

N° d'ordre :

N° de série :

## **THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE**



Pour obtenir le grade de :

**Doctorat en Sciences**

Discipline : Génie des procédés

Réalisé par :

**Mme Nadjat HADJ SALAH Epouse ABES**

### **THEME**

---

**Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en  
suspension et en lit fixe de dioxyde de titane**

---

#### **Devant le Jury :**

Mr A.H. MENIAI	Professeur Université Constantine Algérie.	Mentouri	Président
Mr Med BOUHELASSA	Professeur Université Constantine Algérie.	Mentouri	Rapporteur
Mr E. NAFROUCHAU	Professeur Université de Savoie France.		Co-Rapporteur
Mr B. DAVID	Maitre de conférences Université Savoie France.		Examineur
Mr K. BOUHIDEL	Professeur Université Hadj Lakhdar Batna Algérie.		Examineur
Mr J.M. CHOVELON	Professeur Université de Lyon France.		Examineur

**Année Universitaire: 2011/2012**

## *Remerciements*

Je commence par remercier Mes défunts parents **Mme Hadjira CHERTIOUA** et **Mr Abdelfettah HADJ SALAH**, qui ont été d'un amour et d'une générosité inouïe à mon égard. Je les remercie pour les opportunités qu'ils m'ont données pour avancer personnellement et professionnellement. Je rends grâce pour la chance que j'ai eu de les avoir eus comme parents.

Les travaux de recherches qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés en cotutelle au Laboratoire de l'Ingénierie des procédés de l'environnement, Université Mentouri Constantine Algérie, sous la direction du **professeur Mohamed BOUHELASSA** et le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Bourget du Lac Haute Savoie France sous la direction du **Docteur Bernard DAVID et du Pr. E. NAFFRECHOUX**. Je tiens à leur adresser mes vifs remerciements pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe et d'avoir bien voulu diriger ma thèse. Je leur remercie également pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de ce travail de recherche.

Mes remerciements vont également à :

Monsieur **A. H. MENIAI**, professeur à la Faculté des Science de l'Ingénieur, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude.

Monsieur **K. BOUHIDEL**, professeur à l'université de Batna qui a accepté d'examiner et d'être rapporteur ce travail.

Monsieur **J. M. CHOVELON**, professeur à l'université Claude Bernard Lyon 1, qui m'a fait l'honneur d'être rapporteur de ma thèse.

Au ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique de l'Algérie qui m'a accordé une bourse PNE, qui m'a permis d'avancer dans ma recherche en France.

Je voudrai également remercier tous les membres des laboratoires **LIPE** et **LCME**.

J'adresse mes vifs remerciements à mon époux **Mourad ABES** pour sa patience et son réconfort dans les moments de doutes et de découragement.

Mes remerciements vont également à toute ma famille surtout mon cher frère Med el hadi, sans oublier toute ma belle famille.

Je ne saurai oublier toutes personnes qui a contribué de loin ou de prêt pour la réalisation de ce travail.

*A toi cher MOHAMED ZAKI avec tout mon amour*

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b><i>Chapitre I : Photocatalyse en suspension aqueuse et modélisation</i></b>	<b>4</b>
<b>I. Objectifs</b>	<b>5</b>
<b>II. Introduction</b>	<b>5</b>
II. 1. Pollution des eaux	7
II. 2. Colorant et contamination des eaux	8
II. 3. Adsorption et photocatalyse	12
<b>III. Principe de la photocatalyse</b>	<b>14</b>
III. 1. Caractéristiques physico-chimique du photocatalyseur	18
III. 2. Influence de la structure moléculaire des colorants	19
III. 3. Influence du pH	20
III. 3. 1. Charge en surface de TiO <sub>2</sub>	20
III. 3. 2. Charge en surface des colorants	21
III. 4. Effet des accepteurs d'électrons	23
III. 4. 1. Effet de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24
III. 4. 2 Effet de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ou K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	24
III. 4. 3. Effet de KBrO <sub>3</sub>	25
<b>IV. Partie expérimentale</b>	<b>26</b>
IV. 1. Réactifs	26
IV. 2. Techniques analytiques	28
IV. 3. Caractérisations physico-chimiques des photocatalyseurs	30
IV. 4. Réacteurs photochimiques	36
IV. 4. 1. Dispositif photochimique avec lampe UV	36
IV. 4. 2. Dispositif d'irradiation SUNTEST CPS+	39
<b>V. Efficacité photocatalytique des semiconducteurs vis à vis du phénol</b>	<b>40</b>
V. 1. Expérimentations	40
V. 2. Dégradation photocatalytique du phénol	40
V. 3. Efficacité photocatalytique au regard des propriétés physico-chimiques des semiconducteurs	41
V. 4. Conclusions	47
<b>VI. Dégradation photocatalytique du colorant Vert Cibacron</b>	<b>48</b>
VI. 1. Etude thermodynamique de l'adsorption du Vert Cibacron sur TiO <sub>2</sub> -P-25	48
VI. 1. 1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	48
VI. 1. 2. Isothermes d'adsorption	49
VI. 1. 2. 1. Concepts sur l'adsorption	49
VI. 1. 2. 2. Les différentes étapes de l'adsorption	50
VI. 1. 2. 3. Mode d'adsorption	50
VI. 1. 2. 4. Aspect thermodynamique de l'adsorption	53
VI. 1. 2. 5. Les différents modèles d'isothermes	54
VI. 1. 2. 5. 1. Isotherme de Langmuir	55
VI. 1. 2. 5. 2. Isotherme de Freundlich	56
VI. 1. 2. 5. 3. Isotherme d'Elovich	57
VI. 1. 2. 5. 4. Isotherme de Temkin	57

VI. 1. 2. 5. 5. Isotherme de Dubinin-Raduskevich	58
VI. 1. 2. 5. 6. Isotherme de Fowler-Guggenheim	58
VI. 1. 2. 5. 7. Isotherme de Hill	59
VI. 1. 2. 5. 8. Isotherme d'adsorption du Vert Cibacron sur TiO <sub>2</sub> P-25	60
VI. 1. 3. Effet de la température sur l'isotherme d'adsorption	63
VI. 1. 4. Effet du pH sur l'adsorption du colorant Vert Cibacron	64
VI. 2. Cinétique d'adsorption du Vert Cibacron sur TiO <sub>2</sub> P-25	66
VI. 2. 1. Cinétique du pseudo second ordre	66
VI. 2. 2. Equation d'Elovich	71
VI. 2. 3. Modèle de diffusion intra-particulaire	73
VI. 2. 4. Cinétique de désorption de RG12 du TiO <sub>2</sub>	75
VI. 3. Etude de la dégradation photocatalytique du Vert Cibacron	76
VI. 3. 1. Effet de la concentration initiale en RG12	76
VII. 3. 2. Influence du pH sur la photocatalyse	78
VI. 4. Interprétation des cinétiques de décoloration du Vert Cibacron	79
VI. 4. 1. Modèle de Langmuir Hinselwood	81
VI. 4. 2. Le modèle d'Ollis et « Direct-Indirect »	83
VI. 4. 3. Elaboration d'un modèle basé sur les études cinétique et thermodynamique d'adsorption/désorption et de photodégradation du colorant RG12	92
VI. 4. 3. 1. Adsorption sans compétition	99
VI. 4. 3. 2. Adsorption avec compétition	100
<b>VII. Conclusions</b>	<b>102</b>
<b>Références Chapitre I</b>	<b>103</b>
<b><i>Chapitre II : Dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque, le Vert Cibacron, sur lit fixe de TiO<sub>2</sub> - P25</i></b>	<b>114</b>
<b>I. Objectifs</b>	<b>115</b>
<b>II. Introduction</b>	<b>115</b>
<b>III. Contexte général</b>	<b>116</b>
<b>IV Bibliographie</b>	<b>118</b>
<b>IV. 1. Méthodes de fixation du catalyseur</b>	<b>118</b>
IV. 1. 1. Fixation du catalyseur par la méthode PMTP	118
IV. 1. 2. Revêtement par génération in situ du catalyseur	120
IV. 1. 3. Nature du support	120
IV. 1. 3. 1. Influence de la nature chimique du support	120
IV. 1. 3. 2. Influence de la géométrie du support	122
<b>IV. 2. Configuration des réacteurs à lit fixe</b>	<b>122</b>
IV. 2. 1. Réacteur annulaire avec garnissage de fibre de verre	122
IV. 2. 2. Réacteur utilisant des monolithes	123
IV. 2. 3. Réacteur en cascade	124
IV. 2. 4. Réacteur incliné	125
<b>V. Partie expérimentale</b>	<b>126</b>
V. 1. Réactifs	126
V. 2. Analyses	126
V. 3. Montage expérimental, source UV	126

V. 3. 1. Préparation des dépôts de TiO <sub>2</sub> -P25 sur plaques de verre	127
V. 3. 2. Caractérisation des dépôts	129
<b>VI. Traitement photocatalytique en lit fixe</b>	<b>130</b>
VI. 1. Influence de la vitesse de recirculation	131
VI. 2. Influence de la concentration initiale en colorant	132
VI. 3. Influence de l'eau oxygénée sur la dégradation photocatalytique	136
<b>VII .Conclusion</b>	<b>138</b>
<b>Références Chapitre II</b>	<b>139</b>
<b><i>Chapitre III : Dégradation sonochimique du Vert Cibacron</i></b>	<b>144</b>
<b>I. Objectifs</b>	<b>145</b>
<b>II. Introduction</b>	<b>145</b>
II.1. Conditions physicochimiques générées par les ultrasons et réactivité	147
II. 2. Mécanisme sonochimique mis en jeu dans la dégradation des colorants	151
II. 3. Etude du couplage ultrasons/photocatalyse	156
<b>III. Résultats, discussions</b>	<b>158</b>
III. 1. Réacteurs photochimique et à ultrasons	158
III. 2. Mesure de l'activité ultrasonore	159
III. 2. 1. Mesure calorimétrique	160
III. 2. 1. Dosimétrie chimique	161
III. 3. Décoloration du vert cibacron RG12	166
<b>IV. Conclusion</b>	<b>170</b>
<b>Références Chapitre III</b>	<b>171</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>174</b>
<b>Abstract</b>	<b>177</b>
<b>Résumé</b>	<b>178</b>

## *Introduction générale*

De part son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables dans des conditions aérobies en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondant nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits). Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à deux types de molécules :

- (i) le phénol qui constitue pour la plupart des colorants, la matière première dans le procédé de synthèse, et qui par conséquent est susceptible d'être retrouvé dans les rejets aqueux de l'industrie textile ,
- (ii) le colorant Vert Cibacron (RG12), colorant azoïque qui pose un réel problème de contamination des eaux du à l'activité d'une industrie locale en Algérie, et, dont la dégradation a été très peu étudiée dans la littérature.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (AOPs) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Les AOPs sont basés essentiellement sur la production d'espèces actives et peu spécifiques telles que des radicaux hydroxyles. La photocatalyse apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la minéralisation des composés organiques sélectionnés que sont le phénol et le colorant Vert Cibacron (RG12).

Le premier chapitre de ce travail est consacré à la mise en évidence de l'importance des propriétés physiques des semiconducteurs dans les réactions de photocatalyse, comme :

- le diamètre des particules,

- la taille des cristallites,
- la structure cristallographique,
- les propriétés électroniques,
- la composition chimique
- ainsi que la capacité d'adsorption.

Le polluant modèle pris dans cette première étude est le phénol, et les semiconducteurs dont on a comparé l'efficacité photocatalytique sont le ZnO, TiO<sub>2</sub> P25, ainsi que deux autres oxydes de titane dénommés TiO<sub>2</sub>A<sub>1</sub> et TiO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>. Après cette première étude, la dégradation photocatalytique du colorant RG12 en présence de TiO<sub>2</sub> P25 est examinée en alliant à la fois des investigations thermodynamique et cinétique sur le processus d'adsorption (influence du pH, concentration initiale et température) avec les cinétiques de photodégradation en suspension aqueuse pour deux systèmes d'irradiation distinct, à 350 nm et sous irradiation solaire. Les modèles existant dans la littérature sont passés en revue, le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H), le modèle de Ollis et le modèle nommé «Direct-Indirect». Ce dernier remet en cause dans son principe le fait que la production de radicaux OH<sup>•</sup> par les molécules d'eau et/ou les ions OH<sup>-</sup> au contact des trous positifs du photocatalyseur soit impossible thermodynamiquement et cinétiquement. Contrairement au premier modèle de L-H, les deux derniers modèles permettent de prévoir l'influence du flux photonique sur la constante de vitesse de dégradation du polluant. Par contre, ils s'avèrent peu convaincant pour prédire l'influence de la concentration en polluant sur ces mêmes constantes de vitesse. Un nouveau modèle a donc été élaboré, basé sur l'existence d'un phénomène de compétition d'adsorption à la surface du photocatalyseur entre les différentes espèces présentes dans le milieu : le colorant, les sous-produits de dégradation, les molécules d'eau et ions hydroxydes, ainsi que le dioxygène présent en solution et à la surface du TiO<sub>2</sub>.

Dans un deuxième chapitre, nous nous sommes intéressés l'optimisation du procédé photocatalytique en lit fixe. En effet, le problème de la récupération du photocatalyseur après mise en suspension aqueuse pour le traitement, reste encore un des freins majeurs à la large diffusion de cette technique. Pour cela, la fixation du photocatalyseur sur un support solide (plaque de verre) par la méthode PMTP (Previd Made Titanium Powder) a été choisie. L'effluent à traiter circule alors au-dessus de la plaque de verre sur laquelle le TiO<sub>2</sub> est déposé et est irradié à 254 nm. La caractérisation des dépôts de TiO<sub>2</sub> par MEB et DRX a permis de montrer que ces derniers étaient homogènes. L'influence de divers paramètres sur la cinétique

de dégradation photocatalytique du colorant RG12 comme (i) la concentration initiale en colorant, (ii) la vitesse d'écoulement de la phase liquide dans le réacteur, (iii) la distance entre le réacteur et la source lumineuse, a été étudiée et permis d'optimiser le procédé. Les cinétiques de photodégradation du colorant en lit fixe sont ensuite examinées par rapport au modèle classique de Langmuir-Hinshelwood et par rapport au modèle élaboré mettant en œuvre un processus d'adsorption compétitive.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la dégradation du colorant vert Cibacron par voie sonochimique (action des ultrasons), et à l'apport du couplage sonochimie/photocatalyse par rapport aux deux processus isolés. Les expériences seront menées à haute fréquence 500 kHz pour les ultrasons de puissance et au SUNTEST pour la photocatalyse. Parallèlement à la dégradation du colorant RG12, le dosage des espèces actives générées dans les deux systèmes réactionnels et lors du couplage a été réalisé et comparé.

Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans cette thèse est ensuite dressée.



# *Chapitre I*

## *Photocatalyse en suspension aqueuse et modélisation*

## ***I. Objectifs***

Le présent chapitre comprend deux parties distinctes :

- La première partie est une contribution à la mise en évidence de l'importance des propriétés physiques des semiconducteurs dans les réactions de photocatalyse, à savoir : le diamètre des particules, la taille des cristallites, la structure cristallographique, les propriétés électroniques, la composition chimique ainsi que les capacités d'adsorption. Le polluant modèle utilisé est le phénol, et les semiconducteurs dont nous avons comparé l'efficacité photocatalytique sont le ZnO, le TiO<sub>2</sub> P25 (Dégussa), ainsi que deux autres oxydes de titane dénommés TiO<sub>2</sub>A<sub>1</sub> et TiO<sub>2</sub>A<sub>2</sub> qui se différencient du Degussa par leur granulométrie et leur composition (Prolabo).
- La deuxième partie est consacrée à la modélisation de la dégradation photocatalytique du colorant vert cibacron *T3G-E* (ou CI reactive green 12) en dispersion aqueuse, en présence du photocatalyseur TiO<sub>2</sub>-P25 Degussa. Nous avons allié l'étude thermodynamique et cinétique de l'adsorption du colorant sur TiO<sub>2</sub> ainsi que les paramètres pouvant influencer cette étape initiale, tels que le pH, la concentration initiale en vert cibacron et la température, avec la modélisation proprement dite du processus de dégradation photocatalytique du colorant.

Dans la première partie, le phénol a été choisi non pas pour l'intérêt propre de sa dégradation photocatalytique, car cette molécule a été largement étudiée dans la littérature, mais pour sa simplicité de mise en œuvre d'un point de vue analytique. En effet l'objectif réside dans la comparaison des performances des semiconducteurs considérés, basée sur une approche originale. Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés cette fois-ci à la dégradation photocatalytique du vert Cibacron, colorant qui a été très peu étudié dans la littérature. Les montages expérimentaux relatifs à chaque volet d'étude sont différents, et seront décrits en détail dans la partie expérimentale. Bien que les deux parties décrites soient indépendantes, elles ont malgré tout un lien, car, elles sont dédiées chacune à un aspect bien particulier du processus photocatalytique. Les conclusions retenues lors de l'étude sur le phénol sur le choix du photocatalyseur seront exploitées ensuite pour la dégradation du colorant vert cibacron.

## ***II. Introduction***

Les premiers colorants synthétiques sont considérés comme ayant apparus en 1858 lorsque le chimiste anglais W.H. Perkin tenta de synthétiser de la quinine artificielle afin de contrecarrer les épidémies de paludisme. De nombreux colorants synthétiques sont à la suite

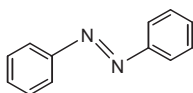
synthétisés et produit industriellement. Cette activité s'accélère surtout après la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé (*Hammami et al. 2008*). En 1991 la production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an (*Hammami et al. 2008*). Chaque colorant est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre. La couleur visible des colorants résultent principalement de la présence de doubles liaisons conjuguées et d'autres chromophores tels que les liaisons C=C, les cycles aromatiques et les hétérocycliques contenant de l'oxygène, du soufre ou de l'azote (*Carrière et al. 1991*) ainsi que des groupements auxochromes permettant d'assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou d'établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer.

Le *Tableau (I.1)* ci-dessous reprend les chromophores et auxochromes habituellement utilisés dans la synthèse des colorants.

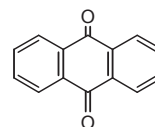
<i>chromophore</i>	<i>auxochrome</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

**Tableau (I.1):** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (*Hammami et al. 2008*).

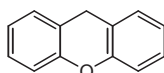
Nous pouvons classer les colorants soit, selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon leur domaine d'application.



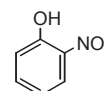
Colorant azoïque (diazobenzène)



Colorant anthraquinonique (anthraquinone)



Colorant xanthénique (xanthène)



Colorant phénolique (nitrophénol)

**Schéma (I.1):** Exemple de structure chimique type de colorants.

Parmi la totalité des colorants disponibles sur le marché, 60% à 70% d'entre eux sont utilisés dans l'industrie textile. Les autres applications possibles se font dans l'industrie alimentaire, la peinture, le bâtiment, l'automobile, l'imprimerie, la cosmétique, la chimie et dans la plasturgie. Les colorants les plus présents dans le textile sont des colorants azoïques contenant une ou plusieurs fonctions azo (-N=N-). Si ces derniers possèdent de bonnes propriétés de fixation sur les fibres textiles, ils peuvent néanmoins s'avérer toxiques, être mutagènes (*De Aragao et al. 2005*) et cancérigènes (*Sahel et al. 2007*).

### **II. 1. Pollution des eaux**

Parce que l'industrie textile utilise de grands volumes d'eau, un grand nombre de colorants est rejeté dans l'environnement. La quantité libérée dans le milieu naturel est estimée entre 15 et 20% de la production mondiale (*Vaidya et Datye 1982, Spadaro et al. 1994, Houas et al. 2001*). La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Par ailleurs, en répondant à des critères socio-économiques, l'industrie textile est encline à synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet. Les effluents contenant des colorants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les eaux de réception (*Tan et al. 2008*). Les colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité des structures chimiques et de la présence de cycles aromatiques (*Brown et Laboureur 1983, Chang et Lin, 2000, Robinson et al. 2001, Figueiredo et al. 2005*). Par ailleurs, dans des conditions anaérobies les colorants azoïques peuvent être réduits en sous-produits cancérigènes (*Chung et al. 1981*). Parmi ceux-ci, le phénol qui constitue une matière première de base dans la fabrication des colorants de ce fait, est souvent trouvé dans les effluents issus de l'industrie textile. En raison de leur forte toxicité dans l'eau, les composés phénoliques sont particulièrement ciblés en pollution de l'eau. D'autre part, les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques) présentent l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boue à forte concentration en colorant, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse. L'ozonation et la chloration sont des traitements qui peuvent également être utilisés pour la destruction de colorants, mais la première est encore chère et la deuxième ne réduit pas la quantité de carbone dans l'effluent (*Lin et Lin 1993*).

L'utilisation des colorants synthétiques par l'industrie algérienne (textiles, papiers) a une influence importante sur les eaux de rejets qui sont souvent utilisées par les agriculteurs comme eaux d'irrigation. Les procédés classiques de leur élimination (biologique, adsorption sur charbon actif, osmose inverse) restent inadaptés à une réglementation de plus en plus sévère et la présence de ces colorants dans les rejets posent des problèmes de santé publique.

## ***II. 2. Colorant et contamination des eaux***

L'évolution de la réglementation implique la nécessité de mettre en place un traitement des eaux de haute qualité alors que les eaux usées sont des mélanges de composés organiques et inorganiques très complexes. L'utilisation de combinaison des différentes techniques physico-chimiques est alors indispensable pour arriver à ce but. Parmi ces techniques spécifiques les processus d'oxydation avancés AOPs ont émergé depuis une vingtaine d'années sans que leur application industrielle soit très importante (***Lin et Lin 1993, Arslan et al. 2001***). Parmi les AOPs on trouve la *sonolyse*, la *radiolyse*,  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}/hv$ , la photocatalyse apparaît comme l'un des plus simples méthodes AOPs, capable de produire des espèces actives, pour conduire à la minéralisation des composés organiques, y compris les colorants (***Liu et al. 1999, Houas et al. 2001, Konstantinou et al. 2004, Damardji et al. 2009***).

Dans les réactions de photocatalyse, les semiconducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photocatalyseurs ». Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

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

Pour qu'un semi-conducteur soit photochimiquement actif, le potentiel redox, des trous photogénérés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux  $OH^\bullet$ , pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion superoxyde  $O_2^{\bullet -}$  (***Bhantkhande et al. 2001***). Le *tableau(I.2)* donne l'énergie et la position de la bande gap de certains photocatalyseurs.

<i>Photocatalyseur</i>	<i>Energie de la bande gap (eV)</i>	<i>Photocatalyseur</i>	<i>Energie de la bande gap (eV)</i>
Si	1,1	ZnO	3,2
TiO <sub>2</sub> (rutile)	3,0	TiO <sub>2</sub> (anatase)	3,2
WO <sub>3</sub>	2,7	CdS	2,4
ZnS	3,7	SrTiO <sub>3</sub>	3,4
SnO <sub>2</sub>	3,5	WSe <sub>2</sub>	1,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1

**Tableau (I.2):**Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs (*Bhantkhande et al. 2001*).

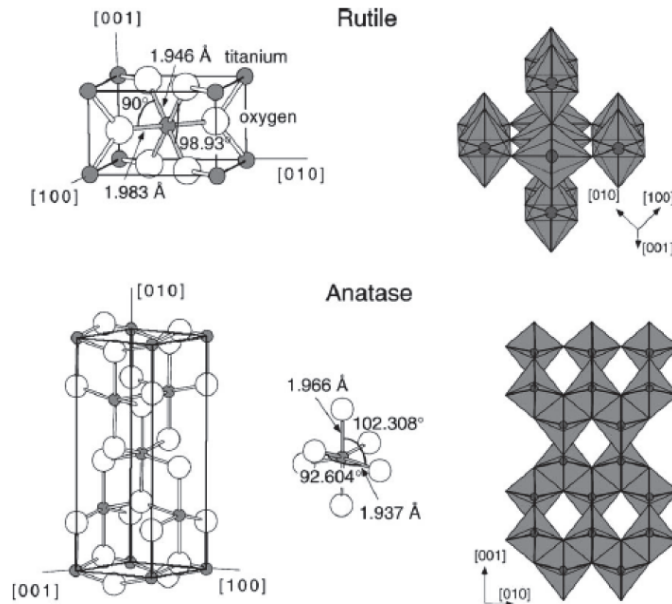
A travers la bibliographie, il apparaît que l'oxyde de zinc et surtout l'oxyde de titane sont les semiconducteurs les plus étudiés dans les applications en photocatalyse. L'oxyde de zinc a fait l'objet d'intérêt dès les années 1970. Ce matériau a des propriétés fondamentales attractives, une large bande de gap, une grande énergie de liaison d'excitation, une structure géométrique hexagonale compacte et non toxique (*Ozerov et al. 2000*). Le *tableau (I.3)* suivant présente quelque propriétés de ZnO.

<i>Propriétés électriques</i>	
Energie de cohésion de la liaison Zn-O (eV)	-5,658
Point de fusion à 1.06 Bars (°C)	1975
Chaleur spécifique (w.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) à 20°C	37
A 1000°C	4
E <sub>g</sub> (eV) à 27°C	3,1~3,2
Liaison Zn-O (A°)	2,016
Liaison O-O (A°)	5,304

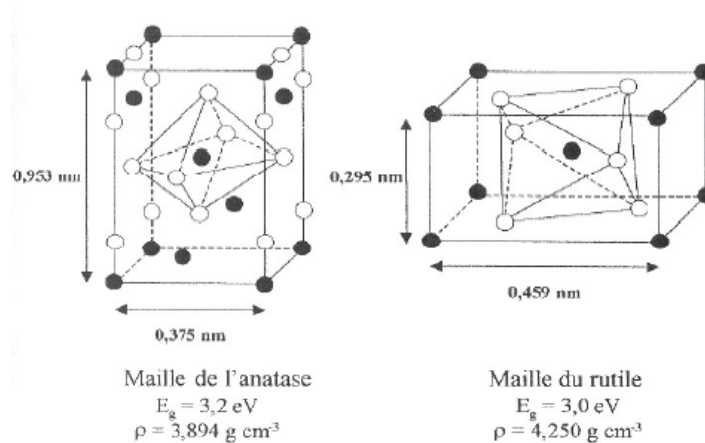
**Tableau (I.3) :** Propriétés électriques du ZnO (*Xiao et al. 2006*).

L'oxyde de titane est le photocatalyseur qui a été globalement le plus étudié dans la littérature. Il peut permettre d'obtenir de très hauts rendements dans les réactions de dégradation photocatalytique des composés organiques (*Bahnemann et al. 1999, Fujishima et al. 2000, Zielinska et al. 2001, Daneshvar et al. 2004, Konstantinou et Albanis 2004, Bhantkhande et al. 2001*). Le TiO<sub>2</sub> peut être cristallisé en trois polymorphes différentes : anatase (quadratique), rutile (tétraгонаle) et métastable brookite (orthorhombique). La photoactivité de l'anatase est

supérieure à celle du rutile. Le  $\text{TiO}_2$  anatase est un polymorphe stable dans le domaine de basse température, mais il se reconverti en rutile à des températures supérieures à 500-600°C. La taille des noyaux critiques pour la formation du rutile est estimée dans la plage 40-50nm (*Calza et al. 2007*).



presentant les longueurs et les angles entre atomes (*Tracy 2000*).



**Schéma (I.3) :** Schéma de maille de  $\text{TiO}_2$  sous forme anatase et rutile (*Haddou et al. 2010*).

Les largeurs de la bande interdite du dioxyde de titane pour la forme anatase et rutile sont donnés dans le *Tableau (I.2)*. Le  $\text{TiO}_2$  absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 387 et 413 nm respectivement pour les formes anatase et rutile. Le  $\text{TiO}_2$ -P25 Degussa est l'oxyde de titane le plus utilisé dans la plupart des applications de réactions de dégradation photocatalytique. La proportion entre les deux phases est 80 % anatase - 20% rutile. Les secrets de synthèse de Degussa font que ce matériau n'a jamais pu être préparé à l'identique, puisque des mélanges reconstitués anatase-rutile dans les mêmes proportions ne conduisent jamais aux mêmes résultats

(*Chakrabarti et Dutta 2004*). Plusieurs auteurs rapportent que le traitement thermique de TiO<sub>2</sub> anatase (T>500°C) conduit à la formation rapide du rutile, en grains plus grand que ceux de l'anatase. La comparaison directe entre la photoactivité des deux polymorphes est donc, nécessairement affectée par la texture et les différences morphologiques. Le mélange des phases anatase-brookite a donné aussi une très bonne activité photocatalytique, identique à celle observée par l'anatase-rutile P25 commercial (*cappelletti et al. 2004*).

Avec juste 5% du rayonnement solaire utilisé dans le processus photocatalytique, il existe une potentialité énorme d'augmentation des rendements en faisant en sorte que le photocatalyseur puisse capter la totalité du spectre solaire entre 290 <math>\lambda</math><math><800\text{ nm}</math> (*Tracy. 2000, Yusuf et al. 2005, Fang han et al. 2009, B.C. Bianco Prevot et al. 2001, Bouzaida et al. 2004, Zhang et al. 1997, Madronich and Flocke 1999, Bahnemann et al. 1999, Fang han et al. 2009*). Les auteurs précisent également dans leur travaux que les colorants peuvent être utilisés en photocatalyse pour augmenter l'activité de TiO<sub>2</sub> et élargir son activité spectrale jusqu'au domaine du visible. L'excitation de la molécule de colorant sous lumière visible conduit à un transfert d'électron de la molécule de colorant vers la bande de conduction du semiconducteur formant ainsi un radical cation (colorant réduit) qui sera par la suite oxydé par l'anion superoxyde O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Le colorant joue le rôle à la fois de photosensibilisateur et de substrat à dégrader (*Fang Han et al. 2009, Chen et ray 1999, Özcan et al. 2006, Zhang et al. 1998, Zhang et al. 1997, Damardji et al. 2009*).

L'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille des particules de TiO<sub>2</sub> permet également d'accroître l'efficacité de la réaction en photocatalyse comme cela a été montré avec le suivi de la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant des nanoparticules d'oxyde de titane, préparées par la méthode sol-gel en présence et en absence d'ions fluorure (*Calza et al. 2007*). Le catalyseur avait subi un traitement hydrothermique puis une calcination dans le but d'augmenter la cristallinité des particules. Une relation étroite a été trouvée entre le taux de disparition du phénol et la taille des particules, avec une efficacité maximale lorsque la combinaison de particules de grande taille (7,8 nm) et des sites de surface couverts par le fluorure est réalisée (*calza et al. 2007*).

Si avant les années 2000, le débat était centré principalement sur la nature de la phase cristallisée anatase, rutile ou brookite et du rapport entre ces deux phases, il porte aujourd'hui sur l'augmentation de la surface spécifique par la réduction en taille des particules de TiO<sub>2</sub>. Cette dernière voie d'exploration conduit à la recherche et à l'utilisation de nanomatériau, permettant d'accroître davantage l'efficacité des rendements photocatalytiques (*Calza et al. 2007, Cappelletti et al. 2008, Ardizzone et al. 2007*).



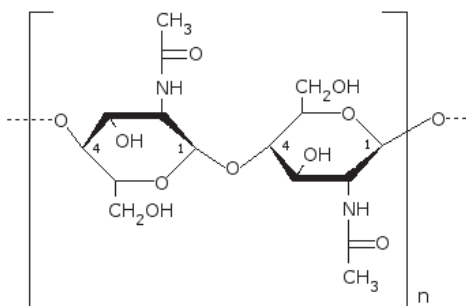
### ***II. 3. Adsorption et photocatalyse***

Certains colorants peuvent être photodécolorés en présence de rayons UV-C à différents pH, avec une cinétique apparente de premier ordre. En effet, des radicaux hydroxyles et hydroperoxyles sont générés lorsque les UV sont absorbés par l'eau en présence d'oxygène. (*Chu et Ma 1998*). A pH élevé, le taux de décoloration par photolyse de certains colorants se fait par le clivage des chaînes conjuguées. L'efficacité de ce processus est la suivante vis à vis des colorants : anthraquinone insoluble < anthraquinone soluble < diazo  $\approx$  triazo < polyazo < Cu monoazo. Cependant de nombreux travaux ont montré que la photolyse directe est bien moins efficace que la photocatalyse.

Bien que dans le procédé photocatalytique, les substrats qui doivent être dégradés sont généralement adsorbés à la surface de  $TiO_2$  (*Liu et al. 1999, Herrmann et al. 1999, Aarhi et Madras 2007*), certaines études montrent que l'oxydation du substrat peut se produire sans phénomène d'adsorption. Il s'agit en particulier de composés solubles dans l'eau, tels que les herbicides de type phénylurée et de colorants azoïques tels que Black 5, Red 239 et Yellow17 (*Parra et al. 2002, Vulliet et al. 2003, Fresno et al. 2005, Bergamini et al. 2009, Ollis 2005*). Aucune relation structure - réactivité n'a pu à ce jour être mise en évidence. Si l'aspect thermodynamique du processus d'adsorption est important, l'aspect cinétique l'est tout autant. Curieusement très peu de travaux tiennent compte à la fois des aspects thermodynamiques et cinétiques de l'adsorption se produisant à la surface du  $TiO_2$ -P25 (*Konstantinou et Albanis 2004*). La majorité d'entre eux concernent la cinétique de sorption des colorants synthétisés sur les nouvelles nanoparticules de  $TiO_2$  ou de nanotubes de titanate (*Belessi et al. 2009, Abramian et El-Rassy 2009, Xiong et al. 2010*). Pour ces derniers photocatalyseurs, les auteurs ont montré que la cinétique est mieux décrite par un modèle cinétique de pseudo-second ordre que de premier ordre. Ces constatations sur le  $TiO_2$  sont en accord avec de nombreuses études réalisées sur l'adsorption des colorants sur différents matériaux minéraux poreux tels que les argiles (*Özcan et al. 2005*), le charbon activé (*Hammed et al. 2008*) et sur de la biomasse constituée par des déchets naturels (*Figueiredo et al. 2005*). Un mécanisme de chimisorption apparaît comme l'étape contrôlant la vitesse du processus d'adsorption sur ces matériaux (*Ho et McKay 1999*). En outre, très peu de travaux ont examiné les transferts de masse du polluant de la phase aqueuse vers la surface active de  $TiO_2$ , ou près de la couche de Gouy du matériau, ainsi que l'applicabilité du modèle de diffusion intraparticule au sein des pores du photocatalyseur.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux aspects thermodynamiques et cinétiques du mécanisme d'adsorption du vert cibacron *T3G-E* sur le  $TiO_2$ -P25 en suspension

aqueuse. Le vert cibacron (ou CI reactive green 12) est un colorant azoïque issue de l'industrie textile, qui a été choisi comme molécule modèle car il a été très peu étudié dans la littérature. Seul le travail de *Figueiredo et al. (2000 et 2005)* concerne l'adsorption du vert cibacron sur de la chitine et ceci en colonne et en réacteur batch.



**Schéma (I.4) :** Motif de la chitine : principal composant de la carapace des insectes, crustacés et arachnides.

Bien que le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  soit le photocatalyseur le plus utilisé dans le monde comme un matériau de référence, aucune étude complète tenant compte à la fois des aspects thermodynamiques et cinétiques sur l'adsorption n'est connue à notre connaissance. Notre travail concerne les points suivants:

- Mise en évidence de l'importance des propriétés physiques des semiconducteurs dans les réactions de photocatalyse

- Dégradation photocatalytique du phénol,
- Evaluation de l'activité catalytique par la mesure de résistivité des catalyseurs,
- Diamètre des cristallites des oxydes de titane

- Aspect thermodynamique :

- Un test des différents modèles existants décrivant l'isotherme d'adsorption du colorant sur  $\text{TiO}_2$ : Langmuir, Freundlich, Elovich, Fowler-Guggenheim, Hill, Temkin
- L'examen de l'effet de la température sur l'adsorption
- L'examen de l'effet du pH sur l'adsorption
- L'influence de la température sur l'adsorption et la détermination de la part de la chimisorption par rapport à la physisorption

- Aspect cinétique :

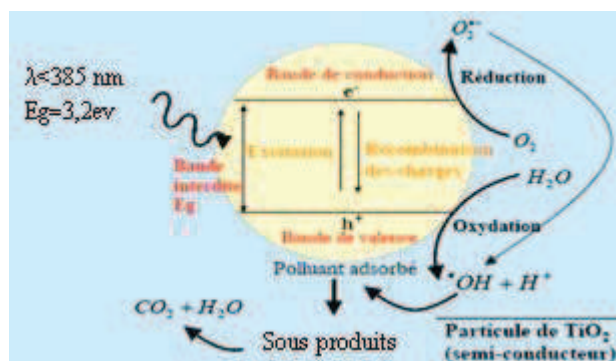
- La vérification du modèle cinétique d'adsorption: premier ordre, premier ordre apparent, pseudo-seconde ordre, Elovitch et le modèle intraparticulaire.
- Etude de la cinétique de désorption du colorant sur le  $\text{TiO}_2$

- Etude photocatalytique :

- Examen des modèles classiques de type Langmuir-Hinshelwood
- Examen du modèle photocatalytique de Ollis et « Direct-Indirect »
- Elaboration d'un nouveau modèle photocatalytique prenant en compte les aspects cinétiques du procédé photocatalytique de dégradation du colorant et également les aspects thermodynamique et cinétique de l'adsorption.

### III. Principe de la photocatalyse

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de  $\text{TiO}_2$  par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 385 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV (Schéma I.5),



**Schéma (I.5) : Principe de la photocatalyse (Ameta et al. 1999).**

Sous excitation lumineuse, les électrons ( $e^-$ ) de la bande de valence (BV) du  $\text{TiO}_2$  passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté  $h^+$ ) dans la BV selon la réaction I.1. Ces paires électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur (réaction I.2), ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu. En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  (potentiel d'oxydation 2,8V) selon la réaction I.3 (Schiavello et al. 1988, Ollis et al. 1993, Tang et An et al. 1995-A, Chakrabarti et Dutta 2004). En présence d'un polluant en solution aqueuse, ce dernier peut céder un électron à un trou  $h^+$  et s'oxyder sous la forme primaire d'un radical cation. L'oxydation de cette dernière espèce se

poursuivra jusqu'à minéralisation complète grâce notamment aux espèces actives de l'oxygène ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) générées par les réactions I.3 à I.9.

Les réactions peuvent être décrites comme suit (**Bhatkhande et Pangarkar 2001**) :

Excitation :



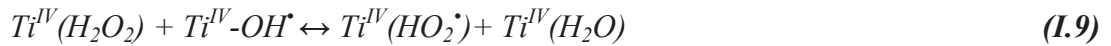
Recombinaison :



Piégeage :



Autres réactions :

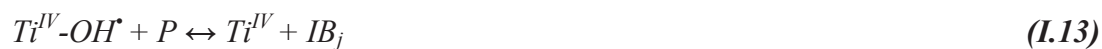


L'adsorption de polluants organiques (P) et la photogénération des intermédiaires ( $\text{IB}_j$ ) se font selon :



Les radicaux hydroxyles attaquent en premier les polluants organiques générant des intermédiaires.

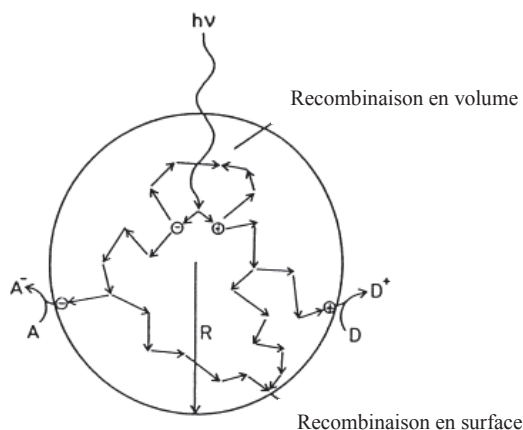




Les radicaux hydroxyles attaquent les intermédiaires générant d'autres intermédiaires :



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons (*eq. I.1*) dépend principalement de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. Si l'intensité lumineuse est trop importante, il a été montré qu'un phénomène de recombinaison électron-trou se produisait, inhibant le phénomène photocatalytique (**Hermann et al. 1999, 1995**), l'optimum apparaît pour un flux de 250W/m<sup>2</sup>.



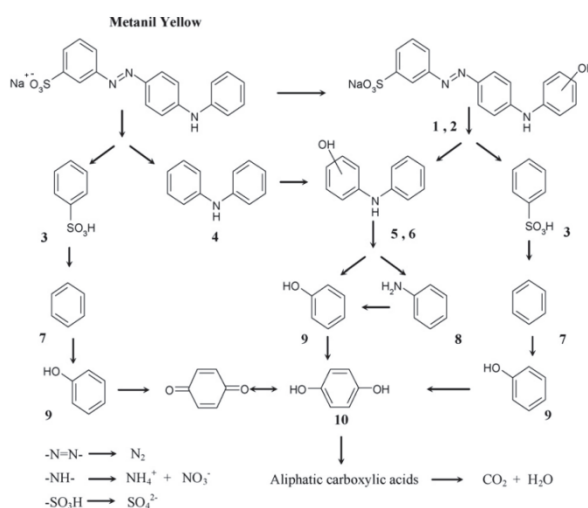
**Schéma (I.6) :** Sort des électrons et des trous dans une particule sphérique de l'oxyde de titane en présence des molécules accepteur (A) et donneur (D), selon **Hermann et al. (1995)**.

Dans le système de photo-oxydation UV/TiO<sub>2</sub> deux voies de réactions sont prévues. L'une concerne les réactions d'oxydation causées par les trous positifs conduisant à la formation de radicaux hydroxyles, l'autre concerne les réactions de réduction résultant du transfert d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction (**Tang et An 1995-A**).

Généralement les meilleures performances photocatalytiques observées avec un maximum de rendements quantiques sont toujours obtenues avec le dioxyde de titane. En outre, l'anatase est la forme allotropique la plus active parmi les différentes formes disponibles. L'anatase est thermodynamiquement moins stable que le rutil, mais sa formation est cinétiquement favorisée à basse température (<600°C). C'est ce qui pourrait expliquer la grande

densité de sites de surface actifs au niveau de l'adsorption et donc pour la catalyse (*Hermann et al. 1995*).

Afin de confirmer que les radicaux hydroxyles sont bien les espèces oxydantes primaires formées, *Muruganandha et Swaminathan (2005)* ont montré que l'ajout d'isopropanol, connu comme inhibiteur de HO $\cdot$ , diminue la dégradation photocatalytique du *Reactive Orange 4*. Pour les colorants azoïques, une réaction de type "azolinkage" se produit avec les radicaux hydroxyles, qui oxydent les carbones en  $\alpha$  de la double liaison azo. Les fragments produits par la rupture de la liaison azoïque de la molécule correspondent alors aux intermédiaires primaires de la réaction. Les analyses des intermédiaires issus de la dégradation photocatalytique du colorant Acid Blue 25 et du Metanil jaune (*Schéma (I.7)*) ont montré également qu'il s'agissait bien de sous-produits possédant la même structure de base que le colorant de départ (*Bouzaida et al. 2004, Sleiman et al. 2007*).



**Schéma (I.7) :** Schéma de dégradation photocatalytique du colorant azoïque Metanil jaune proposé par *Sleiman et al. (2007)*

La photocatalyse apparaît bien appropriée non seulement à la décoloration des effluents aqueux, mais aussi à leur dégradation qui peut être menée jusqu'à la formation des produits de minéralisation CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (*Bouzaida et al. 2004, Moser et al. 1986, Moon et al. 2003*).

L'efficacité de la dégradation photocatalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que la nature du photocatalyseur, sa concentration en suspension dans l'eau, l'intensité lumineuse, la concentration en O<sub>2</sub> dissous, la température, le pH et la concentration en polluants

(*Guettaï et Ait Amar 2005, Chen et Ray 1999, Vulliet et al. 2003, Sleiman et al. 2007, Lin et al. 2009*). Elle peut dépendre également du taux d'adsorption des molécules à la surface du semi conducteur (*Bouzaida et al. 2004, Guettaï-Part II 2005, Zhan et al. 1998, Liu et al. 1999, Herrmann et al. 1999, Aarathi et Madras 2007*). A l'inverse divers travaux mentionnent tout de même une activité photocatalytique sans adsorption, avec des composés solubles dans l'eau, tels que les herbicides de type phénylurée et certains colorants *Black 5, Red 239 et Yellow17* (*Parra et al. 2002, Fresno et al. 2005, Bergamini et al. 2009, Ollis 2005*).

### **III. 1. Caractéristiques physico-chimiques du photocatalyseur**

De très hauts rendements de dégradation photocatalytique sur des composés organiques ont été observés dans de nombreux travaux en utilisant le TiO<sub>2</sub> comme semi conducteur, ce qui démontre que le TiO<sub>2</sub> est un matériau de grande importance (*Bahnemann et al. 1999, Fujishima et al. 2000, Zielinska et al. 2001, Daneshvar et al. 2004, Konstantinou et Albanis 2004*).

- Le premier critère d'importance concerne les caractéristiques réelles des particules d'oxydes, en ce qui concerne à la fois les caractéristiques structurales et morphologiques (*Calza et al. 2007*). Le TiO<sub>2</sub>, peut être cristallisé en trois polymorphes différentes : anatase (quadratique), rutile (tétragonale) et métastable brookite (orthorhombique). La photoactivité de l'anatase est généralement supérieure à celle du rutile. Le TiO<sub>2</sub> anatase est un polymorphe stable dans le domaine de basse température, mais il se reconvertit en rutile à des températures supérieures à 500-600°C. La taille des noyaux critique pour la formation du rutile est estimée dans la plage 40-50nm (*Calza et al. 2007*). Le TiO<sub>2</sub>-P25 Degussa est le plus utilisé internationalement dans la plus part des applications environnementales (*Chakrabarti et Dutta 2004*). La proportion observée entre les deux phases, 75 % anatase - 25% rutile, est la meilleure d'après la littérature. Les secrets de synthèse de Degussa font que ce matériau n'a jamais pu être préparé à l'identique en laboratoire, puisque des mélanges reconstitués anatase-rutile ne conduisent jamais aux mêmes résultats. Des auteurs rapportent que le traitement thermique du TiO<sub>2</sub> anatase à T>500°C conduit à la formation rapide du rutile, et la croissance des grains est observée, de telle sorte que ces derniers sont plus grands que les grains d'anatase coexistant. La comparaison directe entre la photo-activité des deux polymorphes est donc, nécessairement affectée par leurs textures et leurs différences morphologiques entre les deux polymorphes. La mixture des phases anatase-brookite a donné également une très bonne activité photocatalytique, similaire à celle donnée par anatase-rutile P25 commerciale (*cappelletti et al. 2004*).

- L'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille des particules de TiO<sub>2</sub> permet également d'accroître l'efficacité de la photocatalyse (*Hadj salah et al. 2003, Calza et al. 2007*). Ces derniers auteurs ont suivi la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant des nanoparticules d'oxyde de titane, préparées par la méthode sol-gel en présence et en absence des ions fluorure. Le catalyseur était traité par un traitement hydrothermique et par calcination, dans le but d'augmenter la cristallinité des particules. Une relation étroite a été trouvée entre le taux de disparition du phénol et la taille des particules, avec une efficacité maximale lorsque la combinaison particules de grande taille (7,8 nm) et sites de surface couvertes par les fluorures est respectée (*Calza et al. 2007*).

Dans cette recherche de photocatalyseur de très faible taille, l'avènement des nanomatériaux à base de TiO<sub>2</sub> a permis ainsi de complètement modifier les réactivités en faveur de ces derniers. Les travaux de *Cappelletti et al. (2008)* démontrent par exemple que la synthèse de nouveaux matériaux ayant une grande surface spécifique, et *a fortiori* une faible taille des particules, a assuré une grande photoréactivité.

### ***III. 2. Influence de la structure moléculaire des colorants dans le processus photocatalytique***

Les rendements de photodécomposition dépendent étroitement des structures moléculaires et des groupes fonctionnels des colorants (*Chakrabarti et Dutta 2004, Daneshvar et al. 2004, Sahel et al. 2007, Sleiman et al 2007*). Comme prouvé dans le cas de la dégradation photocatalytique du Bleu de méthylène et de l'éosine dans une suspension aqueuse d'oxyde de zinc, la structure moléculaire a une grande influence sur la dégradation, puisque dans les mêmes conditions opératoires, 58% du Bleu de méthylène disparaît contre 39% d'éosine (*Chakrabarti et Dutta 2004*). C'est par le degré d'ionisation en solution aqueuse que les auteurs expliquent cette différence, le bleu de méthylène est un colorant cationique à caractère basique, tandis que l'éosine est un colorant anionique à caractère acide.

Deux aspects entrent en ligne de compte : (i) la réactivité chimique en elle-même des groupements fonctionnels des molécules cibles avec les HO<sup>•</sup> et (ii) l'adsorption ou non du colorant à la surface du photocatalyseur. Pour le premier point, aucune étude n'a été dédiée à ce sujet dans la littérature. On peut supposer que le paramètre principal est la différence de potentiel Redox entre le groupement fonctionnel du colorant et celui de l'oxydant HO<sup>•</sup> (2,8 eV/ENH). Pour le deuxième point, plus de données sont accessibles, comme par exemple l'équipe de Lachhab qui a testé l'effet de la structure chimique des colorants sur leur adsorption sur le dioxyde de titane et par conséquent sur leur dégradation photocatalytique. Pour cela, cinq colorants de



structures différentes, l'antraquinone (alizarin S ou AS), azoïque (Grocein Orange ou OG, Methyl Red ou MR, Congo Red ou CR) et hétéropolyaromatique (bleu de méthylène - MB) ont été sélectionnés. La valeur la plus importante de la constante d'adsorption a alors été trouvée pour le MR, attribué à la fonction carboxylique substituée sur les noyaux benzéniques (*Lachheb et al. 2002*).

A l'opposé, la constante cinétique de dégradation la moins importante obtenue avec le CR s'explique par l'encombrement stérique important du au groupement biphenyle central et de deux autres groupements naphthalènes (*Lachheb et al. 2002*). L'ordre du taux de dégradation des cinq colorants en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  (point de vue cinétique) est :  $MR > MB > OG > SA > CR$ .

<i>Colorant</i>	$k_{app} \cdot 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$r_0 \text{ (}\mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$
<i>Methylene Blue</i>	5,3	3,5
<i>Orange G</i>	4,6	3,1
<i>Alizarin S</i>	4,5	3,0
<i>Methyl Red</i>	5,7	3,6
<i>Congo Red</i>	2,7	1,9

**Tableau I.4 :** Constante cinétique de cinq colorants de structures différentes (*Lachheb et al. 2002*).  $k_{app}$  est la constante cinétique apparente et  $r_0$  la vitesse initiale de la réaction du point de vue cinétique ( $\mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$ ).

### **III. 3. Influence du pH**

L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portée par  $\text{TiO}_2$ , à l'état ionique des molécules de colorants, à l'adsorption du colorant et à la concentration en radicaux hydroxyles produit. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur.

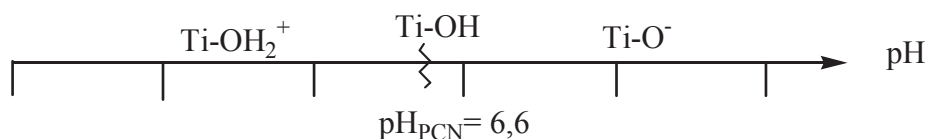
#### **III. 3. 1. Charge en surface de $\text{TiO}_2$ :**

La charge de surface du photocatalyseur est usuellement définie par la valeur du pH de point de charge nulle (zero point charge), soit  $\text{pH}_{\text{PCN}} = \text{pH}_{\text{ZPC}} =$  . C'est le pH où la charge de surface due aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  s'annule. Cette grandeur indique également que lorsque :

- $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCN}}$  la surface est électriquement neutre car les groupements de surface de type Titanol sont la forme prédominante  $\equiv\text{Ti-OH}$  et que les formes ioniques secondaires  $\equiv\text{TiO}^-$  et  $\equiv\text{TiOH}_2^+$  se compensent.

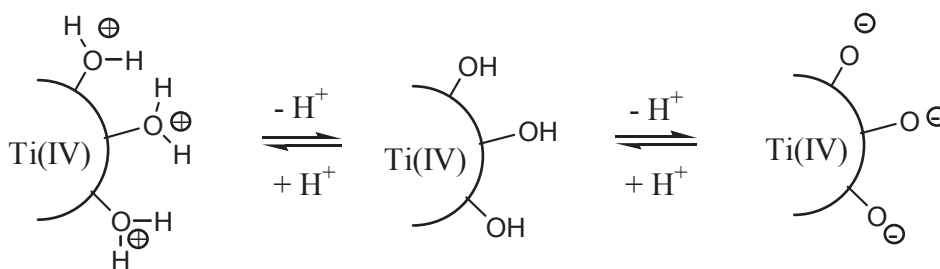
- $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$ , c'est la forme anionique  $\equiv\text{TiO}^-$  qui domine sur les autres,
- $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$ , c'est la forme cationique  $\equiv\text{TiOH}_2^+$  qui domine sur les autres.

Il est possible d'établir ainsi le diagramme de prédominance des espèces de  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH,



**Schéma (I.8)** : Diagramme de prédominance des espèces de  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH

Correspondant aux équilibres suivants :



**Schéma (I.9)** : Charge de surface de  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH.

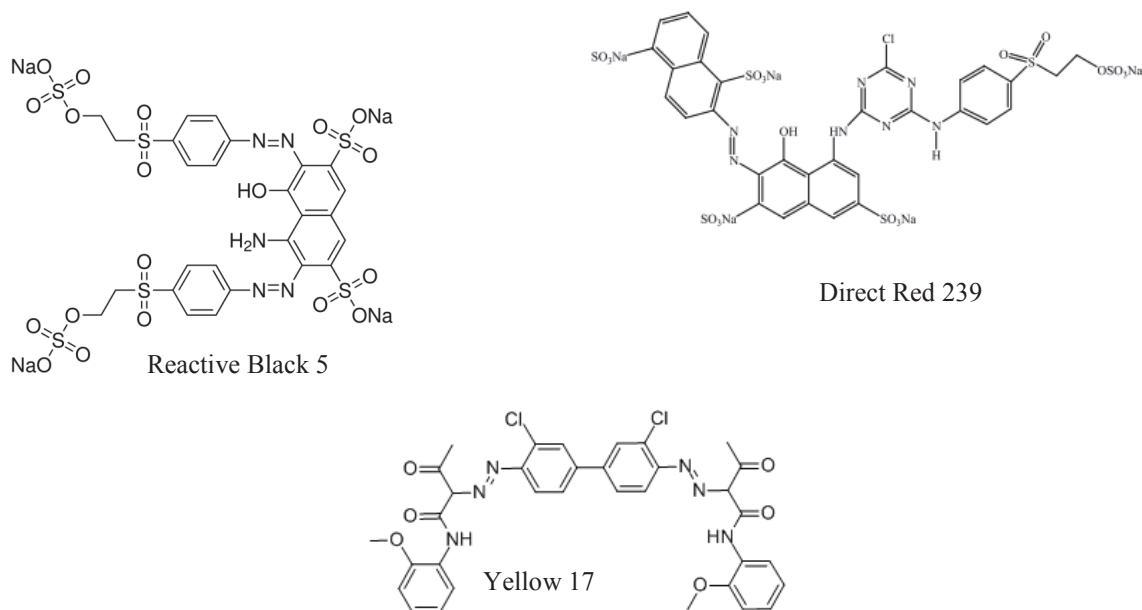
### III. 3. 2. Charge en surface des colorants :

Le processus d'adsorption des molécules organiques est fortement impacté par les charges portées par les différentes espèces. Plusieurs tendances sont observées dans la littérature. Les travaux d'adsorption sur  $\text{TiO}_2$  de *Lachheb (2002)* effectués avec cinq colorants différents, ont montré que l'augmentation du pH favorisait l'adsorption de tous les colorants sauf l'OG (Crocein Orange G). L'adsorption de ce dernier est inhibée à  $\text{pH} = 9$ , à cause d'une répulsion entre le colorant et l'oxyde de titane. Cette répulsion est causée par la charge négative portée par les fonctions sulfonates du colorant et la charge négative du  $\text{TiO}_2$ . *A contrario*, le colorant MD est cationique à pH élevé et de fait est fortement adsorbé sur les sites négatifs du  $\text{TiO}_2$ . En ce qui concerne la photocatalyse des cinq colorants cités plus haut (paragraphe III.2.), le tracé de

$\log(k_{app})=f(\log[H^+])=f(-pH)$  où  $k_{app}$  est la constante cinétique apparente de photodégradation, permet de déterminer l'ordre partiel de la cinétique par rapport à la concentration de protons. Les valeurs des ordres partiels obtenues étant très faibles ( $<0,1$  en valeur absolu), il a été conclu que les protons n'intervenaient pas dans le processus photocatalytique et que l'échange de proton ne constituait pas une étape limitante (*Lachheb et al. 2002*).

*Hu et al. (2003a)* ont étudié l'effet du pH sur l'adsorption de deux colorants : le Cationic Blue X-GRL (CBX) et du Procion Red MX-5B (MX-5B) sur  $TiO_2$ . Ils ont montré qu'il y avait une réelle différence entre adsorption et photodégradation en fonction du pH. Le CBX se dégrade à la surface du  $TiO_2$  alors que le processus se déroule en solution pour le MX-5B. Il est également montré à pH acide, que la présence d'ions inorganiques tels que  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $ClO_4^-$  et  $F^-$  augmentait les vitesses de photodécoloration suite à une augmentation de l'adsorption des colorants sur le photocatalyseur. Par contre à pH basique  $pH=9,8$  ces mêmes anions inhibent la photodécoloration. Ceci est expliqué par un piégeage des trous et des  $HO^\circ$  par les anions suite à leur adsorption.

Pour des colorants azoïques, *Liu et al. (2006)* montrent que 71% du colorant C.I. Acid Yellow 17 a disparu à  $pH=3$  contre 44% à  $pH=11$  en présence de  $TiO_2$  préparé par dépôt chimique en phase vapeur avec 100% de forme anatase. Au point isoélectrique,  $pH\approx 6,4$ , le taux est de 8,2%. Le taux de dégradation le plus élevé est observé à  $pH=7$ . *Tang et An (1995-A)* ont étudié la dégradation photocatalytique dans une suspension aqueuse de dioxyde de titane, de plusieurs colorants azoïques commerciaux sous irradiation UV. A  $pH=7$ , un ordre décroissant des constantes de vitesse de dégradation photocatalytique est observé : Reactive Red 120 > Basic Yellow 15 > Direct Blue 160. A  $pH=3$ , l'ordre de réactivité est modifiée pour les deux premiers : Basic Yellow 15 > Reactive Red 120 > Direct Blue 160. Sachant que Basic Yellow 15 est monoazoïque, Reactive Red 120 est diazoïque et le Direct Blue 160 est triazoïque, il est suggéré que le nombre de fonction azoïque est le principal facteur dans cette différence de vitesse de photodégradation.



**Schéma (I.10) :** Structure chimique de Reactive Black 5, Direct Red 239, Yellow 17

### III. 4. Effet des accepteurs d'électrons

Le principal problème dans le processus photocatalytique est d'éviter la recombinaison électron-trou. L'existence d'accepteur d'électrons en solution semble être un moyen pour éviter ce problème. Habituellement l'oxygène moléculaire est utilisé comme accepteur d'électrons dans le processus photocatalytique (eq. I.6). La recombinaison électron-trou peut également être réduite par l'ajout d'accepteurs d'électrons tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, et KBrO<sub>3</sub> (**Saquib et Muneer 2002, Muruganandham et Swaminathan 2006**). Il a été montré que l'ajout de ces accepteurs d'électrons améliorerait le taux de dégradation des polluants organiques de plusieurs façons:

- (i) Par transfert de l'électron de la bande de conduction vers H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, et KBrO<sub>3</sub>
- (ii) En induisant une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles en solution.

- (iii) En générant d'autres espèces oxydantes afin d'accélérer l'oxydation des composés intermédiaires.

### III. 4. 1. Effet de $H_2O_2$

L'ajout de  $H_2O_2$  jusqu'à une concentration optimum de 15mmol augmente la décoloration du Reactive Orange 4 de 68 à 92% en 20 min et la dégradation de 70 à 95% en 80 min. Au delà de cette concentration (15mmol), une diminution des taux de décoloration et de dégradation du colorant est observée (*Muruganandham et Swaminathan 2006*). De même, une amélioration de la photodégradation du 3-aminophenol (3-AP) a été observée après l'ajout de  $H_2O_2$  en solution. Les auteurs précisent également que la cinétique de photodégradation du 3-AP en suspension aqueuse de  $TiO_2$  en fonction de la concentration de  $H_2O_2$  est d'ordre apparent 1 par rapport au colorant (*San et al. 2001*).



$H_2O_2$  va réagir également avec l'anion superoxyde :



Avec un excès de  $H_2O_2$  la décoloration diminue à cause du piégeage des radicaux hydroxyles selon :



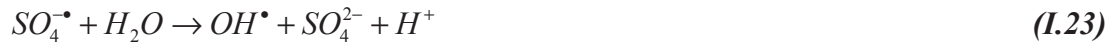
### III. 4. 2. Effet de $(NH_4)_2S_2O_8$ ou $K_2S_2O_8$

L'addition de 3g/L de  $(NH_4)_2S_2O_8$  a augmenté la décoloration du Reactive Orange 4 de 65 à 91% en 20 min de réaction, et sa dégradation de 70 à 91% en 80 min (*Muruganandham et Swaminathan 2006*). De manière identique, une augmentation de la constante cinétique de photodégradation du 3-AP de  $5,06 \times 10^{-3}$  jusqu'à  $7,48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , a été observée après addition de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  de  $K_2S_2O_8$  (*San 2001*). C'est l'inhibition de la recombinaison électron/trou et la

production d'autres espèces oxydantes telle que l'anion radical sulfate  $SO_4^{\bullet-}$  ( $E^\circ = 2,6$  ev) qui sont à l'origine de cet effet bénéfique.



L'anion radical sulfate  $SO_4^{\bullet-}$  peut réagir avec les électrons photo-générés et avec l'eau selon :



L'excès en  $(NH_4)_2S_2O_8$  diminue néanmoins la dégradation à cause de l'adsorption compétitive à la surface de  $TiO_2$  qui diminue l'activité catalytique (*Muruganandham et Swaminathan 2006*). Par ailleurs, si les vitesses de dégradation sont accélérées, l'addition de ces composés en solution pose le problème d'une trop forte minéralisation du milieu qui induira un non respect de la réglementation vis à vis des espèces telles que  $NH_4^+$  et  $S_2O_8^{2-}$ .

### III. 4. 3. Effet de $KBrO_3$

L'excès en  $BrO_3^-$  diminue les réactions photocatalytiques à cause de l'excès dans la formation de  $Br^-$  qui va s'adsorber à la surface de  $TiO_2$ , ce qui diminue sa capacité catalytique (*Muruganandham et Swaminathan 2006*).

L'addition de 1 à 3 g/l de  $KBrO_3$  augmente la décoloration du Reactive Orange 4 de 65 à 98% pour 20 min de réaction, et sa dégradation de 64 à 90% en 60 min (*Muruganandham et Swaminathan 2006*). Une amélioration est également observée pour la photodégradation du 3-AP, après l'ajout de  $KBrO_3$ , avec une constante cinétique qui est augmentée d'un facteur 3 (*San 2001*). L'augmentation des taux de photodégradation des molécules témoins est due à la réaction des ions  $BrO_3^-$  avec les électrons de la bande de conduction, qui permet de réduire la recombinaison électron/trou.



Un excès de  $BrO_3^-$ , diminue là encore la dégradation. Ce phénomène est attribué à l'adsorption des ions  $Br^-$  issus de l'oxydation de  $BrO_3^-$ , à la surface de  $TiO_2$ , diminuant l'activité photocatalytique (*Muruganandham et Swaminathan 2006*).

#### ***IV. Partie expérimentale***

La partie expérimentale englobe, la description des différents montages utilisés ou mis en œuvre au laboratoire, Les expériences menées, ainsi que les résultats obtenus, concernant les parties suivantes :

- a) comparaison des performances des semiconducteurs au  $\text{TiO}_2$  et au  $\text{ZnO}$  en suivant la dégradation du phénol
- b) étude thermodynamique et cinétique de l'adsorption du colorant RG12 sur  $\text{TiO}_2$  Dégussa P25
- c) dégradation photocatalytique du colorant Vert Cibacron RG12 et application ou élaboration de modèles cinétiques.

##### ***IV. 1. Réactifs***

###### ***IV. 1. 1. Les polluants étudiés***

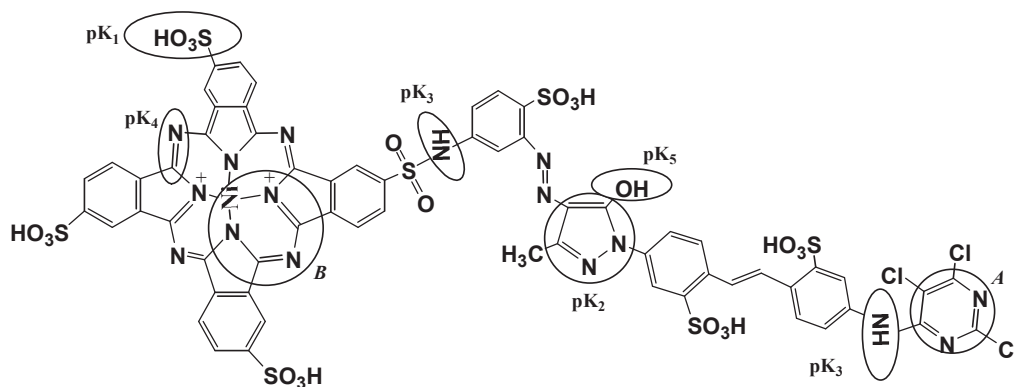
Les polluants modèles considérés sont représentés par les molécules suivantes :

- le phénol pour la partie « comparaison des performances des semiconducteurs au  $\text{TiO}_2$  et au  $\text{ZnO}$  ».

La solution aqueuses de phénol (Cheminova International, S.A) à  $50 \text{ mgL}^{-1}$  est préparée avec de l'eau déminéralisée, filtrée sur des filtres  $0,2 \mu\text{m}$  ; son pH naturel est de 6,4. Le pKa du phénol étant de 9,95 celui-ci se trouve sous forme moléculaire au pH « naturel ».

- Le colorant azoïque, Vert Cibacron T3G-E (CI réactive green 12, nommé RG12 pour les parties adsorption et dégradation photocatalytique.

Les solutions aqueuses de RG12 (Ciba-Geigy) ont été préparées avec de l'eau UHQ à 20, 40, 60, 80, 100 et  $120 \text{ mgL}^{-1}$  et le pH « naturel » d'une solution aqueuse est de 6,3. Le colorant appartient à la famille des phtalocyanine, sa formule moléculaire  $\text{C}_{60}\text{H}_{29}\text{C}_{13}\text{N}_{16}\text{NiO}_{21}\text{S}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1837,7 \text{ g mol}^{-1}$ ) est représentée sur le *Schéma (I.11)*. La dimension de la molécule RG12, déterminée par CS Chem3D Pro ® software, est d'environ  $40 \times 17 \times 16 \text{ \AA}^3$ .



**Schéma (I.11) :** Structure moléculaire du Reactive Green 12 (RG12). Différents sites acide de RG12 sont entourés :  $pK_1$  sulfonate,  $pK_2$  type imidazole,  $pK_{3,4,5}$  peuvent correspondre aux fonctions amine secondaire, imine et énone, respectivement. A : pyrimidine substituée et B : comme la structure triazine.

Sur le Schéma (I.11), six groupes sulfonate ( $pK_1$ ) apparaissent dans la structure moléculaire. Il est supposé que  $pK_1$  est négatif comme observé avec l'acide p-toluène ( $pK_a = -2,8$ ). Quatre valeurs  $pK_a$  ont été déterminées expérimentalement par titrage acide-base  $pK_2 = 10,5$ ;  $pK_3 = 11$ ;  $pK_4 = 11,25$  et  $pK_5 = 11,5$ . La valeur de  $pK_2$  correspond au  $pK_a$  du groupe imidazole (**Bruice et Schmir 1958**). D'autre part,  $pK_3$  pourrait correspondre au  $pK_a$  des deux fonctions amines secondaires ( $7,6 < pK_a < 11,3$ ),  $pK_4$  aux fonctions imines ( $9,5 < pK_a < 10$ ) et finalement  $pK_5$  à la fonction énone ( $9 < pK_a < 11$ ). Les parties de type pyrimidine et triazine de la structure ont théoriquement des  $pK_a = 1,2$  et  $1,7$  respectivement. Cela signifie qu'elles demeurent non protonées en solution aqueuse pour une échelle de pH de 3 à 10 (**Clayden et al. 2001**).

#### IV. 1. 2. Les photocatalyseurs

Les photocatalyseurs comparés sont au nombre de quatre : ZnO en poudre et trois semiconducteurs à base d'oxyde de titane.

Les trois semiconducteurs commerciaux  $TiO_2$  sont :

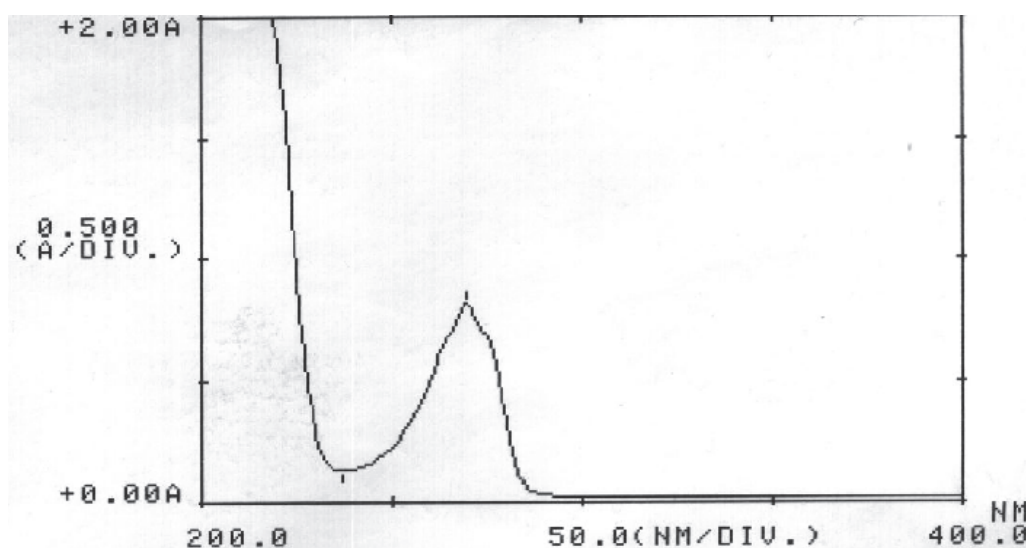
- $TiO_2$ -P25 Degussa (80 % anatase, 20% rutile,  $51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , diamètre des cristallites 21 nm, non poreux,  $pH_{PCN}=6,6$ )
- deux autres types de  $TiO_2$  de granulométrie différente, utilisés sous leur forme anatase à 98%, commercialisés par Prolabo et désignés par  $TiO_2$ -A<sub>1</sub> et  $TiO_2$ -A<sub>2</sub>.



## IV. 2. Techniques analytiques

### IV. 2. 1. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

La dégradation photocatalytique du phénol est suivie en partie par spectrophotométrie UV à 270 nm. Le spectre d'absorption (*Figure I.2*) du phénol révèle l'existence d'une bande d'absorption, correspondant à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda = 270\text{nm}$ ). Le suivi par spectrophotométrie de l'évolution de la concentration du phénol au cours de la réaction de dégradation photocatalytique est fait par spectrophotomètre UV-Visible sur un appareil *SHIMADZU 160A* ou *SHIMADZU UV-2101PC*.



**Figure (I.2) :** Spectre UV du phénol à 50 mg L<sup>-1</sup>.

La détermination de la concentration de RG12 a été réalisée également par spectrophotométrie Shimadzu UV-2101PC, à 616 nm, correspondant à une longueur d'onde d'absorption maximale du colorant (*Figure I.3*). Cette longueur d'onde demeure constante quelque soit le pH étudié. Avant toute analyse spectroscopique, les échantillons sont centrifugés à 3000 rpm et/ou filtrés sur des filtres millipores PVDF à 0,2  $\mu\text{m}$ . Des pertes négligeables (<2%) ont été observées en raison de la filtration.

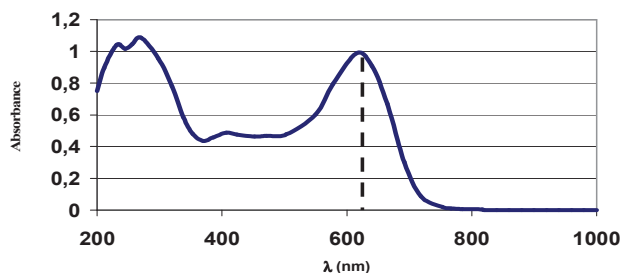


Figure (I.3) : Spectre d'absorption du colorant RG12.

#### IV. 2. 2 Analyse par chromatographie liquide haute pression HPLC

La dégradation du phénol a été suivie parallèlement à la spectrophotométrie, par chromatographie liquide haute performance (HPLC). L'identification et le dosage ont été effectués sur une chaîne HPLC Perkin Elmer équipée d'un détecteur UV-Visible, fonctionnant en mode isocratique. Les conditions optimales d'analyse sont identiques à celles des travaux de *Augugliaro et al. (1999)* :

- Colonne :  $C_{18}$ Nucléosil.
- Phase mobile : Méthanol / eau / acide phosphorique (40% / 60% / 1% v/v/v).
- Débit d'élution :  $1 \text{ mLmin}^{-1}$ .
- Longueur d'onde : 270 nm.

Le phénol est élué à un temps de rétention de 9.3 minutes (*Figure I.4*).

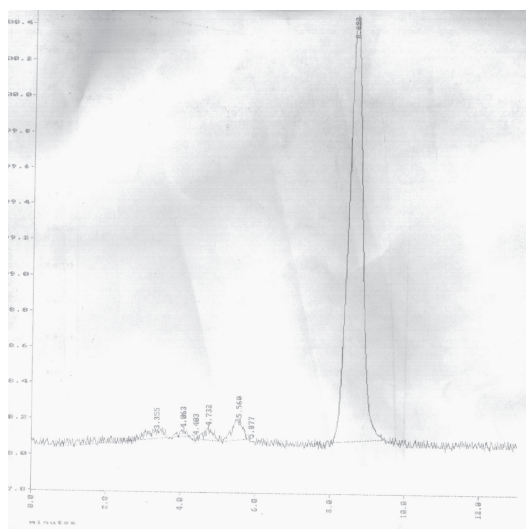


Figure (I.4) : Chromatogramme HPLC du Phénol ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ).

#### ***IV. 2. 3. Mesure du Carbone Organique Total***

Des mesures de carbone organique total (COT) ont été réalisées à l'aide d'un COTmètre Shimadzu 5050 afin d'évaluer le taux de minéralisation des solutions synthétiques de colorant RG12.

#### ***IV. 2. 4. Diffraction des RX, Microscopie électronique à balayage MEB/EDS***

Les diffractogrammes DRX ont été obtenus avec la géométrie Bragg-Brentano sur un diffractomètre CRG, équipé d'un générateur INEL XRG 3000, utilisant une anticathode en Cu.

Les surfaces externes des photocatalyseurs ont été caractérisées à l'aide du MEB LEO 440, équipé d'un spectromètre KEVEX à énergie dispersive (EDS).

#### ***IV. 2. 5. Mesure BET***

La surface spécifique des matériaux solides a été évaluée par mesure BET sur un appareil conçu au Laboratoire.

#### ***IV. 2. 6. Infra-Rouge***

Les spectres IR sont collectés sur un appareil Nicolet 380 FTIR (Thermofisher) équipé d'un module ATR (Attenuated Total Reflectance) Smart Performer mesurant la réflectance des échantillons solides.

#### ***IV. 2. 7. Résistivité électrique***

L'intensité du courant des matériaux solides est mesurée en fonction du potentiel à l'aide d'un appareil SONY Tektronix 370 programmable Tracer.

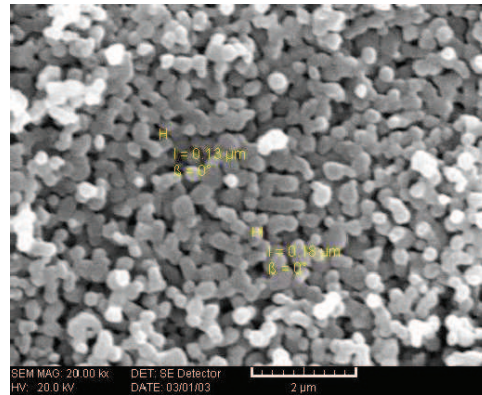
### ***IV. 3. Caractérisations physico-chimiques des photocatalyseurs***

Les principales caractéristiques physicochimiques sont déterminées par rayons X et par microscopie optique à balayage (MEB).

#### **(i) Préparation du matériau**

Les échantillons sont élaborés sous forme de pastille par voie sèche à l'aide d'une presse mécanique. Le moule de pressage comporte une matrice et un poinçon, la matrice comprend une partie mobile qui en se relevant, aide à l'éjection de la pièce moulée. Pour notre préparation, nous avons exercé une pression verticale sur la matrice. Les pastilles sont ensuite frittées dans un four

à une température de 600°C pendant 2 h et enfin métallisées à l'aide d'un pulvérisateur *Edwards Sputter Coater S150B*. Un exemple d'image obtenue pour le  $TiO_2 A_1$  est présenté sur le *Schéma (I.13)*.



**Schéma (I.13) :** Forme des grains du  $TiO_2-A_1$  sous MEB.

La taille des grains est calculée en faisant une moyenne arithmétique d'une population de 500 grains. Les valeurs sont reportées dans le *tableau(I.5)*.

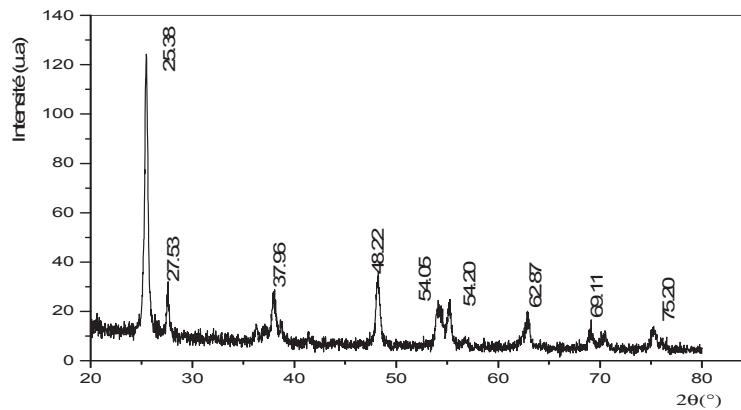
	<i>Diamètre (nm)</i>	<i>Forme cristalline</i>
$TiO_2 P25$	20	Anatase/rutile (75%/25%)
$TiO_2-A_1$	160	Anatase (98%/2%)
$TiO_2-A_2$	330	Anatase (98%/2%)

**Tableau (I.5) :** Diamètre des particules d'oxyde de titane mesuré au MEB et nature de la forme cristallographique.

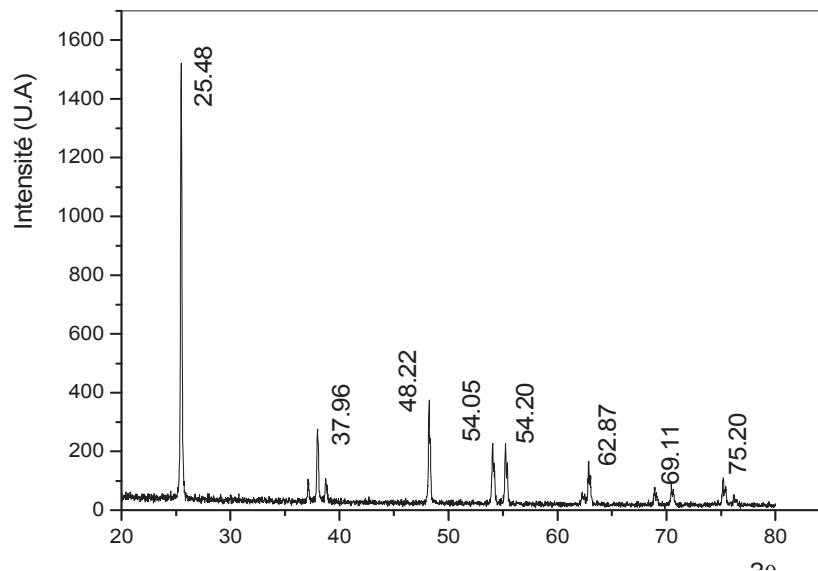
Le diamètre moyen des particules de  $TiO_2-P25$  (20nm) correspondent exactement à la valeur affichée par le fournisseur, démontrant ainsi la bonne précision de la mesure. Les deux autres catalyseurs ont un diamètre de 160 nm pour le  $TiO_2-A_1$  et de 330 nm pour le  $TiO_2-A_2$ .

### (ii) Forme cristalline diamètre des cristallites des oxydes de titane

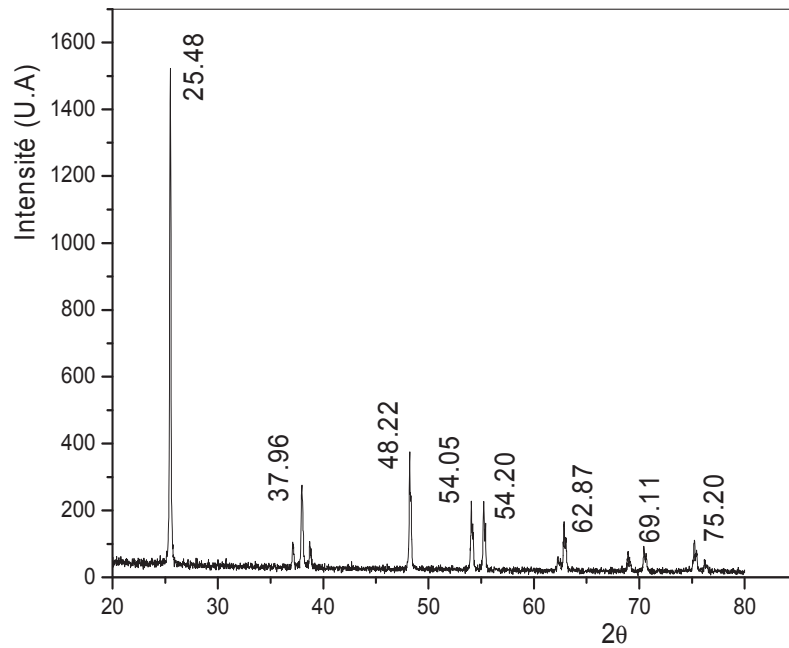
La diffraction par rayons X est très utile car elle permet de déterminer la structure cristalline (anatase, rutile ou brookite). Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre automatique Siemens - Advanced D8 au département de physique de l'université Mentouri de Constantine. Les conditions de diffraction sont les suivantes : Tension=40KV, Intensité= 30mA, pas d'incrément=0.02°(2θ), temps par pas = 4,8s. Les spectres rayon X de TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub>-A<sub>1</sub>, TiO<sub>2</sub>-A<sub>2</sub> sont représentés sur les *figures (I.5), (I.6), (I.7)*.



**Figure (I.5) :** Diffractogramme du TiO<sub>2</sub>Degussa P25.

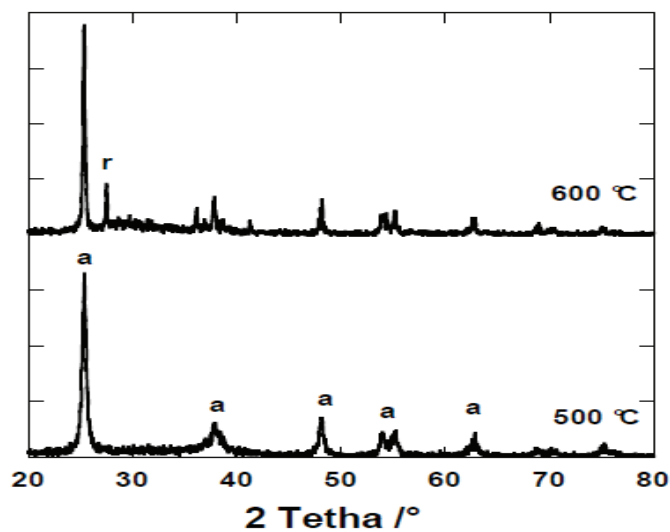


**Figure (I.6) :** Diffractogramme du TiO<sub>2</sub> -A<sub>1</sub>.



**Figure (I.7) :** Diffractogramme du TiO<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>.

Une identification de phase sur la base de la banque de donnée JCPDS a été réalisée. Elle a montré que les trois solides présentent la forme anatase de TiO<sub>2</sub>, excepté le TiO<sub>2</sub>-P25 qui possède des raies en plus, caractéristiques de la forme rutile (*Figure I.8*, raie à 27,53°, *Bellifa et al. 2009*).



**Figure (I.8) :** Diffractogrammes de TiO<sub>2</sub> à différentes températures de calcination ; r: rutile, a : anatase (*Bellifa et al. 2009*).

L'analyse des profils de raie des trois composés a été réalisée avec le logiciel WINFIT. Les paramètres de profils obtenus sont reportés dans le *tableau (I.6)*.

Semiconducteur Paramètre	$TiO_2-P25$	$TiO_2-A_1$	$TiO_2-A_2$
$2\theta^\circ$	25,38	25,48	25,48
<i>Air</i>	242	251	243
<i>Int.max</i>	125	1515	1699
<i>FWHM</i>	0,361	0,134	0,115
<i>WHMleft</i>	0,183	0,056	0,048
<i>WHMright</i>	0,178	0,078	0,067
<i>Betha</i>	0,461	0,165	0,143
<i>Betha.left</i>	0,235	0,072	0,063
<i>Betha.right</i>	0,225	0,093	0,063

**Tableau (I.6):** Paramètres des profils de raie obtenue par rayon X.

Avec :

$2\theta$	Position
<i>Int.max</i>	Intensité maximum
<i>FWHM</i>	La largeur à mi hauteur
<i>WHM left</i>	La largeur à mi hauteur gauche
<i>WHM right</i>	La largeur à mi hauteur droite
<i>Betha</i>	La largeur intégrale
<i>Betha.left</i>	La largeur intégrale gauche
<i>Betha.right</i>	La largeur intégrale droite

Les caractéristiques du pic le plus intense à  $25,48^\circ$  sont très voisines pour  $TiO_2-A_1$  et  $TiO_2-A_2$  qui confirmeront une activité photocatalytique voisine observée. D'après les résultats obtenus on remarque aussi que :  $FWHM_{TiO_2-P25} > FWHM_{TiO_2-A1} > FWHM_{TiO_2-A2}$ . Ce paramètre permet de conclure qu'en l'absence d'autres phénomènes tels que les microcontraintes ou les défauts de structure, le diamètre des cristallites qui forment le grain de  $TiO_2-P25$  est inférieur à

celui de TiO<sub>2</sub>-A<sub>1</sub> et à celui de TiO<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>. De la même façon, le diamètre de TiO<sub>2</sub>-A<sub>2</sub> est supérieur à celui de TiO<sub>2</sub>-A<sub>1</sub>. En effet, on peut calculer le diamètre des cristallites en utilisant la relation de Scherrer.

$$d = \left( \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \right) \quad (I.25)$$

Avec,

$\theta$	angle en radian
$\beta$	largeur intégrale
$\lambda$	La longueur d'onde de l'émission de l'appareil ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )

En appliquant cette relation pour les trois composés, le diamètre calculé des cristallites est donné dans le *tableau (I.7)*.

	Diamètre cristallites (nm)	Diamètre Particule (nm)	Nb cristallite
TiO <sub>2</sub> P25	20	20	1
TiO <sub>2</sub> -A <sub>1</sub>	55	160	3
TiO <sub>2</sub> -A <sub>2</sub>	63	330	5

**Tableau (I.7) :** Diamètre des cristallites formant les oxydes de titane selon la loi de Scherrer.

Le diamètre du cristallite est égale au diamètre du grain pour le TiO<sub>2</sub>-P25. Ce résultat prouve que le grain qui constitue le TiO<sub>2</sub>-P25 est formé d'un seul cristallite. Pour le TiO<sub>2</sub>-A<sub>1</sub>, le grain est formé d'environ trois cristallites et cinq pour le TiO<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>. Ces résultats peuvent s'interpréter en considérant que la partie active du catalyseur est le cristallite. La probabilité que le rayonnement lumineux absorbé par le matériau soit maximale correspond au nombre minimum de cristallite par grain. La lumière qui touche un grain n'est réellement efficace que sur les faces des cristallites. L'activité est donc maximale pour TiO<sub>2</sub>-P25. Ceci est à rapprocher du fait que la quantité de phénol adsorbé en surface du catalyseur *tableau (I.9)* est également plus grande pour le TiO<sub>2</sub>-P25 que les deux autres matériaux.

Cette approche basée sur l'exploitation des propriétés morphologiques des photocatalyseurs sera à mettre en relation avec leur performance cinétique vis à vis de la



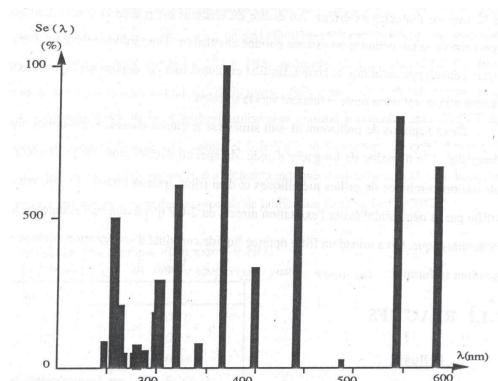
dégradation du phénol en suspension aqueuse. L'idée originale dans l'utilisation de la taille des cristallites pour distinguer l'efficacité photocatalytique des semiconducteurs a été reportée dans les travaux *Thevenet et al. (2005)*.

#### IV. 4. Réacteurs photochimiques

##### IV. 4. 1. Dispositif photochimique avec lampe UV

Deux systèmes d'irradiation distincts ont été utilisés.

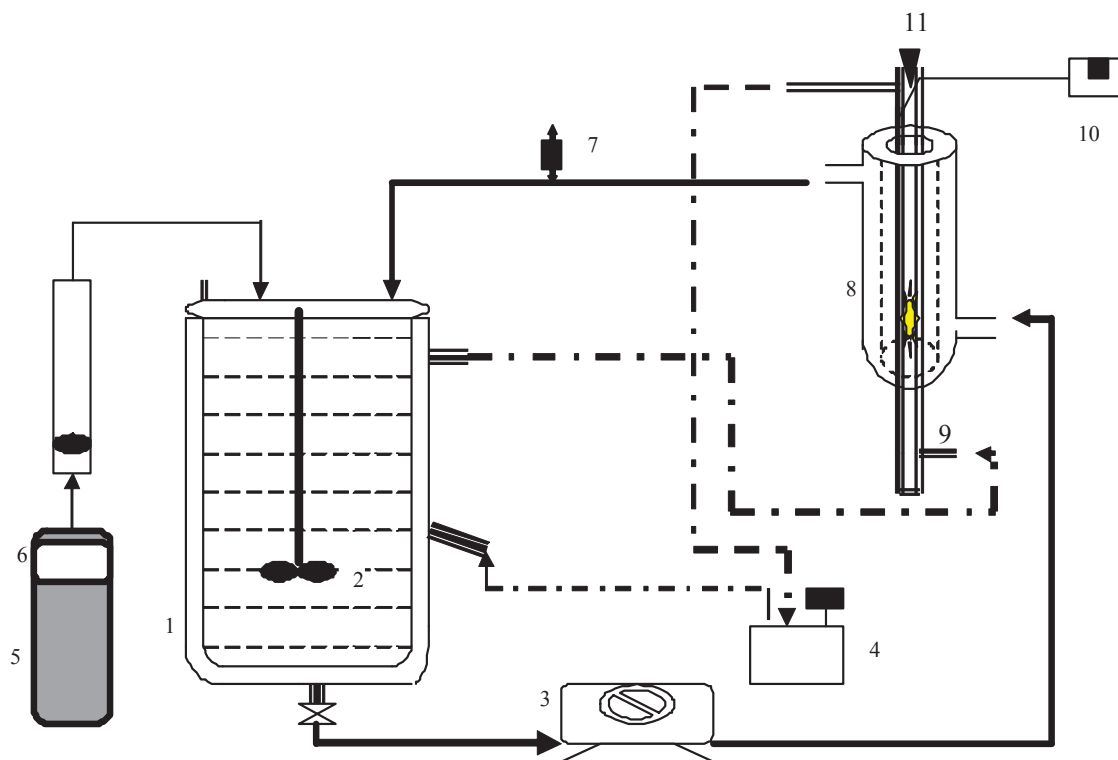
a) Le premier système a été utilisé pour comparer les performances photocatalytiques des semiconducteurs par la dégradation du phénol. Il s'agit d'un réacteur à recirculation avec une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression, de type *HPK 125*. La raie la plus intense de cette lampe se situe dans le proche UV à une longueur d'onde voisine de 365nm. Les raies caractéristiques de la lampe correspondante sont représentées sur la figure (I.9).



**Figure (I.9) :** Distribution spectrale relative caractéristique de la lampe à mercure à moyenne pression (lampe HPK 125 Philips).

Le dispositif, présenté sur le *schéma (I.14)* est constitué principalement de deux réacteurs en série ; un réacteur mécaniquement agité, en verre Pyrex de 100 mm de diamètre intérieur et d'une capacité de 2 litres, suivi d'un réacteur photochimique, cylindrique annulaire de 30 mm de diamètre intérieur et de 52 mm de diamètre extérieur. L'homogénéisation solide-gaz-liquide et l'oxygénation sont effectuées dans le récipient mécaniquement agité. L'irradiation est réalisée dans le réacteur photochimique. La source d'irradiation est plongée dans un tube de refroidissement en quartz et l'ensemble est introduit dans l'anneau central du réacteur photochimique. La température du milieu réactionnel est maintenue constante et égale à 25°C au

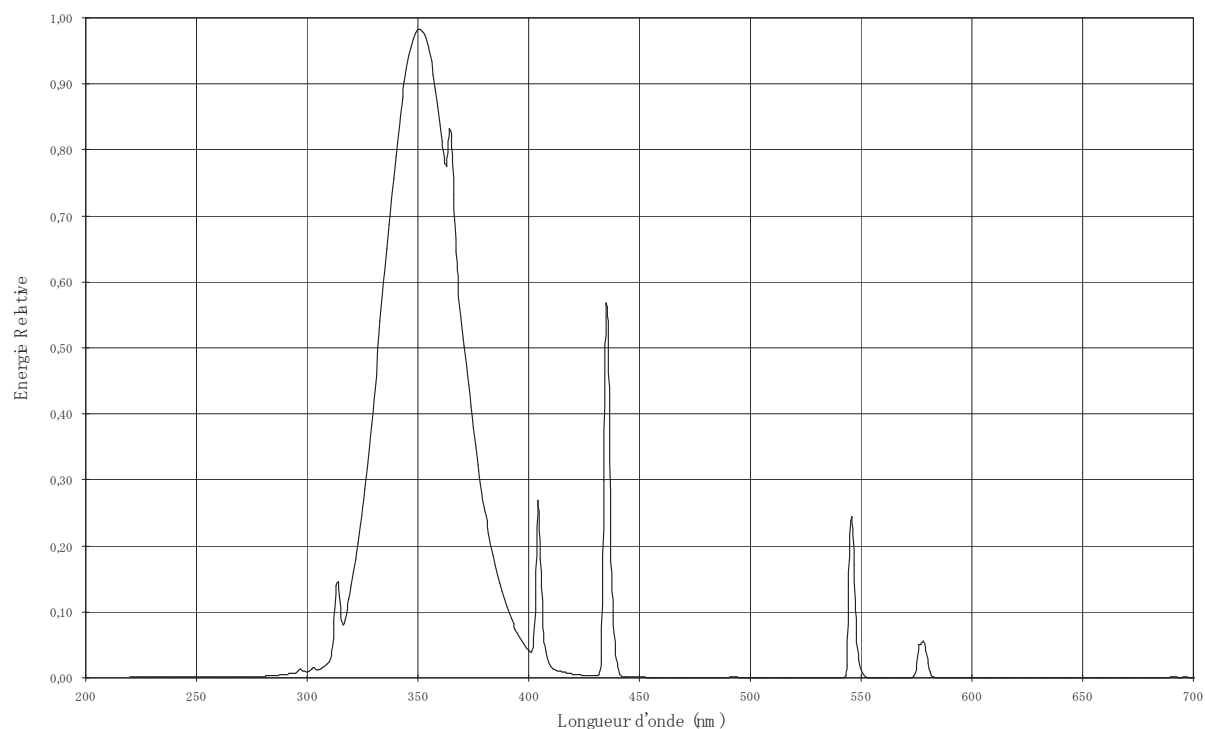
moyen d'un bain thermostaté à recirculation d'eau dans la double enveloppe du réacteur agité. L'ensemble fonctionne à pression atmosphérique. Le volume total de la suspension entre les deux réacteurs est égal à 2 litres.



**Schéma (I.14):** Dispositif expérimental à recirculation et irradiation à 365 nm.

- 1- Réacteur agité
- 2- Agitateur mécanique
- 3- Pompe péristaltique
- 4- Bain thermostaté
- 5- Bouteille de gaz
- 6- Débitmètre gazeux
- 7- Prise d'échantillon
- 8- Réacteur photochimique
- 9- Gaine de refroidissement de la lampe
- 10- Alimentation électrique de la lampe
- 11- Lampe U.V HPK 125.

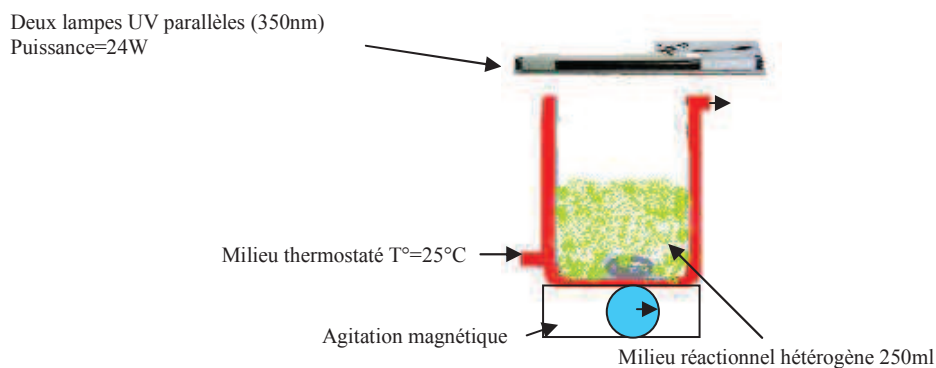
b) Le deuxième système d'irradiation utilise des lampes UV non plongeantes, pour l'étude de la photocatalyse du colorant RG12. Il s'agit de deux lampes (GL 206 BLB) en parallèle (2 x 12 W) correspondant à un flux de photons de l'ordre de  $4,4 \times 10^{19}$  photons  $s^{-1}$  qui émettent majoritairement à 350 nm (*Figure I.10*)



**Figure (I.10) :** Spectre de l'énergie relative en fonction de la longueur d'onde de la Lampe (GL 206 BLD).

Les irradiations sont effectuées dans un réacteur batch de capacité 500ml (*schéma I.15*). La température du milieu réactionnel est maintenue à 25°C. Le volume de la solution irradiée est de 200 ml.

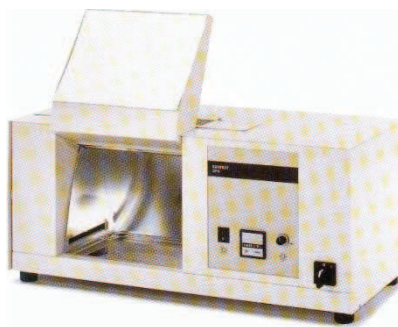
Pour toutes les expériences de photocatalyse et d'adsorption du colorant, la suspension est agitée mécaniquement, sans aucune alimentation en air ou oxygène. Dans ces conditions, l'oxygène dissous est transféré à partir de l'air de la surface du réacteur, ce qui est suffisant pour ne pas être en déficit à l'intérieur même du réacteur (*Hermann et al. 1999*).



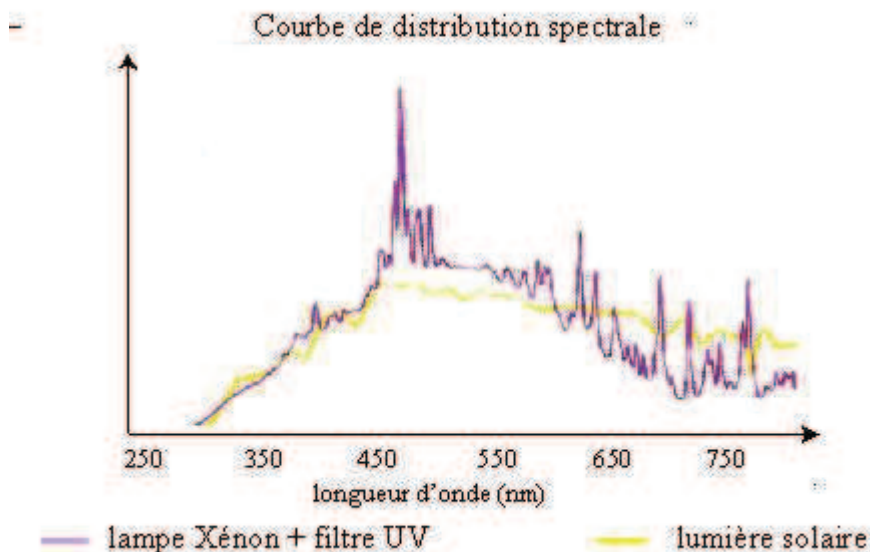
**Schéma (I.15) :** Réacteur photochimique en batch à 350 nm.

#### ***IV. 4. 2. Dispositif d'irradiation SUNTEST CPS+***

L'enceinte SUNTEST CPS+ (*Schéma I.16*) permet de réaliser des irradiations simulant au mieux le rayonnement solaire grâce à sa lampe à arc xénon pour des longueurs d'onde allant de 290 à 800 nm (*Figure I.11*). La lampe à arc xénon comporte un filtre en quartz avec un revêtement IR et un filtre additionnel qui permet d'adapter la distribution spectrale en fonction de l'application spécifique prévue. L'intensité lumineuse délivrée est beaucoup plus importante que celle des lampes précédente avec des puissances surfaciques d'irradiation variant de 250 à 765 W/m<sup>2</sup>. Les échantillons irradiés dans l'enceinte sont refroidis à l'aide d'un système de ventilation et d'un cryothermostat permettant de maintenir la température à 25 ± 5°C. Il est donné par le fournisseur l'équivalence suivante : 4 heures d'irradiation en enceinte correspondent à 25 heures d'ensoleillement en Europe centrale. Cette enceinte d'irradiation a été utilisée afin d'étudier l'influence du flux lumineux sur la réaction de dégradation photocatalytique du colorant RG12 et notamment de la constante d'adsorption  $K_{ads}$  et de la constante de vitesse  $k_{LH}$  de Langmuir-Hinshelwood.



**Schéma (I.16) :** Appareil SUNTEST CPS+.



**Figure (I.11) :** Spectre de la lampe Xénon du SUNTEST CPS+ comparé au spectre solaire.

## ***V. Efficacité photocatalytique des semiconducteurs vis à vis du phénol***

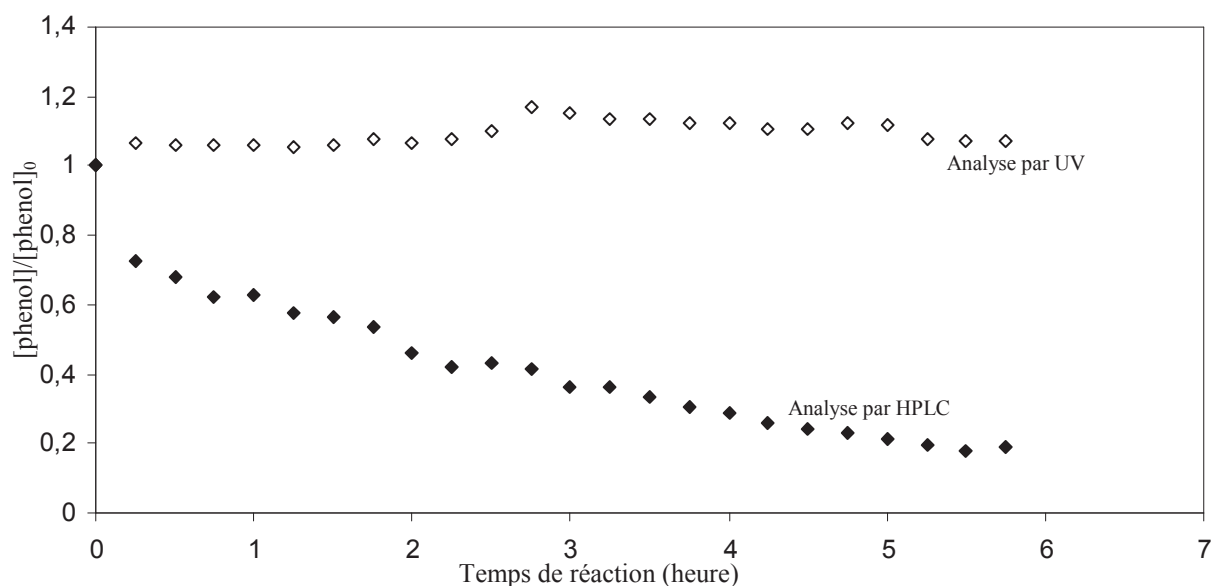
### ***V. 1. Expérimentations***

Le réacteur agité est préalablement rempli par la solution de phénol avant l'ajout du semi-conducteur. On laisse sous agitation pendant un quart d'heure, ensuite on ouvre la vanne qui se trouve au fond du réacteur agité pour envoyer le mélange réactionnel vers le réacteur photochimique au moyen de la pompe péristaltique sans allumer la lampe. De l'air est ensuite injecté à l'aide d'un compresseur, dans la suspension aqueuse. L'équilibre établi au bout de 30 min, permet d'atteindre la saturation en oxygène de la suspension ainsi que l'équilibre d'adsorption du phénol sur le  $TiO_2$ . La lampe UV à 365 nm est ensuite allumée. La vitesse d'agitation est fixée à 300 tr/mn, le débit gazeux à  $900 \text{ mLmin}^{-1}$  et le débit de recirculation du mélange réactionnel est de  $35 \text{ Lh}^{-1}$ . Des prélèvements d'échantillon sont effectués toutes les 15 minutes. Ceux-ci sont filtrés à  $0,2 \mu\text{m}$  (Millipore) afin d'éliminer les particules de  $TiO_2$ , avant d'être systématiquement analysés.

### ***V. 2. Dégradation photocatalytique du phénol***

Dans les réactions de photodégradation du phénol, le volume de la solution à irradier est de 400ml, le pH de la suspension (non ajusté) est de 6.4. La concentration initiale de

phénol est de  $50\text{mgL}^{-1}$  (soit  $5.10^{-4}$  M). La concentration optimum en photocatalyseur déterminée dans le réacteur à recirculation est égale à  $2\text{gL}^{-1}$ .



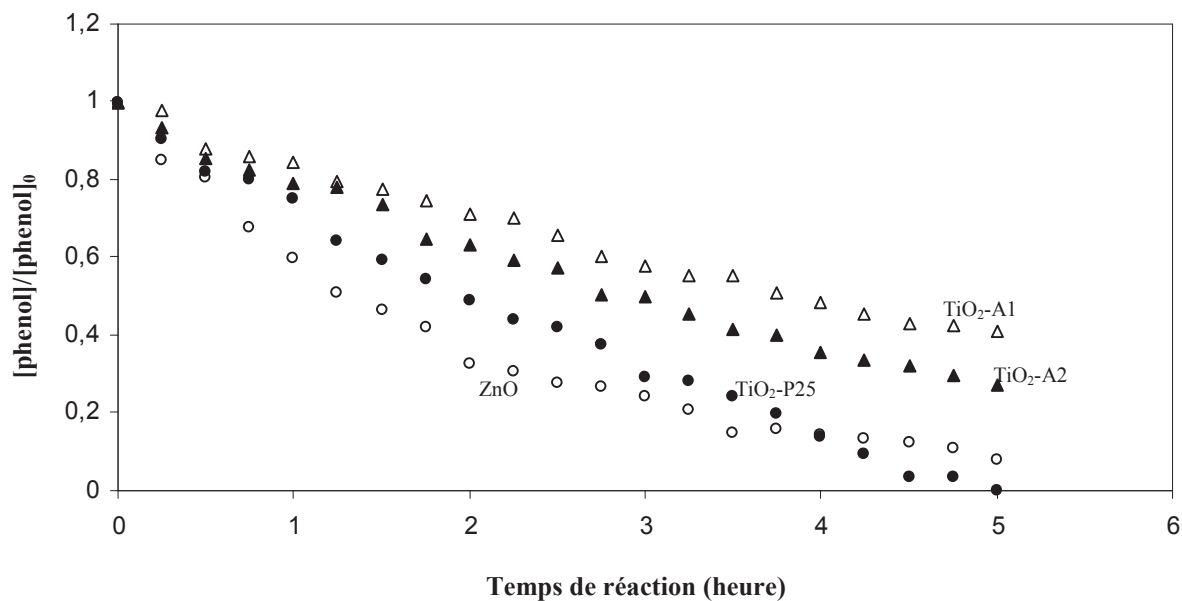
**Figure (I.12) :** Variation de la concentration normalisée du phénol au cours du temps de dégradation.  $C_{0\text{phénol}}=50\text{ppm}$  ;  $C_{0\text{TiO}_2}=2\text{gL}^{-1}$  ;  $\text{pH}=6.4$ .

La figure (I.12) représente la variation de la concentration normalisée du phénol dans une suspension aqueuse en fonction du temps. La photodégradation du phénol est de 80% au bout de 6 heures en considérant le suivi par HPLC. Le suivi de la dégradation par spectrophotométrie UV montre que ce type d'analyse n'est pas envisageable pour enregistrer l'évolution de la concentration en phénol du fait de la formation d'intermédiaires (hydroquinone, benzoquinone) qui absorbent à la même longueur d'onde que le phénol, masquant ainsi la disparition de ce dernier.

### V. 3. Efficacité photocatalytique au regard des propriétés physico-chimiques des semiconducteurs

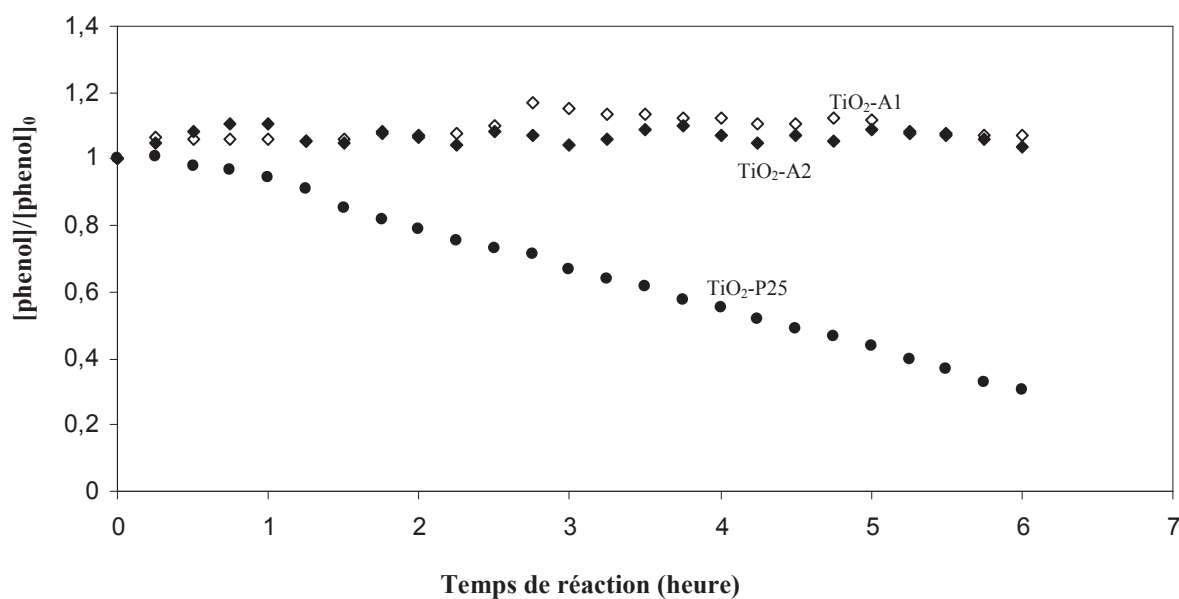
Afin de comparer les performances des différents photocatalyseurs ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-A}_1$ ,  $\text{TiO}_2\text{-A}_2$ ), des expériences de photodégradation du phénol sont réalisées dans le même réacteur photochimique décrit précédemment, avec des concentrations en phénol  $C_{\text{phénol}}=50\text{mg/L}$ , à  $T=25^\circ\text{C}$ , avec un débit d'air  $q_{\text{air}}=900\text{ml/min}$ , un débit en recirculation de  $q_{\text{recirculation}}=35\text{L/h}$ , une vitesse d'agitation de  $300\text{tr/min}$  et une concentration initiale en  $\text{TiO}_2$  de  $C_{\text{catalyseur}}=2\text{g/L}$ .

Les courbes de la *figure (I.13)* illustrent les résultats de la photodégradation du phénol en utilisant les différents catalyseurs.



**Figure (I.13) :** Variation de la concentration du phénol en fonction du temps pour différents types de catalyseurs.  $C_{\text{phénol}}=50 \text{ mg/L}$  ;  $C_{\text{catalyseur}}=2\text{g/L}$  ;  $T=25^\circ$  ;  $\text{pH}=6.4$ .

La *figure (I.14)* présente une comparaison entre le suivi par spectrométrie UV et par HPLC de la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant les trois oxydes de titane.



**Figure (I.14) :** Cinétique de photodégradation du phénol suivie par spectrophotomètre UV.  $C_{\text{phénol}}=50 \text{ mgL}^{-1}$  ;  $C_{\text{catalyseur}}=2\text{gL}^{-1}$  ;  $T=25^\circ$  ;  $\text{pH}=6,4$ .

L'évolution de la dégradation du phénol par spectrophotométrie UV bien que non exploitable d'un point de vue cinétique permet cependant de rendre compte du fait que les sous-produits de dégradation du phénol sont eux aussi dégradés par photocatalyse en présence de TiO<sub>2</sub> P25, contrairement aux deux autres échantillons composés de la forme anatase pure où les sous-produits sont toujours présents même après 6h d'irradiation.

On remarque selon la *figure (I.13)* que ZnO et le TiO<sub>2</sub>-P25 possèdent la meilleure activité photocatalytique alors que les deux autres TiO<sub>2</sub> sont moins actifs. Les différents résultats obtenus sont résumés dans le *tableau (I.8)* suivant, en calculant notamment les vitesses ( $r_0$ ) et les constantes de vitesse ( $k_{deg}$ ) de photodégradation en considérant un ordre un de réaction pour cette dernière ( $\ln(C/C_0) = -k_{deg}.t$ ).

catalyseur	Diamètre cristallites (nm)	Diamètre particule (nm)	$r_0$ (mgL <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$k_{deg}$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmole/g)	Surface spécifique calculée (m <sup>2</sup> /g)	$\tau_5$ (%)
TiO <sub>2</sub> -P25	20	20	0,24	0,015	0,100	69 (51*)	92
TiO <sub>2</sub> -A <sub>1</sub>	55	160	0,15	0,011	0,085	7	73
TiO <sub>2</sub> -A <sub>2</sub>	63	330	0,16	0,012	0,084	3,4	61
ZnO	-	-	0,33	0,018	-	-	-

**Tableau (I.8) :** Paramètre cinétique de dégradation photocatalytique du phénol en suspension aqueuse.  $d$  : diamètre des particules sèches de catalyseur,  $r_0$  : vitesse initiale de dégradation,  $k_{deg}$  : constante de photodégradation du 1<sup>er</sup> ordre,  $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre,  $\tau_5$  : taux de conversion en phénol au bout de 5 heures. \* surface spécifique expérimentale fournisseur de 51 m<sup>2</sup>/g.

Nous remarquons pour TiO<sub>2</sub> que plus la surface spécifique est grande, le diamètre des particules et le diamètre des cristallites sont petits plus la vitesse initiale de réaction et la constante de vitesse  $k_{deg}$  est grande. Il est cependant difficile de conclure uniquement sur ce paramètre puisque le TiO<sub>2</sub> P25 possède deux formes cristallographiques différentes. Pour les deux TiO<sub>2</sub>-A1 et A2 de forme anatase, le diamètre des particules n'est pas un paramètre déterminant dans l'activité photocatalytique.



Avec la diminution de la taille des particules, la surface spécifique du matériau augmente favorisant le processus de transfert de matière au cours de la cinétique hétérogène. Le calcul des surfaces spécifiques théoriques basé sur un empilement compact maximum de grains sphériques en fonction de leur densité montre que plus cette dernière est élevée plus la constante cinétique est grande. Il est à noter qu'il existe un écart de 35% entre la grandeur estimée par calcul et celle expérimentale affichée par le fournisseur Degussa.

Bien que le TiO<sub>2</sub> sous forme anatase ait été utilisé pour de nombreuses applications de environnementale, le ZnO (gap=3,2 eV) suscite également un grand intérêt. Le rendement de décoloration du colorant par ZnO est sensiblement plus grand que sur TiO<sub>2</sub>. Cette meilleure efficacité photocatalytique a également été reportée certains auteurs (**Chakrabarti et Dutta 2004**). Parce que le dioxyde de titane est un matériau inerte chimiquement et biologiquement, non toxique, bon marché, et surtout peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique par rapport à ZnO (**Peternel et al. 2007, Chakrabarti et Dutta 2004**) son utilisation est systématiquement préférable dans les applications environnementales à celle de ZnO.

L'adsorption et la catalyse faisant appel aux électrons de surface (interactions électroniques et transfert d'électron BV→BC, respectivement) induisant la formation d'un courant, il est possible d'évaluer l'activité photocatalytique en mesurant la conductivité électronique des matériaux solides. Il faut cependant signaler que le pouvoir de tassement du solide lui-même lors de la mesure peut engendrer de fait une surévaluation du courant électronique comparé à une mise en suspension aqueuse de ces mêmes matériaux. En première approximation admettent que la conductivité électronique varie de façon linéaire avec l'activité catalytique.

De la mesure du courant électronique des différents photocatalyseurs (TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub>-A<sub>1</sub>, TiO<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>), nous en avons déduit leur résistivité électrique ( $\rho$ ), qui représente la capacité du matériau à s'opposer à la circulation du courant électrique. C'est donc équivalent à la résistance (R) d'un tronçon de matériau de 1 m de long (L) et de 1 m<sup>2</sup> (S).

$$\text{La résistance est égale à : } R = \rho \cdot \frac{L}{S} \quad (\Omega) \quad (I.26)$$

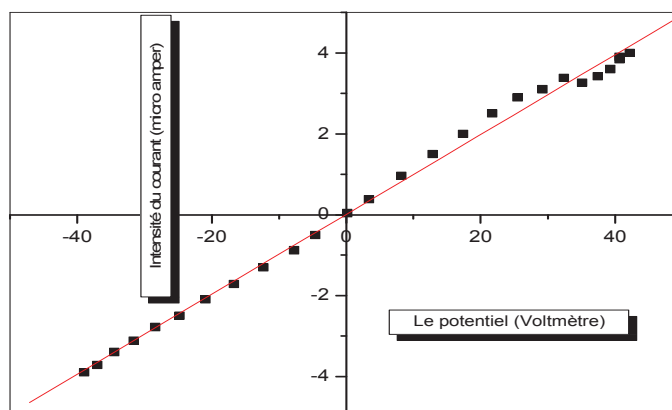
et

$$\text{la résistivité à : } \rho = \frac{R \cdot S}{L} \quad (\Omega\text{m}) \quad (I.27)$$

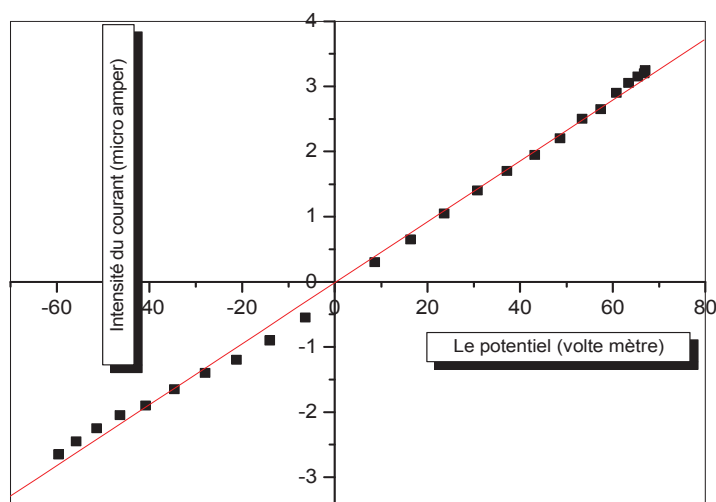
- *Mesure de la résistivité électrique*

L'intensité du courant mesurée en fonction du potentiel permet de calculer la résistivité électrique correspondante des échantillons.

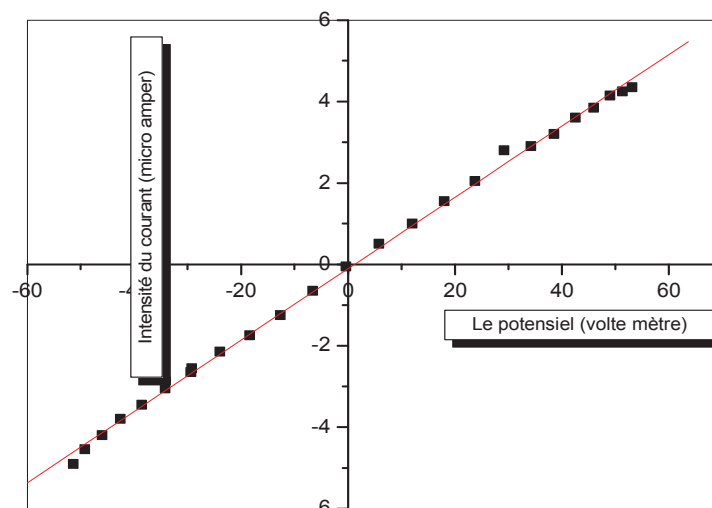
Les résultats obtenus sont présentés sur les *figures (I.15, I.16, I.17)* pour les trois types de TiO<sub>2</sub> étudiés.



**Figure (I.15) :** Variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel pour le Degussa P25.



**Figure (I.16) :** Variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel pour le TiO<sub>2</sub>-A<sub>1</sub>.



**Figure (I.17) :** Variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel pour TiO<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>.

La résistivité électrique se calcule en prenant la pente de chaque droite et en appliquant la relation :

$$\rho = \frac{S}{aL} = \frac{1}{n\mu q} \quad (I.28)$$

où :

$S$  : surface du contact

$L$  : épaisseur de l'échantillon

$a$  : pente de la droite qui représente l'inverse de la résistance  $R$

$n$  : nombre d'électron libre

$\mu$  : mobilité

$q$  : la charge.

Les résultats de résistivité apparaissent dans le *tableau (I.9)*.

	Résistivité électrique ( $\Omega\text{cm}$ )	Diamètre Particule (nm)
TiO <sub>2</sub> P25	$0,75.10^6$	20
TiO <sub>2</sub> -A <sub>1</sub>	$2,12.10^6$	160
TiO <sub>2</sub> -A <sub>2</sub>	$5,00.10^6$	330

**Tableau (I.9) :** Résistivité électrique des différents oxydes de titane.

Les résultats obtenus confirment que le TiO<sub>2</sub>-P25 possède la plus petite valeur de résistivité électrique. C'est un matériau qui par conséquent favorise le déplacement des charges électroniques et *a fortiori* la réaction photocatalytique. La résistivité électrique est contrôlée par la concentration en électrons libres ( $n$ ) et/ou par la mobilité de ces électrons ( $\mu$ ) elle-même dépendante de la taille des grains. Plus cette dernière est élevée, plus grande est la mobilité. Vu qu'il est observé que la plus faible résistivité est obtenue avec le TiO<sub>2</sub> P25 qui possède la taille de grain la plus faible, c'est donc l'augmentation des porteurs de charge libres ( $e^-_{BC}$ ) dans la bande de conduction qui est le processus privilégié. Ce résultat peut expliquer la meilleure activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> P25 par rapport aux TiO<sub>2</sub>-A<sub>1</sub> et TiO<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>.

#### ***V. 4. Conclusions***

A l'issu de ces travaux, nous pouvons conclure sur les principaux points suivants :

- (i) le ZnO présente une meilleure activité photocatalytique que le TiO<sub>2</sub> mais il présente l'inconvénient d'après la littérature d'être photocorrosif,
- (ii) sous la même forme cristallographique anatase, l'influence du diamètre de grain de TiO<sub>2</sub> n'est pas significative,
- (iii) l'existence de la forme rutile et de la forme anatase pour le TiO<sub>2</sub>-P25 est un paramètre majeur,
- (iv) Le TiO<sub>2</sub>-P25 est formé d'un seul cristallite, signifiant que tout le grain peut être considéré comme actif et peut expliquer une meilleure photoréactivité par rapport aux deux autres catalyseurs,
- (v) la plus faible résistivité a été observée pour le TiO<sub>2</sub> P25, en lien avec une meilleure circulation électronique au sein du matériau et une plus grande constante de vitesse de décoloration des suspensions aqueuses de RG12.

Les résultats obtenus dans cette partie nous permettent de confirmer notre choix ultérieur de prendre le TiO<sub>2</sub>-P25 comme photocatalyseur de référence.

## ***VI. Dégradation photocatalytique du colorant Vert Cibacron***

Après l'étude que nous avons effectuée sur la comparaison de l'efficacité photocatalytique des trois oxydes de titane cités ci-dessus, nous avons confirmé la meilleure activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub>-P25, c'est la raison pour laquelle ce matériau est choisi pour l'étude de la modélisation du processus photocatalytique d'un colorant azoïque, le Vert Cibacron.

### ***VI. 1. Etude thermodynamique de l'adsorption du Vert Cibacron sur TiO<sub>2</sub>P-25***

#### ***VI. 1. 1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption***

L'une des principales étapes du traitement photocatalytique est l'adsorption des différentes espèces à la surface du support (*Herrmann et al. 1999, Damardji et al. 2009*). Il est donc intéressant d'étudier l'isotherme d'adsorption du colorant RG12 sur le photocatalyseur TiO<sub>2</sub>. Toutes les isothermes d'adsorption ont été réalisées dans l'obscurité après une période d'équilibre de 60 min à pH naturel et à la température de 25°C. La même quantité d'adsorbant TiO<sub>2</sub> (1 gL<sup>-1</sup>) a été ajoutée à 100 mL de différentes solutions aqueuses de colorants aux concentrations : 20, 40, 60, 80, 100 et 120 mgL<sup>-1</sup>, avant d'être agitée mécaniquement à 200 rpm à température ambiante. Pour chaque échantillon les concentrations en solution à l'équilibre du colorant (C<sub>e</sub>) sont mesurées, permettant d'en déduire la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (q<sub>e</sub>) à la surface du photocatalyseur.

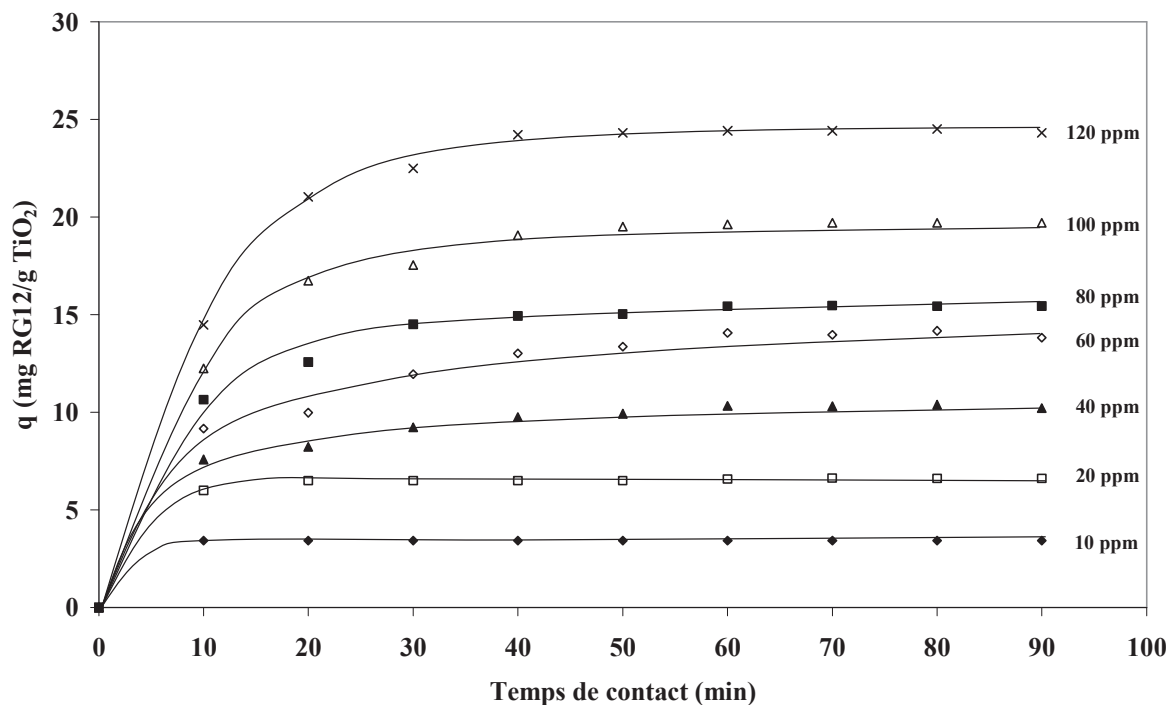
La quantité de colorant adsorbé par unité de masse de TiO<sub>2</sub> à l'instant t est:

$$q = [(C_0 - C_t) \times V] / m_{\text{TiO}_2} \quad (I.29)$$

Avec q est la quantité de RG12 adsorbée au temps t, m la masse de TiO<sub>2</sub> (mg/g de TiO<sub>2</sub>), C<sub>0</sub> la concentration initiale de RG12 (mg.L<sup>-1</sup>) et C<sub>t</sub> la concentration en RG12 à l'instant t. Le pH initial des solutions n'est pas ajusté sauf évidemment dans l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption. La vitesse d'agitation et la température de la solution sont constantes pour toutes les expériences qui sont réalisées à l'abri de la lumière.

Avant d'établir les isothermes d'adsorption, il était indispensable de connaître le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption du colorant sur TiO<sub>2</sub>. Une étude cinétique a donc été menée pour l'ensemble de la gamme de concentration initiale en colorant visé. La *figure (I.18)* montre que l'augmentation de la concentration initiale du RG12 conduit

à une augmentation substantielle de la quantité de RG12 retenu pour la même quantité de  $\text{TiO}_2$ . La quantité de RG12 adsorbée devient constante pour un temps d'équilibre de 60mn.



**Figure (I.18) :** Effet de la concentration initiale en colorant RG12 sur la cinétique d'adsorption sur  $\text{TiO}_2$ .

## VI. 1. 2. Isotherme d'adsorption

### VI. 1. 2. 1. Concepts sur l'adsorption

Comme il a été montré précédemment, l'étape d'adsorption du micropolluant sur le semiconducteur est une étape déterminante dans le processus photocatalytique. La conception et l'étude des processus d'adsorption nécessitent d'avoir des données sur les constantes d'équilibre qui pourraient être utilisées dans les modèles cinétique et de transfert de masse du colorant sur le  $\text{TiO}_2$  (*Boulinguez et al. 2008*). L'adsorption est dans la grande majorité des cas, la première étape nécessaire à toute réaction catalytique en phase hétérogène. Quelques notions théoriques sur l'adsorption sont présentées dans les paragraphes suivants.

L'adsorption est une interaction entre une molécule, un ion (adsorbat) et la surface d'un solide (le catalyseur). C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface. Le TiO<sub>2</sub>- P25 de Degussa présente une surface spécifique de 51 m<sup>2</sup> qui apparaît entre 2 à 3 fois plus faible que celle obtenue avec des nanomatériaux photocatalytiques de la littérature, jusqu'à 130 m<sup>2</sup> pour des nanotubes de TiO<sub>2</sub> (*Cappelletti et al. 2008*). La densité de ≡TiOH en surface est évaluée à 12,5 sites/nm<sup>2</sup>, comparé à 4 sites ≡SiOH/nm<sup>2</sup> pour la silice qui est considéré comme un « bon adsorbant » (*Vohra et al. 1997*).

#### *VI. 1. 2. 2. Les différentes étapes de l'adsorption*

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

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

#### *VI. 1. 2. 3. Mode d'adsorption*

Il existe deux modes d'adsorption :

##### **a) La physisorption**

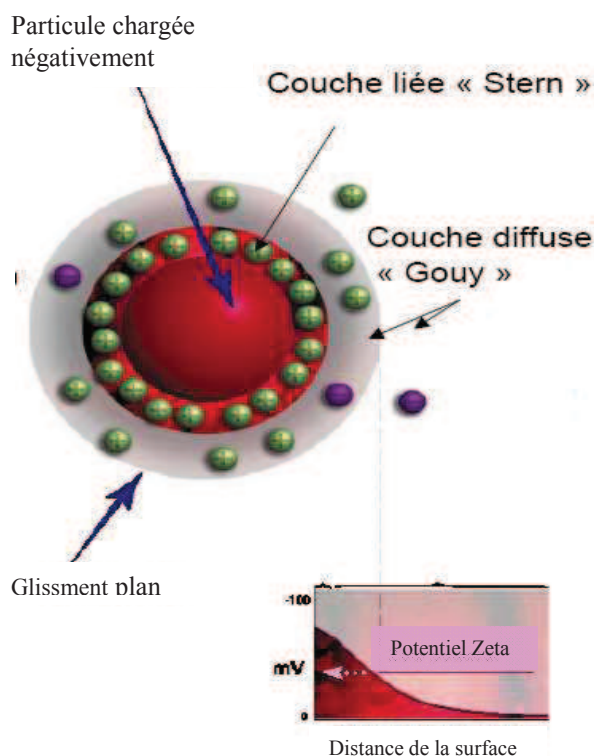
La physisorption résulte d'une interaction physique électrostatique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général inférieure à 40 kJ/mol. Les liaisons chimiques sont de type Van der Waals correspondant à 3 types d'interaction entre molécules :

- Keesom (interaction dipôle permanents- dipôle permanent),
- Debye (interaction dipôle permanents- dipôle induit)
- London, qui sont des forces de dispersion (interaction dipôle induit - dipôle induit) qui tire son origine des fluctuations de densité électronique qui se créent lors de l'établissement de la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant, avec la formation à un instant donné d'un moment dipolaire instantané qui entraîne la création d'un moment induit dans l'autre partie concerné par le processus.

Les énergies mises en jeu sont décroissantes dans le sens :  $E_{\text{Keesom}} > E_{\text{Debye}} > E_{\text{London}}$

Un autre type d'interaction ionique, dite de Gouy-Chapman, peut également intervenir dans le processus *Schéma (I.17)*. Dans le cas où la surface du photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  serait négative ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$ ) avec des groupements de surface de type  $\equiv\text{TiO}^-$ , il se forme sur une première couche dense de cations présents en solution ( $\text{H}^+$ , colorant cationique), c'est la couche de Stern, neutralisant la charge de surface. Dans un deuxième temps, il existe un phénomène de diffusion des cations lié à l'agitation thermique, à partir de la couche de Stern vers le cœur du liquide. C'est la double couche de Gouy-Chapman, dans laquelle interviendront également des anions. Ce schéma vaut également lorsque la surface est chargée positivement dans le cas où  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$  avec les groupements de type  $\equiv\text{TiOH}_2^+$  en remplaçant les cations par des anions. Pour caractériser ce phénomène on utilise le potentiel zêta qui est la différence de potentiel entre la couche dense de Stern et le liquide. Il caractérise la répartition des charges électriques sur la surface de la particule.





**Schéma (I.17)** : Couche de diffusion de Gouy-Chapman, présentant des interactions ioniques entre adsorbat et adsorbant.

Les autres caractéristiques associées à la physisorption sont :

1. La physisorption est entièrement réversible ce qui permet d'avoir à la fois l'adsorption et la désorption. La physisorption s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement structural de la surface,
2. Contrairement à la chimisorption, la physisorption peut conduire à une couverture de la surface par plus d'une couche. Donc les pores peuvent être remplis par l'adsorbât,
3. L'équilibre atteint spontanément puisqu'il n'y a pas d'énergie d'activation, et d'autant plus vite que la température est basse (de manière analogue à un phénomène de condensation gaz-liquide),
4. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption, les molécules adsorbées ne sont pas limitées à des sites particuliers et sont libres de couvrir toute la surface.

## b) La chimisorption

La chimisorption résulte de l'établissement d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant dont l'énergie de liaison est supérieure à 40 kJ/mol. Il y a formation de liaison de type covalente via les sites spécifiques de la surface comme c'est par exemple le cas pour le dioxyde de titane ou le charbon actif. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et d'établir la liaison covalente adsorbant/adsorbat. Les phénomènes d'adsorption induisent une orientation de la molécule adsorbée à la surface du catalyseur.

Les principales autres caractéristiques rencontrées dans le phénomène de chimisorption sont :

1. réaction irréversible, possédant une chaleur d'adsorption élevée, de l'ordre des énergies des liaisons chimiques,
2. l'équilibre s'établit lentement et dépend de la température. Quand celle-ci augmente l'équilibre est atteint plus rapidement,
3. les molécules adsorbées sont localisées sur la surface : l'adsorbât n'est plus libre de migrer.

### *VI. 1. 2. 4. Aspect thermodynamique de l'adsorption :*

Pour la physisorption et la chimisorption, le caractère spontané du processus d'adsorption implique que l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) soit  $\Delta G < 0$ . Par ailleurs, lors de l'adsorption, la variation d'entropie de la molécule  $\Delta S$ , est nécessairement  $< 0$  puisqu'un composé à l'état condensé est plus ordonné qu'en solution aqueuse. L'entropie de l'adsorbant (le solide) restant constante, l'entropie du système adsorbât-adsorbant est  $\Delta S_T < 0$ . Cela implique donc que la variation d'enthalpie accompagnant la réaction d'adsorption  $\Delta H_{ads} = \Delta G + T.\Delta S_T < 0$ , c'est à dire que le phénomène est exothermique.

### VI. 1. 2. 5. Les différents modèles d'isotherme d'adsorption

Dans le cas d'une suspension aqueuse, les équilibres solide/liquide sont étudiés grâce à la détermination de l'isotherme d'adsorption. Elle représente la variation de la quantité  $q_e$  adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  du composé adsorbable, à une température donnée. La courbe  $q_e = f(C_e)$  représente l'isotherme d'adsorption. La quantité de molécules (adsorbat) adsorbée à l'équilibre s'exprime en nombre de mole ou en masse d'adsorbat par masse de solide.

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbat (le colorant étudié) en solution aqueuse et un adsorbant (par exemple  $\text{TiO}_2$ ). En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbat, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs couples ( $C_e$ ,  $q_e$ ). Ces données expérimentales peuvent ensuite être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur allure par **Brunauer, Deming et Teller** en 1938.

Parmi un grand nombre de modèle, les isothermes de *Langmuir*, de Freundlich (1906) sont couramment utilisées pour la détermination de la capacité maximum d'adsorption des matériaux et la constante d'adsorption  $K_{\text{ads}}$  qui caractérise les interactions adsorbant-adsorbat (**Boulinguez et al. 2008, Ferrandon et al. 1995, Guetai et al. 20056-A, Safa Ozcan et al. 2004, Kavitha et al. 2007**) La première est basée sur un modèle thermodynamique de l'adsorption. La deuxième bien qu'empirique, donne le plus souvent une très bonne représentation des résultats expérimentaux (**Ferrandon et al. 1995**). Par ailleurs, d'autres modèles utilisés dans le domaine de l'adsorption des gaz sur les solides ont été transposés à la phase liquide. Ce sont les équations de Temkin (1941), Fowler-Guggenheim (1965), Hill (1947) et Elovich (1962). Elles sont linéarisables et permettent la détermination de deux paramètres : la constante d'équilibre adsorbat-adsorbant et l'énergie d'adsorption. (**Ferrandon et al. 1995**). Le modèle de Temkin est plus particulièrement utilisé pour la détermination de la variation d'énergie d'adsorption adsorbant-adsorbat (**Ferrandon et al. 1995, Kavitha et al. 2007, Hameed et al. 2008**). Des modèles encore plus récents de Kiselev et Dubinin–Radushkevich (D–R) sont utilisés pour la détermination de constante de formation de complexe entre molécules adsorbées et surface solide (**Ozcan et al. 2004, Kavitha et al.**

2007). Les principaux modèles d'adsorption qui seront utilisés dans notre étude sont décrits ci-dessous.

- **VI. 1. 2. 5. 1. Isotherme de Langmuir**

L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques. Elle s'exprime par :

$$q_e = q_{max} \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K_L C_e) \quad (I.30)$$

ou sous sa forme linéaire :

$$1/q_e = 1/q_{max} + (1/q_{max} \cdot K_L) \cdot 1/C_e \quad (I.31)$$

avec,

- $q_{max}$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) : le taux maximum d'adsorbant par unité de masse de l'adsorbant en vue de former une monocouche complète sur la surface,
- $K_L$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ) : la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'affinité des sites de surface pour l'adsorbant et à l'énergie d'adsorption et est égale au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir (*Tableau I.10*) peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$ , défini par *Weber et al. (1974)* et repris par *Ozcan (2006)*.

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (I.32)$$

Valeur de $R_L$	Type de l'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

**Tableau I.10** : Signification du facteur de séparation  $R_L$ .

Ce modèle peut être présenté par cinq types d'isothermes (*Figure I.19*), expriment les divers modes de fixation du soluté sur le solide (*Weber et al. 1991*):

- **Type S1 et S2**: Indiquent une adsorption « verticale » de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

- **Type L** : Indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- **Type H** : Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C** : la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage. Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

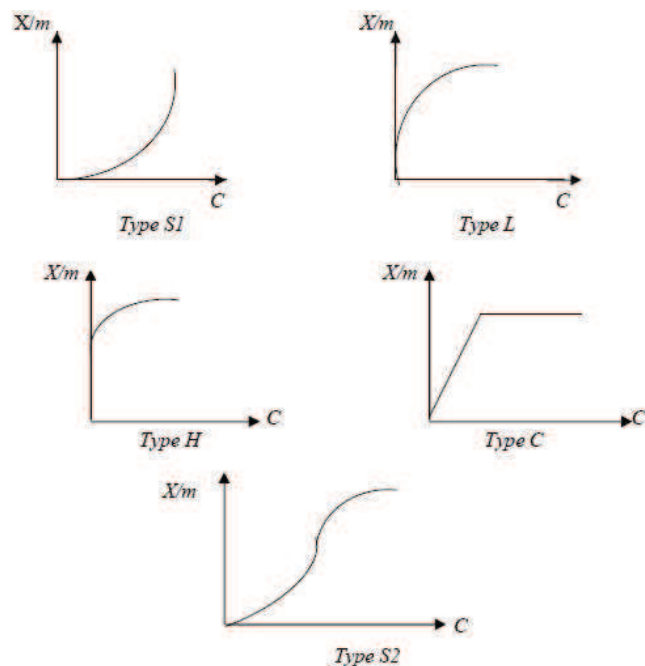


Figure (I.19) : Différents types d'isothermes (Weber et al. 1991)

#### • VI. 1. 2. 5. 2. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. L'isotherme est exprimée par l'équation :

$$qe = K_F \cdot C^{1/n} \quad (I.33)$$

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\ln qe = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (I.34)$$

$K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}(\text{mgL}^{-1})^{-1/n}$ ) et  $n$  sont respectivement la constante d'adsorption de Freundlich et  $n$  une constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température dont la valeur est encadrée selon  $0,3 < n < 0,5$  pour une bonne vérification du modèle.

- **VI. 1. 2. 5. 3. Isotherme d'Elovich**

La relation d'Elovich (1962) diffère de celle de Langmuir au sujet de l'évolution des sites d'adsorption. Le nombre de site disponible varie dans ce modèle de manière exponentielle au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches. L'isotherme d'Elovich s'exprime par :

$$q_e/q_m = K \cdot C_e \cdot \exp(q_e/q_m) \quad (I.35)$$

La linéarisation de l'équation (I.30) donne :

$$\ln(q_e/C_e) = \ln(K \cdot q_m) + q_e/q_m \quad (I.36)$$

où  $q_m$  ( $mg\ g^{-1}$ ) est la quantité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant,  $K$  ( $Lmg^{-1}$ ) est la constante d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat.

- **VI. 1. 2. 5. 4. Isotherme de Temkin**

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme (Kavitha et al. 2007) :

$$q_e = (RT/b_t) \ln(K_t \cdot C_e) \quad (I.37)$$

ou sous la forme :

$$q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e \quad (I.38)$$

Avec  $B_1 = RT/b_t$  (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et  $K_t$  ( $Lg^{-1}$ ), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

• **VI. 1. 2. 5. 5. Isotherme de Dubinin-Radushkevich**

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Radushkevich en 1947 (*Kavitha et al. 2007, Ozcan et al. 2005, Ozcan et al. 2006*). Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption (*Horsfall Jnr et al. 2005*). L'équation est exprimée comme suit :

$$q_e = q_m \exp(-\beta\varepsilon^2) \quad (I.39)$$

L'équation (I.34) peut être linéarisée sous forme :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta\varepsilon^2 \quad (I.40)$$

Avec  $q_m$ , la capacité maximum théorique d'adsorbat adsorbé à la surface du solide et  $\varepsilon$ , le potentiel de Polanyi, correspondant à :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + (1/C_e)) \quad (I.41)$$

La constante  $\beta$  représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution.  $\beta$  et  $E$  ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) sont liés par la relation (*Ozcan et al. 2006*)

$$E = 1/(2\beta)^{1/2} \quad (I.42)$$

Ainsi, en traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  il est possible d'obtenir la valeur de  $q_m$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) et  $\beta$ .  $E$  permet de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou si c'est une adsorption physique. Si  $E$  est comprise entre 8 et 16  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , le processus suit une adsorption par échange d'ions, tandis que pour les valeurs de  $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , le processus d'adsorption est de nature physique et si  $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$  le processus est dominé par la diffusion intraparticule. (*Ozcan et al. 2005, Ozcan et al. 2006*).

• **VI. 1. 2. 5. 6. Isotherme de Fowler-Guggenheim (1965)**

Elle est basée sur la thermodynamique statique et prend en compte les interactions latérales entre molécules adsorbées, à partir du modèle de Langmuir. IL s'agit toujours d'une couche d'adsorbat au plus adsorbée de manière monomoléculaire. Elle est basée sur les hypothèses suivantes (*Ferrandon et al. 1995*):

- 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 constante et indépendante du recouvrement  $\theta$  et par conséquent du nombre de la distribution des molécules adsorbées ;
- Les molécules adsorbées sur les sites voisins ont une énergie d'interaction égale à  $\frac{2W}{Z}$  où  $Z$  est le nombre de voisin les plus proches ;  $W$  l'énergie d'interaction entre les molécules adsorbées ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) de *Fowler-Guggenheim*.

Elle est exprimé en fonction du taux de recouvrement  $\theta$  par :

$$K.C_e = \theta_e / (1 - \theta_e) \exp[2\theta_e W / RT] \quad (\text{I.43})$$

$$\theta_e = \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{I.44})$$

Lorsque :

- $W < 0$ , Si les molécules adsorbées s'attirent ;
- $W > 0$  il y a alors répulsion entre molécules adsorbées.

L'équation (I.38) peut être linéarisée sous la forme :

$$\text{Ln}[C_e(1 - \theta_e) / \theta_e] = -\text{Ln}K + [2\theta_e W / RT] \quad (\text{I.45})$$

Ce qui permet d'en déduire la constante d'adsorption et  $K$  et  $W$ ,  $K$  étant une constante relative aux interactions adsorbat-adsorbant.

Si  $W = 0$ , l'isotherme obtenue est de la forme  $KC = \frac{\theta_e}{1 - \theta_e}$  (I.46)

On retrouve alors l'isotherme de Langmuir, qui peut être un cas particulier de l'isotherme de *Fowler-Guggenheim*.

#### • VI. 1. 2. 5. 7. Isotherme de Hill (1946)

Ce type d'équation tient compte également des interactions entre molécules d'adsorbat. L'équation proposée par **Hill (1946)** et **Boer (1953)** en phase liquide en fonction du taux de recouvrement est la suivante :

$$K_1.C_e = \theta_e / (1 - \theta_e) \exp[\theta_e / (1 - \theta_e) - K_2\theta_e / RT] \quad (\text{I.47})$$

Nous pouvons linéariser l'équation (I.42) sous la forme :

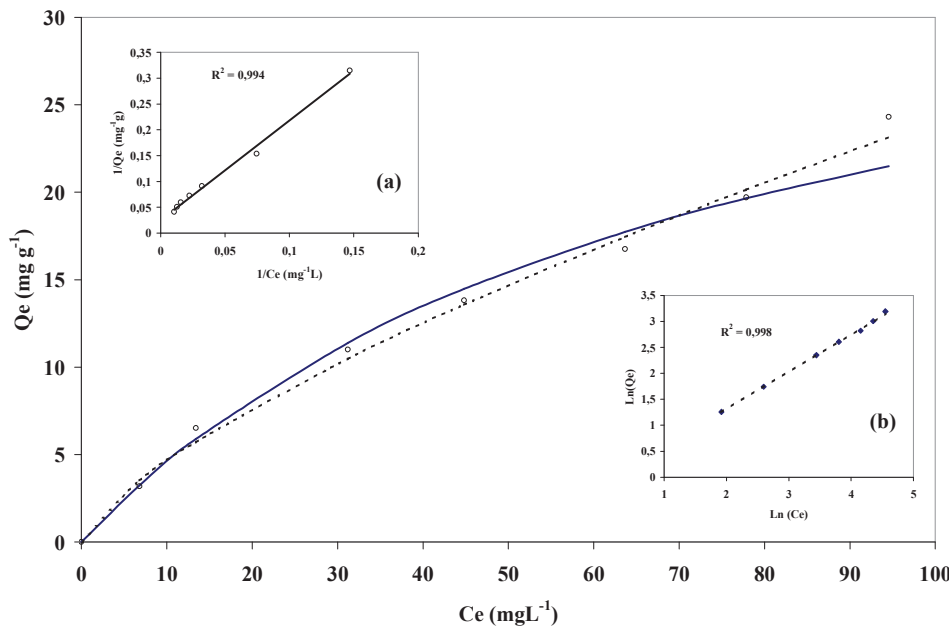
$$\text{Ln}[C_e(1 - \theta_e) / \theta_e] - \theta_e / (1 - \theta_e) = -\text{Ln}K_1 - K_2\theta_e / RT \quad (\text{I.48})$$



Ce qui permet d'accéder aux deux constantes  $K_1$  et  $K_2$ , respectivement une constante d'équilibre représentant les interactions adsorbat-adsorbant et une constante énergétique d'interaction entre molécules d'adsorbat elles-mêmes (*Ferrandon et al. 1995*).

• **VI. 1. 2. 5. 8. Isotherme d'adsorption du Vert Cibacron sur  $TiO_2$  P-25**

Comme mentionné précédemment, il est d'un grand intérêt d'étudier l'adsorption de RG12 sur le  $TiO_2$ , afin de s'assurer si l'étape principale du processus photocatalytique est bien régie par ce phénomène. Les résultats de l'isotherme apparaissent sur la *figure (I.20)*.



**Figure (I.20) :** Isothermes d'adsorption du RG12 sur  $TiO_2$ . Points expérimentaux (o). En trait plein, corrélation avec le modèle de Langmuir, et, en pointillé avec le modèle de Freundlich. Figures incluses (a) Equation de Langmuir linéarisée et (b) Equation de Freundlich linéarisée.

Afin de déterminer le modèle mathématique le plus approprié à notre étude, sept modèles d'isotherme d'adsorption sont ensuite passés en revue : Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin, Hill, Fowler-Guggenheim et Dubinin-Raduskovich sous leur forme linéaire. Comme il apparaît sur la *figure (I.8)*, la meilleure description du phénomène d'adsorption est obtenu avec les deux premiers modèles :  $R^2 = 0,994$  avec Langmuir et  $0,998$  avec Freundlich. Les autres modèles présentent tous une valeur basse de  $R^2$  entre  $0,69 < R^2 < 0,84$  (*Tab. I.11*).

<b>Modèle d'isotherme</b>	<b>Hypothèses</b>	<b>Equation</b>	<b>Paramètres</b>
<b>Langmuir</b>	- monocouche, - nb. fini de site d'adsorption, - 1 site = 1 molécule, - pas de mobilité des molécules et pas d'interaction.	$q_e = q_{max} \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K_L C_e)$	$q_{max} = 38,2 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,0136 \text{ L/mg}$ $R^2 = 0,994$ Paramètre d'équilibre : $0 < R_L < 1$
<b>Freundlich</b>	- surface hétérogène, - pas de mobilité des molécules à la surface et pas d'interaction.	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	$K_F = 0,892$ $1/n = 0,716$  $R^2 = 0,998$
<b>Elovich</b>	- nombre de site d'adsorption variable, - adsorption en multi – couche.	$q_e/q_m = K \cdot C_e \cdot \exp(q_e/q_m)$	$q_{max} = 28,09 \text{ mg/g}$ $K = 0,0677 \text{ L/mg}$  $R^2 = 0,8016$
<b>Temkin</b>	- Prise en compte des interactions adsorbant-adsorbant, - Chaleur d'adsorption ( $b_t$ ) varie linéairement avec le degré de recouvrement.	$q_e = (RT/b_t) \ln(K_t C_e)$	$K_t = 0,1672 \text{ L/mg}$ $b_t = 0,339 \text{ kJ/mol}$  $R^2 = 0,8426$
<b>Dubinin-Raduskovich</b>	- Prise en compte des interactions adsorbant-adsorbant et adsorbant-adsorbant, - si $8 < E < 16 \text{ kJ/mol}$ : mécanisme par échange d'ions, - si $E < 8 \text{ kJ/mol}$ : physisorption	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$ $\beta$ : représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution $\varepsilon$ : le potentiel de Polanyi : $\varepsilon = RT \ln(1 + (1/C_e))$ $E$ , énergie d'adsorption : $E = 1/(2\beta)^{1/2}$	$q_{max} = 14,55 \text{ mg/g}$ $\beta = 10^{-5}$ $E = 0,223 \text{ kJ/mol}$  $R^2 = 0,6889$
<b>Hill</b>	- Prise en compte des interactions adsorbant-adsorbant ( $K_1$ ) et adsorbant-adsorbant ( $K_2$ ).	$K_1 \cdot C_e = \theta_e / (1 - \theta_e) \exp[\theta_e / (1 - \theta_e) - K_2 \theta_e / RT]$ $\theta_e = \frac{q_e}{q_m}$	$K_1 = 0,0013 \text{ L/mg}$ $K_2 = 25,81 \text{ kJ/mol}$  $R^2 = 0,7085$

<b>Fowler Guggenheim</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tient compte des interactions latérales entre molécules adsorbées.</li> <li>- Une molécule adsorbée sur un site défini avec une énergie d'interaction, peut diffuser d'un site à un autre.</li> <li>- <math>W &lt; 0</math> : attraction entre molécules adsorbées.</li> <li>- <math>W &gt; 0</math> : répulsion</li> </ul>	$K.C_e = \theta_e / (1 - \theta_e) \exp[2\theta_e W / RT]$ $\theta_e = \frac{q_e}{q_m}$	$K = 0,01 \text{ L/mg}$ $W = -2,26 \text{ kJ/mol}$  $R^2 = 0,7085$
------------------------------	--	---	---

**Tableau (I.11) :** Comparaison des différents modèles d'isotherme d'adsorption et détermination des paramètres de chaque équation, correspondant à l'adsorption du colorant RG12 sur TiO<sub>2</sub>.

Sachant que le modèle de Freundlich dérive du modèle de Langmuir, en particulier lorsque la valeur de  $1/n$  est inférieure à 1, c'est le modèle de Langmuir qui finalement sera utilisé pour la description de l'équilibre d'adsorption du colorant RG12 sur le TiO<sub>2</sub> (**Halsey et al. 1952**). Les principales hypothèses correspondantes sont :

- (i) une monocouche de molécules de RG12 adsorbées sur TiO<sub>2</sub>,
- (ii) une molécule RG12 par site,
- (iii) pas de mobilité et pas d'interaction molécule-molécule de colorant à la surface de TiO<sub>2</sub>.

Cependant, vis à vis de cette dernière hypothèse, les interactions à la surface du solide semblent difficiles à être complètement évitées du fait de la grande dimension de la molécule de RG12. Alors que le modèle de Freundlich concerne l'hétérogénéité des sites sur la surface solide en terme d'énergie, l'isotherme de Langmuir suppose un caractère homogène de la surface de TiO<sub>2</sub> (**Halsey et al. 1952, Xiong et al. 2010**). Cela signifie aussi que les hypothèses portées par les autres modèles, telle que par exemple la mobilité du colorant sur différents

types de sites, avec différentes chaleurs d'adsorption, ne sont pas en accord avec les données expérimentales.

### VII. 1. 3. Effet de la température sur l'isotherme d'adsorption

Une augmentation de température de 25 °C à 60 °C s'accompagne d'une augmentation de l'adsorption du RG12 sur TiO<sub>2</sub> dans une gamme de faible concentration en colorant (10 et 20 mg.L<sup>-1</sup>). Le phénomène s'inverse dans la gamme de 30-100 mg.L<sup>-1</sup> *Tableau (I.12)*. L'enthalpie d'adsorption ΔH° de RG12 sur TiO<sub>2</sub> a été estimée à partir de l'équation (I.49) de Van't Hoff.

$$\text{Ln } K_{\text{eq}} = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{I.49})$$

où  $K_{\text{eq}}$  est la constante d'équilibre d'adsorption  $K_{\text{eq}} = q_e/C_e$  et  $\Delta S^\circ$  est la variation de l'entropie correspondante. Comme le montre le *Tableau (I.12)*, à 298 K l'adsorption du colorant sur TiO<sub>2</sub> est spontanée avec une valeur négative de  $\Delta G^\circ(298 \text{ K})$  quelle que soit la concentration RG12. D'autre part, l'équation (I.50) d'Arrhenius permet d'accéder à l'énergie d'activation de l'adsorption  $E_a$  qui permet de conclure sur la nature physique ou chimique du processus, sachant que lorsque  $E_a < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  il s'agit de physisorption et lorsque  $E_a > 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  c'est de la chimisorption.

$$\text{Ln } k_{\text{exp}} = \text{Ln } A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{I.50})$$

Les grandeurs  $A$  (facteur d'Arrhenius),  $k_{\text{exp}}$  (constante cinétique d'adsorption du colorant sur TiO<sub>2</sub>) et  $E_a$  (énergie d'activation) sont déterminées à l'aide des données cinétiques d'adsorption (*Özcan et al. 2005*). Les résultats sont listés dans le *Tableau (I.12)*. Selon la gamme de concentration du colorant, deux comportements différents apparaissent:

(i) une chimisorption endothermique et très désordonnée de RG12 (différente orientation des molécules en surface de TiO<sub>2</sub>) de 10 à 20 mgL<sup>-1</sup>,

(ii) une physisorption exothermique ordonnée (même orientation pour des concentrations plus élevées de 30 à 100 mg.L<sup>-1</sup>) à l'interface solide/liquide (*Fytianos et al. 2000*). Ceci est en bon accord avec le modèle de Langmuir, c'est à dire la constitution d'une monocouche de colorant en surface du matériau sans mobilité des molécules.

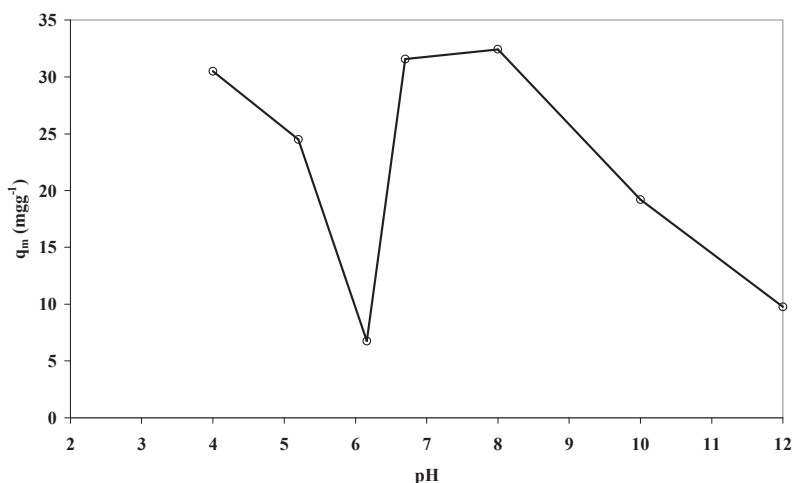
Concentration du colorant (mgL <sup>-1</sup> )	pH	K <sub>eq</sub> (298°K)	k <sub>exp</sub> (298°K) (mol <sup>-1</sup> gh <sup>-1</sup> )	K <sub>eq</sub> (333°K)	k <sub>exp</sub> (333K) (mol <sup>-1</sup> gh <sup>-1</sup> )	ΔH° (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS° (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	ΔG°(298 °K) (kJ mol <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (Jmol <sup>-1</sup> )
10	5.9	1.94	302118	374	7334995	422	124028	-1647	75150
20	5.8	2.03	16650	71	173853	287	83780	-1746	55270
30	6.0	2.73	1874	0.81	6708	-88	-28565	-2486	30040
40	5.8	2.88	882	0.17	2295	-214	-66347	-2673	22530
60	5.4	3.29	1323	0.088	3927	-277	-85460	-2956	25630
100	5.3	4.08	882	0.021	2072	-405	-124078	-3420	20120
120	5.2	-	772	-	1634	-	-	-	17670

**Tableau (I.12) :** Evolution du pH de la suspension, de la constante d'équilibre  $K_{eq}=q_e/C_e$ , de la constante de vitesse d'adsorption  $k_{exp}$  du pseudo-second ordre de RG12 sur TiO<sub>2</sub> à 298 et 335 °K.  $\Delta H^\circ$ , de l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H^\circ$ , de l'entropie  $\Delta S^\circ$ , de l'énergie de Gibbs  $\Delta G^\circ(298^\circ K)$  et de l'énergie d'activation  $E_a$  en fonction de la concentration initiale en colorant dans la suspension.

### VI. 1. 3. Effet du pH sur l'adsorption du colorant vert cibacron RG12

Le pH joue un rôle majeur dans le phénomène d'adsorption, particulièrement quand celui ci est un semi-conducteur comme le TiO<sub>2</sub>. La forme moléculaire ou ionique de RG12 ainsi que la charge de la surface du catalyseur jouent un grand rôle dans le phénomène d'adsorption. Ces deux états sont liés directement à la valeur du pH. Il est donc nécessaire d'examiner l'influence du pH de la solution sur l'adsorption.

La figure (I.21) montre l'importance du pH sur les capacités d'adsorption maximale  $q_m$  de RG12 (120 mg.l<sup>-1</sup>) sur le TiO<sub>2</sub> à 25°C dans la plage de pH=4-12. La valeur minimale de  $q_m$  est obtenue à pH = 6,0 de la suspension de TiO<sub>2</sub> alors que le pH naturel est de 5,2.



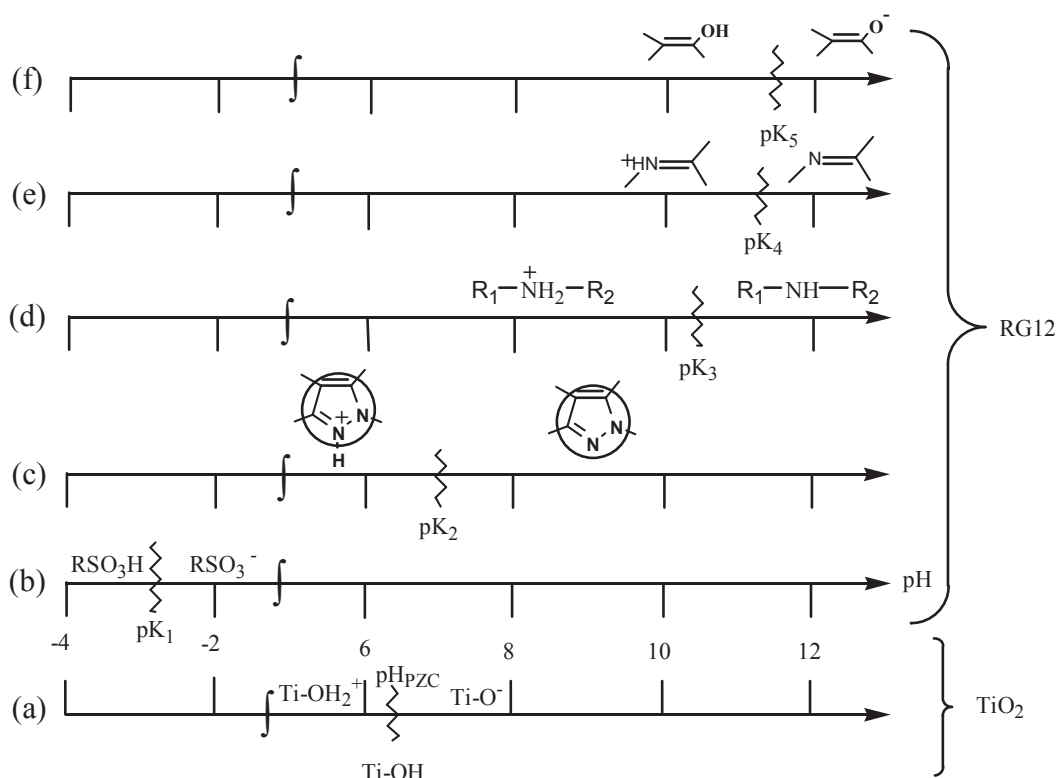
**Figure (I.21) :** Evolution de la capacité maximale d'adsorption de RG12 ( $q_m$ ) sur  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH. Concentration initiale en  $[\text{RG12}]_0=120\text{mgL}^{-1}$  et  $[\text{TiO}_2]=1\text{gL}^{-1}$ .

Ces résultats peuvent être interprétés à l'aide du *Schéma (I.18)*, en fonction de la charge de surface du photocatalyseur (pH de point de charge nulle :  $\text{pH}_{\text{PCN}}(\text{TiO}_2) = 6,6$ ) et l'état d'ionisation du colorant (valeurs des pKa) en fonction du pH (*Damardji et al. 2009*). A  $\text{pH} = 4$  la quantité de colorant adsorbé est maximale. Une charge positive est développée sur la surface du photocatalyseur en conjonction avec les charges négatives des sulfonates du colorant. Néanmoins, parce qu'il existe des groupements cationiques dans la structure du colorant (imidazole, amine et imine), la charge nette totale du substrat est positive. En accord avec l'effet de température sur l'adsorption, il est supposé qu'à la suite de l'attraction électrostatique, une chimisorption se produit avec la formation de liaison covalente. La littérature a montré par DRIFT et spectroscopie UV-Visible que les fonctions sulfonates des colorants sont chimiquement liées à la surface de  $\text{TiO}_2$  (*Sahel et al. 2007, Liu et al. 1999*).

Lorsque le pH passe de 4 à 6,2 la diminution de l'adsorption correspond à une diminution de la charge positive de la surface de  $\text{TiO}_2$  et donc à une plus faible attraction et liaison du colorant par les groupes sulfonates.

Quant  $\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{PCN}}$ , la charge de surface de  $\text{TiO}_2$  devient neutre, puis négative, et l'adsorption est optimale entre  $6,5 < \text{pH} < 8$ . Le colorant est supposé être chargé positivement grâce aux fonctions amines secondaires et des groupes imines.

A pH plus élevé entre 10 et 11, la charge nette positive du colorant est considérablement réduite et devient négative avec la fonction énol à  $\text{pH} > 11,5$ . Elle induit alors une diminution de l'adsorption.



**Schéma (I.18) :** Diagramme des espèces prédominantes du  $\text{TiO}_2$  et RG12. (a)  $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 6,5$  pour le  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, et les cinq valeurs expérimentales  $\text{pK}_a$  pour RG12 correspondent à : (b)  $\text{pK}_1$  (sulfonate) =  $-2,8$  (c)  $\text{pK}_2$  (imidazole) =  $6,9$ , (d)  $\text{pK}_3$  (amine secondaire) =  $10,5$ , (e)  $\text{pK}_4$  (imine) =  $11,0$ , (f)  $\text{pK}_5$  (énol) =  $11,5$ . Le pH naturel de RG12 en suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$  est de  $6,1$ . f : Changement dans l'échelle de pH.

Globalement, un phénomène de chimisorption se produit entre les sulfonates et  $\text{TiOH}^{2+}$  dans la gamme de pH de 4 à  $6,25$ . Cependant, les forces attractives et répulsives coulombiennes sont également impliquées, en particulier pour un  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ .

## VI. 2. Cinétique d'adsorption du Vert Cibacron sur $\text{TiO}_2$ P-25

### VI. 2. 1. Cinétique du pseudo second ordre

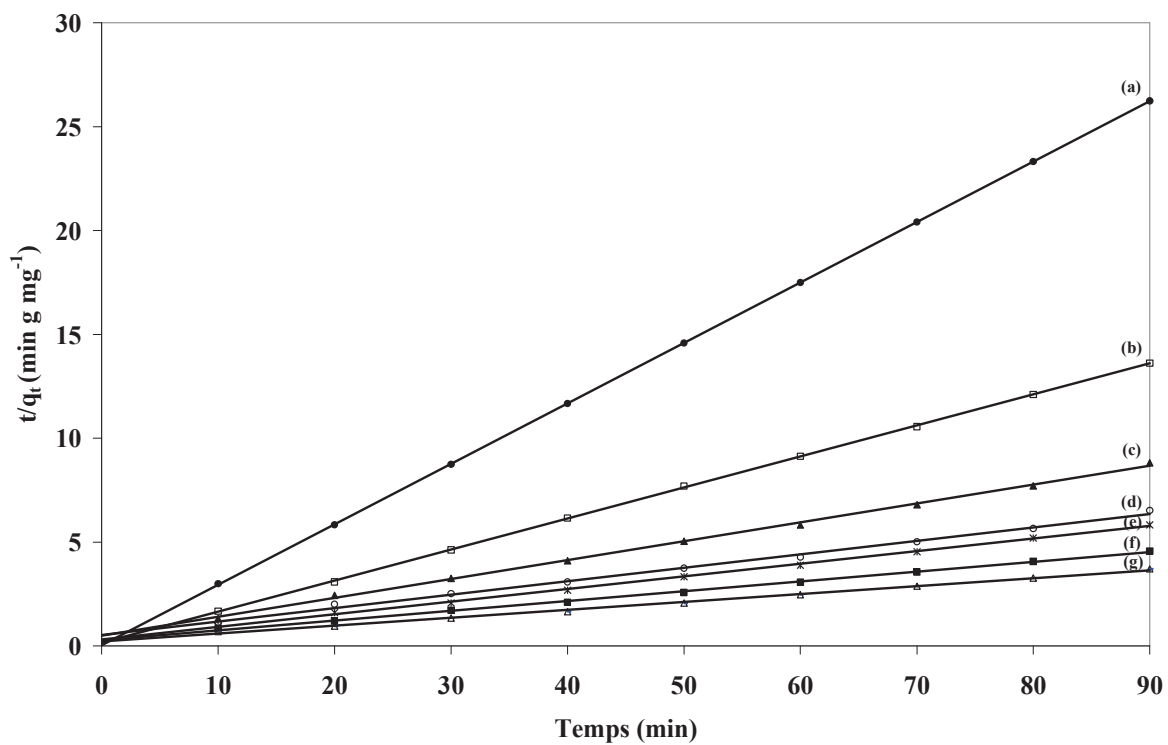
La cinétique d'adsorption est principalement régie par le transfert de masse du colorant à l'interface solide/liquide. Les données expérimentales pour la cinétique d'adsorption du

RG12 sur  $\text{TiO}_2$  pour différentes concentrations initiales en colorant ( $10\text{-}120\text{ mgL}^{-1}$ ) ont été enregistrées pendant 90 min.

Le pseudo-second ordre a donc été examiné par la suite en traçant  $t/q_t$  en fonction du temps, selon l'équation (I.49) sur la Figure (I.22) (Ho et McKay 1998).

$$t/q_t = 1/(k q_{max}^2) + (1/q_{max}) t \quad (I.51)$$

où  $q_t$  est la quantité du colorant adsorbé au temps  $t$  (mg/g),  $q_{max}$  est la capacité maximum d'adsorption du pseudo-second ordre (mg/g) et  $k$  est la constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ).



**Figure (I.22) :** Cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre du colorant sur  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{gL}^{-1}$ ), en fonction de la concentration initiale de RG12 à  $\text{pH}=6,1$  et à  $25^\circ\text{C}$ . (a)  $10\text{ mg L}^{-1}$ , (b)  $20\text{ mgL}^{-1}$ , (c)  $40\text{ mg L}^{-1}$ , (d)  $60\text{ mg L}^{-1}$ , (e)  $80\text{ mg L}^{-1}$ , (f)  $100\text{ mg L}^{-1}$  et (g)  $120\text{ mg L}^{-1}$ .

L'ordonnée à l'origine est intéressante, car elle permet de définir le taux initial d'adsorption  $h$  ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) au démarrage de l'adsorption lorsque  $t \rightarrow 0$  comme suit (Ho et McKay 1999) :

$$h = 1/(k q_{max}^2) \quad (I.52)$$



Les données compilées dans le *Tableau (I.13)* indiquent que le pseudo-second ordre est bien approprié pour décrire le processus se déroulant à la surface du photocatalyseur ( $R^2 \geq 0,996$ ). Les valeurs  $q_{max}$  calculées sont de plus en accord avec  $q_{max}$  expérimentales. Selon la valeur du taux initial d'adsorption ( $h$ ), le transfert de masse au début du processus est plus important pour de très faible concentration du colorant,  $10 \text{ mgL}^{-1}$  plutôt qu'à  $20\text{-}120 \text{ mgL}^{-1}$ . La valeur de  $h$  diminue ensuite avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Dans leur travail, *Allen et al. (2005)* ont attribué ce phénomène à la résistance extérieure au transfert de masse (accès à la couche limite de diffusion de Gouy-Chapman) qui apparaît comme l'étape contrôlant la vitesse du processus d'adsorption. Cela correspondrait également à l'étape de chimisorption. Pour des concentrations initiales plus élevées de  $60$  à  $120 \text{ mgL}^{-1}$ , l'augmentation de  $h$  indique que le transfert de masse n'est plus l'étape limitante. Comme observé sur l'isotherme d'adsorption (*Figure (I.8)*), il n'apparaît pas de plateau bien défini pour de grande concentration en colorant, laissant penser qu'une couche supplémentaire peut se constituer au-dessus de la première. De la même manière,  $k_{exp}$  qui est liée à la « force motrice » du transfert de masse du colorant à l'interface liquide/solide, diminue au début ( $10\text{-}60 \text{ mgL}^{-1}$ ) et reste constante avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant de  $60$  à  $120 \text{ mgL}^{-1}$ . A faible concentration de colorant ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ) une physisorption initiale rapide (contrôle cinétique) favorise le phénomène d'adsorption qui conduira à une chimisorption. Aux concentrations élevées de colorants ( $>60 \text{ mgL}^{-1}$ )  $k_{exp}$  est faible (comparé à la valeur obtenue à  $10 \text{ mgL}^{-1}$ ) même si  $h$  augmente après avoir fortement diminuée entre  $10$  et  $60 \text{ mgL}^{-1}$ . C'est donc que la chimisorption devient l'étape limitante (contrôle thermodynamique).

concentration Initiale de RG12 ( $\text{mgL}^{-1}$ )	$q_{max}$ Expérimentale ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_{max}$ Calculée ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_{exp}$ ( $\text{mg}^{-1} \text{g min}^{-1}$ )	$h$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
10	3.2	3.4	2.740	32.4	1.0000
20	6.6	6.6	0.151	6.8	0.9999
40	10.3	10.9	0.017	2.1	0.9989
60	14.2	15.4	0.008	1.9	0.9961
80	15.4	16.4	0.012	3.3	0.9991
100	19.7	21.2	0.008	3.7	0.9986
120	24.5	26.2	0.007	4.9	0.9970

**Tableau (I.13) :** Paramètres de l'adsorption de RG12 sur  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ gL}^{-1}$ ) relatifs à la cinétique de pseudo-second ordre.

En accord avec un pseudo-second ordre, la vitesse d'adsorption  $r^+$  de RG12 sur  $\text{TiO}_2$  peut être écrite en fonction de  $k_{exp}$  au moyen de l'équation (I.53).

$$r_+ = k_{exp} [RG12]^2 \quad (I.53)$$

où  $[RG12]$  est la concentration du colorant dans la solution. La pseudo-constante  $k_{exp}$  peut être exprimée en fonction du taux de site d'adsorption libre  $\theta$  en surface de  $\text{TiO}_2$  (ordre partiel quelconque  $m$ ) et de la constante du vitesse vraie d'adsorption de RG12,  $k_{+RG12}$  avec l'équation (II.55) où l'équation linéarisée correspondante (I.52).

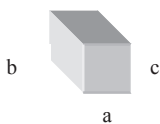
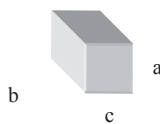

$$k_{exp} = k_{+RG12} \theta^m \quad (I.52)$$

$$\text{Ln}(k_{exp}) = \text{Ln}(k_{+RG12}) + m \cdot \text{Ln}(\theta) \quad (I.53)$$

Parce que le processus chimique de sorption est une question complexe, surtout avec une macromolécule comme le *RG12* avec des groupements multiples capables de se lier au photocatalyseur, il est possible que le colorant puisse interagir avec plusieurs sites libres d'adsorption (molécularité de la réaction). Cependant, il peut être remarqué que même si l'ordre partiel  $m$  de réaction vis à vis de  $\theta$  est par définition fondamentalement différent de la molécularité, de nombreux exemple cinétique prouve qu'il y a concordance entre les deux. D'autre part, la somme des taux d'adsorption sur sites libres  $\theta$  et des sites recouverts par le colorant RG12,  $\theta'$ , est égal à 1.

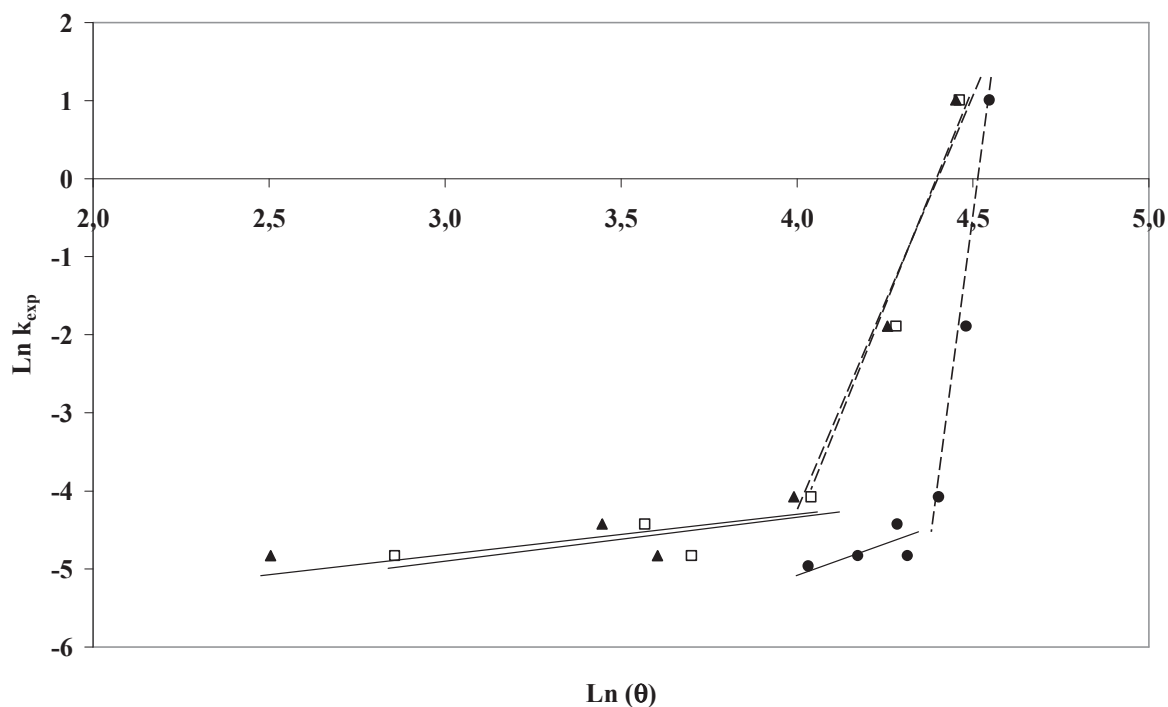
$$\theta + \theta' = 1 \quad (I.54)$$

Selon les trois différentes orientations surfaciques possibles des molécules de colorant ( $40 \times 16$ ,  $40 \times 17$  ou  $16 \times 17 \text{ \AA}^2$ ), il est possible de calculer  $\theta'$  à l'état d'équilibre à l'aide de la surface moléculaire du colorant et la surface spécifique du  $\text{TiO}_2$  *Tableau (I.14)*.

$\theta'$ (%), Taux de recouvrement du TiO <sub>2</sub>			
Concentration initiale en RG12 (mgL <sup>-1</sup> )			
10	14,3	13,4	5,7
20	29,4	27,7	11,8
40	45,9	43,2	18,4
60	63,3	59,5	25,3
80	68,6	64,6	27,4
100	87,8	82,6	35,1
120	109,2	102,7	43,7

**Tableau (I.14) :** Taux de recouvrement  $\theta'$  des molécules de RG12 (assimilées à un parallélépipède) à la surface de TiO<sub>2</sub> en fonction de son orientation, à l'état d'équilibre d'adsorption (*tableau (I.12)*). Distances: a = 16 Å, b = 17 Å et c = 40 Å. Adsorption du colorant sur 1g de photocatalyseur.

Comme attendu, plus la surface moléculaire de RG12 considérée est importante, plus le taux de recouvrement de TiO<sub>2</sub> est grand et tend vers 100% pour la concentration la plus grande en RG12 (120 mgL<sup>-1</sup>). Ce même taux est de 44% lorsque la molécule se trouve sur sa plus petite surface. Il est envisageable également, que ces 3 orientations surfaciques puissent exister parallèlement. Le taux de site libre d'adsorption est alors  $\theta = 1 - \theta'$ . En utilisant l'équation (I.53), les courbes sur la *figure (I.23)* se présentent avec deux segments linéaires, ce qui signifie que l'ordre partiel  $m$  attribué aux sites libres de TiO<sub>2</sub> change en fonction du taux de recouvrement  $\theta$ . Il est évidemment difficile de donner une valeur absolue définitive de  $m$ , mais l'estimation des pentes donnent,  $12 < m < 25$  pour de faibles concentrations de colorant (10-40 mgL<sup>-1</sup>), et  $0,4 < m < 2$  de 40 à 120 mgL<sup>-1</sup>.



**Figure (I.23) :** Estimation de l'ordre partiel de réaction  $m$  lié au taux de site d'adsorption libre  $\theta$ , en supposant différentes orientations du colorant à la surface de  $\text{TiO}_2$ . (▲)  $40 \times 17 \text{ \AA}^2$ , (□)  $40 \times 16 \text{ \AA}^2$ , (●)  $16 \times 17 \text{ \AA}^2$ .

La vitesse d'adsorption  $r_+$  de RG12 sur  $\text{TiO}_2$  peut donc s'exprimer par l'équation (I.55).

$$r_+ = k_{+RG12} \theta^m [\text{RG12}]^2 \quad (\text{I.55})$$

Soit, en considérant la valeur maximum de  $m = 2$  pour des concentrations en RG12 de 40 à  $120 \text{ mgL}^{-1}$ ,

$$r_+ = k_{+RG12} \theta^2 [\text{RG12}]^2 \quad (\text{I.56})$$

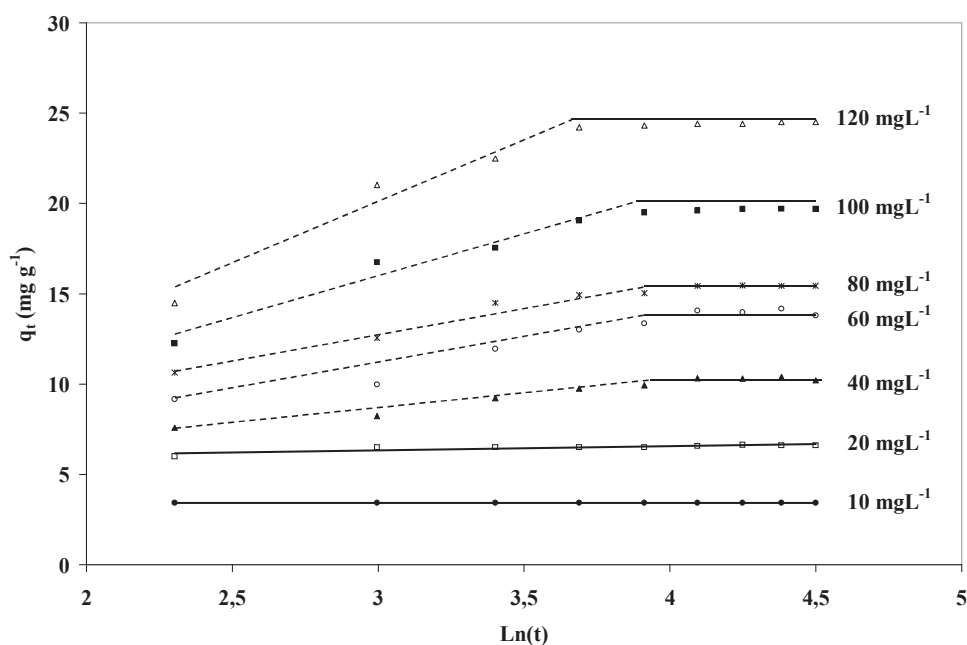
### VI. 2. 2. Equation d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption activée. L'équation d'Elovich peut être exprimée comme suit (Aharoni 1970, Yu 2010).

$$q_t = \frac{1}{b} \cdot \text{Ln}(ab) + \frac{1}{b} \cdot \text{Ln}(t) \quad (\text{I.57})$$

où la constante « a » représente le taux initial d'adsorption et « b » une constante liée à l'énergie d'activation et la chaleur d'adsorption (*Kubokawa et al. 1945, Feng Chin et al. 2009*).

Il est évident sur la *Figure (I.24)* que le modèle d'Elovich n'est pas en conformité avec l'ensemble des résultats expérimentaux. Les droites en pointillés assurant la vérification du modèle, ne sont obtenues que pour des temps initiaux  $t < 40$  mn alors que la saturation de l'adsorbant par RG12 n'est pas atteinte. Les valeurs de  $R^2$  calculées varient de 0,50 à 0,78 pour les concentrations initiales de RG12 de 10 à 80  $\text{mgL}^{-1}$  respectivement. Pour les concentrations de 100 et 120  $\text{mgL}^{-1}$  le coefficient de corrélation devient acceptable :  $0,964 < R^2 < 0,981$ . On peut donc en conclure que le phénomène de chimisorption activée ne serait impliquée uniquement que lors des 40 premières minutes pour la gamme de concentration la plus haute en colorant. Globalement, à la vue de ces résultats, l'adsorption serait non activée, ce qui est en désaccord avec les valeurs d'énergie d'activation précédemment trouvées. Un apport d'énergie important ( $75 > E_a > 55 \text{ kJmol}^{-1}$ ) est nécessaire aux faibles concentrations en colorant (10-20  $\text{mgL}^{-1}$ ) pour initier la chimisorption de RG12 sur  $\text{TiO}_2$  contrairement aux plus fortes concentrations en colorant où le besoin d'énergie, expérimentalement évalué, est plus faible ( $30 > E_a > 17 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Le modèle d'Elovitch ne s'applique donc pas à l'adsorption du colorant sur  $\text{TiO}_2$ .



**Figure (I.24) :** Tracé de l'équation d'Elovich pour l'adsorption de RG12 sur  $\text{TiO}_2$  à 25°C, pour différentes concentrations initiales de RG12.

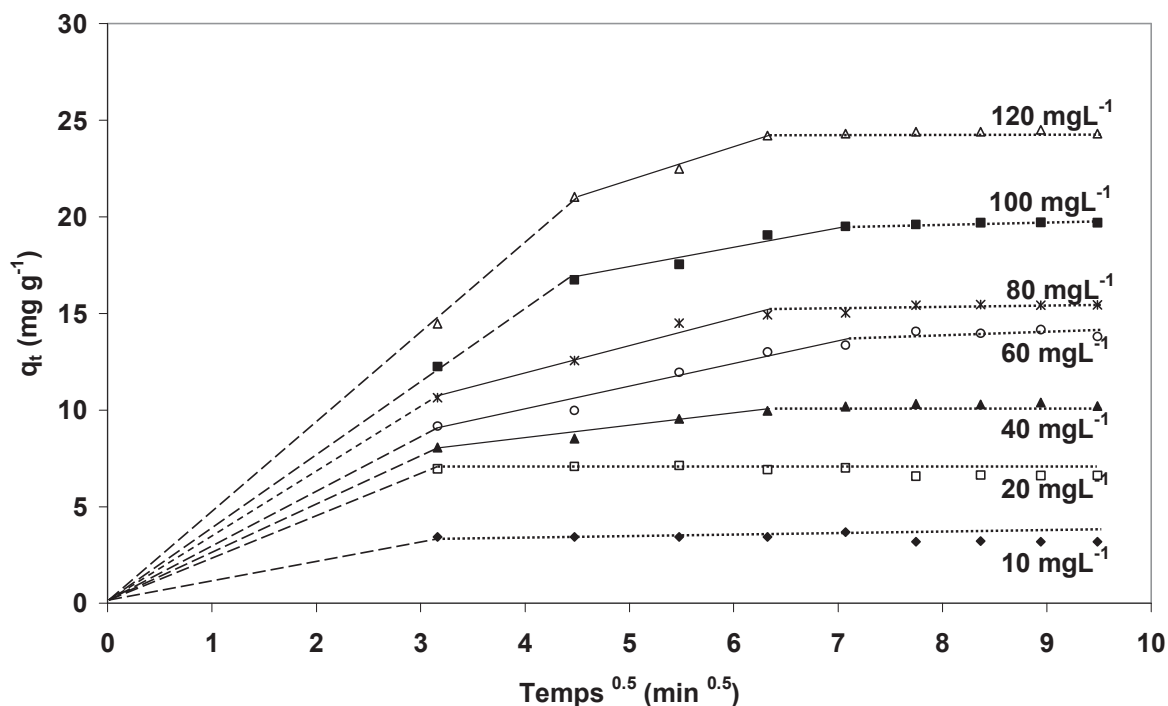
### VI. 2. 3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Si l'hétérogénéité de surface existe pour  $\text{TiO}_2$ , il peut être mis en évidence en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire. Dans ce modèle, le mécanisme de sorption du colorant sur le photocatalyseur est d'abord décrit par un transfert externe de masse suivi par une diffusion intra-particulaire, au moyen de l'équation (I.58) de Weber-Morris (*Weber et Morris 1963, Colon et al. 2001, Kavitha et al. 2007, Hameed et al. 2008*).

$$q_t = k_{id,i} t^{1/2} + C_i \quad (\text{I.58})$$

avec  $k_{id,i}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{s}^{-1/2}$ ) la constante de l'étape  $i$ ,  $C_i$  une constante représentative de l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Plus  $C_i$  est élevée, plus l'effet dû à la couche limite est important. (*Weber et Morris 1963, Colon et al. 2001, Kavitha et al. 2007, Hameed et al. 2008*). Si la diffusion intra-particulaire se produit, alors  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  est linéaire et si la droite passe par l'origine, alors le processus est limité seulement par la diffusion. Lorsque les droites ne passent pas par l'origine, cela montre que la diffusion n'est pas le seul facteur limitant. (*Adnan.Ozcan et al. 2005, Wu et al. 2005, Tan et al. 2008, Tan et al. 2009*)

La figure (I.25) montre un ajustement linéaire séquentiel au modèle de la diffusion intraparticule. Ces droites présentent une multi-linéarité, indiquant que plusieurs étapes ont lieu (*Wu et al. 2005, Hameed et al. 2008, Tan et al. 2008, 2009*).



**Figure (I.25) :** Modèle de diffusion intra particules pour l'adsorption du colorant RG12 sur le  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ .

La première étape ( $i = 1$ , en pointillés) représente l'adsorption instantanée sur la surface externe des matériaux (**Hameed et al. 2008**). Pour les plus fortes concentrations de colorant (100 et 120 mg L<sup>-1</sup>), l'adsorption instantanée initiale dure plus longtemps. Les forces d'attraction coulombienne sont censées être impliquées dans ce processus.

La deuxième partie linéaire (étape  $i = 2$ , trait plein) est observée pour des concentrations en RG12  $\geq 40$  mgL<sup>-1</sup>. Elle caractérise la diffusion intraparticulaire à proprement parlé du colorant dans TiO<sub>2</sub>. Pour des concentrations en RG12 de 10 à 20 mgL<sup>-1</sup> cette deuxième étape n'existe pas, le passage à la troisième étape est direct ( $i = 3$ , pointillés rapprochés) consistant en la formation d'un plateau correspondant à l'équilibre d'adsorption. L'ensemble des paramètres de l'équation (I.58) sont répertoriés dans le Tableau (I.15).

D'après la littérature les valeurs  $k_{id,2}$  trouvées sont environ 10 fois plus élevées sur TiO<sub>2</sub> que sur le carbone activé (**Kavitha et Namasivayam 2007**). En outre,  $k_{id,2}$  augmente avec la concentration initiale du colorant (40-120 mg l<sup>-1</sup>), en accord avec l'augmentation de la valeur du taux d'adsorption initiale  $h$  observé à partir du modèle cinétique de pseudo-second ordre. Une diffusion des molécules de colorant RG12 à travers les pores accessible de TiO<sub>2</sub> (300-400 Å) est alors possible malgré la faible porosité du TiO<sub>2</sub> commercial Degussa P25, avec un diamètre de pore moyen d'environ 315 Å (**Colon et al. 2001**). D'autre part, toutes les parties linéaires de la deuxième étape  $i = 2$  ne passent pas par l'origine, ce qui implique que la couche limite de diffusion (valeur  $C_2$  correspondant à l'ordonnée à l'origine de cette droite) augmente avec la concentration du colorant. Les valeurs de  $C_2$  différant de zéro montrent que la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul mécanisme limitant dans le processus d'adsorption (**Belessi et al. 2009, Yu et al. 2010, Mohanty 2005, Hameed 2008**).

Concentration initiale RG12 (mg l <sup>-1</sup> )	$k_{id,2}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	$C_2$ (mg g <sup>-1</sup> )
10	-	-
20	-	-
40	0,6	6,1
60	1,2	5,2
80	1,4	6,2
100	1,2	11,6
120	1,7	13,3

**Tableau (I.15) :** Paramètre Cinétique du taux  $k_{id,2}$  (étape  $i = 2$ ) de la diffusion intraparticulaire du colorant RG12 au sein de TiO<sub>2</sub>, et constante  $C_2$  correspondant à l'épaisseur de la couche limite à la même étape.

### VI. 2. 3. Cinétique de désorption de RG12 du $TiO_2$

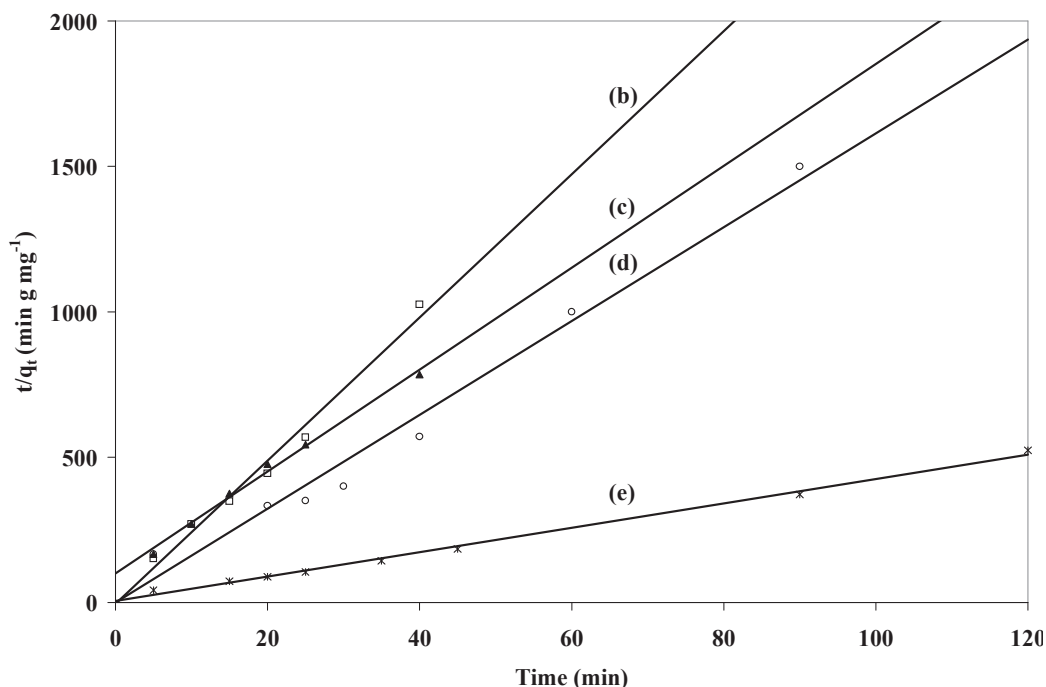
Alors que le modèle cinétique d'adsorption a été déterminé, la cinétique de désorption de RG12 du  $TiO_2$  a également été étudiée afin de comprendre le mécanisme dans son intégralité. Des expériences ont alors été réalisées pour différentes concentrations initiales en colorant de 20, 40, 60 et 80  $mgL^{-1}$ . Les échantillons ( $TiO_2$  et colorant) sont préparés comme précédemment. Après un temps d'équilibre de 90 min, les suspensions sont filtrées et le photocatalyseur récupéré est séché à l'étuve à 40°C. La désorption du colorant est ensuite étudiée au cours du temps avec 0,1 g de solide RG12 +  $TiO_2$ , mis dans 100 ml d'eau UHQ.

En utilisant l'équation (I.49) et en traçant  $t/q_t$  en fonction du temps, un pseudo-second ordre est confirmé pour toutes les cinétiques, avec  $0,980 < R^2 < 0,996$  (Figure (I.26)). La vitesse de désorption,  $r_-$ , de RG12 peut être exprimée par l'équation (I.59),

$$r_- = k_d [RG12]^2 \quad (I.59)$$

avec  $k_d$  une constante cinétique apparente de désorption de RG12, qui dépend du taux d'occupation des sites de surface de  $TiO_2$ ,  $\theta'$ . La vitesse s'écrit alors,

$$r_- = k - \theta' [RG12]^2 \quad (I.60)$$



**Figure (I.26) :** Cinétique de désorption de pseudo-second ordre pour l'adsorption du RG12 sur  $TiO_2$  (0.1g) en fonction de la concentration initiale de RG12 à pH naturel et 25°C. (b) 20  $mgL^{-1}$ , (c) 40  $mgL^{-1}$ , (d) 60  $mgL^{-1}$ , (e) 80  $mgL^{-1}$ .



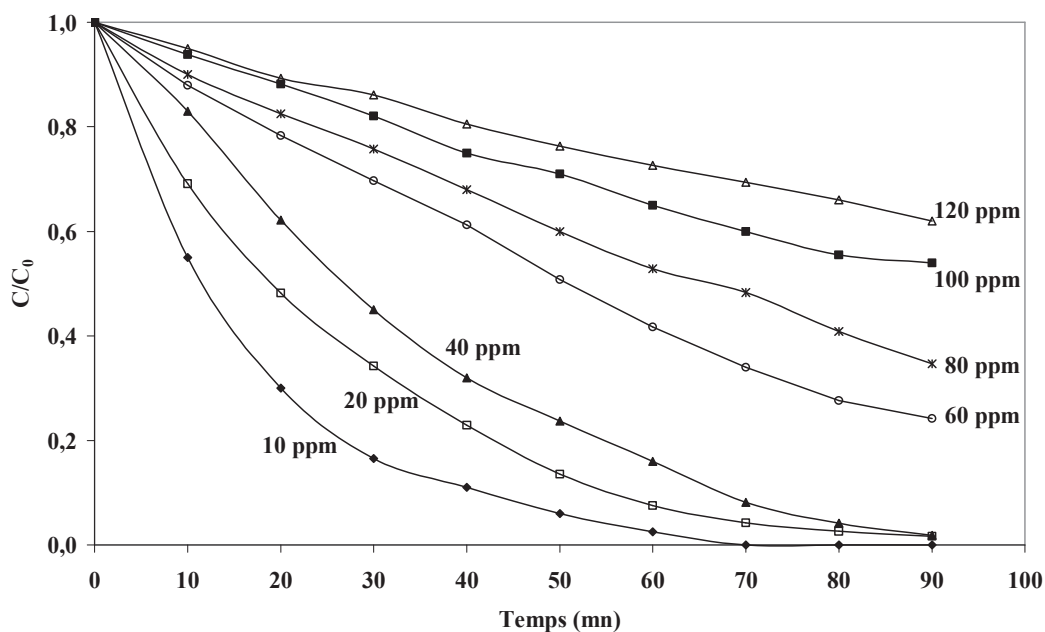
### ***VI. 3. Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du vert cibacron RG12***

Cette partie concerne l'étude du processus photocatalytique appliqué à la décoloration et dégradation du colorant modèle sélectionné, le vert cibacron RG12. Les modèles de la littérature comme ceux de Langmuir-Hinschelwood (L-H) et le modèle « Direct-Indirect », permettant de prévoir le comportement cinétique, seront passés en revue. Dans la mesure où les deux modèles précédents s'avèreront inadapté à décrire les résultats expérimentaux, un nouveau modèle sera élaboré afin de mieux rendre compte des considérations cinétique et thermodynamique de l'adsorption et du procédé photocatalytique lui-même.

#### ***VI. 3. 1. Effet de la concentration initiale en RG12***

Avant toute étude, la photolyse seule du RG12 à 365 nm et sous irradiation solaire a été effectuée en solution aqueuse. Elle s'est révélée être négligeable, puisque seulement 2% de décoloration du colorant est observée en 90 min dans les deux cas. Dans le procédé photocatalytique, les constantes de vitesse de la cinétique de décoloration ont été évaluées par la diminution de l'absorption du colorant à 616 nm au cours du temps d'irradiation. Par ailleurs, il a été vérifié par des analyses COT, que le traitement photocatalytique conduisait bien à une dégradation significative du colorant. Après 90 minutes de traitement, pour une décoloration à 97% d'une solution à 40 mgL<sup>-1</sup> en RG12, 60% du colorant a été minéralisé. Notre propos ici n'est pas de déterminer les sous-produits de dégradation du vert cibacron formés par photocatalyse, mais bien d'examiner par quel mécanisme la réaction opère. Dans ce but, la suite des travaux réalisés ont focalisé sur les cinétiques de décoloration plutôt que sur les cinétiques de minéralisation.

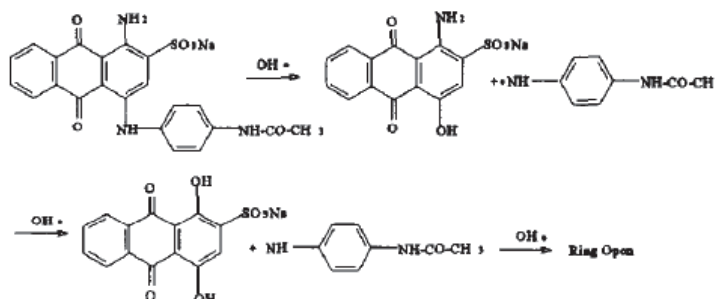
La première étape est l'étude de l'influence de la concentration initiale en polluant sur la disparition du ce dernier (*Figure I.27*). C'est un paramètre très important dans le cas du traitement des eaux usées.



**Figure (I.27) :** Décoloration de RG12 par photocatalyse à 365 nm dans une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{pH}=6,2$  ;  $T=25^\circ\text{C}$  ;  $[\text{TiO}_2]=1\text{gL}^{-1}$  ; agitation à  $700\text{ tr mn}^{-1}$ ).

L'augmentation de la concentration initiale provoque une diminution du taux de décoloration. Une décoloration complète du colorant est obtenue après 90mn à 20 et 40 ppm, alors que le taux de décoloration est de 40 et 35 % à 100 et 120 ppm, respectivement. Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature avec d'autres colorants (*Tang et An 1995-A, Saquib et al. 2002, Muruganandham et Swaminathan 2005, Sahel et al. 2007*). A titre d'exemple, *Muruganandham et Swaminathan (2005)*, trouvent qu'une augmentation de la concentration du colorant Orange 4, de  $10^{-4}$  à  $1,1 \times 10^{-3}\text{ molL}^{-1}$  diminue sa décoloration de 99,5 à 26% en 20min et la dégradation de 99 à 24 % en 60min. Ce résultat bien connu dans la littérature provient du fait qu'une forte concentration en colorant engendre un effet d'écran qui empêche les radiations de pénétrer la suspension aqueuse et d'atteindre la totalité du semi conducteur (*Muruganandham et Swaminathan 2005, Liu et al. 2006*). Par conséquent une quantité importante de lumière sera davantage absorbée par les molécules de colorant plutôt que par le photocatalyseur, réduisant ainsi son activité (*Mills et al. 1993*). Puisque la photolyse directe est inefficace pour dégrader le colorant, cet effet d'écran aura bien pour conséquence de réduire la dégradation du colorant. Avec les colorants azoïques, la décoloration est due à la rupture de la liaison azoïque et des chromophores liés au noyau

naphtalène (*Tang et an 1995-B*). La dégradation de la partie aromatique est plus difficile et sera une étape cinétiquement lente (*Schéma I.19*).

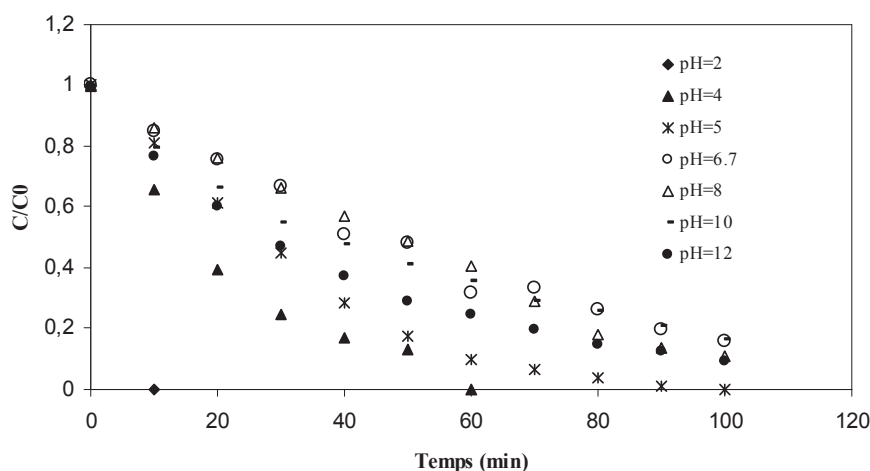


**Schéma (I.19) :** Mécanisme de dégradation photocatalytique du colorant Acid Blue 40 (*Tang et An 1995-B*).

### VI. 3. 2. Influence du pH sur la photocatalyse

L'influence du pH sur les cinétiques de décoloration du colorant vert cibacron RG12 a été étudiée pour une solution de concentration initiale  $40 \text{ mgL}^{-1}$ , pour des valeurs de  $2 < \text{pH} < 10$  (*Figure (I.14)*). Une disparition totale de RG12 est obtenue à  $\text{pH}=2$  en 10min d'irradiation, et en 60min à  $\text{pH}=4$  et 70 min à  $\text{pH}=5$  ce qui est en accord avec une bonne adsorption à la surface du  $\text{TiO}_2$  (*Figure (I.28)*). Les taux de décoloration les plus mauvais sont obtenus aux pH basiques 8, 10 et 12 en accord avec une mauvaise adsorption à ces même pH. Au pH du point isoélectrique  $\text{pH}=6,7$ , le taux de décoloration est de 60% en 70 min.

Ce résultat nous pousse à conclure que l'adsorption n'est pas la seule phase limitante dans la modélisation du processus photocatalytique.



**Figure (I.28) :** Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du RG12 ( $[\text{RG12}]_0=40\text{ppm}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $r=1 \text{ g l}^{-1}$ ,  $V=700 \text{ tr mn}^{-1}$ )

*Tang et An (1995-A)* ont supposé qu'à faible pH les trous positifs pouvaient être considérés comme les principales espèces oxydantes. Dans la littérature, il a été trouvé que la photodécomposition de colorants azoïque (Basiqye Yellow 15, Reactive Red 120, Direct Blue 160) était plus rapide à pH=3 en comparaison de colorant non azoïque (Direct Blue 87 et Acid Blue 40). Par ailleurs, en plus des trous positifs générés, les électrons de la bande de conduction transférés à l'oxygène, interviennent dans la processus l'oxydation des colorants azoïque, sans oublier les radicaux HO° formés.

#### VI. 4. Interprétation des cinétiques de décoloration du Vert Cibacron

L'évolution cinétique de la photodégradation du *RG12* observée est bien en accord avec les résultats de la littérature en solution aqueuse homogène, à savoir un ordre zéro aux fortes concentrations (100 et 120 ppm) et un premier ordre apparent pour les solutions diluées (entre 10 et 80 ppm). *Mills et Hoffmann (1993)* ainsi que *Sparado (1994)* ont également évoqué ce changement d'ordre de réaction en supposant qu'il était du à la présence d'intermédiaires de dégradation.

En photolyse directe, la vitesse de photolyse d'un composé C est directement reliée au flux photonique absorbée à la longueur d'onde d'irradiation  $\lambda$  :

$$-\frac{dC}{dt} = \Phi_{\text{deg}} I_{\text{abs}, \lambda} \quad (\text{I.61})$$

$dC/dt$  : vitesse de réaction en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$\Phi_{\text{deg}}$  : rendement quantique de dégradation

$I_{\text{abs}, \lambda}$  : flux photonique absorbé en  $\text{Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

L'intensité lumineuse absorbée se déduit de la loi de Beer-Lambert :

$$I_{\text{abs}, \lambda} = I_{0, \lambda} - I_{t, \lambda} = I_{0, \lambda} (1 - 10^{-\epsilon_{\lambda} \ell \cdot C}) \quad (\text{I.62})$$

Relation dans laquelle :

$\epsilon_{\lambda}$  : coefficient d'absorption molaire en  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  à la longueur d'onde  $\lambda$

$I_{0, \lambda}$  : flux photonique incident à la longueur d'onde d'irradiation  $\lambda$ .

$I_{t, \lambda}$  : flux photonique transmis à la longueur d'onde d'irradiation  $\lambda$ .

$\ell$  : trajet optique en cm.

L'équation générale devient :

$$-\frac{dC}{dt} = \Phi_{\text{deg}} I_{0, \lambda} (1 - 10^{-\epsilon_{\lambda} \ell C}) \quad (\text{I.63})$$

Selon la concentration des espèces irradiées, deux cas se présentent :

➤ Pour des solutions concentrées, l'absorption du flux photonique incident est totale ( $I_{\text{abs},\lambda}=I_{0,\lambda}$ ). Dans ces conditions d'irradiation, la vitesse de réaction obéit à une loi cinétique d'ordre zéro.

$$-\frac{dC}{dt} = \Phi_{\text{deg}} I_{0,\lambda} \quad (\text{I.64})$$

➤ Pour des solutions diluées, l'équation se simplifie avec :  $(1-10^{-\varepsilon\ell C}) \approx 2,3\varepsilon\ell C$ , soit :

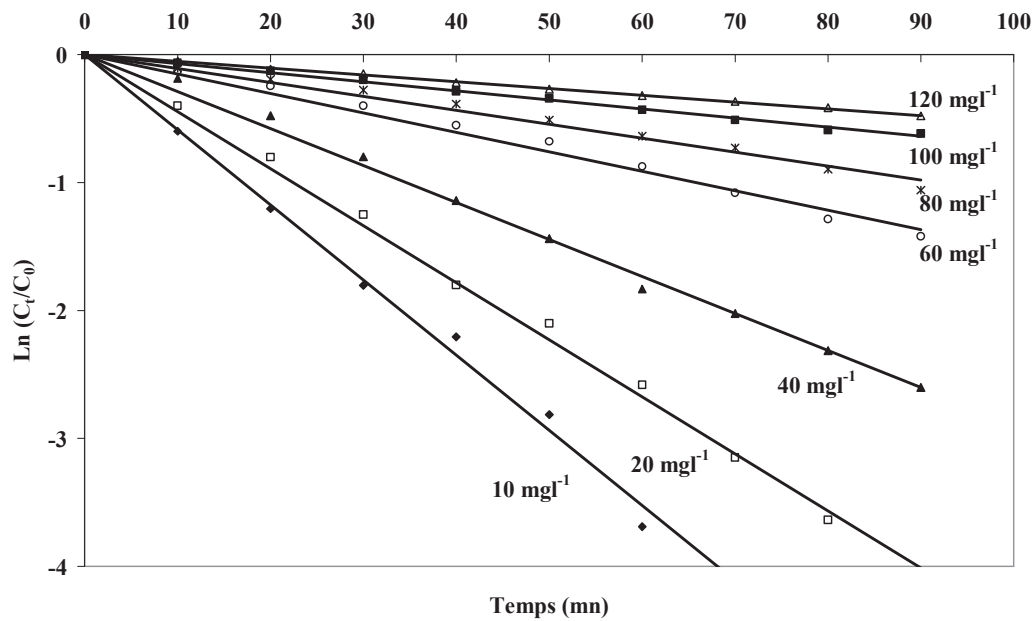
$$-\frac{dC}{dt} = 2,3 \cdot \Phi_{\text{deg}} I_{0,\lambda} \varepsilon \ell C \quad (\text{I.65})$$

La vitesse de photolyse obéit dans ce cas à une loi cinétique du pseudo-ordre 1 et la constante apparente de réaction peut-être reliée au flux photonique incident  $I_{0,\lambda}$ , au rendement quantique de photodégradation  $\Phi_{\text{deg}}$ , au coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon_{\lambda}$  et aux caractéristiques technologiques du réacteur  $\ell$  :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{deg}} C \quad (\text{I.66})$$

$$\text{avec} \quad k_{\text{deg}} = 2,3 \Phi_{\text{deg}} \varepsilon \ell C \quad (\text{I.67})$$

La *Figure (I.29)* présente le traitement des cinétiques pour un premier ordre apparent pour l'ensemble des concentrations. Le tracé de  $\ln(C_t/C_0)$  en fonction du temps donne des droites avec un coefficient de corrélation  $0,993 < R^2 < 0,999$ , signifiant que d'ordre apparent est bien 1 pour toutes les concentrations. L'ordre 0 est vérifié pour des  $R^2$  plus faibles que l'ordre 1 aux fortes concentrations, avec  $R^2=0,989$  à  $100 \text{ mgL}^{-1}$  et  $0,993$  à  $120 \text{ mgL}^{-1}$ .



**Figure (I.29) :** Cinétique apparente de premier ordre de la décoloration photocatalytique de RG12 à pH naturel pH=6,1 dans une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ gL}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ ) à  $25^\circ\text{C}$

#### VI. 4. 1. Modèle de Langmuir Hinshelwood

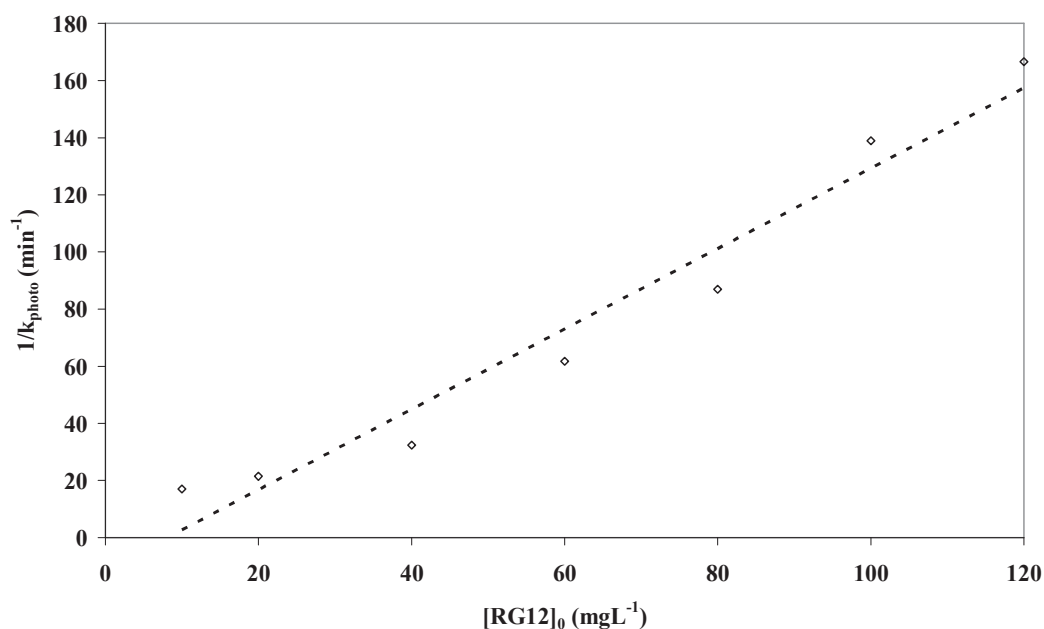
Dans la littérature, les cinétiques de dégradation photocatalytique de nombreux colorants suivent un premier ordre apparent. (Alaton et Balcioglu 2000, Guetta et al. 2005-B, Muruganandham et Swaminathan, 2006). Le modèle de Langmuir-Hinshelwood s'est imposé pour décrire la cinétique de la réaction. (Tang et An 1995-A). Ce modèle a donc été très largement utilisé pour décrire les résultats expérimentaux en photocatalytique hétérogène (Hermann et al. 1995, Tang et An 1995-A, Guetta et al. 2005-A, Galindo et al. 2000, Wenhua et al. 2000, Alaton et Balcioglu 2000, Zouaghi et al. 2007). Les hypothèses du modèle précisent que lorsque la cinétique de dégradation photocatalytique du colorant est en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'adsorption du substrat sur le matériau est considérée comme l'étape la déterminante du processus (Zhao et al. 2008, Chung et al. 2009). La vitesse de la réaction photocatalytique  $r_{\text{photo}}$  va dépendre de la fraction des sites recouverts par RG12 ( $\theta_{\text{RG12}}$ ) et de  $k_{\text{LH}}$  une constante de vitesse qui dépendra par ailleurs de la concentration en  $\text{HO}^\bullet$  produit (eq. I.61) (Sahel et al. 2007, De Heredia et al. 2001, Chorkendorff et al. 2007, Zouaghi et al. 2007).

$$r_{\text{photo}} = -\frac{dC}{dt} = k_{\text{photo}} \cdot [\text{RG12}] = k_{\text{LH}} \cdot \theta_{\text{RG12}} = \frac{k_{\text{LH}} \cdot K_{\text{RG12}} [\text{RG12}]}{(1 + K_{\text{RG12}} [\text{RG12}]_0)} \quad (\text{I.61})$$

soit,

$$\frac{1}{k_{\text{photo}}} = \frac{1}{k_{\text{LH}}K_{\text{RG12}}} + \frac{[\text{RG12}]_0}{k_{\text{LH}}} \quad (\text{I.62})$$

où  $[\text{RG12}]$  est la concentration du colorant au temps  $t$ ,  $[\text{RG12}]_0$  la concentration initiale de RG12 dans la suspension aqueuse. Cette dernière donnée comprend la concentration résiduelle de RG12 et celle de ses propres sous-produits à l'instant  $t$ .  $K_{\text{RG12}}$  est la constante d'équilibre d'adsorption de RG12 selon un modèle de Langmuir. L'inverse de la constante de vitesse de photocatalyse ( $k_{\text{photo}}$ ) déduites des pentes des droites de la *Figure (I.29)*, en fonction de la concentration initiale du colorant  $[\text{RG12}]_0$  a été reporté sur la *Figure (I.30)*. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood s'avère ne pas être parfaitement adapté aux résultats expérimentaux puisque  $R^2 = 0,957$ . Beaucoup de travaux dans la littérature se contentent volontiers d'une telle valeur de  $R^2$  pour assumer que le modèle convient. Cela signifie cependant que les hypothèses initiales ne sont pas toutes adaptées à notre cas expérimental. De plus l'ordonnée à l'origine apparaît ici comme négative, ce que ne prévoit pas l'équation (I.62).



**Figure (I.30) :** Inverse de la constante de vitesse de la réaction photocatalytique de RG12 sur  $\text{TiO}_2$  en fonction de la concentration initiale du RG12. Concentration en  $\text{TiO}_2$  P25 ( $1 \text{ gL}^{-1}$ ).

Parmi les hypothèses qui peuvent être remise en cause, on peut citer celle de Langmuir qui assure que le nombre de site d'adsorption du matériau ( $\text{TiO}_2$ ) est constant et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface par l'adsorbat. En suspension, la présence de nombreuses autres espèces différentes de la molécule de colorant peut engendrer un phénomène de compétition important. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est également valable lorsque le substrat à dégrader s'adsorbe à la surface du photocatalyseur (**Yu et al. 2010, Zhao et al. 2007, Chung et al. 2009**), ce qui est bien le cas ici pour la dégradation du colorant vert cibacron. Il est supposé également que le flux de photon est constant lors de la réaction, que la vitesse de photodégradation du colorant est proportionnelle au taux de recouvrement du  $\text{TiO}_2$  par le colorant  $\theta_{\text{RG12}}$  (eq. I.61) et que  $k_{\text{LH}}$  la constante de vitesse de L-H dépend elle aussi de la surface recouverte par les espèces actives impliquées: les trous ( $\text{O}_s^-$ ), les radicaux hydroxyles de surface ( $\text{OH}_s$ ) et des radicaux libres  $\text{OH}^\bullet$  provenant du transfert des  $e^-_{\text{BC}}$  à l'oxygène physisorbé (*sahel et al. 2007, De Heredia et al. 2001*).  $[\text{RG12}]_0$  dans l'équation (I.61) comprend à la fois la concentration résiduelle en colorant toujours présent ainsi que l'ensemble des sous-produits formés au temps  $t$ .

Dans ce qui suit, nous allons présenter le modèle proposé par **Ollis (2005)**, ainsi que le modèle Direct-Indirect de **Salvador (2007)** qui s'affiche comme le modèle susceptible de remplacer celui de Langmuir-Hinshelwood, c'est à dire de devenir le modèle universel pour la photocatalyse !

#### VI. 4. 2. Le modèle d'Ollis et « Direct-Indirect »

- **Le modèle d'Ollis**

Comme vu sur la *Figure (I.16)*, donnant l'inverse de la constante de vitesse de photodégradation  $k_{\text{photo}}$  vs concentration initiale en colorant RG12, nos résultats expérimentaux ne correspondent pas au modèle de Langmuir-Hinshelwood car l'ordonnée à l'origine est toujours négative, malgré la valeur du coefficient de corrélation  $R^2 = 0,946$ . L'hypothèse de départ selon laquelle la constante d'équilibre d'adsorption  $K_{\text{RG12}}$  est constante durant toute l'expérimentation peut être remise en cause comme l'a proposé **Ollis (2005)**. Comme l'avait déjà observé **Xu (2000)** et **Villarreal (2004)**, Ollis a démontré que l'équilibre d'adsorption/désorption n'était plus établi durant la période d'illumination et que  $k_{\text{LH}}$  et  $1/K_{\text{ads}}$  dépendaient tous les deux de l'intensité lumineuse. En utilisant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, il est montré que  $K_{\text{ads}}$  (sous illumination)  $<$   $K_{\text{ads}}$  (obscurité) ce qui signifie que tous les sites d'adsorption accessibles à l'obscurité ne sont pas tous actifs et impliqués dans la

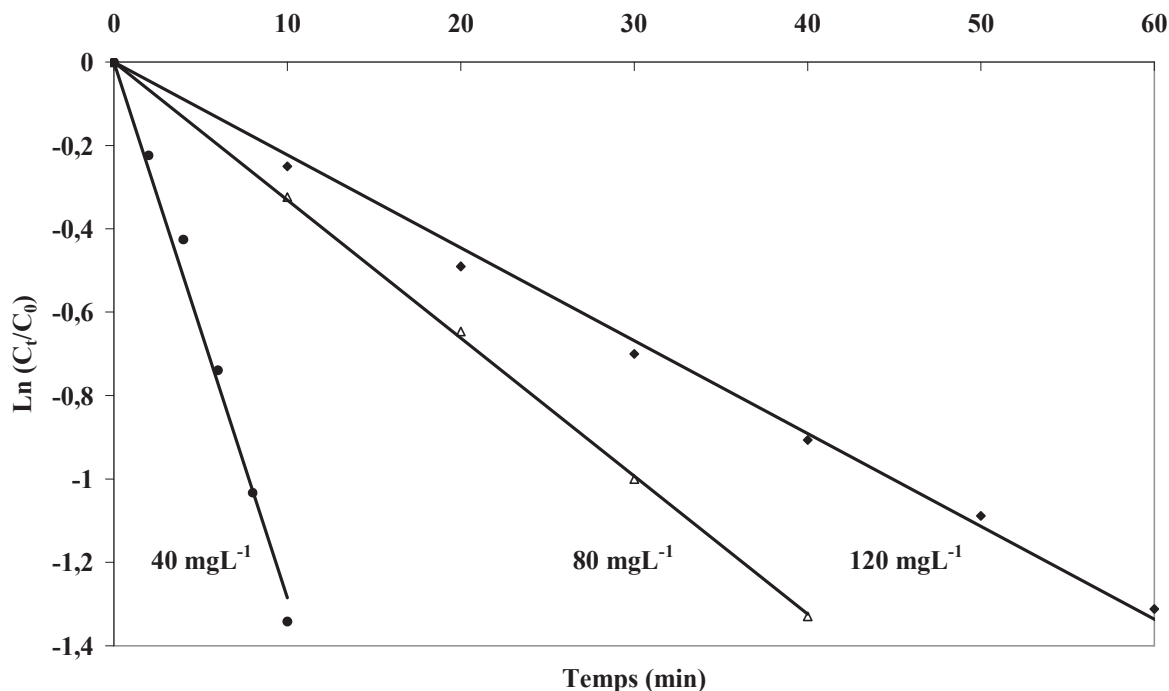


réaction photocatalytique. La photoréactivité expérimentale est donc plus faible que celle attendue suite aux expériences classiques d'adsorption de substrat à la surface du catalyseur. Ollis propose alors que  $k_{LH}=k[HO^*]$  dépend implicitement du flux lumineux par la production des  $HO^*$  avec les équations (I.63) et (I.64).

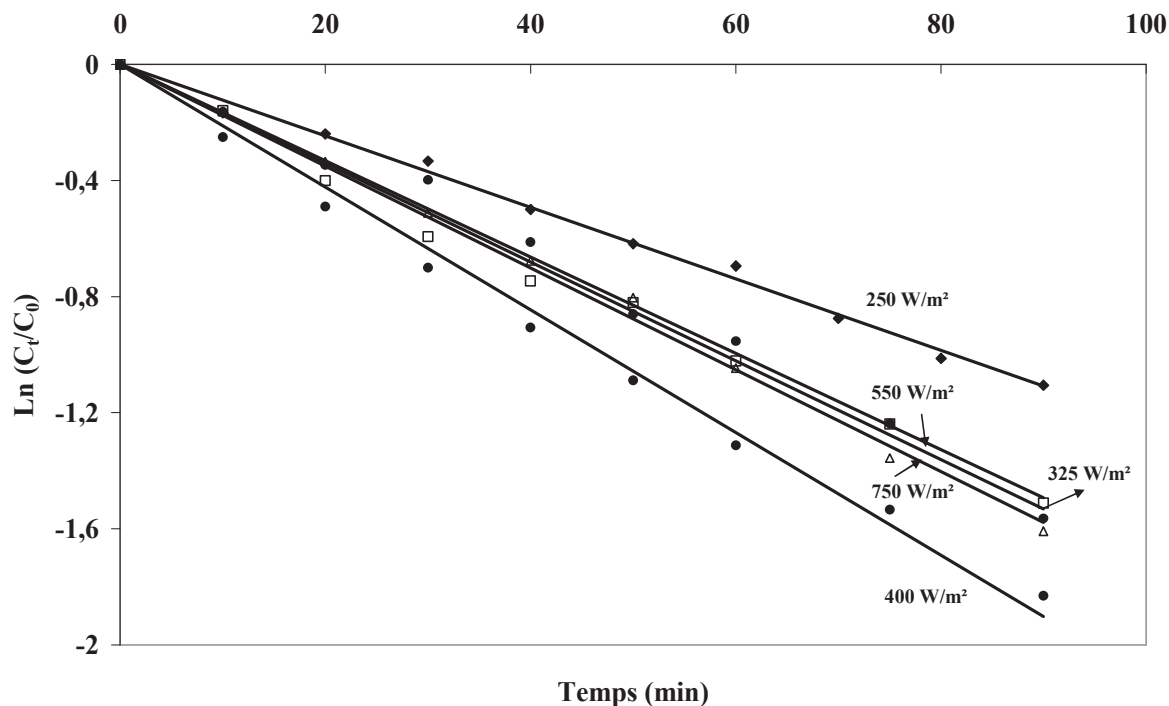


Afin de vérifier ces différentes hypothèses sur la dégradation du vert cibacron, nous avons réalisé des expériences complémentaires sur un système d'irradiation différent du réacteur à 365 nm, le SUNTEST CPS+, qui permet de faire varier la puissance d'irradiation de 250 à 765 W/m<sup>2</sup>. Trois concentrations en colorant RG12 ont alors été étudiées 40, 80, 120 mgL<sup>-1</sup> en conjonction avec sept flux lumineux 250, 288, 325, 363, 400, 550 and 750 Wm<sup>-2</sup>.

Les cinétiques de dégradation du colorant obtenues sont également du premier ordre que ce soit pour un flux lumineux constant et différentes concentrations initiales en RG12 (Figure I.31), et, pour une concentration donnée et différents flux lumineux Figure (I.32).

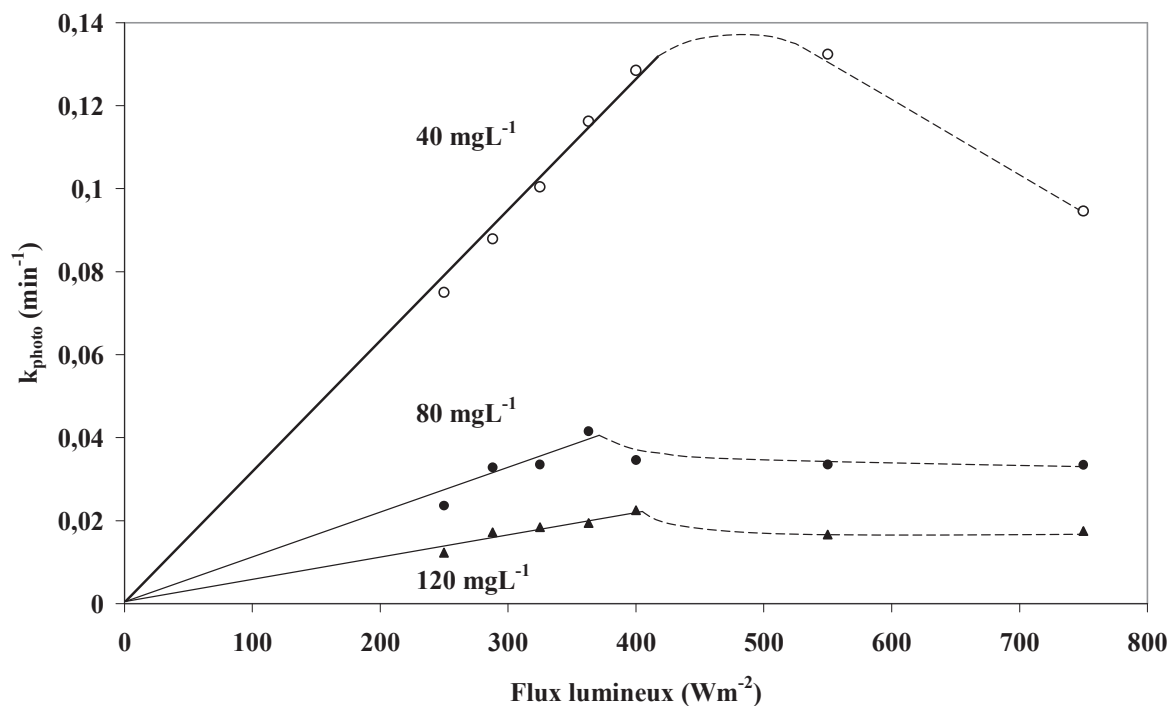


**Figure (I.31) :** Cinétique de dégradation du premier ordre du colorant RG12 dans l'enceinte SUNTEST CPS+, pour différentes concentrations initiales en RG12 à 250 W/m<sup>2</sup>.



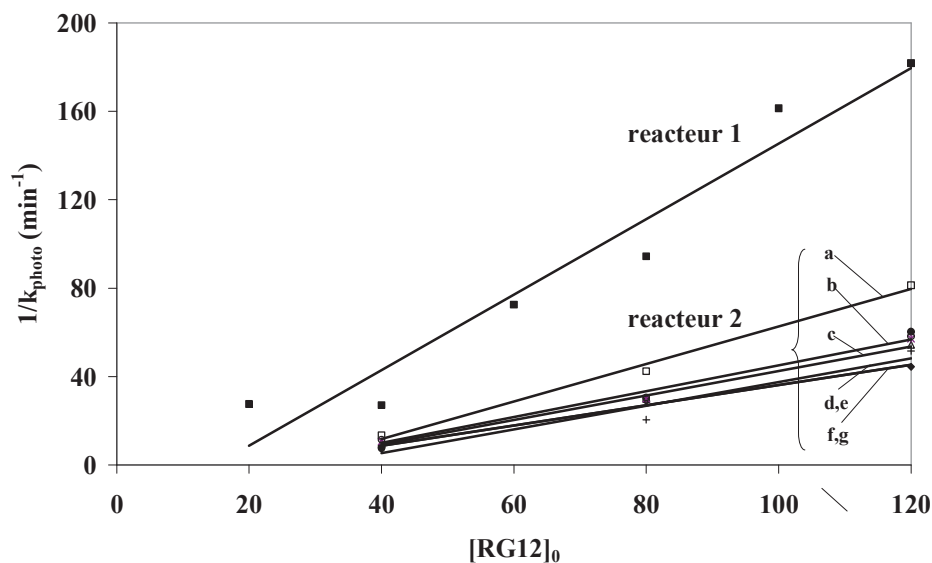
**Figure (I.32) :** Cinétique de dégradation du premier ordre du colorant RG12 à 80 mgL<sup>-1</sup>, dans l'enceinte SUNTEST CPS+, pour différents flux lumineux.

En reportant les constantes de vitesse  $k_{\text{photo}}$  déterminées à partir des pentes des différentes droites en fonction à la fois de la concentration initiale en colorant et du flux lumineux *Figure (I.33)* on observe une première dépendance linéaire pour un flux lumineux compris entre 250 et 400 W m<sup>-2</sup>. Au-delà de 400 W m<sup>-2</sup> les constantes de vitesse décroissent et restent constantes lorsque le flux augmente, comme observé dans la littérature (*Herrmann et al. 1995, 1999*). Ce phénomène s'explique par une augmentation de la recombinaison électrons/trous due à leur trop grande production en surface du catalyseur.

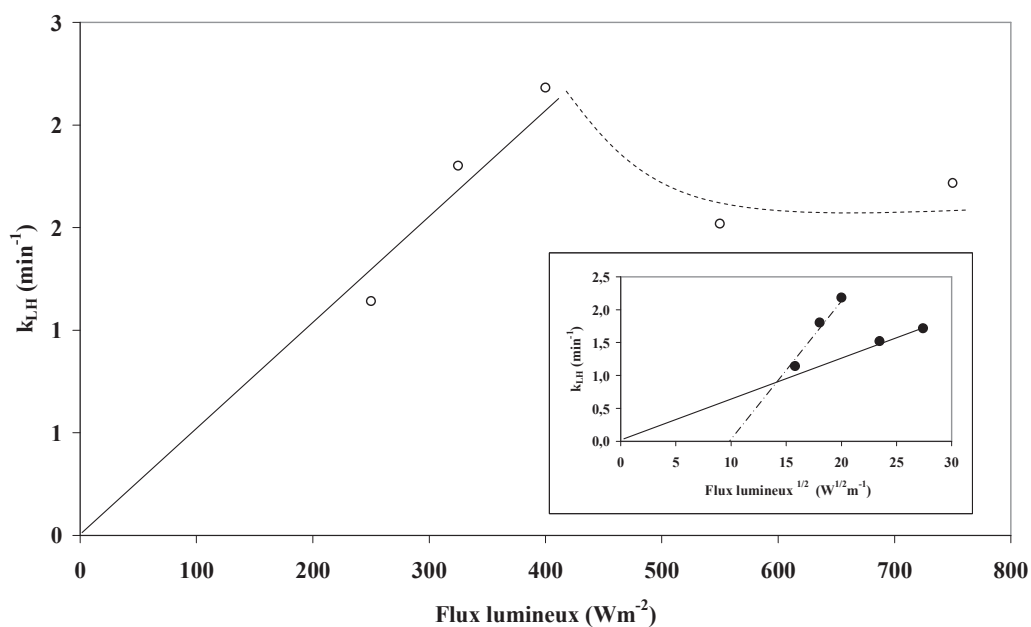


**Figure (I.33) :** Influence de la concentration et du flux lumineux sur la constante de vitesse de dégradation photocatalytique  $k_{\text{photo}}$ .

Nous avons également cherché à savoir si le modèle de L-H était validé avec ce nouveau dispositif d'irradiation, en traçant  $1/k_{\text{photo}}$  en fonction de  $[\text{RG12}]_0$ . La *figure (I.20)*, montre qu'il n'en ait rien et que le modèle conduit toujours à une ordonnée à l'origine négative, alors que le coefficient de corrélation est en moyenne de  $R^2 = 0,925$ . En exploitant la pente de ces droites (*équation (I.61) citée plus haut*), il est possible d'extrapoler les constantes  $k_{\text{LH}}$  de vitesse de Langmuir-Hinshelwood en fonction du flux lumineux (*figure (I.34)*).



**Figure (I.34) :** Interprétation du modèle de Langmuir-Hinshelwood dans les configurations du réacteur 1 à 365 nm, et, du réacteur 2 (SUNTEST) sous irradiation solaire, pour différents flux lumineux : (a)  $250 \text{ Wm}^{-2}$ , (b)  $288 \text{ Wm}^{-2}$ , (c)  $325 \text{ Wm}^{-2}$ , (d)  $363 \text{ Wm}^{-2}$ , (e)  $400 \text{ Wm}^{-2}$ , (f)  $550 \text{ Wm}^{-2}$  and (g)  $750 \text{ Wm}^{-2}$ .



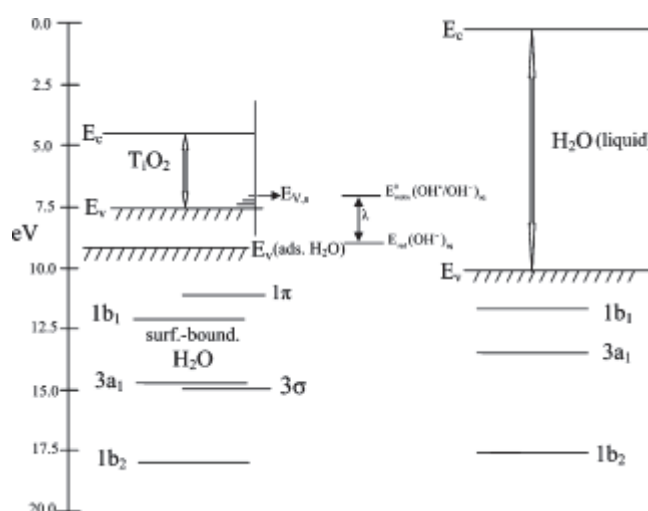
**Figure (I.35) :** Influence du flux lumineux sur les constantes de vitesse de photodégradation de RG12 selon le modèle de L-H, pour 3 concentrations initiales différentes, dans l'enceinte SUNTEST CPS+.

Comme observé avec  $k_{\text{photo}}$ , on constate bien que la constante de vitesse  $k_{\text{LH}}$  varie en fonction du flux lumineux jusqu'à  $400 \text{ Wm}^{-2}$  avant de décroître au-dessus de cette valeur. Une extrapolation a été par ailleurs effectuée en regardant l'évolution de  $k_{\text{LH}}$  en fonction de la racine carrée du flux lumineux (en insert dans la *Figure (I.35)*). Cette dépendance est effective dans la littérature aux faibles et fortes intensités lumineuses, en accord avec la recombinaison électron/trou. La corrélation (droite passant par l'origine) est observée pour les flux lumineux de  $550$  et  $750 \text{ Wm}^{-2}$  et même à  $250 \text{ Wm}^{-2}$ .

Il est impossible de savoir si la constante  $K_{\text{RG12}}$  dépend du flux lumineux, et donc de vérifier le modèle d'Ollis, puisque les ordonnées à l'origine sont négatives.

- **Le modèle « Direct-Indirect »**

Puisqu'il a été montré que la constante de vitesse de dégradation photocatalytique du colorant dépendait du flux lumineux, le modèle appelé "Direct-Indirect" exploité dernièrement par **Salvador (2007)** a été étudié. Ce modèle prend en compte à la fois l'influence de l'illumination et la nature de l'adsorption du polluant à la surface du semi-conducteur. L'hypothèse la plus importante développée est celle qui réfute catégoriquement la formation « classique » des radicaux libres  $\text{HO}^\bullet$  à partir des molécules d'eau ou des ions hydroxides adsorbés en surface du catalyseur, ceci à cause de la trop faible différence entre les potentiels redox des différentes espèces impliquées  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}^-$  et  $\text{h}^+$  comme indiqué sur le schéma (I.20).



**Schéma (I.20):** Diagramme d'énergie du  $\text{TiO}_2$  (rutile), de l'eau liquide et de l'eau adsorbée après calculs théoriques et données expérimentales (**Kurtz 1989, Krischok 2001**).  $E_V$  et  $E_C$  indiquent les énergies de la BV et de la BC, respectivement.  $E_{V,s}$  est l'énergie du  $\text{TiO}_2$  de la BV à la surface,  $E_{V(ads., H_2O)}$  est l'énergie de la BV de l'eau adsorbée. Les énergies sont ici données par rapport au vide.  $E_V$  de l'anatase est proche de celle du rutile, par contre l' $E_C$  est environ  $0,2 \text{ eV}$  plus bas que le rutile. D'après **Salvador (2007)**.

Pour que les trous  $h^+$  jouent en photocatalyse le rôle d'oxydant vis à vis de  $H_2O$  et  $OH^-$  il faut usuellement au minimum une différence de potentiel redox entre différents couples impliqués de 0,250 V, ce qui est difficilement interprétable à la vue du schéma proposé par **Salvador (2007)**. Néanmoins le modèle « direct-indirect » se veut être universel, en lieu et place du modèle de Langmuir-Hinshelwood, en couvrant l'ensemble des possibilités pouvant intervenir en photocatalyse.

Le modèle "Direct" est applicable pour les polluants qui s'adsorbent fortement sur le  $TiO_2$ , alors que le modèle « Indirect » correspond aux polluants fortement solubles dans l'eau et par conséquent faiblement adsorbé en surface (**Monllor-Satoca et al. 2007, Montoya et al. 2009, Villarreal et al. 2009, Salvador et al. 2007**). Comme vu précédemment, le colorant RG12 est principalement chimisorbé sur  $TiO_2$ . Les deux parties du modèle semblent donc pouvoir opérer simultanément dans notre cas, et ceci d'autant plus pour les flux lumineux élevés (ce qui est expérimentalement effectif dans l'enceinte SUNTEST CPS+). Les principales réactions impliquées dans le processus « Direct-indirect » sont développées ci-dessous d'après **Montoya (2009)**.

✓ En phase adsorbé sur  $TiO_2$  :



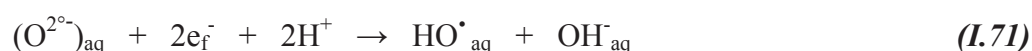
avec,

$h_f^+$  trou libre

$h_s^+$  trou de surface

$e_f^-$  électron libre

✓ Dans la solution aqueuse:





avec,

IB sous-produits intermédiaires

Pour de faible avancement de réaction, les réactions de retour à l'état fondamental du colorant (I.67) et (I.69) peuvent être négligées lorsque l'on travaille avec les vitesses initiales de photooxydation. En considérant que la vitesse de la réaction (I.70) peut être considérée comme faible par rapport à la réaction (I.65), *Salvador (2007)* et *Montoya (2009)* donnent alors l'équation (I.74) comme expression finale de la vitesse de photooxydation du substrat (colorant RG12) qui favorise le mécanisme « Direct » par rapport à « l'Indirect » avec  $r_{\text{Dir}} \gg r_{\text{Ind}}$ , c'est à dire un processus qui opère principalement à la surface du photocatalyseur.

$$r_{\text{photo}} = r_{\text{Dir}} + r_{\text{Ind}} \approx r_{\text{Dir}} \quad (\text{I.74})$$

où la vitesse d'oxydation "Directe" est

$$r_{\text{Dir}} = \frac{k_{1.66} [(\text{RG12})_{\text{ads}}] I}{k_{1.65} [\text{O}_s^{2-}] + k_{1.66} [(\text{RG12})_{\text{ads}}]} \quad (\text{I.75})$$

avec,

- les  $k_X$  sont les constantes de vitesse des réactions (X) libellées ci-dessus,
- I est le flux de photon,
- $[(\text{RG12})_{\text{ads}}] = \frac{K_L [(\text{RG12})_{\text{aq}}]}{1 + K_L [(\text{RG12})_{\text{aq}}]}$  est défini selon l'isotherme Langmuir,

Conduisant à l'équation (I.76),

$$r_{\text{Dir}} = \frac{k_{1.66} K_L [(\text{RG12})_{\text{aq}}] I}{k_{1.65} [\text{O}_s^{2-}] \cdot (1 + K_L [(\text{RG12})_{\text{aq}}]) + k_{1.66} K_L [(\text{RG12})_{\text{aq}}]} \quad (\text{I.76})$$

Par conséquent, la vitesse  $r_{\text{Dir}}$  et du coup  $k_{\text{photo}}$  dépendent linéairement du flux de photon I, puisque  $r_{\text{Dir}} = r_{\text{photo}} = k_{\text{photo}} \cdot [\text{RG12}]$ .

Cette dernière équation est bien en accord avec les résultats observés sur la *Figure (I.19)* entre 250 to 400 Wm<sup>-2</sup> mais pas au-delà pour de forts flux lumineux, ce que ne prévoit pas ce nouveau modèle. Les résultats de la littérature montrent que ce phénomène se déroule selon l'équation (I.76) pour un flux de photon < 8 x 10<sup>-4</sup> Einstein L<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>, soit 4.8 x 10<sup>20</sup> photonL<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>. L'actinométrie qui a été réalisée dans l'enceinte SUNTEST avec de l'oxalate d'uranyle UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> dans la zone 290-500 nm donne 2.3 x 10<sup>21</sup> photon L<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> à 765 Wm<sup>-2</sup> et 7.7 x 10<sup>20</sup> photon L<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> à 250 Wm<sup>-2</sup>. Du fait de la bonne corrélation linéaire entre ces deux valeurs, le flux de photon à 400 Wm<sup>-2</sup> est évalué à 1.2 x 10<sup>21</sup> photon L<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>. Ceci peut expliquer le fait que le modèle D-I ne s'applique plus entre 550 et 750 Wm<sup>-2</sup>.

Dans le cas du modèle « Indirect », la vitesse s'exprimerait selon l'équation (I.77),

$$r_{\text{Ind}} = (A.[\text{RG12}]^2 + B.I.[\text{RG12}])^{1/2} - \sqrt{A} . [\text{RG12}] = k_{\text{photo}} . [\text{RG12}] \quad (\text{I.77})$$

avec A et B des pseudo-constantes et I l'intensité lumineuse. Si la constante de vitesse apparaît bien proportionnelle à I<sup>1/2</sup>, comme observé sur la *Figure (I.21)*, l'évolution de k<sub>photo</sub> en fonction de [RG12] ne correspond pas à l'équation (I.77). Les travaux de **Salvador (2007) et Montoya (2009)** exploitent des résultats en prenant en compte la vitesse de photodégradation initiale des polluants, ce qui est sujet à interprétation car cette vitesse est fortement dépendante du degré d'avancement de la réaction. Nous avons donc préféré exploiter dans notre travail les constantes de vitesse qui ont l'intérêt de travailler sur toute la durée du processus.

**En conclusion**, si le modèle d'Ollis ne convient pas du fait d'une interprétation impossible des ordonnées à l'origine négative des courbes 1/k<sub>photo</sub> vs [RG12]<sub>0</sub>, empêchant toute prédiction quant à un changement de constante d'équilibre d'adsorption du colorant en présence ou en absence de lumière, il s'avère utile pour prédire une dépendance linéaire de k<sub>photo</sub> avec l'intensité lumineuse de 250 à 400 Wm<sup>-2</sup> et une dépendance polynomiale (racine carrée) pour les forts flux 550 et 750 Wm<sup>-2</sup>. Le modèle «D-I» apporte comme renseignement supplémentaire à l'étude, le fait qu'aux faibles intensités lumineuses, c'est un mécanisme de type direct qui intervient c'est à dire se déroulant à l'interface du photocatalyseur, alors que pour de fort flux lumineux, c'est un mécanisme Indirect qui dominerait en solution.

Afin de compléter cette étude fondamentale, nous avons élaboré un modèle alternatif qui suppose un phénomène de compétition des espèces actives à la surface du photocatalyseur. Si



le modèle « Direct-Indirect » réfute la formation des  $\text{HO}^\bullet$  par l'intermédiaire d'une réaction de l'eau et des  $\text{OH}^-$  sur les trous générés par l'excitation photochimique, d'autres travaux expérimentaux démontrent bien l'existence de ce phénomène (*Nakamura et al. 2003, 2004, 2005, Wang et al. 2004, Imanishi et al. 2007, Henderson et al. 2002, 2003*) qui trouvera une justification dans notre modèle.

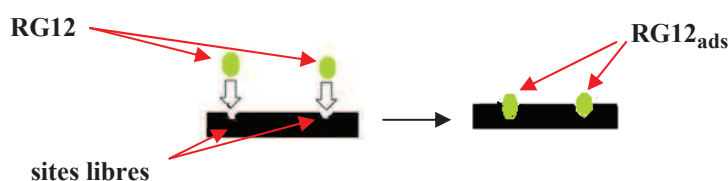
#### ***VI. 4. 3. Elaboration d'un modèle basé sur les études cinétique et thermodynamique d'adsorption/désorption et de photodégradation du colorant RG12***

L'ensemble des grandeurs nécessaires à la construction du modèle en compétition d'adsorption en surface de  $\text{TiO}_2$  sont listées ci-contre.

$C_e$	Concentration du colorant en solution à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_0$	Concentration initiale du RG12 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$h$	Le taux de sorption initial ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$ )
$k_{\text{exp}}$	Constante expérimentale cinétique d'adsorption ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )
$k_{+\text{RG12}}$	Constante d'adsorption du RG12 sur $\text{TiO}_2$
$k_{-\text{RG12}}$	Constante de desorption de RG12 du $\text{TiO}_2$
$K_F$	Constante d'adsorption de l'équation de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ )
$K_L$	Constante d'adsorption de l'équation de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$K_{\text{RG12}}$	Constant d'adsorption de RG12
$K_{\text{IB}}$	Constante d'adsorption des intermédiaires des produits
$K_{\text{O}_2}$	Constante d'adsorption de l' $\text{O}_2$
$K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}$	Constante d'adsorption des molécules $\text{H}_2\text{O}$ et $\text{OH}^-$
$n$	Constante adimensionnelle de l'équation de Freundlich
$q_e$	quantité adsorbée du colorant à l'état d'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{\text{max}}$	quantité maximale adsorbée du colorant ( $\text{mg g}^{-1}$ ).
$q_t$	quantité adsorbée du colorant au temps $t$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$\theta$	pourcentage de site d'adsorption libre sur $\text{TiO}_2$
$\theta'$	pourcentage de site d'adsorption occupé sur $\text{TiO}_2$ .
$\theta_{\text{RG12}}$	pourcentage de la surface de $\text{TiO}_2$ couverte par les molécules de RG12
$\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}$	pourcentage de la surface de $\text{TiO}_2$ couverte par les molécules $\text{H}_2\text{O}$ et $\text{OH}^-$

- $\theta_{O_2}$             pourcentage de la surface de  $TiO_2$  couverte par les molécules de l' $O_2$   
 $\theta_{IB}$              pourcentage de la surface de  $TiO_2$  couverte par les intermédiaires IB de RG12.

Il est proposé ici de combiner les résultats obtenus sur l'adsorption et la cinétique de dégradation photocatalytique de RG12 sur  $TiO_2$  en vue d'élaborer un nouveau modèle. Nous considérons dans ce modèle que l'adsorption du RG12 à la surface du photocatalyseur doit être considérée comme une étape déterminante dans le processus hétérogène d'oxydation photocatalytique (*Schéma I.21*).



**Schéma (I.21).** Schéma représentatif du phénomène d'adsorption

Différentes espèces doivent être prises en compte à la surface de  $TiO_2$  dans le processus global d'adsorption, en particulier les molécules de solvant  $H_2O/OH^-$ ,  $O_2$  dissous et sous-produits intermédiaires (IB, pour Intermediate Byproduct). Les deux premières espèces en s'adsorbant à la surface de  $TiO_2$  donnent naissance aux espèces actives primairement formées  $HO^\bullet$  et  $O_2^{\bullet-}$  dans le processus photocatalytique. Lorsque l'état d'équilibre est atteint à la surface du  $TiO_2$ , la vitesse d'adsorption des molécules de colorant est égale à la vitesse de désorption  $r_+ = r_-$ . La vitesse d'adsorption  $r_+$  a été démontrée comme étant dépendante à la fois de la concentration en colorant (ordre partiel 2) et de la concentration en site libre (ordre partiel  $m$ , qui est pour rappel, fonction de la concentration initiale en colorant  $0,4 < m < 25$ ). L'équation établie précédemment est rappelée ci-dessous.

$$r_+ = k_{+RG12} \theta^m [RG12]^2 \quad (I.78)$$

En considérant que la somme des différents « taux (%) de sites » libres et occupés par les différentes molécules présentes en solution est de 100%, on peut écrire,

$$\theta + \theta_{RG12} + \theta_{H_2O/OH^-} + \theta_{O_2} + \theta_{IB} = 1 \quad (I.79)$$

et par conséquent,

$$r_+ = k_{+RG12} [1 - \theta_{RG12} - \theta_{H_2O/OH^-} - \theta_{O_2} - \theta_{IB}]^m [RG12]^2 \quad (I.80)$$

De la même manière, la désorption du colorant de la surface de  $TiO_2$  suit un ordre apparent de second ordre par rapport au colorant RG12 initialement adsorbé c'est à dire par rapport à  $\theta_{RG12}$ . La vitesse de désorption  $r_-$  peut être exprimée par l'équation (I.81).

$$r_- = k_{-RG12} \cdot \theta_{RG12}^2 \quad (I.81)$$

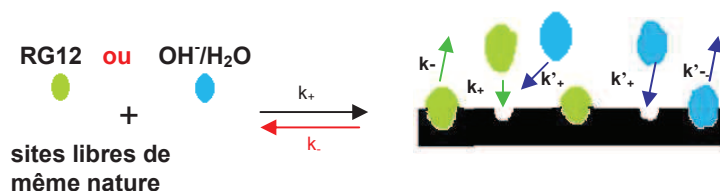
où  $k_{-RG12}$  est la constante de vitesse de désorption de pseudo-second ordre, et  $\theta_{RG12}$  le pourcentage de site occupé par les molécules de colorant RG12. La condition d'équilibre adsorption/désorption  $r_+ = r_-$ , conduit à

$$k_{+RG12} [1 - \theta_{RG12} - \theta_{H_2O/OH^-} - \theta_{O_2} - \theta_{IB}]^m [RG12]^2 = k_{-RG12} \cdot \theta_{RG12}^2 \quad (I.82)$$

soit,

$$\frac{[\theta_{RG12}]^2}{[1 - \theta_{RG12} - \theta_{H_2O/OH^-} - \theta_{O_2} - \theta_{IB}]^m} = \frac{k_{+RG12}}{k_{-RG12}} [RG12]^2 = K_{RG12} [RG12]^2 \quad (I.83)$$

où  $K_{RG12}$  représente une constante d'équilibre d'adsorption relative aux constantes de vitesses d'adsorption et de désorption (schéma I.22).



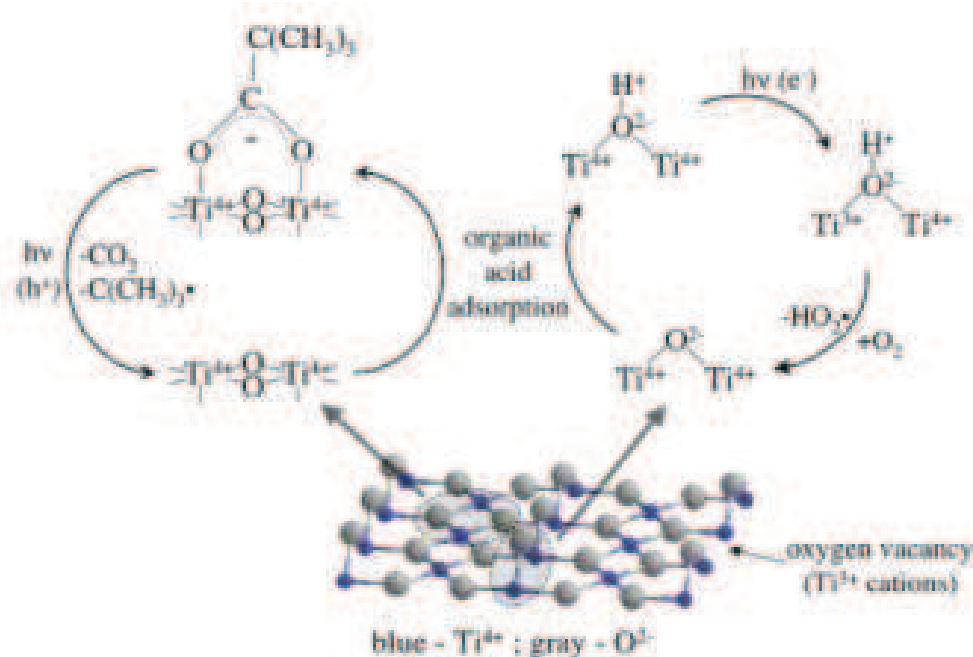
**Schéma (I.22).** Processus d'adsorption/désorption et compétition d'adsorption des différentes espèces à la surface du catalyseur, mettant en jeu les constantes de vitesse  $k_{+RG12}$ ,  $k_{-RG12}$  pour le colorant ainsi que  $k_{+H_2O/OH^-}$  et  $k_{-H_2O/OH^-}$  pour le solvant.

La même égalité peut être développée avec l'équation (I.84), pour les sous-produits intermédiaires (IB) à la surface du photocatalyseur, selon

$$\frac{[\theta_{IB}]^2}{[1 - \theta_{RG12} - \theta_{H_2O/OH^-} - \theta_{O_2} - \theta_{IB}]^m} = \frac{k_{+IB}}{k_{-IB}} [IB]^2 = K_{IB} [IB]^2 \quad (I.84)$$

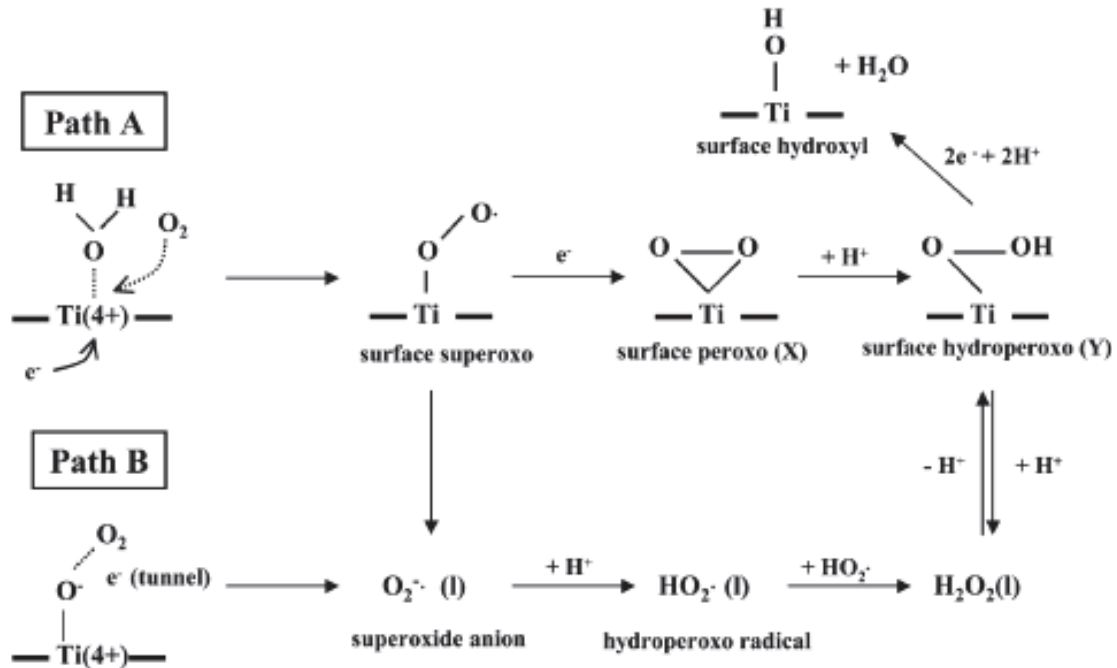
où  $K_{IB}$  est la constante d'adsorption des sous produits.

D'autre part, il a été démontré que l'oxygène moléculaire piégeait les électrons de la bande de conduction positionnés sur une fonction OH « pontée » à un cation  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{4+}$ , selon le schéma (I.23) proposé par *Henderson et al. (2003)*. Le site OH ponté est formé à la suite de la dissociation d'une molécule d'eau au niveau d'un défaut existant dans la structure de base de la matrice  $TiO_2$  (*Henderson et al. 2002- 2003, Wang et al. 2004, Chorkendorff et al. 2007*).



**Schéma (I.23) :** Schéma réactionnel proposé par *Henderson et al. (2003)* lors de la photocatalyse de l'acide pivalique sur  $TiO_2$  (110), illustrant à la fois le transfert de charge et son inhibition.

Dans de nombreuses études fondamentales réalisées sur l'adsorption des molécules d'eau et de dioxygène à la surface du photocatalyseur  $\text{TiO}_2$ , il est supposé qu'à un site d'adsorption correspond 1 molécule d'eau et/ou une molécule  $\text{O}_2$  (schéma I.24).



**Schéma (I.24) :** Réduction de  $\text{O}_2$  sur un site de surface  $\text{Ti}^{4+}$  du photocatalyseur, selon *Nakamura et al. (2003)*.

En conséquence, il sera supposé dans la suite du développement de notre modèle que le taux d'adsorption ou pourcentage de  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  et  $\text{O}_2$  adsorbés sur  $\text{TiO}_2$  ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}$ ,  $\theta_{\text{O}_2}$ ) sont du premier ordre en fonction de chacune de ces espèces (molécularité = ordre partiel). Les taux de désorption seront également considérés comme dépendant de  $\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}$  et  $\theta_{\text{O}_2}$ , selon un ordre 1. Les équations (I.87-I.90) peuvent alors être écrites sur la même base que les équations (I.83) et (I.84) en supposant que les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales à l'équilibre.

$$r_{+(O_2)} = k_{+O_2} \cdot \theta \cdot [\text{O}_2] = k_{+(O_2)} [1 - \theta_{\text{RG12}} - \theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} - \theta_{\text{O}_2} - \theta_{\text{IB}}][\text{O}_2] \quad (\text{I.85})$$

$$r_{-(O_2)} = k_{-(O_2)} \cdot \theta_{\text{O}_2} \quad (\text{I.86})$$

conduisant à,

$$\frac{[\theta_{\text{O}_2}]}{[1 - \theta_{\text{RG12}} - \theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} - \theta_{\text{O}_2} - \theta_{\text{IB}}]} = \frac{k_{+O_2}}{k_{-O_2}} [\text{O}_2] = K_{O_2} [\text{O}_2] \quad (\text{I.87})$$

où  $K_{O_2}$  est la constante d'équilibre d'adsorption du dioxygène sur  $\text{TiO}_2$ .

$$r_{+(H_2O/OH^-)} = k_{+(H_2O/OH^-)} \cdot \theta \cdot [H_2O/OH^-] = k_{+(H_2O/OH^-)} [1 - \theta_{RG12} - \theta_{H_2O/OH^-} - \theta_{O_2} - \theta_{IB}] [H_2O/OH^-] \quad (I.88)$$

$$r_{-(H_2O/OH^-)} = k_{-(H_2O/OH^-)} \cdot \theta_{H_2O/OH^-} \quad (I.89)$$

soit,

$$\frac{[\theta_{H_2O/OH^-}]}{[1 - \theta_{RG12} - \theta_{H_2O/OH^-} - \theta_{O_2} - \theta_{IB}]} = \frac{k_{+H_2O/OH^-}}{k_{-H_2O/OH^-}} [H_2O/OH^-] = K_{H_2O/OH^-} [H_2O/OH^-] \quad (I.90)$$

où  $K_{H_2O/OH^-}$  est la constante d'équilibre d'adsorption de  $H_2O/OH^-$  sur  $TiO_2$ . Le taux de la surface de  $TiO_2$  recouvert par les différentes espèces peut alors être extrait à partir des équations précédentes dans le cas de fortes concentrations en colorant (correspondant à une problématique de forte contamination d'un effluent aqueux), on a  $m = 2$ .

En reprenant l'équation (I.83),

$$\frac{[\theta_{RG12}]^2}{[1 - \theta_{RG12} - \theta_{H_2O/OH^-} - \theta_{O_2} - \theta_{IB}]^m} = \frac{k_{+RG12}}{k_{-RG12}} [RG12]^2 = K_{RG12} [RG12]^2$$

$$\text{On tire que } \theta_{RG12}^2 = K_{RG12} [RG12]^2 \cdot [1 - \theta_{RG12} - \theta_{H_2O/OH^-} - \theta_{O_2} - \theta_{IB}]^m \quad (I.91)$$

$$\text{Soit } \theta_{RG12} = \sqrt{K_{RG12}} [RG12] [1 - \theta_{RG12} - \theta_{H_2O/OH^-} - \theta_{O_2} - \theta_{IB}]^{m/2} \quad (I.92)$$

Dans le cas d'une forte pollution,  $m = 2$  et

$$\theta_{RG12} = \sqrt{K_{RG12}} [RG12] [1 - \theta_{RG12} - \theta_{H_2O/OH^-} - \theta_{O_2} - \theta_{IB}] \quad (I.93)$$

Tous les termes  $\theta_{H_2O/OH^-}$ ,  $\theta_{O_2}$ ,  $\theta_{IB}$  sont mis en fonction de  $\theta_{RG12}$  à l'aide des rapports suivants :

$$\frac{\theta_{RG12}}{\theta_{H_2O/OH^-}} = \frac{(K_{RG12})^{1/m}}{K_{H_2O/OH^-}} \cdot \frac{[RG12]}{[H_2O/OH^-]} \quad (I.94)$$

$$\text{soit lorsque } m = 2, \quad \frac{\theta_{RG12}}{\theta_{H_2O/OH^-}} = \frac{\sqrt{K_{RG12}}}{K_{H_2O/OH^-}} \cdot \frac{[RG12]}{[H_2O/OH^-]} \quad (I.95)$$

$$\frac{\theta_{RG12}}{\theta_{IB}} = \frac{(K_{RG12})^{1/m}}{(K_{IB})^{1/m}} \cdot \frac{[RG12]}{[IB]}, \text{ soit pour } m = 2, \quad \frac{\theta_{RG12}}{\theta_{H_2O/OH^-}} = \sqrt{\frac{K_{RG12}}{K_{IB}}} \cdot \frac{[RG12]}{[IB]} \quad (I.96)$$

$$\frac{\theta_{RG12}}{\theta_{O_2}} = \frac{(K_{RG12})^{1/m} [RG12]}{K_{O_2} [O_2]}, \text{ soit pour } m = 2, \frac{\theta_{RG12}}{\theta_{O_2}} = \frac{\sqrt{K_{RG12}} [RG12]}{K_{O_2} [O_2]} \quad (I.97)$$

D'où les expressions suivantes pour les termes,

$$\theta_{RG12} = \frac{\sqrt{K_{RG12}} [RG12]}{1 + \sqrt{K_{RG12}} [RG12] + K_{H_2O/OH^-} [H_2O/OH^-] + K_{O_2} [O_2] + \sqrt{K_{IB}} [IB]} \quad (I.98)$$

$$\theta_{IB} = \frac{\sqrt{K_{IB}} [IB]}{1 + \sqrt{K_{RG12}} [RG12] + K_{H_2O/OH^-} [H_2O/OH^-] + K_{O_2} [O_2] + \sqrt{K_{IB}} [IB]} \quad (I.99)$$

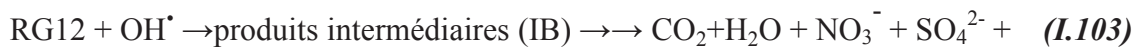
$$\theta_{H_2O/OH^-} = \frac{K_{H_2O/OH^-} [H_2O/OH^-]}{1 + \sqrt{K_{RG12}} [RG12] + K_{H_2O/OH^-} [H_2O/OH^-] + K_{O_2} [O_2] + \sqrt{K_{IB}} [IB]} \quad (I.100)$$

$$\theta_{O_2} = \frac{K_{O_2} [O_2]}{1 + \sqrt{K_{RG12}} [RG12] + K_{H_2O/OH^-} [H_2O/OH^-] + K_{O_2} [O_2] + \sqrt{K_{IB}} [IB]} \quad (I.101)$$

Selon les potentiels d'oxydoréduction des espèces principalement formées  $HO^\bullet$  et  $O_2^{\bullet-}$ , la réaction de dégradation est principalement régie par  $HO^\bullet$  plutôt que par  $O_2^{\bullet-}$  (équation (I.102)).



L'ajout d'un inhibiteur de  $HO^\bullet$  (terbutanol à  $10^{-4}$  M) à une solution de colorant de concentration  $40 \text{ mgL}^{-1}$  (i.e.  $2.18 \cdot 10^{-5}$  M) a conduit à une disparition du colorant RG12 de 40%, démontrant que la formation de  $HO^\bullet$  est une étape cinétiquement majoritaire par rapport à l'attaque de RG12 par  $O_2^{\bullet-}$ . Le schéma réactionnel photocatalytique général peut alors être exprimé par l'équation (I.103).



La vitesse de photodégradation du colorant étant du pseudo-premier ordre par rapport à RG12,  $r_{\text{photo}}$  a été exprimée par l'équation (I.61) :  $r_{\text{photo}} = k_{\text{photo}} [RG12]$

Cette même vitesse  $r_{\text{photo}}$  peut être exprimée par l'équation (I.104) au moyen des taux de recouvrement de la surface du photocatalyseur par les espèces impliquées dans la réaction le colorant et le solvant ( $\theta_{H_2O/OH^-}$  et  $\theta_{RG12}$ ).

$$r_{\text{photo}} = k \theta_{RG12} \cdot \theta_{H_2O/OH^-} \quad (I.104)$$

où  $k$  est la constante de vitesse réelle de la dégradation photocatalytique de RG12. L'égalité entre les équations (I.61) et (I.104) conduit à:

$$r_{\text{photo}} = k_{\text{photo}} [\text{RG12}] = k \theta_{\text{RG12}} \cdot \theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} \quad (\text{I.105})$$

Par la suite, deux hypothèses peuvent être examinées: (i) La première concerne un phénomène d'adsorption de RG12 sur  $\text{TiO}_2$  sans concurrence avec les autres espèces présentes dans le milieu  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2$  et IB, (ii) la seconde implique une adsorption compétitive entre toutes les espèces présentes vis à vis des sites d'adsorption.

### VI. 4. 3. 1. Adsorption sans compétition

En l'absence d'adsorption compétitive des espèces à la surface de  $\text{TiO}_2$  cela signifie les molécules de colorant RG12 s'adsorbent sans être perturbées par les molécules de solvant et d'oxygène. Parce que IB provient de RG12, il est supposé que la constante l'adsorption  $K_{\text{IB}} \approx K_{\text{RG12}}$  et qu'à tout instant  $t$ ,  $[\text{RG12}] + [\text{IB}] = [\text{RG12}]_0$  (Chorkendorff et al. 2007).

Il est alors possible de négliger un terme,

$$\sqrt{K_{\text{IB}}} [\text{IB}] + \sqrt{K_{\text{RG12}}} \cdot [\text{RG12}] \approx \sqrt{K_{\text{RG12}}} \cdot [\text{RG12}]_0 \gg K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} \cdot [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-] + K_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2] \quad (\text{I.106})$$

et de réécrire l'équation (I.98) comme suit,

$$\theta_{\text{RG12}} \approx \frac{\sqrt{K_{\text{RG12}}} [\text{RG12}]}{(1 + \sqrt{K_{\text{RG12}}} [\text{RG12}]_0)} \quad (\text{I.107})$$

De la même manière, en examinant le taux de site spécifiquement couverts par  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  et les molécules d' $\text{O}_2$ , il peut être écrit,

$$\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} \approx \frac{K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-]}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-] + K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])} \approx \frac{K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-]}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-])} \quad (\text{I.108})$$

En négligeant  $K_{\text{O}_2}$  devant  $K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}$  puisque ce sont les molécules de solvant  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ , qui vont générer les  $\text{HO}^\bullet$ . A partir de l'équation (I.105), on obtient,

$$k_{\text{photo}} = k \cdot \frac{K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-]}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-])} \cdot \frac{\sqrt{K_{\text{RG12}}}}{(1 + \sqrt{K_{\text{RG12}}} [\text{RG12}]_0)} \quad (\text{I.109})$$

et donc,

$$\frac{1}{k_{\text{photo}}} = \frac{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-]) \cdot (1 + \sqrt{K_{\text{RG12}}} [\text{RG12}]_0)}{k \cdot K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-] \sqrt{K_{\text{RG12}}}} \quad (\text{I.110})$$



Ce qui est équivalent à l'équation (I.111)

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = A + A\sqrt{K_{\text{RG12}}}\cdot[\text{RG12}]_0 \quad (\text{I.111})$$

Avec :

$$A = \frac{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}[\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-])}{k \cdot K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}[\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-]\sqrt{K_{\text{RG12}}}} \quad (\text{I.112})$$

Cette dernière équation (I.112) est équivalente à celle de Langmuir-Hinshelwood, puisque  $1/k_{\text{exp}}$  s'exprime linéairement en fonction de  $[\text{RG12}]_0$ . En raison de la faible valeur de  $R^2$  obtenue à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood testé (Figure (I.16)), on peut conclure que l'hypothèse de non concurrence des espèces à la surface de  $\text{TiO}_2$  n'est pas favorisée.

#### VI. 4. 3. 2. Adsorption avec compétition

Deux espèces au moins RG12 et principalement  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  sont supposées être en compétition pour un même site d'adsorption sur  $\text{TiO}_2$ . Selon l'avancement de la réaction, la formation de sous-produits intermédiaires de la dégradation de RG12 doit être prise en compte. Ce phénomène est très important dans les réactions catalytiques (*Henderson et al. 2003*). L'hypothèse faite précédemment sur les taux d'adsorption de RG12 et IB supérieurs à ceux  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  n'est plus valide (équation (I.106)) lors d'une compétition. Par contre  $\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}$  est toujours supérieur à  $\theta_{\text{O}_2}$ .

D'où,

$$\theta_{\text{RG12}} = \frac{\sqrt{K_{\text{RG12}}}\cdot[\text{RG12}]}{1 + \sqrt{K_{\text{RG12}}}\cdot[\text{RG12}]_0 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}[\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-]} \quad (\text{I.113})$$

$$\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}[\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-]}{1 + \sqrt{K_{\text{RG12}}}\cdot[\text{RG12}]_0 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}[\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-]} \quad (\text{I.114})$$

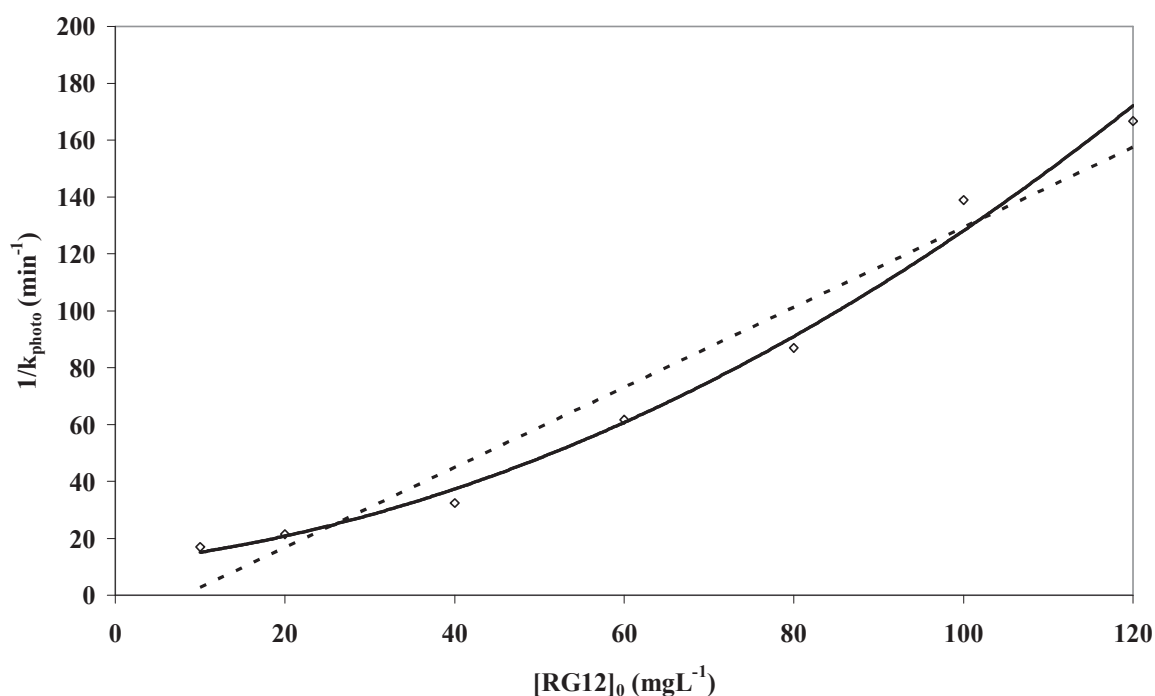
Et en utilisant l'équation (I.105) :

$$k_{\text{photo}} = k \cdot \frac{\sqrt{K_{\text{RG12}}}\cdot K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}\cdot[\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-]}{(1 + \sqrt{K_{\text{RG12}}}\cdot[\text{RG12}]_0 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}\cdot[\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-])^2} \quad (\text{I.115})$$

Le polynôme de second ordre suivant peut alors être obtenu:

$$\frac{1}{k_{\text{photo}}} = \frac{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-])^2 + 2(1 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-]) \sqrt{K_{\text{RG12}}} [\text{RG12}]_0 + K_{\text{RG12}} [\text{RG12}]_0^2}{(k \sqrt{K_{\text{RG12}}} K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-])} \quad (\text{I.116})$$

Au moyen d'une régression polynomiale un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9908$  est obtenu en traçant  $1/k_{\text{photo}}$  en fonction de  $[\text{RG12}]_0$  (Figure I.36). Le modèle impliquant un phénomène de compétition des principales espèces à la surface du photocatalyseur semble donc pouvoir s'appliquer dans le cas de la dégradation du colorant RG12 à la surface de  $\text{TiO}_2$ .



**Figure (I.36) :** Inverse de la constante de vitesse de la réaction photocatalytique de RG12 sur  $\text{TiO}_2$  en fonction de la concentration initiale en colorant RG12. Concentration en  $\text{TiO}_2$  P25 de  $1 \text{ gL}^{-1}$ .

## VII. Conclusions

Il a été montré dans ce chapitre que,

1. Les isothermes d'adsorption du RG12 sur  $\text{TiO}_2$  sont décrites par le modèle de Langmuir.
2. L'effet du pH sur l'adsorption semble complexe, mais peut être interprété grâce aux interactions coulombiennes qui sont suivies du phénomène de chimisorption.
3. La chimisorption a été confirmée par l'étude de l'influence de la température sur l'adsorption, avec une enthalpie d'adsorption estimée à  $\Delta H_{\text{ads}}^\circ = -109 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
4. D'un point de vue cinétique, un pseudo-second ordre a été trouvé pour l'adsorption et la désorption de RG12 sur  $\text{TiO}_2$ .
5. Basé sur la diminution du taux initial d'adsorption  $h$  pour des concentrations de 10 à  $60 \text{ mgL}^{-1}$ , la résistance de la couche limite au transfert de masse apparaît comme un facteur limitant pour le processus d'adsorption.
6. Un mécanisme de diffusion intraparticulaire du colorant s'opère dans les mésopores de  $\text{TiO}_2$  à des concentrations élevées en colorant ( $60\text{-}120 \text{ mgL}^{-1}$ ) impliquant une chimisorption activée en particulier à  $100\text{-}120 \text{ mgL}^{-1}$ .
7. La décoloration et la minéralisation d'un colorant azoïque tel que le vert cibacron RG12 peut être réalisée de manière efficace par photocatalyse (100% et 60% respectivement en 90 min, pour une concentration initiale de  $40 \text{ mgL}^{-1}$ ). La dégradation photocatalytique dépend de la concentration initiale en colorant et du pH. Celle-ci est d'autant meilleure à pH acide que basique.
8. le modèle classique de Langmuir-Hinshelwood ne s'applique pas de manière satisfaisante à la photodégradation du colorant RG12.
9. Les modèles de Ollis et « Direct-Indirect » apportent comme renseignement supplémentaire à l'étude, le fait qu'aux faibles intensités lumineuses, c'est un mécanisme de type direct qui intervient c'est à dire se déroulant à l'interface du photocatalyseur, alors que pour de fort flux lumineux, c'est un mécanisme Indirect qui se déroule en solution.
10. Un nouveau modèle construit sur les bases d'un phénomène de compétition d'adsorption des espèces en solution ( $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2$ ) a alors été élaboré sur la base des données cinétiques et thermodynamiques de l'adsorption du colorant et des données de la photocatalyse. Il prévoit la variation de  $1/k_{\text{photo}} = f(\text{polynôme du scd degré en colorant})$ .

*Références Chapitre I*

- Arslan. I.J, Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous iron-catalyzed ozonation, *J. Hazard. Mater. B* 85 (2001) 229-241.
- Ardizzone. S, Bianchi. C. L, Cappelletti. G, Gialanella. S, Pirola. C, Ragaini. V, Tailored Anatase/Brookite Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. The Optimal Particle Features for Liquid and Gas-Phase Photocatalytic Reactions., *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13222–13231.
- Alaton. I. A, Balcioglu I. A. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5, *J. Photochem. Photobiol. A : Chemistry*, 141 (2001) 247-254.
- Allen. S. J, Q. Gan, R. Matthews, P. A. Johnson, Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu, *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 101-109.
- Aarathi. T and Giridhar Madras, Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes with Nano-TiO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 7-14.
- Abramian. I, H. El-Rassy, Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 403-410.
- Ameta S.C, Ameta R, Vardia J, Ali Z. Photocatalysis: a frontier of photochemistry, *J. India Chem. Soc.* 76 (1999), 281-287.
- Augugliaro, V., J. Blanco-Galvez, J. Caceres Vazquez, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, M. J. Lopez-Munoz, S. Malato-Rodriquez, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, and Soria-Ruiz/ J. Photocatalytic Oxidation of Cyanide in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions Irradiated by Sunlight in Mild and Strong Oxidant Conditions. *Catalysis Today*, 54(2-3) (1999): 245-53.
- Aharoni. C, Tompkins. F., *Advances in catalysis and related subjects*, D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz (Eds.), Academic Press, New York, vol. 21, 1970.
- Belessi. V, Romanos. G, Boukos. N, D. Lambropoulou, C. Trapalis. Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 836-844.
- Bahnemann, D.W. Photocatalytic detoxification of polluted waters. In: *The Handbook of Environmental Chemistry, Environmental Photochemistry*, 2.L, Boule P. (Ed.), Springer-Verlag, (1999) 285-351.

- Boulinguez. B, Bouzaza. A, Merabet. I, Wolbert. D, Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 200 (2008), 254–261.
- Brown.D, Laboureur.P, The degradation of dyestuffs: Part I. Primary biodegradation under anaerobic conditions, *Chemosphere* 12 (1983) 397-404.
- Bianco-Prevot B.C.A., Brussino. M.C, Pramauro. E, Savarino. P, Augugliaro. V, Marci. G, Palmisano. L., Photocatalytic Degradation of Acid Blue 80 in Aqueous Solutions Containing TiO<sub>2</sub> Suspensions *Environ. Sci. Technol.* 35(2001), 971-976.
- Bouzaida.I, Ferronato.C, Chovelon.J.M, Rammah.M.E, Herrmann.J.M, Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 168 (2004) 23-30.
- Bergamini.R.B.M, E. B. Azevedo, L. R. Raddi de Araújo, Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: Decolorization kinetics, *Chemical Engineering Journal* 149 (2009) 215–220.
- Bouafia.S, ‘La Dégradation Photocatalytique d’une Substance non Biodégradable dans un Réacteur Solaire à Lit Fixe à Film Tombant’, Mémoire de Magister, UST Houari Boumediène, 2004.
- Bhantkhande et Pangarkar. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *J. chem Technol Biotechnol* 77(2001), 102-116.
- Brunauer. S, Emmett. P.H, Teller. E, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309–319.
- Bellifa Abderrahim, Thèse de doctorat, Synthèses, caractérisations et étude de l'acidobasicité d'oxydes mixtes MO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> et MO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Cr, V). Essais de tests catalytiques. Université Aboubeker Belkaid de Tlemcen Faculté des Sciences et Docteur de l'Université de Poitiers, 2009.
- Calza, P., Pelizzetti, E., Mogyorósi, K., Kun, R., Dékány, I., Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion. *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007), 314-321.
- Carriere et al., 1991. Carriere.J, Jones.J.P and Broadbent A.D, Decolorization of textile wastewaters by ozonation. *AATCC Book of paper* (1991), p. 232.

- Colon.G, Hidalgo.M.C, Navio.J.A, Photocatalytic deactivation of commercial TiO<sub>2</sub> samples during simultaneous photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of salicylic acid, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 138 (2001) 79-85.
- Chorkendorff.I, Niemantsverdriet.J.W, Concepts of modern catalysis and kinetics, Wiley (Ed.) 2007.
- Chang.J.S, Y-C. Lin. Fed-batch bioreactor strategies for microbial decolorization of azo dye using a *Pseudomonas luteola* strain, *Biotechnology Progress* 16 (2000) 979-985.
- Clayden.J, Greeves.N, Warren.S, Wothers.P, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2001.
- Chung. K. T, G. E. Fulk and A. W. Andrews, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Appl. Environ. Microbiol.* 42, 4 (1981) 641-648.
- Chung.Y-C, Chen.Y.C, Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Environmental Chemistry Letters* 7, 4 (2009) 347-352.
- Chakrabarti. S, Dutta. Binay K, 2004. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Materials* B112, 269–278
- Chu. W and Ma C. W, Reaction Kinetics of UV-decolourization for Dye Materials, *Chemosphere*, 37, 961-974 (1998). 26.
- Cappelletti.G, Bianchi.C.L, Ardizzone.S, Nano-titania assisted photoreduction of Cr(VI) The role of the different TiO<sub>2</sub> polymorphs, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 193–201
- Chen. D, Ray A. K., Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (1999) 143–157
- Damardji.B, Khalaf.H, Duclaux.L, David.B, Preparation of TiO<sub>2</sub>-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II Photocatalytic degradation of a textile azo dye, *Applied Clay Science* 45 (2009) 98–104.
- Daneshvar. N, D. Salari, A.R. Khataee, 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) 317–322
- De Aragao Umbuzeiro.J, Freeman.H.S, Warren.S.H, Palma de Oliveira.D, Terao.Y, Watanabe.T, The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. *Chemosphere* 60 (2005) 55–64.
- De Heredia.J.B, Torregrosa.J, Dominguez.J.R, Peres.J.A, Oxidation of p-hydroxybenzoic

- acid by UV radiation and by TiO<sub>2</sub>/UV radiation: comparison and modelling of reaction kinetic, *Journal of Hazardous Materials* 83, 3 (2001) 255-264.
- Fresno.F, Guillard.C, Coronado.J.M, Chovelon.J-M, Tudela.D, Soria.J, Herrmann.J.M, Photocatalytic degradation of a sulfonylurea herbicide over pure and tin-doped TiO<sub>2</sub> photo catalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173, 1 (2005) 13-20.
- Fujishima.Akira, Rao.Tata N, Donald A. Tryk,. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1(2000), 1–21.
- Fytianos.K, Voudrias.E, Kokkalis.E, Sorption–desorption behavior of 2,4-dichlorophenol by marine sediments, *Chemosphere* 40 (2000) 3–6.
- Ferrandon.O, Bouabane.H, Mazet.Z, 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.
- Figueiredo. S.A, J.M. Loureiro, Boaventura.R.A, 2005. Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies. *Water Research* 39, 4142–4152
- Figueiredo. S.A, Boaventura.R.A, J.M. Loureiro,. Color removal with natural adsorbents: modeling,simulation and experimental. *Separation and Purification Technology* 20(2000), 129–141
- Fang Han, Rao Kambala.V.S, Srinivasan.M, Rajarathnam.D and Naidu.D, Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis: A General*, 359 (2009) 25-40.
- Feng ChinW, Ru-Ling Tseng Ruey-Shin Juang, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 366–373.
- Ozerov I., Bulgakov A.V, Nelson D., Castell R., Sentis M. , Marine W. Nano-, "Ablation de ZnO par laser UV (193 nm) : Nano-agrégats en phase gazeuse ", (2000)
- Özcan.A, Safa Özcan.A, 2005. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *Journal of Hazardous Materials B*125, 252–259.
- Özcan.A, Mine Öncü E., Safa Özcan.A, 2006. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 277, 90–97

- Guettaï.N, Ait Amar.H-par A, 2005. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. : Parametric study. *Desalination* 185, 427–437.
- Guettaï.N, Ait Amar.H-part B, 2005. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. B: kinetics study. *Desalination* 185, 439–448
- Galindo. C, Jacques. P and Kalt. A, Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> and VIS/TiO<sub>2</sub>: Comparative mechanistic and kinetic investigations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 130, (2000), 35-47.
- Houas.A, Lachheb.H, KG-Esibi.M, Elaloui.E, Guillard.C, Herrmann. J-M, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. (2001), *Appl.Catal. B: Environ.* 31, 145-157.
- Hammed.B.H, Tan.I.A.W, Ahmad.A.L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 144 (2008), 235–244
- Hu .C, Jimmy C. Yu, Hao.Z and Wong.P.K, Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 46, Issue 1, 31(2003), 35-47
- Ho.Y.S, McKay. G, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451-465.
- Ho. Y.S, McKay. G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safe. Environ. Protect. B* 76 (4) (1998), 332.
- Halsey.G.D, The Role of Surface Heterogeneity in Adsorption, *Advances in Catalysis* 4, (1952) 259-269.
- Hermann.J.M, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53, 1 (1999) 115-129.
- Hermann.J.M, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catalysis Today* 24, 1-2 (1995) 157-164.
- Hadj Salah.N, Bouhelassa.M, Bekkouche.S, Boulouf.A, Study of photocatalytic degradation of phenol, *Desalination* 166 (2004) 347-354.
- Henderson.M.A, Epling.W.S, Peden.C.H.F, Perkins.C.L, Insights into Photoexcited Electron



- Scavenging Processes on TiO<sub>2</sub> Obtained from Studies of the Reaction of O<sub>2</sub> with OH Groups Adsorbed at Electronic Defects on TiO<sub>2</sub>(110). *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2002) 534-545.
- Henderson.M.A, White.J.M, Uetsuka.H, H. Onishi, Photochemical Charge Transfer and Trapping at the Interface between an Organic Adlayer and an Oxide Semiconductor. *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 14974-14975.
- Hameed.B.H, Tan.I.A.W, Ahmad.A.L, Adsorption isotherm, kinetic modelling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chem. Eng. J.* 144. (2008) 235-244.
- Hammani.S., Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse, pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, (2008)
- Haddou M., Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse de Doctorat de l'université de toulouse délivré par l'université Toulouse III – Paul Sabatier Discipline ou spécialité : Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire.
- Horsfall Jnr. M. and Ayebaemi I. Spiff, Equilibrium Sorption Study of Al<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f) Waste Biomass, *Acta Chim. Slov.* 52 (2005), 174–181
- Imanishi.A, Okamura.T, Ohashi.N, Nakamura.R, Nakato.Y, Mechanism of Water Photooxidation Reaction at Atomically Flat TiO<sub>2</sub> (Rutile) (110) and (100) Surfaces: Dependence on Solution pH. *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 11569-11578.
- Kurtz.R.L, Stock-Bauer.R, Msdey.T.E, Román.E, De Segovia.J, Synchrotron radiation studies of H<sub>2</sub>O adsorption on TiO<sub>2</sub>(110), *Surface Science* 218, 1 (1989) 178-200.
- Krischok.S, Höfft.O, Günster.J, Stultz.J, Goodman.D.W, Kempter.V, H<sub>2</sub>O interaction with bare and Li-precovered TiO<sub>2</sub>: studies with electron spectroscopies (MIES and UPS(HeI and II)), *Surface Science* 495, 1–2 (2001) 8-18.
- Kavitha.D, Namasivayam.C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology* 98 (2007), 14–21
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl.Catal. B: Environ.* 49 (2004), 1-14.

- Kubokawa. Y, An interpretation of the Elovich equation for the rate of chemisorption on the basis of surface heterogeneity, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 33, 6 (1959) 734-738.
- Lin, S. H., Lin, C. M. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. *Water Research* 27, (1993), 12, 1743-1748.
- Lin. Y, Ferronato. C, Deng. N, Wu. F, Chovelon. J-M, Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO<sub>2</sub>: Multivariable experimental design and mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental* 88, 1–2 (2009) 32-41.
- Liu C.C, Hsieh Y.H, Lai P.F, Li C.H, Kao C.L, Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO<sub>2</sub> process, *Dyes and Pigments* 68 (2006) 191e195
- Liu.G, Wu.T, Zhao.J, Hidaka.H, Serpone.N, Photoassisted degradation of dye pollutants. irreversible degradation of alizarin red under visible light radiation in air-equilibrated aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2081-2087.
- Lachheb.H, Puzenat.E, Houas.A, Ksibi.M, Elaloui.E, Guillard.C, Herrmann.J, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 75–90
- Madronich D. S and Flocke S, The role of solar radiation in atmospheric chemistry. P. Boule, Ed., *The Handbook of Environmental Chemistry, Environmental Photochemistry*
- Muruganandham. M, M. Swaminathan, Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV process, *Dyes and Pigments* 68 (2006) 133e142
- Mills G. et Michael R. Hoffmann. Photocatalytic Degradation of entachlorophenol on TiO<sub>2</sub> Particles. Identification of Intermediates and Mechanism of Reaction. *Environ. Sci. Technol.* 27(1993), 1681-1689.
- Monllor-Satoca.D, Gómez.R, González-Hidalgo.M, Salvador.P, The "Direct-Indirect" model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface, *Catalysis Today* 129, 1-2 (2007) 247-255.
- Montoya.J.F, Velásquez.J.A, Salvador.P, The direct-indirect kinetic model in photocatalysis: A reanalysis of phenol and formic acid degradation rate dependence on photon flow and concentration in TiO<sub>2</sub> aqueous dispersions, *Applied Catalysis B: Environmental* 88, 1-2 (2009) 50-58.
- Mills.A, Davis.R.H and Worsley.D, Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chem Soc* 22 (1993), 413–417
- Moser.J. Dynamique des réactions de transferts d'électrons induites par la lumière à la surface

- de semi-conducteurs colloïdaux. Thèse de doctorat numéro 616, École polytechnique fédérale de Lausanne, 1986.
- Moon. J, Yun C. Y, Chung. K-W, Kang. M-S, Yi. J, Photocatalytic activation of TiO<sub>2</sub> under visible light using Acid Red 44, *Catalysis Today* 87 (2003) 77–86.
- Mohanty.K, D. Das, Biswas.M.N, Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation, *Chem. Eng. J.* 115 (2005) 121–131.
- Nakamura.R, Imanishi.A, Murakoshi.K, Y. Nakato, In Situ FTIR Studies of Primary Intermediates of Photocatalytic Reactions on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films in Contact with Aqueous Solutions, *Journal of the American Chemical Society* 125, 24 (2003) 7443-7450.
- Nakamura.R, Nakato.Y, Primary Intermediates of Oxygen Photoevolution Reaction on TiO<sub>2</sub> (Rutile) Particles, Revealed by in Situ FTIR Absorption and Photoluminescence Measurements. *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 1290-1298.
- Nakamura.R, Okamura.T, Ohashi.N, Imanishi.A, Nakato.Y, Molecular Mechanisms of Photoinduced Oxygen Evolution, PL Emission, and Surface Roughening at Atomically Smooth (110) and (100) n-TiO<sub>2</sub> (Rutile) Surfaces in Aqueous Acidic Solutions. *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 12975-12983.
- Ollis.D.F, Kinetics of Liquid Phase Photocatalyzed Reactions: An Illuminating Approach, *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 6 (2005) 2439-2444.
- Parra. S, J. Olivero, Pulgarin.C, Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersion, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 75–85.
- Peternel I T., Natalija K, Ana M. L, Hrvoje M.K, "Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution", *J. Hazardous Materials*, (2007).
- Robinson.T, McMullan.G, Marchant.R, Nigam.P, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* 77, 3 (2001) 247-255.
- Safa Özcan.A, Bilge Erdem, Özcan Adnan. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004), 44–54
- Spadaro.J.T, L. Isabelle, Renganathan.V, Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1389-1393.

- Sahel.K, N.Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, C . Guillard, Photocatalytic decolorization of Remazol black 5 (RB5) and Procion red MX-5B - Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 100-109.
- Saquib. M, M. Muneer, Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source, *Dyes and Pigments* 53 (2002) 237–249
- San. N, Hatipoğlu.A, Koçtürk.G, Çınar.Z, Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 139 (2001) 225–232
- Schiavello.M (Ed.), *Photocatalysis and Environment. Trends and Applications*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1988.
- Sleiman. M, Vildoza. D, C. Ferronato, Chovelon J-M, Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Applied Catalysis B: Environmental* 77, 1–2 (2007) 1-11.
- Salvador.P, On the Nature of Photogenerated Radical Species Active in the Oxidative Degradation of Dissolved Pollutants with TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions: A Revision in the Light of the Electronic Structure of Adsorbed Water, *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 45 (2007) 17038-17043.
- Tracy Lea Thompson, thèse : Photocatalysis on titanium dioxide surfaces.B.S. Chemistry & Exercise Physiology, Baldwin-Wallace College, 2000.
- Tan I.A.W, A.L. Ahmad, Hameed. B.H. 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
- Tan. I.A.W, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008), 337–346
- Tang. W. Z, An. H-part A. UV/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions, *Chemosphere*. 31, 9(1995), 4157-4170.
- Tang W. Z, An.H- part B. UV/TiO<sub>2</sub>, Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Acid Blue 40 by TiO<sub>2</sub>/UV in Aqueous Solution, *Chemosphere*. 31, 9, (1995) 171-4183.
- Thevenet. F, Guaitella. O, Herrmann J.M, Rousseau. A, Guillard. C, Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts, *Applied*

- Catalysis B: Environmental 61 (2005), 58-68
- Vohra. M. S, A. P. Davis, Adsorption of Pb(II), NTA, and Pb(II)–NTA onto TiO<sub>2</sub>, Journal of colloid and Interface Science 194, 1 (1997) 59-67.
- Vaidya. A. A and Datye.K. V , Environmental pollution during chemical processing of synthetic fibres. Colourage 14 (1982), 3-10.
- Vulliet. E, Chovelon J.-M, Guillard. C, Herrmann. J-M, Factors influencing the photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides by TiO<sub>2</sub> aqueous suspension, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 159, 1 (2003) 71-79.
- Villarreal.T.L, Gómez.R, González.M, Salvador.P, A Kinetic Model for Distinguishing between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer in the Heterogeneous Photooxidation of Dissolved Organics on TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Suspensions, The Journal of Physical Chemistry B 108, 52 (2004) 20278-20290.
- Wenhua. L, Hong. L, Sao'an. C, Jianqing. Z and Chunan. C, Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO<sub>2</sub> supported on porous nickel, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,131 (2000), 125-132.
- Weber Jr. W.J, J.C. Morriss. Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng. 89 (1963), 31–60.
- Weber. W.J, P. Mc GINLET, L. E.KTZ.Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport, Water Research, 25 (1991), 499-528.
- Wang.C.Y, Groenzin.H, Shultz.M.J, Direct Observation of Competitive Adsorption between Methanol and Water on TiO<sub>2</sub>:□ An in Situ Sum-Frequency Generation Study. Journal of the American Chemical Society 126 (2004) 8094-8095.
- Wu. F-C, R-L. Tseng, Juang.R-S, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, Chemical Engineering Journal
- Xiong. L, Y. Yang, J. Maia, W. Sun, C. Zhang, D. Wei, Q. Chen, J. Ni, Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes, Chemical Engineering Journal 156 (2010) 313–320.
- Xiao Shen, Pederson M R. ,Jin-Cheng Zheng , Davenport JW. , Muckerman J T. , Allen P.B., "Electronic Structure of ZnO nanowire", University, Stony Brook, (2006).
- Xu.Y, Langford.C.H, Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 133, 1-2 (2000) 67-71.

- Yu.C-H, Wu.C-H, T.-H. Ho, Andy Hong.P.K, Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study, *Chemical Engineering Journal* 158, 3 (2010) 578-583.
- Yusuf G. Adewuyi, 2005. Sonochemistry in Environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water, *Environ. Sci. Technol.* 39(2005), 8557-8570.
- Zhao.D, Chen.C, Wang.Y, Ma.W, Zhao.J, Rajh.T, Zang.L, Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants under Visible Irradiation on Al(III)-Modified TiO<sub>2</sub>: Structure, Interaction, and Interfacial Electron Transfer, *Environmental Science & Technology* 42, 1 (2007) 308-314.
- Zhang. F, Zhao. J, Zang. L, Shen. T, Hidaka. H, Pelizzetti. E, Serpone. N, 1998. TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO<sub>2</sub> dispersions under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 15 (1998) 147-156
- Zhang. F, Zhao. J, Zang. L, Shen. T, Hidaka. H, Pelizzetti. E, Serpone. N, Photoassisted degradation of dye pollutants in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions under irradiation by visible light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 120(1997), 173-78
- Zielinska, B., Grzechulska, J., Grzmil, B., Morawski, A.W. Photocatalytic degradation of reactive Black 5; a comparison between TiO<sub>2</sub> -Titanpol A11 and TiO<sub>2</sub> -Degussa P25. *Appl. Catal., B Environ.* 35 (2001), L1-L7.
- Zouaghi Razika, Abdennour Zertala, Bernard Davidb and Sylvie Guittonneau, Photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation, *Revue des Sciences de l'Eau* 20(2) (2007) 1-10

## *Chapitre II*

### *Dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque, le Vert Cibacron, sur lit fixe de TiO<sub>2</sub> - P25*

## I. Objectifs

Le but est d'étudier le processus de photocatalyse non plus classiquement en mettant en suspension aqueuse le catalyseur mais en le fixant sur une phase solide. Pour cela, des dépôts de TiO<sub>2</sub> P25 seront réalisés par la méthode (PMTP Preved Made Titanium Powder) sur des plaques de verre ordinaires. Il s'agira dans un premier temps de caractériser la nature des dépôts puis d'étudier en lit fixe les performances de ces dépôts vis à vis de la dégradation du colorant Vert Cibacron, (RG 12) choisi précédemment comme modèle. Dans un deuxième temps, l'influence de divers paramètres sur la cinétique de dégradation photocatalytique sera étudiée: la concentration initiale en micropolluant et la vitesse d'écoulement de la phase liquide. La cinétique de photodégradation du colorant en lit fixe sera examinée par rapport au modèle classique de Langmuir-Hinshelwood puis par rapport au modèle élaboré au chapitre II.

## II. Introduction

Comme souligné en introduction, les méthodes traditionnelles de traitement des effluents aqueux (procédés biologiques et physico-chimiques) contenant des micropolluants tels que les colorants montrent leurs limites. Le plus souvent elles consistent à déplacer le polluant d'une phase vers une autre (liquide → solide/gaz) (*Fang Han et al. 2009*). Aussi, actuellement, de nombreuses recherches portent sur l'élaboration de procédés plus performants pouvant recycler les effluents aqueux. Du à l'échec de la mise en œuvre industrielle à grande échelle de la photocatalyse par mise en suspension aqueuse du TiO<sub>2</sub> nécessitant de mettre en place *in fine* un système de filtration perfectionné (et donc coûteux) afin de récupérer les nanoparticules, des procédés d'oxydation avancés originaux tels que la radiolyse, la sonolyse sont apparus comme des méthodes alternatives conduisant à la minéralisation complète des polluants organiques (notamment des colorants). De nombreux travaux sur le procédé photocatalytique ont été menés parallèlement aux études précédentes en jouant sur la taille des particules de TiO<sub>2</sub> dont dépend étroitement la surface spécifique et la réactivité en solution. La surface de contact catalyseur/polluant se trouve alors fortement augmentée et favorise également les interactions lumière/matière. De la même manière qu'en solution, le problème s'est posé lors de l'utilisation de particules nanométrique en lit fluidisé dans les procédés de purification de l'air. Le risque non nulle d'une filtration incomplète des



nanoparticules peut générer à terme des problèmes respiratoires graves, le TiO<sub>2</sub> étant désormais considéré comme un composé potentiellement génotoxique selon le rapport de l'*AFSSAPS (2011)*

Très rapidement la question d'éviter l'étape de filtration très pénalisante dans le procédé photocatalytique a été posée. La solution consiste à immobiliser le photocatalyseur sur des supports solides (ou lit fixe) (*Ollis et al. 1991, Peil et Hoffman. 1995,*). L'intérêt pour les systèmes supportés à base de dioxyde de titane pour la décontamination de l'eau a alors repris de l'importance. Une grande variété de supports, de méthodes de dépôts et de types de réacteurs font l'objet actuellement de nombreuses recherches aussi bien au niveau fondamental que dans le domaine applicatif. D'après les travaux de *Bideau (1995) et de Pozzo (1997)*, effectués à l'échelle du laboratoire, le photocatalyseur en suspension reste toujours plus efficace que lorsqu'il est immobilisé. En revanche, le lit fixe présente une certaine souplesse et un gain sur le coût de l'opération en évitant l'étape de filtration pour des applications industrielles.

### III. Contexte général

En générale, il est supposé qu'un bon support de photocatalyseur à base de titane doit posséder les caractéristiques suivantes (*Pozzo et al. 1997*):

- Etre transparent aux rayons UV,
- Avoir une grande surface de contact (surface spécifique élevée) avec le photocatalyseur permettant l'établissement de liaisons physico-chimique avec les particules de TiO<sub>2</sub> sans affecter la réactivité de ce dernier,
- L'ensemble support et photocatalyseur doit posséder une bonne capacité d'adsorption des composés organiques à dégrader,
- Etre dans une configuration physique qui favorise la séparation liquide/solide,
- Permettre un modèle de réacteur qui facilite le processus de transfert de masse,
- Etre chimiquement inerte.

Du point de vue revêtement, les conditions idéales sont principalement :

- Une bonne adhérence catalyseur/support, avec une forte résistance aux effets mécaniques particules/particules et particules/fluide dans l'environnement du

réacteur, permettant d'éviter le broyage et/ou le détachement de particules de catalyseur du support,

- La conservation de l'activité du catalyseur par le processus de revêtement du support.

L'activité du catalyseur est d'une importance primordiale. Elle peut être affectée par plusieurs paramètres : (*Pozzo et al. 1997*)

- Le changement des niveaux d'énergie BV, BC de  $TiO_2$  du aux liaisons chimiques avec le support,
- L'altération de la structure cristalline du catalyseur, avec l'effet de la température lors des opérations de dépôt,
- La diminution des surfaces actives du catalyseur, due à l'agglomération des particules,
- Le piégeage des particules du catalyseur à l'intérieur des micropores du support où le rayonnement UV ne pourrait pas pénétrer.

Deux voies principales ont été explorées afin de fixer le  $TiO_2$  sur un support approprié. La première consiste à fixer le catalyseur en partant d'un matériau existant déjà à l'état solide par la méthode PMTP : Preved Made Titanium Powder, la deuxième est basée sur la génération in situ du catalyseur à partir d'un précurseur, au moyen du processus de synthèse sol-gel ou de la méthode de déposition chimique en vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) (*Massimiliano et al. 2007*) ou encore par greffage.

Le système réactionnel mis en place a également son importance pour le procédé que ce soit en lit fluidisé ou en lit fixe. Une grande variété de configuration a ainsi été testée dans la littérature. Pour le procédé avec le catalyseur fixé sur support solide, on peut se référer aux travaux de (*Matthews et al. 1991, Zhang et al. 1996, Pugh et al. 1995, Murabayashi et al. 1992, Matthews et al. 1987, Muradov et al. 1994, Bideau et al. 1995, Madani et al. 2006*), avec la mise en place d'un lit fluidisé, on peut citer (*Haarstrick et al. 1996*) et (*Jackson et al. 1991*) pour l'utilisation de lit flottant. Dans de nombreux cas, le lit fixe est réalisé sur les parois du réacteur (*Matthews et al. 1988, Abdullah et al. 1990, Lu et al. 1993, Sabate et al. 1991, Muradov et al. 1994*), sur la surface de câbles en fibres optiques (*Peill et Hoffmann 1995, Peill et Hoffmann 1996, Guillard et al. 2003*), sur une plaque de verre immergée dans la chambre du réacteur (*Dorion et al. 1995*), sur une électrode pour une photocatalyse assistée électrochimiquement (*Vinodgopal et Kamat 1995, Kim et Anderson 1994*).

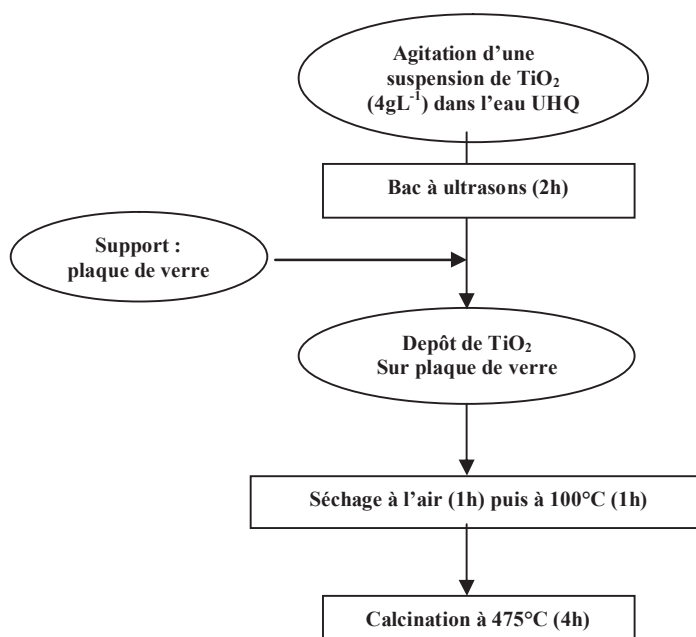
Les réacteurs opèrent soit en mode batch avec recirculation dans certains cas, soit en mode continu.

## IV. Bibliographie

### IV.1. Méthodes de fixation du catalyseur

#### IV.1. 1. Fixation du catalyseur par la méthode PMTP (Pozzo 1997, Zahraa 1999)

Cette méthode a été adoptée dans ce travail pour fixer le TiO<sub>2</sub>-P25 à la surface de plaque de verre dans l'objectif de photodégrader le *RG12*. Les étapes à suivre pour l'opération de fixation sont résumées sur le *schéma (II.1)*.

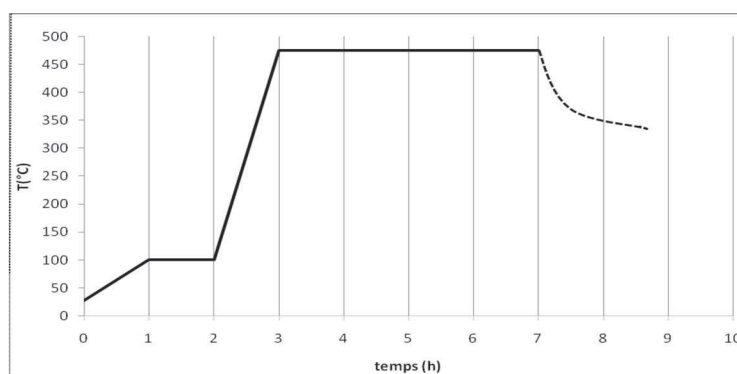


**Schéma (II.1)** : Méthode d'immobilisation du TiO<sub>2</sub>-P25 par la méthode PMTP.

Le four utilisé pour l'étape de calcination des dépôts sur le verre a été programmé comme suit (*Schéma (II.2)*) :

- Montée linéaire de la température en une heure pour atteindre 100°C

- Séchage à 100°C pendant une heure
- Montée linéaire de la température en une heure pour atteindre 475°C
- Calcination à 475°C pendant quatre heures
- Refroidissement libre.



**Schéma (II.2) :** Profil de température selon lequel le dépôt est traité

L'adhésion du photocatalyseur sur le support est d'une importance primordiale, car si elle n'est pas assez forte, les grains de TiO<sub>2</sub> repasseront en phase liquide sous l'action mécanique de la recirculation de l'effluent. Ils agiront alors comme un catalyseur en suspension. C'est la phase de calcination qui permet d'augmenter l'adhérence du TiO<sub>2</sub> sur le verre ordinaire, et donc de limiter les pertes en particules. A notre connaissance, la nature des liaisons catalyseur/support n'a pas encore été déterminée dans la méthode *PMTP*. Les interactions électrostatiques entre les charges des particules et le support sont probablement impliquées (*Haarstrick et al. 1996*), mais il est possible que certaines liaisons chimiques interviennent également.

Quelques modifications dans la méthode de fixation décrite ci-dessus ont été mentionnées dans des travaux ultérieurs, comme l'utilisation du 2-isopropanol à la place de l'eau pour réaliser la suspension de TiO<sub>2</sub>, avec l'addition supplémentaire d'une couche de sable de quartz comme support au TiO<sub>2</sub> (*Haarstrick et al. 1996*). Le choix du 2-isopropanol se justifie par la grande volatilité de cet alcool comparée à celle de l'eau, facilitant l'opération d'évaporation et de séchage.

#### ***IV. 1. 2. Revêtement par génération in situ du catalyseur***

La formation de dépôt de TiO<sub>2</sub> in situ à la surface d'un support quel qu'il soit, par voie sol-gel, est le résultat d'une combinaison d'une série de transformations physico-chimiques du précurseur dans un solvant dans des conditions acide/base adéquates. Le précurseur est un sel de titane TiCl<sub>4</sub> ou un alcoolate qui soumis à l'hydrolyse conduit à la formation de Ti(OH)<sub>4</sub> puis à TiO<sub>2</sub> par pyrolyse à 475°C. Le sel initial est généralement un alcoolate, puisque l'hydrolyse des sels inorganiques tels que TiCl<sub>4</sub> à l'état liquide étant difficile à contrôler, les alcoolates tels que le tetra-isopropoxyde de titane (TTP) Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, ou le tetra-isobutoxyde de titane (TTB) Ti(O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> sont plus largement utilisés. La procédure d'immobilisation ne diffère que par des détails d'une référence à l'autre (*Aguado et Anderson 1993, Hamasaki et al. 1994, Pozzo et al. 1997*).

#### ***IV. 1. 3. Nature du support***

L'effet de la nature du support sur l'activité photocatalytique de l'anatase est largement décrit dans la littérature. Il est possible de distinguer :

- la nature chimique du support,
- la géométrie du support.

##### ***IV. 1. 3. 1. Influence de la nature chimique du support***

Plusieurs substrats ont été proposés comme support de catalyseur dans le but de photodégrader les polluants organiques. La silice SiO<sub>2</sub> est souvent utilisée comme matière première (*Chester et al. 1993, Muneer et al. 1992, Bideau et al. 1995*), soit sous forme de sable (*Matthews et Evoy 1992, Matthews et al. 1991, Haarstrick et al. 1996*), de gel de silice (*Crittenden et al. 1996, Matthews et McEvoy 1992*), de fibres de verre (*Pugh et al. 1995*), de tissus (*Brezová et al. 1995*), de perle de verre (*Bideau et al. 1995*), de membranes de cellulose microporeuses (*Bellobono et al. 1992*) ou encore de quartz pour la constitution de fibres optiques (*Peill et Hoffmann 1995, Peill et Hoffmann 1996*), de zéolithes (*Xu et Langford 1995*), de matériaux céramiques sous forme de membranes (*Anderson et al. 1995*) de monolithe (*Ochuma et al. 2007*), et même de supports en acier inoxydable (*Gao et al. 1992, Ha et Anderson 1996*), en fer anodisé (*Muradov et al. 1994*), et sous forme de film polyéthylène (*Tenakone et al. 1995*). Il existe donc un panel large de solution technologique suivant les applications visées (*Guillard et al. 2003*).

#### ***IV. 1. 3. 1. a. Support en verre***

Le support le plus utilisé est évidemment la paroi en verre des réacteurs photochimiques en raison de la très bonne capacité d'accrochage entre le dioxyde de titane et la verrerie de laboratoire, observé par de nombreux chercheurs partout dans le monde. La forte adhésion entre le Titane et le verre de type Pyrex pourrait être attribuée à une sorte de frittage survenu entre les particules de catalyseur et le verre pendant le processus de calcination. Les auteurs ont cependant rapporté le détachement progressif du catalyseur au cours de la réaction avec une perte partielle de la photoactivité comparé à l'utilisation classique de la suspension aqueuse de TiO<sub>2</sub> (*Zeltner et al. 1993, Pozzo et al. 1997*)

#### ***IV. 1. 3. 1. b. Fibre optique et conducteur optique en quartz***

Un concept intéressant pour un système de réacteur catalytique a été développé par (*Hofstadler et al. 1994*) et par (*Peill et Hoffmann 1995, Peill et Hoffmann 1996, Guillard et al. 2003*) sur la base de fibre optique en quartz recouverte de Titane. Dans le dispositif des premiers auteurs cités, la lumière est amenée au cœur du système par des fibres en silice fondue recouvertes d'un film de TiO<sub>2</sub> formé par processus *sol-gel*, le tout placé à l'intérieur d'un tube en verre. *Peill et Hoffman* ont développé l'émission radiale de la lumière à travers des faisceaux de fibre permettant l'activation des particules de TiO<sub>2</sub> déposées sur les fibres après trempage dans une suspension aqueuse concentré de *TiO<sub>2</sub> (Degussa P25)*, suivi d'un séchage et pyrolyse à 500°C. Les deux systèmes ont été testés sur la dégradation du 4-chlorophénol (*Peill et Hoffman 1995, Pozzo et al. 1997*).

#### ***IV. 1. 3. 1. c. Sable et gel de silice (Pozzo 1997)***

Des études avec le titane immobilisé par la méthode PMTP sur du sable de plage a été réalisé par *Matthews et McEvoy (1992)* sous lumière solaire et UV (*Matthews et al. 1991*). Les cinétiques de photodégradation du phénol (*Matthews et McEvoy 1992*) et de colorants organiques (*Matthews 1991*) ont alors été testées. Le catalyseur n'a subi aucun détachement après plusieurs jours de réactions. La cinétique de réaction est trois fois plus faible qu'une suspension de catalyseur. La limitation du transfert de masse en lit fixe est la raison de ce ralentissement (*Pozzo et al. 1997*).

Le gel de silice a été étudié en tant que support de catalyseur par *Matthews (1988)*, dans un photoréacteur tubulaire annulaire pour la destruction de plusieurs composés organiques dont: *la fluorescéine, l'acide salicylique, le phénol, le 4- et le 2-chlorophénol, le 2-naphtol et le catéchol*. Une méthode de dépôt de type *PMTP* a également été choisi pour le revêtement

du support par le catalyseur, avec séchage finale sous vide à 368 °K et ceci sans calcination. Le processus combine à la fois le phénomène d'adsorption dans le tube avec la photodégradation in situ.

#### *IV. 1. 3. 2. Influence de la géométrie du support*

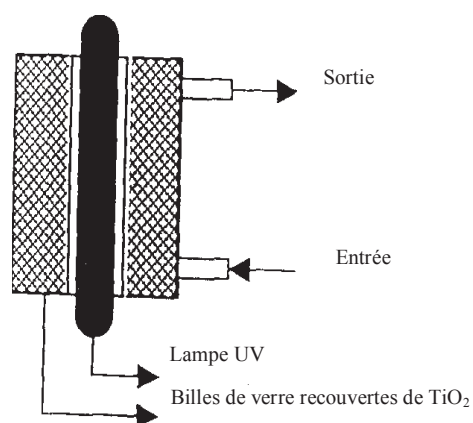
Dans plusieurs travaux, des supports de formes variées ont été utilisés afin d'obtenir une grande surface de support recouverte par TiO<sub>2</sub>. L'augmentation de la surface de contact polluant/TiO<sub>2</sub> améliore l'efficacité photocatalytique. Pour cette raison des supports type nid d'abeille, tubes cylindriques (réacteurs annulaires), fibres optiques, microfibres de verre, fibres de carbone, billes de verre poreuses ou encore des membranes, ont été utilisés. L'utilisation de supports possédant un important rapport surface/volume permet de réduire les pertes de charge dans le réacteur et d'augmenter l'efficacité photocatalytique.

#### *IV. 2. Configuration des réacteurs à lit fixe*

Différentes configurations de réacteurs photocatalytiques dédiés au traitement des eaux usées ont été testées dans la littérature. En ce qui suit nous allons présenter quelques configurations adoptés par des chercheurs et qu'ils ont utilisé pour le traitement de substances organiques.

##### *IV. 2. 1. Réacteur annulaire avec garnissage de fibre de verre (Mathews 1987)*

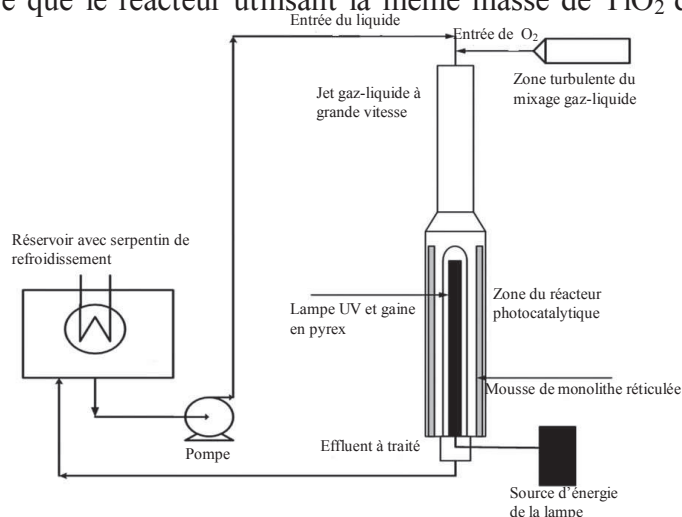
Ce type de réacteur (**Schéma II.3**) présente une bonne répartition de l'énergie lumineuse ainsi qu'une grande surface de contact entre l'eau polluée et le catalyseur. Il a été commercialisé par Matrix Photocatalytic Inc, principalement pour une utilisation domestique et pour le traitement de petits et moyens débits. Le constructeur indique une durée de vie du catalyseur de l'ordre de 5000 heures.



**Schéma (II.3) :** Réacteur annulaire garni de laine de verre servant de support au catalyseur

#### IV. 2. 2. Réacteur utilisant des monolithes (Ochuma 2007)

Un réacteur photocatalytique à l'échelle pilote utilisant du  $TiO_2$  enrobé d'une mousse de monolithe d'alumine réticulée a été mis au point par **Ochuma (2007)**. La mousse est installée dans l'espace annulaire entre le centre où est installée la lampe *UV* et la paroi interne du réacteur. L'oxydation photocatalytique de 1,8-diazabicyclo [5,4,0] undéc-7-ène (DBU) dans l'eau a été choisie comme réaction test pour évaluer les performances de ce réacteur. Les résultats donnés par les auteurs montrent que le  $TiO_2$  (12% en masse) enrobé de mousse réticulée est plus efficace que le réacteur utilisant la même masse de  $TiO_2$  dans un réacteur batch.



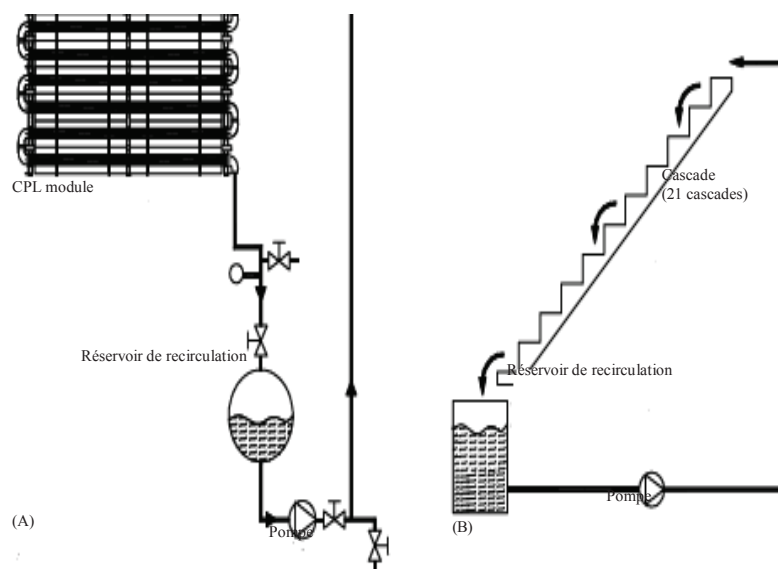
**Schéma (II.4) :** Réacteur à  $TiO_2$  et mousse de monolithe d'alumine réticulée selon **Ochuma (2007)**.



#### IV. 2. 3 Réacteur en cascade (Guillard 2003)

Dans ce travail un réacteur solaire a été conçu à partir d'une cascade multi-étape, exposé directement au soleil selon le *Schéma (II.5)*. L'oxygénation de l'effluent à traiter est assurée à l'air libre. Le photocatalyseur a été déposé sur du papier non tissé Alstom, et placé dans le réacteur.

Plusieurs polluants organiques modèles ont été expérimentés: le 4-chlorophénol; le formétanate (insecticide de type carbamates), un mélange de pesticides utilisés dans les vignobles, ainsi que des colorants Carmin d'indigo et le Rouge Congo. Ce réacteur solaire a montré la même efficacité qu'un réacteur batch (CPL) avec une dégradation totale obtenue pour le 4-chlorophénol et formétanate. Les colorants nécessitent par contre un traitement plus long dans le réacteur solaire en cascade.

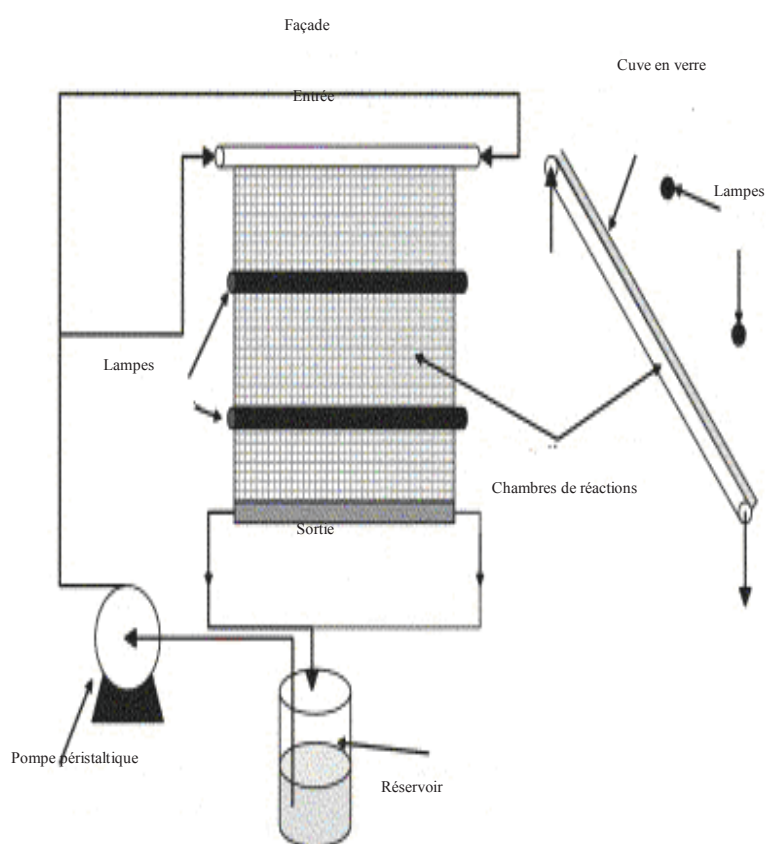


**Schéma (II.5) :** Les deux photoréacteurs utilisés par **Guillard (2003)**. A :  $\text{TiO}_2$  solide en suspension (photoréacteur CPL), B : oxyde de titane déposé sur du papier non tissé, réacteur en cascade.

#### IV. 2. 4 Réacteur incliné (Alinsafi 2007)

L'effluent à traiter circule dans un photoréacteur de superficie  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  incliné où se forme un film mince. A la surface du dioxyde de titane immobilisé soit sur un tissu non tissé

en fibre de verre ou sur des lames de verre. L'angle d'inclinaison a de  $37^\circ$  permet d'atteindre une répartition homogène du liquide. Un verre transparent couvre la chambre de réaction et évite l'évaporation de l'effluent. Le réservoir du réacteur reste par contre ouvert à l'air pour assurer une oxygénation suffisante de ce dernier. L'irradiation peut être de deux type : par la lumière solaire ou par irradiation artificielle avec des lampes *UV* à 365 nm, disposées parallèlement au réacteur. Les résultats de la dégradation photocatalytique de colorants sont encourageants (décoloration de 21 à 74% sous irradiation solaire avec une disparition du carbone organique dissous de 0,2 et 0,9 g/h/m<sup>2</sup>).



**Schéma (II.6).** Photoréacteur incliné avec du  $\text{TiO}_2$  déposé soit sur un tissu non tissé en fibres de verre soit sur des lames de verre (Alinsafi 2007).

## V Partie expérimentale

### V.1. Réactifs

Colorant vert Cibacron (RG 12). Le photocatalyseur TiO<sub>2</sub> P25, de Degussa (75 % anatase, 25% rutile, 51 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, diamètre des cristallites 20 nm, non poreux, pH<sub>ZPC</sub>=6.7).

### V. 2. Analyses

#### V. 2. 1. Spectrophotométrie UV

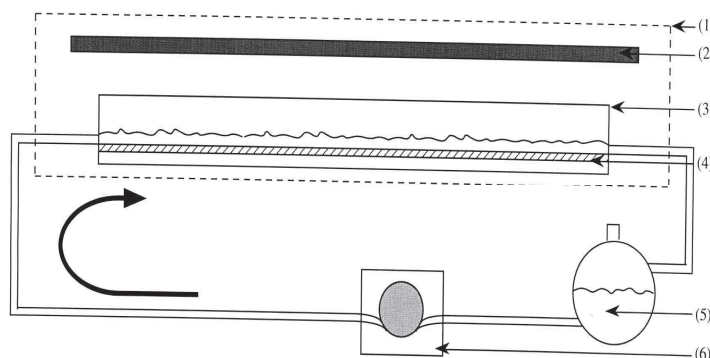
Les variations de concentration du colorant vert cibacron au cours de la dégradation photocatalytique sont suivies par spectrophotométrie UV-Visible selon le même protocole décrit le *chapitre précédent*.

#### V. 2. 2. Diffractomètre RX

L'identification des phases cristallographiques a été réalisée par un diffractomètre RX de marque Philips, type PAN analytical (X Pert PRO-MPD).

### V. 3. Montage expérimental

Le schéma du montage expérimental utilisé à température ambiante dans cette étude est donné ci-dessous (*Schéma (II. 7)*).



**Schéma (II.7).** Réacteur photocatalytique à recirculation. (1) système de protection anti UV, (2) lampe UV à 254 nm positionnée à 8cm de hauteur par rapport à la solution à traiter, (3) bain de 182 cm<sup>2</sup> de surface dans lequel circule l'effluent contaminé par le colorant RG12 (volume équivalent à 200 ml), (4) plaque de verre supportant le TiO<sub>2</sub>, (5) volume tampon de 250 ml, (6) pompe péristaltique.

Le réacteur à recirculation, a une forme parallélépipédique, de dimensions de 65x5x3 cm, avec une surface de bain de 182 cm<sup>2</sup>. La source lumineuse est placée au dessus du bain, l'effluent à traiter est recirculé à l'aide d'une pompe péristaltique, à débit variable entre 5 et 25 mL/s. Les échantillons à analyser sont prélevés au cours de la réaction de photodégradation dans le réservoir tampon. Le volume réactionnel global  $V_r$  est égal à 200ml. L'agitation est effectuée mécaniquement par un barreau magnétique. L'ensemble du réacteur est chapoté d'un coffrage en bois de dimensions 70x40x100 cm afin de protéger le milieu réactionnel de la lumière externe.

Une lampe *UV (Philips)* de puissance électrique de 18 W de longueur 60 cm et de diamètre 2 cm, émettant à 254 nm, est disposée parallèlement au réacteur.

### V. 3. 1. Préparation des dépôts de TiO<sub>2</sub>-P25 sur plaques de verre ordinaire

Le TiO<sub>2</sub> supporté est préparé par dépôts successifs d'une ou de plusieurs couches de TiO<sub>2</sub>-P25 par la méthode PMTP sur une plaque de verre. Auparavant, une suspension de TiO<sub>2</sub> est préparée à la concentration de 4 gL<sup>-1</sup> et à pH = 3 (*Pozzo et al. 1997, Bahneman et al. 1999, Zahraa et al. 1999*). En milieu acide (HNO<sub>3</sub>), les particules de TiO<sub>2</sub> sont chargées

positivement en surface grâce à la présence de groupes Ti-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> et se repoussent donc mutuellement, évitant ainsi leur agrégation et leur sédimentation. La suspension ainsi acidifiée reste stable quelques heures. Par la suite elle est plongée dans une cuve à ultrasons pendant 15 minutes afin d'éliminer les gros agrégats de particules. L'agitation est maintenue jusqu'à l'étape de déposition pour éviter la sédimentation des plus gros agrégats restants. Des plaques de verre ordinaire de dimension 4 cm de largeur et 48 cm de longueur (adaptées aux dimensions du réacteur) sont nettoyées à l'aide d'eau puis d'acétone. Après leur séchage à l'étuve à 80°C, leur masse est déterminée à l'aide d'une balance Sartorius.

Pour réaliser un catalyseur à couche épaisse, un volume de 10 mL de la suspension de 4gL<sup>-1</sup> est versé sur la plaque de verre en l'étalant à l'aide d'une raclette. Le système est laissé en repos pendant une nuit afin que le TiO<sub>2</sub> se dépose, puis séché à l'étuve à 100°C pendant une heure avant de subir une pyrolyse à 475°C. L'opération est répétée n fois pour réaliser un catalyseur supporté de n couches de TiO<sub>2</sub>. Le **tableau (V.1)** représente les caractéristiques principales des dépôts effectués.

Nombre total de couches	n° de couche	Masse de TiO <sub>2</sub> fixée (mg)	Masse/surface (mg /cm <sup>2</sup> )	Masse cumulée (mg)
3	1	48	0.25	48
	2	50	0.26	98
	3	52	0.27	150

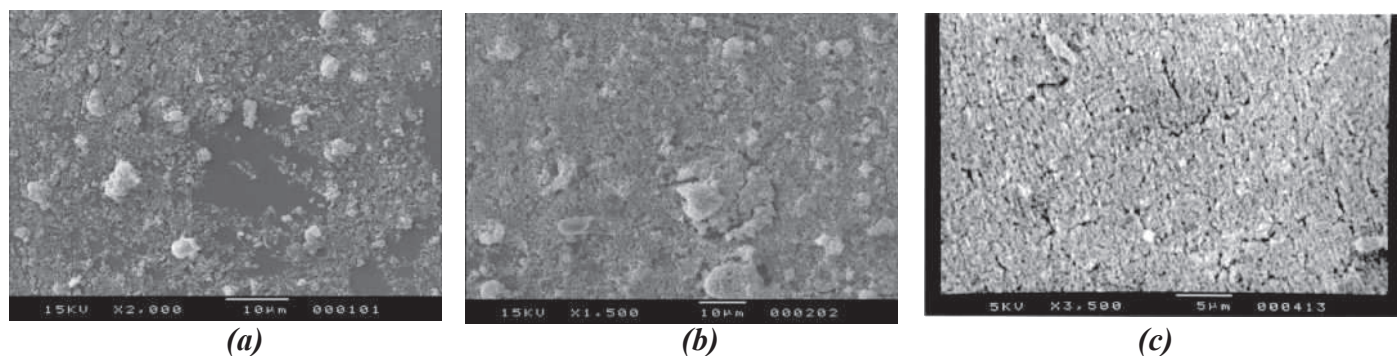
**Tableau (II.1).** Caractéristique du dépôt de TiO<sub>2</sub> sur plaque de verre après calcination à 745°C.

Les trois couches successives déposées sur le support peuvent être considérées comme équivalentes en masse déposée par unité de surface. L'opération est reproductible.

### V. 3. 2. Caractérisation des dépôts

- *Morphologie des dépôts*

La visualisation des dépôts dans le cas d'une, deux et trois couches a été effectuée par microscopie électronique à balayage (*Schéma(II.8)*). Il est observé que l'homogénéité de la surface augmente avec le nombre de couche, même si une certaine irrégularité subsiste. A ce propos, *Teschner (1986)* note que dans la plupart des cas, les grains de photocatalyseur sont de forme très irrégulière, et qu'il existe des vides entre eux malgré le dépôt d'une couche d'épaisseur uniforme de quelques centaines d'angström. C'est exactement ce qui est observé dans notre cas. Les grains possèdent un diamètre <10 μm et des vides subsistent encore même après le dépôt de trois couches de TiO<sub>2</sub>. *Szczyrbowski (1997)* a montré qu'avec une épaisseur de 100 Å le catalyseur était bien photoréactif.

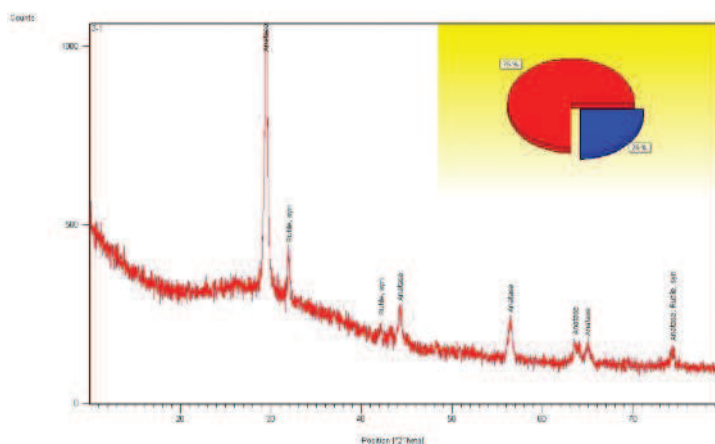


**Schéma (II.8)** :Aspect au MEB des dépôts de TiO<sub>2</sub>-P25: (a) une couche (b) deux couches (c) trois couches.

- *Nature du photocatalyseur*

Le rutile est la forme de dioxyde de titane la plus thermodynamiquement stable, mais il est photocatalytiquement moins actif que l'anatase (*Bickley et al. 1993*). Grâce à une grande densité de groupement TiOH et de molécules d'eau adsorbées en surface, la phase anatase possède de meilleures propriétés photocatalytique que le rutile (*Linsebigler et al. 1995*). La transformation irréversible de l'anatase au rutile se fait à 700°C (*Matsuda et Kato 1983*). Bien que cette température n'ait pas été atteinte dans la procédure d'immobilisation que nous avons effectué, nous avons tenu à vérifier la nature cristalline du produit final après calcination par

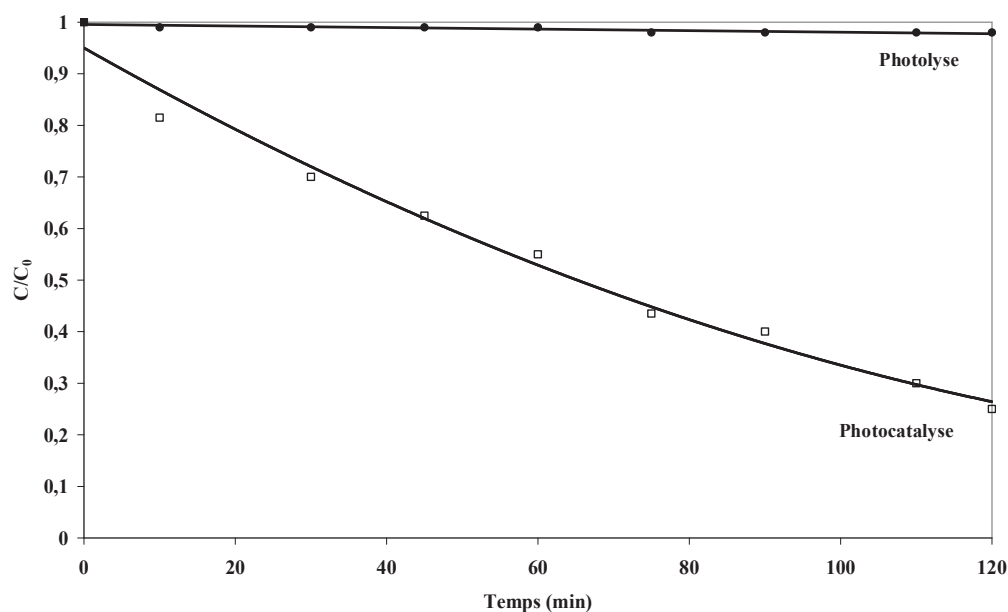
DRX. La forme prédominante anatase (75%) vis à vis du rutile (25%) du  $TiO_2$ -P25 est bien conservée après les dépôts sur la plaque de verre (schéma II-9).



**Schéma (II.9)** : Nature du dépôt de  $TiO_2$ -P25 sur plaque de verre ordinaire (3 couches) examinée par DRX.

## VI. Traitement photocatalytique du vert cibacron

La réaction de photolyse directe est réalisée au sein du réacteur à recirculation sans utiliser le dépôt de  $TiO_2$ . Seulement 2% de la teneur en colorant ont disparu en 2h. En revanche 85% de RG12 a disparu dans le même temps en présence du  $TiO_2$  déposé sur la plaque de verre avec 3 couches successives (**Figure (II.1)**). L'efficacité du traitement photocatalytique est alors prouvée.



**Figure (II.1).** Comparaison entre photolyse/photocatalyse avec le TiO<sub>2</sub> fixé sur une plaque de verre. Concentration normalisée du RG12 en fonction du temps (pH=6,3 ; [RG12]<sub>0</sub> = 10 mg/L; T=25°C ;  $r_{\text{agitation}}=350\text{tr/min}$ ).

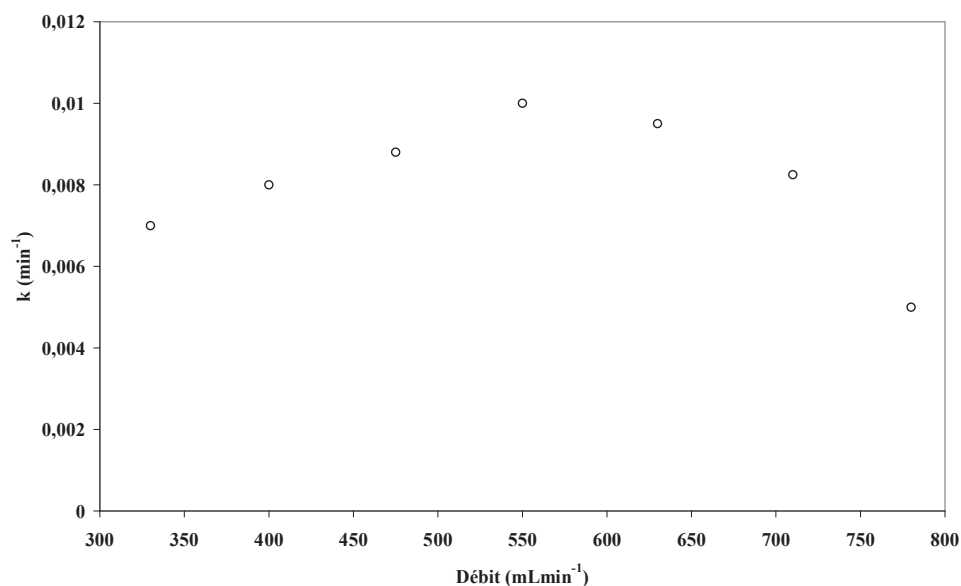
Une évaluation de la masse de TiO<sub>2</sub> ayant migrée en solution après son décrochage de la plaque de verre pendant la réaction photocatalytique, a permis de montrer que la méthode de fixation *PMTP* donne des résultats satisfaisants. En effet une perte de masse 20% est observée à la fin de la réaction, soit 80% du TiO<sub>2</sub> reste fixé sur le support. L'influence de TiO<sub>2</sub> transféré en solution aqueuse sur la cinétique de photodégradation du colorant est négligeable.

### VI. 1. Effet de la vitesse de recirculation

Le débit de recirculation peut jouer un rôle important dans notre dispositif, en effet ce paramètre influe directement sur le temps de séjour du colorant au niveau de la zone irradiée du réacteur. Les différents débits programmés vont de 324 à 787 mL/min. Selon la cinétique de photodégradation de *RG12*, une vitesse de premier ordre apparent est obtenue. En utilisant l'équation  $\ln(C_t/C_0) = -k.t$  où  $C_t$  est la concentration de RG12 au temps  $t$  il est possible d'obtenir les constantes de vitesse  $k$  du premier ordre apparent. Les résultats montrant



l'évolution de  $k$  en fonction du débit de recirculation de l'effluent liquide sont résumés sur la *figure (II.2)*.

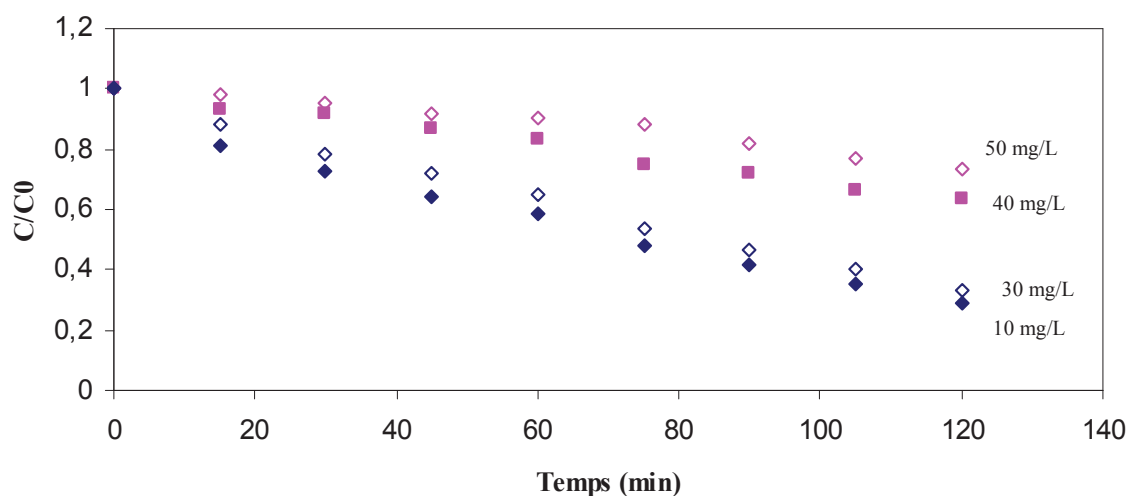


**Figure (II.2).** Constante cinétique de premier ordre apparent de la dégradation photocatalytique du RG12 en fonction du débit de recirculation (pH=6.3, T=25°C, [RG12]<sub>0</sub> = 10 mg/L).

Nous pouvons conclure que dans la configuration utilisée du réacteur à recirculation, il existe un débit optimum à 550mL/min correspondant à un temps de séjours de 22s du colorant au niveau de la zone d'irradiation.

### VII.2 Influence de la concentration initiale en colorant

L'influence de la concentration initiale en RG12 sur la décoloration de la solution a également été étudiée. Les résultats sont présentés sur la *figure (II.3)*.



**Figure (II.3) :** Décoloration photocatalytique du RG12 sur lit fixe de TiO<sub>2</sub> (pH=6,3 ; T=25°C ; [RG12]<sub>0</sub> = 10 - 50 mg/L; débit=550ml/mn).

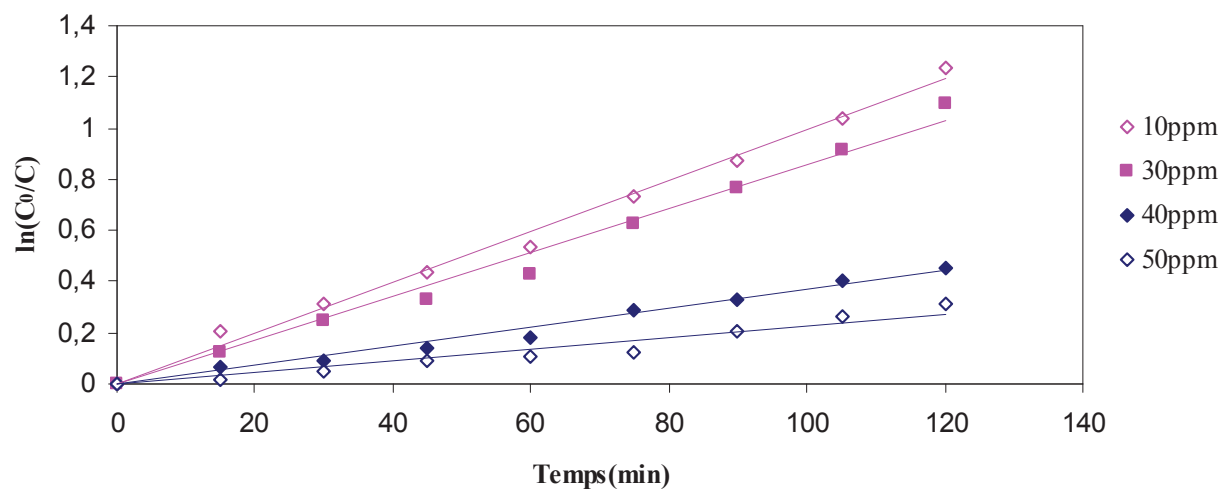
La vitesse de décoloration diminue avec l'augmentation de la concentration. Après deux heures d'irradiation le taux de décoloration diminue de 71% à 25% lorsque la concentration initiale augmente de 10 à 50 mg/L.

En supposant une vitesse de réaction d'ordre 1, le bilan de matière d'un polluant dans un réacteur fermé et fonctionnant en régime transitoire est donné par l'équation suivante :

$$-dC(t)/dt = k \cdot C(t) \quad (II.1)$$

L'intégration de cette équation entre un instant  $t = 0$  min et un instant  $t$  quelconque, donne:

$$\ln(C_0/C) = k \cdot t \quad (II.2)$$



**Figure (II.4) :** Cinétique de premier ordre apparent de la décoloration photocatalytique de RG12 sur lit fixe (pH=6,3 ; T=25°C ; [RG12]<sub>0</sub> = 10 - 50 mg/L; débit=550mL/min)

Les constantes cinétiques sont reportées dans le *tableau (II.2)*.

concentration initiale en RG12 (mg/L)	10	30	40	50
k (min <sup>-1</sup> )	0,010	0,008	0,003	0,002
R <sup>2</sup>	0,993	0,986	0,983	0,936

**Tableau (II.2).** Constantes de vitesse d'ordre un apparent de décoloration photocatalytique sur lit fixe de RG12 en fonction de la concentration initiale en colorant dans la solution aqueuse à 25°C, pH = 6,3 et au débit optimum de 550 mL/min.

L'ordre un apparent traduit ici que le système photochimique correspond bien au traitement de solutions suffisamment diluées dans la gamme 10 à 50 mgL<sup>-1</sup>.

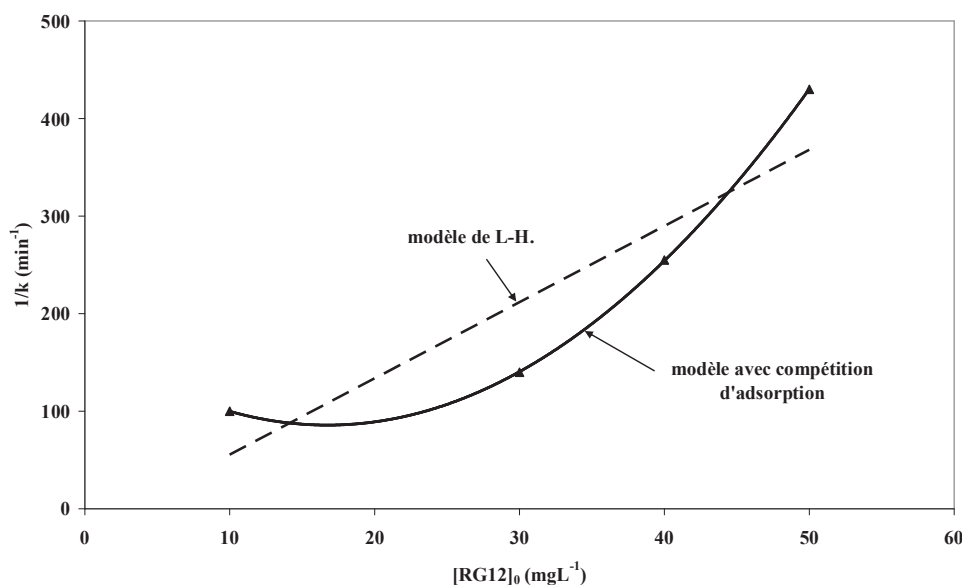
Le modèle cinétique communément utilisé dans la littérature est celui de Langmuir Hinselwood. (*Hermann 1995, Tang et An 1995, Guetta et al. 2005, Galindo 2000, Wenhua 2000, Alaton et Balcioglu 2000, Zouaghi 2007*).

En traçant  $1/k$  en fonction de la concentration initiale en  $RG12$ , on obtient une droite avec un coefficient de corrélation de  $R^2 = 0,78$ , cette valeur implique que le modèle de L-H n'est pas suivi. L'hypothèse de Langmuir Hinselwood qui suppose une absence de compétition de l'adsorption des molécules à la surface du semi conducteur n'est pas adaptée à nos résultats expérimentaux. Nous avons alors testé le modèle élaboré dans le deuxième chapitre qui repose sur l'hypothèse d'une compétition d'adsorption à la surface du  $TiO_2$ .

L'équation polynomiale alors trouvée est reprise ci-dessous (*chapitre I*) :

$$\frac{1}{k_{\text{photo}}} = \frac{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-])^2 + 2(1 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-]) \sqrt{K_{\text{RG12}}} [\text{RG12}]_0 + K_{\text{RG12}} [\text{RG12}]_0^2}{(k \sqrt{K_{\text{RG12}}} K_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} [\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-])} \quad (\text{II.3})$$

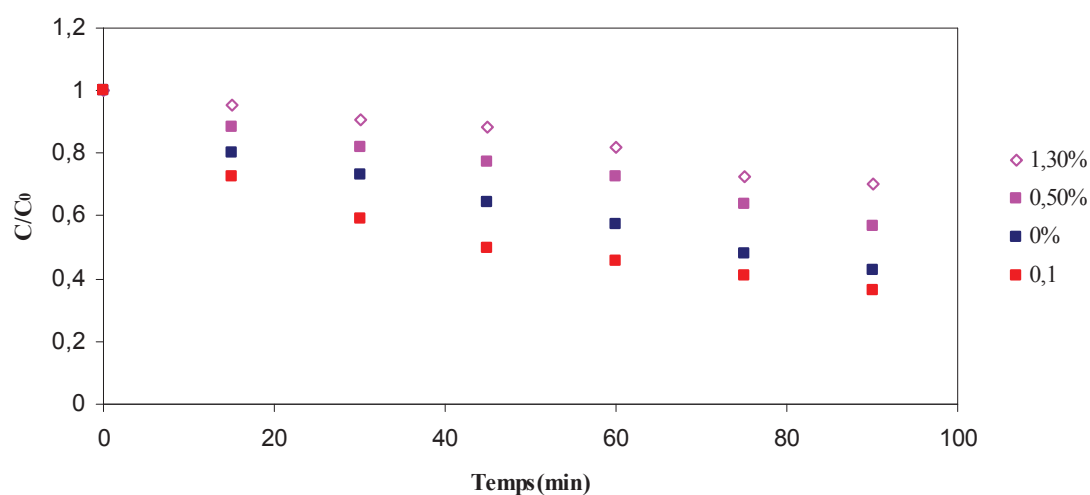
Nous pouvons constater à partir de la **figure (II.5)** que le modèle de compétition en surface est bien adapté à nos résultats expérimentaux.



**Figure (II.5) :** Inverse de la constante de vitesse de la réaction photocatalytique de RG12 sur lit fixe de  $TiO_2$  en fonction de la concentration initiale en colorant.

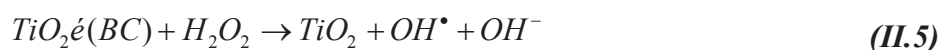
### VI. 3. Influence de l'eau oxygénée sur la dégradation photocatalytique en lit fixe de TiO<sub>2</sub>

L'influence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la photocatalyse du RG12 (10 mg/L) sur lit fixe de TiO<sub>2</sub> est examinée. Pour cela, des quantités croissantes entre 0,1% à 1,3% en volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% en volume) sont ajoutées à la solution initiale de RG12. Les résultats apparaissent sur la *figure (II.6)*.



**Figure (II.6) :** Effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la décoloration du vert cibacron (10 mgL<sup>-1</sup> ; T=25°C ; pH=6,2 ; r<sub>agitation</sub>=350 tr/min).

L'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel a accéléré la réaction de décoloration seulement dans le cas d'une faible quantité en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,1%). La vitesse de décoloration diminue ensuite pour des quantités plus importantes. Il semble donc que lorsque H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est > 0,5%, le peroxyde d'hydrogène au lieu d'accélérer la réaction de décoloration du colorant par la formation accrue de radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> selon la *réaction (II.5 à II.7)* réagit plutôt selon les *réactions (II.8 à II.9)* sur les trous du photocatalyseur et avec les radicaux hydroxyles en excès.



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> va réagir également avec le radical super oxyde :



Avec un excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la décoloration diminue à cause du piégeage des radicaux hydroxyles selon :



Il serait intéressant de poursuivre cette étude en testant des concentrations < 0,1% en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## V Conclusion

Un montage expérimental a été conçu afin de réaliser des expériences de photocatalyse en lit fixe. Il a été montré que la réaction de décoloration photocatalytique du colorant *RG12* en lit fixe avec du  $TiO_2$  -P25 déposé en couche mince sur des plaques de verre est efficace malgré un détachement du dépôt de  $TiO_2$  d'environ 20%.

Les principaux autres résultats déduits des réactions photocatalytiques en lit fixe de  $TiO_2$  sont :

- Une mise en évidence de l'activité photocatalytique du dépôt de  $TiO_2$  par la méthode *PMTP*, avec une densité de 0,26 mg de  $TiO_2$  /cm<sup>2</sup> sur des plaques de verre,
- Une absence de modification des phases anatase et rutile après calcination à 475°C sur le support,
- L'existence d'un débit optimal de 550 mL/mn correspondant à un temps de séjours de 22 s.
- L'approche cinétique a montré que le modèle de Langmuir Hinshelwood n'est pas adapté à la description de nos résultats expérimentaux,
- Le modèle cinétique que nous avons proposé et qui prend en considération la compétition des différentes espèces ( $H_2O/OH$ ,  $O_2$ , *RG12*) à la surface du  $TiO_2$  décrit mieux la cinétique de dégradation.
- A 0,1% en volume,  $H_2O_2$  accélère la réaction photocatalytique en générant des radicaux hydroxyles. Pour  $H_2O_2 > 0,5\%$ , ce réactif devient un piègeur de trous et de radicaux hydroxyles.

### *Références Chapitre II*

- Alaton I. A, Balcioglu I. A. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5, *J. Photochem. Photobiol. A : Chemistry*, 141 (2001) 247-254.
- Abdullah M, Low G.K.C, Matthews R.W, Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6820–6825.
- Aguado M.A and Anderson M.A. Degradation of formic acid over semiconducting membranes supported on glass: effects of structure and electronic doping *Sol. Energ. Sol. Cells* 28 (1993), p. 345.
- Alinsafi A, Evenou F, Abdulkarim E.M, Pons M.N, Zahraa O, Benhammou A, Yaacoubi A, Nejmeddine A; Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes and Pigments* 74 (2007) 439-445.
- Bahnemann, D.W. Photocatalytic detoxification of polluted waters. In: *The Handbook of Environmental Chemistry, Environmental Photochemistry*, 2.L, Boule P. (Ed.), Springer-Verlag, (1999) 285-351.
- Bickley R.J, Carreno T.G, Lees J.S, Palmisano L and Tilley R.J.D. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts, *J. Solid State Chem.* 92 (1991), p. 178.
- Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure and H. Kazouan. On the “immobilization” of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters *J. Photochem. Photobiol. A* 91 (1995), p. 137.
- Brezová, Vlasta, Albeta Blazkova, Mirko Breznan, Peter Kottas, and Michal Ceppan. “Phenol Degradation on Glass Fibers with Immobilized Titanium Dioxide Particles.” *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, no. 5 (1995): 788-94.
- Crittenden, J.C., Zhang, Y., Hand, D.W., Perram, D.L., Marchand, E.G., 1996. Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts. *Water Environ. Res.* 68, 270-278.
- Chester G, Anderson M, Read H. and Esplugas S, A jacketed annular membrane photocatalytic reactor for wastewater treatment: degradation of formic acid and atrazine. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 71 (1993) 291–297.
- Dorion, C., O. Zahraa, and M. Bouchy. “Fixed Bed Photocatalytic Reactor for Wastewater Treatment.” *Recents Prog. Genie Procédés* 9, no. 38, *Genie des Procédés dans la Chaîne des Polymères et dans la Chaîne Catalytique* (1995): 105-10.



- Fang Han, Rao Kambala.V.S, Srinivasan.M, Rajarathnam.D and Naidu.D, Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis: A General*, 359 (2009) 25-40.
- Guettaï N., Ait Amar H, 2005. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension: Parametric study. *Desalination* 185, 427–437.
- Galindo Catherine, Patrice Jacques and André Kalt, Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> and VIS/TiO<sub>2</sub>: Comparative mechanistic and kinetic investigations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* Volume 130, Issue 1, 3 January 2000, Pages 35-47.
- Guillard. C, Disdier. J, Monnet. C, Dussaud. J, Malato. J, Blanco. J, Manuel I. Maldonado, Herrmann. J.M, Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 319–332.
- Hoffman, M. R, Martin, S., Choi, W. and Bahnemann, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95 (1995), 69-96.
- Haarstrick A, Kur O.M and Heinzle E. TiO<sub>2</sub>-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996), 817.
- Hamasaki Y, Ohkubo S, Murakami K, Sei H and. Nogami G. Photoelectrochemical Properties of Anatase and Rutile Films Prepared by the Sol-Gel Method *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994), 660.
- Hofstadler. K, Rupert. Bauer, Novalic. S, G. Heisler, New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO<sub>2</sub> Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28 (4), 670–674.
- Herrmann J. M, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catalysis Today* 24, 1-2 (1995) 157-164.
- Herrmann J.-M, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53, 1 (1999) 115-129.
- Tang. W. Z, An. H. UV/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions, *Chemosphere.* 31(1995), 9, 4157-4170.
- Jackson N.B, Wang C.M, Luo Z, Schwitzgebel J, Ekerdt J.G, Brock J.R and Heller A. J.

- Attachment of TiO<sub>2</sub> powders to hollow glass microbeads : activity of the TiO<sub>2</sub> coated beads in the photoassisted oxidation of ethanol to acetaldehyde. *Electrochem. Soc.* 138 12 (1991), 3660.
- Kim, D.H., Anderson, M.A, Photoelectrocatalytic degradation of formic-acid using a porous TiO<sub>2</sub> Thin-film electrode. *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994), 479-483.
- Linsebigler A. L, Lu G et Yates J.Y; Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results ; *chem. Rev.* 95,(1995), 735-758.
- Lu M.C, Roam G.D, Chen J.N and Huang C.P. Factors affecting the photocatalytic degradation of dichloros over titanium-dioxides supported on glass, *J. Photochem. Photobiol. A* 76 (1993), p. 103.
- Massimiliano corrias, Thèse, Nouvelle classe de catalyseurs pour la production massive en lit fluidisé de nanotubes de carbone multi-parois. Spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination, 2005.
- Muneer M., Das S.J, Manilal V.B and Haridas A, Photocatalytic degradation of waste-water pollutants: titanium dioxide-mediated oxidation of methyl vinyl ketone . *J. Photochem. Photobiol. A* 63 (1992), p. 107.
- Matthews RW. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *Journal of Catalyst* 111(1988): 264-272.
- Matthews R.W, Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3328–3333.
- Matthews, R.W., McEnvoy, S.R., 1992. Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 64, 231.
- Mattews R. Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. *TiO<sub>2</sub> on sand Water Res.* 25 (1991), p. 1169.
- Muradov. N ‘‘Solar detoxification of Nitroglycerine-contaminated water using Immobilized Titania, *Solar Energy*, 52 (1994), p. 283.
- Matsuda S and Kato A. Titanium oxide based catalysts - a review, *Appl. Catal.* 8 (1983), p. 149-165.
- Madani M. E., Guillard C., Pérol N., Chovelon J. M., Azzouzi M. E., Zrineh A., Herrmann J. M., Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers, *Applied Catalysis B: Environmental* 65, 1–2 (2006) 70-76.
- Ochuma I. J, Oluwapomile. O. O, Robert. P. F, Pollington. S, Wagland. A, Winterbottom.

- J.M, Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification; *Catalysis Today* 128 (2007) 100-107.
- Ollis. D, Pelizzetti. E. and Serpone. N, Photocatalysed destruction of water contaminants. *Environ.Sci.Technol.* 25 (1991), 1522-1529.
- Pozzo Roberto L., Miguel A. Baltanás and Alberto E. Cassano; Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art; *Catalysis Today* 39,3, (1997),219-231.
- Pugh, Kathleen C., Douglas J. Kiserow, Jack M. Sullivan, and John H. Jr. Grinstead. "Photocatalytic Destruction of Atrazine Using TiO<sub>2</sub> Mesh." *ACS Symp. Ser.* 607; no. Emerging Technologies in Hazardous Waste Management 5 (1995): 174-94.
- Peill N.J and Hoffmann M.R. Development and optimization of a TiO<sub>2</sub>-coated ber-optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4-chlorophenol.*Environ. Sci. Technol.* 29 12 (1995), p. 2974.
- Peill N. J. and Hofmann M. R. Chemical and physical characterization of a TiO<sub>2</sub>-coated ber optic cable reactor. *Environ. Sci. Technol.* 30, (1996) 2806±2812.
- Rapport AFSSAPS adopté par la Commission de cosmétologie du 15 mars 2011, sur l'état des connaissances relatif aux nanoparticules de dioxyde de titane et d'oxyde de zinc dans les produits cosmétiques en termes de pénétration cutanée, de génotoxicité et de cancérogenèse.
- Sabate J, Anderson, M. A., Kikkawa, H., Edwards, M., and Hill, C. G., Jr. 1991. A kinetic study of the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid over TiO<sub>2</sub> membranes supported on glass. *J. Catal.* 127:167–177.
- Szczyrbowski J, Bräuer G, Ruske M, Teschner G. Zmelty A.: Some properties of TiO<sub>2</sub>-layers prepared by mid-frequency and reactive magnetron sputtering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218 (1997), 262-266.
- Teschner D.M, Shumacher R and Stritzker R. *Ber. Bunsenges.* Optical absorbance and photoelectrochemical quantum efficiency of titanium oxide modified by ion implantation and reductive/oxidative annealing. *Phys. Chem.* 90 (1986), p. 593.
- Tang Walter Z., Huren An, B, 1995. UV/TiO<sub>2</sub>, Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Acid Blue 40 by TiO<sub>2</sub>/UV in Aqueous Solution, *Chemosphere.* 31, 9, 4171-4183.
- Vinodgopal, K., and Prashant V. Kamat. "Electrochemically Assisted Photocatalysis Using Nanocrystalline Semiconductor Thin Films." *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 38, no. 14

(1995): 401-10.

Xu, Yiming, and Cooper H. Langford, Enhanced Photoactivity of a Titanium(IV) Oxide Supported on ZSMS and Zeolite A at Low Coverage. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(21):11501~11507.

Wenhua Leng, Liu Hong, Cheng Sao'an, Zhang Jianqing and Cao Chunan, Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO<sub>2</sub> supported on porous nickel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* Volume 131, Issues 1-3, 29 (2000), 125-132.

Zouaghi. R, Zertal. A, David. B and Guittonneau. S, Photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation, *Revue des Sciences de l'Eau* 20(2) (2007) 1-10.

Zahraa, O., C. Dorion, S. M. Ould-Mame, and M. Bouchy. Titanium Dioxide Deposit Films for Photocatalytic Studies of Water Pollutants. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 4(1) (1999): 40-46.

Zhang Y, Crittenden J.C, Hand D.W and Perram D.L. Destruction of organic compounds in water using supported photocatalysts, *J. Sol. Energy Eng.* 188 (1996), p. 123

Zeltner Jr. W.A, Hill C.G, Anderson M.A, Supported titania for photodegradation, *Chemtech* 23 (1993) 21.

***Chapitre III***  
***Dégradation sonochimique***  
***du Vert Cibacron***

## I. Objectifs

Dans les précédents chapitres, nous avons introduit la photocatalyse comme d'un procédé faisant partie plus généralement des « Procédés d'oxydation avancés » (AOPs pour advanced oxidative processes) intéressant à mettre en œuvre dans le cadre du traitement des pollutions aqueuses. Parmi les AOPs, est apparue depuis une vingtaine d'années, la sonochimie avec les ultrasons de puissance ( $16 \text{ kHz} < N < 1 \text{ MHz}$ ), qui peut également être développée pour le traitement des effluents aqueux. Ce chapitre est donc spécifiquement consacré à l'étude de la dégradation du colorant vert Cibacron par voie sonochimique (action des ultrasons), ainsi qu'à l'apport du couplage sonochimie/photocatalyse par rapport aux deux processus isolés. Les expériences seront menées à haute fréquence 500 kHz pour les ultrasons de puissance et au SUNTEST pour la photocatalyse. Une étude sera également menée sur le dosage des espèces actives générées dans les deux systèmes réactionnels et lors du couplage.

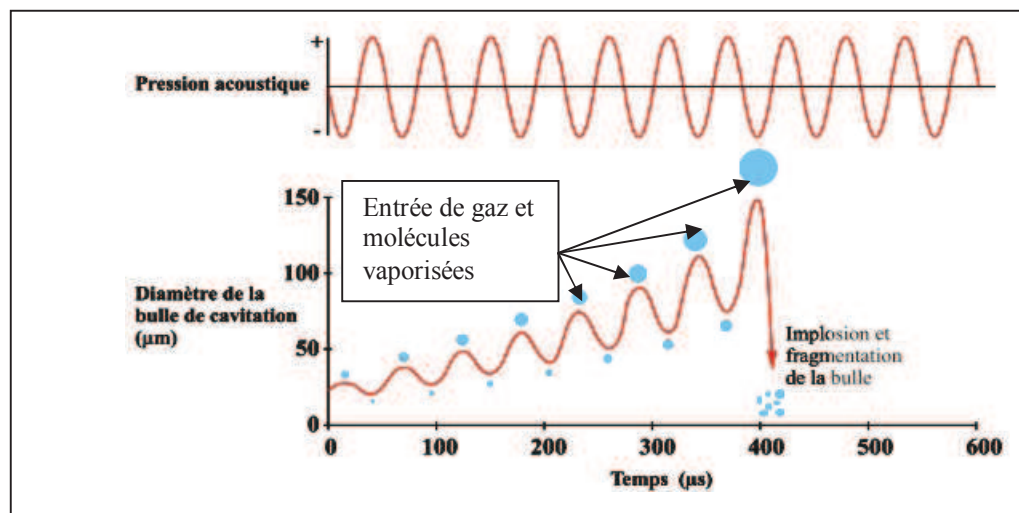
## II. Introduction

Depuis 1927, année où *Richards et Loomis (1927)* réalisent les premières études sur les effets chimiques des ultrasons avec l'oxydation des ions iodures en iode, l'utilisation des ultrasons en chimie a été grandissante au niveau de la communauté scientifique. A partir des années 1980 (*Suslick 1989, 1990*) l'apparition des céramiques piézoélectriques pour les ultrasons de haute fréquence, entraîne des avancées scientifiques dans de nombreux domaines : médecine, physique (tests non destructifs) et bien entendu en chimie aussi bien organique (synthèse), inorganique, qu'environnementale pour notamment la dégradation des composés organiques persistants dans les effluents aqueux. Ce fut une des activités principales développées au LCME à sa création avec les travaux de (*David et al. 1998, Pétrier et al. 1994-1997, Naffrechoux et al. 2000*).

Les applications aux milieux hétérogènes ont également été développées par la suite dans la littérature (*Inou et al. 2006, Joseph et al. 2000, Koda et al. 2003, Zen et al. 2005*).

Sous l'effet d'une onde de pression périodique se propageant dans un milieu liquide, les molécules sont alternativement poussées les unes sur les autres puis écartées les unes des autres. Pour une valeur limite de la dépression, la cohésion du liquide est rompue, et une cavité ou bulle de cavitation apparaît. L'irradiation des liquides par les ultrasons génère donc

des bulles de cavitation qui se développent au cours des cycles compression/détente jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille critique pour laquelle elles vont imploser (schéma III.1), la cavité rentrant alors en résonance avec la fréquence de l'onde. Des espèces radicalaires très réactives et non spécifiques comme les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  sont générées. L'implosion se fait en  $10 \mu\text{s}$  et la vitesse de refroidissement de la cavité implosant se fait à environ  $1000 \text{ K/s}$  (*Ince 2001*).



**Schéma III.1** : Evolution des bulles de cavitation dans un champ ultrasonore (*Suslick 1989*).

Le phénomène d'implosion dépend essentiellement de la valeur de l'intensité acoustique incidente. Quand celle-ci est relativement faible, les bulles formées croissent par coalescence et montent à la surface. Dans ce cas il s'agit d'un simple dégazage ultrasonore. On peut distinguer trois sortes de cavitations dans un liquide homogène soumis aux ondes ultrasonores :

- a) une cavitation stable pour des vibrations acoustiques de faible amplitude impliquant des variations limitées du rayon de bulle,
- b) une cavitation transitoire de type gazeuse, pour des vibrations acoustiques de grande amplitude. La pression partielle de vapeur à l'intérieur de la bulle est constante et faible. La taille de la bulle augmente au cours d'un certain nombre de cycles de compression- détente puis implose brutalement,
- c) Une cavitation transitoire de type vaporeuse, dans laquelle une bulle de très petite dimension subit une grande augmentation de taille sous l'effet de vibrations de grande

amplitude. La pression partielle de vapeur dans la bulle devient un paramètre prépondérant. Après un certain nombre de cycle de compression-dépression la bulle disparaît dans un violent effondrement.

L'origine de la réactivité sonochimique repose en grande partie sur les phénomènes de cavitation transitoire. Les principaux paramètres conditionnant les réactions sonochimiques sont :

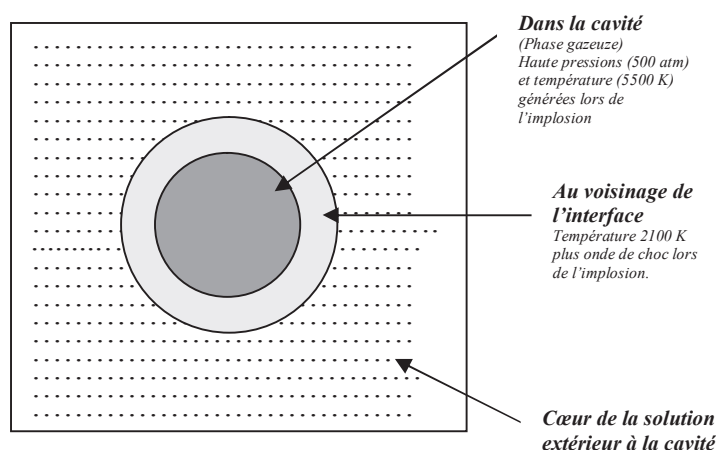
- (i) la nature du liquide, une faible tension superficielle du liquide favorise la cavitation,
- (ii) l'intensité acoustique qui influe sur la vitesse de réaction),
- (iii) la température du liquide, les réactions favorisées à basse température, car la vapeur présente au sein de la bulle amortit l'implosion des cavités, *Weissler et al. 1950*. Il existe un optimum de température pour une vitesse maximale de réaction sonochimique (*De Souza-Barboza et al. 1988, Entezari et al. 1996*)
- (iv) la fréquence ultrasonore qui influe sur la taille critique des bulles de cavitation. L'intensité de seuil de cavitation croît avec la fréquence de l'onde ultrasonore et il est ainsi plus facile d'engendrer la cavitation à basse fréquence (*Mason et al. 1988*). Une augmentation de la fréquence provoque ainsi une diminution des valeurs des rayons des bulles et par conséquent, raccourcit la durée de l'effondrement (*Luche et al. 1992*)

### ***II. 1. Conditions physicochimiques générées par les ultrasons et réactivité***

La théorie « électrique » développée par **Margulis (1992)**, puis la théorie du plasma qui préconise davantage une fragmentation de la bulle de cavitation plutôt qu'une réelle et totale implosion (**Lepoint et Mulli 1994**) avec formation d'effet de type corona, ont laissées progressivement la place à la théorie dite du point chaud (**Henglein 1987, Mason 1988, Suslick 1989, 1990, 1999**). Cependant les deux théories ne s'excluent pas l'une de l'autre (**Luche et al. 1992, Reisse et al. 1992**). Lorsque la bulle de cavitation voit en une très courte durée ( $\approx 100 \mu\text{s}$ ) une expansion très rapide de son volume, celle-ci ne peut plus emmagasiner l'énergie ultrasonore et implose. Les gaz et vapeurs à l'intérieur des bulles de cavitation sont alors fortement comprimés provoquant localement l'apparition de conditions extrêmes, avec une température et une pression qui sont de l'ordre de 5000 K et jusqu'à 1000 atmosphères,



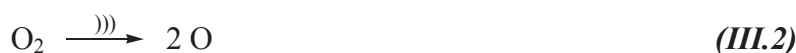
respectivement (*Inoue et al. 2006, Joseph et al. 2000*). Les travaux initiaux de *Suslick et al. (1986)* démontraient l'existence de deux zones de températures distinctes correspondant à deux régions de réactivité sonochimique différente : l'une égale à  $\approx 5500$  K pour la phase gazeuse à l'intérieur de la cavité, l'autre d'une valeur effective de  $\approx 2100$  °K pour la couche mince de liquide située immédiatement autour de la zone d'effondrement (*schéma (III.4)*). La région interne gazeuse de réaction a été nommée point chaud (hot spot). C'est dans le point chaud que s'initient les phénomènes sonochimiques primaires. L'efficacité de l'effondrement rapide dépend de la volatilité du solvant.



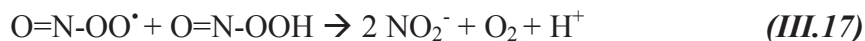
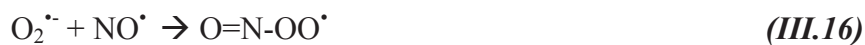
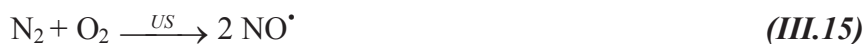
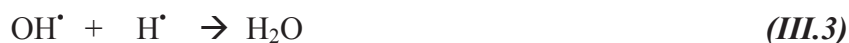
**Schéma (III.2).** Zones de réactivité sonochimique dans un liquide homogène, selon *Suslick (1986)*.

Certains travaux ont montré par calcul que la température pouvait atteindre : 10 900 K dans l'eau sous atmosphère d'argon, 6 500 K sous air (*Yasui et al. 2005*) à 52 kHz (cas d'une bulle unique), et même,  $15\,200 \pm 1\,900$  K (bulle unique dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 20 kHz) (*Flannigan et al. 2005*). *Colussi (1998)* prédit également que la température peut monter jusqu'à 14 700 K, mais qu'en présence de vapeur d'eau à l'intérieur de la bulle de cavitation à 300 kHz, cette dernière ne pouvait grimper qu'à environ 10 000 K. Les travaux de Rae (2005), Ciawi (2006) dans l'eau à 355 kHz montrent que la température est de 6 700 K. Par ailleurs, les mesures de pression donnent également des valeurs différentes en fonction des conditions de travail :  $300 \pm 30$  bar dans de l'huile de silicone sous argon à 20 kHz (*McNamara III et al. 2003*), et jusqu'à 1 000 bars (*Dähnke et al. 1999*). Ces conditions de température et de pression sont en accord avec une compression adiabatique des bulles de cavitation durant l'implosion.

Dans de telles conditions, la sonolyse de l'eau se produit avec formation des radicaux de  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$ , mis en évidence par RPE (*Makino et al. 1982, Riesz et Kondo 1992*).



A l'intérieur des bulles et/ou dans le liquide entourant la cavité, et en l'absence de tout soluté, les radicaux peuvent se recombiner de différentes façons et réagir avec les composés alors présents ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), conduisant entre autres à la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  et  $\text{HNO}_3$  dans le milieu lorsque le gaz saturant est l'air. L'ensemble des réactions possibles sous ultrasons est très important comme le montre les équations (III.3) à (III.17) ci-dessous ((*Riesz et Kondo. 1992, Suslick et al. 1986, Pétrier et al. 2000*)).



Afin de caractériser les espèces actives intervenant dans le mécanisme sonochimique, *Koda et al. (2003)* ont comparé la réaction Fricke (eq. III.18) avec l'oxydation de KI (eq. III.19-III.20) et la décomposition des dérivés de la porphyrine sur sept types d'appareils sonochimique et ceci dans quatre laboratoires différents dans la gamme de fréquence de 19,5 kHz jusqu'à 1,2 MHz. Ils en ont conclu que l'efficacité sonochimique est indépendante de la forme du réacteur, mais dépendait plutôt de la fréquence ultrasonore utilisée. A l'issue de leur

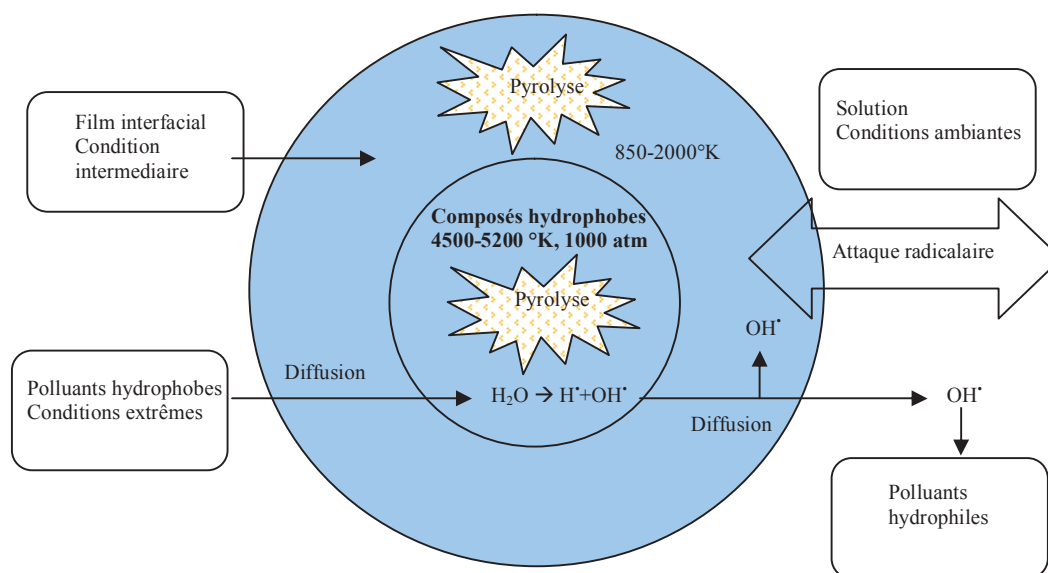
étude comparative, ils proposent l'oxydation dosimétrique de KI comme méthode standard pour l'étalonnage de l'efficacité sonochimique d'un réacteur.



- Dosimétrie chimique avec l'étude de la cinétique d'oxydation de l'acide téréphtalique en ion hydroxytéréphtalate.

Pour une utilisation en traitement des eaux, les polluants organiques se trouvant en solution aqueuse peuvent être détruit soit (schéma III.3) :

- A l'intérieur des bulles de cavitation par pyrolyse : composés hydrophobes à forte pression de vapeur,
- A l'interface entre gaz/solution,
- Au cœur de la solution par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles ayant diffusés. Cette diffusion a été mise en évidence grâce à l'étude de l'inhibition de la réaction de décomposition de l'acide 3-hydroxybenzoïque par l'alcool tertbutilique, un capteur bien connu des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (Nagata *et al.* 1996).



**Schéma III.3 :** Les différents mécanismes possibles engendrés lors de l'implosion d'une bulle de cavitation.

D'une manière globale, une interprétation de l'efficacité des ultrasons à partir de la comparaison des durées de vie respectives des cavités oscillantes et des radicaux libres formés a été donnée par **Lucbe (1992)**. Il met en évidence l'existence de deux cas limites :

**- mécanisme 1 :** les radicaux formés sont stables et ont une durée de vie supérieure à celle des bulles de cavitation. Ils peuvent alors réagir à l'extérieur de la bulle.

**- mécanisme 2 :** à l'inverse, les radicaux particulièrement instables, dont la durée de vie est inférieure à celle de la bulle, réagissent en grande partie dans la bulle (recombinaison, oxydation, réduction etc...).

## II. 2. Mécanisme sonochimique mis en jeu dans la dégradation des colorants

Vis à vis des colorants azoïques, les ultrasons se montrent efficaces en vue de leur dégradation. **Chowdhury et al. (2009)** a passé en revue la plupart des travaux issus de la littérature dans ce domaine. Le **tableau (III.1)** synthétise cette revue de littérature. Les dégradations sonochimiques de colorant azoïque conduisent à la fois à la décoloration des solutions aqueuses et aussi à la minéralisation partielle des colorants, comme montré avec le noir remazol B à 640 kHz (**Vinodgopal et al. 1998**).

Composés organiques	Concentration initiale du substrat	Conditions sonochimiques	Autres conditions expérimentales	Produits intermédiaires de la dégradation	Résultats	Références
Reactive Black 5 (RB5)	5-300 mg/L	Basses fréquences de la sonde (20KHz) et haute fréquence de la plaque (279 et 817 KHz); puissance ultrasonique : 50, 100 et 150 W	Température 25°C, Argon saturé; pH 2-10; temps de sonification 60min	Ne sont pas mentionnés	1) cinétique de premier ordre apparent ; 2) Le pH acide accélère la décoloration ; 3) décoloration maximum obtenu à 817 kHz et 150 W	Vajnhandl et Marechal (2003)
1) Rhodamine B 2) Orange II	25 mg/mL	118, 224, 404 et 651 kHz ; 11.4, 28, 29, et 41.5 W.	Température 25°C ; Temps de sonification 10H.	Ne sont pas mentionnés	1) cinétique de premier ordre apparent ; 2) Décoloration totale après 2-4h pour 224, 404 et 651 kHz ;	Inoue et al. (2006)
Methylene Blue (MB)	0,08-0,14 mM	Sonoluminescence multibulle (MBSL) ; 20kHz et 165 W.	Température 20°C ; Temps de sonification 30min.	Ne sont pas mentionnés	1) cinétique de premier ordre apparent ; 2) Aus conditions optimale de MBSL, une oxydation	Byun et Kwak (2005)

						complète de MB (0,1 mM) en 30min ; Les radicaux OH <sup>•</sup> sont impliqués dans la dégradation de MB dans les conditions MBSL	
1) Reactive Red 22 (RR22) ; 2) Methyl Orange (MO)	1) 5.1-93.2 μM 2) 4.9-80.3 μM	200 kHz et 200 W	Température 20 ± 0.3°C ; pH 2.0, 6.5 (pour MO) ; Atmosphère (Air/Argon)	Ne sont pas mentionnés	1) Le taux de décoloration de RR22 a été plus rapide dans l'atmosphère en argon qu'en air ; 2) Le taux de décoloration de MO en argon est plus rapide à pH acide ; 3) Le modèle de la réaction hétérogène a été développé.	Okitsu et al. (2005)	
1) Acid Orange 5 (AO5) ; 2) Acid Orange 52 (AO52) ; 3) Direct Blue 71 (DB 71) ; 4) Reactive Black 5 (RB 5) ; 5) Reactive Orange 16 (RO 16) ; 6) Reactive Orange 107 (RO 107).	100 μM	Réacteur agité batch ; 850 kHz ; 90 et 120 W	Température 20°C ; Temps de sonification 1-23h.	Intermédiaire AO 5:4 ; Intermédiaire AO 52 :5 ; Intermédiaire DB 71 :3 ; Intermédiaire RB 5 :3 ; Intermédiaire RO 16 :1.	Décoloration complète de AO5 ; DB 17, RB5, RO 16 se passent en 1.3, 23.9 et 23 h respectivement.	Tauber et al. (2005).	
Rhodamine B	4.5 μg/mL.	20, 30, 50, 70, 80 et 100 kHz ; 50-900 W	Temps de sonification 30 min	Ne sont pas mentionnés	Le taux de décoloration dépend de la puissance dissipé par le système.	Gogate et al. (2004)	
1) Alizerin 2) Procion Blue	1) 5 μM 2) 4 μM	Corne de sonde ; 20 kHz et 60 W/cm <sup>2</sup>	Température 20 ± 3°C ; Temps de sonification 2.5h.	Ne sont pas mentionnés	Suit équation de premier ordre.	Hong et al (1999).	

**Tableau (III.1) :** Travaux décrivant la dégradation par ultrasons de composés organiques de type colorant.

Vis à vis des colorants azoïques, il a été montré que les radicaux OH<sup>•</sup> formés par sonolyse à 500 kHz s'additionnaient sur la double liaison -N=N-, qui est considérée comme étant la

première étape de la séquence de clivage oxydatif conduisant à la formation ultérieure de sous-produits de type nitro-, nitroso-aromatiques, des quinones, du dioxyde de carbone et des ions nitrates et nitrates (*Joseph et al. 2000*). L'ensemble du schéma réactionnel de la dégradation des colorants étudiés par les auteurs précédents (Méthyl Orange, Rouge de méthyle ortho et para - schéma (III.4)) est donné sur le schéma (III.5)

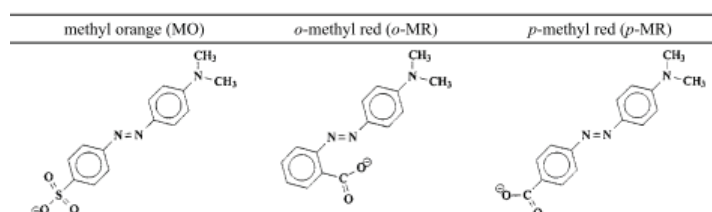


Schéma (III.4) : Colorants étudiés par *Joseph et al. (2000)*.

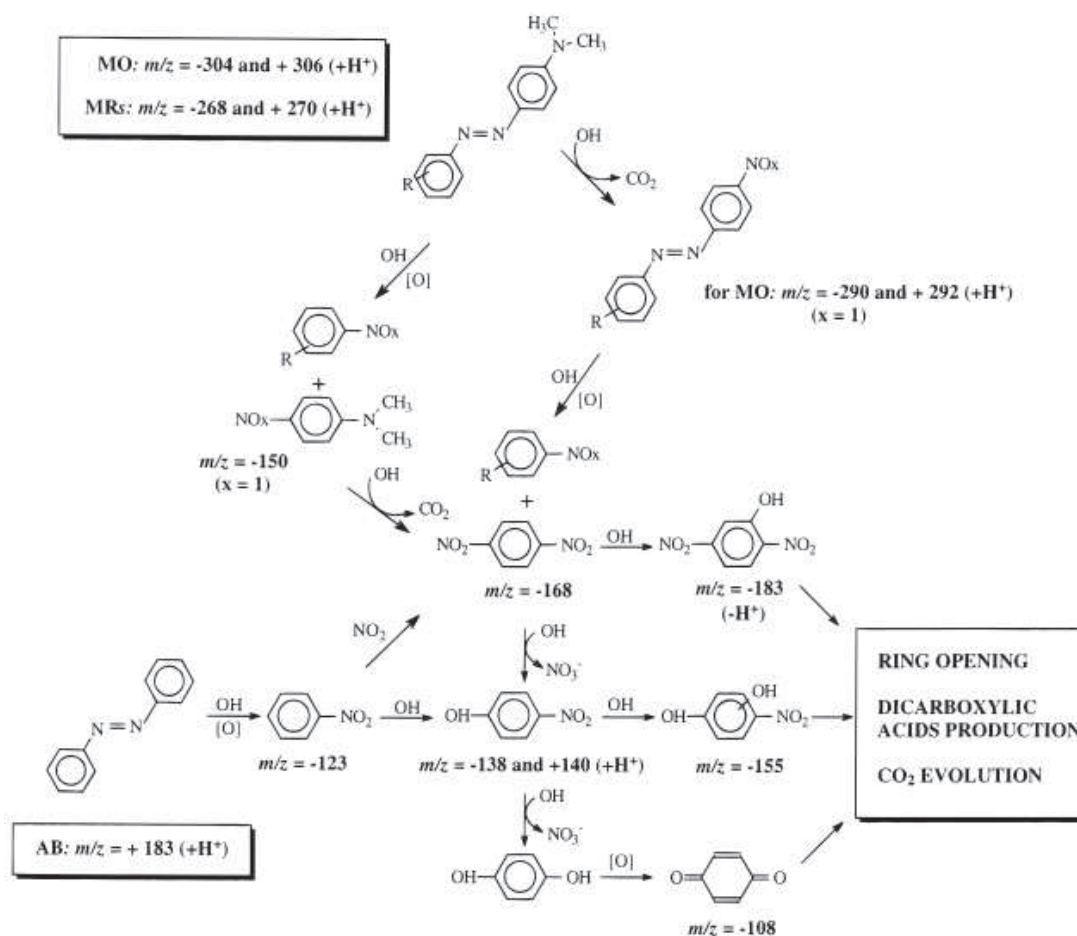


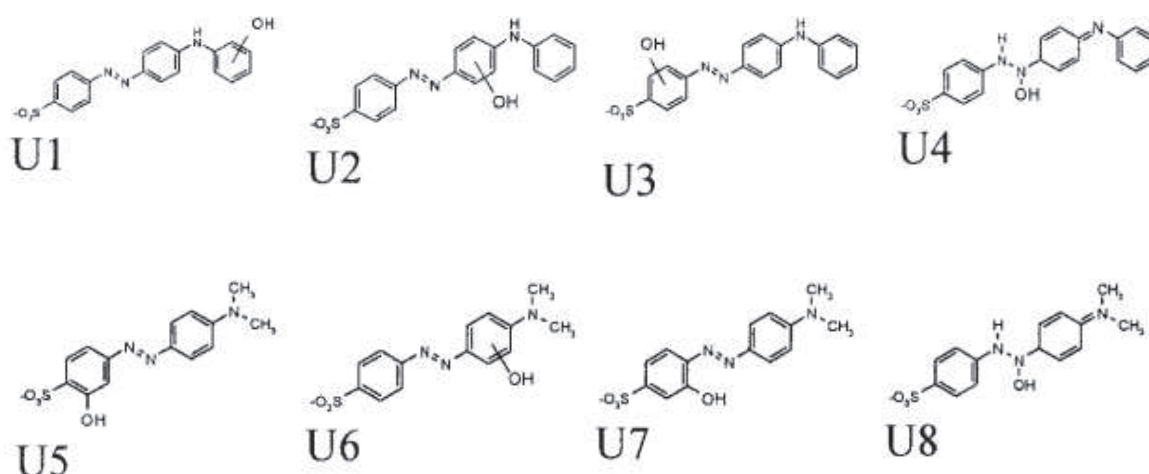
Schéma (III.5) : Schéma réactionnel de la dégradation sonochimique du Méthyle orange, Rouge de méthyle ortho et para par ultrasons à 500 kHz en solution aqueuse.

Les mêmes auteurs ont également montré que le taux de dégradation du rouge de méthyle ortho était de 30-40% plus important que celui des autres composés azoïques étudiés, démontrant la forte influence du groupe carboxylique positionné en ortho du groupe azo. **Zen et al. (2005)** ont proposé suite aux travaux effectués sur la sonochimie de deux colorants azoïques C.I. Acide Orange 7 et C.I Acide Orange 8, que dans le but d'une meilleure dégradation du colorant, il était préférable que les radicaux hydroxyles s'attaquent au carbone portant la fonction azo plutôt qu'à l'atome d'azote lui-même.

Peu de travaux mettent finalement en avant le mécanisme réactionnel de dégradation du colorant initial, du fait de l'importante complexité des molécules de colorant et *a fortiori* des sous-produits générés. Pour l'acide orange 5 et 52 (**schéma III.6**, la structure des produits de dégradation sont données à titre d'exemple sur le **schéma (III.7)**. Ce sont essentiellement des produits oxydés provenant d'une réaction avec les radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup> qui s'additionnent sur les noyaux benzéniques et sur la double liaison azo. Par ailleurs ces sous-produits apparaissent comme non toxique, ce qui souligne l'efficacité du traitement ultrasonore, opérant ici à 850 kHz.

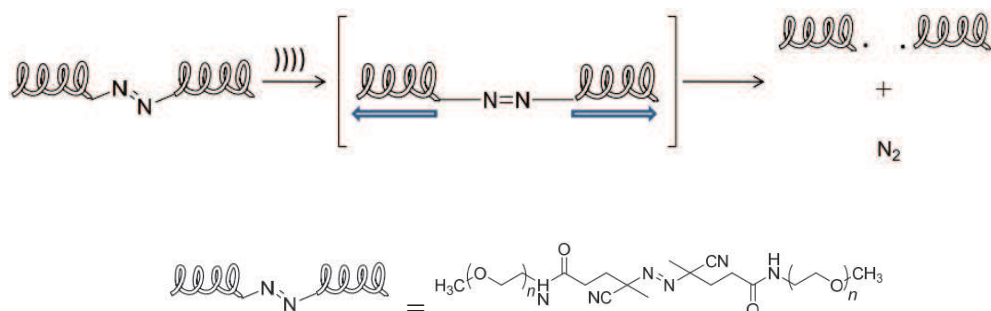


**Schéma (III.6).** Molécule d'acide Orange 5 (1) et d'acide Orange 52 (2).



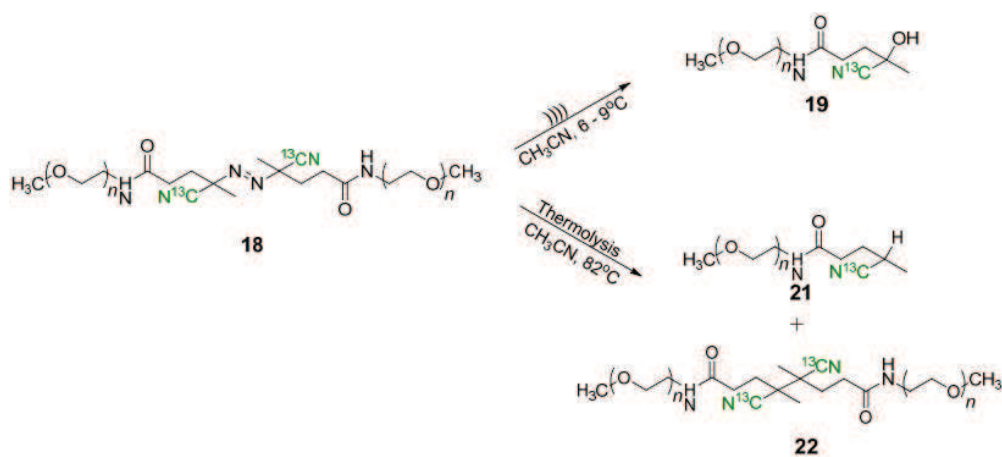
**Schéma (III.7) :** Sous-produits de dégradation sonochimique de l'acide Orange 5 (U1 à U4) de l'acide Orange 52 (U5 à U8), selon **Tauber (2005)**.

On peut citer également à 20 kHz, une étude menée sur des chaînes polymères, où les liaisons connectées au groupement azo sont cassées libérant l'azote comme schématisé ci-dessous (*Berkowski et al. 2005*).



**Schéma (III.8) :** chaînes polymères où les liaisons connectées au groupement azo sont cassées libérant l'azote (*Berkowski et al. 2005*)

Où cependant les auteurs mettent en évidence le fait que les ultrasons conduisent à un processus différents de celui d'un processus de thermolyse, grâce à l'identification des intermédiaires de réactions.



**Schéma (III.9) :** Processus différents de celui d'un processus de thermolyse, grâce à l'identification des intermédiaires de réactions (*Berkowski et al. 2005*).

Par ailleurs, de nombreux travaux se sont intéressés à la dégradation des colorants organiques par les ultrasons d'un point de vue cinétique à différentes fréquences 20, 279, 817 kHz (*Vajnhandl and Marechal 2007*). Ils observent que la décoloration du colorant Reactive



Black 5 augmente lorsque la fréquence augmente, en accord avec une augmentation de la production des  $\text{OH}^\bullet$  avec la fréquence (dosimétrie de Fricke et à l'iode) et une inhibition de la réaction par le terbutanol. Cependant par la mesure du COT, les auteurs montrent que même si la décoloration est totale, le rendement de dégradation sonochimique n'est que de 50% après 6h d'irradiation, soulignant ainsi le fait que qu'un process ultrasonore mis en place seul, se montrerait insuffisant dans le cadre d'un traitement des eaux. L'effet de fréquence et l'action des  $\text{OH}^\bullet$  est également observé avec la rhodamine B et l'orange II à 118, 224, 404 et 651 kHz (*Inoue et al. 2006*). La concentration en peroxyde d'hydrogène et acide nitrique au cours du traitement apparaît inférieure à celles observées dans l'eau en absence de substrat. Ces dernières espèces sont probablement consommées par les colorants. Les solutions de Rhodamine B et Orange II, sont décolorées après 2h à 10h d'irradiation ultrasonore sauf à 118 kHz. *Pétrier et al. (1994)* a montré que la dégradation de composé organique très soluble dans l'eau comme le phénol, était plus efficace à haute fréquence 487kHz qu'à basse fréquence 20kHz pour une même puissance acoustique, et que cette réactivité était directement liée à la production de  $\text{OH}^\bullet$ . Les ultrasons de haute fréquence semblent donc à priori très bien appropriés à la dégradation des colorants.

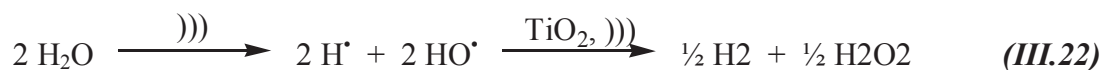
*Okitsu et al. (2005)* proposent un modèle cinétique de dégradation basé sur le modèle de L-H ou de Eley-Rideal, vu précédemment en photocatalyse hétérogène. Le modèle utilisé lors de travaux en phase hétérogène est justifié par l'existence de zone d'activité différente au sein de la bulle de cavitation

### ***II. 3. Etude du couplage ultrasons/photocatalyse***

Afin d'obtenir la minéralisation complète des colorants, il a été envisagé de coupler l'action des ultrasons à celle d'autres techniques d'oxydation avancées comme la photocatalyse. La littérature indique l'utilisation de ce couplage vis à vis de la dégradation d'herbicides, i.e. des composés de type chloroaromatiques et de colorants tel que le naphthol bleu noir (*Pandit et al. 2001, Peller et al. 2001, 2003 ; Stock 2000, Ragaini et al. 2001, Selli 2002, Yusuf et Adewuyi 2005, Maleki et al. 2010*). La synergie attendue n'est pas réellement obtenue au niveau cinétique puisque la constante de vitesse observée lors du couplage est presque égale à celle pour le sonolyse seule additionnée de la constante de vitesse de la photocatalyse seule. Si les ultrasons (660 kHz) s'avèrent efficaces au début de la cinétique alors que la minéralisation complète s'effectue grâce à la photocatalyse. L'avantage majeur

dans le couplage réside dans la non formation de sous-produits toxiques, comme obtenus par photocatalyse seul, et, par l'utilisation de faible quantité de photocatalyseur. **Joseph et al. (2009)** ont réalisé dernièrement une revue des papiers publiés dans le domaine de la sonophotocatalyse. Ils soulignent que le couplage permet notamment de réduire le temps de réaction et de minimiser les quantités de réactifs. La présence de particule de TiO<sub>2</sub> ou ZnO en solution aqueuse contribue à augmenter le nombre de bulles de cavitation et donc le nombre de radicaux HO<sup>•</sup> produit (**Tuziuti et al. 2004**). Il est également envisagé par les travaux de **Ma et al. (2006)** que la synergie observée pouvait être due à une diminution de l'écart énergétique entre bande de valence et bande de conduction du photocatalyseur (band gap) grâce aux ultrasons par l'intermédiaire des hautes températures et des hautes pressions atteintes lors de l'implosion. **Selli (2002)** quant à lui, démontre que c'est l'accroissement de la production de HO<sup>•</sup> qui provoque cette synergie. Les ultrasons décomposent les espèces produites de type peroxyde par sonolyse et par photocatalyse, en HO<sup>•</sup>. Une synergie à 20 kHz est obtenue lors de la dégradation de l'acide salicylique (**Davydov et al 2001**) avec seulement un catalyseur à faible taille (Hombikat : 99% anatase, 313 m<sup>2</sup>/g, <10 nm) comparé à l'anatase (Aldrich : 99% anatase, 10 m<sup>2</sup>/g, <100-200 nm). Une faible synergie apparaît avec le TiO<sub>2</sub> P25 (80% anatase, 75 m<sup>2</sup>/g, <20 nm). C'est la désagrégation des particules sous l'effet mécanique des ultrasons qui semblerait être à l'origine de la synergie, ainsi qu'une meilleure disponibilité des HO<sup>•</sup> dans le processus.

**Harada (2001)** suggère au niveau des mécanismes de formation des espèces primaires que la sonophotocatalyse de l'eau conduit à la formation stœchiométrique de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> (eq. III.21) par l'intermédiaire des réactions (III.22-III.23).



Cependant les auteurs n'expliquent pas et ne prédisent pas non plus comment il peut exister une synergie possible dans ce type de couplage. **Silva et al. (2007)** montrent que l'énergie ultrasonore est capable de générer des trous sans apport d'ultraviolet (sonocatalyse). **Joseph et al. (2009)** résument les avantages du couplage sonolyse et photocatalyse :

- a) photocatalyseur est excité directement par les ultrasons, et il est possible de travailler avec des concentrations élevées en photocatalyseur,
- b) l'énergie UV et ultrasonore est facilement contrôlable, la synergie observée est due à l'augmentation de HO<sup>•</sup> généré d'une part et lors de l'utilisation de photocatalyseur supporté sur charbon actif à une meilleure capacité d'adsorption du substrat en surface du photocatalyseur, là où sont générés les HO<sup>•</sup> (*Li Puma et al. 2008*),
- c) les ultrasons peuvent engendrer des réactions en phase homogène liquide et gazeuse (effet de fréquence) et favorise la désagrégation des amalgames solides et réduit l'effet limitant du au transfert de masse.
- d) Le couplage est plus efficace que l'utilisation séquentielle des deux processus (sonolyse et photocatalyse – *Stock et al. 2000*). La synergie n'est cependant pas systématique, spécialement lors de l'utilisation d'ultrasons de haute fréquence à 500 kHz (*Theron et al. 1999, Shirgaonkar et Pandit 1998*) comparé aux basses fréquences (*Selli 2002, Mrowetz et al. 2003*). Parfois aucune synergie n'est observée ou n'apparaît que pour des puissances ultrasonores élevées (*Davydov et al. 2001, Ragaini et al. 2001*).

### III. Résultats, discussions

#### III. 1. Réacteurs photochimique et à ultrasons

Dans cette partie du travail, nous avons utilisé le même réacteur double enveloppe de 500ml de capacité, ayant servi aux études de photocatalyse sous irradiation solaire (Suntest CPS). Afin de travailler sur le couplage ultrasons/photocatalyse, une céramique piézoélectrique de fréquence 500 kHz, a été adaptée dans un bloc en Téflon s'ajustant à la base de la double enveloppe réfrigérante, sur le bas de ce même réacteur. Il a ainsi été possible de travailler à volume constant et dans une même configuration quelque soit le type d'irradiation (**Schéma III.10**).



**Schéma (III.10)** : Réacteur ultrasons à 500 kHz.

La température du liquide à l'intérieur du réacteur est maintenue à une valeur constante à  $25 \pm 2$  °C tout au long des expériences à l'aide d'un cryothermostat. L'enceinte d'irradiation est utilisée avec un flux de photon de  $500 \text{ W/m}^2$  et pour actinométrie mesurée à l'oxalate d'uranyl  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  de  $2,3 \times 10^{21} \text{ photon L}^{-1}\text{min}^{-1}$  à  $765 \text{ Wm}^{-2}$  et  $7,7 \times 10^{20} \text{ photon L}^{-1}\text{min}^{-1}$  à  $250 \text{ Wm}^{-2}$ . En assumant une variation linéaire du nombre de photon reçu dans le réacteur en fonction du flux de photon émis à  $500 \text{ Wm}^{-2}$ , le flux de photon à  $500 \text{ W/m}^2$  est d'environ  $1,5 \times 10^{21} \text{ photon L}^{-1}\text{min}^{-1}$ .

Un volume de 200 mL de solution de colorant RG12 ( $40 \text{ mgL}^{-1}$ ) est soit irradié sous ultrasons à 500 kHz, soit par des rayonnements solaires en présence de  $\text{TiO}_2$  P25, ou encore par le couplage des deux techniques précédentes. Des échantillons de suspension aqueuse (1 à 2 mL) sont prélevés dans le réacteur à l'aide d'un tube Téflon plongeant au sein de la suspension. Le système est maintenu fermé au cours de l'opération.

Avant analyse, les échantillons sont filtrés en utilisant des filtres millipores  $0,22 \mu\text{m}$ . L'évolution de la concentration en colorant au cours des réactions est mesurée sur un spectrophotomètre Shimadzu UV-2101, à 616 nm, correspondant à la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant RG12.

### ***III. 2. Mesure de l'activité ultrasonore***

Une méthode de caractérisation d'un champ ultrasonore s'attache à décrire un phénomène particulier généré par le passage de l'onde. Il existe donc, du moins en théorie, autant de méthodes d'estimer l'activité ultrasonore que d'effets associés aux champs ultrasonores. Les principaux phénomènes physiques qui peuvent être mesurés sont les effets thermiques, la pression acoustique, la force de radiation. Quant aux phénomènes chimiques, il s'agit des réactions de pyrolyse au sein de la bulle ou des réactions d'oxydation des solutés par les espèces issues de la sonolyse de l'eau. Il existe donc une grande diversité de méthodes de mesures de l'activité ultrasonore, mais seules la calorimétrie, la dosimétrie chimique seront détaillées.

#### ***III. 2. 1. Mesure calorimétrique***

La puissance ultrasonore déterminée par méthode calorimétrique a été fixée à 30 W. Sa facilité de mise en œuvre et sa rapidité fait de la calorimétrie la méthode de mesure de l'activité ultrasonore la plus répandue bien qu'elle soit souvent controversée. Elle consiste à évaluer globalement la puissance ultrasonore effective par la mesure de la puissance

thermique ou calorimétrique dissipée dans le milieu réactionnel. Elle permet de définir le rendement calorimétrique par le calcul du rapport de la puissance thermique développée/puissance électrique incidente.

Cette puissance thermique dissipée par les ultrasons peut être mesurée en suivant la montée en température au cours du temps. La pente de la droite obtenue est alors proportionnelle à la puissance calorimétrique via *l'équation (III.24)*.

Dans de l'eau pure, on peut supposer que toute l'énergie acoustique introduite est transformée en énergie thermique. Le réacteur à ultrasons peut être considéré comme un réacteur fermé, parfaitement agité, contenant une masse d'eau équivalente ( $m$ ) dans laquelle une puissance ( $P_c$ ) est introduite. Le bilan thermique s'écrit :

$$P_c = m.C_p.dT/dt \quad (III.24)$$

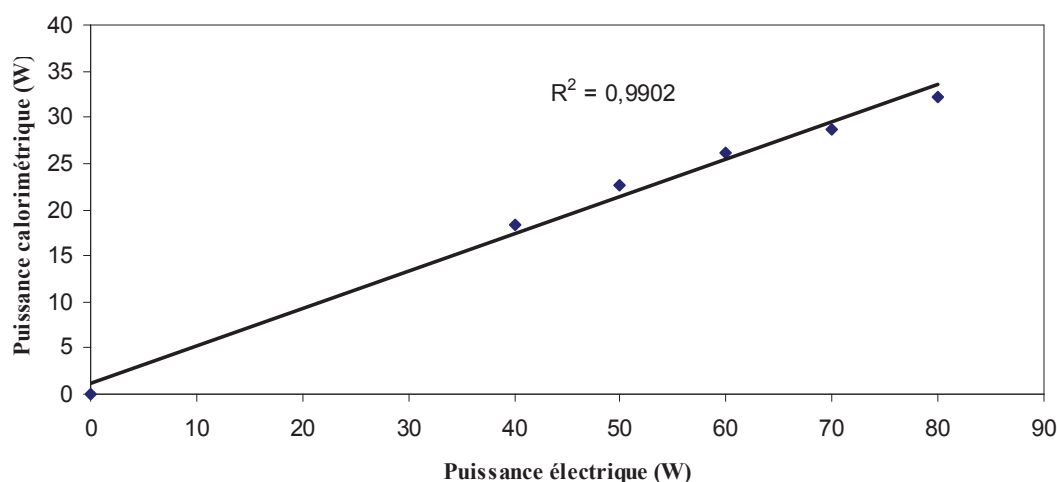
Où,

$P_c$  : puissance calorimétrique (W)

$m$  : masse d'eau (kg)

$C_p$  : capacité calorifique de l'eau à pression constante ( $4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

Expérimentalement, pour 250 mL d'eau UHQ, l'élévation de température dans le réacteur est enregistrée pendant 2 minutes d'irradiation, double enveloppe vide d'eau. L'opération est réalisée en imposant différentes valeurs de puissance électrique du générateur d'ultrasons. La *figure (III.1)* illustre les évolutions de la puissance calorimétrique en fonction de la puissance électrique à 500 kHz.



**Figure (III.1).** Evolution de la puissance calorimétrique ultrasonore ( $P_c$ ) en fonction de la puissance électrique ( $P_{\text{électrique}}$ ), à haute fréquence 500 kHz.

Il est alors possible d'en déduire que pour travailler à 30W calorimétrique, une puissance électrique d'environ 70 W est nécessaire, soit un rendement calorimétrique de 43% pour la céramique utilisée.

## **II. 2. 2. Dosimétrie chimique**

### **a) Principe**

Les dosimètres chimiques permettent d'évaluer la puissance ultrasonore effective par l'intermédiaire de la mesure des effets chimiques générés par les ultrasons. Cela consiste à étudier l'avancement d'une réaction sonochimique soit par la détermination de la vitesse initiale, soit par la mesure du taux de conversion obtenu au bout d'un temps de sonification fixé, soit par une étude plus complète de la cinétique aboutissant au calcul d'une constante de vitesse apparente. Il est ainsi possible de définir un terme de **rendement sonochimique** par le calcul du rapport des effets sonochimiques mesurés/puissance électrique incidente.

### **b) Dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Le peroxyde d'hydrogène est dosé par méthode iodométrique en présence molybdate d'ammonium un catalyseur de décomposition de l'eau oxygéné. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formé en absence de tout substrat dans la solution est représentatif de la concentration en HO<sup>•</sup> produit par le procédé. Il provient essentiellement de la recombinaison des radicaux hydroxyles :  $2 \text{HO}^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ . Le diiode formé dans la réaction précédente réagit ensuite sur les iodures en excès pour former le triiodure. Cette méthode permet d'éviter l'interférence avec les peroxydes organiques, ces derniers réagissent très lentement avec le système KI/Mo.

Les solutions de KI (0,1 mol L<sup>-1</sup>) et de molybdate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>MO<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, 4 H<sub>2</sub>O (10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) préparées sont conservées à l'abri de la lumière durant toute l'expérimentation. L'échantillon aqueux prélevé dans le réacteur ultrasonore (200 µL) est placé dans une cuve de quartz (1 cm de trajet optique) avec 1,25 mL de la solution de KI et 15 µL de la solution de molybdate d'ammonium. Le mélange est vigoureusement agité et placé dans le spectrophotomètre UV dont la longueur d'onde est fixée à 352 nm (maximum d'absorbance de I<sub>3</sub><sup>-</sup>). La réaction n'est pas instantanée et dix minutes sont nécessaires pour que la valeur de l'absorbance se stabilise. L'absorbance en I<sub>3</sub><sup>-</sup> est obtenue par une lecture directe sur le spectrophotomètre. En tenant compte du facteur de dilution, la concentration molaire en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de l'échantillon peut être calculée par la relation suivante :

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = A/l.\varepsilon \quad (\text{III.25})$$

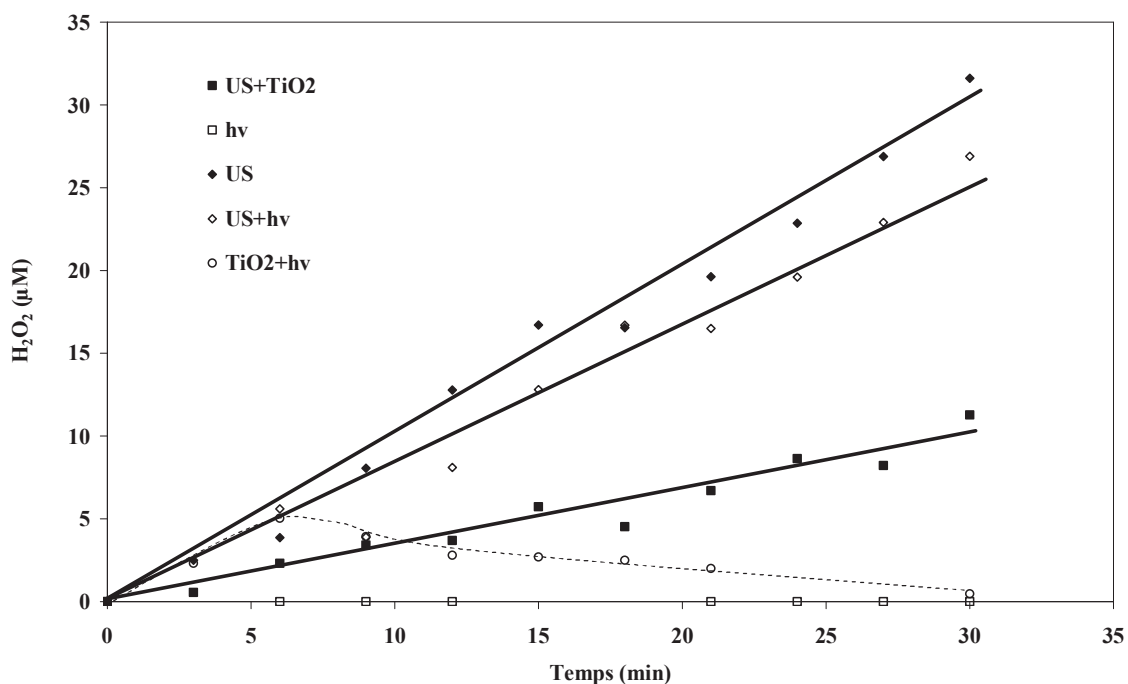
A : absorbance de  $\text{I}_3^-$

$\varepsilon$  : coefficient d'absorption molaire de  $\text{I}_3^-$  ( $26\,303 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

l : longueur de la cuve (cm)

La concentration en peroxyde d'hydrogène est déterminée finalement à partir d'une droite d'étalonnage préalablement établie avec des solutions de concentrations connues en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La *figure (III.2)* représente le dosage de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par la méthode iodométrique, dans les différentes configurations étudiées : ultrasons, ultrasons et particules de  $\text{TiO}_2$ , photocatalyse et couplage ultrasons/photocatalyse.



**Figure (III.2) :** Formation du peroxyde d'hydrogène sous irradiation US à 500 kHz, US en présence de particule de  $\text{TiO}_2$ , photocatalyse ( $\text{TiO}_2+h\nu$ ), et couplage US et photocatalyse ( $V=250 \text{ ml}$  ;  $P_{\text{cal}} = 30 \text{ W}_{\text{cal}}$ ).

Il apparaît que la production de  $H_2O_2$  la plus faible dans le temps (30 min.) concerne le procédé photocatalytique. Après une formation initiale rapide,  $H_2O_2$  se décompose et sa concentration devient négligeable au bout de 30 min. Sous ultrasons, la formation de  $H_2O_2$  est linéaire sur le même intervalle de temps. En présence de particule, mais en l'absence d'irradiation solaire, la vitesse de formation de  $H_2O_2$  diminue fortement, elle est divisée par 3 (Tableau III.2). En conséquence, il paraît normal que le couplage ultrasons /photocatalyse ne conduise pas à un effet de synergie, car seul domine l'effet ultrasonore. Il faudrait travailler sur des temps de réaction très court  $<6$  min, avant que  $H_2O_2$  ne se redécompose sous l'action des UV pour peut être constaté une synergie.

En conclusion ce sont les ultrasons qui génèrent le plus de  $H_2O_2$  et donc à fortiori de  $HO^\bullet$ , et de  $HO_2^\bullet$ .

Composés organiques	Concentration initiale du substrat	Conditions sonochimiques	Autres conditions expérimentales	Produits intermédiaires de la dégradation	Résultats	Références
Reactive Black 5 (RB5)	5-300 mg/L	Basses fréquences de la sonde (20KHz) et haute fréquence de la plaque (279 et 817 KHz); puissance ultrasonique : 50, 100 et 150 W	Température 25°C, Argon saturé; pH 2-10; temps de sonification 60min	Ne sont pas mentionnés	1) cinétique de premier ordre; 2) Le pH acide accélère la décoloration; 3) décoloration maximum obtenu à 817 kHz et 150 W	Vajnhandl et Marechal (2003)
1) Rhodamine B 2) Orange II	25 mg/mL	118, 224, 404 et 651 kHz; 11.4, 28, 29, et 41.5 W.	Température 25°C; Temps de sonification 10H.	Ne sont pas mentionnés	1) cinétique de premier ordre; 2) Décoloration totale après 2-4h pour 224, 404 et 651 kHz;	Inoue et al. (2006)
Methylene Blue (MB)	0,08-0,14 mM	Sonoluminescence multibubble (MBSL); 20kHz et 165 W.	Température 20°C; Temps de sonification 30min.	Ne sont pas mentionnés	1) cinétique de premier ordre; 2) Aus conditions optimale de MBSL, une oxydation complète de MB (0,1 mM) en 30min; Les radicaux $OH^\bullet$ sont impliqués dans la	Byun et Kwak (2005)



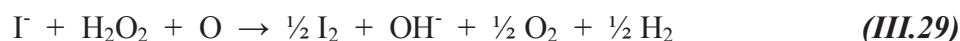
					dégradation de MB dans les conditions MBSL	
1) Reactive Red 22 (RR22); 2) Methyl Orange (MO)	1) 5.1-93.2 µM 2) 4.9-80.3 µM	200 kHz et 200 W	Température 20 ±0.3°C; pH 2.0, 6.5 (pour MO); Atmosphère (Air/Argon)	Ne sont pas mentionnés	1) Le taux de décoloration de RR22 a été plus rapide dans l'atmosphère en argon qu'en air; 2) Le taux de décoloration de MO en argon est plus rapide à pH acide; 3) Le modèle de la réaction hétérogène a été développé.	Okitsu et al. (2005)
1) Acid Orange 5 (AO5); 2) Acid Orange 52 (AO52); 3) Direct Blue 71 (DB 71); 4) Reactive Black 5 (RB 5); 5) Reactive Orange 16 (RO 16); 6) Reactive Orange 107 (RO 107). Rhodamine B	100 µM	Réacteur agité batch; 850 kHz; 90 et 120 W	Température 20°C; Temps de sonification 1-23h.	Intermédiaire AO 5:4; Intermédiaire AO 52 :5; Intermédiaire DB 71 :3; Intermédiaire RB 5 :3; Intermédiaire RO 16 :1.	Décoloration complète de AO5; DB 17, RB5, RO 16 se passent en 1.3, 23.9 et 23 h respectivement.	Tauber et al. (2005).
	4.5 µg/mL.	20, 30, 50, 70, 80 et 100 kHz; 50-900 W	Temps de sonification 30 min	Ne sont pas mentionnés	Le taux de décoloration dépend de la puissance dissipé par le système.	Gogate et al. (2004)
1) Alizerin 2) Procion Blue	1) 5 µM 2) 4 µM	Corne de sonde; 20 kHz et 60 W/cm <sup>2</sup>	Température 20±3°C; Temps de sonification 2.5h.	Ne sont pas mentionnés	Suit équation de premier ordre.	Hong et al (1999).

**Tableau(III.2) :** Vitesse initiale de formation du peroxyde d'hydrogène par différents procédés. \* vitesse initiale valable sur 6 min. d'irradiation. ° évaluée sur 10 min. d'irradiation.

### *c) Réaction de Weissler*

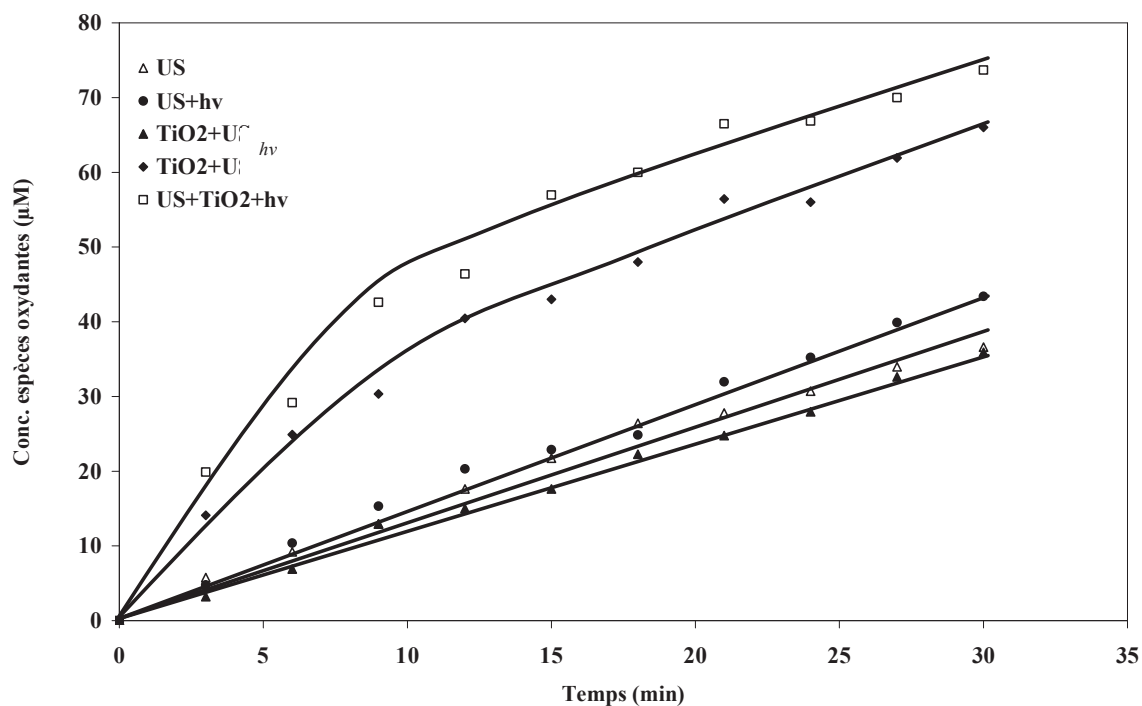
La réaction de Weissler sur l'oxydation en solution aqueuse des ions iodure en triiodure, a également été étudiée dans ce travail. L'oxydation de l'ion iodure a lieu au cœur de la phase

liquide où les espèces oxydantes formées dans les bulles de cavitation ont diffusé. Différents mécanismes, ayant lieu dans la phase liquide, peuvent être suggérés :



•  
•

La figure (III.3) donne les cinétiques d'oxydation de KI par les différentes espèces oxydantes générées au cours des traitements étudiés.



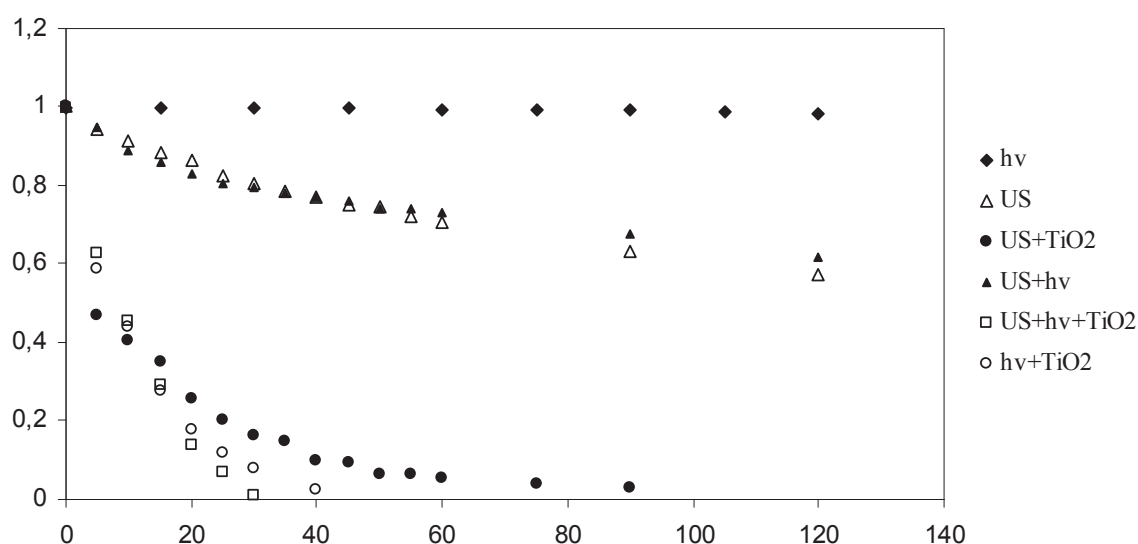
**Figure (III.3)** : Production d'espèces oxydantes irradiation US à 500 kHz, US en présence de particule de  $\text{TiO}_2$ , photocatalyse ( $\text{TiO}_2+h\nu$ ), et couplage US et photocatalyse ( $V=250 \text{ ml}$  ;  $P_{\text{cal}} = 30 \text{ W}_{\text{cal}}$ ).

En présence de particule de  $\text{TiO}_2$ , la vitesse de formation en espèces oxydantes en suspension aqueuse est quasiment identique par rapport à celle obtenue sous ultrasons seuls (tableau III.2). La concentration de l'ensemble de ces espèces ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}$ ) est 3 fois plus

importante que celles obtenues par le dosage de  $H_2O_2$  précédent. La différence de concentration entre les deux dosages serait attribuable à l'oxygène atomique. Sous irradiation solaire (ultrasons et photocatalyse), la vitesse initiale de production des espèces oxydantes est multipliée par 2,8. Cependant en photocatalyse seule, la vitesse est supérieure à celle obtenue lors du couplage.

### III. 3. Décoloration du vert cibacron RG12

Un volume de 250ml de RG12  $40 \text{ mgL}^{-1}$  est soumis successivement à différentes irradiations : aux ultrasons (500KHz), au SUNTEST pour la photocatalyse en présence de  $TiO_2$  ( $1\text{gL}^{-1}$ ), puis au couplage ultrasons/photocatalyse. Les résultats sont donnés sur la **figure (III.4)**.



**Figure (III.4) :** Evolution de la concentration normalisée du vert cibacron en fonction du temps pour différents procédés (US à 500kHz et 30W,  $500 \text{ W/m}^2$ ,  $\text{pH}=6,3$  ;  $T=25^\circ\text{C}$  ;  $C_{0, \text{RG12}}=10 \text{ mgL}^{-1}$ ).

Les vitesses initiales  $v_0$  ainsi que les constantes de vitesse  $k$  de décoloration (ordre 1) du colorant RG12 par les différents procédés sont déclinées dans le **tableau (III.3)**.

	US	US+hv	hv+TiO <sub>2</sub>	hv+TiO <sub>2</sub> +US	US+TiO <sub>2</sub>
v <sub>0</sub> (μMmin <sup>-1</sup> )	0,040	0,045	0,300	0,300	0,330
k (min <sup>-1</sup> )	0,005	0,005	0,087	0,112	0,045
% décoloration en 30min	21	21	92	95	84

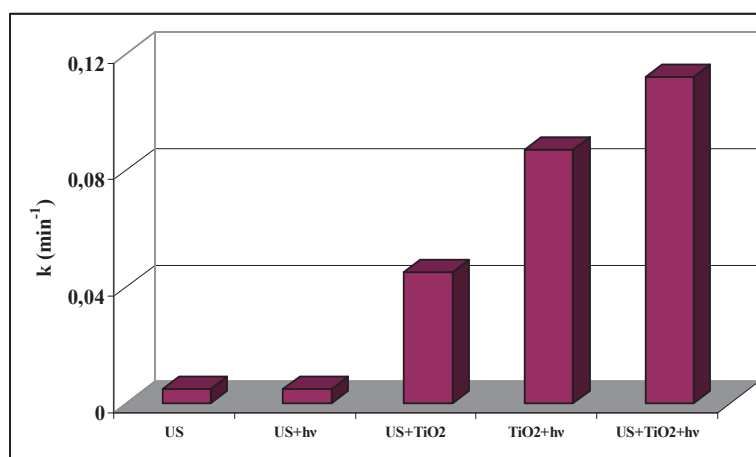
**Tableau (III.3).** Vitesse initiale et constante de vitesse de décoloration du RG12 par différents procédés d'oxydation avancés.

On constate que :

- Sous l'action du rayonnement solaire, quasiment aucune décoloration et dégradation du colorant n'est observée (~1% en 2h).
- 
- La décoloration du colorant s'effectue sous ultrasons mais le processus est beaucoup plus lent notamment qu'en photocatalyse ou en couplage ultrasons/photocatalyse.
- L'apport de particule de TiO<sub>2</sub> sous ultrasons conduit à un résultat surprenant puisque la vitesse initiale de décoloration ainsi que la constante de vitesse correspondante sont multipliées par 15,3 et 10 respectivement par rapport aux ultrasons seuls. Celles-ci s'avèrent très proches des valeurs maximales enregistrées pour le couplage. Cependant la concentration globale en espèces oxydantes est quasi-identique sous US ou sous (US+TiO<sub>2</sub>). Il y a par contre moins de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produit en présence de particules de TiO<sub>2</sub>. Le peroxyde d'hydrogène très soluble n'étant pas connu pour s'adsorber à la surface des solides, le dioxyde de Titane catalyse la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, à hauteur de 65% d'après la **figure (III.2)**. Il y aurait donc à priori plus de radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup> disponibles en solution pour la dégradation du colorant. Si les 20 μM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspondant à la différence de concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produit en 30 min entre US et (US+TiO<sub>2</sub>) avaient été décomposés en HO<sup>•</sup>, la concentration théorique en HO<sup>•</sup> disponibles serait de 40 μM, bien largement supérieure à la concentration en colorant RG12 de départ (5,4 μM). Il semble important de noter ici que c'est la décoloration de la solution qui est enregistrée au cours du temps et non la dégradation elle-même, et qu'il paraît difficile d'aller plus loin dans la prévision de la décoloration par ce simple calcul basé sur la production des HO<sup>•</sup>.

D'autres arguments peuvent néanmoins être avancés :

- La quantité maximum adsorbée sur  $\text{TiO}_2$  a été évaluée précédemment à 3,2 mg/g, soit 32% du colorant adsorbé. Or, il est observé 84% de disparition du colorant de la solution, ce qui signifie que soit les ultrasons dégradent bien le colorant resté en solution, soit les ultrasons favorisent l'adsorption du colorant sur  $\text{TiO}_2$ , par transfert de masse sous ultrasons, ou encore la conjonction des deux phénomènes, comme constaté par *Hamdaoui et Naffrechoux (2009)* avec l'adsorption du 4-chlorophenol sur charbon actif.
  - une activation du photocatalyseur par les ultrasons, qui générerait des couples ( $e^-$ ,  $h^+$ ) et rendrait donc  $\text{TiO}_2$  actif, comme l'ont montré *Pandit et al. 2001*.
  - Une adsorption du colorant à la surface de  $\text{TiO}_2$ , où viennent imploser les bulles de cavitation. La pyrolyse de la molécule participerait alors au processus global de dégradation du colorant.
- La photocatalyse solaire seule se montre très efficace, puisque 92% du colorant RG12 est décoloré en 30min,
  - Le couplage ultrasons/photocatalyse introduit une légère synergie puisque qu'en terme de constante de vitesse  $k_{\text{couplage}} (0,112 \text{ min}^{-1}) > k_{\text{photocatalyse}} (0,087 \text{ min}^{-1}) + k_{\text{sonolyse}} (0,005 \text{ min}^{-1})$ .

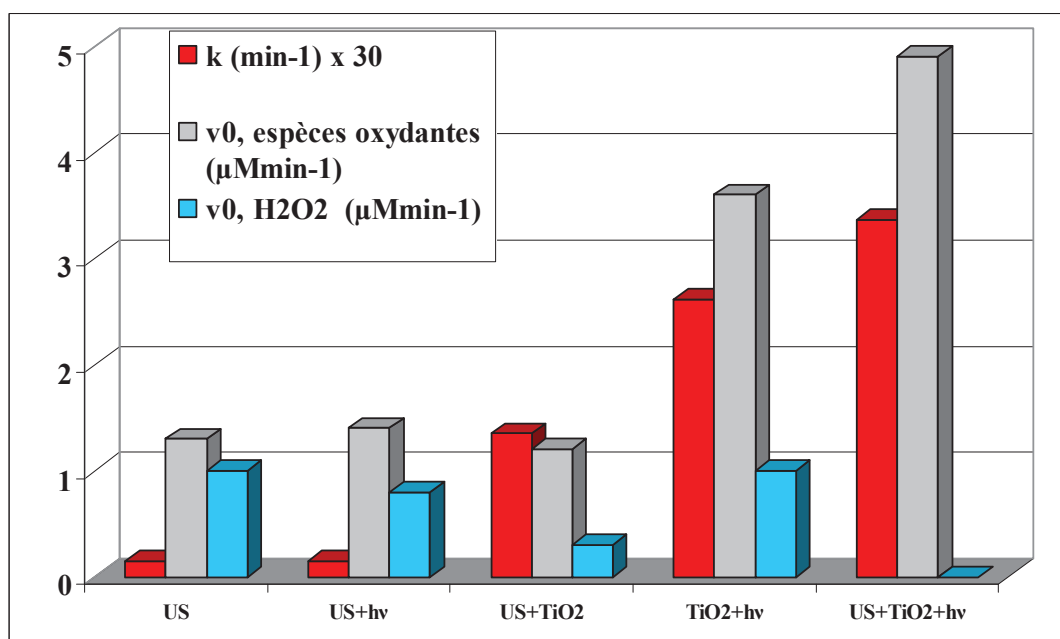


**Figure (III.5).** Constante de vitesse du premier ordre  $k$ , pour les différents procédés d'oxydation avancés.

•

#### IV. Conclusion

L'histogramme présenté sur la *figure (III.6)* permet de comparer les vitesses initiales de production de  $H_2O_2$  et d'espèces oxydantes totales (après 30 min de traitement) avec les constantes de vitesse de décoloration du colorant RG12 dans les différents processus. On peut observer que le suivi du peroxyde d'hydrogène n'est pas un paramètre permettant d'établir une prévision sur la dégradation du colorant, en milieu hétérogène, en présence de particules de  $TiO_2$ . A valeur constante en  $H_2O_2$  produit, la constante de vitesse de décoloration sous US et photocatalyse ( $TiO_2+h\nu$ ) diffère d'un facteur 17,4. Par contre, l'évolution de  $k$  semble plus en accord avec celle de la vitesse initiale en espèces oxydantes totale pour les ultrasons, la photocatalyse et le couplage US+photocatalyse (excepté pour les US en présence de particules de  $TiO_2$ ).



**Figure (III.6).** Vitesses initiales  $v_0$  de formation en  $H_2O_2$  et en espèces oxydantes par différents procédés d'oxydation avancés comparées à la constante de vitesse de décoloration du colorant RG12.

Cette étude préliminaire nécessite davantage d'investigations, avec la nécessité de bien confirmer ces premiers résultats et d'étendre le champ d'action à d'autres fréquences 20 et 1600 kHz, puisqu'il a été observé dans la littérature que la synergie la plus importante s'obtenait aux basses fréquences 20 kHz grâce à l'effet mécanique des ultrasons, permettant de renouveler constamment les sites actifs du photocatalyseur.

## REFERENCES CHAPITRE III

- Berkowski K. L., Potisek S. L., Hickenboth C. R., Moore J. S., Ultrasound-Induced Site-Specific Cleavage of Azo-Functionalized Poly(ethylene glycol), *Macromolecules* 38, 22 (2005) 8975-8978.
- Colussi, A. J.; Weavers, L. K.; Hoffmann, M. R. Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry., *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 6927-6934.
- Chowdhury P., Viraraghavan T., Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review, *Science of The Total Environment* 407, 8 (2009) 2474-2492.
- David B., Lhote M., Faure V., Boule P. .Ultrasonic and photochemical degradation of chlorpropham and 3-chloroaniline in aqueous solution., *Wat.Res.*, 32(8) (1998),2451-246.
- Davydov L., Reddy E. P., France P., Smirniotis P. G., Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous systems on TiO<sub>2</sub> powders, *Applied Catalysis B: Environmental* 32, 1 (2001) 95-105.
- De Souza-Barboza, J. C.; Pétrier, C.; Luche, J. L. " Some fundamental aspects of the sonochemical Barbier reaction" *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 1212.
- Dähnke S., Swamy K.M., Keil F.J., *Ultrason. Sonochem.* 6 (1999) 31.
- Entezari M. H. and Kruus p." Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects" *Ultrasonics Sonochemistry*, 1996, 3, 19.
- Flannigan D.J., Suslick K.S., Plasma Formation and Temperature Measurement during Single-Bubble Cavitation, *Nature* 434 (2005) 52.
- Harada H., Sonophotocatalytic decomposition of water using TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Ultrasonics Sonochemistry* 8, 1 (2001) 55-58.
- Henglein, A. Sonochemistry: Historical Developments and Modern Aspects, *Ultrasonics*, 25, (1987), 6-16.
- Hamdaoui O., Naffrechoux E., Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 1 (2009) 15-22.
- Inoue M., Okada F., Sakurai A., Sakakibara M., A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 4 (2006) 313-320.
- Ince NH, Tezcanli G, Belen RK, Apikyan IG. Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Appl Catal B Environ* 2001;29:167–76.
- Joseph J.M., Destailats H., Hung H., Hoffmann M.R., The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 301–307.
- Joseph C. G., Li Puma G., Bono A., Krishnaiah D., Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 5 (2009) 583-589.
- Koda S., Kimura T., Kondo T., Mitome H., A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 3 (2003) 149-156.
- Luche, J-L. developments of the new experimental theory of sonochemistry initiated in Grenoble" *Ultrasonics*, 1992, 30, (30), 156.
- Lepoint T., Mullie F., What exactly is cavitation chemistry? *Ultrason. Sonochem.* 1994,1(1):13–22.
- Li Puma. G, Bono. A, Krishnaiah. D, Collin. J.G, Preparation of titanium dioxide

- photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper, *Journal of Hazardous Materials* 157, 2–3 (2008) 209-219.
- Naffrechoux E.**, Chanoux S., Petrier C. and Suptil J., *Ultrasonics. Sonochem.*, 7, 255 (2000) 28.
- Margulis MA., *Fundamental aspects of sonochemistry. Ultrasonics*, 1992;30(3):152–5.
- Mason T.J, Lorimer JP. *Sonochemistry: Theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*. New York: Ellis Horwood Ltd.; 1988.
- McNamara III W.B., Didenko Y.T., Suslick K.S., *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 7303.
- Leighton T.G., in: *The Acoustic Bubble*, Academic Press, London, 1994.
- Makino K., Mossoba M. M., Riesz P., *Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for hydroxyl and hydrogen free radicals (.cntdot.OH and .cntdot.H) by spin trapping*, *Journal of the American Chemical Society* 104, 12 (1982) 3537-3539.
- Ma C. Y., Xu J. Y., Liu X. J., *Decomposition of an azo dye in aqueous solution by combination of ultrasound and visible light*, *Ultrasonics* 44, Supplement, 0 (2006) 375-378.
- Mrowetz M., Pirola C., Selli E., *Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO<sub>2</sub>*, *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 4–5 (2003) 247-254.
- Maleki. A, A. Mahvi, R. Ebrahimi, Y. Zandsalimi, *Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution*, *Korean Journal of Chemical Engineering* 27, 6 (2010) 1805-1810.
- Nagata. Y, Mizuhoski. Y, Sostaric. J, Mulvaney. P, *Sonochemical reduction of gold particles in aqueous solution*, *Radiat res* 146 (1996) 333-338.
- Okitsu K., Iwasaki K., Yobiko Y., Bandow H., Nishimura R., Maeda Y., *Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes*, *Ultrasonics Sonochemistry* 12, 4 (2005) 255-262.
- Özen A.S., Aviyente V., Tezcanli-Guyer G., Ince N.H., "An Experimental and Modeling Approach to Decolorization of Azo Dyes by Ultrasound: Degradation of the Hydrazone Tautomer.", *Journal of Physical Chemistry A*, 109, (2005) 3506-3516.
- Petrier C., Francony A. *Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation.*, *Ultrason.Sonochem.*, 4, 295-300 (1997).
- Petrier C., Lamy M. F., Francony A., Benahcene A., David B., Renaudin V. and Gondrexon N. (1994) *Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: Comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz*. *J. Phys. Chem.* 98, 10514±10520.
- Pandit A. B., Gogate P. R., Mujumdar S., *Ultrasonic degradation of 2:4:6 trichlorophenol in presence of TiO<sub>2</sub> catalyst*, *Ultrasonics Sonochemistry* 8, 3 (2001) 227-231
- Peller J., Wiest O., Kamat P. V., *Sonolysis of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Solutions. Evidence for •OH-Radical-Mediated Degradation*, *The Journal of Physical Chemistry A* 105, 13 (2001) 3176-3181.
- Peller J., Wiest O., Kamat P. V., *Synergy of Combining Sonolysis and Photocatalysis in the Degradation and Mineralization of Chlorinated Aromatic Compounds*, *Environmental Science & Technology* 37, 9 (2003) 1926-1932.
- Richards W.T., Loomis A.L., *The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey*, *J. Am. Chem. Soc.* 1927, 49, 3086 - 3100.
- Reisse, J.; Yang, D-H.; maeck, M.; Vandercammen, J.; Vander dockt, E. "Sonochemistry: a systematic study of the maleate-fumarate isomerization in the presence of alkyl bromides" *Ultrasonics*, 1992, 30, 397



- Riesz, P.; Kondo, T. "Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications" *Free Radical Biology & Medicine*, 1992, 13, 247
- Ragaini V., Selli E., Letizia Bianchi C., Pirola C., Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: kinetic and energetic comparison with other techniques, *Ultrasonics Sonochemistry* 8, 3 (2001) 251-258.
- Suslick K. S., Hammerton D. A., Cline R. E., The sonochemical hot spot, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 5641.
- Suslick K.S. The chemical effect of ultrasound. *Sci. Am.* 1989;260:80–6.
- Suslick K.S. Sonochemistry. *Science* 1990;247(3):1439–45.
- Suslick K. S., Didenko Y., Fang M. M., Hyeon T., Kolbeck K. J, McNamara W. B. III, Stock N. L., Peller J., Vinodgopal K., P. V. Kamat, Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation, *Environmental Science & Technology* 34, 9 (2000) 1747-1750.
- Selli E., Synergistic effects of sonolysis combined with photocatalysis in the degradation of an azo dye, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 24 (2002) 6123-6128.
- Silva A. M. T., Nouli E., Carmo-Apolinário Â. C., Xekoukoulotakis N. P., Mantzavinos D., Sonophotocatalytic/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation of phenolic compounds in agro-industrial effluents, *Catalysis Today* 124, 3–4 (2007) 232-239.
- Shirgaonkar I. Z., Pandit A. B., Sonophotochemical destruction of aqueous solution of 2,4,6-trichlorophenol, *Ultrasonics Sonochemistry* 5, 2 (1998) 53-61.
- Theron P., Pichat P., Guillard C., Petrier C., Chopin T., Degradation of phenyltrifluoromethylketone in water by separate or simultaneous use of TiO<sub>2</sub> photocatalysis and 30 or 515 kHz ultrasound, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1, 19 (1999) 4663-4668.
- Tuziuti T., Yasui K., Iida Y., Taoda H., Koda S., Effect of particle addition on sonochemical reaction, *Ultrasonics* 42, 1–9 (2004) 597-601.
- Tauber M. M., Guebitz G. M., Rehorek A., Degradation of Azo Dyes by Laccase and Ultrasound Treatment, *Applied and Environmental Microbiology* 71, 5 (2005) 2600-2607.
- Vajnhandl S., Le Marechal A. M., Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5, *J Hazard Mater* 141, 1 (2007) 329-335.
- Vinodgopal K., Peller J., Makogon O. and Kamat P. V., Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, Remazol Black B, PII: *Wat. Res.* 32 (1998)12, 3646±3650.
- Weissler, A.; Cooper, H. W.; Snyder, S. "Chemical effect of ultrasonic waves : oxidation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride" *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 1769.
- Yasui K., Tuziuti T., Sivakumar M., Iida Y., Theoretical study of single-bubble sonochemistry, *The Journal of Chemical Physics* 122, 22 (2005) 224706.
- Yusuf G. and Adewuyi, Sonochemistry in Environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8557-8570.

Les objectifs qui avaient initialement fixés lors du démarrage de la thèse ont été atteints. Au niveau expérimental en Laboratoire, les mises en place d'un procédé photocatalytique en suspension aqueuse opérant dans un réacteur en batch, d'un procédé en lit fixe travaillant en recirculation, ainsi que d'un procédé mettant en œuvre les ultrasons et le couplage avec la photocatalyse ont pu être réalisées et maîtrisées. La compréhension des phénomènes fondamentaux a constitué également une grande part de notre travail et les résultats obtenus sont prometteurs.

Il a été montré sur le phénol, que pour les photocatalyseurs classiquement utilisés, ZnO présentait une activité photocatalytique légèrement supérieure à celle du TiO<sub>2</sub> alors que la plus faible résistivité observée pour TiO<sub>2</sub>-P25 impliquait théoriquement une meilleure circulation électronique au sein de ce dernier matériau. Sous la même forme cristallographique anatase, le TiO<sub>2</sub> possédant le plus faible diamètre de grain s'avère être le plus actif. La meilleure photoréactivité du TiO<sub>2</sub>-P25 par rapport aux photocatalyseurs constitués à 100% d'anatase, peut provenir de la partition anatase/rutile (80/20 %) et du fait que le TiO<sub>2</sub>-P25 est formé d'un seul cristallite, signifiant que tout le grain peut être considéré comme actif.

La dégradation photocatalytique d'une autre molécule modèle, le colorant Vert Cibacron (RG12) utilisé par l'industrie textile, a été étudiée en suspension aqueuse en présence de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>-P25. La décoloration de la suspension est effective après 90min de traitement et s'accompagne d'une minéralisation partielle de 60% pour une concentration initiale en RG12 de 10-40 mgL<sup>-1</sup>. Afin d'appréhender le mécanisme général de la photocatalyse et notamment de savoir si le processus se déroule à la surface ou non du matériau, des investigations thermodynamique et cinétique ont été menées sur l'adsorption. La chimisorption s'est avérée être le processus spontané endothermique majoritaire qui se déroulait à la surface du photocatalyseur. Par ailleurs, la cinétique d'adsorption suit globalement une loi de pseudo-ordre deux accompagné d'un mécanisme de diffusion intraparticulaire également observé aux fortes concentrations en colorant, mettant en avant les mésopores du matériau.

La modélisation du processus photocatalytique de dégradation du colorant a été examinée vis à vis des différents modèles issus de la littérature : le modèle classique de Langmuir-Hinshelwood, de Ollis et le modèle Direct-indirect (D-I). Une corrélation satisfaisante a été trouvée entre la constante de vitesse de photodégradation du colorant et le flux de photon comme prédit par les modèles de Ollis et D-I, mais pas avec la concentration en colorant. Il a été nécessaire pour cela de faire une étude complète pour différentes

concentrations initiales en colorant (20 à 120 mg/L) et pour différents flux de photon (250-750 W/m<sup>2</sup>). Afin d'appréhender l'influence de la concentration sur les cinétiques, un modèle faisant intervenir une adsorption compétitive des espèces à la surface du photocatalyseur a été élaboré avec succès. Les molécules de colorant, de sous-produits de dégradation, les molécules d'eau et ions hydroxydes, ainsi que le dioxygène présent en solution et à la surface du TiO<sub>2</sub> sont supposées entrer en compétition vis à vis des mêmes sites d'adsorption. Le modèle conduit alors à démontrer que l'inverse de la constante de dégradation photocatalytique du colorant dépend d'un polynôme du second degré de la concentration initiale du colorant de départ.

Pour échapper au défaut majeur engendré par l'utilisation de photocatalyseur en suspension aqueuse, la fixation du TiO<sub>2</sub> sur plaque de verre par la méthode PMTP (évaporation de l'eau d'une suspension aqueuse de TiO<sub>2</sub>-P25 déposée sur plaque de verre, suivie d'une calcination à 475°C) a été réalisée. La caractérisation des dépôts par MEB et DRX a permis de montrer que ceux-ci étaient homogènes avec une densité de 0,26 mg de TiO<sub>2</sub> /cm<sup>2</sup>. Les performances de ce TiO<sub>2</sub> supporté ont été comparées au procédé photocatalytique classique en suspension aqueuse sur le colorant (vert cibacron) dans un réacteur à recirculation de 500 mL dont les conditions optimales de fonctionnement ont été déterminées. L'approche cinétique a démontré que le modèle de Langmuir Hinselwood n'est pas adapté à la description de nos résultats expérimentaux. Le modèle cinétique proposé précédemment (compétition d'adsorption à la surface du TiO<sub>2</sub>) semble mieux décrire nos résultats. Il a été montré également que l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,1% en volume) accélèrait la réaction photocatalytique en générant des radicaux hydroxyles, mais que pour des pourcentages plus élevés, ce réactif devenait un piègeur de trous et de radicaux hydroxyles.

Enfin dans le but d'obtenir la meilleure dégradation possible du colorant, le couplage photocatalyse/sonolyse a été étudié et le dosage des espèces actives générées par chaque technique réalisé. Une synergie est apparue lors du couplage de la photocatalyse sous irradiation solaire en présence d'ultrasons 500 kHz. Nous avons observé que le suivi du peroxyde d'hydrogène n'était pas un paramètre permettant d'établir une prévision sur la dégradation du colorant, en milieu hétérogène, en présence de particules de TiO<sub>2</sub>, mais que le suivi de la réaction de Weissler pouvait au contraire être un bon indicateur de la photo/sonoréactivité. Cependant des investigations supplémentaires sont nécessaires afin de mieux appréhender les paramètres conduisant à l'apparition d'une synergie dans le couplage ultrasons/photocatalyse.

## Abstract

The first part of this work is dedicated to the evaluation of the photocatalytic efficiency of semiconductors ZnO, TiO<sub>2</sub> P25, and two other titanium dioxides (anatase 100%). The comparison was based on determining the physical properties of photocatalysts, mainly: the particle diameter, crystallite size, crystallographic structure, electronic properties, chemical composition and the adsorption capacity. The photocatalytic efficiency was tested with phenol as target molecule. While comparable photocatalytic activity was found with ZnO and TiO<sub>2</sub> P25, the lowest resistivity was observed with TiO<sub>2</sub> P25, which means that a better electronic circulation occurs in this last photocatalyst compared to ZnO, but also that there is another fundamental parameter governing the reactivity. Under the same crystallographic form, 100% anatase, the photoreactivity of TiO<sub>2</sub> is slightly higher with the photocatalyst having the lowest grain's diameter. The highest photoreactivity of TiO<sub>2</sub> P25 can be explained by the partition anatase/rutile (80/20%), a higher electronic circulation and by the fact that TiO<sub>2</sub> P25 is formed from a single crystallite, where any grains are considered as photoactive.

Second part concerns the photocatalytic degradation of dye Cibacron Green (RG12) used by textile industry, in aqueous suspension in the presence of titanium dioxide TiO<sub>2</sub> P25. Discoloration of the suspension was effective after 90min treatment with a partial mineralization 60% of the initial dye (10-40 mgL<sup>-1</sup>). To determine the general mechanism of the photocatalytic process, especially if the surface of the material is involved or not, thermodynamic and kinetic investigations were investigated on adsorption. Chemisorption was found to be the majority endothermic spontaneous process occurring on the surface of the photocatalyst. Moreover, the adsorption kinetics follows a pseudo-second order law with a intraparticle diffusion mechanism which was observed at higher concentrations (80-120 mgL<sup>-1</sup>) highlighting the mesopores of TiO<sub>2</sub>. As the Langmuir-Hinshelwood, Ollis and Direct – Indirect models were unable to fully describe our experimental results, a new model involving a competitive adsorption of species on the surface of the photocatalyst was developed. Dye molecules, byproducts of degradation, water molecules, hydroxide ions and the oxygen present in solution are assumed to compete with respect to the same sites of adsorption at the TiO<sub>2</sub> surface. The model showed that the inverse of the constant of the dye photocatalytic degradation depended on a second degree polynomial of the initial concentration of initial dye.

Binding experiments of TiO<sub>2</sub> on glass plates by the method PMTP were carried out in order to work with supported TiO<sub>2</sub> in a dedicated reactor having a recirculation of 0.5 L and where optimum operating conditions were determined. Characterization of deposits by SEM and XRD showed that they were homogeneous with a density of 0.26 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>. Performances of the supported TiO<sub>2</sub> were compared to the conventional photocatalytic process in aqueous suspension by studying the discoloration of the previous dye Cibacron green. The competitive adsorption model elaborated well described experimental results.

Final examination was done by coupling photocatalysis and sonolysis for the degradation of Cibacron Green. The determination of the active species generated by each technique was performed. A synergy was observed under solar irradiation of TiO<sub>2</sub> in the presence of 500 kHz ultrasound which could provide from an extensive mass transfer of the dye on the photocatalyst induced by ultrasounds.

## Résumé

La première partie de ce travail est consacrée à l'évaluation de l'efficacité photocatalytique de plusieurs semiconducteurs ZnO, TiO<sub>2</sub>-P25, ainsi que deux autres dioxydes de titane dénommés composés d'anatase à 100%. La comparaison est basée sur la détermination des propriétés physiques des photocatalyseurs, principalement : le diamètre des particules, la taille des cristallites, la structure cristallographique, les propriétés électroniques, la composition chimique ainsi que la capacité d'adsorption. L'efficacité photocatalytique est testée sur le phénol, un polluant modèle. Alors que ZnO présente une activité photocatalytique légèrement supérieure à celle des différents TiO<sub>2</sub>, c'est pour le TiO<sub>2</sub> P25, que la plus faible résistivité a été observée, impliquant une meilleure circulation électronique au sein de ce dernier. Il existe donc un autre paramètre fondamental qui gouverne la réactivité, comme l'existence de différentes formes cristallographiques anatase, rutile pour le TiO<sub>2</sub>. Pour une même variété anatase (100%), une meilleure photoréactivité est obtenue avec le matériau possédant le plus faible diamètre de grain. Cependant la constante de vitesse photodégradation du phénol avec le TiO<sub>2</sub>-P25 est 1,3 fois plus grande que celles obtenues avec les photocatalyseurs constitués à 100% d'anatase. Si la partition anatase/rutile (80/20%) est donc importante, le fait que le TiO<sub>2</sub>-P25 soit formé d'un seul cristallite le semble tout autant, car c'est alors tout le grain qui peut être considéré comme actif.

Une seconde partie est dédiée à l'étude de la dégradation photocatalytique d'un colorant, le Vert Cibacron (RG12) utilisé dans l'industrie textile. Le travail est réalisé en suspension aqueuse en présence de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>-P25. La décoloration de la suspension est effective après 90min de traitement et s'accompagne d'une minéralisation partielle de 60% pour une gamme de concentration initiale en RG12 entre 10-40 mgL<sup>-1</sup>. Pour déterminer le mécanisme général de la photocatalyse, notamment de savoir si le processus se déroule ou non à la surface du matériau, des investigations thermodynamiques et cinétiques ont été menées sur l'adsorption du colorant sur TiO<sub>2</sub>-P25. La chimisorption s'est avérée être le processus spontané endothermique majoritaire se déroulant à la surface du photocatalyseur. Par ailleurs, la cinétique d'adsorption suit globalement une loi de pseudo-ordre deux accompagnée d'un mécanisme de diffusion intraparticulaire également observé aux fortes concentrations (80-120 mgL<sup>-1</sup>) mettant en avant les mésopores du matériau. Un modèle faisant intervenir une adsorption compétitive des espèces à la surface du photocatalyseur a été élaboré. Les molécules de colorant, de sous-produits de dégradation, les molécules d'eau et ions hydroxydes, ainsi que le dioxygène présent en solution et à la surface du TiO<sub>2</sub> sont supposés entrer en compétition vis à vis des mêmes sites d'adsorption. Le modèle conduit à démontrer que l'inverse de la constante de dégradation photocatalytique du colorant dépend d'un polynôme du second degré de la concentration initiale du colorant de départ.

Afin de contrecarrer le problème récurrent de la filtration des suspensions aqueuses de TiO<sub>2</sub>, la fixation de TiO<sub>2</sub> par la méthode PMTP sur des plaques de verre ont été étudiée. La caractérisation des dépôts par MEB et DRX a permis de montrer que ceux-ci étaient homogènes avec une densité de 0,26 mg de TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>. Les performances du TiO<sub>2</sub> supporté ont été comparées au procédé photocatalytique classique en suspension aqueuse sur le colorant Vert Cibacron dans un réacteur à recirculation de 500 mL dont les conditions optimales de fonctionnement ont également été déterminées. Le modèle de compétition d'adsorption des espèces à la surface du photocatalyseur précédent, s'est montré adapté à décrire les résultats expérimentaux comparativement au modèle de Langmuir Hinselwood.

Enfin, le couplage photocatalyse/sonolyse a été examiné pour la dégradation du vert cibacron. Le dosage des espèces actives générées par chaque technique a été réalisé. Une synergie est apparue lors du couplage de la photocatalyse sous irradiation solaire en présence d'ultrasons 500 kHz.

## ملخص

TiO<sub>2</sub> P25 ويخصص الجزء الأول من هذا العمل إلى تقييم كفاءة بهوتوكاتاليتيك من أكسيد الزنك أشباه الموصلات عدة، ويستند المقارنة على تحديد الخصائص. بنسبة 100% Anatase واثنين من المركبات الأخرى تسمى ثاني أكسيد التيتانيوم ، أهمها: قطر الجسيمات، وحجم الكريستال، التركيب البلوري، والخصائص الإلكترونية، photocatalysts الفيزيائية لل بينما أكسيد الزنك. يتم اختبار كفاءة بهوتوكاتاليتيك على الفينول، نموذج الملوثات. والتركيب الكيميائي وقدرة الامتزاز ، لوحظ أقل مقاومة، مما يعني P25 هو TiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> النشاط المعارض بهوتوكاتاليتيك أعلى قليلا من ذلك من مختلف هناك مقياس آخر الأساسية التي تحكم التفاعلات، عن وجود أشكال مختلفة البلورات. تداول أفضل للكهرباء في داخلها مع المواد المحسنة مع قطر photoreactivity ، يتم الحصول على (100%) anatase لنفس. TiO<sub>2</sub> ، الروتيل anatase هو 1.3 مرة أكبر من تلك التي حصلنا P25-TiO<sub>2</sub> ومع ذلك، فإن معدل ثابت من التحلل الضوئي الفينول مع أقل الحبوب الروتيل (80/20%) لذا فمن المهم / anatase إذا كان القسم. 100% anatase مصنوعة من photocatalysts عليها مع من الكريستال واحد يبدو هو نفسه، لأن ذلك هو عندما تكون جميع الحبوب التي يمكن أن تعتبر TiO<sub>2</sub>-P25 أن يتكون نشطة.

المستخدمة في (RG12) الأخضر Cibacron وقد خصص الجزء الثاني لدراسة تدهور بهوتوكاتاليتيك من الصبغة، تلون تعليق فعال بعد P25-TiO<sub>2</sub> ويجرى العمل في التعليق المائي في وجود ثاني أكسيد التيتانيوم. صناعة الغزل والنسيج لتحديد آلية RG12-1 الأولية MGL ويترافق مع تمعدن جزئية من 60% لمجموعة من تركيز 10-40 min العلاج 90 عامة لتحفيز ضوئي، بما في ذلك عملية سافوي إذا هو ما إذا كان أو لم يكن سطح المادة، وأجريت تحقيقات الحرارية تم العثور على أن تكون عفوية بالكيمياء الأغلبية عملية ماص. P25-TiO<sub>2</sub> والحركية خارج على امتزاز الصبغة على وبالإضافة إلى ذلك، فإن حركية امتزاز يلي عموما قانون الزائفة الثانية وذلك. للحرارة التي تحدث على سطح حفاز ضوئي mesopores تسليط الضوء على و (MGL-1) وحظ أيضا على تركيزات عالية (80-120 intraparticle برفقة آلية نشر جزيئات الصبغة، والمنتجات. وتم إعداد نموذج تنطوي على امتصاص تنافسية الأنواع على سطح حفاز ضوئي للمادة الثانوية من تدهور، ويفترض أن جزيئات الماء وأيونات الهيدروكسيل، وكذلك فإن هذا الاوكسجين في الحل وعلى سطح النموذج يؤدي إلى إظهار أن معكوس ثابت من تدهور بهوتوكاتاليتيك من الصبغة. للتنافس ضد مواقع الامتزاز نفسه TiO<sub>2</sub> يعتمد على كثيرات الحدود من الدرجة الثانية للتركيز الأولي للصبغة البداية على لوحات pMTP تمت دراسة طريقة تحديد TiO<sub>2</sub>، TiO<sub>2</sub> لمواجهة مشكلة متكررة من الترشيح للتعليق مائي من دعم الأداء ومقارنة. 2/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub> أنها تتفق مع كثافة 26،0 ملغ XRD و SEM وأظهرت توصيف الودائع بنسبة. الزجاج الصبغة في مفاعل حلقة مع 500 مل من Cibacron بهوتوكاتاليتيك التقليدية في تعليق مائي من الأخضر TiO<sub>2</sub> لعملية امتزاز الأنواع على سطح حفاز ضوئي السابقة compétition أثبت نموذج. ظروف التشغيل المثلى وحددت أيضا Hinschelwood مناسبة لوصف النتائج التجريبية مقارنة مع نموذج انجميور وقد تحقق الجرعة من الأنواع النشطة. الخضراء cibacron اقتران تحفيز ضوئي / لتحلل sonolysis وأخيرا، تم فحص حدث التآزر خلال اقتران تحفيز ضوئي تحت أشعة الشمسية في وجود 500 كيلو هرتز الموجات. التي تولدها كل أسلوب فوق الصوتية