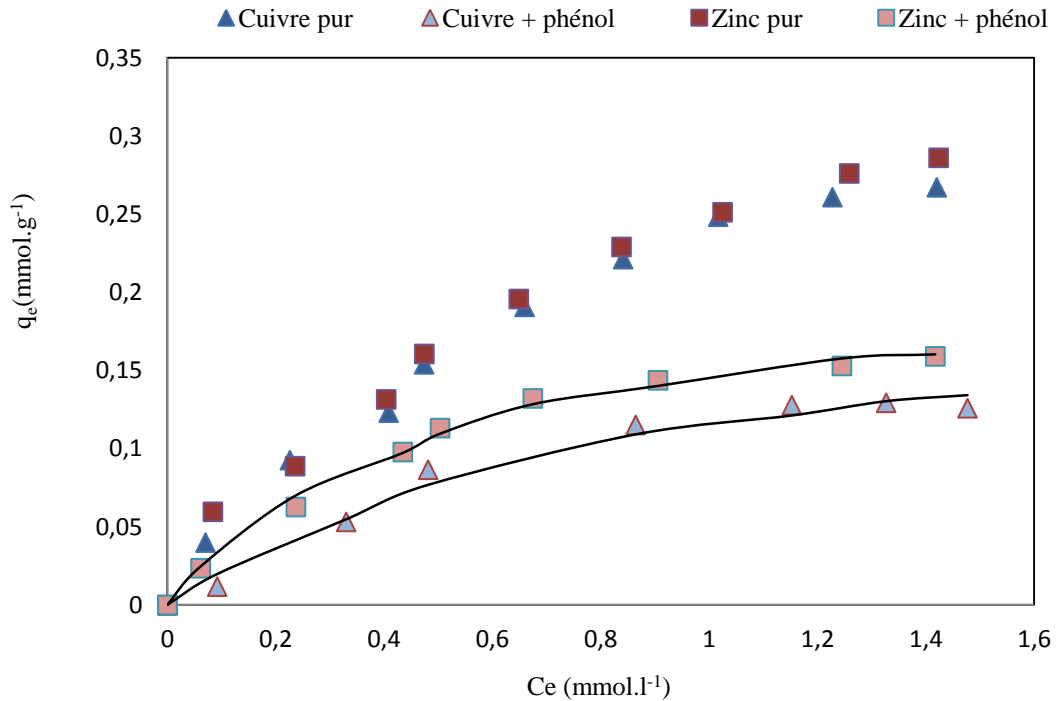


Figure 1.48: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de Cu^{2+} et Zn^{2+} en cas de compétition avec le phénol sur TiO_2 (P25) par l'équation de Langmuir étendue

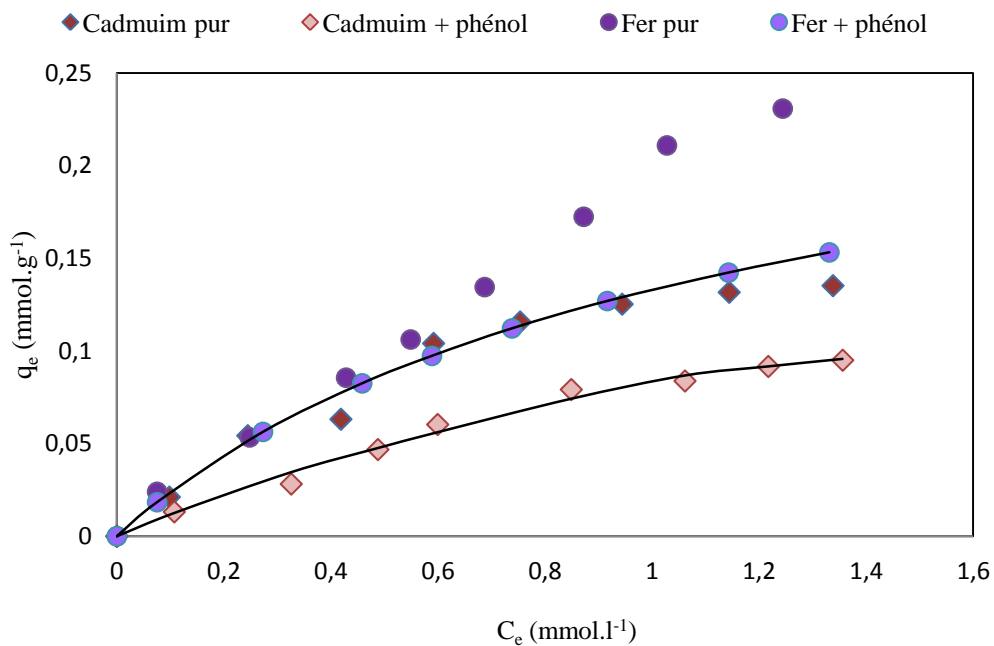


Figure 1.49 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de Cd^{2+} et Fe^{2+} en compétition avec le phénol sur TiO_2 (P25) par l'équation de Langmuir étendue (LE)

Les erreurs plus faibles pour les deux critères SSE et χ^2 nous amène à conclure que le modèle de Langmuir étendu (LE) (avec q_m modifié) convient mieux.

III.3.3. Modèle compétitif de Sips

Le modèle de Sips à trois paramètres peut être appliqué pour décrire l'adsorption des systèmes multi-composants. L'équation de Sips est donnée comme suit [43]:

$$q_{ei} = \frac{q_{m,i}^S K_i^S C_{ei} (\sum_{j=1}^N K_j^S C_{ej})^{1/\beta_i - 1}}{1 + (\sum_{j=1}^N K_j^S C_{ej})^{1/\beta_i}}$$

Les paramètres $q_{m,i}^S$, K_i et β_i sont les paramètres de Sips du constituant i dans le cas de l'adsorption en corps purs. K_j sont les paramètres de Sips du constituant j en compétition. Le modèle compétitif de Sips pour un système binaire est donné par la relation suivante:

$$q_{e1} = \frac{q_{m,1}^S K_1^S C_{e1} (K_1^S C_{e1} + K_2^S C_{e2})^{1/\beta_1 - 1}}{1 + (K_1^S C_{e1} + K_2^S C_{e2})^{1/\beta_1}}$$

La simulation de l'adsorption du phénol dans les 4 systèmes binaires est représentée sur la figure (1.50).

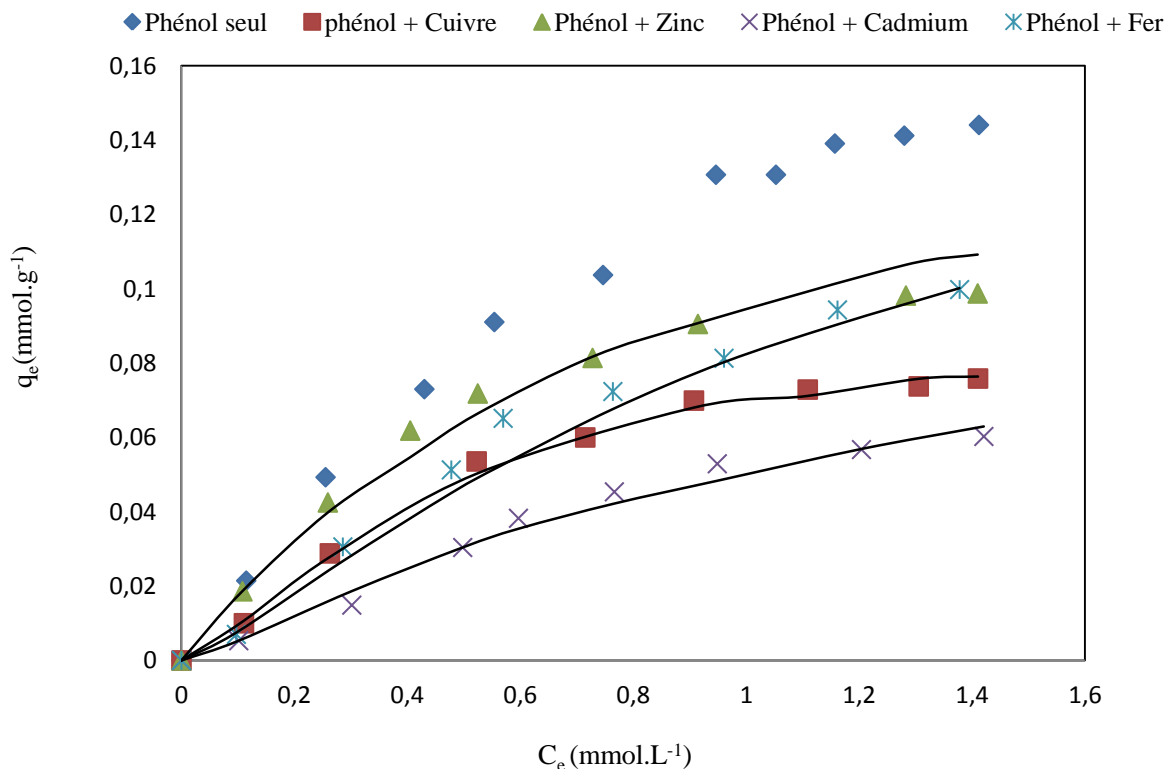


Figure 1.50 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol en compétition avec (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Fe²⁺) sur TiO₂ P25 par le modèle compétitif de Sips

Les valeurs des paramètres du modèle compétitif de Sips du phénol en compétition avec les cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (Dégussa P25) sont regroupées dans le tableau (1.29). D'après les valeurs affichées dans ce tableau, le modèle compétitif de Sips simule aussi bien la compétition.

Il est reporté par la littérature qu'**A. Leitaô et coll.** ont trouvé que les équilibres d'adsorption isothermes du phénol et m-cresol sur le charbon actif sont en accord avec le modèle de Freundlich et Sips par rapport au modèle de Langmuir. Tandis que, pour une solution binaire de phénol et m-cresol, les isothermes d'adsorption sont en accord avec le modèle IAST basé sur l'isotherme de Sips en corps purs par rapport au IAST basé sur les modèles de Langmuir et Freundlich en corps purs [72].

Tableau 1.29 : Paramètres du modèle compétitif de Sips.

| | Les systèmes | Paramètres du modèle compétitif de Sips | | | Erreurs | | |
|---------|------------------|---|--------|---------|---------|----------|----------|
| | | q_m | K_s | β | ARED | SSE | χ^2 |
| Phénol | Phénol + Cuivre | 0,2787 | 0,6791 | 0,7445 | 2,7671 | 2,32E-05 | 0,00044 |
| | Phénol+Zinc | 0,3938 | 0,5255 | 0,9594 | 5,0242 | 0,00026 | 0,00321 |
| | Phénol+ Cadmium | 0,2621 | 0,4069 | 0,7673 | 5,8998 | 6,00E-05 | 0,00176 |
| | Phénol + Fer | 0,3405 | 0,4663 | 0,7875 | 7,0395 | 0,00025 | 0,00494 |
| Cations | Cuivre + Phénol | 0,2577 | 1,2411 | 0,6593 | 3,9215 | 0,00031 | 0,00274 |
| | Zinc + Phénol | 0,4736 | 0,6725 | 1,1567 | 3,61043 | 0,00035 | 0,00308 |
| | Cadmium + Phénol | 0,2499 | 0,6989 | 0,772 | 7,7347 | 9,47E-05 | 0,00298 |
| | Fer + Phénol | 0,566 | 0,4501 | 1,1323 | 4,9650 | 0,00025 | 0,0035 |

Les paramètres calculés (tableau 1.29) ont permis aussi de simuler l'adsorption des quatre cations en présence de phénol (figures 1.51 et 1.52) et la compétition est aussi correctement modélisée.

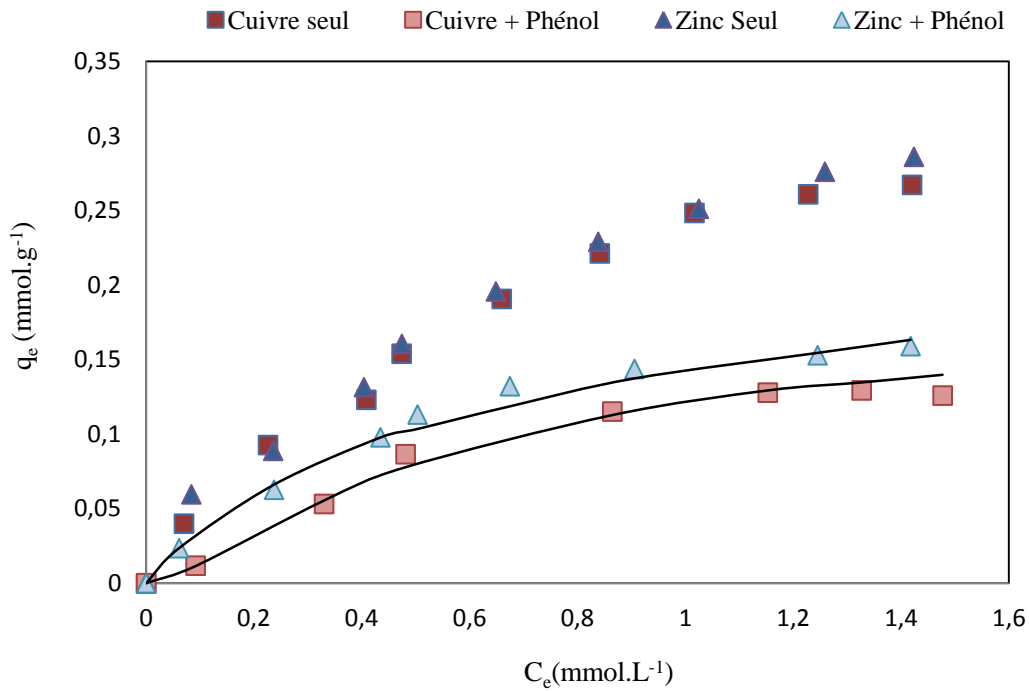


Figure 1.51 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de Cu^{2+} et Zn^{2+} en compétition avec le Phénol sur TiO_2 (P25) par le modèle compétitif de Sips

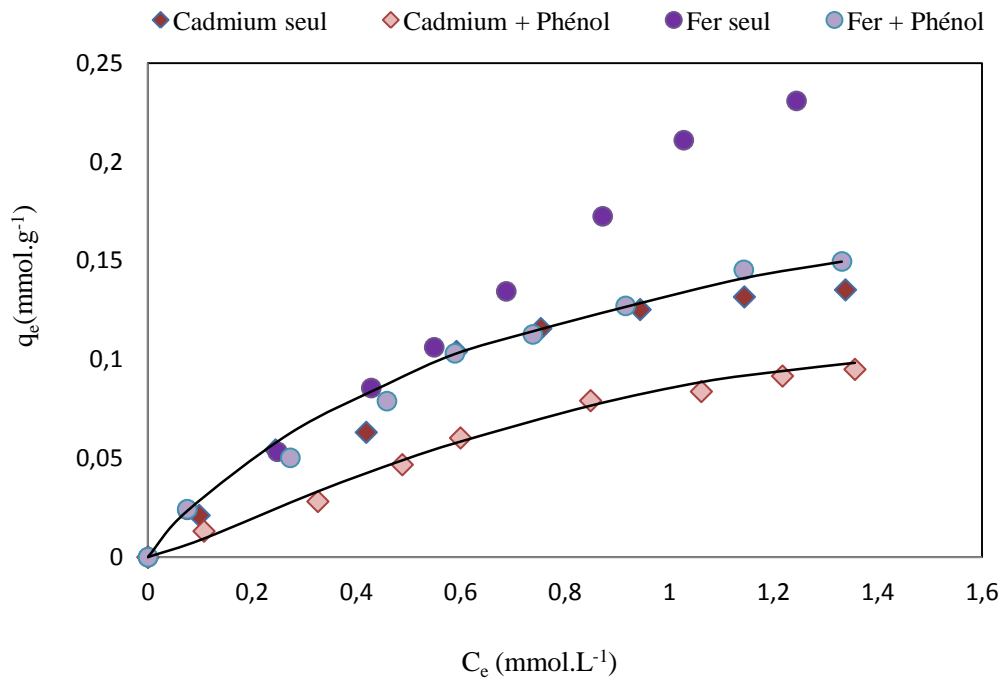


Figure 1.52 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de Cd^{2+} et Fe^{2+} en compétition avec le phénol sur le TiO_2 (P25) par le modèle compétitif de Sips

III.3.4. Modèle compétitif de Tôth

Le modèle de Tôth est développé pour améliorer l'accord de l'isotherme de Langmuir avec des données expérimentales, il est basé sur l'hypothèse de l'existence de sites hétérogènes sur la surface de l'adsorbant dont la plupart ont une énergie d'adsorption inférieure à celle d'une adsorption maximale. Il diffère de l'isotherme de Langmuir étendu par le paramètre β [73].

Le modèle compétitif de Tôth est donné par la relation suivante :

$$q_{ei} = \frac{q_{m,i}^T K_i C_{e,i}}{[1 + (k_1 C_{e,1} + k_2 C_{e,2})^\beta]^{1/\beta}} \quad (0 < \beta < 1).$$

Où

q_{ei} : quantité adsorbée à l'équilibre de l'adsorbat i (mmol/g),

C_{ei} : concentration de l'adsorbat i à l'équilibre dans la solution (mmol.L⁻¹)

q_{mi} , K_i et β : coefficients de Tôth obtenus des isothermes d'adsorption du soluté i seul en solution.

K_1 et K_2 : coefficients des solutés 1 et 2 en compétition.

Une Simulation de l'adsorption du phénol dans les 4 systèmes binaires étudiés sont tracés sur la figure (1.53).

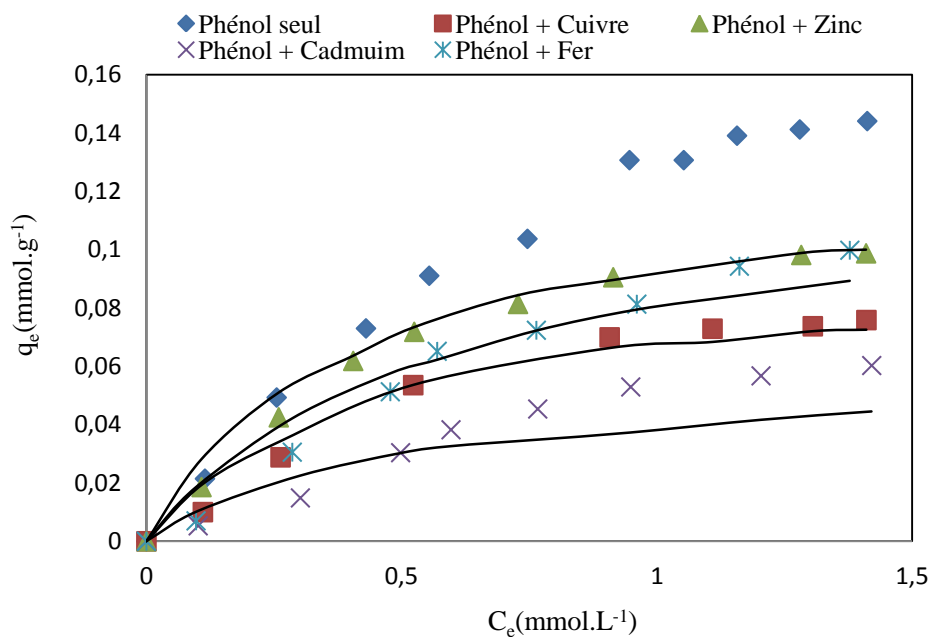


Figure 1.53 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du phénol en compétition avec 4 cations métalliques (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Fe²⁺) sur TiO₂ (P25) par le modèle compétitif de Tôth

Les valeurs des paramètres du modèle compétitif de Tôth du phénol en compétition avec les cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur TiO_2 (Dégussa P25) sont regroupées dans le tableau (1.30).

Vu, les valeurs des erreurs très élevées obtenues (tableau 1.30), le modèle compétitif de Tôth ne s'adapte pas bien avec nos résultats expérimentaux, et cela apparait clairement par la divergence entre les points calculés et les points expérimentaux (figure 1.54 et figure 1.55).

Tableau 1.30 : Paramètres du modèle compétitif de Tôth.

| | Les systèmes | Paramètres du modèle compétitif de Tôth | | | Erreurs | | |
|---------|------------------|---|--------|---------|---------|----------|----------|
| | | q_m | K_s | β | ARED | SSE | χ^2 |
| Phénol | Phénol + Cuivre | 0,2011 | 1,0791 | 0,9467 | 14,835 | 0,00017 | 0,00629 |
| | Phénol+Zinc | 0,2096 | 1,5192 | 0,9466 | 9,2103 | 0,00018 | 0,00485 |
| | Phénol+ Cadmium | 0,1284 | 0,9762 | 0,9466 | 29,733 | 0,00095 | 0,027 |
| | Phénol + Fer | 0,2014 | 1,0947 | 0,9466 | 26,967 | 0,00053 | 0,0136 |
| Cations | Cuivre + Phénol | 0,3124 | 1,1523 | 0,9066 | 21,2893 | 0,000863 | 0,0159 |
| | Zinc + Phénol | 0,46089 | 0,9511 | 0,6707 | 9,7664 | 0,0022 | 0,0188 |
| | Cadmium + Phénol | 0,1635 | 1,1965 | 0,791 | 20,7129 | 0,00242 | 0,0394 |
| | Fer + Phénol | 0,5434 | 0,673 | 0,2267 | 7,5465 | 0,00055 | 0,00677 |

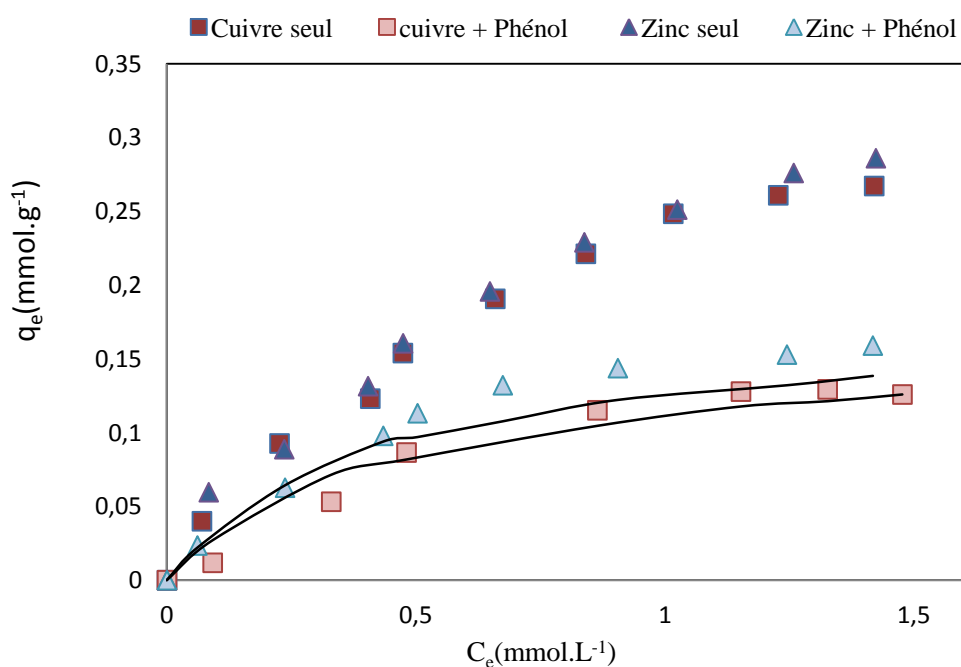


Figure 1.54 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de Cu^{2+} et Zn^{2+} en compétition avec le Phénol sur TiO_2 (P25) par le modèle compétitif de Tôth

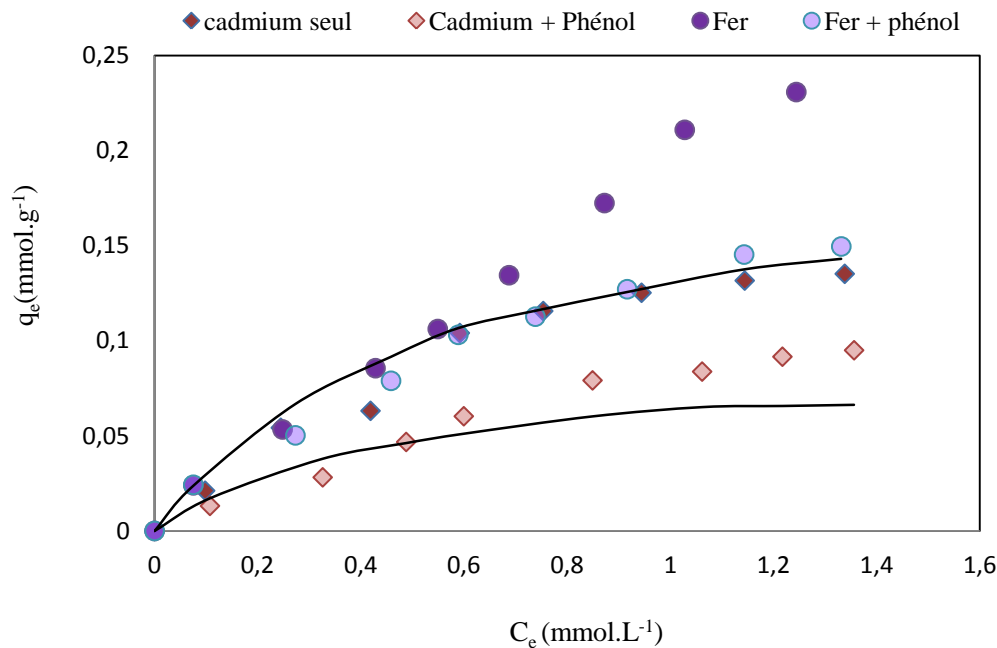


Figure 1.55 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de Cd^{2+} et Fe^{2+} en compétition avec Phénol sur TiO_2 (P25) par le modèle compétitif de Tóth

En conclusion de l'étude de l'adsorption compétitive, les résultats de la modélisation du phénol en compétition avec les quatre cations métalliques ont révélé une bonne corrélation des données expérimentales avec les modèles de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS), Langmuir étendu modifié (LEM) ainsi que le modèle compétitif de Sips, en revanche ceux de Langmuir étendu (LE) et de Tóth ne s'adapte pas à décrire nos résultats expérimentaux.

VI. Conclusions

L'adsorption du Phénol et des cations bivalents du Cuivre, du Zinc, du Cadmium et du Fer sur les particules de l'oxyde de titane (Dégussa P25) a été étudié, pour chaque adsorbat (polluant) seul et en compétition du Phénol avec chaque cation métallique.

En corps purs, les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption ont été adaptés par plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption décrits dans la littérature: les modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Kiselev, Fowler-Guggenheim, de Hill et de Boer et Jovanovic) et les modèles à trois paramètres (Redlich Peterson, Sips, Langmuir-Freundlich, Fritz et Schluender, Radke et Prausnitz (I, II et III), Tóth et Jossens et coll.) ainsi que les modèles à quatre paramètres (Weber et Van Vliet, Fritz et Schluender, Baudu) et enfin par un modèle à cinq paramètres de Fritz et Schluender.

Chaque modèle permet d'accéder à des informations importantes relatives aux mécanismes d'adsorption :

Les modèles de Langmuir et Freundlich nous ont permis de conclure que l'adsorption est favorable, grâce aux valeurs calculées de R_L (compris entre 0 et 1) et $1/n$ (< 1). Le modèle de Temkin nous a permis d'accéder aux valeurs de l'énergie d'adsorption. Le modèle de Kiselev a permis de déduire, en déterminant les constante K_n que l'adsorption du phénol et des cations métalliques ne procède pas avec les mêmes mécanismes, en effet, K_n est positive dans le cas de l'adsorption du Phénol et négative dans le cas de l'adsorption des cations métalliques. Le modèle de Fowler-Guggenheim a révélé qu'en mode non linéaire les adsorbats se repoussent sur la surface du TiO_2 .

D'après les valeurs de trois types des erreurs adoptées, les modèles à trois et à cinq paramètres décrivent mieux nos résultats expérimentaux relativement aux modèles à deux et quatre paramètres.

Dans le cas de l'adsorption des systèmes binaires du Phénol avec chaque cation métallique (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ou Fe^{2+}) à la surface de TiO_2 , il a été trouvé que l'adsorption du Phénol en présence des cations métalliques diminue de façon notable et vis versa. En outre, le modèle de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS), le modèle de Langmuir étendu et modifié et le modèle compétitif de Sips ont été appliqués avec succès pour décrire les résultats expérimentaux. Ces modèles ont permis de simuler les isothermes des systèmes binaires, décrivant l'adsorption du Phénol d'un côté et des cations métalliques de l'autre et de quantifier l'influence de la compétition par les coefficients de compétition.

En revanche, les modèles de Langmuir étendu aux paramètres de Langmuir de corps purs ainsi que, le modèle compétitif de Tóth ont échoués à décrire la compétition dans notre cas.

Cette étude nous a permis une meilleure compréhension de l'adsorption à la surface de dioxyde de titane (Dégussa P25), aussi bien dans le cas des solutés étudiés seuls que dans le cas de systèmes binaires d'un composé organique (phénol) avec un cation métallique. Ces conclusions pourront permettre une meilleure compréhension de la photocatalyse des composés organiques (phénol) sur le TiO_2 en présence de cations métalliques.

Références bibliographiques

- [1]: S.-S. Liu, C.-K. Lee, H.-C. Chen, C.-C. Wang, L.-C. Juang Application of titanate nanotubes for Cu (II) ions adsorptive removal from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 147 (2009) 188-193.
- [2]: J.-H. Kim, K.-K. Oh, S.-T. Lee, S.-W. Kim, S.-I. Hong. Biodegradation of phenol and chlorophenols with defined mixed culture in shake-flasks and a packed bed reactor. *Process Biochemistry* 37 (2002) 1367-1373.
- [3]: B. A. Fowler, Monitoring of human populations for early markers of cadmium toxicity: A review, *Toxicology and Applied Pharmacology* 238 (2009) 294–300.
- [4]: K. Azetsu-Scott, P. Yeats, G. Wohlgeschaffen, J. Dalziel, S. Niven, K. Lee, Precipitation of heavy metals in produced water: Influence on contaminant transport and toxicity, *Marine Environmental Research* 63 (2007) 146–167.
- [5]: B. Wei, L. Yang, A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China, *Microchemical Journal* 94 (2010) 99-107.
- [6]: S. Horikoshi, N. Serpone, S. Yoshizawa, J. Knowland, H. Hidaka, Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions. IV Theoretical and experimental examination of the photo-oxidative mineralization of constituent bases in nucleic acids at titania/water interfaces, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 120 (1999) 63-74
- [7]: H.Y. Chen, O. Zahra, M. Bouchy, F. Thomas, J.Y. Bottero, Adsorption properties of TiO₂ related to the photocatalytic degradation of organic contaminants in water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 85(1995)179-186.
- [8]: D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.-V. Victor Weber, Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface, *Applied Surface Science* 167 (2000) 51-58.
- [9]: Hilal S. Wahab, Thomas Bredow, Salah M. Aliwi ‘Computational modeling of the adsorption and photodegradation of 4-chlorophenol on anatase TiO₂ particles’ *Journal of molecular Structure: THEOCHEM* 863 (2008) 84-90.
- [10]: Mahiko Nagao and Yasuharu Suda ‘Adsorption of Benzene, Toluene, and Chlorobenzene on Titanium Dioxide’ *Langmuir* 5 (1989) 42-47.
- [11]: Scot T. Martin. Janet M. Kesselman. David S. Park. Nathan S. Lewis. And Michael R. Hoffmann ‘Surface Structures of 4-Chlorocatechol adsorbed on Titanium Dioxide’ *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2535-2542.
- [12]: Seung Joon Lee, Sang Woo Han, Minjoong Yoon, Kwan Kim ‘Adsorption characteristic of 4-dimethylaminobenzoic acid on silver and titania: diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy study’ *Vibrational Spectroscopy* 24 (2000) 265-275.
- [13]: J.-K. Yang, A. P. Davis, Competitive Adsorption of Cu(II)- EDTA and Cd(II)-EDTA onto TiO₂, *Journal of Colloid and Interface Science* 216 (1999) 77-85.

[14]: M-S. Kim and J-G. Chung 'A Study on the Adsorption Characteristics of Orthophosphates on Rutile-Type Titanium Dioxide in Aqueous Solutions' *Journal of Colloid and Interface Science* 233 (2001) 31–37.

[15]: M-S. Kim, K-M. Hong, J- G. Chung. 'Removal of Cu (II) from aqueous solutions by adsorption process with Anatase-type titanium dioxide' *Water Research* 37 (2003) 3524-3529.

[16]: M. Konstantinou, I. Pashalidis 'Competitive sorption of Cu (II), Eu (III) and U (VI) ions on TiO₂ in aqueous solutions- A potentiometric study' *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 324 (2008) 217-221.

[17]: J-K. Yang, S-M. Lee, 'EDTA effect on the removal of Cu (II) onto TiO₂' *Journal of Colloid and Interface Science* 282 (2005) 5-10.

[18]: J-K. Yang, S-M. Lee, A. P. Davis 'Effect of background electrolytes and pH on the adsorption of Cu(II)/EDTA onto TiO₂' *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (2006) 14-20.

[19]: S. P. Mishra, V. K. Singh 'Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions VIII. Removal of Zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solution by hydrous titanium oxide' *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 241 (1999) 341-346.

[20]: W. Li, G. Pan, M. Zhang, D. Zhao, Y. Yang, H. Chen, G. He 'EXAFS studies on adsorption irreversibility of Zn (II) on TiO₂: Temperature dependence' *Journal of Colloid and Interface Science* 319 (2008) 385-391.

[21]: W. Janusz, M. Matysek, 'Co-adsorption of Cd (II) and oxalate ions at the TiO₂/electrolyte solution interface' *Journal of Colloid and Interface Science* 296 (2006) 22-29.

[22]: A. D. Weisz, L. Garcia Rodenas, P. J. Morando, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa 'FTIR study of the adsorption of single pollutants and mixtures of pollutants onto titanium dioxide in water: oxalic and salicylic acids' *Catalysis Today* 76 (2002) 103-112.

[23]: Z-F. Meng, Y-P. Zhang, Z-Q. Zhang 'Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil' *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 492-498.

[24]: S. Wang, T. Terdkiatburana, M.O. Tad 'Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems' *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 64–70.

[25]: Vinka A. Oyanedel- Craver, M. Fuller, James A. Smith 'Simultaneous Sorption of Benzene and Heavy Metals onto two Organ clays' *Journal of Colloid and Interface Science* 309 (2007) 485-492.

[26]: J-Y. Yoo, J. Choi, T. Lee and J-W. Park 'Organobentonite for Sorption and Degradation of Phenol in the Presence of Heavy Metals' *Water, Air, and Soil Pollution* 154 (2004) 225–237.

[27]: S. Andini, R. Cioffi, F. Montagnoro, F. Pisciotta, L. Santoro 'Simultaneous adsorption

of Chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite'. *Applied Clay Science* 31 (2006) 126-133.

[28]: K. Rahman, M. R. Islam, Effect of pH on isotherms modelling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust, *Chemical Engineering Journal*, 149 (2009) 273-280.

[29]: J- H. Choi, S- D. Kim, Y-J. Kwon, W-J Kim 'Adsorption behaviors of ETS-10 and its variant, ETAS-10 on the removal of heavy metals, Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} from a waste water' *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 157-167.

[30]: K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney, Effect of pH on solar photocatalytic reduction and deposition of Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II): Speciation modelling and reaction kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2007) 680-685.

[31]: S. Bekkouche, M. Bouhelassa, N. Hadj Salah, F. Z. Meghlaoui, Study of adsorption of phenol on titanium oxide (TiO_2), *Desalination* 166 (2004) 355-362.

[32]: D. Vasudevan and A-T. Stone 'Adsorption of Catechols, 2 Aminophenols, and 1, 2-Phenylenediamines at the Metal (Hydr) Oxide/Water Interface: Effect of Ring Substituents on the Adsorption onto TiO_2 ' *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1604-1613.

[33]: Z. Wang, W- Mao, H. Chen, F. Zhang, X. Fan, G. Qian 'Copper (II) phthalocyanine tetrasulfonate sensitized nanocrystalline titania photocatalyst: Synthesis in situ and photocatalysis under visible light' *Catalysis Communications* 7 (2006) 518-522.

[34]: Paritam K. Dutta, Ajay K. Ray, Virender K. Sharma, Frank J. Millero 'Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions' *Journal of Colloid and Interface Science* 278(2004) 270-275.

[35]: H. Tel, Y. Altas, M.S. Taner 'Adsorption characteristics and separation of Cr (III) and Cr (VI) on hydrous titanium (IV) oxide' *Journal of Hazardous Materials B* 112 (2004) 225-231.

[36]: C. Huang and W. P. Cheng 'Thermodynamic Parameters of Iron - Cyanide Adsorption onto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ' *Journal of Colloid and Interface Science* 188 (1997) 270-274.

[37]: D. Mohan, K- P. Singh 'Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste' *Water Research* 36 (2002) 2304-2318.

[38]: Darren P. Rodda, Bruce B. Johnson, and John D. Wells 'Modeling the Effect of Temperature on Adsorption of Lead(II) and Zinc(II) onto Goethite at Constant pH' *Journal of Colloid and Interface Science* 184 (1996) 365-377.

[39]: M. A. K. Megat hanafiah, M. Z. A. Yahya, H. Zakaria and S. C. Ibrahim 'Adsorption of Cd (II) Ions from Aqueous Solutions by Lalang (*Imperata cylindrica*) Leaf Powder: Effect of Physicochemical Environment. *Journal of Applied Sciences* 7 (2007) 489-493.

[40]: I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed 'Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon' *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 473-482.

- [41]: C. H. Giles, T. H. Mc Ewan, S. N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids, *Journal Chem. Soc.* 10 (1960) 3973–3993.
- [42]: M. C. Ncibi 'Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis' *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 207–212.
- [43]: S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, N.K. Kanellopoulos 'Prediction of binary adsorption isotherms of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on calcium alginate beads from single adsorption data' *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1347–1354.
- [44]: John U. K. Oubagaranadin, Z. V. P. Murthy and P. S. Rao 'Applicability of Three-parameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and Activated Carbon' *Indian Chemical Engineer* 49 (2007) 196-204.
- [45]: I. Langmuir, 'The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. American Chemical Society, 38 (1916) 2221–2295.
- [46]: B. Subramanyam; A. Das 'Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil' *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 6 (2009) 633-640.
- [47]: F. AL MARDINI 'Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles' thèse de doctorat, école supérieure d'ingénieurs de Poitiers, 2008.
- [48]: M. L. Zhou, Modélisation de l'adsorption sur charbon actif. PhD Thesis, University of Rennes 1 n° 724, France, 1992.
- [49]: O. Hamdaoui, E. Naffrechoux 'Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophénols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters' *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 401–411.
- [50]: E. Eren, Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 159 (2008) 235-244.
- [51]: K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen 'Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (1966) 212–223.
- [52]: A. K. Bhattacharya, S. N. Mandal, S. K. Das 'Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents' *chemical Engineering Journal* 123 (2006) 43-51.
- [53]: R. I. Yousef, B. El-Eswed 'The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols onto natural zeolite' *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 334 (2009) 92–99.

- [54]: M. Kanna, S. Wongnawa, P. Sherdshoopongse, and P. Boonsin 'Adsorption behavior of some metal ions on hydrated amorphous titanium dioxide Surface' *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 27 (2005).
- [55]: H. Freundlich, on adsorption in solutions, *Z Physik. Chem* 57 (1906) 385-471.
- [56]: O. Ferrandon, H. Bouabane, M. Mazet 'Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif' *Revue des sciences de l'eau*, 8 (1995) 183-200.
- [57]: R. E. Treybal, *Mass-transfer Operations*, 3rd Ed., McGraw-Hill (1981).
- [58]: L. R. Skubal, N. K. Meshkov, T. Rajh, M. Thurnauer 'Cadmium removal from water using thiolactic acid-modified titanium dioxide nanoparticles' *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 393-397.
- [59]: M. Arami, N. Y. Limaee, N. M. Mahmoodi, Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes, *Chemosphere* 65 (2006) 1999-2008.
- [60]: M. I. Temkin, Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on non homogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules, *J. Phys. Chem (USSR)* 15 (1941) 296-332.
- [61]: A. V. Kiselev, Vapor adsorption in the formation of adsorbate molecule complexes on the surface, *Kolloid Zhur* 20 (1958) 338-348.
- [62]: C-T. Hsieh, H. Teng 'Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions' *Carbon* 38 (2000) 863-869.
- [63]: David G. Kinniburgh 'General Purpose Adsorption Isotherms' *Environ Sci. Technol.* 20 (1986) 895-904.
- [64]: Q- P. Isariebela, J-L. Carineb, J-H. Ulises-Javiera, A-M Wilhelm and H. Delmas, 'Comparative Adsorption of Levodopa from Aqueous Solution on Different Activated Carbons'.
- [65]: Z. Aksu 'Application of biosorption for the removal of organic pollutants' *Process Biochemistry* 40 (2005) 997-1026.
- [66]: Keith K. H. Choy, John F. Porter, and Gordon McKay 'Single and Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Acidic Dyes on Carbon from Effluents' *Langmuir*, 20 (2004) 9646-9656.
- [67]: R-L. Tseng, F-C. Wu, R-S. Juang, 'Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons' *Carbon* 41 (2003) 487-495.
- [68]: T-Y. Kim, H-J. Jin, S- S. Park, S- J. Kim, S- Y. Cho 'Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate-activated carbon bead' *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 (2008) 714-719.

- [69]: A. P. Terzyk, J. Chatłas, P. A. Gauden, G. Rychlicki, and P. Kowalczyk 'Developing the solution analogue of the Tóth adsorption isotherm equation' *Journal of Colloid and Interface Science* 266 (2003) 473–476.
- [70]: C. Shiendorf, M. Rebhum, M. Sheintuch, A Freundlich-type multicomponent isotherm, *Journal of Colloid and Interface Science* 79 (1981) 136-142.
- [71]: C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, C.-F. Lin and S.-L. Lo, Modelling competitive adsorption of molybdate, sulfate, selenate, and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm, *Chemosphere* 47 (2002) 283-292.
- [72]: A. Leitaô and R. Serraö 'Adsorption of Phenolic Compounds from Water on Activated Carbon: Prediction of Multicomponent Equilibrium Isotherms using Single-Component Data' *Adsorption* 11 (2005) 167–179.
- [73]: Y. Zhang, S. Rohani, A. K. Ray 'Numerical determination of competitive adsorption isotherm of mandelic acid enantiomers on cellulose-based chiral stationary phase' *Journal of Chromatography A*, 1202 (2008) 34–39.

Résumé

L'oxydation photocatalytique hétérogène des polluants organiques et inorganiques dans l'eau et l'air est une alternative prometteuse par rapport aux méthodes classiques, dans le domaine du traitement des eaux. L'oxydation photocatalytique du phénol (polluant modèle) dans une suspension aqueuse de TiO₂ (Dégussa P25) en absence et en présence de cations métalliques Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Fe²⁺ est étudié dans un dispositif expérimental 'Sun Test' muni d'une lampe émettant des radiations similaires aux rayonnement solaires. Le phénol est dosé par HPLC, tandis que les cations métalliques sont suivis par spectrophotométrie d'absorption atomique. La cinétique de dégradation du Phénol par photolyse, en absence et en présence de cations métalliques est d'abord étudiée. La cinétique de la photolyse du phénol est d'ordre apparent égal à 1. La présence des cations métalliques inhibe la photolyse du phénol et l'ordre d'inhibition est comme suit : Cu²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺ > Fe²⁺. La photocatalyse du phénol montre que ce dernier est mieux dégradé en présence de TiO₂, en effet, pour une concentration de 10 ppm la dégradation du phénol est totale au bout de 4 heures. La cinétique de la photocatalyse du Phénol est d'ordre apparent égal à 1, le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de TiO₂ jusqu'à une concentration égale à (1 g/l) ou il devient constant. La cinétique de dégradation photocatalytique du phénol en présence des cations métalliques à différentes concentrations est examinée. La présence de cations métalliques modifie la photocatalyse du phénol, selon la concentration de ces derniers ; pour de fortes concentrations une inhibition est observée, l'ordre des taux de dégradation est le suivant : Cu²⁺ < Zn²⁺ < Cd²⁺ < Fe²⁺. En revanche, pour de très faibles concentrations la présence de cations favorise la cinétique de l'oxydation photocatalytique du Phénol et l'ordre d'amélioration est le suivant : Phénol < Fe < Cu < Zn < Cd.

Mots clés : Sun Test, Phénol, TiO₂ (P25), photocatalyse, cations métalliques.

I. Introduction (Synthèse bibliographique)

La photocatalyse est une technique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur, principalement l'oxyde de titane TiO₂ de forme anatase, par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieur à 400 nm (figure 1). Un électron passe alors de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi un site d'oxydation (un trou h⁺) et un site de réduction (un électron e⁻). Les trous h⁺ réagissent avec les donneurs d'électrons tels l'eau, les anions OH⁻ pour donner des radicaux OH[°] espèce très active (tableau1) et les produits organiques

adsorbés à la surface du semi-conducteur ou à l'interface liquide-solide formant des radicaux R° , les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels l'oxygène dissous pour former des radicaux superoxydes $O_2^{\circ-}$ et hydroperoxydes HO_2° , empêchant ainsi la recombinaison des charges et formant des radicaux OH° .

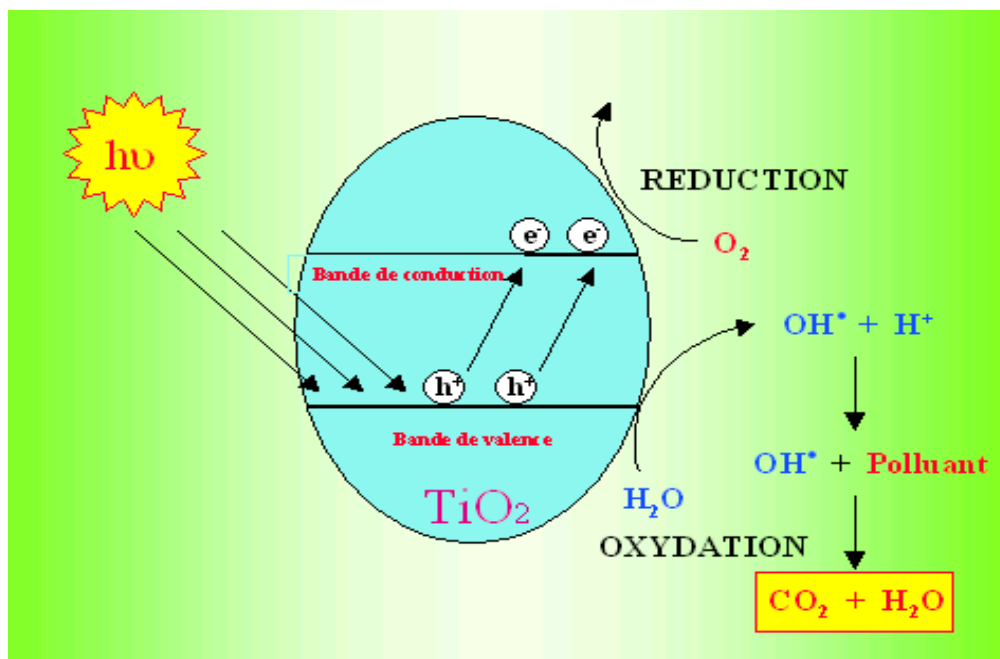


Figure 2.1 : Mécanisme de la photocatalyse.

Tableau 2.1 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau

| Oxydants | Potentiel d'oxydation |
|--------------|-----------------------|
| HO° | 2,8 |
| O_3 | 2,07 |
| H_2O_2 | 1,77 |
| HO_2° | 1,70 |
| MnO_4^- | 1,67 |
| ClO_2 | 1,50 |
| Cl_2 | 1,36 |
| O_2 | 1,23 |

Le phénol et ses dérivés sont largement utilisés dans l'industrie, telles, la pétrochimie, la pharmacie, la papeterie, le textile, la peinture, les plastiques et l'agriculture (pesticides, fongicides et herbicides). Les composés phénoliques sont considérés comme des polluants majeurs pour l'environnement d'après EPA'S, ils ont des effets toxiques et cancérogènes, à cause de leur bioaccumulation. Ils sont potentiellement dangereux non seulement pour les êtres humains mais aussi pour la vie aquatique [1]. Ces composés sont stables et ont une solubilité significative dans l'eau, leur élimination jusqu'à un seuil non nocif, c'est-à-dire jusqu'à un intervalle compris entre 0.1 et 1.0 mg/l, n'est pas aisée [2].

L'oxydation photocatalytique hétérogène des polluants organiques et inorganiques dans l'eau et l'air a été largement étudiée durant ces 3 dernières décades. Elle a été reconnue comme étant une alternative prometteuse par rapport aux méthodes classiques, car la plupart des polluants peuvent être complètement minéralisés en CO_2 et H_2O avec des catalyseurs appropriés, en présence des radiations UV-Visible. Parmi les semi-conducteurs étudiés, le TiO_2 de forme anatase est le photocatalyseur le plus performant et le plus efficace, par sa photosensibilité élevée, son fort pouvoir oxydant (un grand potentiel redox 3,2 eV), son absence de toxicité, sa stabilité chimique et son coût peu élevé. Toutefois, dans des cas particuliers, l'oxyde de zinc ZnO est apparu aussi comme une alternative convenable grâce à une bande d'énergie équivalente égale à 3,3 eV et qui s'est avéré plus efficace que le TiO_2 dans certaines photoréactions [3]; par exemple, La décoloration du méthyle orange et de la Rhodamine est plus efficace dans une suspension aqueuse de ZnO comparativement à celle de TiO_2 . Le grand avantage de ZnO par rapport au TiO_2 , est que ce dernier absorbe dans une large fraction du spectre solaire par rapport au TiO_2 [4]. L'oxyde ferrique Fe_2O_3 [5-7], WO_3 [8, 9] et CdS [10, 11] ont été aussi utilisés comme photocatalyseurs dans plusieurs travaux. Récemment de nombreux chercheurs ont manifesté beaucoup d'intérêt pour le TiO_2 ayant une structure en « nanotubes ». Le TiO_2 en nanotubes a montré relativement une activité photocatalytique plus élevée que le TiO_2 en grain dans l'élimination du 4-chlorophénol en solution aqueuse [12]. **Z. Zhang et coll.** trouvent que la taille des particules de TiO_2 pure avec un diamètre appartenant à l'intervalle 11-20 nm ont une efficacité photocatalytique maximale, mais si la taille des particules est inférieure à 5-10 nm, la recombinaison électron-trous devient significative résultant à une faible efficacité photocatalytique [13].

Dans la photocatalyse hétérogène, les phénomènes principaux se produisent à la surface du semi-conducteur TiO_2 . En effet, il a été observé que des liaisons se forment entre le substrat et les particules de TiO_2 à la surface. Par ailleurs, lorsqu'une liaison covalente est formée entre les composés organiques à dégrader et la surface de TiO_2 le nombre des positions actives diminue et par conséquent l'activité photocatalytique aussi, alors que, si des liaisons hydrogènes sont établies, une rapide dégradation photocatalytique est obtenue [14]. De plus, le modèle d'Hinshelwood établissant une relation de type Langmuir entre la vitesse initiale et la concentration initiale des polluants est vérifié dans la plupart des réactions photocatalytiques de polluants organiques en présence TiO_2 et confirme que ces réactions sont des réactions de surface [15]. Cependant, les mécanismes réactionnels à la surface sont très complexes et sont tributaires des espèces photogénérées (trous, radicaux hydroxyles, peroxydes...) et des caractéristiques des substrats, à titre d'exemple, une étude cinétique comparative entre l'oxydation photocatalytique d'acides oxalique et formique d'un côté et du 4-chlorophénol et de l'herbicide monuron (3-(4-chlorophényle)-1,1-diméthylurée) de l'autre [16], a montré une différence dans le mécanisme réactionnel. Dans le cas de l'acide oxalique et l'acide formique fortement adsorbés à la surface de TiO_2 , la minéralisation par photocatalyse est induite par un transfert direct des trous photogénérés, elle procède en une seule étape, sans la formation d'intermédiaires, selon une cinétique d'ordre zéro. Tandis que, pour le monuron et 4-chlorophénol dont l'adsorption sur le TiO_2 est négligeable, la dégradation se fait par les radicaux hydroxyles photogénérés OH° au voisinage de la surface. La photodégradation suit une cinétique d'ordre un, tandis que, la minéralisation, par le suivi du COT, procède selon un ordre zéro.

Les réactions mises en jeu, à l'interface liquide solide, entre des composés phénoliques et les radicaux OH° est l'étape essentielle en photocatalyse hétérogène, ainsi, le taux d'oxydation photocatalytique est proportionnel au pourcentage de recouvrement de la surface des particules TiO_2 par les molécules organiques [17].

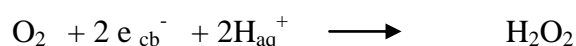
Parmi les facteurs affectant la photocatalyse hétérogène, on cite : le pH, la concentration initiale, l'intensité lumineuse, les accepteurs d'électrons tel l'oxygène dissous, la présence de semiconducteurs, la présence des donneurs d'électrons et l'ajout des réactifs fentons (H_2O_2 et l'ion Fe^{2+}).

Le pH est un paramètre très important dans la cinétique d'adsorption des polluants organiques sur le TiO_2 [18], par conséquent, il a une grande influence sur la cinétique de l'oxydation photocatalytique. **A. Piscopo et coll.** [19] ont étudié la variation de la constante de vitesse d'oxydation photocatalytique de 4-HBZ et BA (acide para-hydroxybenzoïque et

benzamide) en fonction du pH. Dans le cas du BA une légère augmentation de la constante de vitesse est observée en augmentant le pH. Parce que, le BA ne s'adsorbe pas sur TiO₂, il n'y a pas un changement dans l'état des molécules en fonction de pH donc, une légère évolution dans la cinétique d'oxydation est observé. Tandis que, le 4-HBZ est sous forme dissociative à pH supérieur à pH_{zpc}, la cinétique de 4-HBZ est fortement affectée par le pH. À pH inférieur à pH_{zpc} une forte adsorption conduit à une forte dégradation photocatalytique de 4-HBZ. À pH supérieur à pH_{zpc}, la charge de la surface de TiO₂ conduit à des phénomènes de répulsions supplémentaires diminuant la vitesse de dégradation de la forme ionique du 4-HBZ.

L'accepteur d'électron dans les réactions photocatalytiques est indispensable, l'accepteur d'électron le plus utilisé est l'oxygène dissous de l'air ; le perchlorate a été utilisé par **T. Pandiyan et coll. [20]**, comme capteur d'électron, dans la réaction d'oxydation photocatalytique du Chlorophénol, ils trouvent qu'il accélère durant les premières quarante minutes seulement, au-delà, un effet inverse est observé, les auteurs expliquent le ralentissement de la réaction par une déposition des ions Cl⁻ à la surface de TiO₂.

Le H₂O₂ est un oxydant puissant, il est très utilisé dans les réactions d'oxydoréduction. Dans le processus photocatalytiques, en plus de son pouvoir oxydant, il est considéré comme étant une source supplémentaire des radicaux OH[°]. Sa formation a lieu dans la phase de réduction, il est décomposé ensuite en radicaux OH[°] par les rayonnements UV, accélérant ainsi la vitesse des réactions photocatalytiques. **R. Cai et coll. [21]** trouvent que la quantité de H₂O₂ n'est pas détectés dans le cas ou la suspension de TiO₂ est désaéré et aussi en absence d'irradiation UV. Ces deux derniers facteurs sont indispensables pour la formation de H₂O₂. Les molécules de H₂O₂ sont formées par la réduction de l'oxygène selon la réaction suivante:



Il est établi que, la vitesse d'oxydation photocatalytique des polluants organiques diminue en augmentant la concentration initiale de ces derniers. Plusieurs raisons sont avancées pour expliquer ce phénomène. Le recouvrement de la surface du catalyseur avec les molécules du polluant diminue la génération des radicaux hydroxyles; l'augmentation de molécules à la surface constitue un effet de filtre aux UV, une partie importante de la lumière UV peut aussi être absorbée par les molécules du polluant plutôt que par les particules de TiO₂. Ce phénomène réduit l'efficacité de la réaction photocatalytique, car la concentration de radicaux OH[°] et O₂^{°-} diminue [22]. Une autre explication possible est qu'une augmentation de la concentration initiale des polluants augmente leur adsorption à la surface du TiO₂, par

ailleurs, l'intensité des radiations et le temps d'illumination restent constants par conséquent aussi le nombre des radicaux O_2° et OH° formés à la surface, donc le nombre des molécules attaquées du polluant diminue. Par exemple, la quantité de phosphate formé n'augmente pas, durant la dégradation photocatalytique des pesticides organophosphorés lorsqu'on augmente leur concentration [23].

La cinétique de dégradation photocatalytique des composés organiques, en générale et du phénol, en particulier, en présence de TiO_2 , a été étudiée en suspension aqueuse [24, 25] et en lit fixe [26]. Les résultats révèlent que la cinétique d'oxydation photocatalytique du phénol, en présence de TiO_2 , est une cinétique de premier ordre [26-28], de pseudo premier ordre [29]. Par ailleurs, La cinétique de dégradation photocatalytique du phénol dans une suspension aqueuse saline suit le modèle Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Les intermédiaires observés durant la dégradation sont le catéchol, l'hydroquinone et le 3-phényle-2-propénale. La formation du chlorophénol en concentration négligeable est observée seulement à une forte salinité. La formation du catéchol est sévèrement inhibée par la salinité tandis que le 3-phényle-2-propénale est favorisé. Un test de toxicité aigu montre que les produits intermédiaires de dégradation du phénol ne sont pas toxiques autant que le phénol [2].

Dans une étude récente, **C. Wang et coll.** [30] a constaté que le modèle de premier ordre apparent n'est pas adéquat pour décrire la cinétique de l'oxydation photocatalytique de l'acide Sulfosalicylique, dans une suspension aqueuse de TiO_2 , il a développé un modèle qui prend en considération l'adsorption du polluant et de ses intermédiaires à la surface de TiO_2 :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K_a(C_0 - C) = K_{app}t$$

Où k_a et K_{app} représentent la constante d'équilibre d'adsorption et la constante cinétique apparente, respectivement.

$$\text{Avec } K_{app} = \frac{K_{+3}K_4 \tau[h]}{K_{-3}[H^+]} K_a = K_r K_a$$

Où K_{+3} et K_{-3} et τ , représentent respectivement, les constantes cinétiques de formation, de disparition et la durée de vie des espèces actives OH° . Donc la vitesse de l'oxydation photocatalytique s'écrit comme suit :

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{K_{+3}K_4 \tau[h]}{K_{-3}[H^+]} \frac{K_a C}{1 + K_a C}$$

D'après la relation précédente, il y a trois cas :

- ✚ Si l'adsorption est faible, la cinétique de l'oxydation photocatalytique est toujours influencée par l'adsorption, elle varie linéairement avec l'adsorption, la cinétique de la photocatalyse est de premier ordre.
- ✚ Si l'adsorption du polluant est moyenne, elle varie non linéairement avec l'adsorption, la cinétique de la photocatalyse n'est pas du premier ordre.
- ✚ Si l'adsorption est maximale, la cinétique de la photocatalyse est indépendante de l'adsorption, la cinétique est d'ordre zéro.

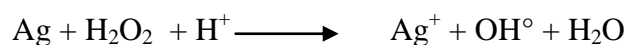
L'oxydation photocatalytique et la minéralisation des acides chlorobenzoïques est une cinétique d'ordre zéro, même à faible concentration. Cela est dû à une forte chimisorption de ces derniers sur TiO_2 et à la saturation des sites d'adsorption par des ions hydroxyles [31].

La présence des ions métalliques dans les réactions photocatalytiques est examinée selon deux principales approches [32-34]:

- a- Influence des ions métalliques sur la vitesse des réactions photocatalytique (principalement l'oxydation).
- b- Transformation des ions métalliques en des espèces moins toxiques ou leurs dépositions sur la surface des particules du photocatalyseur, pour la récupération des métaux nobles.

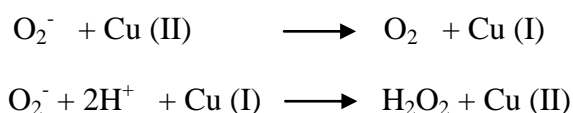
D'une manière générale, le rôle des ions métallique dans les réactions photocatalytique est fonction du type de métal et de sa concentration dans le système [35-37]. La vitesse de dégradation photocatalytique du phénol est améliorée lorsque le pourcentage des cations Fe^{3+} augmente dans la solution [25, 38]. L'influence de Fe^{3+} , Fe^{2+} dans la photocatalyse du phénol et nitrophénol dans une suspension aqueuse de TiO_2 de forme anatase et rutile a été étudié [39,40]. La faible photoactivité de l'anatase en absence de l'oxygène dissous ou d'autres accepteurs d'électrons augmente de façon remarquable en présence d'ions Fe^{3+} ajouté à l'oxygène, avec un optimum de concentration en Fe^{3+} . Le TiO_2 de forme rutile, inactif en absence d'ions métalliques, devient efficace en présence de 0,5 mM de Fe^{3+} , l'effet bénéfique de la présence Fe^{3+} n'est plus observé dans un système désaéré. Donc, Fe^{3+} est considéré être un co-catalyseur et médiateur via la production de radicaux OH° . L'addition d' AgNO_3 en présence de TiO_2 de forme anatase est bénéfique pour la photocatalyse du phénol, même sous atmosphère (inerte) d'hélium, grâce à la forte efficacité d' Ag^+ comme piègeur d'électrons.

L'effet d'Ag⁺ a lieu à travers son adsorption à la surface du catalyseur ou à travers la décomposition de H₂O₂ formé selon la réaction suivante [41]:



A. Dobosz et coll. [29] ont remarqué qu'après 30 min, le taux de dégradation du phénol augmente de 2,6 à 5,8 μmol avec une quantité en Ag de 0,06% et à 8,7 μmol pour une quantité en Ag de 0,5%, sous une atmosphère saturée en Argon, l'ion Ag⁺ est réduit en Ag en se déposant sur la surface de TiO₂ à ce moment seulement un faible pourcentage en phénol est oxydé, la photodégradation du phénol est accélérée lorsque tous les ions Ag⁺ présent dans la solution sont réduits et par la suite déposé sur la surface des particules de TiO₂. La cinétique d'oxydation photocatalytique de l'acide maléique dans une suspension aqueuse de TiO₂ est accélérée en présence de l'ion Fe³⁺ [42], Al³⁺ [43] dans une suspension de TiO₂. La présence du complexe Fe(III)-acide maléique adsorbé à la surface des particules de TiO₂ contribue à l'augmentation de l'efficacité de la photocatalyse de l'acide maléique [42]. Tandis que, l'adsorption d'Al³⁺ à la surface de TiO₂ (Dégussa P25) augmente fortement la minéralisation photocatalytique de l'acide maléique à pH = 3 et favorise la formation des intermédiaires oxydés.

L'oxydation photocatalytique du phénol est accélérée significativement par l'addition de H₂O₂ et d'un ion métallique tels Fe³⁺ ou Cu²⁺ [44,45]. H₂O₂ se décompose en radicaux OH[°] par les rayonnements UV, cette conversion est accélérée par l'addition de Fe³⁺ [32, 46]. **R. Cai et coll. [21]** trouvent que la formation de H₂O₂ est accélérée par une addition d'ions Cu²⁺ dans une suspension aqueuse de TiO₂, une grande quantité H₂O₂ est produite au bout de 20 min en présence de 40 μM de Cu²⁺; ainsi, ces auteurs trouvent que le cuivre favorise la production de H₂O₂, mais le mécanisme avec lequel l'ion Cu²⁺ catalyse la production de H₂O₂ n'est pas clair, le mécanisme suivant est supposé:



Cependant, si les H₂O₂ sont ajoutés seuls, ils seront chimisorbés sur le TiO₂ à des pH faible, pour donner un complexe de surface peroxy [47], ce dernier inhibe de façon significative la photooxydation du méthyle orange [48].

Concernant l'effet des ions Cu^{2+} , en photocatalyse, Cu^{2+} peut être réduit par les électrons photogénérés pour former Cu^+ , mais qui peut être ré-oxydé après par les trous positifs ou les radicaux hydroxyles OH° , la première étape augmente l'oxydation photocatalytique et la seconde l'inhibe [35]. L'addition de l'ion Cu^{2+} , dans l'oxydation photocatalytique des composés organiques, agit positivement [49-52] ou négativement [44, 45, 53-55] selon la concentration de l'ion, à moins de 1mM de Cu^{2+} la vitesse de réaction est augmentée, au-delà, l'effet devient complètement inhibiteur [45]. L'accélération observée dans la vitesse de réaction photocatalytique est expliquée par l'empêchement de la recombinaison électrons/trous photogénérés par le couple redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Le piégeage des électrons photogénérés par Cu^{2+} et le piégeage des trous par sa forme réduite, explique la réduction de la vitesse de recombinaison des paires photogénérés e^-/h^+ provoquant une forte production de radicaux OH° .

Le mécanisme de formation d'intermédiaires organométalliques peut jouer un rôle prépondérant [49, 50, 56-58]; ainsi, un rôle prépondérant est attribué aux complexes (carboxylate-cuivre) formés, soit en solution ou sous forme adsorbée, sur la cinétique de la photocatalyse des acides carboxyliques aliphatiques en présence d'ions Cu^{2+} . Les espèces intermédiaires actives mono-complexes du cuivre sont proposées pour jouer le rôle de piègeur des trous, alors que les complexes di-acétate de cuivre ont un effet négatif. D'autres explications avancent pour les ions Cu^{2+} un effet catalytique comme celui des réactions Fenton par la production de radicaux OH° additionnels [32]. Le pourcentage de composés aromatiques, oxydés photocatalytiquement est augmenté d'un facteur seize (16) en présence de cations Cu^{2+} [59].

En revanche, d'autres travaux, notent, que l'ion Cu^{2+} photodéposé sur TiO_2 sous forme de CuO et Cu_2O est susceptible d'être oxydé par les trous photogénérés [35,60] modifiant le processus de génération et de recombinaison des charges tout en inhibant la photocatalyse du phénol [53]. La vitesse de réaction peut aussi être diminuée en présence des ions Cu^{2+} par la compétition de ces derniers avec l' O_2 dans le piégeage des électrons de la bande de conduction, la dégradation peut être aussi inhibée par la formation de complexes de Cu^{2+} avec le phénol ou avec ses intermédiaires à la surface de TiO_2 [44]. **E. C. Bulter et coll.** [52] ont observé une augmentation doublée du taux d'oxydation photocatalytique du toluène et du chlorobenzène dans une suspension aqueuse de TiO_2 à pH 3 par addition de 10^{-5}M de Cu^{2+} ,

Fe^{2+} ou Mn^{2+} , une concentration plus élevée en ions métalliques et un pH basique réduit ce taux, alors que l'addition d'ions Ni^{2+} et Zn^{2+} ne présente aucune influence. Dans une étude récente, **K. Venkata et coll.[61]** ont étudié l'influence des espèces métalliques Ag^+ , Cu^{2+} , VO_3^- sur la dégradation photocatalytique de colorants et de leurs intermédiaires, il ont trouvé que les sels d'argent ont un effet positif par l'augmentation du taux de dégradation photocatalytique, les anions VO_3^- ont un effet négatif, Alors que, les ions Cu^{2+} n'ont pas d'influence significative.

Les ions métalliques influencent aussi la vitesse d'oxydation de l'eau dans la photocatalyse hétérogène. Par exemple, **J. R. Darwent et coll. [9]** ont trouvé une augmentation de génération de l'oxygène, par conséquent les radicaux hydroxyles OH° , par l'oxydation de l'eau dans une suspension de WO_3 , est possible en présence de l'ion Fe^{3+} . Ainsi que, **M. S. Wrighton et coll. [62]** ont observé une évolution de génération de l' O_2 par radiation d'une électrode de TiO_2 en cristal seul dans une solution de Cu^{2+} à pH égale à 7.

L'effet préjudiciable des fortes concentrations en ions métalliques sur la vitesse de l'oxydation photocatalytique est expliqué par différents facteurs telles que : la compétition entre les espèces métalliques avec l'oxygène dans sa réaction avec les électrons photogénérés; réduction des OH° photogénérés; ré-oxydation des métaux réduits par les OH° en compétition avec les trous photogénérés. Aussi, l'absorption des ces espèces de la lumière dans la région de UV [32]. Une autre raison invoquée pour la diminution de la vitesse de réaction est la précipitation des ions dissous sous forme d'hydroxydes à la surface du catalyseur. Une forte concentration en Fe^{2+} ou Fe^{3+} conduit à un effet franchement inhibiteur sur la photocatalyse hétérogène [39-41, 53, 63, 64], cette inhibition est attribuée à la compétition de ions Fe^{2+} avec les substances organiques pour les espèces oxydantes. L'addition de l'ion Cr^{3+} et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en forte concentration à pH 6 inhibe la dégradation photocatalytique du phénol [53] et du nitrobenzène [65], respectivement. La modification de la surface de TiO_2 causé par l'adsorption de Pb^{2+} entre en compétition avec les espèces OH^- ou les molécules H_2O dans leur réaction avec les trous photogénérés. L'inhibition de la photocatalyse du phénol par l'ion Cr^{3+} est aussi expliquée par l'adsorption compétitive entre l'ion et le phénol. L'ion Cr^{3+} adsorbé à la surface de TiO_2 peut créer des centres d'accepteurs ou de donneurs d'électrons qui se comportent comme des centres de recombinaison des charges pouvant stopper le processus photocatalytique. Tandis que, Il n'y a pas de différence, dans la vitesse de

dégradation photocatalytique du phénol [64] et du toluène [32] en présence de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Fe^{2+} ou Fe^{3+} , respectivement, dans une suspension aqueuse du TiO_2 .

Un des plus importants paramètres qui affecte l'efficacité de la photocatalyse est le potentiel standard du couple oxydoréduction des métaux impliqués relié au potentiel de la bande interdite parce que, seules les espèces ayant un potentiel de réduction beaucoup plus positif que celui de la bande de conduction peut être photo-réduit [32]. **M. R. Prairie et coll.** ont trouvé une synergie dans l'oxydation photocatalytique d'une variété d'acides organiques couplé avec une réduction simultanée des ions métalliques tels que, Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} et Cr^{6+} [57, 66, 67]. Par exemple, l'acide salicylique est dégradé avec une ampleur considérable lorsque les ions métalliques sont réduits. **N.-L. Wu et coll.** [68] suggèrent que la présence de Pd déposé à la surface de TiO_2 favorise la réaction via une chimisorption et une déshydrogénation du MeOH pour produire du CO chimisorbés, qui est postérieurement oxydé en CO_2 .

Thermodynamiquement, Cu^{2+} peut être réduit photocatalytiquement et déposé sur la surface de TiO_2 , mais d'autres travaux indiquent des résultats inverses (une faible déposition) ou une absence de toute réduction [69]. L'ion Cu^{2+} a été déposé photocatalytiquement sous forme de Cu^0 ou Cu_2O sur des particules de TiO_2 , sous une atmosphère d' O_2 en présence d'EDTA et du 2,2,2-nitroéthanol dans des suspensions neutre et alcaline [70]. L'illumination, d'une solution saturée en oxygène irradiée par des rayonnements UV conduit à une augmentation de la concentration de Cu^{2+} dans une suspension de TiO_2 , de l'autre part, une solution sous atmosphère d'azote, les ions de cuivre surnageant dans la suspension de TiO_2 sont déposés sur la surface de TiO_2 [71]. Une complète réduction de l'ion Cu^{2+} est observée aussi par **Y. Wang et coll.** dans une suspension de TiO_2 illuminé par des rayonnements UV contenant du méthanol, en absence de méthanol il n'y a pas de réduction photocatalytique [72].

La dégradation photocatalytique de solutions aqueuses de complexes Fe^{3+} -EDTA, Cu^{2+} -EDTA, et du système $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -EDTA a été étudié, les ions Cu^{2+} et Fe^{3+} ne sont pas réduits complètement durant l'expérience, la quantité d'ions éliminée après 180 min est de 61% et 50% respectivement pour les deux cations considérés. La réduction photocatalytique des deux ions métalliques augmente brusquement après qu'environ 80% de l'EDTA pour le système Fe^{3+} -EDTA et 100% pour le système Cu^{2+} -EDTA soient respectivement dégradés [73]. La

sélectivité de réduction de Fe^{3+} vis à vis celle de Cu^{2+} dans le système $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -EDTA peut être causé par la différence de potentiel de réduction ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est de 0.771 eV, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ est 0.3419 eV et de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ est égal à 0.153 eV), cette sélectivité de réduction peut être utilisé pour la séparation de mélanges d'ions métalliques [73].

Un des principaux inconvénients de la photocatalyse par TiO_2 est l'énergie relativement élevés de la bande interdite du TiO_2 (3,0 eV pour le rutile et 3,2 eV pour l'anatase, correspondant au rayonnement dans l'ultraviolet) l'absorption de la lumière est de ce fait limitée à seulement 3-5% environ du spectre solaire. Pour cette raison, les efforts des chercheurs sont consacrés au déplacement de la zone d'absorption vers la bande rouge du spectre de la lumière pour améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2 dans la zone du visible et l'amélioration de son l'activité photocatalytique dans le proche ultraviolet. Généralement, il est admis qu'un faible taux de recombinaison des électrons-trous est traduit par une amélioration de l'activité photocatalytique du TiO_2 . La méthode la plus utilisé actuellement pour diminuer le taux de recombinaison est de doper le TiO_2 avec un ion métallique [32, 74, 75].

L'activité photocatalytique de TiO_2 dopé par 0,5% de Fe^{3+} est supérieure à celle de TiO_2 pur dans l'oxydation photocatalytique du 2,4,6-trichlorophénol (2,4,6-TCP) [76]. Le dopage de TiO_2 par des ions de terre rares tels que (Pr^{3+} , La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Gd) améliore l'adsorption des colorants RY^{-4} [77], Orange II [78] à la surface de TiO_2 de manière significative et augmente la vitesse d'oxydation photocatalytique de ces derniers sous rayonnement UV et visible par rapport à TiO_2 pur, et peut minéraliser RY^{-4} efficacement. Sous des radiations visibles, Ag-TiO_2 a permis une augmentation de 30% de la dégradation photocatalytique du Rhodamine B (RB) par rapport à TiO_2 seul, cette augmentation peut être attribuée aux effets simultanés d'Ag déposé sur le TiO_2 qui joue le rôle d'accepteur d'électrons et qui favorise l'adsorption de RB à la surface d' Ag-TiO_2 [79].

Plusieurs ions métalliques sont utilisés pour le dopage, spécialement : Pt^0 , Li^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} [80,81]. Ils n'ont pas manifesté un effet bénéfique sur la dégradation photocatalytique du phénol probablement parce qu'ils diminuent la bande d'énergie. Pt^0 ne change pas beaucoup le taux d'élimination du phénol, mais il réduit la transformation ultérieure d'hydroquinone, intermédiaire réactionnel. La présence des ions

Mn^{2+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} et Al^{3+} ont un effet négatif, dans la dégradation de colorants et de leurs intermédiaires avec du TiO_2 supporté sur des fibres de glace. Une concentration élevée de métal déposé sur la surface du TiO_2 peut avoir un effet négatif sur la photodégradation [61].

II. Matériels et méthodes

II.1 Produits et Analyse

Les mêmes produits chimiques et les mêmes méthodes d'analyse que ceux de la partie adsorption sont utilisés.

II.2 dispositif expérimentale

Toutes les expériences ont été réalisées avec 600 ml d'une solution de Phénol de $1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $pH = 6$, avec deux réacteurs en verre pyrex placés en série, le premier sous irradiation Sun Test de capacité 200 ml constitue le réacteur photochimique, le deuxième, de capacité 600 ml à double enveloppe, placé à l'extérieur du Suntest (figure 2), sert à la recirculation de la solution et à son refroidissement. La température est maintenue constante à $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide d'un bain thermostaté (Julabo). Le réacteur photochimique est illuminé par une lampe solaire CPS Sun Test (Atlas GmbH) avec un rayonnement d'intensité égale à 830 Wm^{-2} . Cette lampe a une distribution spectrale, avec environ 0,5% des photons émis aux longueurs d'onde plus courte que 300 nm et 7% entre 300 et 400 nm le reste est émis dans le spectre visible entre 400 et 800 nm. Une pompe péristaltique permet la recirculation de la suspension avec un débit égal à 230 ml/min. le volume totale de la suspension égal à 600 ml est distribué comme suit : 400 ml dans le réacteur en dehors du Sun Test, 150 ml dans le Suntest et le reste dans les tubes de raccords. Cette configuration nous a permis de faire les expériences en photocatalyse seule et du couplage photocatalyse-sonolyse. Une quantité appropriée de TiO_2 est ajoutée à la solution de phénol et la suspension obtenue est laissée pendant 1 h dans l'obscurité sous agitation et recirculation afin d'assurer un équilibre complet d'adsorption entre le Phénol et les particules du catalyseur. Une fois l'équilibre atteint, la lampe Suntest est allumée, et cet instant est pris comme le temps initial de la réaction. Des prélèvements périodiques sont effectués, filtrés par des filtres Millipore (Whatmann $0.20 \text{ } \mu\text{m}$) puis analysés par HPLC et SAA. Chaque essai est répété deux fois ou plus.

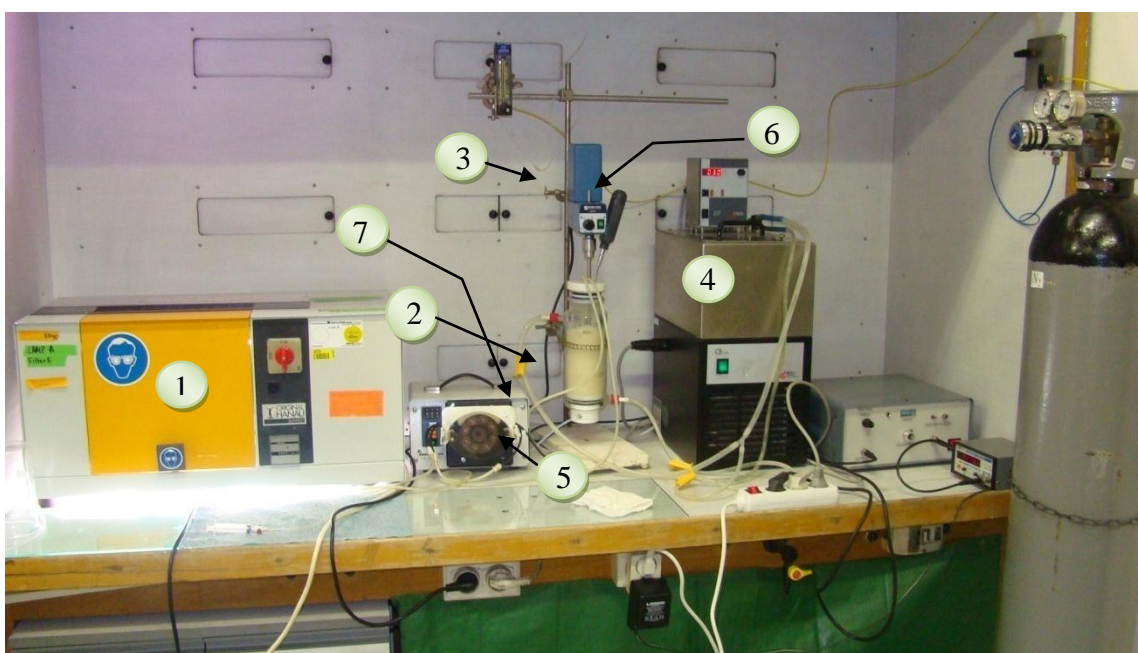


Figure 2.2: Dispositif expérimental 'Sun Test'

- | | |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1- Suntest | 5- Pompe péristaltique |
| 2- Réacteur à double enveloppe | 6- Thermocouple |
| 3- Agitateur avec tige | 7- tuyau de raccordement |
| 4- Bain thermostaté | |

III. Résultats expérimentaux

L'étude expérimentale de la dégradation du phénol par photolyse et photocatalyse avec TiO_2 Dégussa P25, dans le Sun test est passée par les étapes suivantes:

1. Effet de la masse de TiO_2 dans le cas de la photocatalyse,
2. Effet de la concentration initiale du phénol sur la cinétique de dégradation,
3. Effet de la présence de cations métalliques, en forte et en faible concentrations, sur la cinétique de dégradation du phénol.

III.1. Photolyse du Phénol

Étant donné que la lumière représente une composante fondamentale du procédé photocatalytique, La dégradation du phénol par photolyse (absence complète de TiO_2) a été examinée, dans le but de vérifier la contribution de ce phénomène dans le processus de la

photocatalyse. En effet, Il est connu que les rayonnements UV sont susceptibles d'exciter les molécules organiques à des longueurs d'onde adéquate (supérieur à l'énergie de liaison); le résultat est une rupture homolytique conduisant dans certains cas à des radicaux, espèces très réactives pouvant dégrader la molécule.

III 1.1 Effet de concentration initiale du phénol sur la photolyse

L'intervalle de concentration est compris entre $1,06 \cdot 10^{-5}$ et $1,06 \cdot 10^{-3}$ M, ainsi la concentration initiale est variée avec un facteur égal à 100. Les autres paramètres opératoires restent constants. La cinétique de dégradation du phénol par photolyse dans le Suntest est représentée sur la figure (2.3).

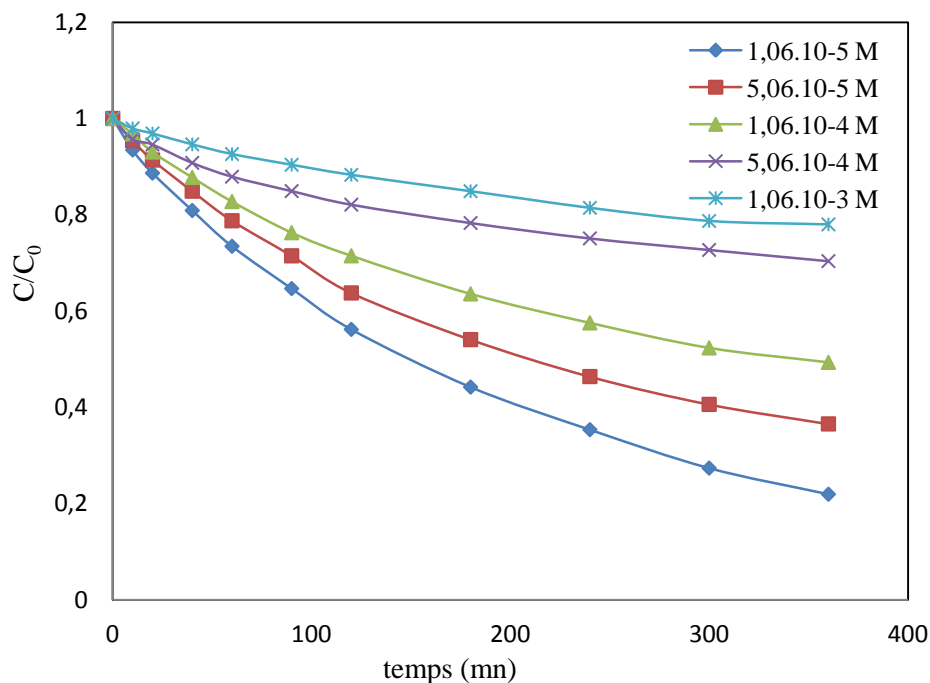


Figure 2.3 : Effet de la concentration initiale en Phénol sur La cinétique de la photolyse du phénol (pH = 6, T = $20 \pm 2^\circ\text{C}$)

Cette figure montre bien que le phénol se dégrade par photolyse dans le Sun Test. Au bout de 6 heures, on aboutit à 78,06%, 50,67% et 22,02% de dégradation pour des concentrations initiales correspondant à $1,06 \cdot 10^{-5}$, $1,06 \cdot 10^{-4}$ et $1,06 \cdot 10^{-3}$ M respectivement.

Quelques résultats apportés dans la littérature, par exemple, **H. Sari et coll. [82]** opérant avec des rayonnements UV de longueur d'onde 280 nm par un nouveau système émettant des rayonnements UV nommé (LED), trouvent un taux de dégradation de phénol égale à 6% après 6h de traitement, **K. Naeem et coll. [87]** observent un faible taux de dégradation de 7%

pour le phénol et deux autres composés phénoliques à savoir, le 4-CP (4-Chlorophénol) et le 4-NP (4-Nitrophénol) en absence de TiO_2 , après 6 heures d'irradiation.

Alors que, la photolyse de quelques composés phénoliques tels que le 4-chlorophénol [12] et 2-Chlorophénol [83], N. Wang et coll. [12] trouvent un taux de dégradation de 56% au bout de 3 heures pour le 4-chlorophénol de concentration initiale égale à 20 ppm. La photodégradation du 2-Chlorophénol (2-CP) sous radiation 254 nm procède rapidement en absence des particules de TiO_2 [83].

- **constante de vitesse de la photolyse du phénol**

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

$$-d C(t)/dt = K_{app} C(t) \dots\dots\dots (1)$$

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

$$\text{Ln} (C/C_0) = - K_{app} t \dots\dots\dots (2)$$

D'où $\text{Ln} (C) = - K_{app} t + \text{Ln}(C_0) \dots\dots\dots (3)$

Avec : K_{app} : constante de vitesse de réaction (min^{-1})

C : concentration du phénol à un instant t (mol/l)

C_0 : concentration du phénol à $t = 0$ (mol/l)

La représentation graphique de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps est donnée par la figure (2.4). On obtient des droites avec une bonne linéarité car les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,98 sauf pour la concentration de $5,06 \cdot 10^{-4} \text{M}$ pour laquelle ce coefficient est égal à 0,95. Les valeurs de la constante de vitesse de réaction sont regroupées dans le tableau (2.2).

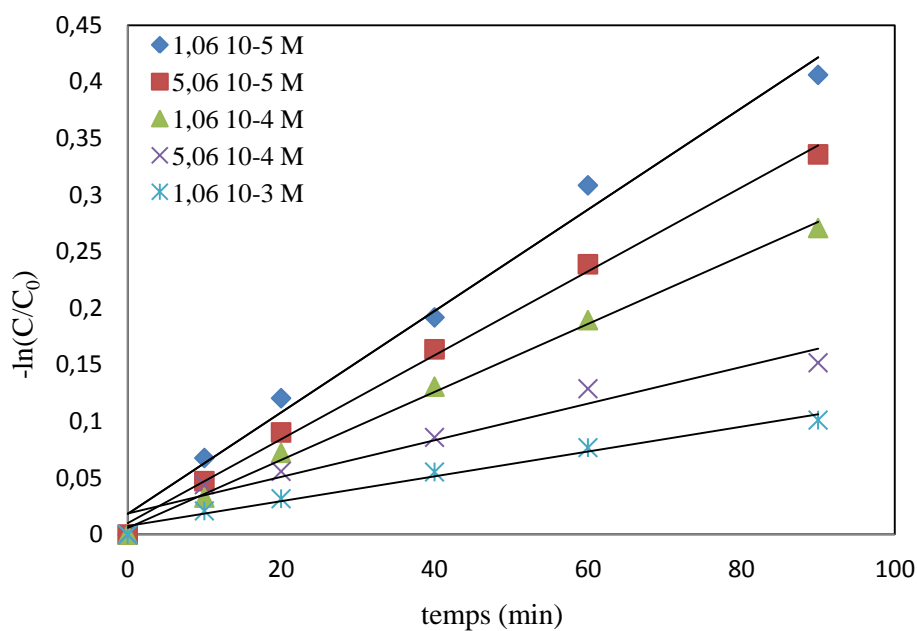


Figure 2.4 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

Tableau 2.2 : Valeurs de la constante cinétique de la photolyse du phénol

| C_0 (mol/l) | K_{app} (mn ⁻¹) | R^2 |
|----------------------|-------------------------------|-------|
| $1,06 \cdot 10^{-5}$ | 0,0045 | 0,99 |
| $5,31 \cdot 10^{-5}$ | 0,0037 | 0,99 |
| $1,06 \cdot 10^{-4}$ | 0,003 | 0,99 |
| $5,31 \cdot 10^{-4}$ | 0,0016 | 0,95 |
| $1,06 \cdot 10^{-3}$ | 0,0011 | 0,98 |

D'après le tableau 2.2, on voit bien que les valeurs de la constante de vitesse de photolyse du phénol sont inversement proportionnelles aux concentrations initiales du phénol (figure 2.5). La dégradation du phénol suit une cinétique d'ordre apparent 1 par rapport à la concentration en phénol pour les concentrations les plus importantes avec des constantes apparentes qui diminuent lorsque C_0 augmente.

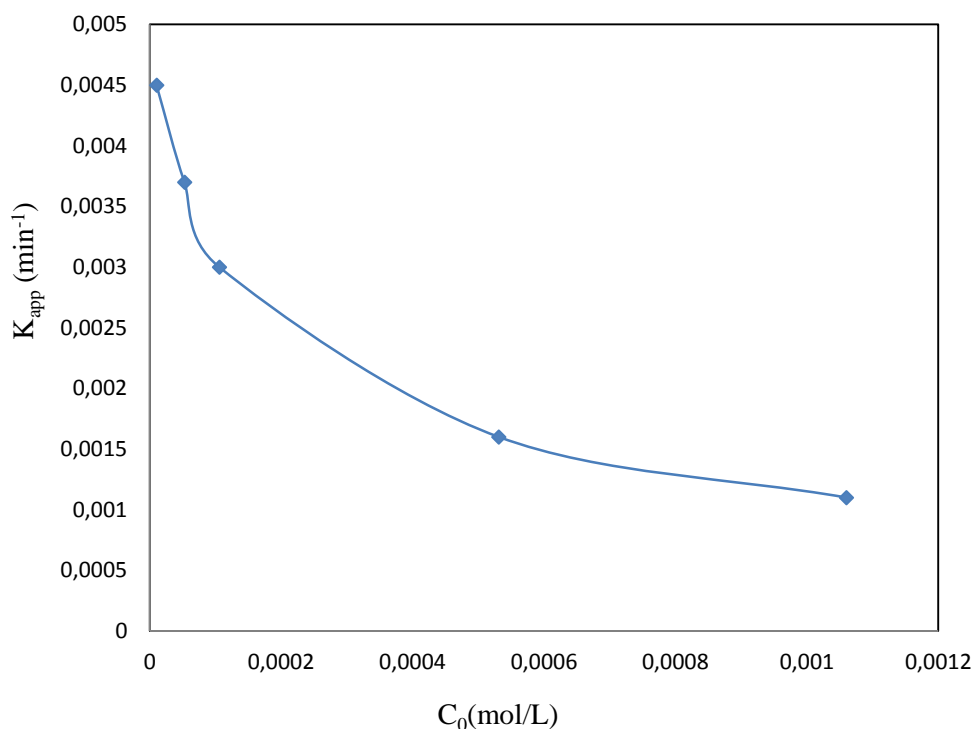


Figure 2.5 : Variation de K_{app} en fonction de C_0

III.1.2. Effets des cations métalliques sur la photolyse du phénol

L'effet des cations métalliques sur la photolyse du phénol a été étudié dans le Suntest. Dans ces expériences, des solutions de phénol mélangé avec chacun des cations métalliques sont préparés à des concentrations égales. les cations métalliques sont les mêmes que ceux déjà utilisés en adsorption du phénol sur le TiO_2 à savoir le Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+} . Les mêmes procédures expérimentales et les mêmes conditions opératoires que les expériences précédentes ont été maintenues. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (2.6).

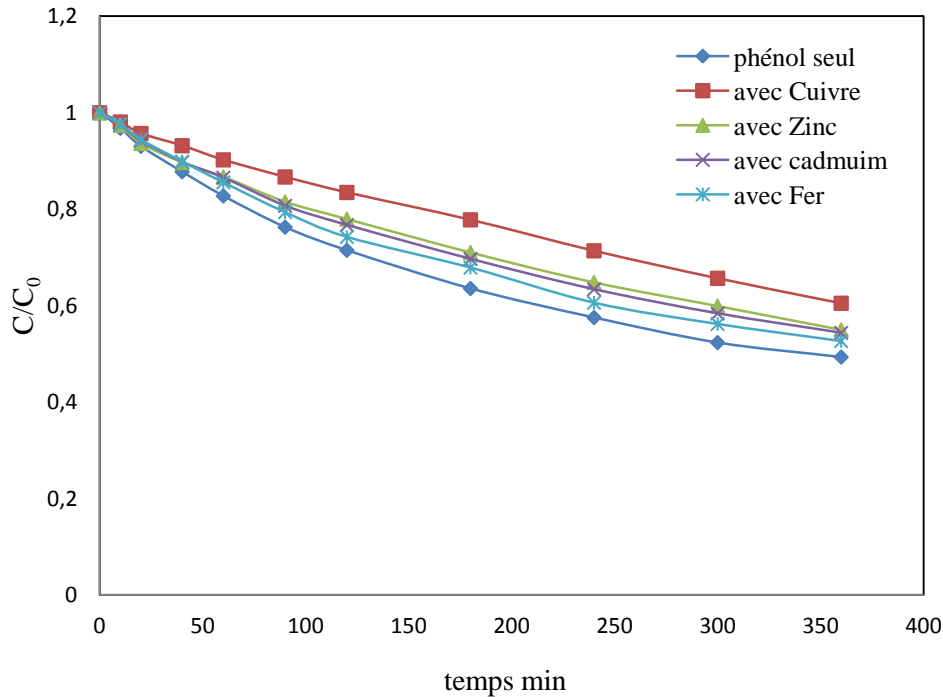


Figure 2.6 : Effets des cations métalliques sur la cinétique de la photolyse du phénol (C_0 (phénol) = C_0 (cations) = $1,06 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 6, T = 20 ± 2 °C)

D'après la figure 2.6, la présence des cations métallique dans une solution de phénol affecte la photolyse de ce dernier. Les cations métalliques avec leurs différentes tailles influent négativement sur la dégradation du phénol par photolyse, du fait que leur présence absorbe une partie des rayonnements (photons) et diminue le nombre de ces derniers atteignant les molécules de phénol, inhibant ainsi sa dégradation. Bien que, Dans la littérature, il n y ait pas beaucoup de travaux sur l'effet des cations métalliques sur la photolyse de polluants organiques en général et du Phénol en particulier, on peut citer l'exemple de l'effet des cations Cd^{2+} sur la photolyse de l'EDTA [84], les auteurs trouvent que le processus n'est pas significativement affecté par la présence des cations cadmium.

Dans notre cas l'effet le plus grand est observé pour le cuivre et le plus faible pour le fer (à cause de la précipitation), cependant, en dehors du cuivre l'inhibition n'est pas significative.

🚦 Modélisation de la cinétique de photolyse en présence des cations métalliques

Dans ce paragraphe, on a appliqué la même loi cinétique utilisé précédemment, La représentation graphique de $\ln(C/C_0)$, en absence et présence des cations métalliques, en fonction du temps est donnée sur la figure (2.7).

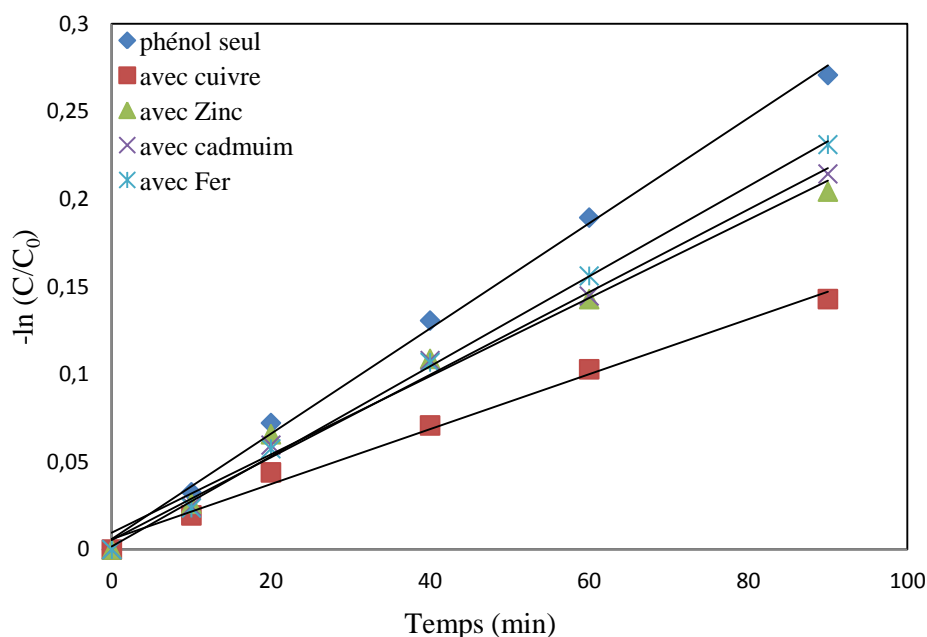


Figure 2.7 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

On a obtenu des droites de bonne linéarité avec des bons coefficients de corrélation supérieurs à 0,98. Les valeurs de la constante de vitesse de dégradation du phénol par photolyse en absence et présence des cations métalliques sont regroupées dans le tableau (2.3).

Tableau 2.3 : Valeurs de la constante cinétique de la photolyse du phénol
En absence et présence des cations métalliques.

| C_0 (mol/l) | K_{app} (mn^{-1}) | % de dégradation | R^2 |
|---------------|-------------------------|------------------|-------|
| Phénol seul | 0,0032 | | 0,99 |
| Avec Cuivre | 0,0016 | 47 | 0,99 |
| Avec Zinc | 0,0022 | 27 | 0,98 |
| Avec Cadmium | 0,0024 | 20 | 0,99 |
| Avec Fer | 0,0026 | 13 | 0,99 |

La présence des cations métalliques inhibe de façon remarquable la photolyse du phénol et l'ordre d'inhibition suivant la constante cinétique K_{app} est: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+}$. Le pourcentage d'inhibition pour le cuivre est deux fois plus important que le zinc et le cadmium et plus de trois fois pour le fer.

III.2. Photocatalyse du Phénol

La cinétique de dégradation photocatalytique du phénol dans une suspension aqueuse de TiO₂ (P25) dans le Suntest a été étudiée dans le même intervalle de concentration cité dans le paragraphe de la photolyse et à savoir, de 1,06 10⁻⁵ à 1,06 10⁻³M. Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (2.9).

III. 2.1. Effets de la masse de TiO₂ sur la photocatalyse du phénol

Dans la photocatalyse hétérogène, La quantité du catalyseur en suspension est un paramètre important. Trop peu des particules n'absorberont qu'une faible quantité de lumière UV, la quantité de paires électron/trous est insuffisante par conséquent celle des radicaux OH[°] photogénérés, alors que trop de particules diffuseront la lumière UV (effet d'écran et augmentation de la turbidité), d'autre part l'agglomération des particules est favorisée diminuant l'aire interfaciale offerte à la réaction. Aussi, la plupart des études de photocatalyse [1, 4, 17, 18, 85, 86] mettent en évidence une concentration optimale de photocatalyseur et la situe entre 0,15 et 2,5 g/l.

Dans notre cas, nous avons cherché expérimentalement cette concentration optimale. La quantité de TiO₂ est variée entre 0,01 g/l et 2 g/l en gardant par ailleurs toutes les autres conditions opératoires constantes (pH, température, concentration). Pour une concentration initiale de phénol égale à 1,06.10⁻⁴ M. les résultats expérimentaux sont illustrés dans la figure ci-dessous.

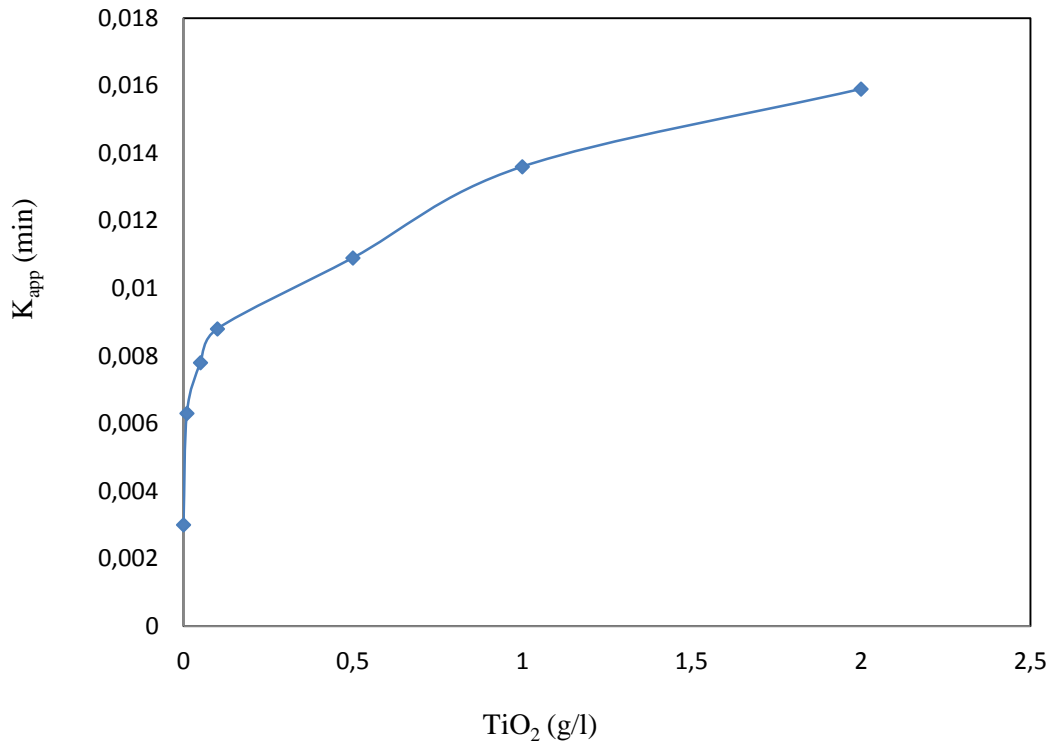


Figure 2.8 : Variation de la constante cinétique K en fonction de la masse de TiO₂

Sur la figure 2.8 est représentée, la variation de la constante cinétique apparente en fonction de la concentration de TiO₂ (g/L). La concentration optimale est autour de 1 g/l. Aussi, toutes nos expériences ont été réalisées avec cette concentration.

Toutefois, les résultats publiés dans la littérature concernant la photocatalyse du phénol situent cette concentration entre 1 et 3 g/l (Tableau 2.4) selon le dispositif expérimental (puissance lumineuse, type de réacteur, pH, type de TiO₂).

Tableau 2.4 : Liste des quantités optimales de TiO₂ rapportée dans la littérature

| Polluants | Concentrations (mmole/l) | catalyseurs | Quantité optimale (g/l) | références |
|---|--------------------------|------------------------------------|-------------------------|----------------------|
| Phénol, 4-chlorophénol et 4-nitrophénol | 0,20 | Dégussa P25 | 2,5 | [17] |
| Imazamox | 0.065 | Dégussa P25 | 1 | [18] |
| Phénol | 0.85 | Aldrich (Anatase) TiO ₂ | 1 | [27] |
| Phénol | 1.06 | TiO ₂ | 3,5 | [28] |
| phénol | 21,25 | (TiO ₂) Anatase | 2,5 | [85] |
| Acides poly-benzoïques | | Dégussa P25 | 1 | [86] |
| 4-chlorophenol | 0.16 | Dégussa P25 | 2.5 | [87] |
| phénol | 1,06 | Dégussa P25 | 1 | Nos résultats |

III.2.2. Effets de concentration initiale du phénol sur la photocatalyse

L'effet de la concentration initiale de phénol sur l'oxydation photocatalytique du phénol a été étudié, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. La cinétique de dégradation du phénol par photocatalyse en suspension aqueuse dans le Suntest est représentée sur la figure (2.9).

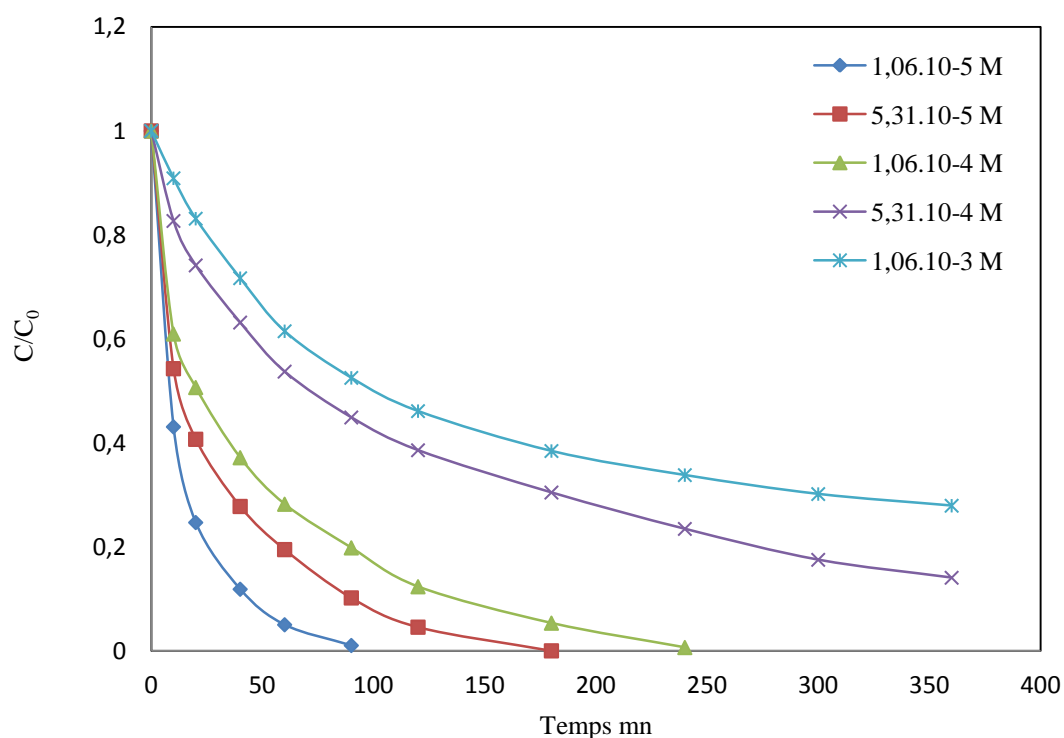


Figure 2.9 : Effets de la concentration initiale du phénol sur la cinétique de la photocatalyse du (pH = 6, TiO₂ = 1 g/l, T = 20 ± 2°C)

La figure 2.9 montre bien que le phénol se dégrade bien en présence de TiO₂ par rapport à la photolyse, une dégradation totale est obtenue au bout de 90 mn pour une concentration de 1,06.10⁻⁵ M, de 180 mn pour une concentration de 5,06.10⁻⁵ et de 240 mn pour 1,06.10⁻⁴ pour ces même temps en photolyse seuls 40% sont dégradés. Ainsi, la présence de TiO₂ augmente notablement la vitesse de dégradation du phénol. Le tableau suivant montre qu'au bout de 90 mn, la photocatalyse améliore la dégradation du phénol de 60% pour la concentration la plus faible à 40% pour la concentration la plus forte.

Tableau 2.5 : Taux de dégradation du phénol au bout de 90 mn

| Concentrations initiales M (mole /l) | Taux de dégradation Photolyse (%) | Taux de dégradation photocatalyse (%) |
|---|--------------------------------------|--|
| 1,06.10 ⁻⁵ | 39 | 100 |
| 5,06.10 ⁻⁵ | 29 | 91 |
| 1,06.10 ⁻⁴ | 24 | 79 |
| 5,06.10 ⁻⁴ | 13 | 55 |
| 1,06.10 ⁻³ | 4 | 48 |

Nous pouvons voir sur cette courbe que, pendant les 60 premières minutes de traitement, la cinétique de dégradation est rapide (variation quasi linéaire entre la concentration et le temps); elle diminue ensuite sensiblement surtout pour les grandes concentrations. L'apparition de ce palier peut en partie être liée au ralentissement du transfert de matière entre la phase liquide et la phase solide et à l'apparition des produits intermédiaires de dégradation parfois plus stables que le polluant de départ.

L'augmentation de la concentration initiale ralentit la vitesse de dégradation. Deux causes principales sont signalées par la littérature pour expliquer ce phénomène : le recouvrement de la surface du catalyseur par les molécules gênant la génération des radicaux hydroxyles, l'effet d'écran des molécules absorbant une partie des rayonnements UV et les empêchant d'atteindre la surface de TiO₂. Ces deux phénomènes réduisent l'efficacité de la réaction photocatalytique, par la diminution des radicaux OH[•] et O₂^{•-} et des paires électron/trous générés [22, 23].

Plusieurs résultats reportés dans la littérature représentent la cinétique d'oxydation photocatalytique du phénol, en présence de TiO₂ par une cinétique de premier ordre [26-28], ou de premier ordre apparent [29, 85, 88].

Modélisation de la cinétique de photocatalyse du phénol

Les courbes représentant la dégradation du phénol au cours du temps suivent une loi cinétique assimilable à un ordre 1. L'intégration de l'équation représentative de la cinétique, entre un instant t = 0 min et un instant t quelconque, est donné par la relation suivante :

$$\ln(C/C_0) = -K_{app} t \dots\dots\dots (2)$$

Avec : K_{app} : constante apparente de vitesse de réaction (min⁻¹)

C : concentration du phénol à un instant t (mmol/l)

C₀ : concentration du phénol à t = 0 (mmol/l)

La représentation graphique de -ln (C/C₀) en fonction du temps est donnée par la figure (2.10). On obtient des droites de bonne linéarité avec des bons coefficients de corrélation

supérieure à 0,99 et confirment une cinétique de premier ordre apparent. Les valeurs de la constante de vitesse de réaction sont regroupées dans le tableau (2.6).

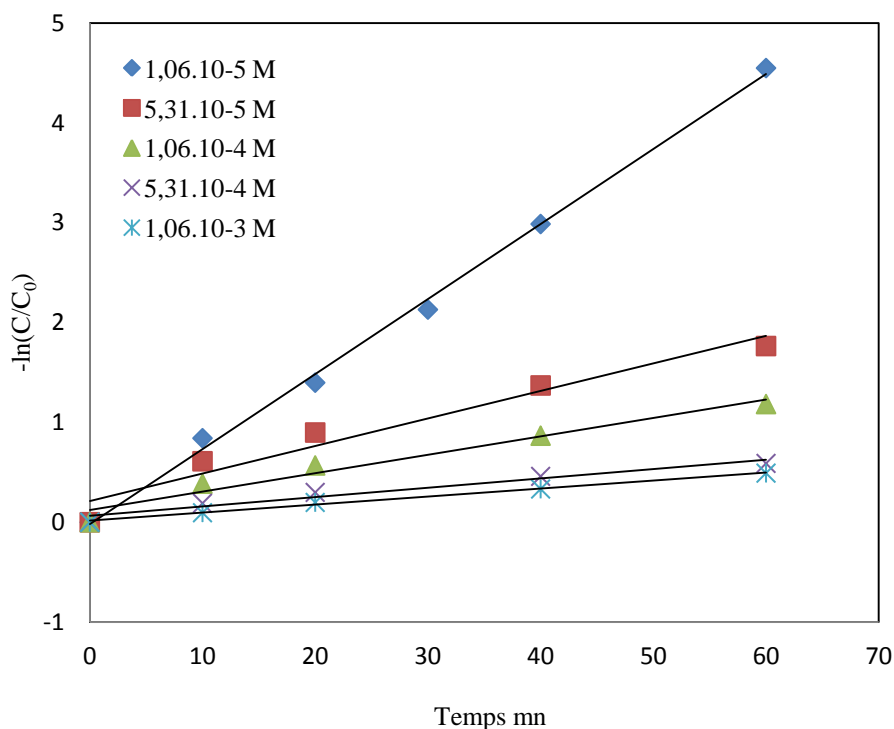


Figure 2.10 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

Tableau 2.5 : Valeurs de la constante cinétique de la photocatalyse du phénol dans une suspension aqueuse de TiO_2 .

| C_0 (mol/l) | K_{app} (mn ⁻¹) | R^2 |
|----------------------|-------------------------------|-------|
| $1,06 \cdot 10^{-5}$ | 0,0472 | 0,99 |
| $5,31 \cdot 10^{-5}$ | 0,0251 | 0,94 |
| $1,06 \cdot 10^{-4}$ | 0,0184 | 0,95 |
| $5,31 \cdot 10^{-4}$ | 0,0093 | 0,96 |
| $1,06 \cdot 10^{-3}$ | 0,008 | 0,99 |

D'après les résultats représentés dans le tableau (2.6), il est bien clair que la constante cinétique diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. La figure 2.11 représente la variation de la constante cinétique du phénol en fonction de la concentration initiale du Phénol, respectivement.

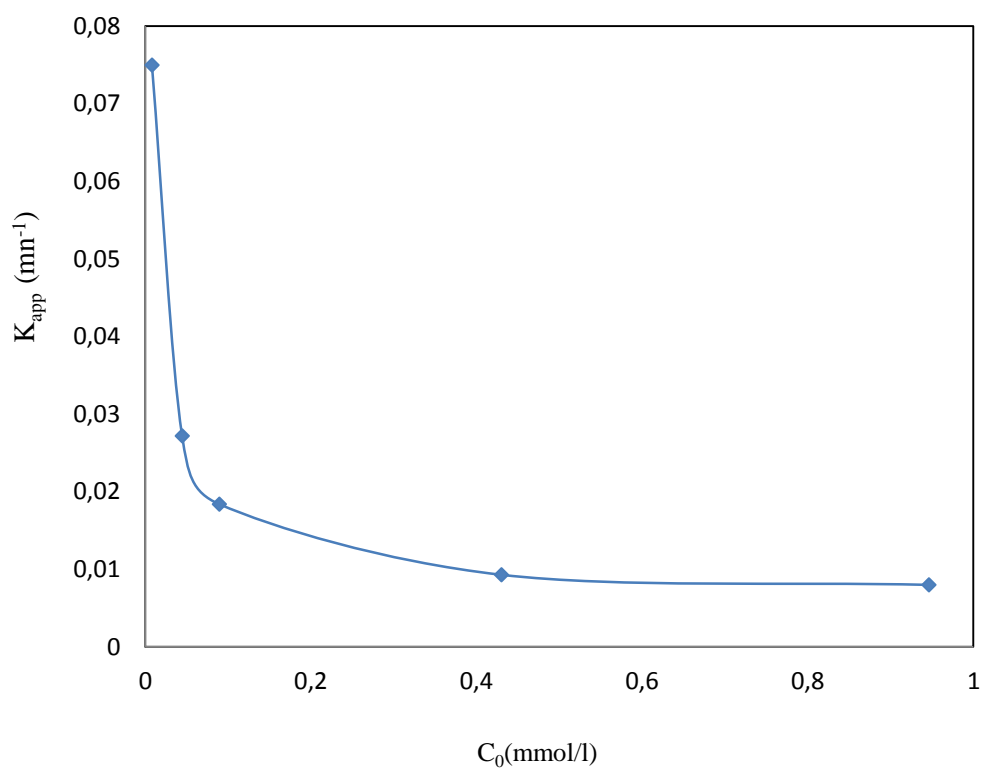


Figure 2.11 : Variation de la constante cinétique apparente de la photocatalyse du phénol en fonction de la concentration initiale du phénol

Tableau 2.7 : Comparaison de nos résultats avec ceux publiés dans la littérature

| Adsorption | Concentration initiale de phénol (mmole/l) | Sources d'irradiation | Quantité de TiO ₂ (g/l) | pH | T en °C | K _{app} (ou V ₀) | Références |
|------------|--|--|---|-----|---------|--|----------------------|
| | 0,2 | 180 W lampe à Hg à pression moyenne 0.156 mmol q/s | Aldrich Anatase 0.120 | | 28±2 | | [29] |
| 6 % | 1.06 | HPK-125 W 45 mW.cm ⁻² | Dégussa P25 3,5 | 6-7 | 20 | 0.017 min ⁻¹ | [28] |
| | 0,85 | 500 W lampe à Hg à pression faible | Dégussa P25 1 | 6 | 36 ± 1 | 0,0025 min ⁻¹ | [27] |
| | 0,28 – 1,1 | 125 W lampe à Hg à pression moyenne | Dégussa P25 0,8 | | 25 ± 1 | | [44] |
| 10 % | 0,20 | HPK-125 W lampe à haute pression d'Hg 1,5-24 mW/cm ² | Dégussa P25 0,15-2,5 ou lit fixe 0,8mg/cm ² | 5-6 | | 1,19.10 ⁻⁴ Mol/m ² /s | [17] |
| | 0,356 | 125W lampe à haute pression UVA | Dégussa P25 1 | 5 | 25-45 | (0.46- 0.77)10 ⁻² min ⁻¹ | [87] |
| | 0,0178 | Solar box lampe 0.9 mW cm ⁻² | Dégussa, P25 165mg/ 5ml | | 25-35 | 9.2.10 ⁻³ min ⁻¹ | [26] |
| | 21,56 | PHILIPS HPI-T 400W | Anatase 2,5 | 6.5 | 35 | | [85] |
| 11 % | 1,06 | CPS Sun Test (Atlas GmbH) 830 Wm ⁻² | Dégussa P25 1 | 6 | 20 ± 2 | (0,0745- 0,008) min ⁻¹ | Nos résultats |

Si on se réfère aux travaux de la littérature, la majorité des auteurs proposent une cinétique apparente d'ordre 1 dans une gamme de pH identique à la notre, cependant les concentrations initiale considérée, le type de lumière utilisée, la variété de titane oxyde ainsi que sa concentration sont très éparse et il est très difficile de faire une comparaison avec notre travail sur les valeurs des constantes cinétiques.

vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Le modèle de L-H est souvent appliqué pour décrire les réactions photocatalytiques, en effet ces réactions se déroulent à la surface du grain de TiO₂ où sont générés les radicaux réactifs et sur laquelle s'adsorbe le substrat.

La vitesse de la réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$r = k \theta \dots\dots\dots (4)$$

k : constante cinétique liée à l'intensité de la lumière, aux propriétés du substrat, au capteur d'électron...

θ : taux d'adsorption exprimé par le modèle d'adsorption de Langmuir

$$\theta = q_e/q_{max} = [KC / (1+KC)] \dots\dots\dots (5)$$

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH) est représenté ainsi par l'équation suivante :

$$r = - (dc/dt) = k [KC / (1+KC)] \dots\dots\dots (6)$$

Où :

r = vitesse de réaction, avec $r = dC/dt$ [mmol/l.min]

K = Constante d'adsorption de Langmuir.

C = concentration de la solution du phénol [mmol.L⁻¹].

La vitesse initiale peut s'écrire alors :

$r_0 = kKC_0 / (1+K C_0)$ et linéarisée sous la forme suivante :

$$C_0/r_0 = 1/kK + (1/k) C_0 \dots\dots\dots (7)$$

Avec C_0 : concentration initiale (après adsorption).

En portant C_0/r_0 en fonction C_0 pour toutes les concentrations initiales considérées, on doit obtenir une droite de pente $(1/k)$ et d'ordonnée à l'origine $1/kK$.

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 2.12, la droite obtenue et de linéarité satisfaisante avec un bon coefficient de corrélation 0,9997.

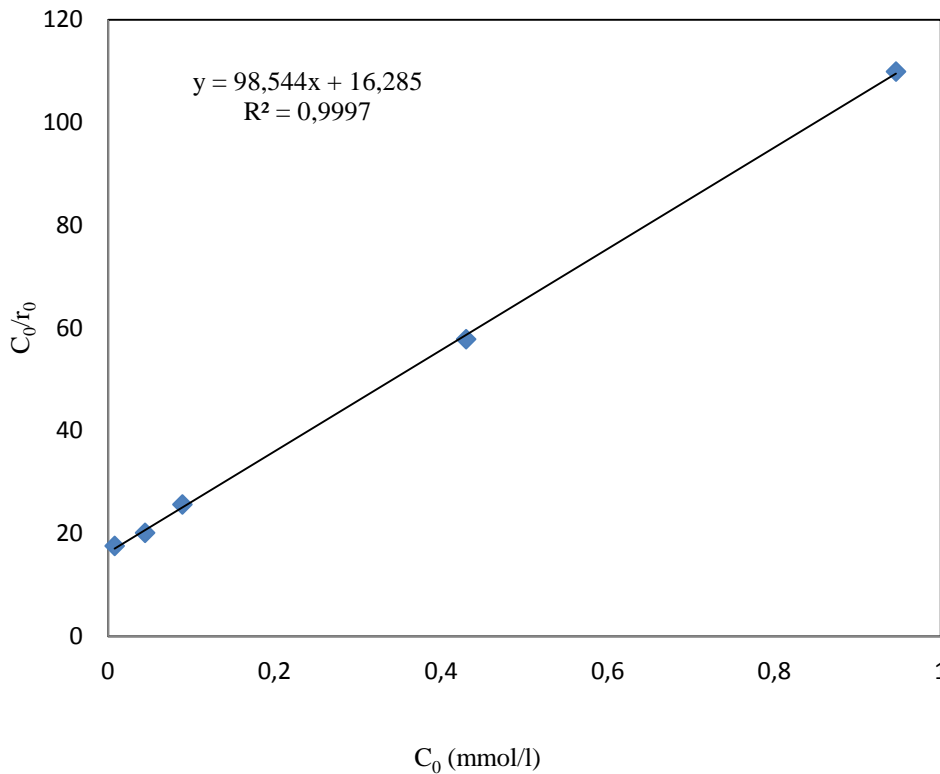


Figure 2.12 : Variation de C_0/r_0 en fonction de C_0

La constantes K et k déduites de la pente et de l'ordonné à l'origine sont égale à 6,0512 l/mmol et 0,010147 (min^{-1}), respectivement. Pour confirmer le modèle de Langmuir Hinshelwood pour toutes les vitesses (autres que les vitesses initiales), en intégrant l'équation (6), on obtient la relation suivante avec les constantes K et k calculées précédemment:

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C} + K(C_0 - C) = kKt \dots\dots\dots (8)$$

$$t = \frac{1}{kK} \text{Ln} \frac{C_0}{C} + \frac{1}{k} (C_0 - C) \dots\dots\dots (9)$$

On pose:

$$A = \frac{1}{kK} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{1}{K} (C_0 - C) \dots\dots\dots (10)$$

Les paramètres du modèle de Langmuir Hinshelwood k et K ont été obtenus en raisonnant sur des valeurs de la vitesse initiale, relatives aux valeurs initiales du temps et de la concentration.

Pour confirmer que ces paramètres peuvent être adaptés quelque soit C , c'est-à-dire durant toute la période dans laquelle s'est déroulé le procédé photocatalytique, autrement dit que le modèle de Langmuir Hinshelwood est vérifié pour toutes les concentrations au cours du temps, en portant A en fonction de t , les points doivent être linéaires et se distribuer autour de la première bissectrice. Les courbes obtenues, à partir des valeurs expérimentales sont représentées sur la figure (2.13).

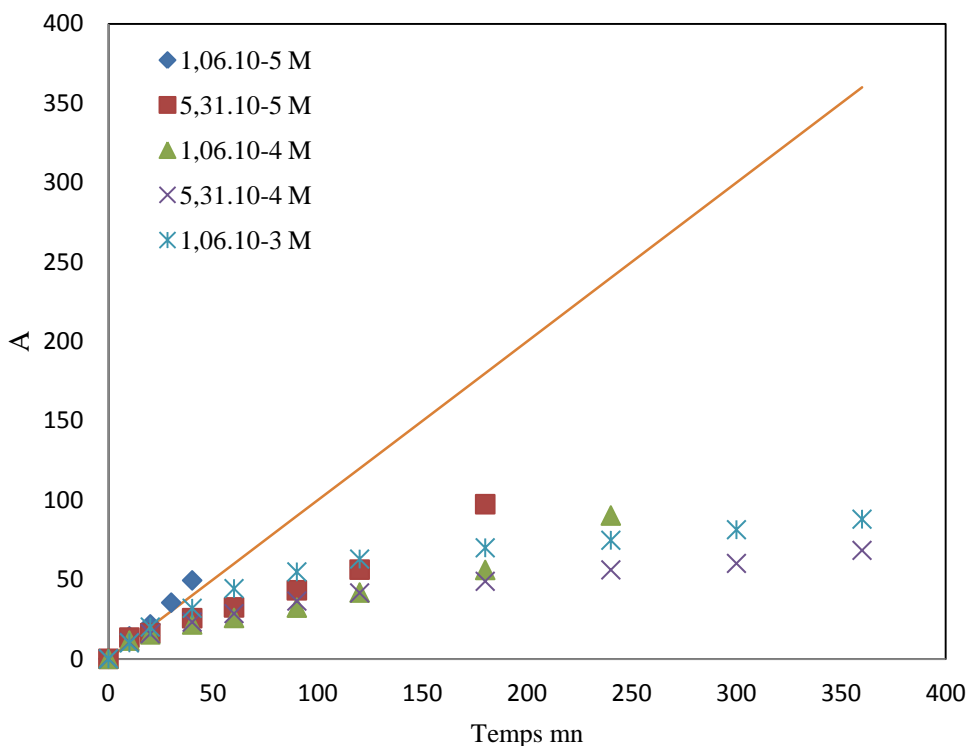


Figure 2.13 : Variation de A en fonction de temps

La figure 2.13 montre que les points obtenus sont distribués sur la première bissectrice, au début de la réaction seulement (30 minutes environ) où le modèle de L-H est vérifié, puis l'écart augmente avec le déroulement de la réaction et le modèle de L-H n'est plus vérifié. Cela est probablement dû à l'apparition des intermédiaires réactionnels qui ont été identifiés dans le processus photocatalytique du phénol et qui sont l'hydroquinone et le catéchol [17, 27-29, 44], en se basant sur les résultats de la littérature, leur apparition atteint un maximum

de concentration entre 10 mn et 120 mn selon la concentration initiale considérée, la puissance et le type de la lampe (d'irradiation). Ces intermédiaires naissent et disparaissent à la surface du grain de photocatalyseur; il faudra en tenir compte dans le modèle de L-H.

De manière simplissime, en tenant compte des intermédiaires réactionnels, la cinétique de dégradation peut être exprimée comme suit :

$$r = k\theta'' = k \frac{K_{\text{phé}}[\text{phé}]}{1 + K_{\text{phé}}[\text{phé}] + \sum_i K_i [I_i]} \dots\dots\dots (11)$$

Avec $K_{\text{phé}}$ et K_i , constantes d'équilibre d'adsorption du phénol et des intermédiaires réactionnels respectivement, C , concentration du phénol à un instant t et $[I_i]$, concentrations des produits intermédiaires.

En supposant que :

$$K_{\text{phé}} [\text{phé}] + \sum K_i [I_i] = K_{\text{phé}} [\text{phé}]_0 \dots\dots\dots (12)$$

C'est-à-dire que les produits intermédiaire s'adsorbent de la même façon que le phénol et ont donc les mêmes constantes d'adsorption. L'équation (6) devient :

$$r = - (dc/dt) = k [KC / (1+KC_0)] \dots\dots\dots (13)$$

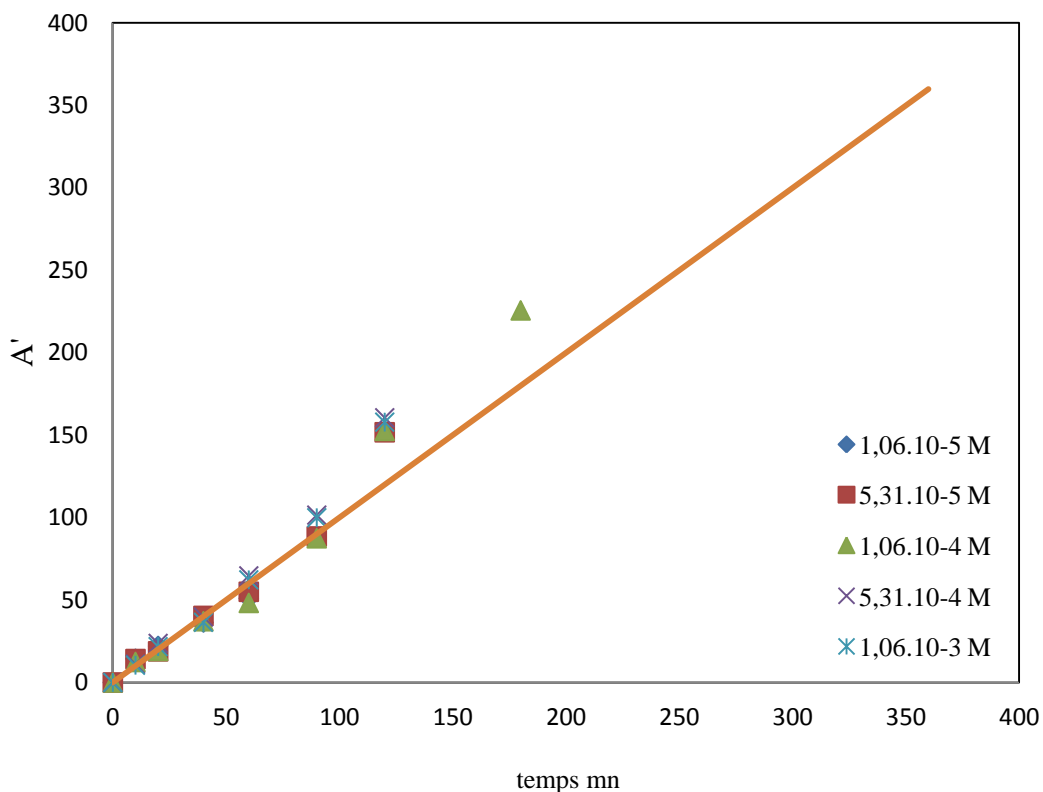


Figure 2.14 : Variation de A' en fonction de temps

En intégrant l'équation (13), on obtient la relation suivante avec les constantes K et k calculées précédemment. L'expression (13) précédente devient :

$$\frac{(1+KC_0)}{kK} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = t \dots\dots\dots (14)$$

En posant $A' = \frac{(1+KC_0)}{kK} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$

Et en portant A' en fonction du temps t, on obtient les résultats de la figure (2.15). Le modèle de L-H est mieux suivi pour toutes les concentrations initiales jusqu'à 120 mn (2 h) de réaction, il est probable qu'après, le processus est autres, le phénol et les intermédiaires disparaissent ou sont en très faibles concentration et qu'il ne reste que la minéralisation finale surtout pour les concentrations inférieures à 50 ppm.

III.2.3. Effets des cations métalliques sur la photocatalyse du phénol

L'étude de la photocatalyse des composés organiques en présence des ions métalliques est très importante, vu que, dans les rejets des eaux usées, on peut trouver tout type de pollution. En générale, l'effet des ions métallique dans les réactions photocatalytiques est fonction du type de métal et de sa concentration.

L'effet des cations métalliques sur la photocatalyse du phénol a été examiné suivant deux cas :

- ✚ Cations métalliques à de fortes concentrations ([phénol] = [cation métallique] = $1,06 \cdot 10^{-4}$ M). (Concentrations équimolaires)
- ✚ Cations métalliques à de très faibles concentrations ([phénol] = $1,06 \cdot 10^{-4}$ M, [Cation métallique] = $1,06 \cdot 10^{-6}$ M) : $C_{\text{phénol}} = 100 \cdot C_{\text{cation}}$

Dans ces expériences, les cations métalliques sont les mêmes que ceux utilisés en photolyse, avec les mêmes procédures expérimentales et les mêmes conditions opératoires.

III.2.3.1. Cations métalliques à de fortes concentrations

La cinétique de dégradation photocatalytique du phénol en absence et en présence des cations métalliques est représentée dans la figure (2.15).

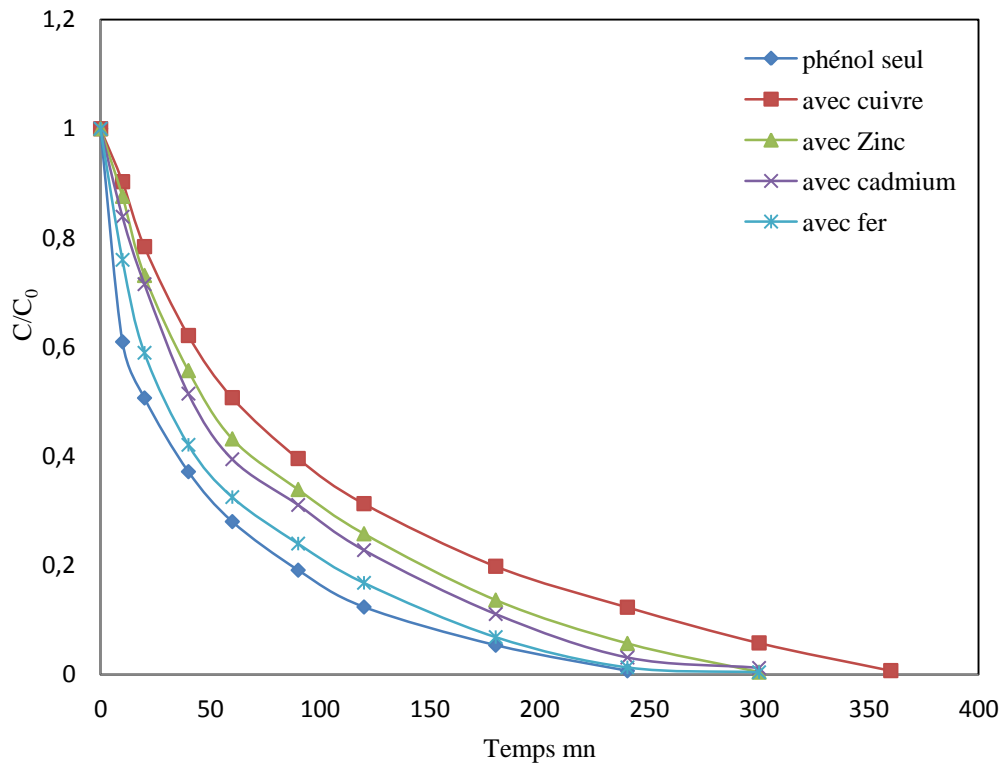


Figure 2.15 : Effets des cations métalliques sur la cinétique de dégradation photocatalytique du phénol ($C_0(\text{phénol}) = C_0(\text{cation}) = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), $\text{pH} = 6$, $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/l}$)

D'après la figure 2.15, il est bien clair que les cations métalliques inhibent la photocatalyse du phénol. L'effet inhibiteur des ions métalliques sur la vitesse d'oxydation photocatalytique peut être expliqué par différents facteurs :

- La compétition entre les espèces métalliques avec l'oxygène,
- Les quantités adsorbées des métaux à la surface de TiO_2 sont nettement supérieures à celles du phénol (voir partie adsorption),
- Réduction des OH° photogénérés à travers une voie cathodique,
- Ré-oxydation des métaux réduits par les OH° en compétition avec les trous photogénérés,
- Absorption des métaux de la lumière dans la région UV,
- Précipitation des ions dissous sous forme d'hydroxydes sur la surface du catalyseur.

L'effet d'une forte concentration en Fe^{2+} ou Fe^{3+} a été étudié par plusieurs auteurs [37, 53, 64], et conduit à un effet franchement inhibiteur sur la photocatalyse hétérogène, cette inhibition est attribuée à la compétition de Fe^{2+} avec les substances organiques pour les espèces oxydantes telle que les radicaux OH° ou les trous. Par contre, d'autres travaux, trouvent un effet inverse avec l'augmentation de cations Fe^{3+} [25, 38-40]. La présence de Fe^{3+} ($3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) a un effet positif sur la vitesse d'oxydation photocatalytique du Monuron, les constantes cinétiques sont 20 fois plus grandes que celles obtenues en cas de TiO_2 seul [65]. La présence de Fe^{3+} améliore l'adsorption d' O_2 sur la surface du TiO_2 et inhibe la recombinaison électron-trou [43]. L'effet bénéfique de Fe^{3+} est attribuée aux accepteurs d'électron sur la surface du TiO_2 , l'acceptation des électrons photogénérés laisse les trous photogénérés libres pour réagir avec les OH^- pour former les radicaux OH° .

D'autres résultats similaires à nos résultats sont reportés par d'autres auteurs. Par exemple, la présence des ions Cu^{2+} (0.28-1.1mM) dans la solution aqueuse retarde significativement la dégradation du phénol [44] et celle des cyanures [55]. L'effet inhibiteur des ions Cu^{2+} est expliqué par la réduction de ces ions qui se déposent sous forme Cu^0 et Cu_2O à la surface de TiO_2 bloquant la production des radicaux OH° . Cu^0 photodéposé sur la surface de TiO_2 peut être oxydé par les trous photogénérés [59,60] et peut modifier le processus de génération et de recombinaison des charges tout en inhibant la photocatalyse du phénol [53]. Cu^{2+} peut être réduit par les électrons photogénérés en formant Cu^+ , mais après, il peut être ré-oxydé par les trous positifs ou les radicaux hydroxyles OH° , la première étape augmente l'oxydation et la seconde étape l'inhibe [35]. Une autre raison de la diminution de la vitesse de réaction en présence des ions Cu^{2+} est la compétition entre cet ion et l' O_2 pour piéger les électrons de la bande de conduction, des complexes du Cu^{2+} avec le phénol ou ses intermédiaires peuvent aussi se former à la surface du TiO_2 , constituant un poison pour le photocatalyseur [44].

On traçant $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps, on obtient des droites qui passent par l'origine de pente K, elles sont représentées dans la figure (2.16).

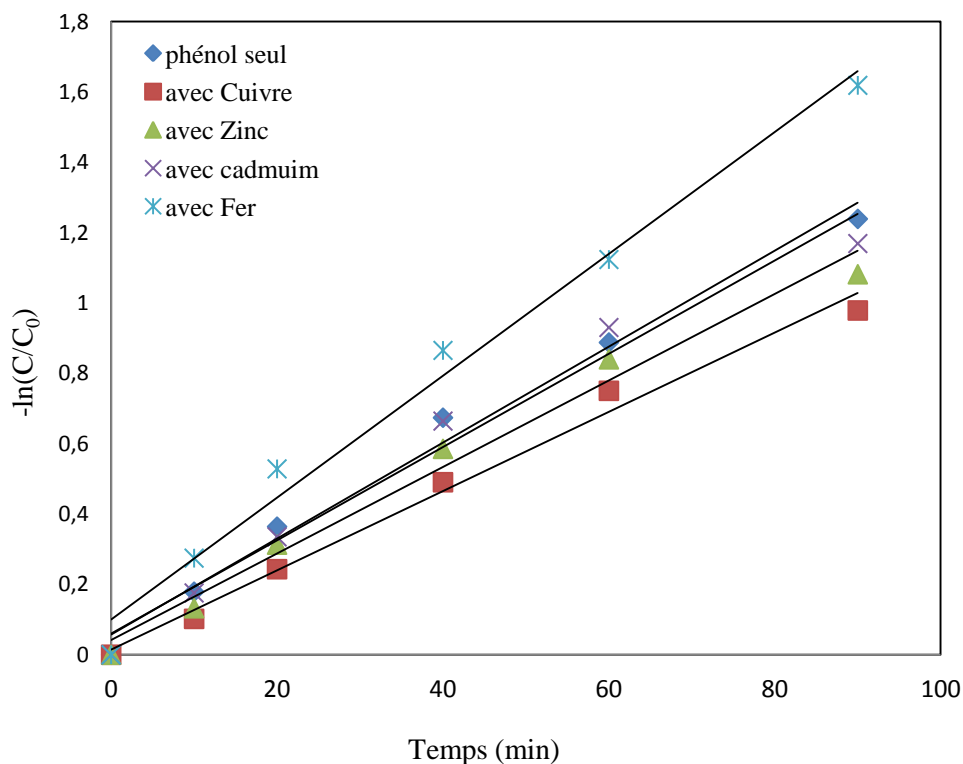


Figure 2.16 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

Les valeurs de la constante K_{app} ainsi que le coefficient de corrélation du phénol seul et en présence des cations métalliques sont regroupées dans le tableau (2.8).

Tableau 2.8 : Valeurs de la constante cinétique de la photocatalyse du phénol dans une suspension aqueuse de TiO_2 en absence et présence des cations métalliques.

| | K_{app} (min^{-1}) | R^2 |
|--------------|--------------------------|-------|
| Phénol seul | 0,0184 | 0,95 |
| Avec Cuivre | 0,0115 | 0,99 |
| Avec Zinc | 0,0141 | 0,98 |
| Avec cadmium | 0,0156 | 0,99 |
| Avec Fer | 0,0171 | 0,98 |

D'après ce tableau, il est bien clair que la constante de vitesse K_{app} diminue en présence des ions métalliques et l'ordre de l'inhibition est :

$$K_{phé} > K_{Fe} > K_{Cd} > K_{Zn} > K_{Cu}$$

L'ordre d'inhibition n'est pas le même que celui obtenu pour une adsorption en compétition en absence de lumière ($Zn^{2+} < Fe^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+}$). Il semble qu'en plus de l'adsorption la photoréactivité d'un cation par rapport à un autre joue aussi un rôle (cas du cuivre). De plus et en tenant compte des longueurs d'onde des rayonnements émis par la lampe dans l'UV et ceux absorbés par les cations (tableau 2.9), seule le cuivre peut absorber une quantité importante et inhiber la réaction de photocatalyse d'où son rôle inhibiteur le plus important.

Tableau 2.9 : répartition du spectre de la lampe dans UV et longueurs d'onde d'absorption des métaux

| Spectre de la lampe | Absorption des métaux λ (nm) |
|--------------------------|---|
| 7 % entre 300 et 400 nm | Cu : 324.7 |
| 0,5 % inférieur à 300 nm | Fe : 248.3 |
| | Cd : 228.8 |
| | Zn : 213.9 |

III.2. 3.2. Cations métalliques à faible concentrations

L'effet des cations métalliques à de très faibles concentrations est aussi étudié. Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (2.17).

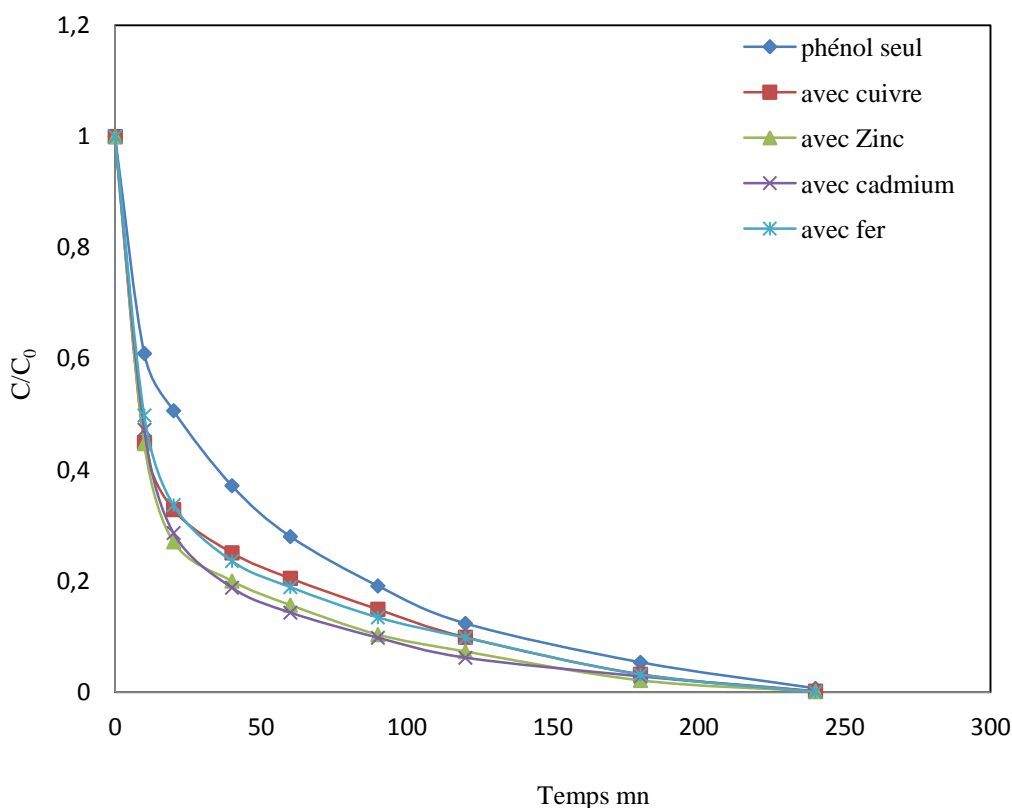


Figure 2.17 : Effet des cations métalliques à de faibles concentration sur la cinétique de dégradation photocatalytique du phénol (C_0 (phénol) = 0,106 mmole/l, C_0 (cation) = $0,106 \cdot 10^{-2}$ mmole/l, pH = 6, T = 20 ± 2 °C, TiO_2 = 1 g/l)

D'après la figure 2.17, la présence des cations métalliques à très faibles concentrations accélère la dégradation photocatalytique du phénol dans une suspension aqueuse de TiO_2 (P25). L'augmentation de la vitesse de la photocatalyse par addition des ions métalliques en faible concentration est attribuée en première instance, à l'aptitude des ions métalliques de piéger les électrons photogénérés, réduisant ainsi, la recombinaison des paires électrons-trous photogénérés et favorisant la formation des radicaux OH° [32]. L'addition d'ions Cu^{2+} , dans l'oxydation photocatalytique de composés organiques, dans une suspension aqueuse de TiO_2 , agit positivement [49-52] dépend de la concentration des cations Cu^{2+} , si cette dernière est inférieure à 1mM de Cu^{2+} la vitesse de réaction est augmentée, au delà un effet inhibiteur est observé [45], dans notre cas, un effet identique a été obtenu non seulement pour le cuivre mais aussi pour tous les autres cations considérés.

Les constantes cinétiques apparentes obtenues à partir des pentes des droites, $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps en absence et présence des cations métalliques sont données sur le tableau (2.10).

Tableau 2.10 : Valeurs de la constante cinétique de la photocatalyse du phénol en absence et présence des cations métalliques en faible concentration.

| | K_{app} (min^{-1}) | taux d'augmentation |
|--------------|---------------------------------|---------------------|
| Phénol seul | 0,0184 | |
| Avec Cuivre | 0,0271 | 19% |
| Avec Zinc | 0,0279 | 43% |
| Avec cadmium | 0,0289 | 55% |
| Avec Fer | 0,0279 | 43% |

L'augmentation du taux de dégradation est estimée entre 19 et 55 % selon le type de cation, l'ordre est le suivant :

$$K_{Cd} > K_{Zn} = K_{Fe} > K_{Cu} > K_{Ph}$$

L'influence des cations Cu^{2+} et Fe^{2+} est celle qui a été le plus étudiée dans la littérature, le mécanisme de formation d'intermédiaires organométalliques a été mis en évidence, ainsi que des complexes (carboxylate- cuivre), soit en solution ou sous forme adsorbée, [49-58].

Hua et coll. [89], trouvent également, que l'oxydation photocatalytique du phénol est améliorée à des concentrations faibles de Cu^{2+} ($<10^{-5}\text{M}$) mais un effet inverse est observé à des concentrations plus élevées ; les auteurs attribuent l'inhibition à un mécanisme court-circuitage des réactions couplées, qui a lieu seulement à une concentration de Cu^{2+} au-dessus d'un certain niveau.

IV. Conclusion

La cinétique de dégradation du phénol par photolyse et photocatalyse en absence et présence des cations métallique (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) a été étudiée dans un dispositif expérimental type 'Sun Test', équipé d'une lampe qui émet dans le spectre solaire. Les résultats expérimentaux obtenus à partir de l'étude de la cinétique de dégradation du phénol par photolyse et photocatalyse, seul et en présence des cations métallique, montrent que :

- ✚ La cinétique de dégradation du phénol par photolyse et photocatalyse est une cinétique d'ordre apparent un. La photocatalyse augmente le taux de dégradation de 40 à 60 % selon la concentration initiale.

✚ la constante de vitesse de dégradation est inversement proportionnelle à la concentration initiale du phénol dans le cas de la photolyse et de la photocatalyse.

✚ la constante cinétique K_{app} de dégradation photocatalytique du phénol est proportionnelle à la masse du TiO_2 dans l'intervalle étudié. La concentration optimale a été trouvée autour de 1g/l.

✚ La présence des cations métalliques à de fortes concentrations inhibent la dégradation du phénol et l'ordre d'inhibition est le même dans le cas de la photolyse et de la photocatalyse est comme suit: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Fe$, et est différent de l'effet dans l'inhibition de L'adsorption $Cd^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+}$; Il apparait d'après ces résultats qu'en photocatalyse les quantités adsorbés et le diamètre des cations ne suffisent pas pour expliquer à eux seules l'effet d'inhibition, l'aptitude à absorber la lumière et la photoactivité des cations jouent aussi un rôle.

✚ La présence des cations métalliques à de très faibles concentrations favorise la dégradation photocatalytique du Phénol.

Références bibliographiques

- [1]: C. Dominguez, J. Garcia, M.A. Pedraz, A. Torres, M. A. Galán 'Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water' *Catalysis Today* 40 (1998) 85-101.
- [2]: E. B. Azevedo, A. R. Torres, F. R. Aquino Neto and M. Dezotti 'TiO₂- Photocatalyzed degradation of Phenol in saline media in an annular reactor: hydrodynamics, lumped kinetics, intermediates, and acute toxicity' *Brazilian journal of Chemical Engineering*, 26 (2009) 75-87.
- [3]: J. Xu, Y. Chang, Y. Zhang, S. Ma, Y. Qu, C. Xu 'Effect of silver ions on the structure of ZnO and photocatalytic performance of Ag/ZnO composites' *Applied Surface Science* 255 (2008) 1996–1999.
- [4]: S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud 'Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts' *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 581–590.
- [5]: Y. Wang, C.S. Liu, F.B. Li, C.P. Liu, J.B. Liang' Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by iron oxide in solid phase' *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 716–723.
- [6]: C. Liu, F. Li, X. Li, G. Zhang, Y. Kuang 'The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2 mercaptobenzothiazole' *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 252 (2006) 40–48.
- [7]: C-T. Wang 'Photocatalytic activity of nanoparticle gold/iron oxide aerogels for azo dye degradation' *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1126–1133.
- [8]: D. W. Hwang, J. Kim, T. J. Park, and J. S. Lee, 'Mg-doped WO₃ as a novel photocatalyst for visible light –induced water splitting' *Catalysis letters* 80 (2002) 1-2.
- [9]: J. R. Darwent, A. Mills, 'Photooxidation of Water Sensitized by WO₃ Powder' *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 78 (1982) 359–367.
- [10]: E. Pelizzetti, M. Borgarello, C. Minero, E. Pramauro, E. Borgarello, N. Serpone 'Photocatalytic degradation of polychlorinated dioxins and polychlorinated biphenyls in aqueous suspensions of semiconductors irradiated with simulated solar light' *Chemosphere* 17 (1988) 499-510.
- [11]: S. Wei, Z. Shao, X. Lu, Y. Liu, L. Cao, Y. He 'Photocatalytic degradation of methyl orange over TiO₂/CdS/ZnO interface composite films' *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 991-996.
- [12]: N. Wang, X. Li, Y. Wang, X. Quan, G. Chen 'Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method' *Chemical Engineering Journal* 146 (2009) 30–35.
- [13]: Z. Zhang, C. –C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10871-10878.

[14]: J. Aran, C. Fernández Rodríguez, O. González Díaz, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Pená 'Role of Cu in the Cu-TiO₂ photocatalytic degradation of dihydroxybenzenes' *Catalysis Today* 101 (2005) 261–266.

[15]: S. Qourzal, M. Tamimi, Ali Assabbane, Yhya Ait-Ichou 'Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor' *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 621–626.

[16]: J. Krýsa, G. Waldner, H. Měšťánková, J. Jirkovský, Gottfried Grabner 'Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO₂ layer Roles of adsorption processes and mechanistic complexity' *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006) 290-301.

[17]: D. Chen, A. K. Ray 'Photocatalytic Kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂' *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (1999) 143-157.

[18]: M. Harir, A. Gaspar, B. Kanawati, A. Fekete, M. Frommberger, D. Martens A. Kettrup, M. El Azzouzi, Ph. Schmitt-Kopplin 'Photocatalytic reactions of Imazamox at TiO₂, H₂O₂ and TiO₂/H₂O₂ in water interfaces: Kinetic and photoproducts study' *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 524–532.

[19]: A. Piscopo, D. Robert, J. V. Weber 'Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. Part 1: Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution' *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2001) 117–124.

[20]: T. Pandiyan, O. Martinez Rivas, J. Orozco Martinez, G. Burillo Amezcua, M.A. Martinez-Carrillo 'Comparison of methods for the photochemical degradation of Chlorophénols' *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 146 (2002) 149-155.

[21]: R. Cai, Y. Kubota, and A. Fujishima' Effect of copper ions on the formation of hydrogen peroxide from photocatalytic titanium dioxide particles' *Journal of Catalysis* 219 (2003) 214–218.

[22]: S. Mozia, A-W. Morawski, M. Toyoda, T. Tsumura 'Effect of process parameters on photodegradation of Acid Yellow 36 in a hybrid photocatalysis–membrane distillation system' *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 152–159.

[23]: Z. mengyue, C. Shifu and T. Yaowu 'Photocatalytic Degradation of Organophosphorus Pesticides Using Thin Films of TiO₂' *J. Chem. Tech Biotechnol.* 64 (1995) 339-344.

[24]: M. Shamsun Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, S. Kuroda' Adsorption and aggregation of Fe (III)–hydroxyl complexes during the photodegradation of phenol using the iron-added-TiO₂ combined system' *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 351–355.

[25]: O. A. Khashman, R. A. Shawabkeh, G. I. Bisharat 'Photocatalytic Degradation of Phenol using Fe-TiO₂ by Different Illumination Sources' *International Journal of Chemistry*, 2, 2010.

- [26]: H. Al-Ekabi and N. Serpone 'Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ Supported on a Glass Matrix' *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5726-5731.
- [27]: V. Augugliaro, L. Palmisano and A. Sclafani 'photocatalytic degradation of Phenol in Aqueous Titanium Dioxide Dispersions' *Toxicological and Environmental Chemistry*. 16 (1988) 89-109.
- [28]: C. Renzi, C. Guillard, J-M. Herrmann, P. Pichat, G. Baldi 'Effects of methanol, formamide, acetone and acetate ions on phenol disappearance rate and aromatic products in UV-irradiated TiO₂ aqueous suspensions' *Chemosphere*. 35 (1997) 819-826.
- [29]: A. Dobosz, A. Sobczyński 'The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol' *Water Research* 37 (2003) 1489–1496.
- [30]: C. Wang, X. Zhang, H. Liu, X-Z. Li, W-Z. Li, H. Xu 'Reaction kinetics of photocatalytic degradation of sulfosalicylic acid using TiO₂ microspheres' *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 1101–1106.
- [31]: J.-M. Herrmann 'Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems' *Catalysis Today* 24 (1995) 157-164.
- [32]: Marta I. Litter 'Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems' *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (1999) 89-114.
- [33]: M. V. Dozzi, L. Prati, P. Canton and E. Selli 'Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light' *Phys. Chem / Chem. Phys.* 11 (2009) 7171-7180.
- [34]: H. Kyung, J. Lee, and W. Choi, 'Simultaneous and Synergistic Conversion of Dyes and Heavy Metal Ions in Aqueous TiO₂ Suspensions under Visible-Light Illumination' *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2376-2382.
- [35]: K. Okamoto; Y. Yamamoto; H. Tanaka; M. Tanaka; A. Itaya; 'Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder' *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58 (1985) 2015-2022.
- [36]: F. Kiriakidou, D. I. Kondarides, X. E. Verykios 'The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes' [Catalysis Today](#), 54 (1999) 119-130.
- [37]: V. Vamathevan, H. Tse, R. Amal, G. Low, S. Mc Evoy 'Effects of Fe³⁺ and Ag⁺ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water' *Catalysis Today* 68 (2001) 201–208.
- [38]: Mst. Shumsun Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, S. Kuroda 'Degradation of Phenol under Visible Light Irradiation Using TiO₂ with Fe^{III} and Easy Sedimentation of TiO₂ Particles' *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 80 (2007) 1017-1019.

- [39]: A. Sclafani, L. Palmisano, E. Davi, 'Influence of hydrogen peroxide on the kinetics of phenol photodegradation in aqueous titanium dioxide dispersion' *Applied Catalysis*, 65 (1990) 101-116.
- [40]: A. Sclafani, L. Palmisano, E. Davi, 'Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersions: the influence of Fe³⁺, Fe²⁺ and Ag⁺ on the reaction rate' *J. Photochem. Photobiol. A: chem.* 56 (1991) 113- 123.
- [41]: A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello 'Photoreduction of dinitrogen and photooxidation of phenol and nitrophenol isomers as examples of heterogeneous photocatalytic reactions. *Res Chem Intermed* 18 (1992) 211–226.
- [42]: M. I. Franch, J. A. Ayllón, J. Peral, X. Domènech 'Enhanced photocatalytic degradation of maleic acid by Fe(III) adsorption onto the TiO₂ surface' *Catalysis Today* 101 (2005) 245–252.
- [43]: M. I. Franch, J. A. Ayllón, J. Peral, X. Domènech, R. F. Howe, J. A. Ayllón 'Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by adsorbed aluminium (III)' *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005)105-113.
- [44]: V. Brezová, A. Blažková, E. Borošová, M. Čeppan, R. Fiala 'The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous TiO₂ suspensions' *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 198 (1995) 109-116.
- [45]: T.-Y. Wei, C.-C. Wan 'Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ surface' *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 69 (1992) 241-249.
- [46]: K. Tanaka, T. Hisanaga, K. Harada 'Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension' *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 48 (1989)155-159.
- [47]: A. H. Boonstra, C.A.H.A. 'Adsorption of hydrogen peroxide on the surface of titanium dioxide' *Mutsaers, J. Phys. Chem.* 79 (1975) 1940.
- [48]: cité en [31] : T.B. Graham, R.D. James, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4955.
- [49]: M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, M. Rachimoellah 'Photo-oxidation of Formic Acid by oxygen in the presence of titanium dioxide and dissolved copper ions: oxygen transfer and reaction kinetics' *chemical engineering communications*, 93 (1990)167-179.
- [50]: M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, H. kazouan, 'The photo-oxidation of acetic acid by oxygen in the presence of titanium dioxide and dissolved copper ions' *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 61(1991) 296-280.
- [51]: M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, H. kazouan, 'The photo-oxidation of propionic by oxygen in the presence of TiO₂ and dissolved copper ions' *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 67(1992) 337-348.

[52]: E. C. Bulter, A. P. Davis, 'Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals' J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 70 (1993) 273-283.

[53]: O. Abdelwahab, N.K. Amin, E-S.Z. El-Ashtouky' Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater' Journal of Hazardous Materials 163 (2009) 711-716.

[54]: L. Zang, C. -Y. Liu, X. -M. Ren, Photochemistry of semiconductor particles. Part 4. - Effects of surface condition on the photodegradation of 2, 4-dichlorophenol catalysed by TiO₂ suspensions' J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91(1995) 917-923.

[55]: J.-K. Yang, S.-M. Lee 'EDTA effect on the removal of Cu (II) onto TiO₂' Journal of Colloid and Interface Science 282 (2005) 5-10.

[56]: M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, M. Racheoallah, 'Homogeneous and heterogeneous photoreactions of decomposition and oxidation of carboxylic acids' J. Photochem. 39 (1987)107-128.

[57]: M. R. Prairie, L. R. Evans, S. L. Martinez, 'Destruction of Organics and Removal of Heavy Metals via TiO₂ Photocatalysis' Chem. Oxid. 2 (1992) 428.

[58]: M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, H. Kazouan, 'Metallic complexes as intermediates in homogeneously and heterogeneously photocatalysed reactions' J. Photochem. Photobiol. A: chem. 84(1994)57- 67.

[59]: M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, 'Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂' Nature 293 (1981) 206-208.

[60]: K. Hirano, H. Asayama, A. Hoshino, H. Wakatsuki 'Metal powder addition effect on the photocatalytic reactions and the photo-generated electric charge collected at an inert electrode in aqueous TiO₂ suspensions' Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 110 (1997) 307-311.

[61]: K. Venkata, S. Rao, B. Lavédrine, P. Boule 'Influence of metallic species on TiO₂ for the photocatalytic degradation of dyes and dyes intermediates' Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 154 (2003) 189-193.

[62]: M. S. Wrighton, P. T. Wolczanski, A. B. Ellis, 'Photoelectrolysis of water by irradiation of platinized *n*-type semiconducting metal oxides' J. Solid State Chem. 22 (1977) 17-29.

[63]: E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sánchez, J. Peral, X. Doménech, J. casado,' Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes' Applied Catalysis B: Environmental 16 (1998) 31-42.

[64]: H. Měšťánková, G. Mailhot, J. Jirkovský, J. Krýsa, M. Bolte' Mechanistic approach of the combined (iron-TiO₂) photocatalytic system for the degradation of pollutants in aqueous solution: an attempt of rationalisation' Applied Catalysis B: Environmental 57 (2005) 257-265.

[65]: C. Maillard-Dupuy, C. Guillard, P. Pichat, 'The degradation of nitrobenzene in water by photocatalysis over TiO₂ : kinetics and products ; simultaneous elimination of benzamide or phenol or Pb²⁺ cations' *New J. Chem.* 18 (1994) 941-948.

[66]: cité en [31] :M. R. Prairie, B. M. Stange, *AIChE Symp. Ser.* 89 (1993) 460-465.

[67]: M. R. Prairie, B. M. Stange, L. R. Evans, in: D. F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds), *Photocatalytic Purification and treatment of water and air*, Elsevier, Amsterdam (1993) 353.

[68]: N.-L. Wu, M.-S. Lee 'enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu hydrogen production from aqueous methanol solution' *International journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1601-1604.

[69]: J-M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, 'Photoassisted platinum deposition on TiO₂ powder using various platinum complexes' *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 6028-6034.

[70]: S. Morishita 'photoelectrochemical deposition of Copper on TiO₂ particles. Generation of Copper Patterns Without resists' *Chem. Lett.* (1992) 1979.

[71]: N.S. Foster, R.D. Noble, and C.A. Koval, 'Photodeposition and Reversible Oxidative Recovery of Copper Ions in Aqueous Titanium Dioxide Solutions', *Environmental Science & Technology*, 27 (1993) 350-56.

[72]: Y. -Y. Wang, C.-C. Wan, 'Investigation of photo-electrochemical reduction of cupric ions over TiO₂ in the presence of methanol' *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 84 (1994) 195-202.

[73]: E.-H. Park, J. Jung, H.-H. Chung 'Simultaneous oxidation of EDTA and reduction of metal ions in mixed Cu(II)/Fe(III)-EDTA system by TiO₂ photocatalysis' *Chemosphere* 64 (2006) 432-436.

[74]: E. Piera, M. I. Tejedor-Tejedor, M. E. Zorn, M. A. Anderson 'Relationship concerning the nature and concentration of Fe(III) species on the surface of TiO₂ particles and photocatalytic activity of the catalyst' *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 671-685.

[75]: R. V. Grieken, J. Marugán, C. Sordo, P. Martínez, C. Pablos 'Photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended and immobilized silver-TiO₂' *Applied Catalysis B: Environmental* 93 (2009) 112-118.

[76]: P. Vijayan, C. Mahendiran, C. Suresh, K. Shanthi 'Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titania for the oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol' *Catalysis Today* 141 (2009) 220-224.

[77]: C. Liang, C. Liu, Fangbai Li, F. Wu 'The effect of Praseodymium on the adsorption and photocatalytic degradation of azo dye in aqueous Pr³⁺-TiO₂ suspension' *Chemical Engineering Journal* 147 (2009) 219-225.

[78]: V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa 'Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles' *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 217-226.

- [79]: H.-M. Sung-Suh, J. R. Choi, H. J. Hah, S. M. Koo, Y. C. Bae 'Comparaison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and light irradiation' *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 37-44.
- [80]: V. Brezová, A. Blažková, Ľ. Karpinský, J. Grošková, B. Havlínová, V. Jorík, M. Čeppan 'Phenol decomposition using Mⁿ⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres' [Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry](#) 109 (1997) 177-183.
- [81]: D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, Malati 'Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts' *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (2002) 91-105.
- [82]: S. H. Vilhunen, M. E.T. Sillanpää 'Ultraviolet light emitting diodes and hydrogen peroxide in the photodegradation of aqueous phenol' *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1530–1534.
- [83]: M. Bertelli, E. Selli 'Reaction paths and efficiency of photocatalysis on TiO₂ and of H₂O₂ photolysis in the degradation of 2-chlorophenol' *Journal of Hazardous Materials B138* (2006) 46–52.
- [84]: A. Cavicchioli, I. G. R. Gutz 'Effect of Scavengers on the Photocatalytic Digestion of Organic Matter in Water Samples Assisted by TiO₂ in Suspension for the Voltammetric Determination of Heavy Metals' *J. Braz. Chem. Soc.*13(2002) 441-448.
- [85]: T.-Y. Wei and C.-C. Wan 'Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Phenol with Titanium Dioxide Powders' *Ind. Eng. Chem. Res.* 30(1991) 6.
- [86]: A. Assabane, Y. A. Ichou, H. Tahiri, C. Guillard, J-M Herrmann 'Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of Titania. Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1, 2, 4-benzene tricarboxylic acid)' *Applied Catalysis B: Environmental* 24 (2000) 71–87.
- [87]: K. Naeem, P. Weiqian, F. Ouyang 'Thermodynamic parameters of activation for photodegradation of phenolics' *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 505–509.
- [88]: J.-M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat 'Photocatalytic deposition of silver on powder Titania: Consequences for the recovery of silver' [Journal of Catalysis](#) 113 (1988) 72-81.
- [89]: Z. Hua, Z. Manping, X. Zongfeng, G. K-C. Low, Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation on Monocrotophos. *Water Res.*29 (1995) 2681-2688.

Résumé

De nombreux procédés de traitement ont été essayés pour traiter les nouvelles sources de la pollution aquatique qui dans la plupart des cas ne peuvent être traitées par des techniques conventionnelles. Actuellement, les procédés d'oxydation avancés (Advanced Oxidation Processes : AOPs) sont préconisés pour traiter la micropollution organique et l'élimination de molécules récalcitrantes présentes dans les eaux usées et pour l'amélioration des procédés de production d'eau potable. Dans ce contexte, deux techniques AOPs prometteuses sont entrain d'émerger: la photocatalyse, et la sonolyse ainsi que leur couplage, la sonophotocatalyse.

La photocatalyse appliquée à la dégradation du phénol a été étudiée dans le chapitre 2, dans ce chapitre sont présentés les résultats de l'application, sur la même molécule modèle, de la sonolyse et de la combinaison de cette dernière avec la photocatalyse (sonophotocatalyse), avec la photolyse (sonophotolyse) et avec TiO₂ P25 (sonocatalyse). Une comparaison de la cinétique de dégradation de ces différents procédés est effectuée. L'influence de la présence de cations métalliques à forte et à faible concentration est examinée.

Mots clés : Phénol, photocatalyse, Suntest, ultrasons, oxyde de titane, cations métalliques.

I. Introduction (Synthèse bibliographique)

Les ultrasons est le nom donné à des ondes sonores ayant des fréquences plus élevées que celles auxquelles l'oreille humaine peut répondre (>16kHz). L'utilisation des ultrasons peut être divisée en trois grandes zones : les ultrasons à basses ou moyennes fréquences (20-100kHz), les hautes fréquences (100 KHz-1MHz) et les ultrasons de très hautes fréquences (2-10MHz) [1]. L'application des ultrasons dans le domaine de traitement des eaux de rejets fait l'objet d'un intérêt croissant ces dernières années, particulièrement pour les polluants dans les écosystèmes aquatiques, réfractaires aux méthodes de traitement classiques [2, 3]. Plusieurs auteurs [4-9] ont clairement montré que l'irradiation ultrasonique peut oxyder une grande variété de polluants organiques par des réactions radicalaires et/ou par pyrolyse.

Le traitement des eaux usées par sonolyse est basé sur l'utilisation des ultrasons d'une fréquence entre (20–1000 kHz) et de haute puissance, en général, ces traitements se font dans des conditions ambiantes et ne nécessite pas l'ajout de réactifs chimiques. Les effets chimiques des ultrasons dans une solution sont dus à la propagation d'une onde de pression

conduisant au phénomène de bulle de cavitation. C'est-à-dire à une nucléation, accroissement et effondrement de la bulle dans le liquide. L'implosion des bulles de cavitation génère des conditions locales supercritiques, de hautes températures et pressions (4000 °C, 1000 atm) [5, 6]. Les conséquences de ces conditions extrêmes est l'oxydation des molécules d'eau et d'oxygène produisant des espèces radicalaires très actives comme les radicaux OH^\bullet , H^\bullet et O_2^\bullet capable d'attaquer les polluants organiques dans la solution [10]. L'hydrogène actif peut réagir avec l'oxygène dissout dans la solution pour former le radical HO_2^\bullet et le peroxyde d'oxygène H_2O_2 . Ce dernier se décompose en radicaux hydroxyles OH^\bullet . La dégradation des polluants organiques par sonolyse s'effectue soit par pyrolyse à l'intérieur des bulles de cavitation ou par des réactions radicalaires avec des espèces très actives OH^\bullet à l'interface des bulles de cavitation et/ou dans la solution [2]. L'ampleur de la dégradation dépend à la fois des caractéristiques des ultrasons (fréquence, puissance) [11, 12], des conditions expérimentales (température, pH, gaz dissous) [13, 14, 15] et des caractéristiques du substrat (pression de vapeur, densité, tension de surface etc.) [16, 17, 18].

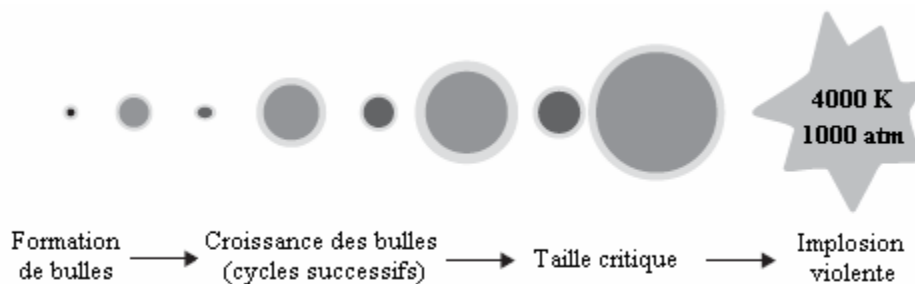


Figure 3.1 : Formation des bulles de cavitation

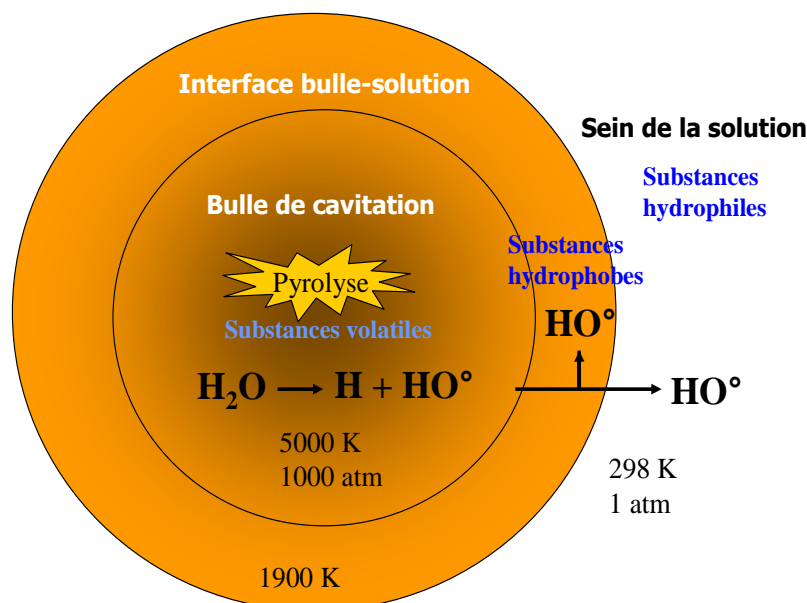


Figure 3.2 : Zones de dégradation de substances organiques dans le traitement sonochimique

Les composés hydrophiles tels que le Phénol se dégradent principalement par réaction avec les radicaux OH^\bullet à l'interface de la bulle de cavitation [7-9] ou dans la solution [19, 20, 21]. La sonolyse du phénol a lieu par la formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet en effet, les intermédiaires hydroxylés formés sont l'hydroquinone, le catéchol et le résorcinol [1]. **Maleki et coll.** [18] ont trouvé une efficacité très faible pour la dégradation du phénol, il attribue cela à la nature hydrophile du Phénol, soluble dans l'eau, ayant une pression de vapeur et une constante d'Henry relativement faibles, aussi, sa diffusion vers les bulles de cavitation est faible, donc il est dégradé au sein de la solution aqueuse par les radicaux hydroxyles OH^\bullet générés. L'élimination du phénol par sonolyse sous différentes fréquences à savoir, 20, 300 et 520 kHz a été étudiée afin d'évaluer l'impact des paramètres de fonctionnement sur l'efficacité des systèmes. Il a été prouvé que la fréquence 20 kHz est moins efficace pour la décomposition du phénol, en raison de sa faible volatilité et de la lenteur d'éjection des radicaux OH^\bullet dans la solution à cette fréquence [14]. La sonolyse de dérivées chlorées du phénol (Chlorophénol) est beaucoup plus rapide en raison de leur caractère hydrophobe plus prononcé [22]. La vitesse de dégradation par sonolyse du Benzène, chlorobenzène et Chlorophénol augmente avec l'augmentation de leurs pressions de vapeur [16]. La sonolyse

du Chlorobenzène (ClBz), 1,4 Dichlorobenzène (1,4-DCIB) et 1-chloronaphtalène à 500KHz, composés organiques volatiles, est simultanément accompagné par une libération rapide d'une quantité d'ions Cl^- qui sont rapidement convertis en ions métalliques. CO , C_2H_2 , CH_4 et CO_2 sont les produits gazeux majeurs de la sonolyse du Chlorobenzène. La génération de H_2O_2 est inhibée significativement par la présence de ClBz [23]. En raison de sa faible pression de vapeur, le p-nitrophénol (PNP) ne diffuse pas dans les bulles de cavitations, mais il migre à l'interface liquide/gaz où il est pyrolysé et/ou attaqué par les radicaux OH° . Le mécanisme de décomposition de la PNP est basé sur une combinaison des deux réactions pyrolytique et radicalaire [24]. Les mécanismes des réactions dépendent aussi du pH. A titre d'exemple l'étude de la dégradation du 4-nitrophénol à pH acide et à pH alcalin [15] montre qu'à pH 4, la décomposition oxydatif pyrolytique est prédominante, alors qu'à pH 10, il s'agit d'un mécanisme radicalaire libre.

Une étude comparative entre le chlorobenzène et le 4-chlorophénol [4] met en évidence les deux sites différents où se produisent les réactions sonochimiques. Pour le chlorobenzène, sa dégradation, libère des espèces Cl^- et des produits intermédiaires et finaux, la réaction se fait thermiquement à l'intérieur de la bulle de cavitation. Tandis que, le 4-chlorophénol, se dégrade avec un taux inférieur, avec libération d'ions Cl^- et avec formation d'intermédiaires hydroxylés, preuve d'une réaction qui se fait en deux étapes, impliquant des réactions avec des radicaux OH° à l'interface et en dehors de la bulle de cavitation. La vitesse de dégradation du 2-Chlorophénol est proportionnelle à la vitesse de formation des radicaux produits pendant le processus de la bulle de cavitation [3].

Cependant, dans la plupart des cas, les procédés à ultrasons sont limités par un taux de minéralisation faible en raison du comportement réfractaires des intermédiaires [10]. La combinaison de plusieurs procédés de traitements est une conception intéressante pour le traitement des eaux car elle peut éliminer les inconvénients liés à chaque procédé individuel tout en améliorant l'efficacité de décomposition [20, 25, 26] en réduisant le temps nécessaire de dégradation des polluants [3, 10, 27]. En plus, les phénomènes de la bulle de cavitation peuvent être intensifiés en utilisant des additifs et/ou en combinant la sonolyse avec d'autres procédés d'oxydation telles que, la photolyse [28], la catalyse [13, 29, 30], l'ozonation (O_3) [5, 7], le réactif de Fenton [31], le procédé UV/Fe [32, 33], le procédé UV/ O_3 [34], photo-Fenton [10, 35], la photocatalyse [36-39] et les méthodes électrochimiques [40].

L'accélération de la dégradation de composés organiques tels le phénol et le Trichloréthylène par les ultrasons a été obtenue en ajoutant des oxydants forts comme l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [19], cependant, les auteurs notent qu'une amélioration a été obtenue par rapport à une sonolyse seule ou à une ozonation seule, le taux de dégradation du Phénol par ozonation est très faible par rapport à la sonolyse [7].

Une amélioration a été obtenue par la combinaison des ultrasons avec le catalyseur Fe_3O_4 dans la dégradation de colorant, et dépend de la dose de Fe_3O_4 , de la concentration de H_2O_2 , du pH et de la température. La synergie est attribuée à l'interaction positive entre les effets de la bulle de cavitation qui accélère la décomposition catalytique de H_2O_2 à la surface des nanoparticules de Fe_3O_4 , ce dernier fournit en plus des sites de nucléation [13]. Un nouveau catalyseur hétérogène (Fe-SBA-15) est utilisé pour la dégradation du phénol par des procédés fenton et photo-fenton en présence des ultrasons, les ultrasons augmentent les activités catalytiques de (Fe-SBA-15) à une concentration optimale égale à 0,6 g/l [33], le taux de minéralisation augmente en utilisant le système US/Fe-SBA-15/ H_2O_2 . La combinaison des ultrasons avec des réactifs Fenton a amélioré la dégradation du Bisphénol (BPA) [31].

La combinaison de la sonolyse et de la photocatalyse a été appliquée par plusieurs auteurs, sous différentes conditions expérimentales [2, 10, 36, 37, 39, 41]. En sonophotocatalyse, la synergie est justifiée par des arguments différents, dans la sonolyse la présence des particules solides avec une concentration adéquate, dans la solution favorise le processus de nucléation augmentant ainsi le nombre de bulles de cavitation [42], dans la photocatalyse, l'amélioration n'est pas due à des effets chimiques mais à des effets mécaniques causés par les ondes ultrasonores qui réduisent la taille de particules solides, l'aire interfaciale offerte augmente et qui nettoient la surface de particules bloquant des sites actifs du catalyseur pouvant donner lieu à des réactions parasites [43].

La photocatalyse hétérogène, a été couplée ces dernières années, avec plusieurs procédés physiques ou chimiques afin d'améliorer la cinétique de dégradation et réaliser un gain d'énergie [44]. Ces combinaisons peuvent être divisées en deux grandes catégories :

- ✚ Couplage avec un procédé qui affecte les mécanismes photocatalytique en améliorant l'efficacité du procédé. le couplage a été effectué avec: la sonolyse [37-39]; le procédé Fenton [45]; le procédé Photo-Fenton [32]; L'ozonation [19].
- ✚ Couplage avec un procédé qui ne modifie pas les mécanismes photocatalytique, mais améliore l'efficacité du procédé en général. Couplage avec: Le traitement biologique [34]; les procédés membranaires [46]; l'adsorption physique [38, 47, 48].

Dés lors que les composés hydrophobes sont facilement dégradés par sonolyse et les composés hydrophiles sont rapidement éliminés par photocatalyse, un système combinant les deux constitue une alternative prometteuse pour une élimination complète des composés organiques quelque soit leur propriété (hydrophobe ou hydrophile) et en particulier les composés phénolique. Une attention particulière devrait être accordée au choix de la concentration du catalyseur de telle sorte à préserver les avantages de l'action des ultrasons c'est-à-dire éviter un effet néfaste sur l'activité des bulles de cavitation [42]. Une synergie a été obtenue en combinant la sonolyse et la photocatalyse dans l'oxydation du bisphénol, les deux processus se sont avérés complémentaires, en effet, les ultrasons ont servis à mieux éliminer le polluant cible, tandis que la photocatalyse s'est avéré plus efficace pour sa minéralisation [36]. La synergie dans le cas des composés peu ou non volatiles tels le Phénol est attribué à la l'augmentation de l'aire interfaciale et à la décomposition des molécules H_2O_2 . Les radicaux OH° sont produits par le clivage des molécules H_2O_2 induit par les US et en photocatalyse les OH° sont produites par l'oxydation des molécules O_2 et H_2O adsorbées sur la surface des particules solides. L'effet de synergie est attribué au fait que les ultrasons maintiennent les molécules H_2O_2 dans la solution aqueuse tout en inhibant leur adsorption à la surface du solide et par conséquent leur dégradation sur TiO_2 [44].

Le couplage de la sonolyse et de la photocatalyse augmente la vitesse de dégradation du 2-chlorophénol par rapport à celle obtenue avec chaque procédé appliqué seul [3]. En général, la dégradation des polluants organiques par sonophotocatalyse se fait par une attaque directe avec les radicaux OH° . Cependant, d'autres phénomènes peuvent être aussi impliqués, les réactions photocatalytiques peuvent se faire par un transfert direct d'un électron du composé organique vers le semiconducteur (vers le trou dans la bande de valence) et la sonolyse, dans le cas de composés hydrophobes peut se faire à travers des réactions thermiques (par pyrolyse) à l'intérieur des bulles de cavitation [44]. La dégradation totale de l'ibuprofène IBP et l'élimination de plus de 50% de carbone organique dissous (COD) a été observée par

photocatalyse en présence des ultrasons. En revanche, seuls 26% de minéralisation a été obtenue par photocatalyse avec H_2O_2 en l'absence d'ultrasons [49].

La combinaison de la sonophotocatalyse et de l'ozonation a conduit à une minéralisation complète d'une solution de composés nitro-aromatiques explosives [50].

Le traitement sonophotocatalytique d'une solution synthétique contenant plusieurs, composés phénoliques, présents généralement dans les effluents agro-industriels, dans une suspension aqueuse de TiO_2 Dégussa P25 s'est avéré efficace en termes de dégradation des polluants spécifiques et de la minéralisation des solutions. Le processus combiné s'est avéré nettement plus efficace que les traitements individuels respectifs, à savoir la sonolyse et la photocatalyse. L'efficacité du traitement s'est trouvée encore améliorée en présence de H_2O_2 , agissant comme une source supplémentaire de radicaux hydroxyles [51].

E. Selli et Coll. [52] ont étudié la sonophotocatalyse du 1,4-dichlorobenzène. Une synergie entre la sonolyse à 20 KHz et la photocatalyse est observée, elle est attribuée aux ultrasons qui augmentent la décomposition des molécules H_2O_2 photogénérées.

La production de CO_2 issue de la dégradation de l'acide oxalique par sonophotocatalyse a été deux fois plus grande que celle de la somme des productions obtenue par photocatalyse et par sonolyse appliqués séparément dans une atmosphère d'argon [53], sous atmosphère d' O_2 , un effet de synergie n'est pas observé, malgré que la photocatalyse soit accélérée. Le peroxyde d'hydrogène est la cause essentielle de la synergie. Les quantités de H_2O_2 détectés après sonolyse sont totalement consommées sous atmosphère d'Argon. En revanche, la quantité de H_2O_2 détectés sous atmosphère d'air reste dans la solution. L' O_2 dissout dans la solution peut perturber le rôle de H_2O_2 . L'effet d'une combinaison de la sonolyse et de la photocatalyse peut être donc amélioré dans des conditions anaérobiques [53].

La vitesse de dégradation par sonophotoélectrocatalyse du méthyle orange avec une électrode Nanotube de TiO_2 est plus grande que la sonophotocatalyse et la photocatalyse dans une suspension aqueuse de TiO_2 . L'efficacité de dégradation augmente avec l'augmentation de la puissance des ultrasons et la diminution de la concentration initiale [54].

Le taux de dégradation du 2, 4, 6-trichlorophénol, en combinant les UV et les US est inférieure à celui de la dégradation par des UV et US appliqués séparément, en absence et

présence de TiO_2 . Le taux de dégradation dépend de la température, de l'intensité des US, il augmente avec l'augmentation de l'intensité des Ultrasons en absence des UV en revanche, en présence de ces derniers, le taux de dégradation est meilleur avec une faible intensité des US. Le pourcentage de dégradation est plus grand en utilisant un réacteur à US par rapport à la sonolyse par une sonde [55].

Le pourcentage de minéralisation par sonolyse est très faible par rapport à celui obtenu par photocatalyse. Tandis que, un prétraitement d'une suspension de TiO_2 par des US améliore la performance de la photocatalyse pour la dégradation des composés organochlorés tels (méthyle 1-[(butylamino) carbonyl]-1H-benzimidazol-2-ylcarbamate) [56].

Les ultrasons à haute fréquences sont très efficaces pour dégrader une grande variété de composés organiques tels que les surfactants [12]. Alors qu'une dégradation sonophotocatalytique d'un surfactant le nonylphénol, n'est pas observée à cause de la difficulté à identifier et à quantifier les intermédiaires et les produits de dégradation [57]. Par ailleurs, La sonolyse peut provoquer la formation de luminescence à des longueurs d'ondes inférieures à 375 nm, qui peuvent exciter les particules de ZnO , ce dernier se comporte comme un photocatalyseur et contribue à produire une plus grande quantité de radicaux hydroxyles, augmentant ainsi, la dégradation du colorant C.I Red reactive 198 [2].

La dégradation du phénol par sonophotocatalyse atteint après 140 min de traitement 96% de réduction en absence de sels et 86% en présence de 0,25 M de Na_2SO_4 et 39% en présence de 0,5 M de NaCl [58]. La présence des ions Cl^- inhibe l'activité photocatalytique de TiO_2 (Hombikat) à pH acide et par conséquent inhibe la sonophotocatalyse du Phénol et des chlorophénol [43].

II. Matériels et méthode

II.1 Produits et Analyse

Les mêmes produits chimiques et les mêmes méthodes d'analyse utilisées dans le chapitre 1 et 2, sont reconduits dans cette partie.

II.2 dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est identique à celui utilisé en photocatalyse. Cette configuration, nous a permis de faire les expériences en photocatalyse ou en sonolyse seul et en couplage photocatalyse-sonolyse. Le réacteur agité à double enveloppe (N^o2 sur le montage expérimental ci-dessous), placé à l'extérieur du « Sun Test » est utilisé pour les expériences sonochimiques. Les ondes ultrasonores de fréquence 600 kHz et de puissance 70 W sont émises par le fond du réacteur à travers un disque piézo-électrique (diamètre 4 cm) fixé sur une plaque de Pyrex (diamètre 5cm). Une pompe péristaltique a été utilisée pour la recirculation de la suspension entre le réacteur sonochimique et le réacteur photochimique dans le cas du couplage des deux procédés, le débit de recirculation est égale à 230 ml/min. le volume totale de solution est maintenu égal à 600 ml réparti comme dans le cas de la photocatalyse : 400 ml dans le réacteur sonochimique, 150 ml dans le réacteur photochimique et le reste dans les tubes de raccords.

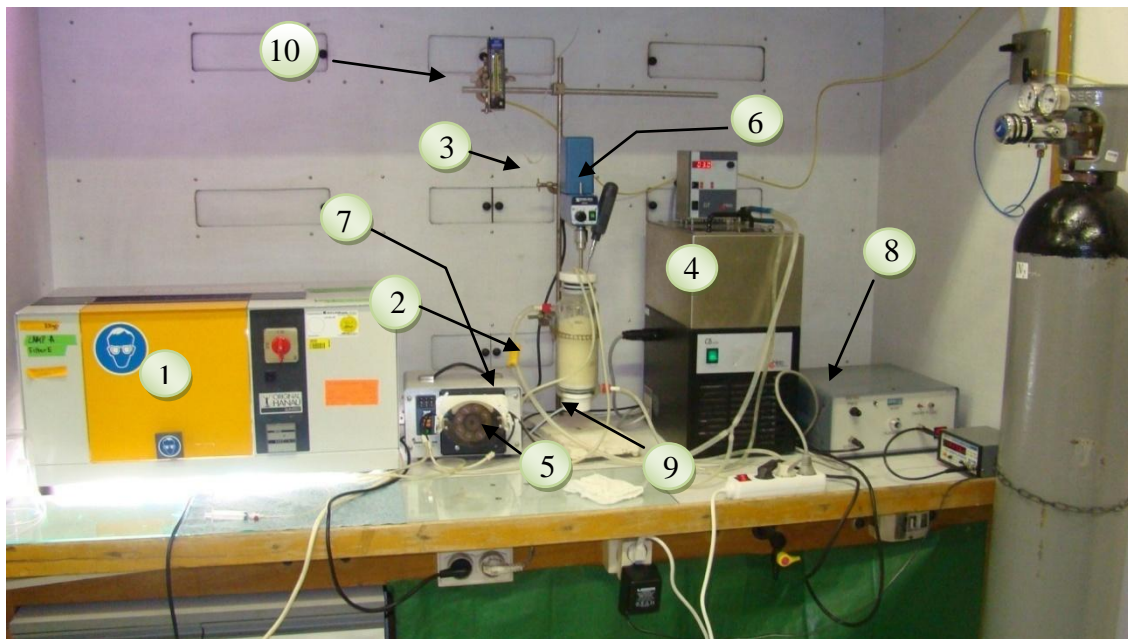


Figure 3.3 : Dispositif expérimental

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| 5- Suntest | 6- Thermocouple |
| 6- Réacteur sonochimique | 7- tuyaux de raccordement |
| 7- Agitateur avec tige | 8- générateur d'ultrasons |
| 8- Bain thermostaté | 9- disque piézo-électrique |
| 9- Pompe péristaltique | 10- débitmètre à gaz |

III. Résultats expérimentaux

La cinétique de dégradation du phénol est suivie par, sonolyse, sonocatalyse (sonolyse en présence de TiO_2 P25), sonophotolyse (sonolyse en présence de lumière) et sonophotocatalyse (sonolyse en présence de lumière et de TiO_2 P25). Une comparaison de ces procédés entre eux et avec une photolyse et une photocatalyse pures (résultats du chapitre 2) est effectuée. En parallèle l'influence des paramètres suivants a été examinée dans les procédés dans lesquels la sonolyse intervient :

4. Effet de la concentration initiale de phénol;
5. Effet de la masse de TiO_2 sur la cinétique de dégradation du phénol par sonocatalyse et sonophotocatalyse;
6. Effet de la présence de cations métalliques, en forte et faible concentrations, sur la cinétique de dégradation du phénol.

III.1 Effet de la concentration initiale

L'intervalle dans lequel a été variée la concentration initiale du phénol est le même que celui utilisé dans le chapitre précédent pour la photolyse et la photocatalyse (entre $1,06 \cdot 10^{-5}$ et $1,06 \cdot 10^{-3}$ M soit 1 ppm et 100 ppm), les mêmes conditions opératoires de pH (6) et de température ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) sont maintenues. Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés dans le tableau suivant : sous forme de constantes cinétiques apparentes (pour chaque procédé) calculées à partir des pentes des droites $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps (voir annexe), les cinétiques trouvées sont toutes des cinétiques apparentes d'ordre 1.

Tableau 3.1 : Constantes cinétiques apparentes relatives à la photolyse, photocatalyse, sonolyse, sonophotolyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse du phénol
Pour chaque concentration initiale de phénol.

| [phénol] ₀ en (mol.L ⁻¹) | 1,06 10 ⁻⁵ | 5,31 10 ⁻⁵ | 1,06 10 ⁻⁴ | 5, 31 10 ⁻⁴ | 1,06 10 ⁻³ |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| K _{app} (photolyse) | 0,0045 | 0,0037 | 0,0032 | 0,0016 | 0,0011 |
| K _{app} (Photocatalyse) | 0,0472 | 0,0251 | 0,0184 | 0,0093 | 0,008 |
| K _{app} (Sonolyse) | 0,0215 | 0,0104 | 0,006 | 0,0036 | 0,0022 |
| K _{app} (sonophotolyse) | 0,0195 | 0,0132 | 0,0103 | 0,0065 | 0,0033 |
| K _{app} (sonocatalyse) | 0,0141 | 0,008 | 0,006 | 0,0037 | 0,0027 |
| K _{app} (sonophotocatalyse) | 0,0782 | 0,0375 | 0,0269 | 0,0147 | 0,0111 |

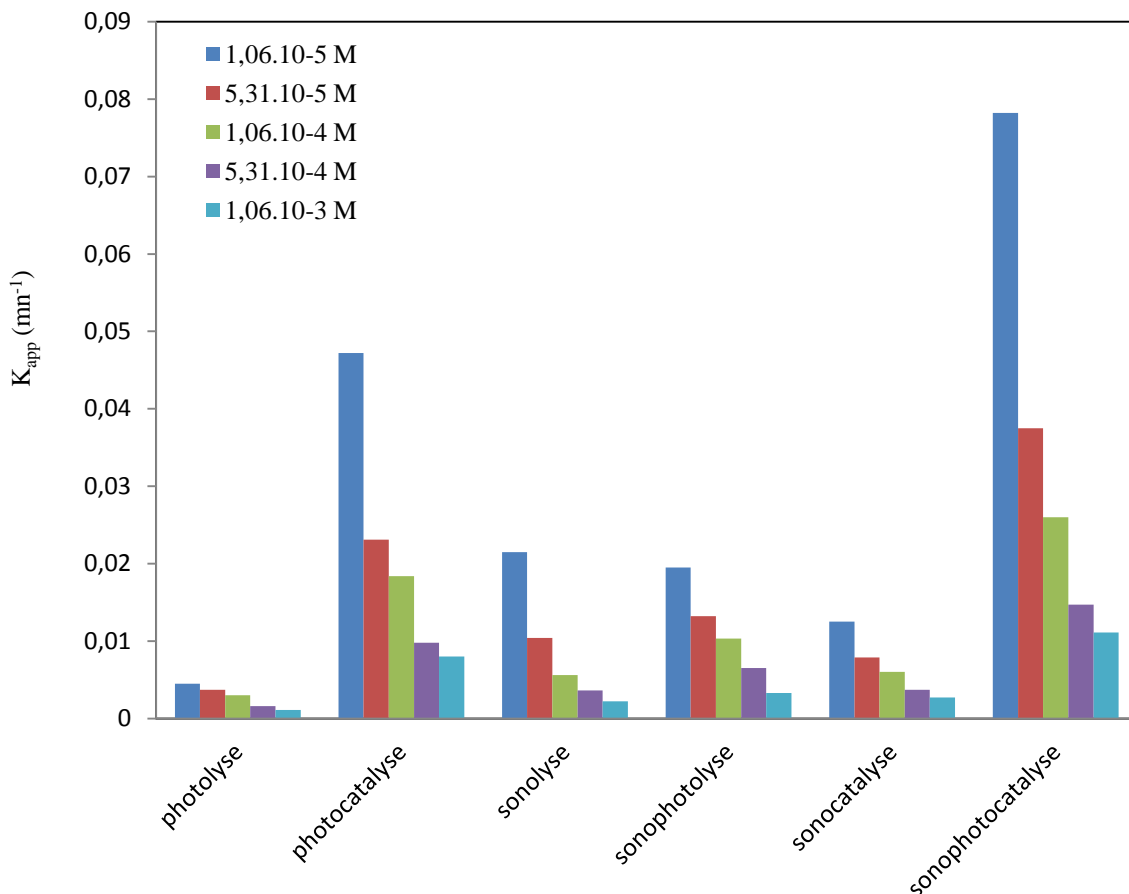


Figure (3.4) : Variation de la constante cinétique apparente de la dégradation du phénol par photolyse, photocatalyse, sonolyse, sonophotolyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse

Pour toutes les concentrations considérées, on trouve que les constantes cinétiques apparentes sont inversement proportionnelles aux concentrations initiales. Dans tous les cas les meilleurs rendements sont obtenus pour les plus faibles concentrations, ce qui nous permet de confirmer que les procédés AOP sont performants au point de vue cinétique pour les faibles concentrations, autrement dit dans le cas d'une micropollution.

Le classement des procédés au point de vue rendement cinétique est le suivant:

Sonophotocatalyse > photocatalyse > sonophotolyse > Sonolyse \approx sonocatalyse > photolyse.

Si on considère, les procédés appliqués seul, en absence de tout couplage c'est-à-dire la photocatalyse, la sonolyse et la photolyse, ceux générateurs de radicaux OH° donnent de meilleurs résultats, cependant la photocatalyse s'est avérée beaucoup plus performante que la sonolyse, mais cette conclusion est obtenue pour une molécule comme le phénol et mériterait d'être examinée pour d'autres molécules moins hydrophiles.

La photocatalyse et la photolyse ont déjà été comparées dans le chapitre précédent où l'on a montré que la photocatalyse augmente les taux de dégradation de 60 à 40% pour la concentration la plus faible et celle la plus forte, respectivement. Les paires électrons/trous photogénérées à la surface des particules de TiO_2 produisent des radicaux OH° très actifs, améliorant notablement les taux de dégradation.

En sonolyse, la dégradation des molécules organiques est fonction de leurs propriétés physicochimiques, elle se fait par pyrolyse à l'intérieur des bulles de cavitation pour les molécules très volatiles ou par attaque par les radicaux OH° à l'interface gaz-liquide pour les molécules hydrophobes, en revanche, pour les molécules à caractère hydrophile l'attaque se fait au sein de la solution par les radicaux OH° . Vu son caractère hydrophile, le phénol doit être dégradé par attaque par des radicaux OH° au sein de la solution. Sachant que les radicaux hydroxyles se concentrent à l'interface gaz-liquide, la probabilité de dégradation est plus grande pour les molécules de phénol qui se trouvent au voisinage de l'interface. En revanche, pour la photocatalyse, le phénomène d'adsorption mis en évidence augmente la migration des molécules de phénol à l'interface liquide-solide où sont photogénérées les espèces photoactives. Quelques résultats rapportés dans la littérature, concernant le phénol, le chlorophénol et chlorobenzène sont regroupés dans le tableau (3.2).

Pour le phénol la photocatalyse est nettement plus performante, le taux de dégradation est supérieur de 55 % à 72,5 % selon les concentrations initiales (0,0106 à 1,06 mM, respectivement).

Tableau 3.2 : Comparaison de nos résultats avec ceux publiés dans la littérature
Pour la sonolyse du phénol

| polluants | Concentration Initiale (mM) | Temps de réaction (mn) | puissance W | fréquence kHz | pH | Température (°C) | K_{app} (mn^{-1}) | Taux de dégradation | |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------|---------------|-----|------------------|----------------------------|---------------------|----------------------|
| Phénol | 0,5 | 300 | 30 | 487 20 | 5 | 25 | | 15 2 | [6] |
| phénol | 0,74 | 90 | 240 | 22 | 6 | 31 ± 2 | 0,0015 | 7 | [7] |
| Phénol | 5 | 90 | 14.7 | 300 | 2 | 25 | 0,0102 | 80 | [14] |
| Phénol | 0,106 | 300 | 500 | 35 | 3 | | 0,0011 | 13 | [18] |
| Phénol | 0,903 | 60 | 120 | 22 | 6 | 31 ± 2 | 0,0082 | 17 | [59] |
| 2-CIPh 3-CIPh 4-CIPh | 0,08 | 600 600 900 | 50 | 20 | 5,7 | 33 ± 2 | 0,0048 0,0044 0,0033 | 81,25 87,5 95 | [60] |
| Chloro-benzène | 0,2 | 150 | 25 | 500 | | 20 ± 1 | 0,026 | 18 | [23] |
| phénol | 0,106 | 350 | 70 | 600 | 6 | 20 ± 2 | 0,0022 | 50 | Nos résultats |

Les résultats sont très dispersés et une synthèse est difficilement réalisable bien que les concentrations traités soient du même ordre de grandeur, en sonolyse, l'oxydation du Phénol par des radicaux OH° au sein de la solution est plus efficace avec des fréquences élevées, cela est mis en évidence par **C. Pétrier et coll. [6]**, ils ont trouvé que 15% de taux de dégradation du phénol est obtenu avec une haute fréquence égale à 487 KHz par rapport à 2 % obtenu avec 20 KHz. Avec des hautes fréquences, l'éjection des radicaux OH° dans la solution est maximale, par conséquent, la dégradation du phénol est améliorée.

La sonophotolyse est un procédé d'oxydation avancé couplant la sonolyse avec la photolyse. Pour mettre en œuvre ce procédé, des ultrasons de hautes puissances (US) ont été couplés avec le Suntest (ST). Les rendements obtenus sont plus faibles par rapport à ceux obtenus par photocatalyse et par sonolyse (pour la plus faible concentration (0,0106 mM)), tandis que, pour les autres concentrations, les rendements obtenus par sonophotolyse sont plus grands par rapport à ceux obtenus par sonolyse.

A notre connaissance il n'y a pas de travaux concernant la dégradation du phénol par sonophotolyse, pour d'autres molécules, on peut citer les travaux de **Stock** et coll. [61] qui ont trouvé en étudiant la dégradation d'un colorant nommé naphthol bleu black (NBB) par sonolyse à haute fréquence (640 kHz et 240 W) et par photolyse par d'irradiations UV, que la sonolyse est efficace et donne un taux de dégradation élevé comparé à la photolyse la minéralisation est plus aisée.

Dans une autre étude [32], concernant la dégradation du MTBE (5.10^{-3} M) par photolyse à une longueur d'onde égale à 254 nm en présence de H_2O_2 , couplée à une sonolyse à 20 KHz. Une augmentation dans le taux de minéralisation en combinant la sonolyse avec la photolyse est obtenue et cette augmentation est améliorée en présence de H_2O_2 à une concentration égale à $1.8.10^{-2}$ M.

La sonocatalyse est une sonolyse effectuée en présence de grains de TiO_2 . La dégradation des composés organiques par des ultrasons est un processus très lent et demande beaucoup d'énergie. Dans notre cas, en réalisant une sonolyse en présence de TiO_2 à une concentration de 1g/l, une amélioration n'est pas obtenue, bien au contraire un phénomène d'inhibition est trouvé pour les faibles concentrations (0,0106 et 0,0531 mM), cependant en diminuant la quantité de TiO_2 à 0,1 g/l, le taux de dégradation est amélioré de 60 %, (voir paragraphe suivant : influence de la masse de TiO_2 dans la sonocatalyse et la sonophotocatalyse). Ce résultat est corroboré par plusieurs auteurs [2, 3, 13, 62, 63] qui trouvent que la concentration TiO_2 joue un rôle important. La présence des particules solides avec une concentration adéquate, dans la solution favorise le processus de nucléation augmentant ainsi le nombre de bulles de cavitation [42].

Zhang et coll. [64] ont utilisé un système combinant les ultrasons de haute fréquence avec des nanoparticules de Fe_3O_4 en présence de H_2O_2 pour dégrader le phénol et ont trouvé que l'élimination du phénol atteint environ 85% au bout de 3 heures par rapport à la sonolyse seule. Par ailleurs, une synergie est observée par **N. Wang et coll. [13]** en combinant les ultrasons avec le Fe_3O_4 pour la dégradation du colorant Rhodamine. En présence d'US, le Fe_3O_4 accélère la décomposition de H_2O_2 , entraînant une génération plus facile des fortes espèces radicalaires (OH°).

Dans une autre étude, **J. Wang et coll. [62]** ont trouvé que la dégradation sonocatalytique du méthylorange, en présence de TiO_2 en poudre est meilleure par rapport à une sonolyse seule. L'amélioration est attribuée à un effet de luminescence généré par les ultrasons, la lumière produite excite les particules de TiO_2 , comme dans le cas d'une photocatalyse et produire des radicaux OH° augmentant ainsi la vitesse de dégradation.

De tels résultats ont été rapportés par d'autres auteurs, avec un couplage d'US avec ZnO (US/ZnO), la valeur de la constante de vitesse a été augmentée à $0,0022 \text{ min}^{-1}$ par rapport à celle obtenue avec des US seule ($0,0013 \text{ min}^{-1}$) [2]. La cinétique de dégradation de 2-Chlorophénol par sonocatalyse, c'est-à-dire par des US en présence de trois catalyseurs inorganiques Al_2O_3 , TiO_2 et CuO , respectivement, sous des conditions optimales est d'ordre apparent un. Parmi les combinaisons faites celle avec le TiO_2 (0,3 g/l) a donné les meilleurs résultats. La constante de vitesse de dégradation du 2-Chlorophénol, a été augmentée d'un facteur 10 par rapport à une sonolyse seule et une adsorption seule [3].

Le couplage des US, Suntest et le TiO_2 (sonophotocatalyse) favorise la dégradation du phénol. D'après les résultats obtenus (tableau 3.1) les valeurs des constantes cinétiques sont les plus élevées par rapport à celles de toutes les combinaisons. Ces résultats peuvent être expliqués par la contribution de ces procédés (photocatalyse et sonolyse) chacun de sa part à produire d'avantage d'espèces très actives telles que les radicaux hydroxyles OH° .

L'évaluation d'une synergie ou non apportée par le couplage d'une photocatalyse et d'une sonolyse a été évaluée par la relation suivante [42, 54]:

$$S(\%) = \frac{(K_{\text{SPC}} - (K_{\text{PC}} + K_{\text{US}}))}{K_{\text{SPC}}} * 100$$

Pour une concentration initiale donnée :

K_{SPC} : Constante cinétique apparente de la sonophotocatalyse.

K_{PC} : Constante cinétique apparente de la photocatalyse seule.

K_{US} : Constante cinétique apparente de la sonolyse seule.

Si S égale à 1 la combinaison est dite additive et si S est supérieur ou inférieur à 1, la combinaison est Synergique ou antagoniste, respectivement.

Tableau 3.3: Synergie S (%).

| [phénol] ₀ en (mol.L ⁻¹) | 1,06 10 ⁻⁵ | 5,31 10 ⁻⁵ | 1,06 10 ⁻⁴ | 5, 31 10 ⁻⁴ | 1,06 10 ⁻³ |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| K_{app} (Photocatalyse) | 0,0472 | 0,0231 | 0,0184 | 0,0098 | 0,008 |
| K_{app} (Sonolyse) | 0,0215 | 0,0104 | 0,006 | 0,0036 | 0,0022 |
| K_{app} (sonophotocatalyse) | 0,0782 | 0,0375 | 0,0269 | 0,0147 | 0,0111 |
| Synergie | 12,15 | 10,66 | 9,29 | 8,84 | 8,11 |

Pour toutes les concentrations initiales en phénol et une concentration de TiO₂ de 1 g/l, une synergie supérieure à 1 est obtenue ; des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs, ainsi, une synergie due à l'application simultanée de la photocatalyse dans une suspension aqueuse de TiO₂ (Hombikat) et la sonolyse pour la dégradation du phénol et Chlorophénol a été trouvée. La vitesse de la photocatalyse du phénol en présence des ultrasons augmente de 63% par rapport à celle de la photocatalyse seule [43]. Le rendement de production du CO₂ par dégradation sonophotocatalytique du 1,4-Dichlorobenzène est double de la somme des rendements de la photocatalyse et de la sonolyse appliqués séparément [53].

III.2. Effet de la masse de TiO₂ sur la cinétique de dégradation du phénol par photocatalyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse.

La dose du TiO₂ est un paramètre très important dans les procédés d'oxydation, elle influe sur la vitesse de dégradation du phénol, pour la photocatalyse, elle a été trouvée égale à 1 g/l, en revanche, pour la sonocatalyse et la sonophotocatalyse, elle est plus faible et est égale à 0,1 g/l (voir tableau 3.4 suivant et figure 3.5).

Tableau 3.4 : Valeurs des constantes cinétiques de la photocatalyse, la sonocatalyse et la sonophotocatalyse pour différentes concentration de TiO₂ P25 et une concentration initiale en phénol 0,106 mM.

| [TiO ₂] en (g/l) | 0 | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 1 |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|---------------|--------|---------------|
| K _{app} (Photocatalyse) | 0,0032 | 0,0093 | 0,0129 | 0,0136 | 0,0160 | 0,0184 |
| K _{app} (sonolyse) | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,006 |
| K _{app} (Sonocatalyse) | 0,0063 | 0,0085 | 0,0089 | 0,0096 | 0,0088 | 0,006 |
| K _{app} (sonophotocatalyse) | 0,0101 | 0,0185 | 0,0239 | 0,0284 | 0,0276 | 0,0269 |
| Synergie | 12,78 | 19,45 | 22,59 | 32,39 | 21,17 | 9,29 |

Ce résultat est lié aux caractéristiques de la photocatalyse d'un coté et celles de la sonolyse de l'autre. En photocatalyse, les vitesses d'oxydation maximale correspondent à la quantité de TiO₂ optimale, pour laquelle toutes les particules c'est-à-dire toute la surface exposées est totalement illuminée sans pour autant atteindre la masse de TiO₂ qui provoque une perte de lumière par diffusion et une agrégation possible du TiO₂. En sonocatalyse et sonophotocatalyse la masse de TiO₂ ne doit pas atteindre une valeur qui provoquerait l'inhibition des activités des bulles de cavitations.

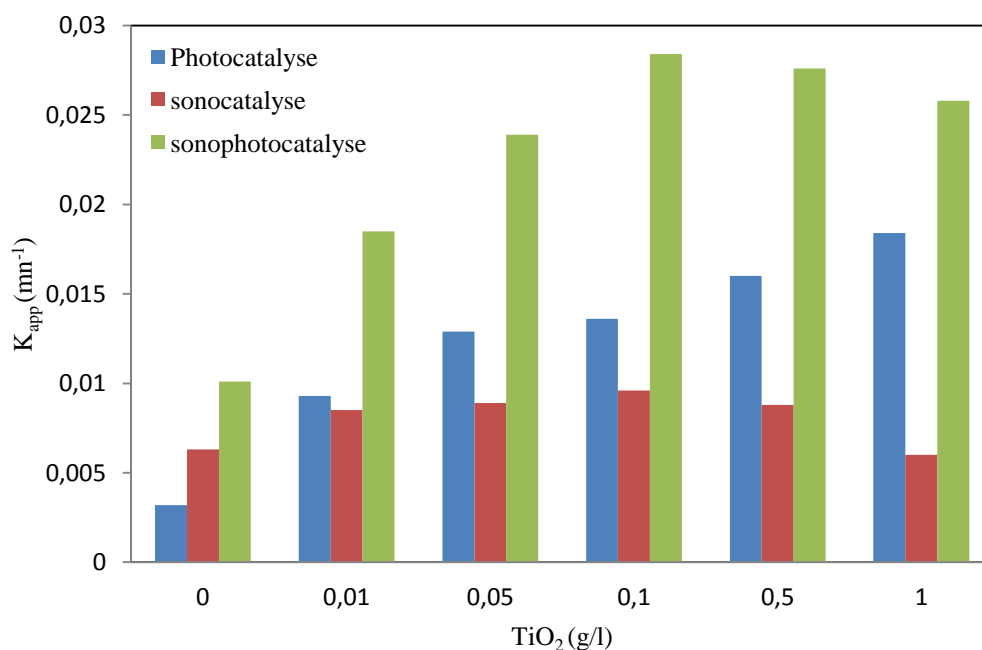


Figure 3.5 : Constante cinétiques apparentes pour chaque procédé et chaque masse de TiO₂ (P25)

D'autres résultats, rapportés dans la littérature (tableau 3.5), notent des quantités optimales de TiO₂ différentes selon qu'il s'agisse d'une photocatalyse, d'une sonocatalyse ou d'une sonophotocatalyse, les quantités trouvées sont beaucoup plus faibles pour les deux derniers procédés.

Tableau 3.5 : Quantités optimales de TiO₂ rapportée dans la littérature

| | | Quantité de TiO ₂ (g/l) | Références |
|-------------------|---|------------------------------------|--|
| photocatalyse | Phénol, 4-chlorophénol et 4-nitrophénol | 2,5 | [69], [72] |
| | Imazamox Phénol Acides poly-benzoïques | 1 | [67] [68], nos résultats [70] |
| | Phénol | 3,5 | [71] |
| | | | |
| sonocatalyse | C.I. Reactive Red 198 | 0,3 | [2] |
| | 2-chlorophénol | 0,06 | [3] |
| | méthylorange | 0,5 | [62] |
| | rouge Congo | 1 | [63] |
| | Phénol | 0,1 | Nos résultats |
| sonophotocatalyse | bisphénol | 0,05 | [36] |
| | C.I. Reactive Red 2 | 0,5 | [27] |
| | 2-chlorophenol | 0,1 | [65] |
| | Acide salicylique | 0,1 | [66] |
| | Phénol | 0,1 | Nos résultats |

III.3. Effet de la présence de cations métalliques

Dans le chapitre précédent, l'influence des cations métalliques a été examinée concernant les procédés photolytiques et surtout photocatalytiques pour lesquels un effet inhibiteurs a été trouvé. Dans cette partie, on se propose d'étudier leur influence dans des procédés où les ultrasons interviennent (sonolyse, sonophotolyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse). A notre connaissance peu ou pas de travaux du tout se sont intéressés à cet aspect. Les cations métalliques sont les mêmes que ceux étudiés dans le chapitre 2.

III.3.1. Effets des cations métalliques à de forte concentration

Les expériences ont été menées avec des concentrations équimolaires, à savoir, 0,106 mM pour une seule concentration de TiO₂ égale à 1 g/l. Les constantes cinétiques calculées en exploitant les courbes donnant les concentrations de phénol au cours du temps sont représenté dans le tableau 3.6 et la figure 3.7 :

Tableau 3.6 : Valeurs des constantes cinétiques de la dégradation du phénol en présence et absence de cations métalliques pour des concentrations équimolaires (0,106 mM)

| | Phénol seul | Avec Cuivre | Avec Zinc | Avec Cadmium | Avec Fer |
|-------------------|-------------|-------------|-----------|--------------|----------|
| photolyse | 0,0032 | 0,0016 | 0,0022 | 0,0024 | 0,0026 |
| Photocatalyse | 0,0184 | 0,0115 | 0,0141 | 0,0156 | 0,0171 |
| Sonolyse | 0,006 | 0,0063 | 0,0062 | 0,0064 | 0,0066 |
| sonophotolyse | 0,0103 | 0,0091 | 0,0105 | 0,097 | 0,0104 |
| sonocatalyse | 0,006 | 0,0056 | 0,0065 | 0,0070 | 0,006 |
| sonophotocatalyse | 0,0269 | 0,0156 | 0,0174 | 0,021 | 0,0235 |

Les constantes cinétiques apparentes de la sonophotocatalyse du phénol diminuent en présence des cations métalliques par rapport au phénol seul. L'ordre d'inhibition est le même en qu'en photocatalyse, il est comme suit : $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$.

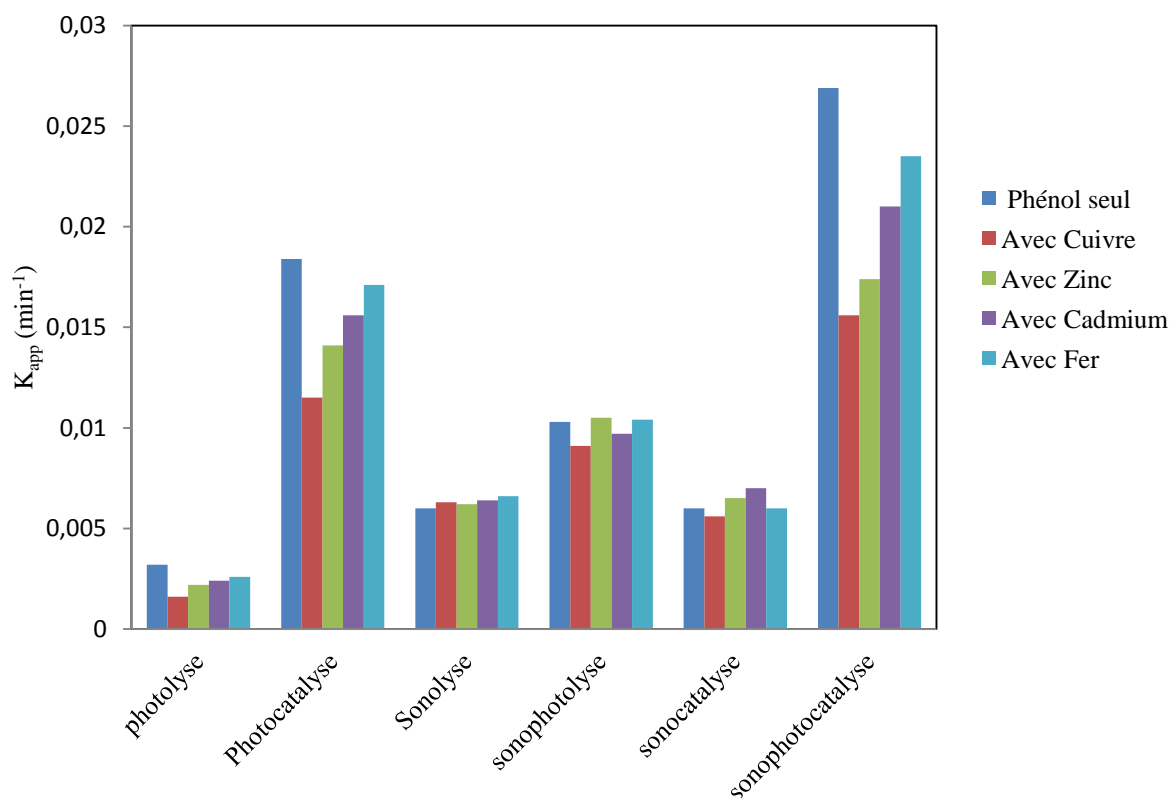


Figure 3.6 : Constantes cinétiques apparente pour chaque procédé en absence et présence des cations métalliques (fortes concentrations)

Un effet inhibiteur des métaux est notée pour les procédés où sont présents en même temps, le TiO_2 et/ou la lumière, (photocatalyse, sonophotocatalyse, photolyse), en revanche il n'y a pas d'effet notable dans les procédés où intervient une sonolyse ou une sonophotolyse ou une sonocatalyse. Il est possible de conclure donc que cela est dû aux mêmes effets notés dans le chapitre précédent (effet de la présence de métaux à fortes concentrations en photocatalyse et photolyse) à savoir l'absorption d'une partie de la lumière par les métaux et leur adsorption sur les sites actifs de TiO_2 .

Concernant, la sonophotocatalyse, l'effet inhibiteur des cations métalliques sur la vitesse d'oxydation est expliqué par l'influence de différents facteurs telles que : la compétition entre les espèces métalliques avec l'oxygène, réduction des OH° produites par la photocatalyse, ré-oxydation des métaux réduits par les OH° en compétition avec les trous photogénérés. Ainsi que, l'absorption de ces espèces de la lumière dans la région UV. Une autre raison de la réduction de la vitesse de réaction peut être causée par la précipitation des ions dissous sous forme d'hydroxydes sur la surface du catalyseur.

III.3.2. Effets des cations métalliques à de faible concentration

La présence des ions métalliques à de faibles concentrations, dans les réactions de la sonophotocatalyse a été examinée afin de connaître l'influence de ces derniers sur la vitesse de dégradation. Nous avons réalisé une série d'expériences sur l'effet des cations métalliques sur la sonophotocatalyse et qui, à notre connaissance n'a pas fait l'objet de beaucoup de travaux.

Ces expériences sont menées avec les mêmes cations métalliques utilisés précédemment, la concentration des cations métalliques est 100 fois inférieures à celle du phénol. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (3.7).

Tableau 3.7: Valeurs des constantes cinétiques de la dégradation du phénol en présence et absence de cations métalliques : concentrations de phénol = 0,106 mM; concentrations en cations = 0,00106 mM

| | Phénol seul | Avec Cuivre | Avec Zinc | Avec Cadmium | Avec Fer |
|---------------------|-------------|-------------|-----------|--------------|----------|
| Photocatalyse | 0,0184 | 0,0271 | 0,0279 | 0,0289 | 0,0279 |
| Taux d'augmentation | | 47% | 52% | 57% | 52% |
| Sonophotocatalyse | 0,0269 | 0,0284 | 0,0290 | 0,0296 | 0,0303 |
| Taux d'augmentation | | 5,58 | 7,80% | 10% | 12% |

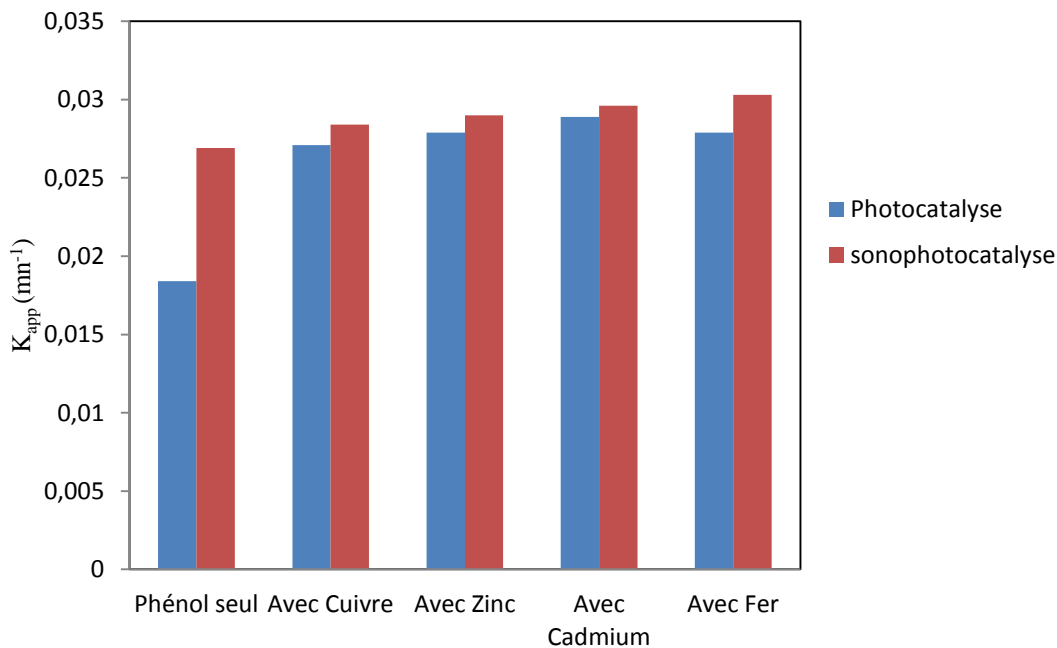


Figure 3.7 : Constantes cinétiques apparentes de chaque procédé en absence et en présence des cations métalliques (faibles concentration)

La présence des cations métalliques à de très faibles concentrations accélère la dégradation sonophotocatalytique du phénol. L'augmentation de la vitesse de la sonophotocatalyse par addition des cations métalliques à de très faibles concentrations est attribuée en première instance, à l'aptitude des cations métalliques de piéger les électrons photogénérés à la surface du semi-conducteur, réduisant ainsi, la recombinaison des paires photogénérés électrons-trous dont le résultat est une augmentation de la formation des radicaux OH° .

Il apparait clairement (tableau 3.7) que l'amélioration est due uniquement à la combinaison des métaux (à faible concentration) avec la photocatalyse, l'apport de ces métaux au couplage sonolyse photocatalyse (c'est-à-dire à la sonolyse) est pratiquement inexistant. En revanche, le couplage d'une sonolyse avec une photocatalyse (en absence de métaux) apporte une amélioration par une génération d'une quantité d' OH° plus grande ; Des résultats similaires à nos résultats sont rapportés par d'autres auteurs. Par exemple, **M. Mrowetz et coll. [42]** et **C-H. Wu et coll. [2]** ont trouvé qu'une faible quantité de Fe(III) influe sur l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur et par conséquent sur la vitesse de la photocatalyse, les ultrasons peuvent modifier cette vitesse par désagrégation du catalyseur, par désorption des composés organiques et la dégradation des intermédiaires à la surface du

catalyseur et principalement, par la décomposition des molécules H_2O_2 pour produire des radicaux OH° qui favorise l'oxydation des espèces dans la solution, et en diminuant la résistance au transfert de masse qui fourni des effets supplémentaires aux bulles de cavitation [10].

M. Mrowet et Coll. n'ont pas trouvé de synergie dans le cas d'une combinaison de la photocatalyse et de la sonolyse pour la dégradation de 2-chlorophénol et deux colorants en présence des ions ferriques [42].

IV. Conclusion

L'application des ultrasons dans le domaine de traitement des eaux de rejets constitue une technologie intéressante et fait l'objet d'un intérêt croissant ces dernières années. La cinétique de dégradation du phénol par sonolyse, sonophotolyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse en absence et présence des cations métallique (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) a été étudiée dans un dispositif expérimental type 'Sun Test' couplé avec un réacteur à double enveloppe sous ultrasons. La combinaison, des ultrasons (US) à haute fréquence avec le Suntest (ST) et le TiO_2 P25 pour la dégradation du phénol, a été étudié afin de savoir s'il y a une synergie ou non.

✚ La masse du TiO_2 est un paramètre très important dans les procédés d'oxydation, elle influe sur la vitesse de dégradation du phénol, la concentration optimale de TiO_2 dans la sonocatalyse et la sonophotocatalyse a été trouvée égale à 0,1 g/l, elle est différente d'une photocatalyse simple (1g/l).

✚ le classement des procédés au point de vue rendement cinétique est le suivant:

Sonophotocatalyse > photocatalyse > sonophotolyse > Sonolyse \approx sonocatalyse > photolyse.

Les ultrasons à haute fréquence 600 KHz et la photocatalyse (Suntest) sont des processus complémentaires pour la dégradation des polluants. Un système combinant les deux constitue une alternative prometteuse pour l'élimination complète d'un produit chimique organique tel que le phénol. Des effets de synergie très intéressants entre la

photocatalyse et la sonolyse, a été observés. Le meilleur effet de synergie est observé pour une masse de TiO₂ P25 égale à 0,1 g/l.

- ✚ Une grande concentration des cations métalliques influence fortement les procédés où sont présents en même temps, le TiO₂ et/ou la lumière, (photocatalyse, sonophotocatalyse, photolyse).
- ✚ Une faible concentration améliore le procédé sonophotocatalytique mais cette amélioration est dû uniquement à la photocatalyse, sur la sonolyse aucun effet notable n'a été observé à faible ou à forte concentration.

Références bibliographiques

- [1]: P. Chowdhury, T. Viraraghavan 'Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review' *Science of the total environment* 407(2009) 2474–2492.
- [2]: C.-H. Wu 'Effects of sonication on decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/ZnO system' *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1254–1261.
- [3]: M. H. Entezar, A. Heshmati, A. Sarafraz-yazdi 'A combination of ultrasound and inorganic catalyst: removal of 2-chlorophenol from aqueous solution' *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 137–141.
- [4]: C. Pétrier, Y. jiang and M.-F. Lamy' *Ultrasound and Environment: Sonochemical Destruction of Chloroaromatic Derivatives' Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1316-1318.
- [5]: L. K. Weavers, F. H. Ling, and M. R. Hoffman N 'Aromatic Compound Degradation in Water Using a Combination of Sonolysis and Ozonolysis' *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2727-2733.
- [6]: C. Pétrier, M-F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, and B. David' *Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reaction Rates at 20 and 487 kHz' J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10514-10520.
- [7]: N. N. Mahamuni, A. B. Pandit 'Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol' *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 165–174.
- [8]: B. S. Bhatkhande, M. V. Adhikari, S. D. Samant. 'Sonochemical chloro-oxidation of phenols using HCl-H₂O₂' *Ultrasonics Sonochemistry* 9 (2002) 31-35.
- [9]: M. H. Entezari, C. Pétrier 'A combination of ultrasound and oxidative enzyme: sono-enzyme degradation of phenols in a mixture' *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 283–288.
- [10]: Y. Segura, R. Molina, F. Martínez, J.A. Melero 'Integrated heterogeneous sono-photo Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solutions' *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 417–424.
- [11]: J.-W. Kang and M. R. Hoffmann 'Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Destruction of Methyl tert-Butyl Ether by Ultrasonic Irradiation in the Presence of Ozone' *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3194-3199.
- [12]: J. Z. Sostaric, L. K. Weavers' *Advancement of high power ultrasound technology for the destruction of surface active waterborne contaminants' Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 1021-1026.
- [13]: N. Wang, L. Zhu, M. Wang, D. Wang, H. Tang 'Sono-enhanced degradation of dye pollutants with the use of H₂O₂ activated by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as peroxidase mimetic' *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 78–83.
- [14]: R. Kidak, N.H. Ince 'Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of Phenol' *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006) 1453–1457.

- [15]: A. Tauber, H. P. Schuchmann, Cv. Sonntag 'Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH' *Ultrason Sonochem* 7 (2000) 45–52.
- [16]: H. Okuno, B. Yim, Y. Mizukoshi, Y. Nagata, Y. Maeda 'Sonolytic degradation of hazardous organic compounds in aqueous solution' *Ultrasonics Sonochemistry* 7(2000) 261-264.
- [17]: M. H. Entezari, P. Kruus, R. Otson 'The effect of frequency on Sonochemical reactions III: dissociation of carbon disulfide' *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 49-54.
- [18]: A. Maleki, AH. Mahvi, F. Vaezi, R. Nabizadeh 'Ultrasonic degradation of phenol and determination of the oxidation by-product toxicity' *Iran J. Environ Health Sci. Eng.* 2 (2005) 201–206.
- [19]: D. Drijvers, H. Van Langenhove and M. Beckers 'Decomposition of Phenol and Trichloroethylene by the Ultrasound/H₂O₂/CuO Process' *Wat. Res.* 33 (1999)1187-1194.
- [20]: G. Zhao, S. Shen, M. Li, M. Wu, T. Cao, D. Li 'The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes' *Chemosphere* 73 (2008) 1407-1413.
- [21]: R. Kidak, N.H. Ince 'Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol' *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 630–635.
- [22]: Pratap S. Bapat, Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit 'Theoretical analysis of Sonochemical degradation of phenol and its chloro-derivatives' *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 564–570.
- [23]: Y. Jiang, C. Pétrier, T. David Waite 'Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions' *Ultrasonics Sonochemistry* 9 (2002) 317–323.
- [24]: Colarusso P, Serpone N. *Sonochemistry II*. 'Effects of ultrasounds on homogeneous chemical reactions and in environmental detoxification' *Res Chem Intermed* 22(1996) 61–89.
- [25]: J.K. Kim, F. Martinez, I.S. Metcalfe' The beneficial role of use of ultrasound in heterogeneous Fenton-like system over supported copper catalysts for degradation of p-chlorophenol' *Catalysis Today* 124 (2007) 224–231.
- [26] : Y. Dai, F. Li, F. Ge, F. Zhu, L. Wu, X. Z. Yang' Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol by ultrasound in the presence of elemental iron' *Journal of Hazardous Materials B*137 (2006) 1424–1429.
- [27]: C.-H. Wua, C.-H. Yu 'Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO₂ system' *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 1197–1183.
- [28]: Z. Xu, C.Y. Ma, J.Y. Xu, X.J. Liu ' Dynamical properties of iodine release in potassium iodide solution under combination of ultrasound and light irradiations' *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 475–480.

- [29]: S.H. Sonawane, P.L. Chaudhari, S.A. Ghodke, M.G. Parande, V.M. Bhandari S. Mishra, R.D. Kulkarni' Ultrasound assisted synthesis of polyacrylic acid–nanoclay nanocomposite and its application in sonosorption studies of malachite green dye' *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 351–355.
- [30]: J. Wang, T. Ma, Z. Zhang, X. Zhang, Y. Jiang, D. Dong, P. Zhang, Y. Li, Investigation on the sonocatalytic degradation of parathion in the presence of nanometer rutile Titanium dioxide (TiO₂) catalyst, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 972–980.
- [31]: I. Ioan, S. Wilson, E. Lundanes, A. Neculai' Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation' *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007)559–563.
- [32]: M. Bertelli, E. Selli 'Kinetic analysis on the combined use of photocatalysis, H₂O₂ photolysis, and Sonolysis in the degradation of methyl *tert*-butyl ether' *Applied Catalysis B: Environmental* 52 (2004) 205–212.
- [33]: R. Molina, F. Martínez, J. A. Melero, David H. Bremner, Anand G. Chakinala' Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H₂O₂ process: Multivariate study by factorial design of experiments' *Applied Catalysis B: Environmental* 66 (2006) 198–207.
- [34]: P. R. Gogate 'Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward' *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 1–15.
- [35]: A. N. Nikolopoulos, O. Igglessi-Markopoulou, and N. Papayannakos 'Ultrasound assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol: kinetics and intraparticle diffusion effects' *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 92–97.
- [36]: R. A. Torres, J. I. Nieto, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin' Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water' *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008) 168–175.
- [37]: H. Wang, J. Niu, X. Long, Y. He 'Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO₂ particles in aqueous solutions' *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 386–392.
- [38]: J. Li, C. Mi, J. Li, Y. Xu, Z. Jia, M. Li 'The removal of MO molecules From aqueous solution by the combination of ultrasound/adsorption/photocatalysis' *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 949–954.
- [39]: T. Tokumoto, K. Ishikawa, T. Furusawa, S. Ii, K. Hachisuka, M. Tokumoto, H-J. Tsai, S. Uchida, A. Maezawa 'Sonophotocatalysis of endocrine-disrupting chemicals' *Marine Environmental Research* 66 (2008) 372–377.
- [40]: J-G. Lin, and Y-S. Ma, 'Oxidation of 2-Chlorophenol in Water by Ultrasound/Fenton Method' *J. of Env. Eng.* 126, (2000)130 - 137.

- [41]: D. E. Kritikos, N. P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis, D. Mantzavinos 'Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation' *Water Research* 41 (2007) 2236 – 2246.
- [42]: M. Mrowetz, C. Pirola, E. Selli 'Degradation of organic water pollutants through Sonophotocatalysis in the presence of TiO₂' *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 247–254.
- [43]: Y.-C. Chen and P. Smirniotis 'Enhancement of Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorophenols by Ultrasound' *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(2002) 5958-5965.
- [44]: V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria 'The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance' *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 7 (2006) 127–144.
- [45]: I. Poullos, D. Makri, X. Prohaska 'Photocatalytic treatment of olive milling waste water: oxidation of protocatechuic acid' *Global Nest: the Int.* 1 (1999) 55-62.
- [46]: S. Mozia, A. W. Morawski, M. Toyoda, T. Tsumura 'Effect of process parameters on photodegradation of Acid Yellow 36 in a hybrid photocatalysis–membrane distillation system' *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 152–159.
- [47]: Z. Zainal, L. K. Hui, M. Z. Hussein, A. H. Abdullah, I.R. Hamadneh 'Characterization of TiO₂–Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation–adsorption process' *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 138–145.
- [48]: J.-M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, Sixto Malato, Julian Blanco 'Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between Titania and activated carbon in aqueous suspension' *Catalysis Today* 54 (1999) 255–265.
- [49]: F. Mèndez-Arriaga, R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin 'Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes' *water research* 43 (2009) 3984–3991.
- [50]: G. El Diwani, Sh. El Rafic, and S. Hawash 'Use of Sonication Advanced Oxidation Processes for Purification of Energetic Wastewater' *American-Eurasian J. Agric. And Environ. Sci.* 6 (2009) 119-128.
- [51]: A. M.T. Silva, E Nouli, Ã. C. Carmo-Apolinário, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos 'Sonophotocatalytic/H₂O₂ degradation of phenolic compounds in agro-industrial effluents' *Catalysis Today* 124 (2007) 232–239.
- [52]: E. Selli, C. L. Bianchi, C. Pirola, G. Cappelletti, V. Ragaini 'Efficiency of 1, 4-dichlorobenzene degradation in water under photolysis, photocatalysis on TiO₂ and Sonolysis' *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1136–1141.
- [53]: H. Harada, H. Tanaka 'Sonophotocatalysis of oxalic acid solution' *Ultrasonics* 44 (2006) 385–388.

[54]: Z. Zhang, Y. Yuan, L. Liang, Y. Fang, Y. Cheng, H. Ding, G. Shi, L. Jin 'Sonophotocatalytic degradation of azo dye on TiO₂ nanotube electrode' *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 370–375.

[55]: Irfan Z. Shirgaonkar, Aniruddha B. Pandit 'Sonophotochemical destruction of aqueous solution of 2, 4, 6-trichlorophenol' *Ultrasonics Sonochemistry* 5 (1998) 53–61.

[56]: J.-H. Park 'Photochemical degradation and toxicity reduction of methyl 1-[(butylamino) carbonyl]-1H-benzimidazol-2-ylcarbamate in agricultural wastewater: Comparative study of photocatalysis and Sonophotocatalysis' *Desalination* 249 (2009) 480-485.

[57]: S. Anandan, M. Ashokkumar 'Sonochemical synthesis of Au-TiO₂ nanoparticles for the sonophotocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous environment' *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 316–320.

[58]: Y. G. Adewuyi 'Sonochemistry in Environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water' *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8557-8570.

[59]: M. NN, Pandit AB. 'Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol' *Ultrason Sonochem* 13(2005) 165–74.

[60]: N. Serpone and R. Terzian 'Ultrasonic Induced Dehalogenation and Oxidation of 2-, 3-, and 4-Chlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media. Similarities with Irradiated Semiconductor Particulates' *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2634-2640.

[61]: N.L. Stock, J. Peller, K. Vinodgopal, P.V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1747–1750.

[62]: J. Wang, B. Guo, X. Zhang, Z. Zhang, J. Han, J. Wu 'Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO₂ catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase' *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 331–337.

[63]: J. Wang, Y. Jiang, Z. Zhang, G. Zhao, G. Zhang, T. Ma, W. Sun 'Investigation on the sonocatalytic degradation of Congo red catalyzed by nanometer rutile TiO₂ powder and various influencing factors' *Desalination* 216 (2007) 196–208.

[64]: J. Zhang, J. Zhuang, L. Gao, Y. Zhang, N. Gu, J. Feng, D. Yang, J. Zhu, X. Yan, 'Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles' *Chemosphere* 73 (2008) 1524–1528.

[65]: V. ragain, E. Selli, C. L. Bianchi, Carlo Pirola 'Sono-photocatalytic Degradation of 2-chlorophenol in water: kinetic and energetic comparison with othertechniques' *Ultrasonics Sonochemistry* 8 (2001) 251-258.

[66]: L. Davydov, E. P. Reddy, P. France, P. G. Smirniotis 'Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous systems on TiO₂ powders' *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 95–105.

[67]: M. Harir, A. Gaspar, B. Kanawati, A. Fekete, M. Frommberger, D. Martens A. Kettrup, M. El Azzouzi, Ph. Schmitt-Kopplin 'Photocatalytic reactions of imazamox at TiO₂, H₂O₂ and TiO₂/H₂O₂ in water interfaces: Kinetic and photoproducts study' Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 524–532.

[68]: V. Augugliaro, L. Palmisano and A. Sclafani 'photocatalytic degradation of Phenol in Aqueous Titanium Dioxide Dispersions' Toxicological and Environmental Chemistry. 16 (1988) 89-109.

[69]: T.-Y. Wei and C.-C.Wan 'Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Phenol with Titanium Dioxide Powders' Ind. Eng. Chem. Res., 30(1991) 6.

[70]: A. Assabane, Y. Ait Ichou, H. Tahiri, C. Guillard, J.-M. Herrmann 'Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of Titania. Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1, 2, 4-benzene tricarboxylic acid)' Applied Catalysis B: Environmental 24 (2000) 71–87.

[71]: C. Renzi, C. Guillard, J.-M. Herrmann, P. Pichat, G. Baldi 'Effects of methanol, formamide, acetone and acetate ions on phenol disappearance rate and aromatic products in uv-irradiated TiO₂ aqueous suspensions.' Chemosphere. 35 (1997) 819-826.

[72]: K. Naeem, P. Weiqian, F. Ouyang 'Thermodynamic parameters of activation for photodegradation of phenolics' Chemical Engineering Journal 156 (2010) 505–509.

Conclusion générale et perspectives

L'application des procédés d'oxydation avancés (POA) dans le domaine de traitement des eaux de rejets constitue une technologie intéressante et fait l'objet d'un intérêt croissant ces dernières années.

L'adsorption du Phénol et cations bivalents de Cuivre, Zinc, Cadmium et de Fer sur les particules de l'oxyde de titane (Dégussa P25) a été étudiée, en cas de corps purs chaque adsorbat (polluant) seul aussi en compétition le Phénol avec chaque cations métalliques. Pour l'adsorption en corps purs, les résultats obtenus des isothermes d'adsorption étudiés sont adoptés à plusieurs modèles des isothermes: les modèles à deux paramètres tels que (le modèle de Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Fowler-Guggenheim, de Hill et de Boer, Kiselev et Jovanovic) et des modèles à trois paramètres tels que le modèle de (Redlich Peterson, Sips, Langmuir-Freundlich, Fritz et Schluender, Radke et Prausnitz (I, II et III), Tóth et Jossens et al) ainsi les modèles à quatre paramètres tels que le modèle de (Weber et Van Vliet, Fritz et Schluender, Baudu) et en fin un modèle à cinq paramètres qui est le modèle de Fritz et Schluender.

Les modèles de Langmuir et Freundlich conclue que l'adsorption est favorable, grâce aux valeurs calculé de R_L (entre 0 et 1) et $1/n$ (< 1). En plus, le modèle de Temkin nous donne les valeurs de l'énergie d'adsorption. Le modèle de Kiselev permet de conclure que l'adsorption du phénol et l'adsorption des cations métalliques ne se procèdent pas avec les mêmes mécanismes à cause de la constante K_n , elle est positive dans le cas de l'adsorption du Phénol tandis que les valeurs de K_n sont négative dans le cas de l'adsorption des cations métalliques. Le modèle de Fowler-Guggenheim révèle qu'en mode non linéaire les adsorbats se repoussent sur la surface du TiO_2 .

D'après les valeurs de trois types de l'erreur, les modèles de cinq et trois paramètres décrivent bien nos résultats expérimentaux par rapport aux modèles de deux et quatre paramètres.

Dans le cas de l'adsorption du système binaire le Phénol avec chaque cations des 4 cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ou Fe^{2+}) sur la surface du TiO_2 , il a été trouvé que l'adsorption du Phénol en présence des cations métalliques diminue et réciproquement. En outre, le modèle de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS), le modèle de Langmuir étendu et modifié et aussi le modèle compétitif de Sips sont appliqués avec succès. Ces modèles de compétition permet de simili les isothermes des systèmes binaires pour les deux adsorbats soit

le Phénol d'un coté ou les cations métalliques de l'autre coté et de quantifier l'influence de compétition par les coefficients de compétition.

Par contre, le modèle de Langmuir étendu avec les paramètres de Langmuir en cas de corps purs ainsi que, le modèle compétitif de Thôt ont échoués à décrire la compétition dans notre cas.

Cette étude permet à une meilleure compréhension de l'adsorption sur la surface de dioxyde de titane (Dégussa P25), dans l'ordre de caractériser les solutions avec un seul soluté (corps purs) et l'adsorption du système binaire des composés organiques avec un cation métallique. Ces meilleures données, nous permettra une meilleure anticipation de la photocatalyse des composés organiques sur le TiO_2 en présence des sels métalliques, comme dans le cas d'une eau usée réelle. En outre cette meilleure connaissance est préférable d'être applique au processus de dopage du TiO_2 par les ions métalliques, pour améliorer l'absorption des photocatalyseurs dans une gamme de longueur d'onde dans le visible.

La cinétique de dégradation du phénol par photolyse, photocatalyse dans une suspension aqueuse de TiO_2 Dégussa P25 dans un dispositif expérimental Suntest, un système équipé d'une lampe qui émettant dans le spectre solaire, par sonolyse (à une fréquence de 600 KHz et une puissance égale à 70W) et par combinaison de la sonolyse avec le Suntest (sonophotolyse), combinaison de la sonolyse avec le TiO_2 P25 (sonocatalyse) et par combinaison de la sonolyse avec la photocatalyse (sonophotocatalyse), a été étudiée en absence et présence des cations métallique (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}).

Les résultats expérimentaux obtenus à partir de cette étude montrent bien que :

- ✚ La cinétique de dégradation du phénol par tout les procédés est une cinétique d'ordre apparent un.
- ✚ Dans tout les cas, la concentration initiale du phénol est inversement proportionnelle à la constante de vitesse de dégradation. Tandis que, elle est proportionnelle à la vitesse initiale de dégradation.
- ✚ le classement des procédés au point de vue rendement cinétique est le suivant:

Sonophotocatalyse > photocatalyse > sonophotolyse > Sonolyse \approx sonocatalyse > photolyse.

- ✚ Les constantes cinétiques apparente K de dégradation du phénol par photocatalyse, sonocatalyse et par sonophotocatalyse est proportionnelle à la masse du TiO_2 dans l'intervalle étudié. La concentration optimale de TiO_2 dans la photocatalyse a été trouvée égale à 1 g/l. Tandis que, dans la sonocatalyse et la sonophotocatalyse a été trouvée égale à 0,1 g/l.
- ✚ La présence des cations métalliques à de fortes concentrations inhibent la dégradation du phénol par photolyse, par photocatalyse et par sonophotocatalyse, l'ordre d'inhibition est le même : $K_{phé} > K_{Fe} > K_{Cd} > K_{Zn} > K_{Cu}$.
- ✚ Alors que, la présence des cations métalliques à de forte concentration n'a pas d'effet notable sur la vitesse de dégradation de phénol par sonolyse, sonophotolyse et sonocatalyse.
- ✚ Une faible concentration améliore le procédé sonophotocatalytique mais cette amélioration est dû uniquement à la photocatalyse, sur la sonolyse aucun effet notable n'a été observé à faible ou à forte concentration.
- ✚ Des effets de synergie très intéressants entre la photocatalyse et la sonolyse, ont été observés. Le meilleur effet de synergie est observé à une dose de TiO_2 P25 égale à 0,1 g/l.

Annexe 1

3.1. La Sonolyse

3.1.1 Effet de la concentration initiale

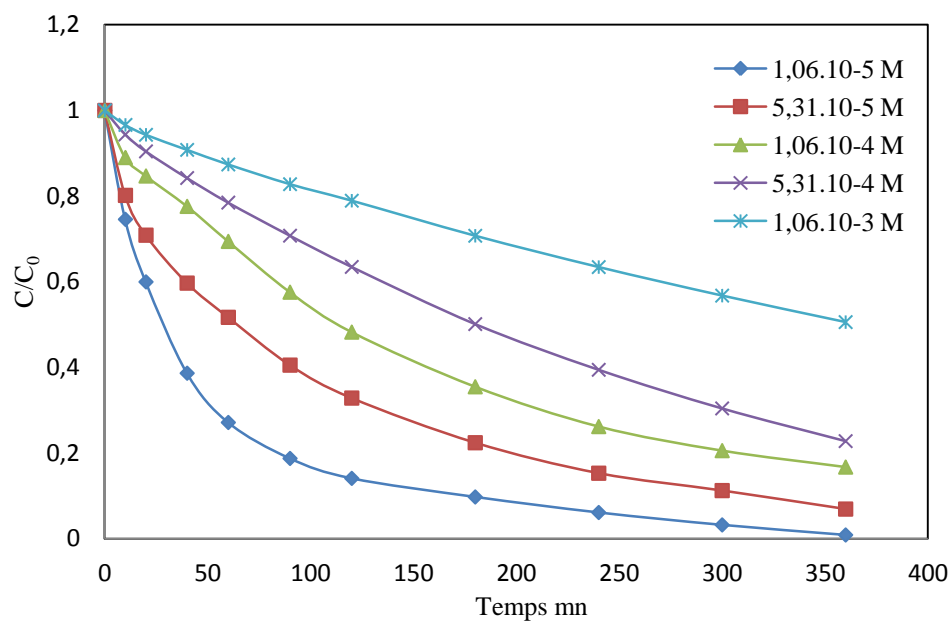


Figure 3.1: Effet de la concentration initiale sur la dégradation du phénol par sonolyse ($f = 600$ KHz, $P = 70$ W, $\text{pH} = 6$, $T = 20 \pm 2$ °C)

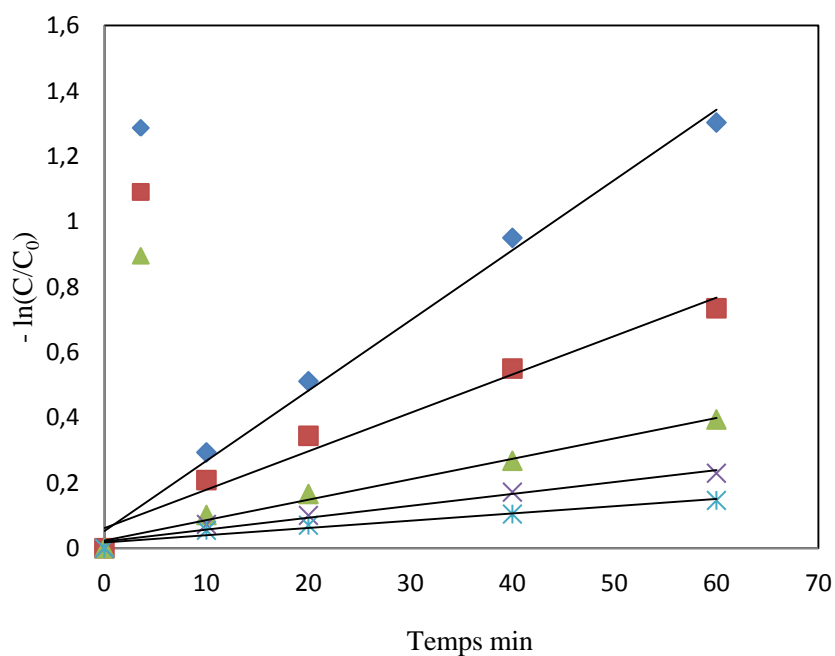


Figure 3.2 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

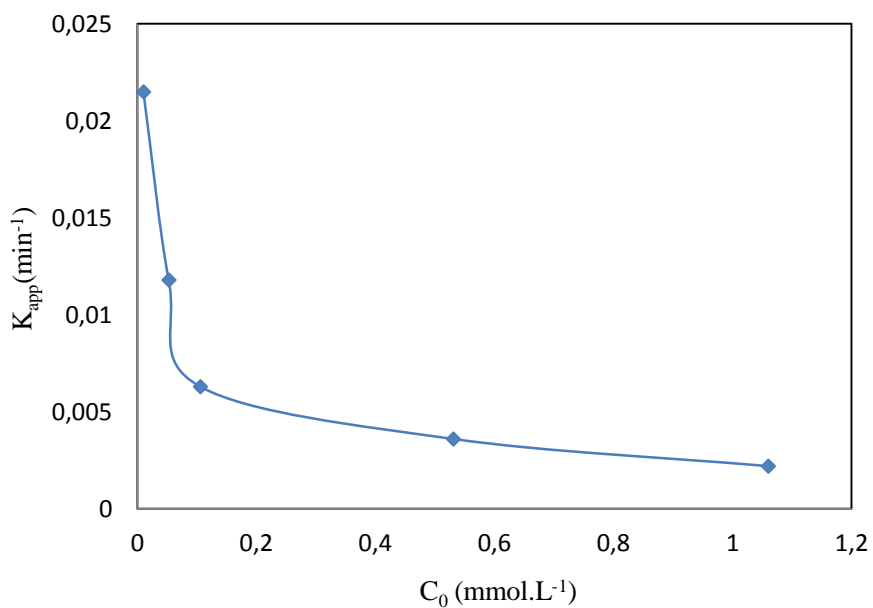


Figure 3.3 : variation de la constante de vitesse de la sonolyse du Phénol en fonction de la concentration initiale du Phénol

3.1.2. Effet des cations métalliques

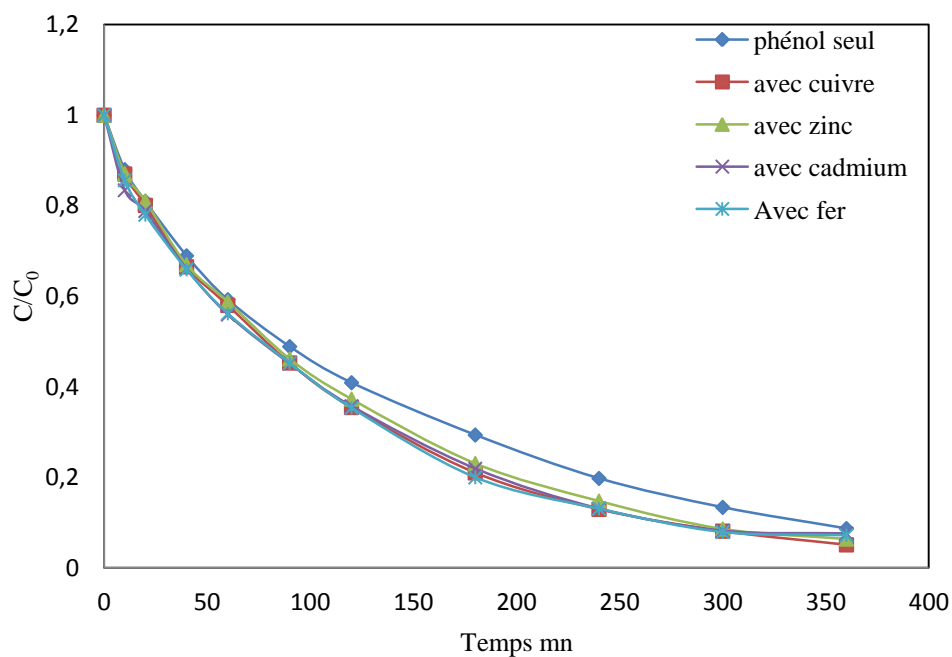


Figure 3.4: Effet des cations métalliques sur la cinétique de la sonolyse du phénol (C_0 (phénol) = C_0 (cation) = 0,106 mM, f = 600 KHz, P = 70 W, T = 20 ± 2 °C)

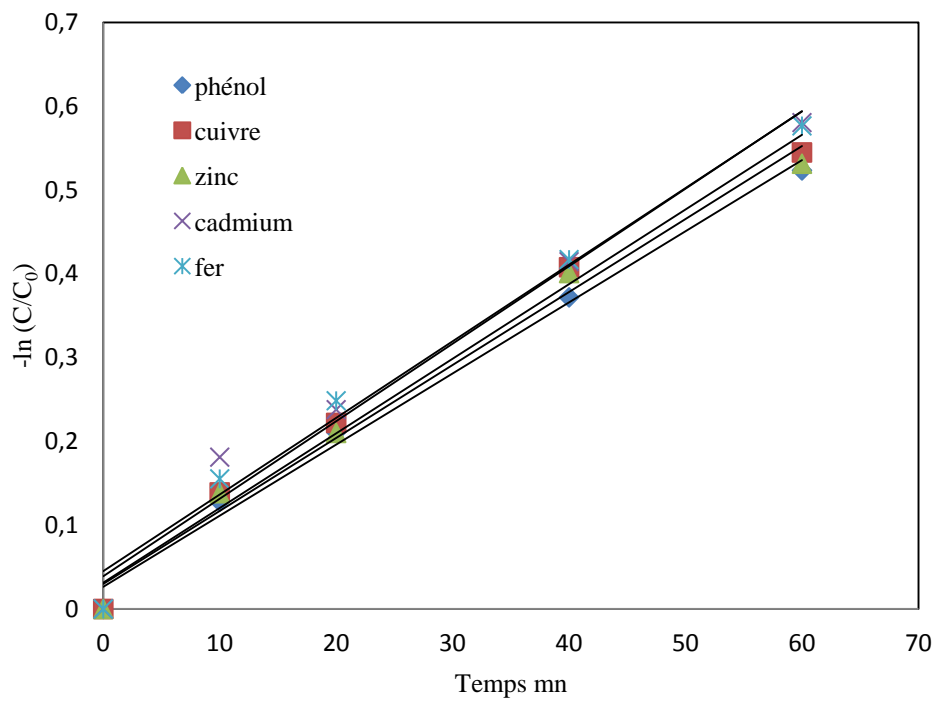


Figure 3.5 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

Annexe 2

3.2. La Sonophotolyse

3.2.1. Effet de la concentration initiale

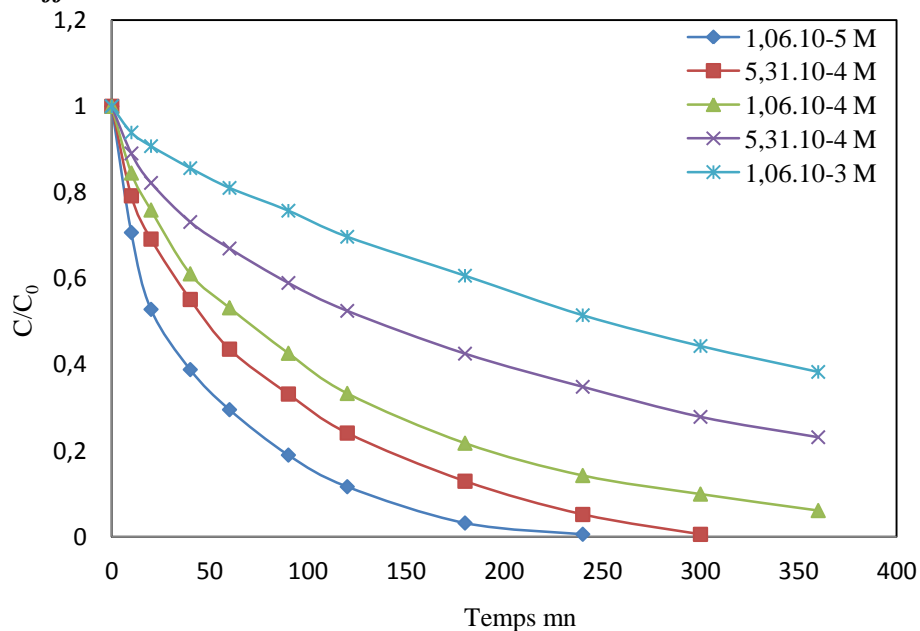


Figure 3.6: Effet de la concentration initiale sur la cinétique de la sonophotolyse du phénol ($f = 600$ KHz, $P = 70$ W, $\text{pH} = 6$, $T = 20 \pm 2$ °C)

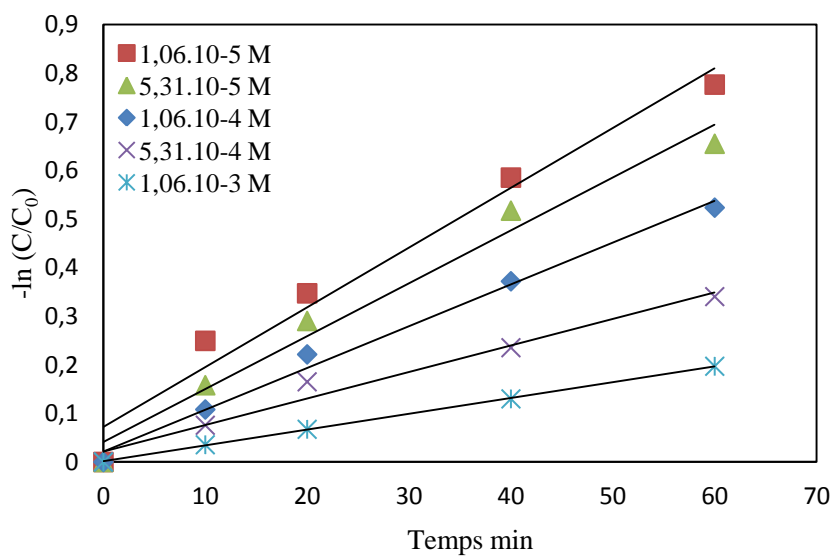


Figure 3.7 : variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

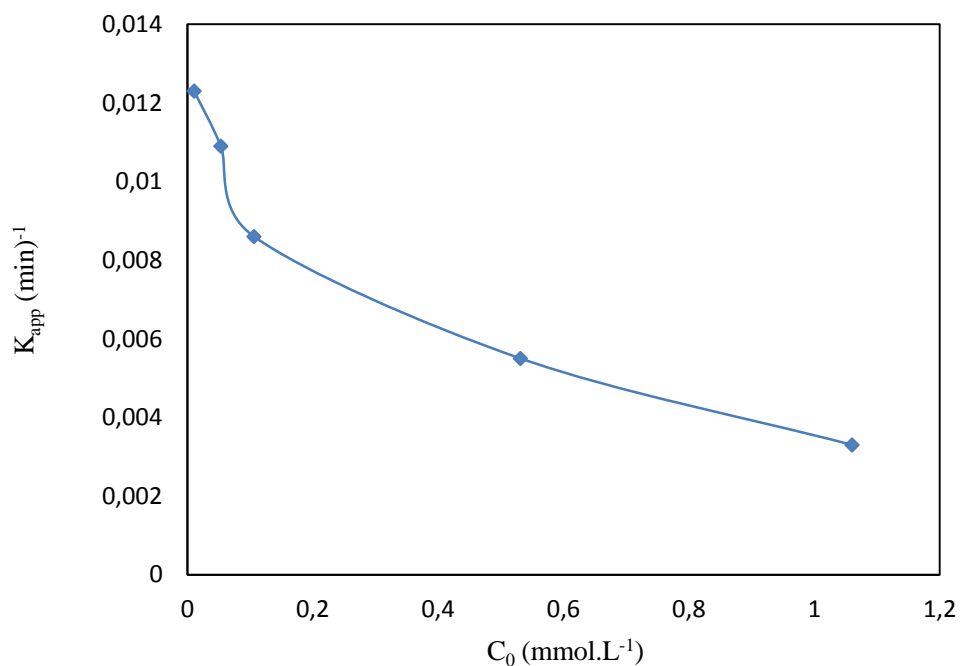


Figure 3.8 : variation de la constante de vitesse de la Sonophotolyse du Phénol en fonction de la concentration initiale de Phénol

3.2.2. Effet des cations métalliques

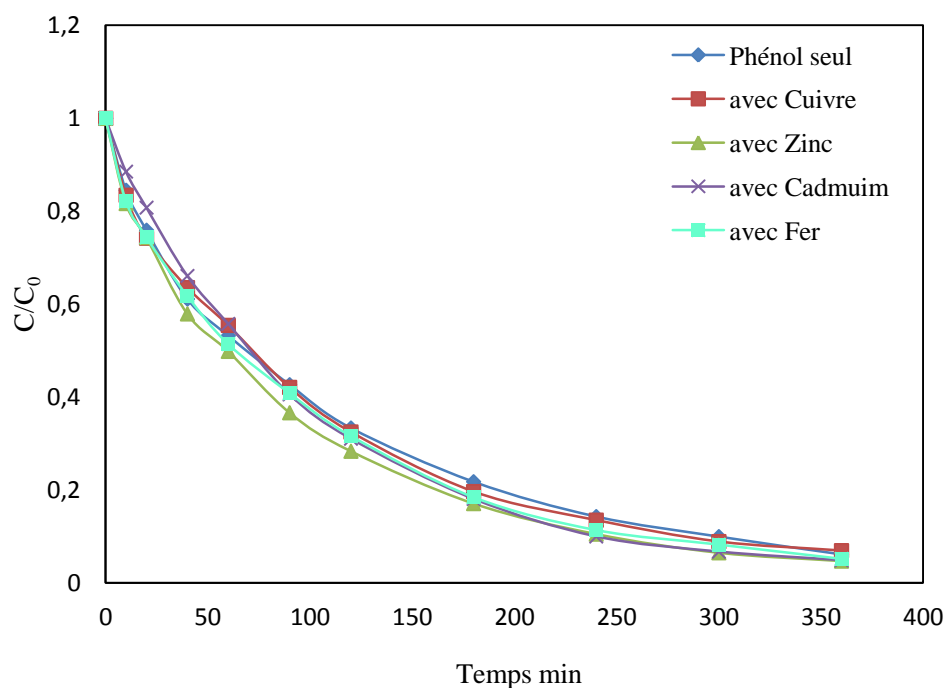


Figure 3.9 : Effet cations métalliques sur la cinétique de la sonophotolyse du Phénol (C_0 (phénol) = C_0 (cation) = 0,106 mM, pH = 6, $T = 20 \pm 2$ °C, $F = 600$ KHz, $P = 70$ W)

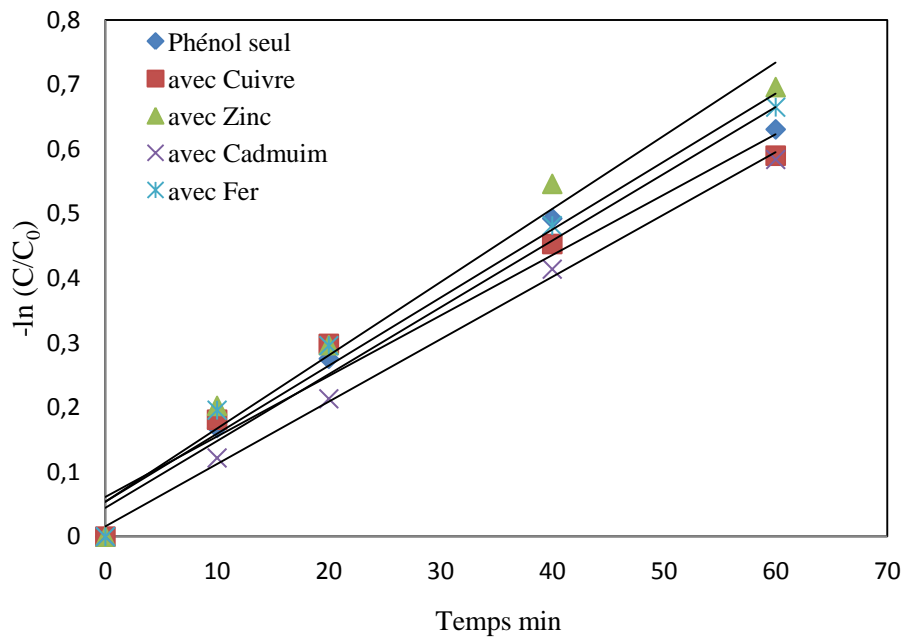


Figure 3.10 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

Annexe 3

3.3. La Sonocatalyse

3.3.1. Effet de la concentration initiale

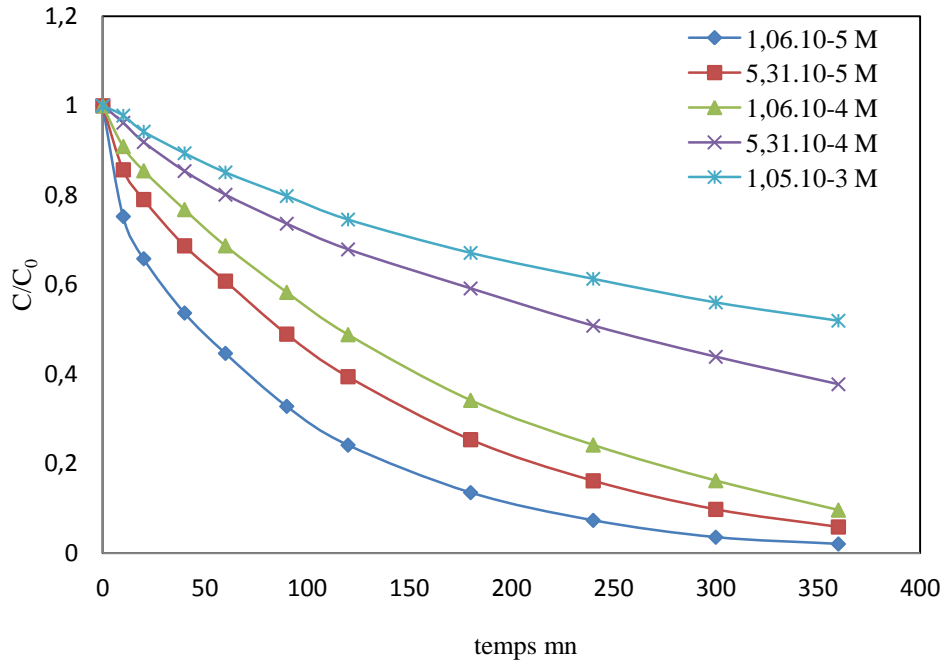


Figure 3.11 : Effets de la concentration initiale de phénol sur la sonocatalyse du phénol ($\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $f = 600 \text{ KHz}$, $P = 70 \text{ W}$)

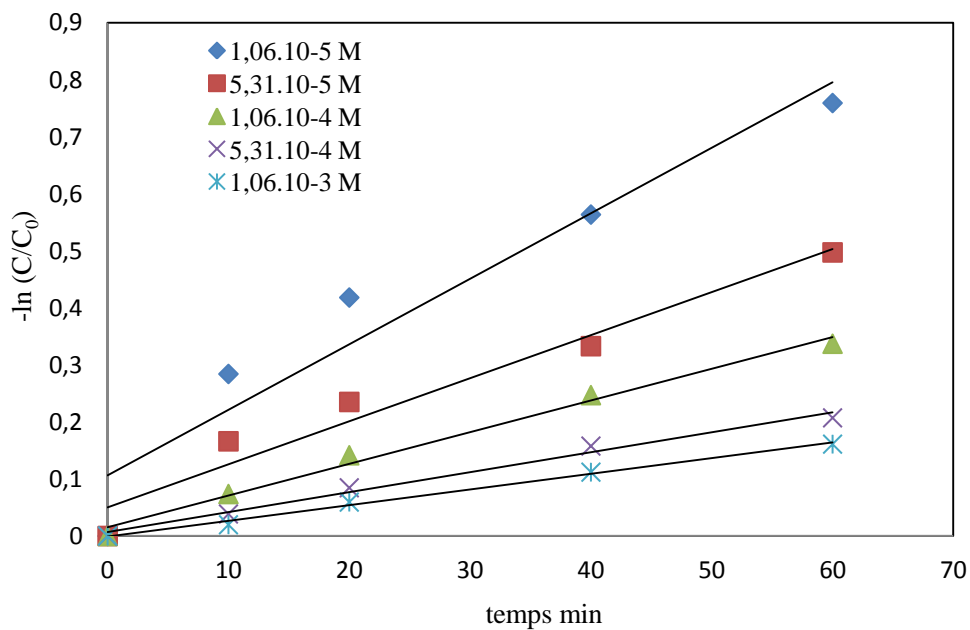


Figure 3.12 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

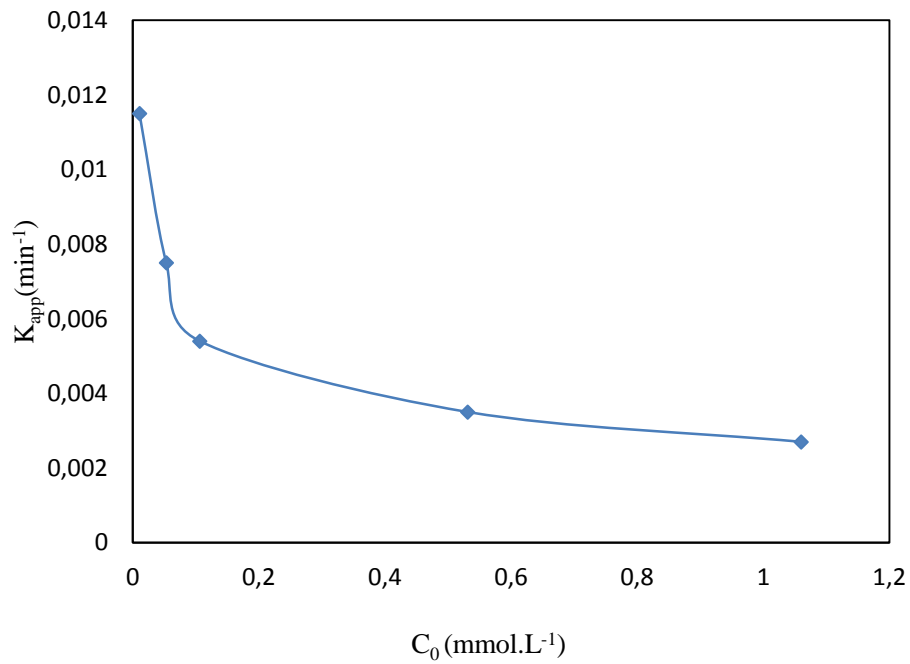


Figure 3.13 : variation de la constante de vitesse de sonocatalyse du Phénol en fonction de la concentration initiale du Phénol

3.3.2. Effet de la masse de TiO_2 P25

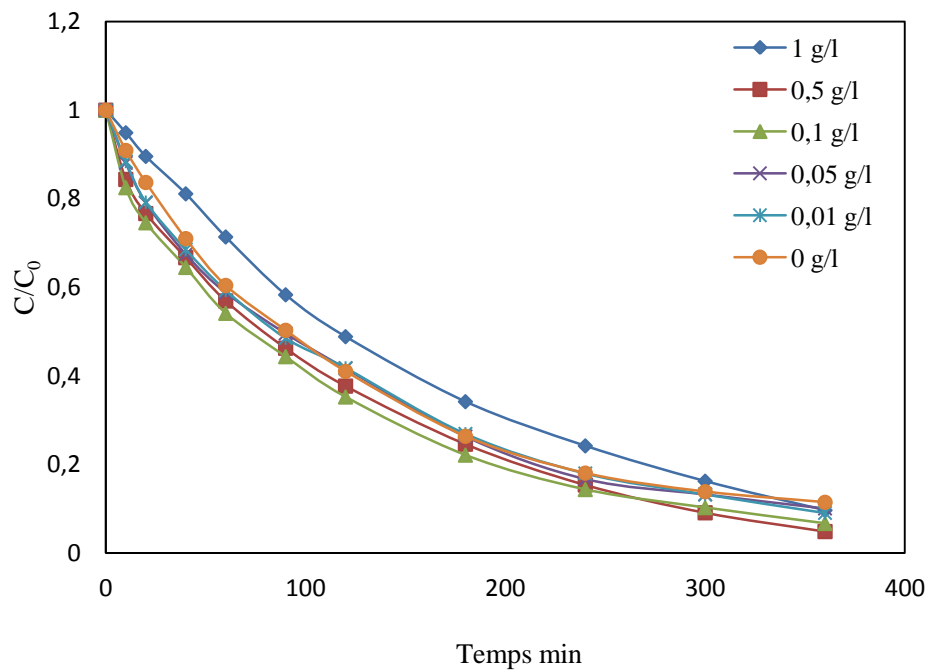


Figure 3.14 : Effets de la masse de TiO_2 sur la sonocatalyse du Phénol (pH = 6, T = 20 + 2°C, f = 600 KHz, P = 70 W, C_0 (phénol) = 0,106 mM)

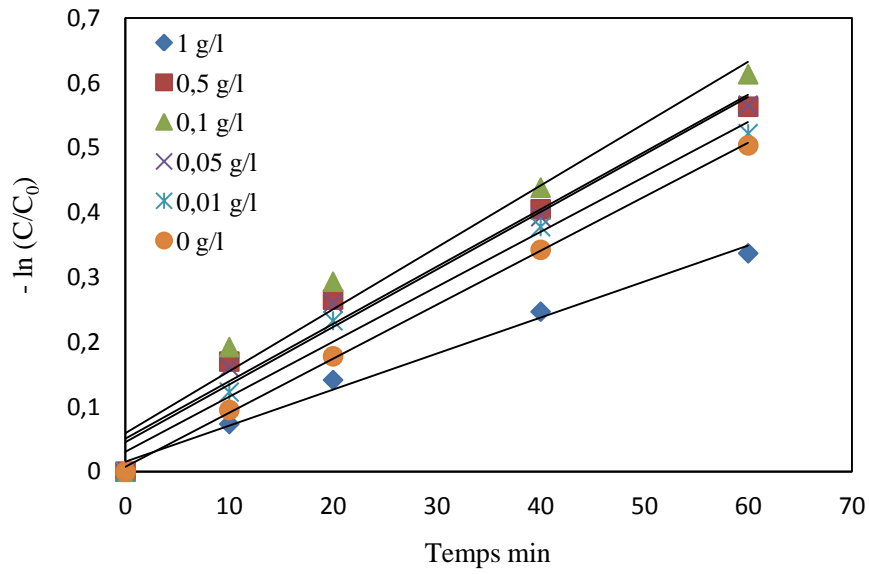


Figure 3.15 : variation de la constante de vitesse de la sonocatalyse du phénol en fonction du temps

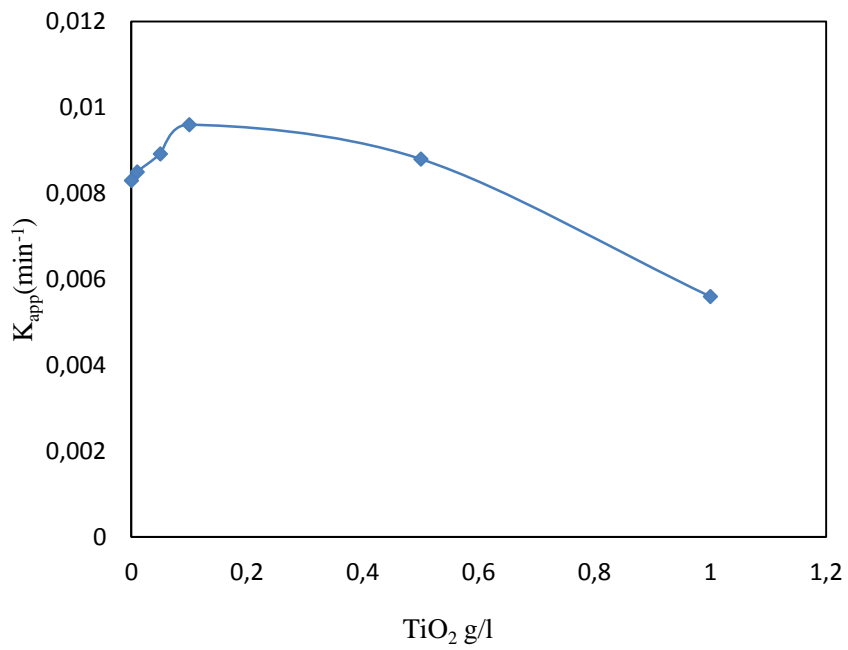


Figure 3.16 : variation de la constante de vitesse de la sonocatalyse du Phénol en fonction de la masse de TiO₂

3.3.3. Effet des cations métalliques

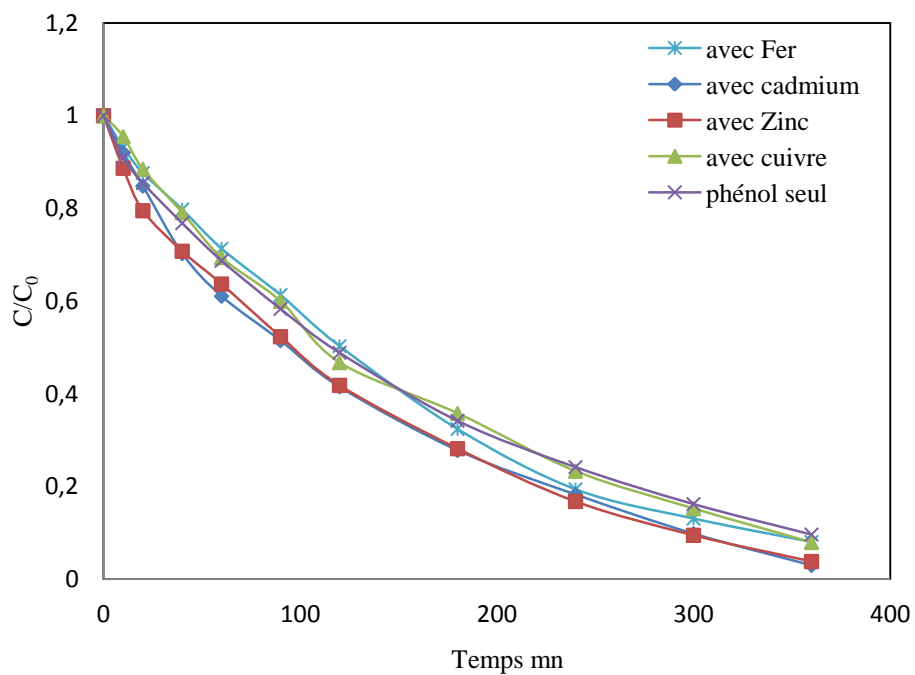


Figure 3.17 : Effet des cations métalliques sur la cinétiques de la sonocatalyse du phénol ($C_0(\text{phénol}) = C_0(\text{cation}) = 0,106 \text{ mM}$, $\text{pH} = 6, T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/l}$, $f = 600 \text{ KHz}$, $P = 70 \text{ W}$)

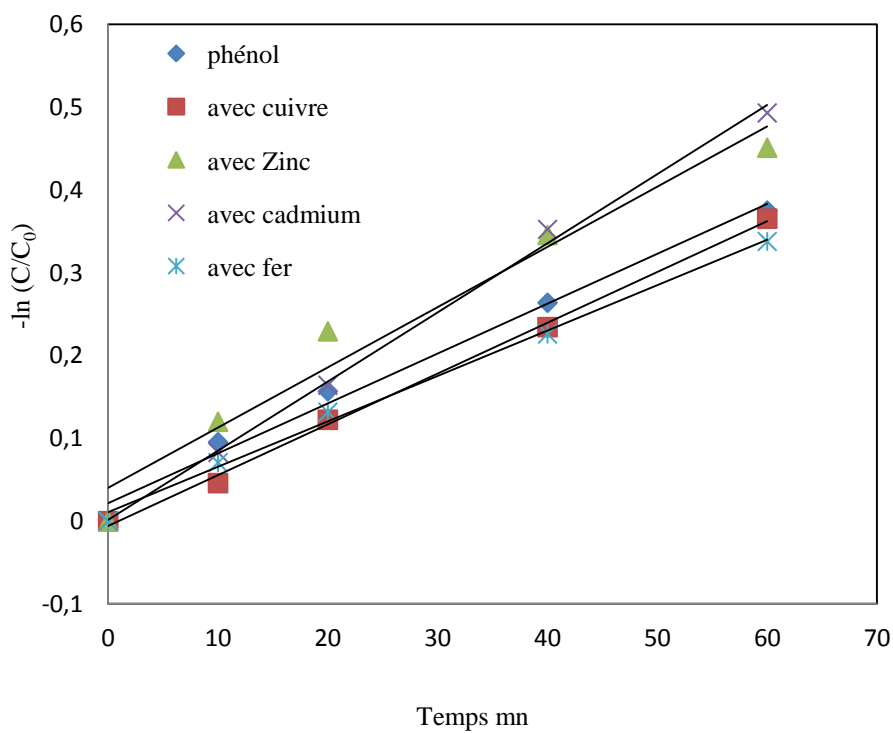


Figure 3.18: Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

Annexe 4

3.4. La Sonophotocatalyse

3.4.1. Effet de la concentration initiale

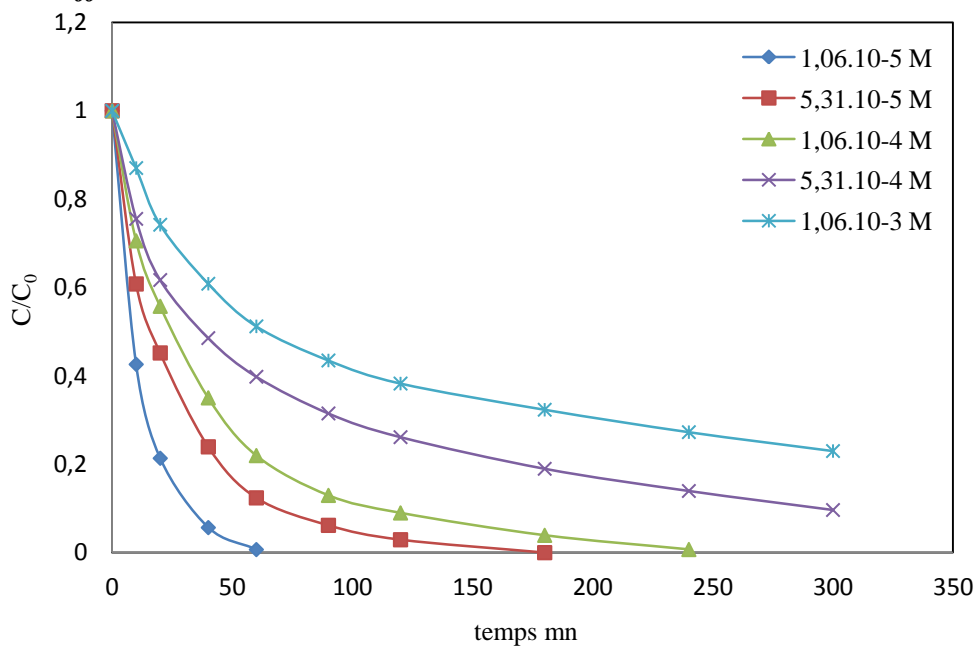


Figure 3.19 : effet de la concentration initiale du phénol sur la sonophotocatalyse du phénol ($\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $f = 600 \text{ KHz}$, $P = 70 \text{ W}$)

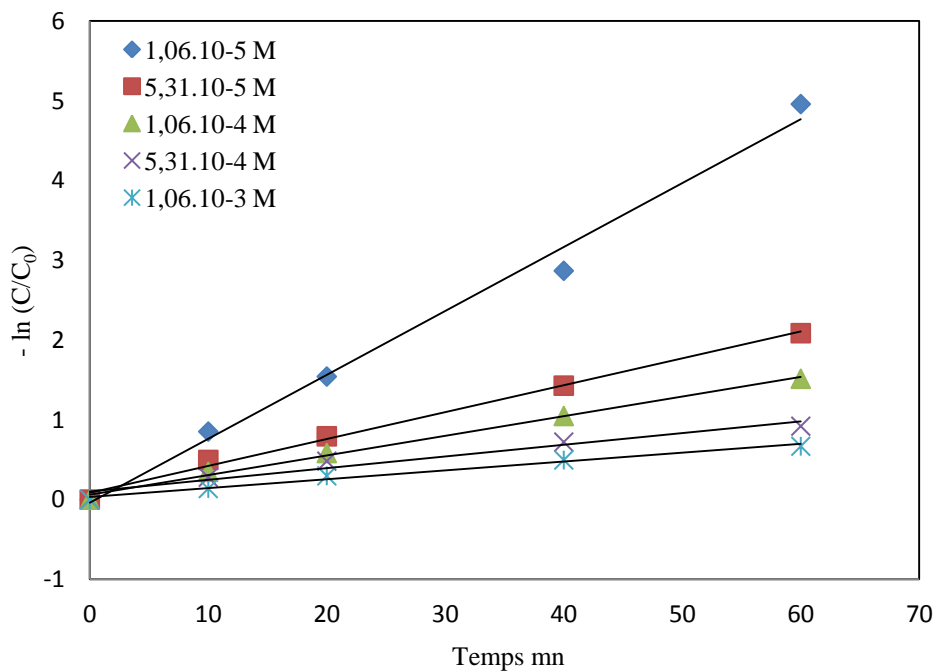


Figure 3.20 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

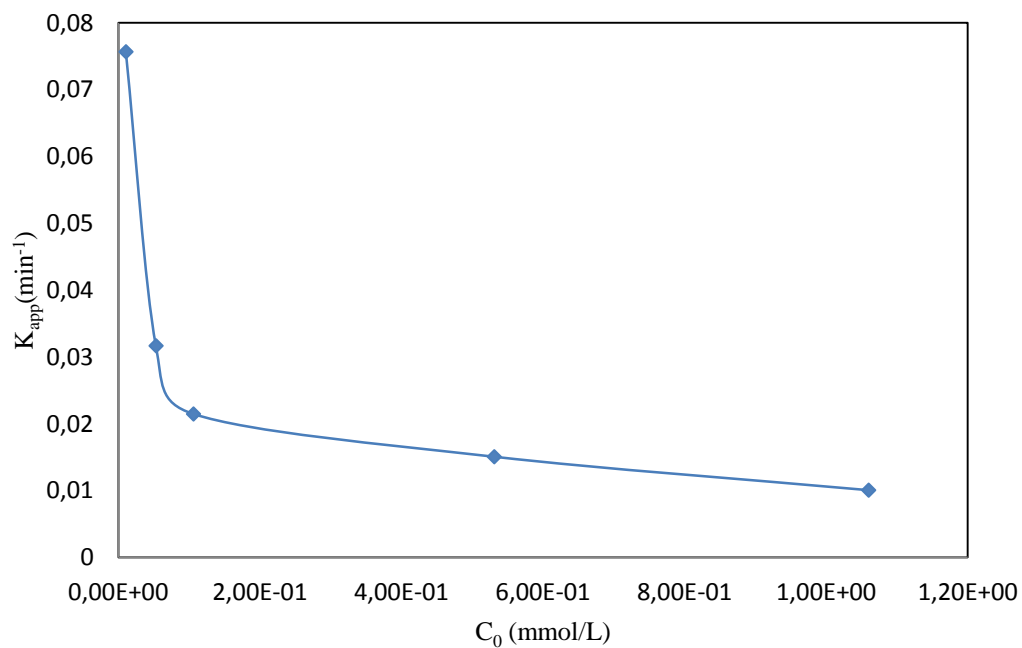


Figure 3.21: Variation de la constante cinétique de la sonophotocatalyse en fonction de C_0 du phénol

3.4.2. Effet de la masse de TiO_2 P25

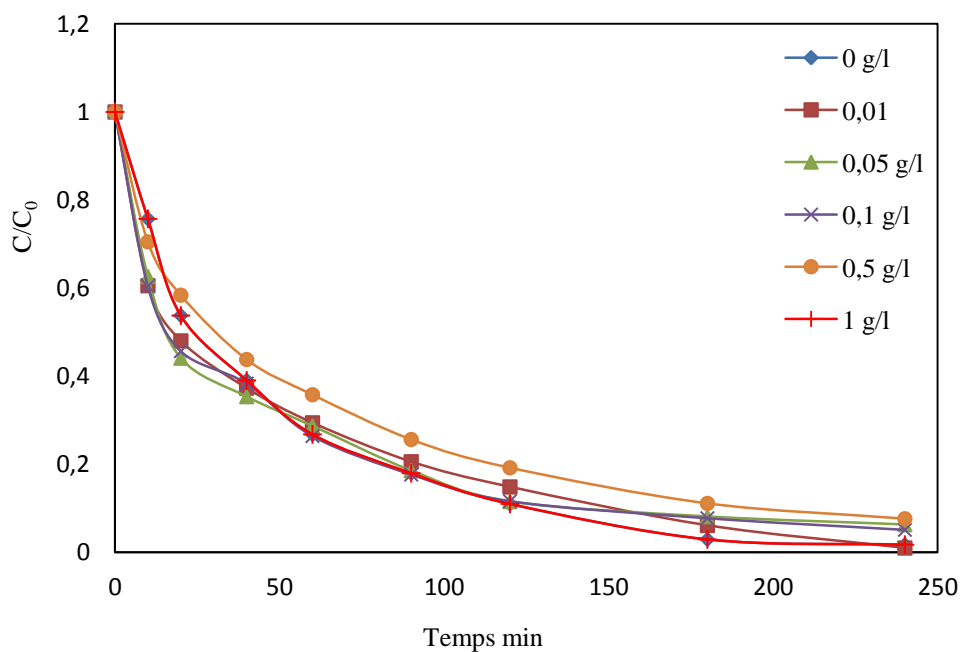


Figure 3.22 : Effets de la masse de TiO_2 sur la sonophotocatalyse du Phénol ([Phénol] = 0,106 m M, pH = 6, T = 20 + 2°C, f = 600 KHz, P = 70 W)

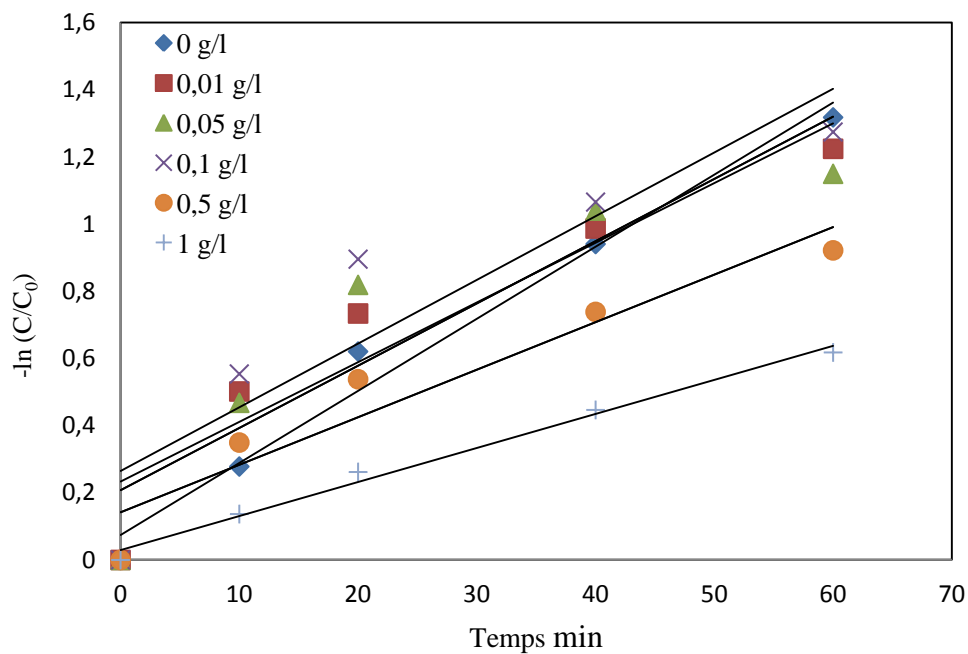


Figure 3.23 : variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

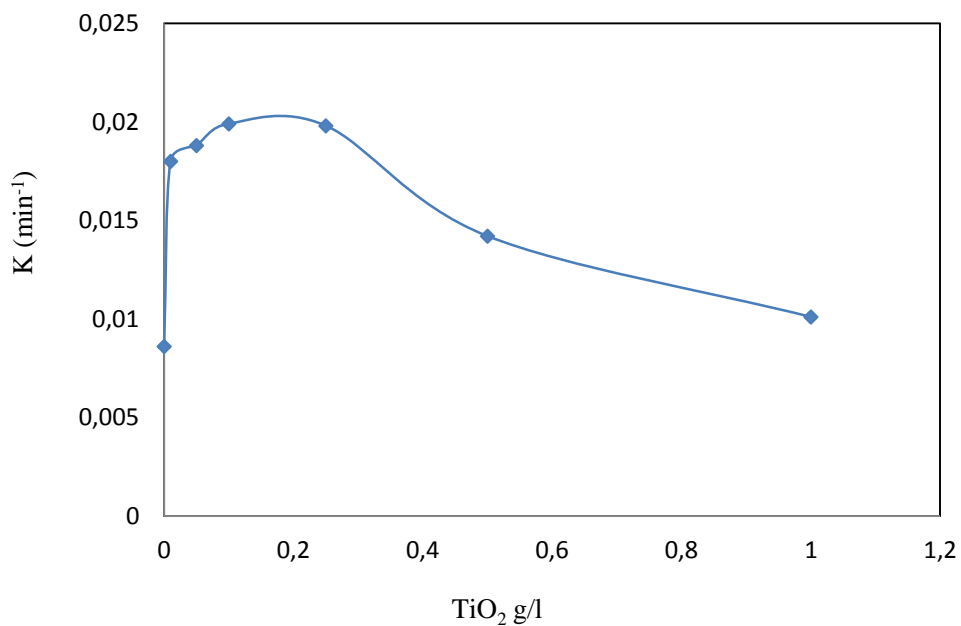


Figure 3.24 : Variation de la constante de vitesse de la sonophotocatalyse du Phénol en fonction de la masse de TiO_2

3.4.3. Effet des cations métalliques (fortes concentration)

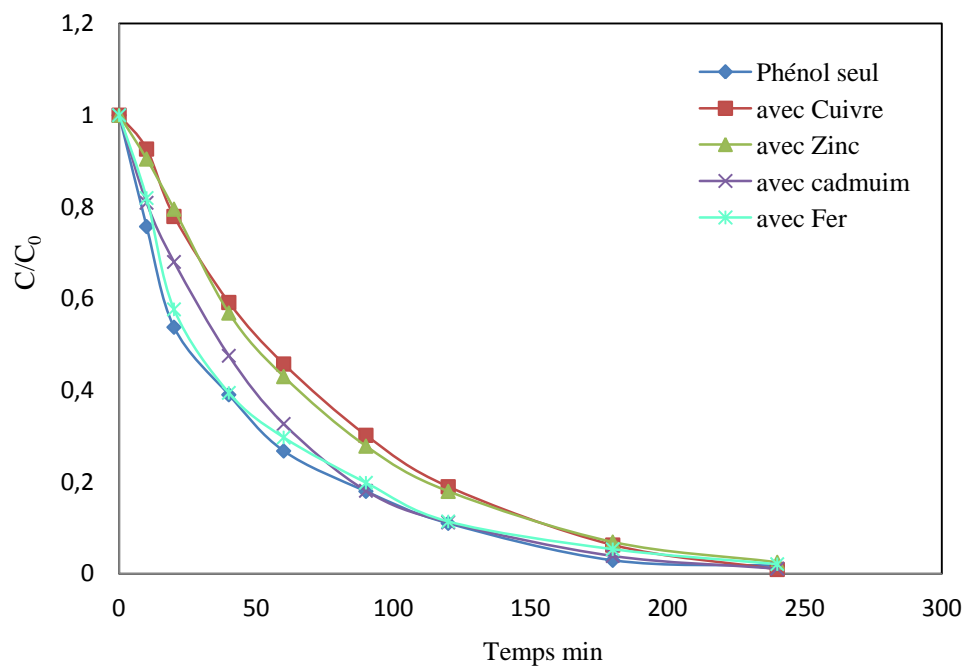


Figure 3. 25 : Effets des cations métalliques (forte concentration) sur la sonophotocatalyse du Phénol, (pH = 6, T = 20 ± 2°C, [Phénol]₀ = [Cations]₀ = 1,06.10⁻⁵ M, TiO₂ = 1 g/l, f = 600 KHz, P = 70 KW)

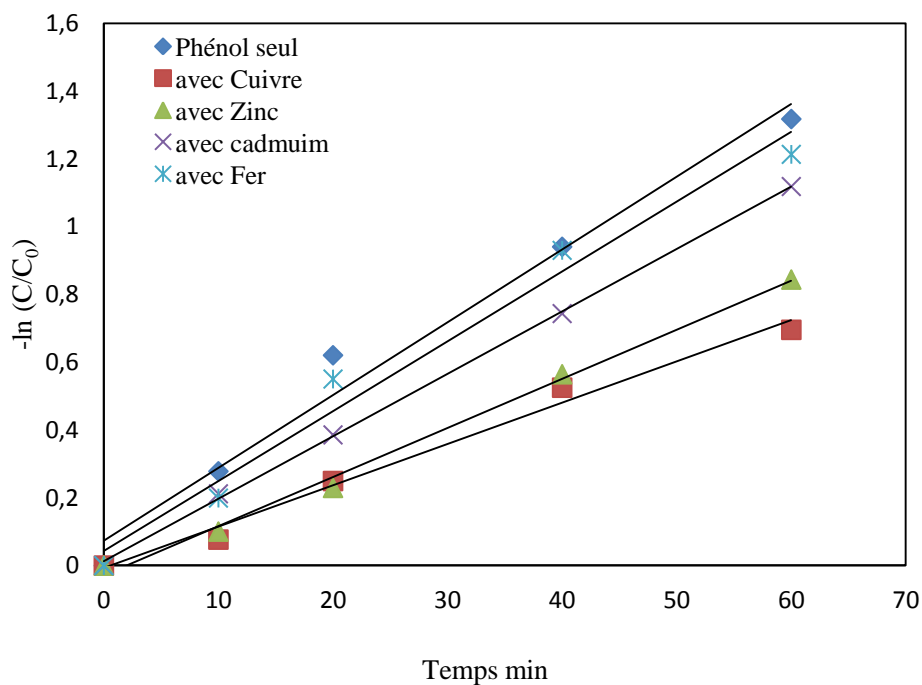


Figure 3.26 : Variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

3.4.4. Effet des cations métalliques (faibles concentrations)

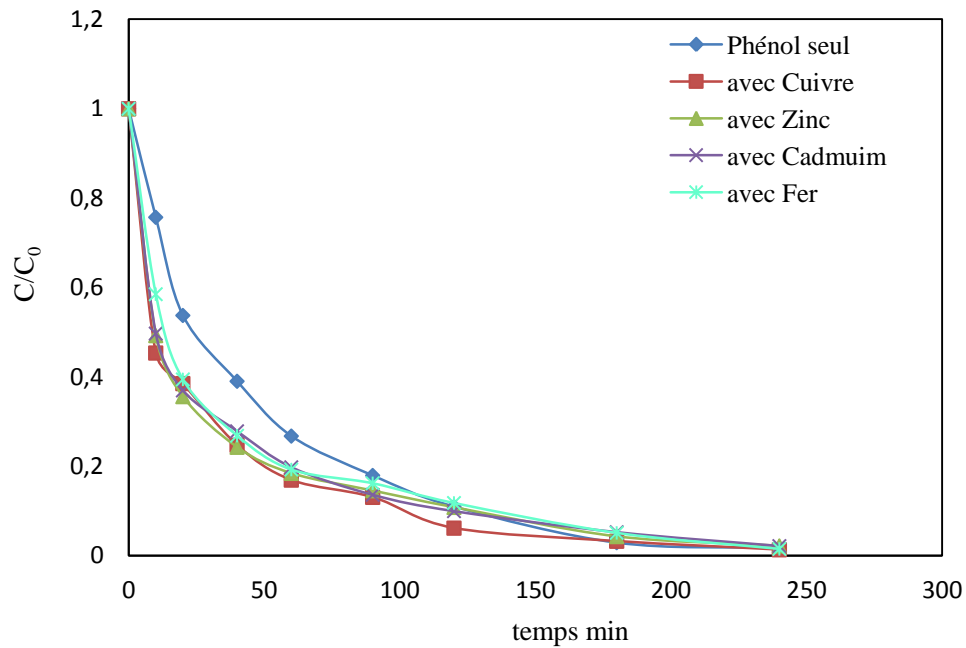


Figure 3.27 : Effets des cations métalliques (faible concentration) sur l'oxydation du Phénol par sonophotocatalyse (pH = 6, T = 20 ± 2 °C, TiO₂ = 1g/l, f = 600 KHz, P = 70 W)

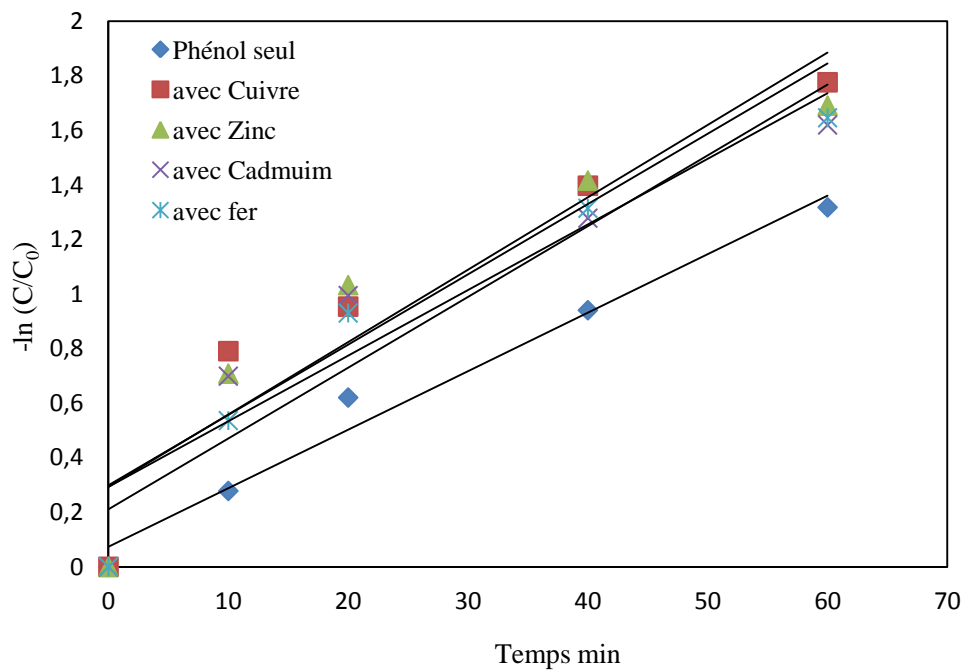


Figure 3.28 : variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps

Résumé

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être des solutions efficaces pour l'élimination de micropolluants polluants organiques. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à deux techniques AOPs : la photocatalyse, et la sonolyse pour étudier la dégradation du phénol seul et en présence de cations métalliques.

Dans le cas de la photocatalyse, les phénomènes essentiels se produisent à la surface du semi-conducteur au TiO_2 . En outre, Le comportement d'un polluant à la surface diffère selon qu'il soit seul ou en présence d'autres polluants. Aussi, une partie de ce travail est consacrée à l'adsorption du phénol et de quatre cations métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+} . Chaque espèce considérée d'abord seule puis en compétition, en solutions binaires (phénol avec chaque cation métallique).

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption (à deux, trois, quatre et cinq paramètres) ont été testés pour modéliser les équilibres d'adsorption expérimentaux, dans le cas d'une adsorption avec un seul soluté. L'adsorption du phénol et des cations métalliques n'obéit pas aux mêmes mécanismes. Les énergies d'adsorption ont été évaluées. En adsorption binaire du phénol avec les cations métalliques, l'adsorption est compétitive et diminue de 30 à 60 % comparativement à celle en corps purs. Le modèle de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) a été testé et correspond à l'équation de Freundlich modifiée. L'influence de la compétition a été évaluée en se basant sur des coefficients d'adsorption a_{ij} , calculé à partir de ce modèle. En outre, le modèle de Langmuir étendu, de Langmuir étendu modifié et le modèle compétitif de Sips ont été appliqués avec succès car ils ont permis de bien simuler les résultats de l'adsorption en compétition.

La dégradation du phénol a été étudiée par photolyse, photocatalyse dans une suspension aqueuse de TiO_2 Dégussa P25 dans un dispositif expérimental « Suntest » avec une lampe simulant un rayonnement solaire; et par sonolyse dans un réacteur à ultrasons à une fréquence égale à 600 KHz et une puissance de 70W. Des combinaisons issues des deux procédés ont été expérimentées comme, la sonophotolyse, la sonocatalyse et la sonophotocatalyse. Toutes les expériences ont été menées en absence et présence des cations métallique (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}).

Dans tous les cas étudiés, la cinétique de dégradation du phénol est une cinétique d'ordre apparent un. La constante de vitesse de dégradation est inversement proportionnelle à la concentration initiale du phénol. La quantité optimale de TiO_2 en photocatalyse a été déterminée et égale à 1 g/l, en sonophotocatalyse et sonocatalyse elle est égale à 0,1 g/l. La présence des cations métalliques à de fortes concentrations inhibent la dégradation du phénol par photolyse, photocatalyse et par sonophotocatalyse. En revanche, il n'y a pas d'effet notable dans les procédés où intervient une sonolyse, ou une sonocatalyse, ou sonophotolyse. A faibles concentrations, seuls les cas de la photocatalyse et de sonophotocatalyse ont été étudiés, leur présence accélère la dégradation du phénol.

Des effets de synergie très intéressants ont été observés, en combinant la photocatalyse et la sonolyse, notamment pour une quantité de TiO_2 P25 égale à 0,1 g/l.

Mots clés : Phénol, photocatalyse, Suntest, adsorption, ultrasons, oxyde de titane, cations métalliques.

Abstract

Advanced oxidation processes provide effective solutions to elimination of wastewater pollutants. In this context, we are interesting to two techniques AOPs: photocatalysis and Sonolysis for investigate the degradation of phenol alone and in the presence of metal cations. In photocatalysis, the main phenomena occur on the surface of a semiconductor TiO_2 . Beside, the behavior of the pollutant on the surface differs depending on whether alone or in the presence of other pollutants. In addition, some of the work is devoted to the study of the adsorption of phenol (chosen as model molecule of organic pollution) and four metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Fe^{2+} , chosen as representative of heavy metal pollution mineral). The adsorption was studied for each pollutant alone and in competition (study of the adsorption of phenol in the presence of each metal ion).

Several mathematical models (with two, three, four and five parameters) were tested for the modeling of experimental equilibrium of adsorption, in the case of pure solute. It was concluded that the adsorption of phenol and metal cations does not pass through the same mechanisms. The energies of adsorption are calculated. In the case of adsorption in competition between phenol and metal cations, the adsorption decreases from 30 to 60% comparing with the case of pure substances. We tested the model Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) is the modified Freundlich equation. The influence of competition is based on the coefficients a_{ij} . In addition, the extended Langmuir model, modified and extended Langmuir model and competitive Sips are applied successfully, and with them the competitive adsorption is well described and simulated.

The degradation of phenol was studied by photolysis, photocatalysis in aqueous suspension of Degussa P25 TiO_2 in an experimental device Suntest; and Sonolysis in a reactor with ultrasound at a frequency (600 KHz and 70W). Combinations of these methods have been tried as the sonophotolyse, the sonocatalyse and sonophotocatalyse. All experiments were conducted in the absence and presence of metal cations (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Fe^{2+}). In all cases studied, the degradation kinetics of phenol is apparent first-order kinetics. The degradation rate constant is inversely proportional to the initial concentration of phenol. The optimal amount of TiO_2 photocatalysis was determined and equal to 1 g/l in the presence of ultrasound is equal to 0.1 g/l. The presence of metal cations at high concentrations inhibits the degradation of phenol by photolysis, photocatalysis and sonophotocatalyse. However, for Sonolysis, sonocatalyse and sonophotolysis, the presence of all metal cations at high concentrations don't affect the rate of degradation. At low concentrations, only cases of photocatalysis and sonophotocatalyse were studied in the presence of phenol degradation.

Very interesting synergy effects were observed in combination of Photocatalysis and Sonolysis especially for an amount of P25 TiO_2 0,1 g/l.

Keywords: Phenol, photocatalysis, Suntest, adsorption, ultrasonic, titanium oxide, metal cations.

ملخص

إن عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) تعتبر من الطرق الفعالة في معالجة المياه الملوثة بالمواد العضوية في هذا للإطار اهتمامنا بطريقتين من بين هذه الطرق ألا وهما الفوتوكاتاليز (التحفيز الضوئي) وصونوليز (تحتطيم بأشعة ما فوق صوتية) لمعالجة المياه من جزيئة الفينول سواء وحدها أو بوجود كاثيونات معدنية (eF^{2+} و dC^{2+} ، Zn^{2+} ، Cu^{2+}). في حالة التحفيز الضوئي (الفوتوكاتاليز)، التفاعلات الأساسية تحدث على سطح المحفز $P25OiT_2$. بالإضافة، سلوك الملوثات على سطح المحفز يختلف إذا كانت وحدها أو بوجود ملوثات أخرى. أيضا جزء من العمل خصص لدراسة إدمصاص الفينول وأربعة كاثيونات معدنية. هذه الدراسة تمت كل ملوث على حدا أو في حالة منافسة الفينول و أربعة كاثيونات معدنية.

عدة نماذج رياضية جربت لإعطاء صيغة لثابته الحرارة الإدمصاصية و هذه النماذج ذات وسطين، ثلاثة، أربعة، و خمسة وسائط. في حالة الفينول وحده أو بوجود أربعة كاثيونات معدنية. إن إدمصاص الفينول و الكاثيونات المعدنية لا تتم عبر نفس الآليات. إن طاقات الإدمصاص قدرت، في حالة الإدمصاص الثنائي الفينول و كاثيون معدني، الإدمصاص تساقبي و ينقص بنسبة: 30 إلى 60% مقارنة بالحالة الفردية للإدمصاص إن نموذج (SRS) جرب و هو يتماشى مع معادلة Freundlich المعدلة. إن تأثير المنافسة يعتمد على المعاملات a_{ij} بالإضافة إلى نموذج Langmuir الموسع، Langmuir الموسع و المعدل و نموذج Sips التنافسي طبقوا بنجاح في تقدير و محاكاة المنافسة.

إن حركية تحتطيم جزيئة الفينول درست عن طريق تحتطيم بالضوء (photolyse) و التحفيز الضوئي (photocatalyse) في معلق مائي للمحفز ($P25OiT_2$) بواسطة الجهاز النموذج الضوئي (Suntest) يشع في مجال الضوء الشمسي، و بواسطة الإشعاع بالأشعة ما فوق الصوتية في مفاعل دو تواتر 600 كيلو هرتزو الطاقة 70 واط. إن توفيقات ما بين الفوتوكاتاليز و الصونوليز جربت في تحتطيم جزيئة الفينول وحده و بوجود الكاثيونات المعدنية.

في كل الحالات حركية تحتطيم جزيئة الفينول هي من الدرجة الشبه الأولى و ثابتات حركية تحتطيم تتناسب عكسيا مع التركيز الابتدائي للفينول. و الكمية الملائمة من المحفز ($P25OiT_2$) هي 1 غ/ل بالنسبة للفوتوكاتاليز و 0,1 غ/ل بالنسبة لصونوكاتاليز و صونوفوتوكاتاليز. إن وجود الكاثيونات المعدنية بتركيز عالية تعطل تفاعلات تحتطيم الفينول في حالة الفوتوليز و الفوتوكاتاليز و الصونوفوتوكاتاليز بينما لا يوجد تأثير مهم في حالة الصونوليز و الصونوفوتوليز و الصونوكاتاليز. أما في حالة وجود كاثيونات معدنية بتركيز ضعيفة لقد تمت دراسة الفوتوكاتاليز و الصونوفوتوكاتاليز فقط و وجود هذه الكاثيونات يسرع حركية تحتطيم الفينول.

لقد لوحظ وجود ظاهرة Synergie في حالة تزاوج ما بين الفوتوكاتاليز و الصونوليز خاصة بالنسبة لكمية المحفز (TiO_2) P 25 التي تساوي 0,1 غ/ل.

الكلمات المفتاحية: الفينول، تحفيز الضوئي، الامتزاز، موجات ما فوق الصوتية، كاثيونات معدنية، نموذج الشمسي، $P. 25OiT_2$.