

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

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :

THESE

PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

DOCTORAT en SCIENCES
Spécialité : Chimie physique et analytique

ETUDE COMPARATIVE DE LA PHOTODÉGRADATION D'UN
COLORANT CATIONIQUE ET D'UN COLORANT ANIONIQUE EN
PHASE HOMOGÈNE ET HÉTÉROGÈNE: MODÉLISATION DES
CINÉTIQUES À L'AIDE DES PLANS D'EXPÉRIENCES

Par

M^{me} Nassima LAID

Soutenu le: 11/05/2017

Devant le jury :

Président :	Mr. Tahar SEHILI	Professeur	Université Frères Mentouri, Constantine.
Rapporteur :	Mme. Razika ZOUAGHI	Professeur	Université Frères Mentouri, Constantine.
Examineur :	Mr. Rachid DELIMI	Professeur	Université Badji Mokhtar, Annaba.
Examineur :	Mr. Oualid HAMDAOUI	Professeur	Université Badji Mokhtar, Annaba.

REMERCIEMENTS

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Frères Mentouri de Constantine.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr le Professeur **Tahar SEHILI**, Directeur du laboratoire LSTE, d'abord pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, pour son aide constante et efficace et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude, et mes sentiments de respect.

Je voudrais remercier Mme **Razika ZOUAGHI**, Professeur à l'Université de Frères Mentouri à Constantine et directrice de mon mémoire, qu'elle accepte l'expression de ma respectueuse reconnaissance d'avoir accepté de diriger ce travail. Qu'elle soit assurée de mon entière gratitude pour son aide précieuse et son encouragement.

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

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

Mes sincères remerciements vont aussi vers Mr le Professeur Rabah Bensaha et l'équipe de son laboratoire, au département de physique de l'Université de Frères Mentouri, pour leur aide précieuse dans la réalisation des analyses de la caractérisation des catalyseurs (DRX et la spectrométrie Raman).

Enfin, je remercie chaleureusement l'ensemble du personnel du laboratoire LSTE pour leur aide précieuse, leur encouragement, leur bonne humeur, l'esprit d'équipe et de coopération qu'ils n'ont cessé de manifester à mon égard durant ce travail.

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

SOMMAIRE

Abréviations et symboles	
Liste des figures	
Liste des tableaux	

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : *SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE*

I. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE	5
--	----------

I.1. Généralité	5
I.2. Le radical hydroxyle	7
I.2.1. Réactivité des radicaux hydroxyles (OH)	7
I.2.2. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles	7
I.2.3. Inhibition et promotion des réactions d'oxydation par les radicaux libres	8

II. PROCÉDES NON-PHOTOCHIMIQUES D'OXYDATION AVANCÉS	9
--	----------

II.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène	9
II.1.1. Procédé de Fenton	9
II.1.2. La peroxonation	9
II.2. Procédés d'oxydation d'origine physique	9
II.2.1. Procédés d'oxydation électrochimique	9
II.2.2. Procédés d'oxydation sonochimique.....	10

III. PROCÉDES PHOTOCIMIQUES D'OXYDATION AVANCÉS	11
--	-----------

III.1. Procédés photochimiques en phase homogène.....	11
III.1.1. Procédé de photo-Fenton (UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).....	12
III.1.2. Photolyse de l'ozone (UV/O ₃).....	12
III.1.3. Procédé de la photo-peroxonation (UV/H ₂ O ₂ /O ₃).....	12
III.1.4. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H ₂ O ₂)	12
III.1.4.1. Influence de certains paramètres sur la dégradation des composés organiques par le couplage UV/H ₂ O ₂	13
III.1.4.2. Recherches antérieures sur le procédé UV/H ₂ O ₂	14
III.1.4.3. Application du procédé UV/H ₂ O ₂ pour dégrader les composés organiques	15

IV- PROCÉDES PHOTOCIMIQUES EN PHASE HÉTÉROGÈNE : LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE	14
---	-----------

IV. 1. Introduction	14
IV. 2. Principe de la photocatalyse hétérogène	14
IV. 3. Mécanisme réactionnel de la photocatalyse hétérogène.....	15
IV. 4. Le photocatalyseur TiO ₂	17
IV. 5. Adsorption des composés organiques sur la surface du TiO ₂	18

IV.5. 1. Concepts sur l'adsorption.....	18
IV. 5.2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	19
IV. 5.3. Adsorption physique (ou physisorption).....	19
IV. 5.4. Description du mécanisme d'adsorption	19
IV. 5.5. Isothermes d'adsorption.....	20
IV. 5.6. Classification des isothermes d'adsorption.....	21
IV. 5.7. Modélisation des isothermes concaves	22
IV. 5.7.1. L'isotherme de Langmuir	22
IV. 5.7.2. L'isotherme de Freundlich	23
IV. 6. Application de la photocatalyse hétérogène pour la dégradation des colorants	24
IV. 6.1. Généralité sur les colorants	24
IV. 6.2. Classification des colorants.....	25
IV. 6.3. Toxicité des colorants	27
IV. 6.3.1 Toxicité des triphénylméthanes.....	27
IV. 6.3.2 Toxicité des xanthènes.....	28
IV. 6. 4. Pollution des eaux par les colorants.....	28
IV. 7. Influence des paramètres opératoires sur la photocatalyse hétérogène	29
IV. 7. 1. Influence de la concentration initiale en colorant.....	29
IV. 7. 2. Influence du flux lumineux et la durée d'irradiation	30
IV. 7. 3. Influence des caractéristiques physico-chimiques du photocatalyseur	31
IV.7.3.1. Influence de la structure et la phase cristallographique	31
IV. 7.3.2. Influence de la taille des cristallites et la surface spécifique.....	32
IV. 7.4. Influence de la charge en surface du colorant et le type de colorants sur le processus photocatalytique	32
IV. 7.5. Influence du pH.....	34
IV.8. Recherches antérieures sur l'utilisation des POA et particulièrement le procédé photocatalytique à la dégradation des deux polluants choisis dans cette étude : l'Eosine Jaunâtre et le Vert de Malachite.....	36
V- MODELISATION ET OPTIMISATION DE LA DEGRADATION DES COLORANTS PAR LES PLANS D'EXPERIENCE	38
V. 1. Concepts sur les plans d'expérience.....	38
V. 2. Terminologie	39
V. 3. Méthodologie expérimentale.....	40
V. 4. Application de la méthodologie des plans d'expériences à l'optimisation des processus de dégradation photocatalytique des colorants	41
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

I-PRODUITS ET REACTIFS	53
I.1. Colorants.....	53
I.1.1. Vert de Malachite	53
I.1.2. Eosine Jaunâtre.....	54
I-2. Réactifs commerciaux.....	55

II- CARACTERISATION DES PHOTOCATALYSEURS	55
II.1. Spectroscopie FTIR	55
II.2. La diffraction par rayons X (DRX)	58
II.3. La spectrométrie Raman	60
III- PHOTOREACTEUR ET SOURCE D'IRRADIATION	61
III.1. Irradiation photochimique à 254 nm.....	62
III.2. Irradiation photocatalytique à 365 nm.....	63
III.3. Irradiation solaire.....	64
IV-PROCEDURE EXPERIMENTALE	64
IV.1.Préparation des solutions aqueuses des colorants.....	64
IV.2. Mesure du pH de la solution.....	64
IV.3. Mesure de l'irradiance.....	65
V- PROTOCOLE EXPERIMENTAL	65
V.1. Etude de l'adsorption du colorant sur les particules de TiO ₂	65
V.2. Etude de la photocatalyse du colorant à 365 nm.....	66
V.3. Etude de la photolyse du colorant à 254nm.....	66
VI-METHODES D'ANALYSES	66
VI.1. Analyses de la concentration par spectrophotométrie UV-Visible	66
VI.1. 1. Spectre UV-Visible du Vert de Malachite	69
VI.1. 2. spectre UV- Visible de l'Eosine Jaunâtre	69
VI.2. Analyses de la minéralisation par la DCO.....	70
VI.3. Analyses de la minéralisation par le COT	72
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	74

CHAPITRE III: PHOTODEGRADATION EN MILIEU HOMOGENE

PARTIE I: Dégradation de l'EJ et le VM par le système UV et UV/H₂O₂ à 254 nm.

I. INTRODUCTION	75
II. EVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTOCHEMIE DE L'EJ ET LE VM PAR L'ENERGIE UV A 254 nm.....	76
II.1. Cinétique de la dégradation photochimique	76
II.2. Minéralisation des deux colorants par photolyse directe	78
II.3. Evaluation de l'influence de certains paramètres sur la photolyse directe des deux colorants.....	79
II.3.1. Influence de la concentration initiale du colorant.....	79
II.3.2. Influence du flux photonique.....	80
II.3.3. Influence du pH.....	81
III. EVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTOCHEMIE DE L'EJ ET LE VM PAR LE SYSTEME UV/H₂O₂.....	82
III.1. Cinétique de la dégradation par le système UV/H ₂ O ₂	82
III.2. Minéralisation des deux colorants par le procédé UV/H ₂ O ₂	85

III.3. Influence de la concentration initiale du H ₂ O ₂	86
IV. CONCLUSION	88

PARTIE 2: Modélisation de la dégradation du VM par le procédé UV/H₂O₂

I. PRESENTATION DU PLAN D'EXPERIENCES	89
I.1. Domaine expérimental	89
I.2. Choix du plan d'expérience	90
II. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	91
III. RESULTATS ET DISCUSSION	92
III.1. estimation des coefficients de régression.....	95
III.2. Effets principaux des facteurs.....	96
III.3. Interactions entre les facteurs et optimisation des paramètres.....	97
IV. CONCLUSION	99
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	101

CHAPITRE III: PHOTODEGRADATION EN MILIEU HETEROGENE

PARTIE 1: Adsorption de l'ÉJ et le VM sur le TiO₂

I. INTRODUCTION	102
II. DETERMINATION DU TEMPS D'ÉQUILIBRE D'ADSORPTION	103
III. CINÉTIQUE D'ADSORPTION	105
i. Modèle du pseudo-premier ordre.....	105
ii. Modèle du pseudo-second ordre.....	106
IV. PARAMETRES THERMODYNAMIQUES	108
V. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	110
V.1. Isotherme de Langmuir et de Freundlich.....	110
V.2. Isotherme de Temkin	113
V.3. Classification des isothermes d'adsorption.....	114
VI. CONCLUSION	116

PARTIE 2: Dégradation photocatalytique de l'ÉJ et le VM.

I. INTRODUCTION	117
II. EVALUATION DE LA REACTION PHOTOCATALYTIQUE DE L'ÉJ ET LE VM PAR L'ENERGIE UV	119
II.1. Expériences préliminaires: Adsorption et photolyse	119
II.2. Photocatalyse des deux colorants par le procédé photocatalytique UV/TiO ₂	121

II.2.1. Evolutions spectrales de l'ŒJ et le VM sous UV/TiO ₂	121
II.2.2. Cinétique de la dégradation par UV/TiO ₂	122
II.3. Minéralisation du VM et l'ŒJ par le procédé photocatalytique (UV/TiO ₂).....	125
II.3.1. Suivi de la minéralisation par la DCO	125
II.3.2. Suivi de la minéralisation par le COT.....	126
III. FACTEURS INFLUENÇANT LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DES COLORANTS	133
III.1. Influence de la concentration du polluant	133
III.1.1. Modèle de Langmuir-Hinshelwood	135
III.1.2. Taux de recouvrement de la surface.....	137
III.2. Influence de la concentration du catalyseur.....	139
III.3. Influence du pH	140
III.4. Influence de type de catalyseur	143
III.4.1. A pH naturel	144
III.4.2. A différent pH.....	146
III.4.3. Effet des sources de Protons de pH.....	148
III.5. Influence du flux lumineux.....	150
III.6. Influence de la température.....	151
III.7. Influence de l'ajout du peroxyde d'hydrogène.....	154
III.7.1. A différentes concentrations	154
III.7.2. A différents pH.....	156
III.8. Influence de l'ajout des sels.....	157
III.8.1. Influence de l'ajout des ions HCO ₃	157
III.8.2. La présence simultanée de NaHCO ₃ et H ₂ O ₂	161
III.8.3. Influence de l'ajout des ions Cl	162
III.8.4. Comparaison de l'effet accélérateur ou inhibiteur des sels sur l'adsorption et la photocatalyse.....	165
III.8.5. Effet des contre-cations de chlorure Cl	167
IV. EVALUATION DE LA REACTION PHOTOCATALYTIQUE PAR L'ENERGIE SOLAIRE	168
IV.1. Expériences préliminaires : La photolyse directe	168
IV.2. Dégradation des colorants par photocatalyse sous le rayonnement solaire.....	169
IV.3. Comparaison de la dégradation avec le réacteur du laboratoire.....	170
IV.4. Suivi de la dégradation photocatalytique des deux colorants sous l'irradiation solaire par la DCO	171
V. CONCLUSION	173
<u>PARTIE 3</u>: Modélisation de la dégradation photocatalytique de l'ŒJ et le VM	
I. INTRODUCTION	176
II. PRESENTATION DU PLAN D'EXPERIENCES	177
II.1. Domaine expérimental	177
II.2. Choix du plan d'expérience	178
III. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	179
III.1. Choix des réponses du modèle.....	179
III.2. Matrice d'expérience	180

III.3. Résultats d'expérience	182
IV. DISCUSSION DES RESULTATS	183
IV.1. Evaluation de la qualité du modèle.....	183
IV.1.1. La régression linéaire	183
IV.1.2. Examen des résidus	185
IV.2. Estimation des coefficients de régression	189
IV.3. Effets principaux des facteurs.....	191
IV.4. Evaluation des interactions possibles entre les paramètres.....	193
IV.5. Optimisation des paramètres.....	196
V. CONCLUSION	200
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	202
CONCLUSION GENERALE	209

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

LSTE : Laboratoire des Sciences et Technologies

VM: Vert de Malachite

EJ : Eosine Jaunâtre

POA : Procédés d'Oxydation Avancés

DCO : Demande Chimique en Oxygène

COT : Carbone Organique Totale

UV : Ultra-Violet

M : Micropolluant

SP : Sous Produit

e : Electron

h⁺ : Trou positif

BC : Bande de Conduction

BV : Bande de Valence

TCE : Trichloréthylène.

COV : Composés Organiques Volatils

(HS)_{promoteur} : Promoteurs de radicaux libres

O¹(D) : Atome d'oxygène excité

Q_t : Quantité adsorbée à un instant t (mg g⁻¹)

Q_{max} : Capacité d'adsorption maximale par unité de masse d'un adsorbant (mg g⁻¹)

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg g⁻¹)

C₀ : Concentration initiale du colorant (mg L⁻¹)

C_t : Concentrations résiduelles du colorant à l'instant t (mg L⁻¹)

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg L⁻¹)

V: Volume de la solution (L)

m: Masse d'adsorbant (g)

K_L: Constante d'équilibre thermodynamique de Langmuir (L mg⁻¹)

K_f et n : Constantes caractéristiques de l'isotherme de Freundlich

DL50 : Dose Létale 50

Pzc : Point de zéro charge

DRX : Diffraction des Rayons X

RMN: Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire

FTIR : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier

HPLC : Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance

PDA : Détecteur à barrette de diodes

ESI : Ionisation par électronébuliseur

LC-MS: Chromatographie Liquide et Spectrométrie de Mass

D : Taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Scherrer

 : Longueur d'onde d'excitation

 : Angle de diffraction de Bragg

T : Transmittance définie par la relation

I₀ : Intensité lumineuse incidente

I_t : Intensité lumineuse transmise

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde (sans unité)

 : Coefficient d'extinction molaire ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

 : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm)

k_{app}: Constante de vitesse de réaction de pseudo premier ordre (min^{-1})

I : Intensité du flux photonique (mW cm^{-2}).

k₁ : Un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse du temps

k₂ : Constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

K_p: Constante de taux de diffusion intra-particulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)

K_d: Constante de distribution de sorption ($K_d = Q_e/C_e$)

R : Constante de gaz parfait ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Température (K)

K_L: Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$)

K_f : Constante de Freundlich ($L \text{ kg}^{-1}$)

Q : Variation d'énergie d'adsorption (J mol^{-1})

H : Variation de l'enthalpie du système (KJ mol^{-1})

S° : Variation de l'entropie ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

K_T : Constante de Temkin ($L \text{ mg}^{-1}$)

A₀ : Absorbance initiale

A_t : Absorbance à un instant t du traitement

V : Vitesse de dégradation photocatalytique ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

t: Temps d'irradiation (min)

 : Coefficient stoechiométrique de O₂ (La masse molaire d'oxygène = $32 \times 10^3 \text{ mg mol}^{-1}$)

N : Nombre de carbone

M_C: Masse molaire de carbone (g mol^{-1})

M_{Colorant} : Masse molaire du colorant (g mol^{-1})

R^2 : Coefficient de détermination

V_0 : Vitesse initiale de dégradation ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$)

K_{LH} : Constante de l'équilibre de l'adsorption (L mg^{-1})

K_c : Une constante qui dépend d'autres facteurs qui influencent le processus ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$)

τ_{UV} : Taux de recouvrement des sites actifs d'adsorption sous irradiation UV

τ_{obs} : Taux de recouvrement des sites actifs d'adsorption à l'obscurité

k_{app} : Constante apparent de dégradation photocatalytique (min^{-1})

k_0 : Constante indépendant de la température (min^{-1})

E_a : Energie apparente d'activation de la réaction de dégradation (J mol^{-1})

Y_{ads} : La réponse « taux d'adsorption »

$Y_{\text{dég}}$: La réponse « taux de dégradation photocatalytique »

$Y_{\text{prédit}}$: des valeurs calculées par le modèle (%)

$Y_{\text{résiduel}}$: valeurs des résidus (%)

X_i : Niveau du facteur attribué au facteur i

X_{ij} : Valeur de la variable codée j pour l'expérience i

X_0 : Valeur de la variable i au centre du domaine d'étude

$X_i X_j$: Représente le niveau de l'interaction entre les facteurs i et j

X : Différence entre le niveau maximal de la variable et sa valeur au centre du domaine

b_0, b_i et b_{ij} : Coefficients du modèle calculés en utilisant les résultats expérimentaux

Y : Matrice des réponses

X : Matrice du modèle

B : Matrice des coefficients

X^t : Matrice transposée de X

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- Figure I.1 :** Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO.
- Figure I. 2 :** Principe générale de la photocatalyse
- Figure I. 3 :** Structure cristallographique du rutile.
- Figure I. 4 :** Structure cristallographique de l'anatase.
- Figure I. 5 :** Structure cristallographique de la brookite.
- Figure I. 6 :** Structure cristallographique des phases haute pression.
- Figure I.7:** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.
- Figure I. 8 :** Classes des isothermes d'après Gilles *et al.*
- Figure I. 9 :** Modèle d'adsorption en monocouche.
- Figure I. 10:** Modèle d'adsorption en multicouche.

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

- Figure II.1:** Structure moléculaire du Vert de Malachite (A) et de l'Eosine Jaunâtre (B)
- Figure II.2:** Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 8201PC SHIMADZU.
- Figure II.3:** Spectre FTIR des catalyseurs Dégussa-P25 et Millennium-PCs.
- Figure II.4:** Diffractomètre PANalytical X'Pert Pro Philips.
- Figure II.5:** Spectre DRX des catalyseurs Dégussa-P25 et Millennium-PCs.
- Figure II.6:** Schéma du spectromètre Raman SENTERRA.
- Figure II.7:** Spectres Raman des catalyseurs Dégussa-P25 et Millennium-PCs.
- Figure II.8:** Dispositif d'irradiation photochimique UV-C (longueur d'onde à 254 nm).
- Figure II.9:** Dispositif d'irradiation photocatalytique monochromatique UV-A (longueur d'onde à 365 nm).
- Figure II.10:** pH-mètre à microprocesseur de type HANNA
- Figure II.11:** Radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX.
- Figure II.12:** Spectrophotomètre UV-visible Helios -Unicam spectronic.
- Figure II.13:** Droite d'étalonnage obtenue pour le dosage du VM et l'EJ.
[Colorant]= de 5 à 20 mg.L⁻¹, pH naturel, T=20°C.
- Figure II.14:** Spectre UV-Visible du Vert de Malachite (VM)
- Figure II.15:** Spectre UV-Visible de l'Eosine Jaunâtre (EJ).
- Figure II.16:** DCO-mètre CR-22000.
- Figure II.17:** Courbes d'étalonnage du DCO obtenues par spectrophotométrie UV-visible dans la gamme de 2 à 30 mg L⁻¹.
- Figure II.18:** COT-mètre O-I-Analytical 1010.
- Figure II.19:** Courbes d'étalonnage du COT dans la gamme de 0 à 10 mg L⁻¹

CHAPITRE III : PHOTODEGRADATION EN MILIEU HOMOGENE

Partie 1: Dégradation du VM et l'EJ par le système UV et UV/H₂O₂ à 254 nm.

- Figure III.1 :** Cinétique de dégradation de l'EJ et le VM par photolyse directe à $\lambda_{irr} = 254$ nm, ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, T= 20±2°C et pH= 6,3±0,5).
- Figure III.2:** Evolution de la DCO en fonction du temps lors du traitement par la photolyse directe sous irradiation UV à 254 nm de l'EJ et le VM: ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C et I_{254nm}= 0,04 mW cm⁻²).

Figure III.3: Comparaison entre les taux de décoloration et de minéralisation du VM et l'œEJ par photolyse directe à 254 nm : ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C, I_{254nm}= 0,04 mW cm⁻² et temps de contact = 60 min).

Figure III.4: Evolution de la constante de vitesse de dégradation par photolyse directe de l'œEJ et le VM en fonction de la concentration initiale: ([Colorant]= 5 - 30 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C et I_{254nm}= 0,04 mW cm⁻²).

Figure III.5: Evolution de la constante de vitesse de décoloration des deux colorants par photolyse directe en fonction du flux photonique incident : ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C et I_{254nm}= 0,04 ó 0,12 mW cm⁻²).

Figure III.6: Evolution de la constante de vitesse de décoloration des deux colorants par photolyse directe en fonction du pH de la solution : ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 3 ó 9, T= 20±2°C et I_{254nm} = 0,04 mW cm⁻²).

Figure III.7: Cinétique de disparition de l'œEJ et du VM par le système UV/H₂O₂. Insertion: Evolution de ln(C₀/C_t) en fonction du temps d'irradiation ([colorant]= 10 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 10⁻² mol L⁻¹, T= 20±2°C et pH= 6,3±0,5).

Figure III.8 : Comparaison de l'efficacité de système UV seul et le système UV/H₂O₂ sur la vitesse de dégradation de l'œEJ et du VM. ([colorant]= 10 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 10⁻² mol L⁻¹, T= 20±2°C et pH= 6,3±0,5).

Figure III.9: Evolution de la DCO de l'œEJ et du VM en fonction du temps lors du traitement par le procédé UV/H₂O₂ à 254 nm: ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 10⁻² mol L⁻¹, pH= 6,3±0,5 et I_{254nm}= 0,04 mW cm⁻²).

Figure III.10 : Comparaison entre les taux de décoloration et de minéralisation de VM et EJ sous l'irradiation UV en présence de peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂): ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 10⁻² mol L⁻¹, pH= 6,3±0,5, I_{254nm}= 0,04 mW cm⁻² et temps de contact = 5 min).

Figure III.11 : Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sur la dégradation de l'œEJ et le VM par photolyse directe, ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C et I= 0,04 mW cm⁻²).

Partie 2 : Modélisation de la dégradation du VM par le procédé UV/H₂O₂

Figure III.1 : Evaluation de la qualité du modèle

Figure III.2 : Représentation graphique des résidus.

Figure III.3 : Graphique des effets principaux des facteurs.

Figure III.4 : Graphique des interactions entre les facteurs

Figure III.5 : Surface de réponse illustrant le taux de dégradation du VM (Y_{dég}) en fonction de : (A) le flux photonique et la concentration de H₂O₂ à [VM]= 10 mg L⁻¹, (B) la concentration de H₂O₂ et la Concentration du colorant à I= 0,04 mW cm⁻², (C) le flux photonique et la concentration du colorant à [H₂O₂]= 5×10⁻² mol L⁻¹.

CHAPITRE IV : PHOTODEGRADATION EN MILIEU HETEROGENE

Partie 1: Adsorption de l'œEJ et le VM sur le TiO₂

Figure IV.1: Evaluation du temps d'équilibre d'adsorption du VM et l'œEJ sur le TiO₂-P25 à différentes concentrations en colorant: ([Colorant]₀= 10 - 40 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, [Catalyseur]₀= 1g L⁻¹ et T= 20°C).

Figure IV.2 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption du VM et l'œEJ sur le catalyseur TiO₂ : ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, [TiO₂]= 1 g L⁻¹ et T= 20°C).

Figure IV.3 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du VM et l'EJ sur le catalyseur TiO_2 : ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Figure IV.4 : Evolution de la quantité adsorbée des deux colorants sur le catalyseur TiO_2 -P25 en fonction de la température de la solution: ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.5: Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Figure IV.6 : Modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants sur le TiO_2 -P25 selon les modèles de Langmuir (A) et Freundlich (B): ($[\text{Colorant}] = 5\text{-}40 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Figure IV.7 : Modélisation des isothermes d'adsorption du VM et de l'EJ sur le TiO_2 -P25 selon le modèle de Temkin: ($[\text{Colorant}] = 5\text{-}40 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Figure IV.8: Isothermes d'adsorption du VM et EJ sur le TiO_2 ($Q_e = f(C_e)$): ($[\text{Colorant}]_0 = 5\text{-}40 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $[\text{catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Partie 2 : Dégradation photocatalytique de l'EJ et le VM.

Figure IV.1 : Evolution du taux de décoloration de l'EJ et le VM par la photolyse directe à 365 nm: ($[\text{Colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.2 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du VM en présence de TiO_2 -P25: ($[\text{VM}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.3 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de l'EJ en présence de TiO_2 -P25: ($[\text{EJ}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.4 : Évolution du taux de décoloration du VM et l'EJ en fonction du temps de traitement : ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.5 : Détermination de l'ordre et de la constante apparente de la cinétique de dégradation du VM et l'EJ par le procédé photocatalytique: ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.6 : Evolution de la minéralisation de l'EJ en fonction du temps de traitement: ($[\text{EJ}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.7 : Evolution de la minéralisation du VM en fonction du temps de traitement: ($[\text{VM}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.8 : Cinétique de la minéralisation du VM et l'EJ en fonction du temps du traitement : ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.9 : Evolution du rapport ($[\text{Colorant}]/\text{DCO}$) de l'EJ et le VM en fonction du temps de traitement ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.10 ; Evolution du rapport DCO/COT de l'EJ et le VM en fonction du temps traitement. ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.11: Cinétique de dégradation du VM et l'EJ par photocatalyse hétérogène à différentes concentrations initiales: ($[\text{Colorant}] = 5 \text{ à } 40 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.12 : Influence de la concentration initiale du colorant (VM et EJ) sur la constante de vitesse de dégradation en présence du TiO_2 -P25: ($[\text{Colorant}] = 5\text{-}40 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.13: Modélisation de Langmuir-Hinshelwood: ($[\text{Colorant}] = 5\text{-}40 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.14: Evolution du taux de recouvrement () de la surface de TiO_2 à l'obscurité et sous irradiation UV en fonction de la concentration initial du colorant (C_0):

([Catalyseur] = 1 g L^{-1} , $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et à pH naturel = $6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.15 : Influence de la concentration initiale du colorant (VM et EJ) sur la constante de vitesse de dégradation en présence de P25: ([Colorant] = 10 mg L^{-1} , [P25] = $0,2 \text{ à } 2,5 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} \approx 6,3 \pm 0,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.16: Evolution de la constante de vitesse de dégradation photocatalytique du VM et l'EJ en fonction du pH. Insertion : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH ([Colorant]₀ = 10 mg L^{-1} , [P25] = 1 g L^{-1} et $T = 20^\circ\text{C}$).

Figure IV.17 : Ionisation de la surface du TiO_2 et les molécules des colorants en fonction du pH.

Figure IV.18 : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du VM et l'EJ par différents types de catalyseur. Insertion : Effet de pH sur la quantité adsorbée (Q_{ads}) du VM et l'EJ par différents types de catalyseur. ([Colorant] = 10 mg L^{-1} , [Catalyseur] = 1 g L^{-1} , $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Figure IV.19 : Comparaison du mécanisme de la réaction photocatalytique du catalyseur Degussa 25 et les catalyseurs de Millennium PCs en présence de la lumière UV.

Figure IV.20 : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du VM par différents types de catalyseur. Insertion : Effet du pH sur la quantité adsorbée (Q_{ads}) du VM par différents types de catalyseur. ([VM] = 10 mg L^{-1} , [Catalyseur] = 1 g L^{-1} , $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Figure IV.21 : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de l'EJ par différents types de catalyseur. Insertion : Effet du pH sur la quantité adsorbée (Q_{ads}) de l'EJ par différents types de catalyseur. ([EJ] = 10 mg L^{-1} , [Catalyseur] = 1 g L^{-1} , $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Figure IV.22 : Effet des sources de protons de pH sur la dégradation du VM par différents catalyseurs. Insertion: Effet des sources de protons de pH sur la quantité adsorbée du VM: ([VM] = 10 mg L^{-1} , [Catalyseur] = 1 g L^{-1} et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.23 : Effet des sources de protons de pH sur la dégradation de l'EJ par différents catalyseurs. Insertion: Effet des sources de protons de pH sur la quantité adsorbée de l'EJ: ([EJ] = 10 mg L^{-1} , [Catalyseur] = 1 g L^{-1} et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.24 : Evolution de la constantes de la vitesse de dégradation du VM et l'EJ en fonction du flux lumineux. ([Colorant] = 10 mg L^{-1} , [P25] = 1 g L^{-1} , $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Figure IV.25: Variation de la constante de vitesse de dégradation du VM et l'EJ en fonction de la température en présence de TiO_2 -P25. Insertion : Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la température: ([Colorant] = 10 mg L^{-1} , [P25] = 1 g L^{-1} , $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.26: Représentation de $\ln(k_{\text{app}})$ en fonction de $1/T$ pour les deux colorants en présence de P25: ([Colorant] = 10 mg L^{-1} , [Catalyseur] = 1 g L^{-1} , $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.27: Effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation photocatalytique du VM et l'EJ. Insertion: Effet de la concentration de H_2O_2 sur les quantités du VM et EJ adsorbées sur le P25: ([VM] = [EJ] = 10 mg L^{-1} , [P25] = 1 g L^{-1} , $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et à $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.28 : Effet du pH sur la réaction photocatalytique du VM et l'EJ en présence de H_2O_2 . Insertion: Effet de pH sur la quantité adsorbée du VM et l'EJ sur le TiO_2 : ([VM] = [EJ] = 10 mg L^{-1} , [P25] = 1 g L^{-1} et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.29: Influence de l'ajout de HCO_3^- sur la dégradation photocatalytique du VM et l'EJ en présence de TiO_2 -P25. Insertion : Evolution de la quantité adsorbée des deux colorants en fonction de la concentration de HCO_3^- : ([Colorant]₀ = 10 mg L^{-1} , [P25] = 1 g L^{-1} , $\text{pH} = 8,3$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Figure IV.30 : Effet du pH sur la réaction photocatalytique du VM et l'EJ en présence des ions HCO_3^- . Insertion: Effet de pH sur la quantité adsorbée du VM et l'EJ ($[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ([Colorant] = 10 mg L^{-1} , [P25] = 1 g L^{-1} et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.31 : Effet du mélange de H_2O_2 et HCO_3 sur la dégradation photocatalytique de l'øEJ et le VM. Insertion: Effet du mélange de H_2O_2 et HCO_3 sur l'øadsorption de EJ et le VM sur le TiO_2 : ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[P25] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2] = [HCO_3] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et à $pH = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.32 : Effet de Cl sur la dégradation photocatalytique du VM et l'øEJ en présence de TiO_2 . Insertion: Effet de Cl sur l'øadsorption du VM et l'øEJ sur le TiO_2 : ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[P25] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et à $pH = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.33 : Effet du pH sur la réaction photocatalytique du VM et l'øEJ en présence des ions Cl. Insertion: Effet de pH sur la quantité adsorbée de VM et EJ sur le TiO_2 : ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[P25] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[Cl] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Figure IV.34 : Comparaison de l'øeffet de différents sels sur la dégradation photocatalytique du VM et l'øEJ. Insertion: l'øeffet de différents sels sur l'øadsorption du VM et l'øEJ sur le TiO_2 : ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[P25] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[sel] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et à pH naturel ($6,3 \pm 0,5$)).

Figure IV.35 : Evolution de la dégradation du VM et l'øEJ par photolyse directe sous le rayonnement solaire: ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.36 : Evolution de la dégradation du VM et l'øEJ par photocatalyse hétérogène sous le rayonnement solaire: ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[P25] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.37 : Cinétique de la dégradation du VM et l'øEJ par photocatalyse hétérogène sous le rayonnement solaire. ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[P25] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 6,3 \pm 0,5$).

Figure IV.38 : Comparaison des constantes de vitesse de dégradation photocatalytique du VM et l'øEJ sous rayonnement UV et rayonnement solaire. ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[P25] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et à pH naturel ($6,3 \pm 0,5$)).

Figure IV.39 : Cinétique de la minéralisation du VM et l'øEJ par photocatalyse en présence des rayonnements solaires. ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[P25] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et à pH naturel ($6,3 \pm 0,5$)).

Figure IV.40 : Cinétique de la minéralisation du VM et l'øEJ par photocatalyse hétérogène sous le rayonnement solaire. ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[P25] = 1 \text{ g L}^{-1}$, à $pH = 6,3 \pm 0,5$).

Partie 3 : Modélisation de la dégradation photocatalytique de l'øEJ et le VM.

Figure IV.1 : Représentation des points expérimentaux dans le domaine d'étude.

Figure IV. 2 : Régression linéaire pour l'øEJ (A : adsorption et B : dégradation).

Figure IV. 3 : Régression linéaire pour le VM (C: adsorption et D: dégradation).

Figure IV.4: Représentation graphique des résidus pour l'øEJ (A: adsorption et B: dégradation).

Figure IV.5: Représentation graphique des résidus pour le VM (A: adsorption et B: dégradation).

Figure IV.6 : Effets principaux des facteurs sur l'øadsorption et la dégradation de l'øEJ.

Figure IV.7 : Effets principaux des facteurs sur l'øadsorption et la dégradation du VM.

Figure IV.8 : Graphique des interactions pour l'øEJ : (A : adsorption et B : Photocatalyse).

Figure IV.9 : Graphique des interactions pour le VM: (C : adsorption et D : Photocatalyse).

Figure IV.10 : Surfaces de réponse du taux de dégradation de l'øEJ.

Figure IV.11 : Surface de réponse du taux de dégradation du VM.

Figure IV.12: Evaluation des conditions optimales dans un cube par la modélisation du plan d'øxpériences sur l'øadsorption et la dégradation photocatalytique de l'øEJ.

Figure IV.13: Evaluation des conditions optimales dans un cube par la modélisation du plan d'øxpériences sur l'øadsorption et la dégradation photocatalytique de VM.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Principaux procédés d'oxydation avancés.

Tableau I. 2: Potentiel d'oxydation de quelques oxydants.

Tableau I. 3 : Énergie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs.

Tableau I.4: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Tableau I. 5 : Classification chimique des colorants

Tableau I.6 : Travaux antérieurs sur l'application des plans d'expérience pour la modélisation et l'optimisation du procédé photocatalytique.

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques du Vert de Malachite (VM) et de l'Eosine Jaunâtre (EJ).

Tableau II.2: Produits chimiques utilisés dans cette étude et leurs caractéristiques.

Tableau II.3. Propriétés physico-chimiques des photocatalyseurs.

CHAPITRE III : PHOTODÉGRADATION EN MILIEU HOMOGÈNE

Partie 1: Dégradation de l'EJ et le VM et par le système UV et UV/H₂O₂ à 254 nm.

Tableau III.1 : Constantes cinétiques de pseudo premier ordre pour la décoloration de l'EJ et le VM par photolyse directe ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C et I= 0,04 mW cm⁻²).

Tableau III.2 : Rendement d'élimination du VM et l'EJ pour différents flux photoniques incidents (temps d'irradiation= 20 min).

Tableau III.3 : Constantes cinétiques de pseudo premier ordre et coefficients de corrélation pour la dégradation de l'EJ et le VM par UV/H₂O₂: ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 10⁻² mol L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C et I= 0,04 mW cm⁻²).

Partie 2 : Modélisation du procédé UV/H₂O₂ par un plan d'expériences

Tableau III.1: Domaine expérimental

Tableau III. 2: Matrice d'expériences.

Tableau III.3: Résultats des réponses.

Tableau III.4 : Estimation des coefficients de régression en utilisant les valeurs codées.

CHAPITRE IV : PHOTODÉGRADATION EN MILIEU HÉTÉROGÈNE

Partie 1 : Adsorption de l'EJ et le VM sur le TiO₂

Tableau IV.1: Constantes cinétiques d'adsorption du VM et l'EJ à différentes concentrations pour les deux modèles du premier ordre et du second ordre.

Tableau IV.2 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM et l'EJ sur le TiO₂-P25.

Tableau IV.3 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du VM et l'ÆJ sur TiO₂.

Tableau IV.4 : Paramètres du modèle de Temkin pour la modélisation des isothermes d'adsorption du VM et l'ÆJ sur TiO₂ à différentes températures.

Tableau IV.5 : Signification du facteur de séparation R_L .

Tableau IV.6 : Valeurs de facteur de séparation (R_L), pour le VM et l'ÆJ, à des concentrations initiales maximales (40 mg L⁻¹).

Partie 2 : Dégradation photocatalytique de l'ÆJ et le VM.

Tableau IV.1 : Taux de minéralisation de l'ÆJ et le VM, mesurés par le COT et la DCO après 5h de traitement. ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1 g L⁻¹, T= 20°C, I= 2,5 mW cm⁻² et pH= 6,3±0,5).

Tableau IV.2 : Constantes de vitesse de pseudo premier ordre de la décoloration et la minéralisation de l'ÆJ et le VM. [Colorant]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1 g L⁻¹, T= 20°C, I= 2,5 mW cm⁻² et pH= 6,3±0,5).

Tableau IV.3: Les valeurs des paramètres de Langmuir à l'obscurité et Langmuir - Hinshelwood sous l'irradiation UV.

Tableau IV.4 : Valeurs de l'énergie d'activation apparente (E_a) du VM et l'ÆJ.

Tableau IV.5 : Comparaison entre les constantes de vitesse de décoloration et celles de minéralisation par photocatalyse hétérogène sous le rayonnement solaire.

Partie 3 : Modélisation de l'adsorption et de la réaction photocatalytique du VM et l'ÆJ par un plan d'expériences.

Tableau IV.1: Domaine expérimental

Tableau IV.2: Matrice d'expériences pour les deux colorants (VM et EJ).

Tableau IV.3: Matrice d'expériences et résultats des réponses de l'ÆJ.

Tableau IV.4: Matrice d'expériences et résultats des réponses du VM.

Tableau IV.5: Valeurs résiduelles pour l'ÆJ.

Tableau IV.6: Valeurs résiduelles pour le VM.

Tableau IV.7 : Estimation des coefficients de régression.

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie textile est parmi les industries qui génèrent beaucoup de déchets organiques. Ces effluents sont saturés en polluants organiques et présentent de forts taux de DCO (demande chimique en oxygène), ce qui pose un double problème environnemental sur le plan esthétique et toxicologique.

Parmi ces déchets organiques, les colorants dont le traitement par les techniques traditionnellement employées pour la dépollution de ce type d'effluents s'avère relativement inefficace, en raison de la nature réfractaire de ces polluants organiques. Des procédés physiques, chimiques et biologiques ont été étudiés. Les procédés biologiques aérobies ont montré leur inefficacité à traiter les colorants synthétique [Bauer *et al*, 2001; Shi *et al*, 2007] alors que sous des conditions anaérobies, ces colorants peuvent être potentiellement cancérigènes [Chung, 1983 ; Chung et Cerniglia, 1992]. Les traitements physiques (coagulation-floculation, procédés membranaires, adsorption sur charbons actifs) peuvent être efficaces mais ne font que transférer une pollution sans l'éliminer [Shi *et al*, 2007]. L'oxydation par l'ozone ou le chlore est efficace, mais nécessite des quantités d'oxydant trop importantes [Cooper, 1995].

Les procédés d'oxydation avancée (POA) [Legrini *et al*, 1993], en l'occurrence, les procédés photochimiques dont fait partie la photocatalyse, ont déjà prouvé leur efficacité dans le traitement des eaux renfermant des polluants organiques [Hoffman *et al*, 1995 ; Matthews, 1993; Dominiguez *et al*, 1998] et semblent constituer une alternative adaptée à la décoloration et à la minéralisation des colorants synthétiques.

Les POA sont basés sur la production et l'utilisation d'un oxydant très réactif, non sélectif, le radical hydroxyle OH (potentiel redox de 2,73 V/ENH). Selon le mode de production des radicaux hydroxyle, les POA incluent une variété de types d'oxydation en phase homogène qu'en phase hétérogène. Pour la phase homogène, nous pouvons citer des systèmes comme: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (réaction de Fenton), UV/O_3 (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (photolyse de H_2O_2), $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (photo-Fenton), et pour la phase hétérogène: la photocatalyse hétérogène UV/TiO_2 , UV/ZnO , etc. Par ailleurs il existe d'autres procédés d'oxydation avancée utilisant l'électricité comme l'électro-Fenton et la sonolyse.

La photocatalyse hétérogène en présence du catalyseur TiO_2 joue un rôle très important, elle est peu gourmande en énergie, opérante à température ambiante, et le dioxyde de titane est stable, non toxique et bon marché. Par ailleurs, de nos jours, l'ajout d'oxydants (comme le H_2O_2) au système UV/ TiO_2 gagne de plus en plus d'importance. D'autre part, l'association de ces oxydants directement aux rayons UV (UV/Oxydants) comme dans le système (UV/ H_2O_2) se révèle aussi comme une technique de dégradation puissante.

Dans les méthodes de classification des produits chimiques, les colorants sont groupés en fonction de certaines caractéristiques structurales chimiques courantes. Les colorants cationiques et anioniques sont les deux principaux groupes. Afin d'enrichir nos connaissances sur les capacités respectives des POA à dépolluer les colorants, nous nous sommes intéressés dans ce travail à la dégradation de deux colorants: un colorant anionique de la famille des xanthènes (l'Eosine Jaunâtre), et un colorant cationique de la famille des triphénylméthanés (le Vert de Malachite), par un POA en phase homogène qui est la photolyse de H_2O_2 (UV/ H_2O_2) et un POA en phase hétérogène: qui est la photocatalyse hétérogène (UV/ TiO_2). Les deux colorants étudiés sont largement utilisés dans les industries du textile et des médicaments, du papier et de cuir. Les deux sont des composés dangereux [Zheng *et al*, 2007] et soupçonnés d'être toxiques et cancérigènes pour l'homme et les animaux [Poulios *et al*, 2003].

L'objectif principal de cette étude est de tester l'efficacité de deux procédés d'oxydation avancée photochimiques: (UV/ H_2O_2) et (UV/ TiO_2) à la dépollution des eaux polluées par l'Eosine Jaunâtre et le Vert de Malachite. Cette étude vise entre autre à comparer et déterminer l'effet de la charge ionique du colorant à dégrader sur l'efficacité de sa dégradation et à optimiser les conditions maximisant l'élimination de chaque colorant par ces deux procédés. Cette étude est également prévue d'améliorer la compréhension de la corrélation entre la réaction de dégradation photocatalytique et le phénomène d'adsorption du colorant sur la surface du catalyseur.

Ce travail se décompose en quatre grands chapitres. Le premier correspond à l'étude bibliographique. Ils traitent respectivement les procédés d'oxydation avancée, les procédés d'oxydation photochimique en milieu homogène et hétérogène, et un aperçu sur la méthode de calcul utilisée pour l'optimisation des résultats par les plans d'expériences.

Le deuxième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés dans cette étude en intégrant la description des dispositifs, les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques.

Le troisième et le quatrième chapitre sont consacrés aux résultats et les discussions : Le troisième chapitre concerne la photodégradation en milieu homogène par les irradiations UV-C à 254 nm de l'Eosine Jaunâtre et le Vert de Malachite, ce chapitre se décompose en deux parties. La partie I concerne la photodégradation des deux colorants étudiés par le système UV seul, puis par le système UV/H₂O₂, avec une analyse de l'effet de quelques paramètres opératoires. En addition, un suivi de l'état de minéralisation a été réalisé par des mesures de la demande chimique en oxygène DCO. La partie II est une modélisation du procédé UV/H₂O₂ pour la dégradation du Vert de Malachite en utilisant un plan d'expériences factoriel à 3 niveaux.

Le quatrième chapitre présente les résultats de la photodégradation des deux colorants en milieu hétérogène en présence du TiO₂. Ce dernier est constitué de trois parties.

La partie I concerne l'étude de l'adsorption du Vert de Malachite et de l'Eosine Jaunâtre sur la surface du catalyseur TiO₂, étant donné que l'adsorption est l'étape initiale indispensable à la photocatalyse. Cette étude passe dans un premier temps par la détermination du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption, ainsi que la détermination de l'ordre de la cinétique d'adsorption de chaque colorant sur le catalyseur. L'étude de l'évolution de la quantité adsorbée des deux colorants en fonction de la température a permis de déterminer les différents paramètres thermodynamiques permettant d'identifier le type d'adsorption. A la fin, une étude des isothermes d'adsorption a été également réalisée.

La partie II est principalement concernée par la dégradation photocatalytique du Vert de Malachite et l'Eosine Jaunâtre (EJ) par une série d'échantillons d'oxyde de titane TiO₂: Degussa (P25) et Millennium (PC500, PC100, PC105, PC50), en présence des rayonnements artificiels (UV à 365 nm) et naturels (solaire). Le suivi des cinétiques de décomposition des deux colorants étudiés a été réalisé en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible. En addition, de nombreux paramètres tels que la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et le Carbone Organique Total (COT) ont été suivis durant l'oxydation photocatalytique pour déterminer l'état de minéralisation des échantillons. L'étude de l'effet de plusieurs paramètres opératoires tels que: la concentration du colorant, la teneur en catalyseur, le type du

catalyseur, l'intensité du flux lumineux, l'addition d'un oxydant (H_2O_2) et la présence des sels ($NaCl$, $NaHCO_3$) à différentes conditions de pH, a été réalisée. Une comparaison de l'effet inhibiteur ou accélérateur du $NaCl$ et $NaHCO_3$ avec d'autres sels ($BaCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 , $NaNO_3$, Na_2HPO_4) à pH libre a été également appréhendée. L'efficacité du procédé photocatalytique pour la dégradation des deux colorants choisis en présence des rayonnements solaires a été également réalisée dans cette étude.

Dans la partie III de ce chapitre, un plan factoriel complet composé de trois facteurs à trois niveaux a été utilisé pour examiner l'effet de la taille des particules du catalyseur, de la concentration du catalyseur et du pH de la solution sur deux réponses: le taux d'adsorption (Y_{ads}) et le taux de dégradation (Y_{deg}) du VM et l'ÆJ. Cette partie nous a permis de modéliser le processus de photodégradation des deux colorants avec une optimisation et une identification des interactions entre les trois facteurs étudiés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bauer C, Jacques P and Kalt A**, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO_2 , *Journal of photochemistry and photobiology A :chemistry*, 140 (2001) 87-92.
- Chung K.T And Cerniglia C.E**, Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships, *Mutation Research*, 227 (1992) 210-220.
- Chung K.T**, The significance of azo-reduction in the mutagenesis and carcinogenesis of azo dyes, *Mutation Research*, 114 (1983) 269-81.
- Cooper P**, *Color in Dyehouse Effluent*, Society of Dyers and Colourists, Woodhead Publishing Limited, England (1995).
- Dominiguez C, Garcia J, Pedraz M.A, Torres A and Galan M.A**, Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water, *Catalysis Today*, 40 (1998) 85-101.
- Hoffmann M.R, Martin S.T, Choi W and Bahnemann D.W**, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Review*, 95 (1995) 69.
- Legrini O, Oliveros E and Braun A.M**, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chemical Review*, 93 (1993) 671-698.
- Matthews R.W**, Photocatalysis in water purification: Possibilities, Problems and Prospects, In *Photocatalysis Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors) (1993) 121-138.
- Shi B, Li G, Wang D, Feng C and Tang H**, Removal of direct dyes by coagulation: The performance of reformed polymeric aluminum species, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 5676574.

CHAPITRE I :

Synthèse Bibliographique

I. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

I.1. Généralité

L'effet des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus strictes ces dernières années ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement des eaux telles que les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs). Les Procédés d'Oxydation Avancée sont définis par Glaze et al [Glaze *et al*, 1987] comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements. Ces POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyl (OH) [Suty *et al*, 2003]. Les radicaux hydroxyle peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (10^9 fois plus élevée) [Parsons, 2004]. Ces composés réagissent avec les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires [Gogate et Pandit, 2004]. Ce radical hydroxyl peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Principaux procédés d'oxydation avancée.

Procédé non-photochimique	Procédé photochimique
Oxydation électrochimique	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2)
Electro-Fenton	Photolyse de l'ozone (UV/ O_3)
Sonolyse	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	

Les POAs sont très efficaces pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants. Ils sont complémentaires aux techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou osmose inverse. Cependant, dans le cas des rejets dont la demande chimique en oxygène est supérieure à 5 g L^{-1} ($\text{DCO} > 5 \text{ g L}^{-1}$) (Figure I.1) [Andreozzi *et al*, 1999], il devient peu intéressant d'utiliser ces POAs. L'oxydation par voie humide, ou l'incinération de l'effluent pour une charge organique très importante, seront donc privilégiées. Les POAs présentent plusieurs avantages :

Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.

Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO_2 et H_2O .

Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.

Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.

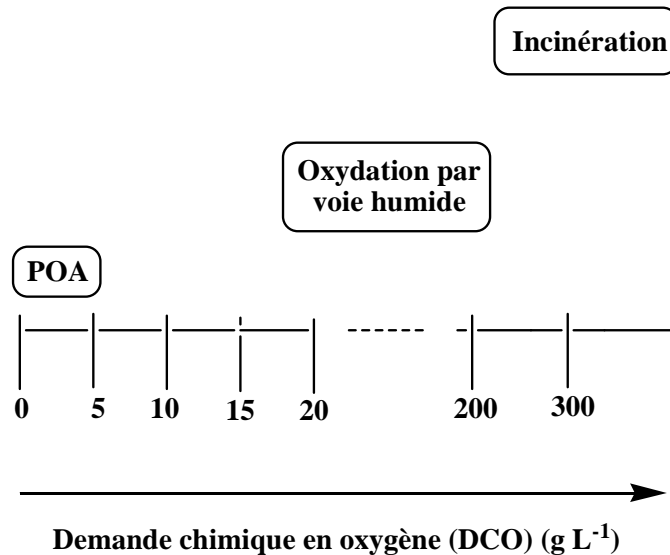


Figure. I.1 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [Andreozzi *et al*, 1999].

Les POA ont été appliqués dans plusieurs secteurs, pour le traitement des eaux de surface et souterraines [Parsons, 2004], pour l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles [Bhowmick et Semmens, 1994], la décoloration des eaux [Hsing *et al*, 2007; Wu et Chang, 2006], la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques [Ikehata et Eldin, 2006], le traitement des eaux de piscine [Parsons, 2004], la désinfection des eaux [Goncharuk *et al*, 2003], la production d'eau ultra pure [Parsons, 2004], le traitement des eaux usées industrielles [Martinez-Huitle et Ferro, 2006], le traitement de lixiviat d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales [Flotron *et al*, 2003], etc. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels [Drogui *et al*, 2007]. La plupart de ces technologies n'ont été développées et appliquées qu'à l'échelle laboratoire, d'autres, par contre, comme le couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ont fait leur preuve à l'échelle industrielle [Galey et Palawski, 1993].

I.2. Le radical hydroxyle

I.2.1. Réactivité des radicaux hydroxyle (OH)

Le radical hydroxyle est une espèce oxydante très réactive vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Ces espèces sont caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec [Pulgarin *et al*, 1994]. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 eV par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux (Tableau I. 2).

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

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

Buxton *et al* (1988) ont largement étudié la cinétique de réaction de OH sur les composés organiques aliphatiques et aromatiques. D'après les résultats trouvés, on peut en déduire que les radicaux hydroxyle réagissent plus vite avec les composés monosubstitués qu'avec les composés polysubstitués. En outre, les radicaux hydroxyle réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs de groupements activant que ceux présentant des groupements désactivant.

I.2.2. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyle

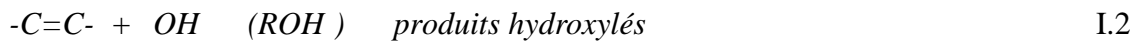
Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyle. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par deux mécanismes différents [Doré, 1989]:

i. Arrachement d'un atome d'hydrogène :

Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.

**ii. Addition électrophyle sur une liaison non saturée :**

Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.

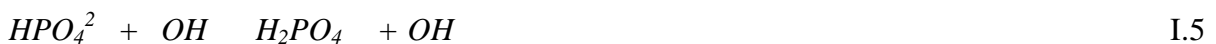


Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation).

L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyle (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO₂, O, etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyle [Bielski *et al*, 1985].

I.2.3. Inhibition et promotion des réactions d'oxydation par les radicaux libres

La présence de certains éléments présents dans une eau à traiter pourrait limiter la production ou l'action des radicaux hydroxyle: ce sont les inhibiteurs de radicaux [Aguiar *et al*, 1993] qui réagissent avec les radicaux hydroxyle OH sans toutefois générer le radical superoxyde. Dans les eaux naturelles, les principaux inhibiteurs rencontrés sont les carbonates, les bicarbonates et les hydrogénophosphates :



Il est également possible de rencontrer dans les eaux naturelles des espèces appelées promoteurs de radicaux libres (ions formiates, alcools et acides humiques) [Xiong, 1990], qui génèrent un nouveau radical actif (ion radical superoxyde) en consommant un radical hydroxyle:



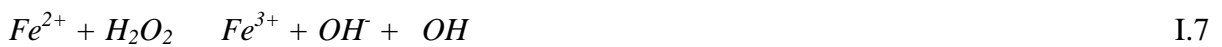
II. PROCÉDÉS NON-PHOTOCHIMIQUES D'OXYDATION AVANCÉE

Les POA non-photochimiques peuvent être subdivisés en deux groupes: les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} et H_2O_2/O_3); et les procédés d'oxydation de nature physique (sonochimique et électrochimique)

II.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

II.1.1. Procédé de Fenton

Le procédé de Fenton [Fenton, 1894] génère un radical hydroxyle par la réaction suivante :



A pH inférieur à 3, l'ion Fe^{2+} peut être régénéré:



Ce procédé a pour inconvénient la génération de boues ferrugineuses et nécessite un contrôle strict du pH.

II.1.2. La peroxonation

Les radicaux hydroxyle, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.



Ce procédé est affecté par les mêmes contraintes que l'ozone, à savoir la faible solubilité de l'ozone. L'efficacité du procédé dépend de la température et du pH de la solution [Hernandez *et al*, 2002].

II.2. Procédés d'oxydation de nature physique

II.2.1. Procédés d'oxydation électrochimique

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons. Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

II.2.2. Procédés d'oxydation sonochimique

La sonolyse est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation dans l'eau d'une onde ultrasonore à une fréquence ($f > 20$ kHz) (Equation I.12) [Henglein *et al.*, 1987] conduit à la formation de bulles de cavitation. À l'intérieur de ces bulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production des radicaux OH , HOO , etc.



III. PROCÉDES PHOTOCIMIQUES D'OXYDATION AVANCEE

III.1. Procédés photochimiques en phase homogène

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi,

au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation. Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes : i) photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader, ii) oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2 et iii) oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyle.

III.1.1. Procédé de photo-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

L'irradiation dans ce système permet d'augmenter la vitesse des réactions et les taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton. La formation des complexes avec Fe^{3+} , en présence d'irradiation UV ($\lambda = 254$ nm), met en jeu une nouvelle réaction générant un radical hydroxyle qui catalyse la réaction de Fenton [Fdil *et al.*, 2003]:



III.1.2. Photolyse de l'ozone (UV/O_3)

L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm (Equation I.14). Sa photolyse en solution aqueuse génère H_2O_2 (Equation I.15), qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyle lesquels sont moins sélectifs que l'ozone O_3 . Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux OH . L'efficacité de ce procédé dépend

de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [Souleda *et al*, 2001] et reste coûteux.



Avec :

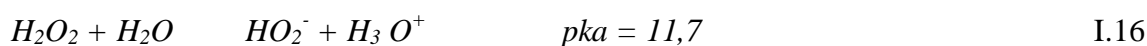
$O^1(D)$ est un atome d'oxygène excité.

III.1.3. Procédé de la photo-peroxonation (UV/H₂O₂/O₃)

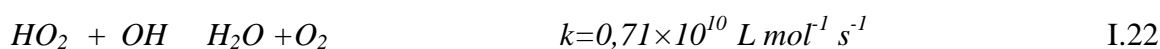
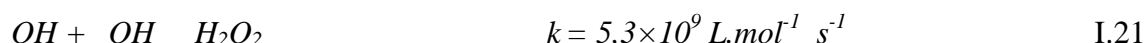
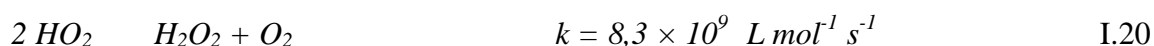
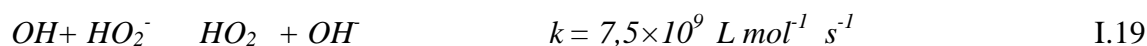
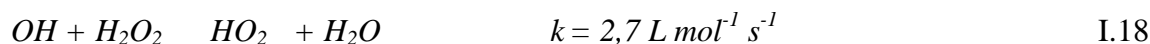
Dans ce système, l'irradiation à 254 nm permet à la fois la photolyse de H₂O₂ et de l'ozone [Peyton *et al*, 1988]. H₂O₂ et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre, faisant de l'ozonation un procédé d'oxydation avancé. Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 3\ 600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est beaucoup plus élevé que celui de H₂O₂ ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ce qui permet de réduire l'effet de filtres internes provoqués par des composés tels que les aromatiques par rapport au système UV/H₂O₂.

III.1.4. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂)

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O-O de la molécule de H₂O₂ et conduit à la formation de radicaux hydroxyle qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène [Buxton *et al*, 1988, cité par Crissot, 1996] :



Cette production efficace et rapide de radicaux hydroxyle permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes



Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques (en particulier des composés peu photolysables) est donc l'oxydation par les radicaux OH . Ainsi, la vitesse d'oxydation chimique du contaminant est cinétiquement limitée par la formation des radicaux hydroxyle. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène.

III.1.4.1. Influence de certains paramètres sur la dégradation des composés organiques par le couplage UV/H₂O₂

La vitesse de production des radicaux libres dans le procédé (UV/H₂O₂) dépend de plusieurs facteurs [Crissot, 1996] dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité).

Le pH joue un rôle important et complexe dans le système de couplage UV/H₂O₂ [Guitonneau *et al*, 1988b ; Tace *et al*, 1992]. En effet, le pK_a de H₂O₂ est de 11,7 et à partir de pH 8,5-8,7, l'effet de la présence de HO₂ est significatif. Il y a donc deux effets antagonistes:

- l'augmentation de la vitesse d'oxydation du composé organique due à l'accélération de la réaction de photolyse de HO₂ ($k(\text{HO}_2) = 240 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $k(\text{H}_2\text{O}_2) = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), donc à l'augmentation de la production de radicaux OH ;
- la diminution de la vitesse d'oxydation du composé organique compte tenu de la compétition plus élevée de la réaction des radicaux OH avec HO₂, puisque la constante de vitesse du radical OH avec l'ion HO₂ est 100 fois plus grande qu'avec la molécule de peroxyde d'hydrogène.

La concentration en peroxyde d'hydrogène est évidemment importante. Par exemple, pour un pH et une concentration en composé organique donnée, la vitesse d'oxydation du chloro-4 phénol augmente avec les concentrations initiales en H₂O₂ [Pera-titus *et al*, 2004].

L'oxygène dissous joue également un rôle essentiel dans le mécanisme. Les travaux de Karpel vel leiner et Dore (1997) sur la photolyse de quatre acides organiques aliphatiques en présence du peroxyde d'hydrogène montrent ce rôle essentiel de l'oxygène dissous.

La présence de carbone minéral (couple HCO₃⁻/CO₃²⁻) est connue comme ayant un effet inhibiteur sur l'efficacité de dégradation des composés organiques. Par exemple, les travaux de Daneshvar *et al* (2007) montrent que la présence de sels minéraux (NaCl, NaHCO₃, Na₂CO₃, 1g L⁻¹) diminue la vitesse de dégradation du nitro-4 phénol. Ces mêmes auteurs

mentionnent que l'ajout d'ion Cl^- conduit également à une légère diminution de la vitesse de l'abattement du nitro-4 phénol.

La configuration des réacteurs (Volume, diamètre, Intensité du flux lumineux, I) peut jouer également un rôle important, notamment la puissance de la lampe.

III.1.4.2. Recherches antérieurs sur le procédé UV/ H_2O_2

Le procédé UV/ H_2O_2 est intéressant car relativement peu coûteux comme le montrent les nombreuses mises en œuvre de ce procédé à grande échelle, aujourd'hui. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H_2O_2 reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV. De plus, ce système offre l'avantage d'une grande mobilité, ce qui permet de l'installer pour une courte période sur un site donné. C'est probablement pourquoi l'oxydation de composés organiques par le procédé couplant UV et H_2O_2 a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Parmi ces travaux, nous pouvons retenir quelques études importantes:

- sur l'oxydation de molécules organiques en solution dans l'eau ultra-pure (ou de qualité équivalente), comme par exemple, l'oxydation de composés phénoliques [Guitonneau *et al*, 1988a,b ; Guitonneau *et al*, 1994 ; DE *et al*, 1999 ; HuguL *et al*, 2000 ; Ghaly *et al*, 2001 ; Gimeno *et al*, 2005 ; Czaplicka, 2006 ; Daneshvar *et al*, 2007], de divers composés aliphatiques [Karpel Velleiner et Dore, 1997], de pesticides [Delaat *et al*, 1999] et de colorants organiques [Behnajady *et al*, 2006].

- sur l'oxydation d'eaux résiduaires urbaines ou industrielles dans le but de diminuer la pollution carbonée [Yonar *et al*, 2006] ou de réduire la toxicité [Scheck et Frimmel, 1995].

L'ensemble de ces études montre que l'efficacité du procédé UV/ H_2O_2 dépend d'un certain nombre de paramètres et en particulier de la concentration en peroxyde d'hydrogène, du pH et de l'oxygène dissous.

III.1.4.3. Application du procédé UV/ H_2O_2 pour dégrader les composés organiques

Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines [Eckenfelder *et al*, 1992], pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE),

tétrachloréthylène, benzène etc. [Doré, 1989]. Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne.

IV. PROCÉDÉS PHOTOCIMIQUES EN PHASE HÉTÉROGÈNE: LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE.

IV.1. Introduction

Les techniques présentées précédemment permettent de fabriquer des radicaux $\cdot\text{OH}$. Cependant, elles présentent plusieurs inconvénients liés à l'utilisation de réactifs, la production de résidus et la forte consommation d'énergie. Il est donc nécessaire d'utiliser une technique générant des radicaux hydroxyle à partir de la lumière, d'un matériau non consommé telle que se déroule la photocatalyse hétérogène. La photocatalyse hétérogène apparaît depuis plusieurs années comme un procédé de détoxification de l'eau et de l'air. Elle permet en principe l'élimination de nombreux composés organiques sources de pollution tels que les: colorants, pesticides, engrais, solvants, composés organiques volatils (COV).etc, en les dégradant en espèces minérales non toxiques (si la minéralisation est totale).

IV.2. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou (e^-/h^+) et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en cinq étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [Herrmann, 1999]:

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur ;
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif ;
- 3 - Réactions en phase adsorbée ;
- 4 - Désorption des produits intermédiaires et/ou finals ;
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS [Chatterjee *et al*, 1994; Feng *et al*, 2008; Qamar *et al*, 2009; Devipriya *et al*, 2010; Neppolian *et al*, 1999; Hermann *et al*, 1999; Hermann *et al*, 1983]. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon

compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques [Blake *et al*, 2000]. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de TiO₂ [Suja *et al*, 2010; Neppolian *et al*, 1999, Hermann *et al*, 1983]. Le Tableau I.3 présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.

Tableau I. 3: Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation de différents semi-conducteurs [Malato *et al*, 1999].

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO₃	3,3	375
CdO	2,1	590
Cds	2,5	497
Cdse	1,7	730
Fe₂O₃	2,2	565
GaAs	1,4	887
Gap	2,3	540
SnO₂	3,9	318
SrTiO₃	3,4	365
TiO₂	3,2	390
WO₃	2,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

IV.3. Mécanisme réactionnel de la photocatalyse hétérogène

Pour une meilleure compréhension du phénomène il est utile de rappeler que dans l'architecture électronique d'un matériau conducteur, la bande la plus élevée en énergie est partiellement remplie, ce qui permet la mobilité des charges électriques et donc la conduction électrique. C'est la « bande de conduction » (BC). Dans un isolant électrique la bande de conduction est vide et la bande sous-jacente est la bande de valence (BV) dont les électrons assurent la cohésion du cristal mais ne sont pas mobiles. La bande sans niveau ou bande interdite est trop large pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence (BV) à la bande conduction BC par simple activation thermique.

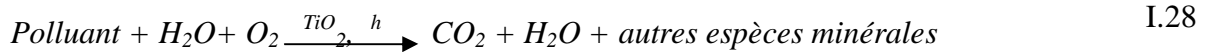
Les catalyseurs utilisés en photocatalyse sont des oxydes semi-conducteurs. Il s'agit d'isolants dont la « bande interdite » est suffisamment faible pour qu'une excitation d'origine photonique permette à un petit nombre d'électrons de passer de la « bande de valence » à la «

bande de conduction » (Figure I.2). Cette particularité propre aux semi-conducteurs permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique.

Lorsqu'un semi-conducteur est soumis à une irradiation lumineuse, il absorbe les photons qui ont une énergie au moins égale à celle de la bande interdite. Des électrons arrivent alors à s'échapper de la bande de valence et à passer dans la bande de conduction (électrons $e^-_{(BC)}$) créant par la même des trous positifs dans la bande de valence (les trous $h^+_{(BV)}$). Le catalyseur, par exemple du dioxyde de Titane, possède alors des sites d'oxydation ($h^+_{(BV)}$) et des sites de réduction ($e^-_{(BC)}$), c'est un système redox.



Si elles ne se recombinent pas, ces deux espèces photogénérées (h^+ et e^-) peuvent migrer vers la surface du catalyseur et agir comme réducteur ou comme oxydant. La Figure I. 2 illustre le principe de la photocatalyse. Ainsi l'élimination ultime d'un polluant par le TiO_2 peut se résumer à :



Les espèces adsorbées à la surface du catalyseur seront oxydées par le radical $\cdot OH$.

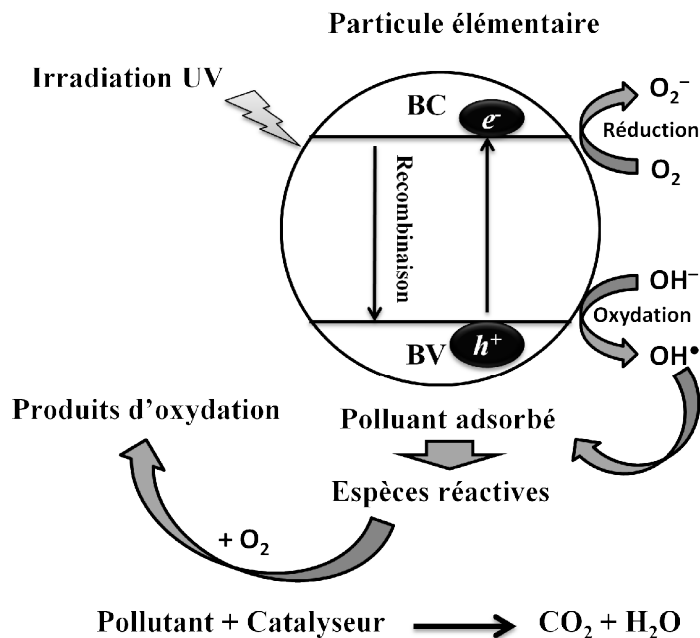


Figure I. 2 : Principe générale de la photocatalyse.

IV.4. Le photocatalyseur TiO₂

L'oxyde de titane appartient à la grande famille des oxydes Ti_nO_{2n-1} qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS [Bursill *et al*, 1972], et qui inclut la phase Magnéli ($4 \leq n \leq 9$). L'oxyde TiO₂ est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallines [Le Roux, 1997]: le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute pression. Pour ajouter à cette complexité, le TiO₂ peut accepter les formes non stœchiométriques de type TiO_{2-x} ou TiO_{2+x}.

Le rutile a un réseau tétraédrique de cations (Figure I.3). Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO₆ partage une arête commune le long de l'axe et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, avec un arrangement de contact cation - anion - cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti³⁺, la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation - cation ou Ti³⁺ - anion - Ti⁴⁺ [Goodenough *et al*, 1960]. La distance inter-ionique moyenne [Anderson *et al*, 1966] dans le rutile est de 1,959Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2,96Å et 3,57Å pour les liaisons Ti-Ti.

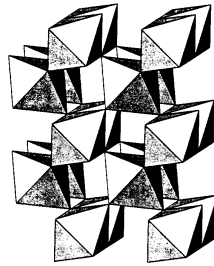


Figure I. 3 : Structure cristallographique du rutile [Le Roux, 1997].

L'anatase est une structure tétraédrique allongée [Cromer *et al*, 1955] avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O (1,917Å de moyenne) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile (Figure I. 4).

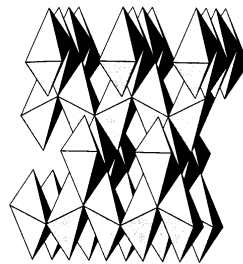


Figure I. 4 : Structure cristallographique de l'anatase [Le Roux, 1997].

La brookite [Meagher *et al*, 1979] est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures (Figure I. 5).

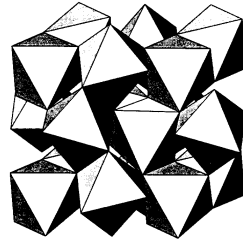


Figure I. 5 : Structure cristallographique de la brookite [Le Roux, 1997].

Les phases haute pression ont une structure columbite (α -PbO₂), avec des octaèdres TiO₆ qui partagent deux arêtes, les arêtes partagées ont des distances O-O plus petites (Figure I. 6).

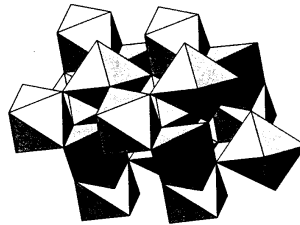


Figure I. 6 : Structure cristallographique des phases haute pression [Le Roux, 1997].

IV.5. Adsorption des composés organiques sur la surface du TiO₂

La dégradation photocatalytique des molécules peut se faire selon deux différents mécanismes: *i*. Réaction directe de la molécule adsorbée avec la paire (e^-/h^+) par une réaction d'oxydoréduction (ex. photosensibilisation) et *ii*. Réaction de la molécule avec un radical ou une espèce oxygénée formé lors de la réaction de l'eau et de l'oxygène adsorbées avec la paire (e^-/h^+).

Ainsi; 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 TiO₂ [Boulinguez *et al*, 2008]. L'adsorption est dans la grande majorité des cas, la première étape nécessaire à toute réaction catalytique en phase hétérogène. Quelques notions théoriques sur l'adsorption sont présentées dans le paragraphe suivant.

IV.5.1. Concepts sur l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de

l'adsorbant mettant en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation.

IV.5.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [Calvet *et al*, 1980]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal mol⁻¹ [Weber *et al*, 1991; Calvet *et al*, 1980]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

IV.5.3. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal mole⁻¹ [Weber *et al*, 1991; Calvet *et al*, 1980]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [Khan, 1980]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

IV.5.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure I.7 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

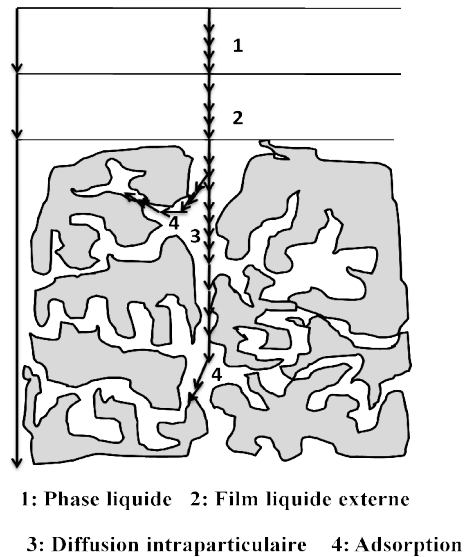


Figure I. 7 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [Weber et Vanvliet, 2010].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

IV.5.5. Isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $Q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes.

En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante [Limousin, 2007]:

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/m \quad \text{I.29}$$

avec :

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

V: volume de la solution (L) ;

m: masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg L^{-1});

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

IV.5.6. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et ses collaborateurs (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [Limousin et al, 2007]. Ces classes sont représentées sur la Figure I. 8. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbant et l'adsorbé, dont les plus importantes sont les suivantes :

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

i. Les isothermes de type C

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

ii. Les isothermes de type L

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

iii. Les isothermes de type H

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

iv. Les isothermes de type S

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

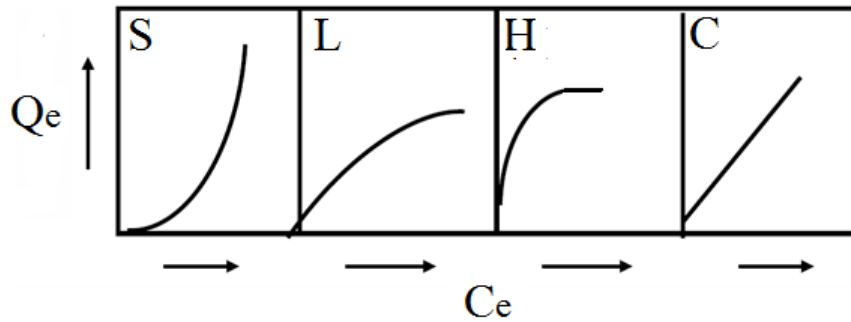


Figure I. 8: Classes des isothermes d'après Gilles *et al.*

IV.5.7. Modélisation des isothermes concaves

Plusieurs modèles sont avancés pour décrire les isothermes d'adsorption. Nous rappellerons ci-dessous les lois utilisées par l'équation de Langmuir et celle de Freundlich.

IV.5.7.1. L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir a été proposée en 1918. Elle repose sur les hypothèses suivantes:

- (a) L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche (Figure I. 9);
- (b) Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme;
- (c) Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

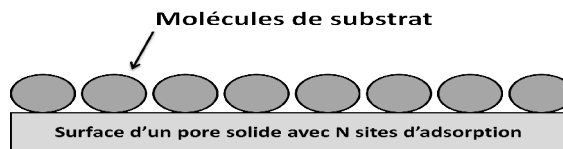


Figure I. 9 : Modèle d'adsorption en monocouche [Slasli, 2002].

L'équation de Langmuir est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \tag{I.30}$$

Ce: Concentration à l'équilibre (mg L⁻¹).

a, b : constantes déterminées expérimentalement.

x : quantité du substrat fixé (mg ou mol).

m : masse du matériau adsorbant (g).

Linéarisation : en inversant l'équation (I-30) :

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{a} + \frac{1}{abC_e} \quad \text{I.31}$$

En remplaçant par Q_e , Q_{\max} et K_L : $\frac{x}{m} = Q_e$ $a = Q_{\max}$ $b = K_L$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \left(\frac{1}{Q_{\max} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad \text{I.32}$$

K_L : Constante d'équilibre thermodynamique de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$);

Q_{\max} : Capacité d'adsorption maximale par unité de masse d'un adsorbant (mg g^{-1}) ;

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg g^{-1}).

En portant $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K_L Q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_{\max}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_{\max} et K_L .

IV.5.7.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle est également utilisée pour décrire l'adsorption des métaux sur des matières végétales. Elle repose sur les hypothèses suivantes.

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules (Figure I.10).
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique de Freundlich est la suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{I.33}$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad \text{I.34}$$

K_F et n_F : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné pour un soluté donné

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre par unité de masse d'un adsorbant (mg g^{-1})

C_e : Concentration à l'équilibre d'adsorption (mg L^{-1})

L'équation (I.34) est celle d'une droite d'ordonnée $\ln Q_e$ et de l'abscisse $\ln C_e$; on obtient une droite de pente $1/n_F$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

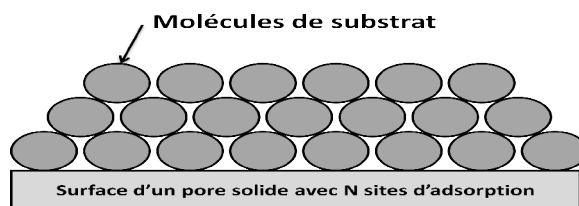


Figure I. 10 : Modèle d'adsorption en multicouche.

IV.6. Application de la photocatalyse hétérogène pour la dégradation des colorants

IV.6.1. Généralité sur les colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). 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 2010, la production mondiale des colorants est estimée à plus de 800.000 tonnes/an [Mansour *et al*, 2010].

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. 4 ci-dessous reprend les chromophores et auxochromes habituellement utilisés dans la synthèse des colorants.

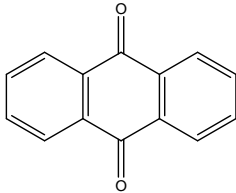
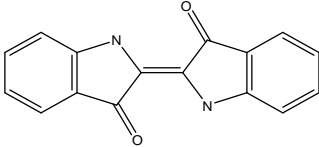
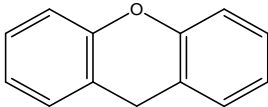
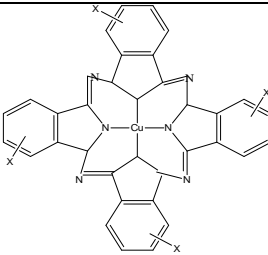
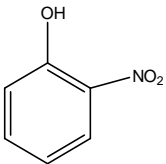
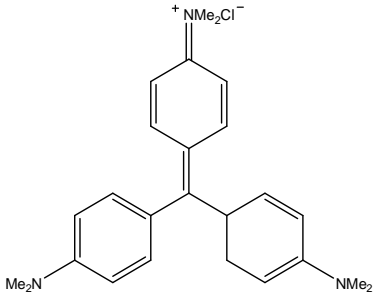
Tableau I. 4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [Hammami *et al*, 2008].

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

IV.6.2. Classification des colorants

Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes. Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I. 5):

Tableau I. 5: Classification chimique des colorants.

Colorant	Description	Structure
Colorants anthraquinoniques	la structure de base est celle de l'anthraquinone, ils sont caractérisés par le groupement chromophore hydroxyle.	
Colorants indigoïdes	ils sont également appelés «pigments de cuve». Ils sont des dérivés de l'indigo.	
Colorants xanthènes	ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu être utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Exemple : l'Eosine Jaunâtre.	
Colorants phtalocyanines	ils sont formés à partir de quatre groupements phtalimides et d'un atome de métal. Ils sont retrouvés dans les couleurs turquoise et vert vif.	
Colorants nitrés et nitrosés	leur structure moléculaire est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho par rapport à un groupement électron donneur (hydroxyle ou groupes aminés). Ce sont généralement des complexes métalliques de dérivés nitrosophénols en position <i>ortho</i> .	
Colorants triphénylméthanes	les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux dont dérivent toute une série de matières colorantes. Exemple: Vert de malachite.	

IV.6.3. Toxicité des colorants

La mortalité causée par les colorants, examinée avec des rats, a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250 mg kg⁻¹. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [Specht *et al*, 1995]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduelles chargées de ces colorants jusqu'à leur minéralisation totale. Dans cette étude, nous avons utilisé un colorant triphénylméthane (Vert de Malachite) et un colorant xanthène (Eosine Jaunâtre) comme polluant modèle. Dans ce qui suit, la toxicité de ces deux types de colorant est présentée.

IV.6.3.1. Toxicité des triphénylméthanes

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères. Cho *et al* (2003) et Culp *et al* (2002) ont établi que le Vert de malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par voie bactérienne [Yatome *et al*, 1981] ou levure [Bumpus *et al*, 1988]. Dans le cas du Vert de Malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [Culp *et al*, 2002]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [Azmi *et al*, 1998]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [Au *et al*, 1978]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

IV.6.3.2. Toxicité des xanthènes

Les colorants xanthènes sont toxiques pour un large spectre d'insectes [Broome *et al*, 1975]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins et al [Hawkins *et al*, 1987; Hawkins *et al*, 1984] quand ils ont démontré que l'Erythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour le troisième stade des larves de ces parasites. Plus récemment, les colorants xanthènes ont été utilisés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [Jamison *et al*, 1990]. Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante [Anliker, 1979], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [Yoho *et al*, 1973].

IV.6.4. Pollution des eaux par les colorants

Les rejets textiles contiennent des surfactants, des composés biocides, des suspensions solides, des agents de dispersion et de mouillage, des colorants et métaux lourds. Le déversement de la matière colorante dans l'environnement présente d'énormes dangers pour la plupart des organismes vivants. En effet, les dangers évidents des colorants dans le milieu aquatique sont la sous-oxygénation, la modification de la couleur et de la turbidité du milieu. De plus, leurs effets à long terme sont la bioaccumulation, la persistance du fait de leur élimination impossible par dégradations biologiques naturelles [Zawlotzki, 2004].

Si la plupart des colorants ne sont pas directement toxiques, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation [Tsuda *et al*, 2000; Culp *et al*, 2002].

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La quantité libérée dans le milieu naturel est estimée entre 15 et 20% de la production mondiale [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 socioéconomiques, 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 [Robinson *et al*, 2001, Figueiredo *et al*, 2005]. 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].

IV.7. Influence des paramètres opératoires sur la photocatalyse hétérogène

Comme tous les autres procédés, la photocatalyse hétérogène est influencée par un grand nombre de facteurs (pH, concentration en catalyseur, concentration initiale en polluant, flux lumineux, ions en solution, cristallinité du catalyseur, etc). Cependant, l'interaction de ces facteurs n'est pas toujours facile à prendre en compte. La recherche des conditions optimales d'élimination des polluants est ainsi relativement complexe car dépendante des différents facteurs cités ci-dessus.

IV.7.1. Influence de la concentration initiale en colorant

Il est important d'étudier la dépendance de la vitesse de la réaction photocatalytique de la concentration du substrat. Il est généralement constaté que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant jusqu'à une certaine limite, au-delà de cette limite une augmentation de la concentration du colorant conduit à une diminution du taux de sa dégradation [Sakthivel *et al*, 2003]. La vitesse de dégradation est reliée au taux de formation des radicaux OH sur la surface du catalyseur et du taux des radicaux OH réagissant avec les molécules du colorant. Lorsque les concentrations initiales du colorant augmentent, la probabilité des réactions entre les molécules du colorant et les espèces oxydantes augmente également, ce qui conduit à une amélioration du taux de décoloration. Au contraire, l'efficacité de la dégradation du colorant diminue à mesure que la concentration du colorant augmente. La raison présumée est que, à haute concentrations du colorant, la génération des radicaux OH à la surface de catalyseur est réduite car les sites actifs sont couverts par les ions de colorant. Une autre cause possible de ces résultats est l'effet écran UV

du colorant lui-même. À une concentration élevée en colorant, une quantité importante de UV peut être absorbée par les molécules du colorant plutôt que par les particules de TiO₂ ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique du fait que les concentrations de OH et de O₂ ont diminué [So *et al*, 2002; Daneshvar *et al*, 2003]. Par conséquent, il est conclu que lorsque la concentration initiale du colorant augmente, l'exigence de la surface de catalyseur nécessaire pour la dégradation augmente aussi [Neppolian *et al*, 2002].

IV.7.2. Influence du flux lumineux et la durée d'irradiation

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

C'est probablement parce qu'à faible intensité lumineuse les réactions impliquant la formation des électrons-trous sont prédominantes et la recombinaison électron-trou est négligeable. Cependant, à une intensité lumineuse élevée la séparation des paires électron-trou est en concurrence avec la recombinaison, ce qui provoque un faible effet sur la vitesse de la réaction. Dans les études passées en revue, l'amélioration de la vitesse de décoloration lorsque l'intensité de la lumière augmente a été également observée [Neppolian *et al*, 2002 ; Sakthivel *et al*, 2003 ; So *et al*, 2002].

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

IV.7.3. Influence des caractéristiques physico-chimiques du photocatalyseur

En photocatalyse, plusieurs étapes sont nécessaires pour permettre le déroulement des réactions hétérogènes sur la surface du solide [Pichat *et al*, 1989]: (i) la diffusion des réactifs vers la surface, (ii) l'adsorption de ceux-ci, (iii) la réaction en phase adsorbée, (iv) la désorption des produits et (v) la migration des produits hors de la zone interfaciale. En conséquence, les caractéristiques de la surface jouent un rôle sur l'activité des processus photocatalytiques. Les raisonnements ne peuvent être fondés uniquement sur les niveaux d'énergie et les potentiels d'oxydo-réduction. La constitution initiale de la surface et les conditions de réaction seront des paramètres critiques dans les réactions photocatalytiques.

De très hauts rendements de dégradation photocatalytique sur des composés organiques ont été observés dans de nombreux travaux en utilisant le TiO₂ comme semi conducteur, ce qui démontre que le TiO₂ est un matériau de grande importance [Daneshvar *et al*, 2004; Konstantinou et Albanis, 2004]. Cette partie est consacrée à la mise en évidence de l'importance des propriétés physiques du semiconducteur TiO₂ dans les réactions de photocatalyse.

IV.7.3.1. Influence de la structure et la phase cristallographique

Le rendement photocatalytique du TiO₂ varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisée en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et à 388 nm pour l'anatase. Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [Schindler et Kunst, 1990] ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants. L'anatase est considéré comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle du rutile pourrait s'expliquer par l'aptitude la plus élevée de l'anatase (i) à photoadsorber l'oxygène sous forme O₂ et O ; (ii) de la photodesorption de l'oxygène et (iii) d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) [Sclafani et Herrmann, 1996].

Toutefois, un mélange d'anatase (80 %) et de rutile (20 %) qui est connu sous le nom de Degussa P25, donne une photoactivité plus importante que chaque forme utilisée seule [Rincón et Pulgarin, 2003]. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée

diminuer la recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) photogénérées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [Agustina *et al*, 2005].

IV.7.3.2. Influence de la taille des cristallites et la surface spécifique

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) [Rothenberg *et al*, 1985; Ismat *et al*, 2003] ont étudié la photodégradation de 2-chlorophénol sous irradiation UV en utilisant le TiO₂ sous forme d'anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17, 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photoréactivité de l'anatase de taille 17nm. Dans une autre études, Vione *et al* (2005) ont indiqué que le TiO₂ avec plus grande taille des particules et plus faible surface spécifique donne de meilleurs résultats pour la dégradation de nombreux composés organiques en comparaison avec le TiO₂ avec de plus petites taille de particules et plus large surface spécifique [Vione *et al*, 2005, Minero et Vione, 2006]. Ce résultat a été attribué à une plus faible diffusion des irradiations UV pour les photocatalyseurs ayants de grandes tailles de particules.

D'un autre coté, l'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille des particules de TiO₂ peut également accroître l'efficacité de la photocatalyse de certains composés organiques, Hadj salah *et al* (2004) et Calza *et al* (2007) 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]. Les travaux de Cappelletti *et al* (2008) démontrent également que la synthèse de nouveaux matériaux ayant une grande surface spécifique et une faible taille des particules, a assuré une grande photoréactivité.

IV.7.4. Influence de la charge du colorant et le type de colorants sur le processus photocatalytique

Les colorants sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes. La réactivité photocatalytique du colorant est influencée par la charge sur la surface du colorant et les groupements fonctionnels existant dans sa structure moléculaire.

Fathinia *et al* (2010) ont effectué une étude comparative de la dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque anionique (C.I. Acid Blue 92 (AB92)) et un colorant cationique (C.I. Basic Blue 3 (BB3)) de la classe des oxazines, sous les irradiations UV et en utilisant les nanoparticules de TiO₂; les résultats ont indiqué que la décoloration photocatalytique du colorant anionique AB92 a été plus élevée que celle du colorant cationique BB3 dans les conditions optimales. Ce résultat a été attribué à l'attraction entre la charge négative des groupements sulfoniques portés par le colorant anionique AB92, et la surface de TiO₂ (pzc= 6,2) qui se charge positivement dans les conditions de pH de la solution de AB92 qui est entre 5,8-6,6. Cette attraction augmente l'adsorption du colorant sur la surface du catalyseur, et consécutivement, l'efficacité de la dégradation photocatalytique augmente. D'un autre côté, en comparaison avec le BB3, le groupe azo de AB92 est susceptible d'être attaqué par les radicaux hydroxyle ce qui favorise sa dégradation [Khataee *et al*, 2010, Epling et Lin, 2002]. Une autre différence structural entre les deux colorants est la présence des groupements hydroxyle (OH) dans la structure de AB92. La présence des groupements hydroxyle (OH) dans la molécule du colorant intensifie sa résonance, ainsi la dégradation augmente [Khataee *et al*, 2010].

Les résultats de Fathinia *et al* sont en bonne accordance avec les résultats trouvés par Epling et Lin (2002) qui ont évalué la dégradation de différents colorants sous les irradiations UV-Visible et ont conclu que les colorants alimentaires anioniques se dégradent plus rapidement par rapport aux colorants cationiques et neutres. En revanche, Rauf et Ashraf (2009) ont montré que les colorants cationiques se dégradent plus rapidement par rapport aux colorants anioniques. Ces derniers ont également signalé que les colorants anthraquinoniques présentent des vitesses de dégradation lentes par rapport aux colorants triphénylméthanes.

Les groupes fonctionnels dans la structure chimique du colorant peuvent être des groupes nitrite, une chaîne latérale alkyle, un groupe chloro, un groupe carboxylique, un substituant sulfonique, et des groupes hydroxyle également [Khataee et Kasiri, 2010]. Le matériau photocatalytique approprié à choisir est en fonction de ces groupes fonctionnels dans la structure chimique du colorant [Rashmi et Preeti, 2013; Moon *et al*, 2003 ; Hussein, 2013; Abdelaal et Mohamed, 2013]. Chaque groupe qui tend à diminuer la solubilité des molécules dans l'eau diminuera le processus de dégradation.

Dans le cadre d'une évaluation des effets des groupes fonctionnels des colorants, Vinu *et al* (2010) ont étudié la dégradation photocatalytique de cinq colorants anioniques (Orange G (OG), Noir Amido 10B (AB10B), Vert d'Alizarine Cyanine (AG), Eosine Y (EY) et Indigo

Carmines (IC)) et huit colorants cationiques (Auramine O (AO), Vert de Malachite (MG), Safranine O (SO) et Bleu de Nile Sulfate (NB), Azure II (AZ), Pyronine Y (PY), Rhodamine 6G (R6G), Acriflavine (ACF)) et trois colorants solvants (Rouge Solvant 23 (SR23), Bleu Solvant 38 (SB38) et Bleu Solvant 59 (SB59)) en présence de nano-TiO₂ (CS TiO₂) et Degussa P-25 TiO₂ (DP-25). Dans les mêmes conditions opératoires, la décoloration des colorants anioniques en présence de CS TiO₂ a suivi l'ordre suivant: Indigo Carmines > Eosine Y > Noir Amido 10B > Vert d'Alizarine Cyanine > Orange G. La décoloration des colorants cationiques avec DP-25 a suivi l'ordre: Vert de Malachite > Pyronine Y > Rhodamine 6G > Azure B > Bleu de Nile Sulfate > Auramine O > Acriflavine > Auramine O. L'ordre de décoloration et de minéralisation des colorants anioniques et cationiques avec CS TiO₂ et DP-25 est différent et en corrélation avec les propriétés de surface de ces deux catalyseurs, ceci est expliqué par la structure moléculaire des colorants ainsi que leurs voies de dégradation.

Dans une autre étude, c'est par le degré d'ionisation en solution aqueuse que les auteurs Chakrabarti et Dutta (2004) expliquent la différence de la dégradation photocatalytique du Bleu de méthylène et de l'Eosine dans une suspension aqueuse d'oxyde de zinc. Les résultats ont indiqué que dans les mêmes conditions opératoires, 58 % du Bleu de méthylène disparaît contre 39 % de l'Eosine. Le bleu de méthylène est un colorant cationique à caractère basique, tandis que l'Eosine 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 OH et (ii) l'adsorption ou non du colorant à la surface du photocatalyseur.

IV.7.5. Influence du pH

Le pH est un paramètre important dans les réactions photocatalytiques, parce qu'il influe, d'une part, sur la charge du catalyseur et, d'autre part, sur la charge des espèces présentes dans les composés à oxyder (forme dissociée anionique ou cationique, ou forme moléculaire). Ce paramètre affecte aussi l'adsorption du colorant et la concentration en radicaux hydroxyle produits. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur.

- **Charge en surface de TiO₂ :**

La dispersion des particules et la charge de surface du catalyseur sont influencées par le pH du mélange. Plusieurs études [Brunauer *et al*, 1938; Cornish *et al*, 2000] ont montré que le point de zéro charge ou pH_{PZC} du TiO₂-P25 est de 6,3. Selon Guillard *et al* (2004), à pH égale au pH_{PZC} la surface du catalyseur est électriquement neutre, en dessous de la valeur du pH_{PZC} ,

la surface se charge positivement et négativement au-delà de cette valeur suivant les équations I.38 et I.39:



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives ou attractives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption.

- **Charge du colorant :**

La charge portée par le polluant influence le processus de son adsorption et donc sur l'efficacité de sa dégradation photocatalytique. Plusieurs tendances ont été observées dans la littérature. Les travaux de Lachheb (2002) concernant l'adsorption de cinq différents colorants sur le TiO₂, ont montré que l'augmentation du pH favorisait l'adsorption de tous les colorants sauf l'OG (Orange Crocein G). L'adsorption de ce dernier est inhibée à 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 TiO₂. Par contre, le Bleu de Méthylène (MB) est cationique à pH élevé et de ce fait est fortement adsorbé sur les sites négatifs du TiO₂.

Dans une autre étude, Hu *et al* (2003a) ont investigué l'effet du pH sur la photodégradation de deux colorants: le Cationic Blue X-GRL (CBX) et du Procion Red MX-5B (MX-5B) sur TiO₂. Les résultats 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 TiO₂ 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 SO₄²⁻, H₂PO₄, ClO₄ 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 OH par les anions suite à leur adsorption.

IV.8. Recherches antérieures sur l'utilisation des POA et particulièrement le procédé photocatalytique à la dégradation de l'Eosine Jaunâtre et le Vert de Malachite

L'Eosine Jaunâtre et le Vert de Malachite ont été choisis comme polluants modèles dans ce travail de recherche. La dégradation de ces deux colorants a été étudiée dans certains nombre de recherche qui s'intéressent à la dépollution des eaux usée par le procédé photocatalytique ou en utilisant l'un des différents procédés d'oxydation avancée. Un résumé de certains de ces recherches est présenté dans ce qui suit:

Le Vert de Malachite :

Bansal *et al* (2012) ont reporté sur la dégradation photocatalytique du Vert de Malachite, les catalyseurs utilisés ont été le TiO₂ et le ZnO, ainsi que différents rapport du mélange de TiO₂ et du ZnO. Les résultats ont montré que le ZnO était assez efficace que le TiO₂ pour la dégradation du Vert de malachite, et qu'un meilleur résultat a été obtenu avec un rapport de ZnO et de TiO₂ de 9:1. L'étude des effets de différents paramètres opératoires (pH (2-9), concentration du colorant (5-50 mg L⁻¹) et la concentration du catalyseur (0,5, 1,5 g L⁻¹), a montré une dégradation optimale du colorant à pH= 4 en présence du TiO₂ et à pH= 7 dans le cas de ZnO. La dégradation a été plus efficace pour les faibles concentrations en colorants, et à une concentration en catalyseur de 1,5 g L⁻¹.

Dans une autre étude, Soni et Kumar (2014) ont étudié la dégradation photocatalytique du Vert de Malachite en utilisant un certain nombre de type de TiO₂ synthétisés par la méthode de sol-gel, et caractérisés par différentes méthodes tel que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie de transmission électronique (TEM), la Spectrométrie FTIR. TiO₂ a été trouvé constitué de la phase d'anatase. FTIR a révélé les groupements fonctionnels présents dans la structure du TiO₂ synthétisé. La dégradation photocatalytique du Vert de Malachite a été examinée sous différentes concentrations du colorant et de TiO₂. Une dégradation quasi-complète a été obtenue après 1 heure de traitement sous irradiation UV-365 nm avec l'addition de 20 mg de TiO₂ à une solution contenant 40 mg L⁻¹ du colorant.

La dégradation photocatalytique du Vert de malachite a été également étudiée par Chen *et al* (2006) sous différentes valeurs de pH et en présence de différentes concentrations en catalyseur. Un taux de 99,9 % du Vert de Malachite (50 mg L⁻¹) a été dégradé après 4 heures d'irradiation UV à 365 nm, en présence de 0,5 g L⁻¹ de TiO₂. Les techniques HPLC-ESI-MS ont été utilisées pour comprendre le mécanisme de la photodégradation du Vert de Malachite en présence de TiO₂. Les résultats ont montré qu'une N-déméthylation du Vert de malachite a eu lieu dans les premières étapes de dégradation de ce colorant pour donner des intermédiaires

mono-, di-, tri-, et tetra- N-déméthylés du Vert de Malachite. Sous des conditions acides, les résultats ont montré que le mécanisme de photodégradation se fait par une rupture de toute la structure conjuguée principale du chromophore du colorant. Sous des conditions basiques, les résultats ont montré que le mécanisme de photodégradation est favorable par la formation d'une série d'intermédiaires N-déméthylés.

Dans une autre étude, la dégradation photocatalytique et sonolytique du Vert de malachite a été effectuée par Berberidou *et al* (2007). La dégradation par photocatalyse a été clairement plus efficace que la dégradation par sonolyse, cependant le couplage des deux procédés (sonophotocatalyse) a amélioré l'efficacité de la dégradation. L'étude du mécanisme de dégradation a confirmé les résultats trouvés par Chen *et al* (2006). Les premières étapes du mécanisme de dégradation consistent à des réactions de N-déméthylation.

La dégradation du Vert de Malachite par sonolyse a été également reportée par Moumenia *et al* (2012), avec une étude de l'effet de différents paramètres opératoires tel que le pH, la concentration du colorant, et l'intensité des ultrasons. La vitesse de dégradation a augmenté avec l'augmentation de l'intensité des ultrasons, mais diminue avec l'augmentation du pH de 2 à 7. Il a été trouvé également que le mécanisme de dégradation du Vert de Malachite par le procédé sonochimique se produit selon deux procédés: N-déméthylation et la destruction de la structure conjuguée.

L'Eosine Jaunâtre:

Le catalyseur Polyaniline-Oxyde de Titane a été synthétisé et caractérisé et utilisé pour la photo-dégradation catalytique de l'Eosine Jaunâtre (EY) par Debnath *et al* (2014). Une étude des paramètres réagissant sur l'efficacité de la dégradation a été également réalisée. Il a été noté que le pourcentage de la dégradation était plus élevé à un pH plus bas. La vitesse de dégradation du colorant a également augmenté avec l'augmentation de la concentration du catalyseur et avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Les conditions optimisant la dégradation ont également été obtenues en utilisant l'analyse des plans d'expérience comme outil statistique (méthode de surface de réponse (RSM)). Cette analyse a révélé que la concentration initiale du colorant, le pH et la concentration du catalyseur sont tous des paramètres significatifs dans le procédé de dégradation. L'interaction entre le pH et la concentration initiale était antagoniste tandis que l'interaction entre la concentration initiale du colorant et la concentration du catalyseur et l'interaction entre la concentration du catalyseur et le pH étaient synergiques. Un pourcentage de dégradation optimal de 99,85 était observé à un pH de 3,0, une concentration initiale du colorant de 15 mg L^{-1} et une dose de catalyseur de

1,0 g L⁻¹. Des données de LC-MS ont également été utilisées pour identifier les photoproduits de dégradation et pour proposer un mécanisme de photodégradation. La dégradation de l'Eosine Jaunâtre peut suivre les étapes suivantes: (i) rupture des cycles benzéniques (ii) ionisation de la molécule du colorant dans la solution aqueuse (iii) rupture des différentes liaisons C-O et C-C par l'attaque des radicaux hydroxyle OH[•].

La dégradation photocatalytique de l'Eosine Jaunâtre dans une solution aqueuse a été étudiée par Poulios *et al* (2003), en utilisant comme photocatalyseur le TiO₂-P25 et le ZnO. La disparition du colorant suit une cinétique de pseudo premier ordre selon le modèle de Langmuir Hinshelwood. L'effet de H₂O₂ sur la vitesse de la réaction a été analysé. Le CO₂ et le Br⁻ ont été identifiés comme des produits de minéralisation. Les expériences de toxicité ont montré une réduction de 85 % de la toxicité de l'Eosine Jaunâtre après 60 min du traitement photocatalytique. La dégradation photocatalytique de l'Eosine Jaunâtre en présence de ZnO a été également étudiée par Chakrabarti *et al* (2004).

Plusieurs procédés d'oxydation avancée ont été utilisés pour la dégradation de l'Eosine Jaunâtre tel que: le processus photo-Fenton solaire [Zheng *et al*, 2007], l'adsorption et la photocatalyse solaire en présence du charbon actif [Chatterjee *et al*, 2001], le procédé photocatalytique en présence de Cr-Ti/MCM-41 et Cr/SiO₂-TiO₂ [Awate *et al*, 2004], le procédé photocatalytique et électrochimique en présence de CeTi₂O₆ sous forme de poudre ou sur support [Verma *et al*, 2008], la photocatalyse en présence de nanoparticules de ZnS-montmorillonite [Miao *et al*, 2006], des particules de ZnS/polymère [Xie *et al*, 2008] et le TiO₂ et le ZrO₂ déposés sur fibres de laine [Moafi *et al*, 2010].

V. MODELISATION ET OPTIMISATION DE LA DEGRADATION DES COLORANTS PAR LES PLANS D'EXPERIENCE

V.1. Concepts sur les plans d'expérience

L'approche des plans d'expériences est utile dans toutes les recherches scientifiques ou les études industrielles. Elle est applicable à toutes les disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt Y, et des variables X_i, qui peuvent modifier la valeur de Y.

Cette méthode permet la compréhension et l'optimisation des paramètres expérimentaux. Elle permet une étude rationnelle de leurs influences sur les réponses choisies avec une diminution considérable du nombre d'essais. Les plans d'expériences permettent d'étudier un très grand

nombre de facteurs, de détecter d'éventuelles interactions et de modéliser précisément les résultats obtenus.

V.2. Terminologie

Les plans d'expériences ont un vocabulaire et une terminologie qu'il est nécessaire de définir. Les phénomènes étudiés sont mis sous la forme mathématique suivante :

$$Y = f(X_{ij}) \quad \text{I.40}$$

Où

Y : c'est la grandeur physique à laquelle s'intéresse l'expérimentateur pour l'examen d'un phénomène, cette grandeur est appelée **la réponse**, elle peut se traduire par plusieurs réponses (rendement, abattement...). La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs.

X_{ij} : les variables (naturelles) qui influencent un phénomène, sont appelées **les facteurs**. Un facteur est une grandeur physique ou chimique, modifiable ou contrôlable par l'expérimentateur, censée avoir une influence sur les réponses considérées.

f : est une fonction mathématique qui prédit les variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux X_{ij} : en principe il s'agit d'un polynôme du premier ou deuxième degré dans le cas des plans d'expériences.

Pour pouvoir comparer mutuellement les différents paramètres, on préfère ne pas utiliser les valeurs des variables naturelles X_{ij} qui dépendent des unités utilisées. Pour surmonter cette difficulté, on utilise les valeurs des **variables codées** x_{ij} dont l'origine correspond au centre du domaine expérimental. Les valeurs des variables codées sont définies de la manière suivante :

$$x_{ij} = (X_{ij} - X_{0j}) / X_j \quad \text{I.41}$$

avec

X_{ij} : valeur de la variable naturelle j à l'expérience i ;

X_{0j} : valeur de la variable naturelle au centre du domaine ;

X_j : pas de variation de la variable naturelle j (moitié de l'écart entre la valeur maximum et la valeur minimum de la variable).

Les variables codées ainsi obtenues sont des nombres sans dimension, indépendantes des unités, directement comparables entre eux. Au niveau bas de la variable réelle sera donc

associé le niveau -1 de la variable codée et de même le niveau haut de la variable réelle sera associé au niveau +1 de la variable codée.

Le modèle sera toujours calculé à l'aide des variables codées puis pour une meilleure lisibilité on repasse en variables naturelles pour l'exploitation des résultats.

L'espace dans lequel peuvent varier les facteurs est appelé le *domaine expérimental*. Les informations tirées des résultats expérimentaux ne seront valables que dans ce domaine.

L'objet mathématique qui représente l'ensemble des expériences à réaliser est appelé la *matrice d'expérience*. Elle est toujours écrite sous forme codée. Elle est constituée de N lignes correspondants au nombre d'expérience et k colonnes correspondant au nombre de variables. Dans une matrice donnée, un élément x_{ij} correspond au niveau de la $i^{\text{ème}}$ expérience et de la $j^{\text{ème}}$ variable.

La matrice d'expériences se traduit à un *plan d'expérimentation* qui correspond à une matrice directement utilisable par l'expérimentateur car les variables seront exprimées en variables naturelles. Le plan d'expérimentation doit faire l'objet d'une analyse minutieuse pour voir si toutes les expériences sont réalisables et si elles ne présentent aucun risque.

V.3. Méthodologie expérimentale

La démarche à respecter lors de l'application des plans d'expérience est la suivante :

- Définition de l'objectif.
- Choix des réponses expérimentales.
- Choix des facteurs et du domaine expérimental d'intérêt.
- Etablissement de la stratégie expérimentale.
- Construction de la matrice d'expériences.
- Construction du plan d'expérimentation.
- Expérimentation.
- Calcul des estimations des informations recherchées.
- Interprétation des résultats.

V.4. Application de la méthodologie des plans d'expériences à l'optimisation des processus de dégradation photocatalytique des colorants

Au cours de ces dernières années, avec le progrès des logiciels, la méthode des plans d'expérience a connu un essor spectaculaire et est aujourd'hui un outil indispensable à l'amélioration de plusieurs procédés. Le processus de la dégradation photocatalytique ne fait

pas exception. L'étude de « une variable à la fois » ou OFAT (one factor at a time), qui consiste à fixer tous les facteurs sauf un pour connaître l'effet sur la réponse, est trop coûteuse en nombre d'essais et ne fournit pas les effets des interactions entre les paramètres sélectionnés. Dans un plan d'expériences au contraire, toutes les données sont utilisées simultanément pour calculer chaque effet, mais après avoir sélectionné statistiquement les essais à mener. En considérant cela, plusieurs chercheurs ont utilisé les plans d'expériences dans le procédé de traitement photocatalytique des colorants et des polluants en générale. Dans cette partie, un nombre de ces travaux sera présenté. D'autres études relatives sont présentées dans le Tableau I. 6.

Korbahti et Rauf (2008) ont appliqué la méthode des plans d'expérience pour optimiser la décoloration du Bleu de toluidine en présence des rayonnements UV et en utilisant les catalyseurs V_2O_5/TiO_2 . Les expériences ont été conçues selon un plan D-optimale. Les variables indépendantes choisies étaient: la concentration du colorant, le pH et la concentration du catalyseur. Les conditions optimales de dégradation se sont avérées être de 26,5 mg/20 mL du catalyseur V_2O_5/TiO_2 , à un pH de 7,7. Dans une autre étude réalisée par le même groupe de recherche [Rauf *et al*, 2008], la dégradation photocatalytique du Rose Bengale a été étudiée en présence de peroxyde d'hydrogène. Un plan D-optimale a été utilisé. Les facteurs: concentration du colorant, pH et concentration de H_2O_2 ont été choisis comme variables d'entrée. Cette étude suggère que la décoloration du colorant augmente avec la concentration de H_2O_2 .

La dégradation photocatalytique d'un colorant cationique, le bleu Alcian 8 GX, en présence de TiO_2 -P25 a été étudiée par Caliman *et al* (2007). Dans cette étude, un plan orthogonal factoriel avec 15 essais expérimentaux a été réalisé. Cette étude a indiqué que le temps d'irradiation est le facteur le plus déterminant en comparaison avec la concentration de H_2O_2 et le pH. La méthode du gradient a été utilisée dans le processus d'optimisation. La dégradation optimale du bleu Alcian 8 GX (100%) a été obtenue dans les conditions suivantes: pH 5,26, concentration en H_2O_2 à 191,6 mg L⁻¹ et un temps d'irradiation de 26,3 min.

Fernandez *et al* (2004) ont étudié la décoloration photocatalytique de l'Orange II dans un photoréacteur en utilisant le TiO_2 déposé sur verre comme photocatalyseur. Dans cette étude, un plan factoriel a été utilisé avec 11 expériences. La concentration de H_2O_2 et le pH ont été les paramètres étudiés afin d'évaluer l'efficacité de la dégradation et un modèle polynomiale a été mis au point. Cette étude a montré que, à faible pH, la quantité de H_2O_2 ajoutée n'a pas

affecté de façon importante le taux de décoloration pour atteindre la décomposition complète du colorant.

Dans une étude comparative de la dégradation photocatalytique d'un colorant anionique (C.I. Acid Blue 92 (AB92)) et un colorant cationique (C.I. Basic Blue 3 (BB3)) sous les irradiations UV et en utilisant les nanoparticules de TiO₂ supportés dans un photoréacteur rectangulaire. Fathinia *et al* (2010) et al ont utilisé la méthode des surfaces de réponse (RSM) pour évaluer les effets indépendants et les interactions entre quatre facteurs: la concentration initiale du colorant, l'intensité du flux lumineux, le débit du flux de la solution et le temps de la réaction. Un plan central composite a été utilisé. Un optimum de dégradation a été obtenu dans les conditions suivantes : une concentration initiale du colorant 10 mg L⁻¹, une intensité du flux lumineux à 47,2 W m⁻², une vitesse du débit de 100 mL min⁻¹ et un temps de réaction de 200 min, pour les deux colorants étudiés.

Tableau I. 6 : Travaux antérieurs sur l'application des plans d'expérience pour la modélisation et l'optimisation du procédé photocatalytique.

Colorant	Procédé photocatalytique	Facteurs choisis	Plan d'expérience et technique d'optimisation	Référence
Acide Bleu 7	Nano-particules de TiO ₂ /UV	pH, flux photonique, concentration en TiO ₂	Plan de BoxóBehnken	Fu et Wu (2008)
Rouge Réactif 239	TiO ₂ /UV	pH, flux photonique, concentration en TiO ₂ , vitesse d'agitation	Un plan composite centré	Liu et Chiou (2005)
Bleu Réactif 19	TiO ₂ /ZnO/UV	pH, concentration du colorant, concentration en TiO ₂	Un plan factoriel	Lizama <i>et al</i> (2002)
Jaune Méтанil	TiO ₂ /UV	pH, concentration du colorant, flux photonique, concentration en TiO ₂	Un plan composite centré	Sleiman <i>et al</i> (2007)
Acide Rouge 14	UV/Fe-ZSM5/H ₂ O ₂	pH, concentration en catalyseur, concentration initiale du colorant, rapport molaire entre la concentration du colorant et la concentration de H ₂ O ₂	Un plan composite centré	Kasiri <i>et al</i> (2008)
Rouge Basique 2 (BR2)	H ₂ O ₂ /UV	La concentration du BR2, pH et concentration en H ₂ O ₂	Plan D-optimale design	Bahadir <i>et al</i> (2008)
Rouge Carmine naturel 4	H ₂ O ₂ /UV	Concentration du colorant, concentration de H ₂ O ₂ , pH et le temps de réaction.	Plan D-optimale design	Bahadir <i>et al</i> (2009)
Rouge Direct 29	Fe(II)/H ₂ O ₂ /UV	La dose du colorant (mg L ⁻¹), la dose du catalyseur (mg L ⁻¹), et la dose des ions ferreux (mg L ⁻¹).	Un plan de BoxóBehnken	Ay <i>et al</i> (2009)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelaal M. Y, Mohamed R. M**, Novel Pd/TiO₂ nanocomposite prepared by modified sol-gel method for photocatalytic degradation of methylene blue dye under visible light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, vol, 576 (2013) 2016207.
- Aguiar A, Carbonnière F, Paillard H, Legube B**, Oxydation des pesticides et coagulation des substances humiques par le peroxyde d'hydrogène faibles doses et le fer ferreux. *Water Supply*, 11 (1993) 1296138.
- Agustina T.E, Ang H.M, Vareek V.K**, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6 (2005) 2646273.
- Andersson S, Wadsley A.D**, On the description of complex inorganic crystal structures, *Nature*, 211 (1966) 5816591.
- Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R**, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today* 53 (1999) 51659.
- Anliker A**, Ecotoxicology of dyestuffs—a joint effort by industry, *Ecotoxicology Environment Safety*, 3 (1979) 59674.
- Au W, Parhak S, Collie C.J, Hsu T.C**, Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro, *Mutation Research*, 58(1978) 2696276.
- Awate S.V, Jacob N.E, Deshpande S.S, Gaydhankar T.R, Belhekar A.A**, Synthesis, characterization and photo catalytic degradation of aqueous eosin over Cr containing Ti/MCM-41 and SiO₂-TiO₂ catalysts using visible light, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226 (2005) 1496154.
- Ay F, Catalkaya E.C, Kargi F**, A statistical experiment design approach for advanced oxidation of direct red azo-dye by photo-Fenton treatment, *Journal of Hazardous Mater*, 162 (2009) 2306236.
- Azmi W, Sani R.K, Banerjee U.C**, Biodegradation of triphenylmethane dyes, *Enzyme microbial Technology*, 22 (1998) 1856191.
- Bahadir K, Korbahti M.A, Rauf M.A**, Determination of optimum operating conditions of carmine decoloration by UV/H₂O₂ using response surface methodology, *Journal of Hazardous Material*, 161 (2009) 2816286.
- Bahadir K, Korbahti M.A, Rauf M.A**, Application of response surface analysis to the photolytic degradation of Basic Red 2 dye, *Journal of Chemical Engineering*, 138 (2008) 1666171.
- Bandara J, Nadtochenko V, Kiw J, Pulgarin C**, Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modelling of dye mineralization (orange II) via advanced oxidation technologies, *Water Science and Technology*, 35 (1997) 87693.
- Bansal P, Bhullar N, Sud D**, Studies on photodegradation of malachite green using TiO₂/ZnO photocatalyst, *Journal of Deswater*, 12 (2009) 1086113.
- Behnajady M.A, Modirshahla N, Fathi H**, Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes, *Journal of Hazardous Materials*. B136 (2006) 8166821.
- Bhowmick M and Semmens M.J**, Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air, *Water Research*, 28 (1994) 240762415.
- Bielskib H.J, Cabelli D.E, Arudi R.J, Ross A.B**, Reactivity of HO₂/O₂ radical in aqueous solution, *Journal of Physical Reference Data*, 14 (1985) 104161100.
- Blake .D.M**, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Technical Information Service. US Dept. of Commerce. Springfield, USA. Update number 3 to January 1999 (2000).

- 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) 2546261
- Broome J.R, Callaham M.F, Heitz J.R**, Xanthene Dye-sensitized Photooxidation in the Black Imported Fire Ant, *Solenopsis richteri*, *Environmental Entomology*, 4 (1975) 8836886.
- Brunauer S, Emmett P.H, Teller E.J**, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 3096319.
- Bumpus J.A., Brock B.J**, Biodegradation of crystal violet by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied Environmental Microbiology*, 54 (1988) 114361150.
- Bursill L.A, Hyde B.G**, *Progress in Solid State Chemistry*, H. Reiss and J.O. Mc Caldin Editors (Pergamon Press Oxford), *Prod. Solid Chemistry*, 7 (1972) 1776253.
- Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.P. Ross A.B**, Critical-Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen-Atoms and Hydroxyl Radicals (e^-_{aq} / H / OH) in Aqueous-Solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (1988) 5136886.
- Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.C et Ross A.B**, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (1988) 5136759.
- Caliman A.F, Cojocar C, Antoniadis A, Poullos I**, Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO_2 suspensions, *Journal of Hazardous Material*, 144 (2007) 2656273.
- Calvet R, Terce M, Arvieu J.C**, Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants, *Ann. Agron*, 31 (1980) 33-385.
- 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) 3146321.
- Cappelletti G, Bianchi C.L, Ardizzone S**, Nano-titania assisted photoreduction of Cr(VI) The role of the different TiO_2 polymorphs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008) 1936201.
- Carriere J, Jones J.P, Broadbent A.D**, Decolorization of textile wastewaters by ozonation. AATCC, Book of paper, (1991) 232.
- Chakrabarti S, Dutta B.K**, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Material B* 112 (2004) 2696278.
- Chatterjee D, Ruj B, Mahata A**, Adsorption and photocatalysis of colour removal from wast water using flyash and sunlight, *Catalysis Communications*, 2 (2001) 1136117.
- Chatterjee S, Sarkar S, Bhattacharyya S.N**, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe_2O_3 , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 81 (1994) 1996203.
- Chen C.C, Lu C.S, Chung Y.C, Jan J.L**. UV light induced photodegradation of malachite green on TiO_2 nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 5206528.
- Cho B.P, Yang T, Blankenship L.R, Moody J.D, Churchwell M, Beland F.A, Culp S.J**, Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green. Blankenship, *Chemical Research Toxicology*, 16(2003) 2856294.
- Cornish B, Lawton L.A, Robertson P**, Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using TiO_2 , *Applied Catalysis B: Environmental*, 25 (2000) 59 ó 67.
- Crissot F**, Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France, (1996) 152.

- Cromer D.T, Herrington K**, The structures of anatase and rutile, *Journal of American Chemical Society*, 77 (1955) 4708.
- Culp S.J, Beland F.A, Heflich R.H**, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mutation research*, 506-507 (2002) 55663.
- Culp S.J, Beland F.A, Heflich R.H, Benson R.W, Blankenship L.R, Webb P.J, Mellick P.W, Trotter R.W, Shelton S.D, Greenlees K.J, Manjanatha M.G**, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mutation research*, 506:507 (2002) 55663.
- Czaplicka M**, Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials B134*, (2006) 49659.
- Daneshvar N, Behnajady M.A, Asghar Y.Z**, Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 139:2 (2007) 2756279.
- Daneshvar N, Salari D, Khataee A.R**, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162 (2004) 3176322
- De Laat J, Gallard H, Ancelin S, Legube B**, Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere*, 39:15 (1999) 269362706.
- Debnatha S, Ballava N, Arjun Maityb H. N, Pillaya K**, Optimization and mechanism elucidation of the catalytic photo-degradation of the dyes Eosin Yellow (EY) and Naphthol blueblack (NBB) by a polyaniline-coated titanium dioxide nanocomposite, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163 (2015) 3306342.
- Devipriya S. P, Yesodharan S**, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO, *Journal of Environmental Biology* 31 (2010) 2476249.
- Doré M**, *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Tec. Doc. LaVoisier (Éditeur), Paris, France, (1989) 505.
- Drogui P, Blais J.F et Mercier G**, Review of electrochemical technologies for environmental applications, *Recent Patents on Engineering*, 1 (2007) 2576272.
- Eckenfelder W, Bowers A.R, Roth J.A**, Chemical oxidation: technologies for the nineties, *Proceedings of the first international symposium*, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, Technomic Publishing Company Incorporated Lancaster PA (1991).
- Edeline F**, *L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux*, Ed. Cebedoc Sprl. Liège, (1998).
- Epling G.A, Lin C**, Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO₂ and visible light, *Chemosphere*, 46 (2002) 5616570.
- Fathinia M, Khataee A.R, Zarei M, Aber S**, Comparative photocatalytic degradation of two dyes on immobilized TiO₂ nanoparticles: Effect of dye molecular structure and response surface approach, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 333 (2010) 73684.
- Fdil F, Aaron J-J, Oturan N, Chaouch A, Oturan M.A**, Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux, *Revue des Sciences de l'Eau*, 16 (2003) 1236142.
- Feng S, Zhao J, Zhu Z**, Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis, *Materials Science and Engineering, B* 150 (2008) 1166120.
- Fenton H.J.H**, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of Chemical Society*, 65 (1894) 8996910.
- Fernandez J, Kiwi J, Baeza J, Freer J, Lizama C, Mansilla H.D**, Orange II photocatalysis on immobilized TiO₂: effect of the pH and H₂O₂, *Applied Catalysis*, 48 (2004) 205-211.

- Figueiredo S.A, Loureiro J.M, Boaventura R.A**, Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies, *Water Research*, 39 (2005) 414264152.
- Flotron .V, Delteil .C, Bermond .A et Camel .V**, Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon: use of Fenton's reagent, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23 (2003) 3536376.
- Fritz W, Schlunder E.U**, Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solution on activated carbon, *Chemical Engineering Science*, 29 (1974) 127961282.
- Fu J, Wu Q**, Statistical designs of experiments for photocatalytic process of Acid Blue 7 dye wastewater by nano TiO₂, *Taiyangneng Xuebao/Acta Energetica Solaris Sinica*, 29 (2008) 1526 157.
- Galey C et Paslawski D**, Élimination des micropolluants par l'ozone couplé avec le peroxyde d'hydrogène dans le traitement de potabilisation des eaux, *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, 161 (1993) 46649.
- Ghaly M.Y, Hartel G, Mayer R, Haseneder R**, Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study, *Waste Management*, 21 (2001) 41647.
- Giles C.H, Smith D, Colloid, Huitson. A**, General treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974) 7556 765.
- Gimeno O, Carbajo M, Beltran F.J, Rivas F.J**, Phenol and substituted phenols AOPs remediation, *Journal of Hazardous Materials*, B119 (2005) 996108.
- Glaze W.H**, Drinking water treatment with ozon, *Environmental Science & Technology*, 21 (1987) 2246230.
- Gogate P.R et Pandit A.B**, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advanced Environment Research*, 8 (2004) 501-551.
- Goncharuk V.V, Potapchenko N.G, Savluk O.S, Kosinova V.N et Sova A.N**, Study of various conditions for O₃/UV disinfection of water. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 25 (2003) 4876496.
- Goodenough J. B**, Direct Cation- Cation Interactions in Several Oxides, *Physical Review*, 117 (1960) 1442.
- Guillard C, Debayle D, Gagnaire A, Jaffrezic H, Herrmann J.M**, Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO₂ films prepared by PECVD and sol-gel methods, *Materials Research Bulletin*, 39 (2004), 1445.
- Guittonneau S, De Laat J, Dore M, Duguet J.P, Bonnel C**, Etude de la dégradation de quelques composés organochlorés volatils par photolyse du peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux, *Revue des Sciences de l'Eau*, 1 (1988a) 35654.
- Guittonneau S, De Laat J, Dore M, Duguet J.P, Bonnel C**, Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse U.V. et par photolyse du peroxyde d'hydrogène, *Environnement Technologie. Letters*, 9 (1988b) 111561128.
- Guittonneau S, Momege S, Schafmeier A, Viac P.O, Meallier P**, Etude comparative de la dégradation du bromoxylil et du bromoxynil heptanoate par photolyse U.V. et par oxydation chimique (H₂O₂/U.V., O₃, Cl₂), *Gruttee, Poitiers*, 1 (1994) 34.
- Hadj Salah N, Bouhelassa M, Bekkouche S, Boultif A**, Study of photocatalytic degradation of phenol, *Desalination* 166 (2004) 347-354.
- Hammami S**, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Décembre (2008).

- Hawkins J.A, Healey M.C, Johnson óDelivorias M.H, Heitz J.R**, The effect of erythrosin B on infective larvae of bovine gastrointestinal nematodes, *Vet Parasitology*, 16 (1984) 356-41.
- Hawkins J.A**, In: **Heitz J.R and Downum K.R** (Editors), Proceedings of a Symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192nd meeting of the ACS, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, (1987) 16339.
- Henglein A**, Sonochemistry-historical developments and modern aspects, *Ultrasonics*, 25 (1987) 6616.
- Hermann J.M**, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1999) 1156129.
- Hernandez R**, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *Journal of Hazardous Material*, 92 (2002) 33650.
- Herrmann J.M, Guillard C, Arguello M, Agüera A, Tejedor A, Piedra L, Fernández-Alba A**, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catalysis today*, 54 (1999) 3536367.
- Herrmann J.M, Mozzanega M.N.L, Pichat P**, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, *Journal of Photochemistry*, 22 (1983) 3336343.
- Houas A, Lachheb H, KG-Esibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann J.M**, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis. B: Environment*, 31 (2001) 1456157.
- Hsing H.J, Chiang P.C, Chang E.E, Chen M.Y**, The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study, *Journal of Hazardous Material*, 141 (2007) 8616.
- Hu C, Yu J.C, Hao Z, Wong P.K** Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Applied Catalysis, B* 46 (2003a) 35647.
- Hugul M, Apak R, Demirci S**, Modeling the kinetics of UV/hydrogen peroxide oxidation of some mono-, di-, and trichlorophenols, *Journal of Hazardous Materials*, 7 (2000) 1936208.
- Hussein F. H**, Effect of photocatalytic treatments on physical and biological properties of textile dyeing wastewater, *Asian Journal of Chemistry*, 25 (2013) 938769392.
- Ikehata K, El-din M.G**, Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *Journal of Environment Engineering Science*, 5 (2006) 816135.
- Ismat Shah S, Huang C.P, Chen J. G, Doren D, Barteau M**, Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis, NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference NSF NIRT Grant No. 0210284 (2003).
- Jamison J.M, Krabill K, Hatwalkar A, Jamison E, Tsai C**, Potentiation of the antiviral of poly r (A-U) by xanthenes dyes, *Cell Biology International Reports*, 14 (1990) 107561084.
- Karpel Vel leiner N, Dore M**, Mecanisme d'action des radicaux OH sur les acides glycolique, glyoxylique, acetique et oxalique en solution aqueuse : Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les systèmes H₂O₂/UV et O₃/H₂O₂, *Water Research*, 31 :6 (1997) 138361397.
- Kasiri M.B, Aleboye H, Aleboye A**, Modeling and optimization of heterogeneous photo-Fenton process with response surface methodology and artificial neural networks, *Environment Science Technology*, 42 (2008) 797067975.
- Khan A.R, Atullah R, Al-Haddad A**, Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures, *Journal of Colloid Interface Science*, 194 (1997) 1546165.

- Khan S.U**, Fundamental aspects of pollution control and environmental science, Elsevier, New York, 5 (1980).
- Khataee A.R, Kasiri M.B**, Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328 (2010) 8626.
- Konstantinou I.K, Albanis T.A**, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis. B: Environmental*, 49 (2004) 1614.
- Korbahti B.K, Rauf M.A**, Response surface methodology (RSM) analysis of photoinduced decoloration of toluidine blue, *Journal of Chemical Engineering*, 136 (2008) 25630.
- Lachheb H, Puzenat E, Houas A**, 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*, 39 (2002) 75690.
- Le Roux H, Glasser L**, Transferable potentials for Ti-O system, *Journal of Materials Chemistry*, 7:5 (1997) 8436851.
- Limousin G, Gaudet J. P, Charlet L, Szenknect S, Barthe V, Krimissa M**, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22 (2007) 2496275.
- Lin S.H, Lin C.M**. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, *Water Research* 27, 12 (1993) 174361748.
- Liu H. L, Chiou Y.R**, Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology, *Journal of Chemical Engineering*, 112 (2005) 1736179.
- Lizama C, Freer J, Baeza J, Mansilla H.D**, Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions, *Catalysis Today*, 76 (2002) 2356246.
- Malato S**, Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water, Editorial CIEMAT, Madrid, Spain (1999).
- Mansour H.B, Boughzala O, Dridi D, Barillier D, Chekir-Ghedira L, Mosrati R**, Les colorants textiles sources de Contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Erudit*, 24: 3 (2010) 238.
- Martinez-Huitle C.A, Ferro S**. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Review of Chemical Society*, 35 (2006) 132461340.
- Meagher E.P, Lager G.A.**, Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: *Can. Mineral*, 17 (1979) 77685.
- Miao S, Liu Z, Han B, Yang H, Miao Z, Sun Z**, Synthesis and characterization of ZnS-montmorillonite nanocomposites and their application for degrading eosin B, *Journal of Colloid and Interface Science*, 301 (2006) 1166122.
- Minero C, Vione D**, A Quantitative Evaluation of the Photocatalytic Performance of TiO₂ Slurries, *Applied Catalysis. B: Environment*, 67 (2006) 2576269.
- Moafi H.F, Shojaie A.F, Zanjanchi M. A**, The comparison of photocatalytic activity of synthesized TiO₂ and ZrO₂ nanosize onto wool fibers, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 431064316.
- Montgomery Y.J.M**, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York (1985).
- Moon J, Yun C. Y, Chung K.W, Kang M. S, and Yi J**, Photocatalytic activation of TiO₂ under visible light using Acid Red 44, *Catalysis Today*, 87 (2003) 77686.
- Moumeni O, Hamdaoui O, Pétrier C**, Sonochemical degradation of malachite green in water, *Chemical Engineering and Processing*, 62 (2012) 476 53.

- Neppolian B, Choi H.C, Sakthivel S, Arabindoo B, Murugesan V**, Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere*, 46 (2002) 117361181.
- Neppolian B, Choi H.C, Sakthivel S, Banumathi A, Murugesan V**, Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *Journal of Hazardous Materials*, B89 (2002) 3036317.
- Neppolian B, Sakthivel S, Arabindoo B, Palanichamy M, Murugesan V**, Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 34 (1999) 182961838.
- Ollis D.F, Pelizzetti E, Serpone N**, Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science and Technology*, 25 (1991) 152261529.
- Parsons S**, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing, Alliance House, (2004) 356.
- Pera-Titus M, Molina V.G, Banos M.A, Gimenez J, Esplugas S**, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (2004) 2196256.
- Peyton G.R, Glaze W.H**, Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation, Part 3. Photolysis of aqueous ozone, mechanism of photolytic ozonation, *Environmental Science and Technology*, 22 (1988) 7616767.
- Pichat P ; Herrmann J.M**, In photocatalysis fundamentals and applications; Serpone, N; Pelizzetti, E. Eds.; Wiley: New York, (1989) 2176250.
- Poulios I, Micropoulou E, Panou et al**, Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides. *Applied Catalysis B: Environ* 41 (2003)3456355
- Pulgarin C, Adler N, Peringer, Pet Comminellis .C**, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Water Research*, 28 (1994) 8876893.
- Qamar M, Gondal M.A, Yamani Z.H**, Synthesis of highly active nanocrystalline WO₃ and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 198061984.
- Radke C.J, Prausnitz J.M**, Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 11 (1972b) 4456451.
- Rashmi S and Preeti V**, Decolorisation of aqueous dye solutions by low-cost adsorbents: a review, *Coloration Technology*, 129 (2013) 856108.
- Rauf M.A, Ashraf S.S**, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Journal of Chemical Engineering*, 151 (2009) 10618.
- Rauf M.A, Marzouki N, Bahadir K, Korbahti**, Photolytic decolorization of Rose Bengal by UV/H₂O₂ and data optimization using response surface method, *Journal of Hazardous Material*, 159 (2008) 6026609.
- Rincón A.G, Pulgarin C**, Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration, *Applied Catalysis B: Environmental*, 44 (2003) 2636284.
- Robinson T, McMullan G , Marchant R, Nigam P**, Remediation of dyes in textile effluent: acritical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77:3 (2001) 2476255.
- Rothenberger G, Moser J, Graetzel M, Serpone N, Sharma D.K**, Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (1985) 805468059.
- Sakthivel S, Neppolian B, Shankar M.V, Arabindoo B, Palanichamy M, Murugesan V**, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar. Energy Materials and Solar Cells*, 77 (2003) 65682.

- Sauleda R, Brillas E**, Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light, *Applied catalysis Environmental B*, 29 (2001) 1356145.
- Schindler K.M, Kunst M**, Charge-carrier dynamics in titania powders, *The Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 822268226.
- Sclafani A, Herrmann J.M**, Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 13655613661.
- Slasli M.A**, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Université de Namur décembre (2002).
- Sleiman M, Vildoza D, Ferronato C, Chovelon J. M**, Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2007) 1611.
- So C.M, Cheng M.Y, Yu J.C, Wong P.K**, Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 46 (2002) 9056912.
- Soni .H , Nirmal Kumar J.I**, UV Light Induced Photocatalytic Degradation of Malachite Green on TiO_2 Nanoparticles, *International Journal of Recent Research and Review*, 3 (2014) 227768322.
- Specht .K, Platzek .T**, Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, *Deut. Lebensm.-Rundsch*, 91 (1995) 3526359.
- Suja P, Devipriya, Suguna Yesodharan**, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO_2 and ZnO , 31 (2010) 247-249
- Suty .H, De Traversay .C, Coste .M**, Application of advanced oxidation processes: Present and future, *Proceedings of the 3rd Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, (2003) 8.
- Tace .E.M, De Laat .J, Dore .M**, Photodécomposition de l'atrazine en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène, *Journal Français d'Hydrologie*, 23 (1992) 2336249.
- Tan . I.A.W, Ahmad .A.L, Hameed .B.H**. 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) 3376346.
- Toth .J**, Calculation of the BET-Compatible Surface Area from Any Type I Isotherms Measured above the Critical Temperature, *Journal of Colloid and Interface Science*, 225 (2000) 3786383.
- Tsuda S, Matsusaka N, Madarame H**, The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds, *Mutation Research*, 465 (2000) 11626.
- Verma A, Goyal A, Sharma R.K**, Microstructural, photocatalysis and electrochemical investigations on CeTi_2O_6 thin films, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 492564933.
- Vinu R, Akki S.U, Madras G**, Giridhar Madras, Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano- TiO_2 , *Journal of Hazardous Materials*, 176 (2010) 7656773.
- Vione D, Minero C, Maurino V, Carlotti M.E.T**, Picatonotto, E. Pelizzetti, Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO_2 -based heterogeneous photocatalyst, *Applied Catalysis. B*, 58 (2005) 79688.
- Walling C**, Fenton's reagent revisited, *Account of Chemical Research*, 8 (1975) 1256131.
- Weber W.J, Vanvliet B.M**, Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire (2010).

- Weber W.J.Jr, Mc Ginley P.M, Katz L.E**, Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models, and effects on contaminant fate and transport, *Water Research*, 25 (1991) 499-528.
- Wu C.H et Chang C.L**, Decolorization of reactive red 2 by advanced oxidation processes: comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems, *Journal of Hazardous Material*, 128 (2006) 265-272.
- Xie Y, Zhang C, Miao S, Liu Z**, Kunlun Ding, Zhenjiang Miao, Guimin An, Zhenzhong Yang. One-pot synthesis of ZnS/polymer composites in supercritical CO₂/ethanol solution and their applications in degradation of dyes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 318 (2008) 110-115.
- Xiong F**, Contribution à l'étude de l'ozone des acides fulviques aquatiques. Thèse de 3^e cycle, Université de Poitiers, Poitiers, France (1990).
- Yatome C, Ogawa T, Koga D, Idaka E**, Biodegradability of azo and triphenylmethane dyes by *Pseudomonas pseudomallei* 13NA. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 97 (1981) 166-168.
- Yoho T.P, Weaver J.E, Butler L**, Photo-dynamic action in insects, Levels of mortality in dye-fed light-exposed house flies, *Environmental Entomology* 2 (1973) 1092-1096.
- Yonar T, Kestioglu K, Azbar N**, Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006) 223-228.
- Zawlotzki Guivarch E**, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée, septembre (2004).
- Zheng H, Pan Y, Xiang X**, Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 457-464.

CHAPITRE II :

Matériels et Méthodes

I. PRODUITS ET REACTIFS

I.1. Colorants

Les polluants utilisés comme composés modèles lors de la dégradation photochimique (UV seul et UV /H₂O₂) et photocatalytique (UV/TiO₂) sont deux colorants synthétiques: le Vert de Malachite (VM) et l'Eosine Jaunâtre (EJ).

Ces deux colorants sont fournis par Sigma-Aldrich, et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les caractéristiques physico-chimiques de ces deux colorants ainsi que leurs structures moléculaires sont données dans le Tableau II.1 et dans la Figure II.1, respectivement.

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques du Vert de Malachite (VM) et de l'Eosine Jaunâtre (EJ).

Composés	Formule brute	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Solubilité (g L ⁻¹)	Pureté (%)	Toxicité DL50 (rat) (mg kg ⁻¹)
Vert de Malachite (VM) (en forme oxalate)	C ₅₂ H ₅₄ N ₄ O ₁₂	927,01	110	× 99	275
Eosine Jaunâtre (EJ) (en forme de sel)	C ₂₀ H ₆ Br ₄ O ₅ Na ₂	691,86	300	× 99	2000

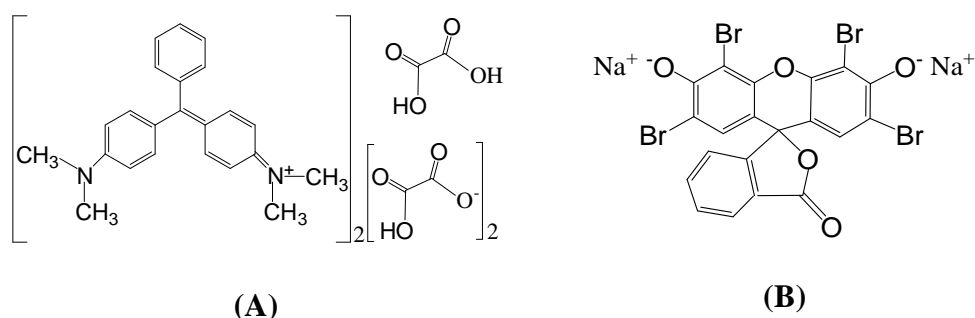


Figure II.1 : Structure moléculaire du Vert de Malachite (A) et de l'Eosine Jaunâtre (B)

I.1.1. Vert de Malachite

Le Vert de malachite (ou Vert d'Aniline, ou Vert de Diamant B) est un produit de Sigma-Aldrich. C'est un colorant cationique de la classe des triphénylméthanés, il se présente sous forme de cristaux verts aux reflets métalliques, très solubles dans l'eau, stable dans des conditions normales d'utilisation et de stockage. Ce colorant est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de Vert de Malachite provient du nom du carbonate minéral, la Malachite. Il est employé pour traiter les parasites,

les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les os de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques. Cependant, en 1992, au Canada, on a montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du Vert de Malachite et le composé a été répertorié toxique. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Cependant, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives.

Le Vert de Malachite est aussi utilisé dans les domaines industriels du papier et du textile [Srivastava *et al*, 2004]. Enfin, les dernières caractéristiques intéressantes du Vert de Malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré en chimie. Le Vert de Malachite possède deux zones de virages, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique [Peter *et al*, 1991].

Le Vert de Malachite n'est pas une substance chimique bien définie, puisque ce nom est appliqué à toute substance contenant le N-[4-[[4-(diméthylamino)phénylméthylène]-2,5-cyclohexandien-1-ylidène]-N-méthylméthanaminium-cation. C'est un colorant organique de formule simplifiée $C_{23}H_{25}N_2$ pour la forme ionisée et $C_{23}H_{26}N_2O$ pour la forme non ionisée (carbinol ou pseudobase). Il est disponible sous forme de chlorhydrate, de sulfate ou d'oxalate de Vert Malachite. La forme utilisée dans cette étude est la forme oxalate (formule générale: $C_{52}H_{56}N_4O_{12}$ et poids moléculaire: $927,01 \text{ g mol}^{-1}$), cette forme est la plus toxique [White *et al*, 2012], mais la plus utilisée aussi surtout dans le domaine de l'aquaculture surtout qu'elle s'est révélée la plus efficace.

I.1.2. Eosine Jaunâtre

L'Eosine Jaunâtre (C.I. Rouge acide, Eosine Y, Eosine Disodique) est un produit de Sigma-Aldrich. C'est un colorant de la classe des xanthènes, de formule générale: $C_{20}H_6Br_4O_5Na_2$; poids moléculaire: $691,86 \text{ g mol}^{-1}$. Ce colorant se présente sous forme de poudre cristalline de couleur rouge-brune, très soluble dans l'eau, stable dans des conditions normales d'utilisation et de stockage. La couleur du produit est rouge-orange. L'Eosine Jaunâtre est un désinfectant avec des propriétés asséchantes et antiseptiques, les médicaments dermatologiques à base d'Eosine Jaunâtre comme produit actif permettent également d'empêcher les surinfections. En aquariophilie, l'Eosine Jaunâtre peut remplacer l'emploi de Bétadine en application locale sur des plaies résultant d'une infection bactérienne sur le corps ou les nageoires d'un poisson. L'Eosine est utilisé aussi dans le domaine de papier et de textile. Cependant, le rejet direct des

eaux usées contenant de l'Eosine Jaunâtre va causer de graves problèmes environnementaux en raison de sa couleur sombre et de sa toxicité [Muruganandham *et al*, 2004].

I.2. Réactifs commerciaux

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont représentés dans le Tableau II. 2; Ils ont été utilisés sans purification préalable.

Tableau II.2: Produits chimiques utilisés dans cette étude et leurs caractéristiques.

Produit	Formule	Provenance	Pureté (× %)
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Merck	99
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo Erba	98
Acide chlorhydrique	HCl	Merck	25
Acide perchlorique	HClO ₄	Merck	60
Chlorure de sodium	NaCl	Labosi	99,5
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Labosi	30
Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	Prolabo	99
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Prolabo	99
Bichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	Prolabo	99
Sulfate de mercure	HgSO ₄	Sigma Aldrich	99
Sulfate d'argent	Ag ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	99
Hydrogénophosphate de sodium	Na ₂ HPO ₄	Sigma Aldrich	99
Nitrate de sodium	NaNO ₃	Sigma Aldrich	99
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	99

II. CARACTERISATION DES PHOTOCATALYSEURS:

TiO₂ Degussa-P25 est le catalyseur de référence dans les expériences de l'adsorption et de la photocatalyse réalisées dans cette étude. Les autres catalyseurs TiO₂-Millennium PCs (PC500, PC50, PC100, PC105) ont été utilisés pour les études de comparaison et ceux d'optimisation.

La caractérisation des catalyseurs a été faite par la spectroscopie infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrométrie Raman.

II.1. Spectroscopie FTIR

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager leur optimisation, en vue d'application, est la technique spectroscopie FTIR, une méthode éprouvée simple fiable et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurales, et les caractéristiques optiques des matériaux.

Le Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 8201PC SHIMADZU a été utilisé dans cette étude (Figure II.2). L'échantillon est préparé sous forme de pastille de KBr, l'échantillon du TiO₂ en poudre est incorporé à un support qui n'absorbe pas dans l'IR moyen (ici le KBr), le mélange TiO₂/KBr est ensuite finement broyé, il est déposé dans un moule puis soumis à une très haute pression dans une presse hydraulique il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille.

Le porte-échantillon contenant la pastille TiO₂/KBr est placé dans le compartiment de mesure du spectroscope sur le trajet du faisceau incident. Le signal enregistré par le détecteur prend en compte, non seulement l'absorption du rayonnement IR par le produit à étudier, mais aussi par l'air présent dans le compartiment de mesure et éventuellement absorbé par le KBr s'il n'est pas complètement anhydre.



Figure II.2 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 8201PC SHIMADZU.

La Figure II.3 montre les spectres IR des différents échantillons de TiO₂ utilisés dans cette étude (P25, PC500, PC100, PC105, PC50). En effet, les spectres FTIR des différents échantillons ont été identiques confirmant ainsi qu'il s'agit du même composé chimique (TiO₂). Les bandes qui ont été identifiées par le spectrophotomètre FTIR sont les suivantes :

- La bande large et distincte située à des fréquences inférieures à 1000 cm⁻¹ est caractéristique du TiO₂ et due à la vibration de la liaison Ti-O [Mingyi .W *et al*, 2012].

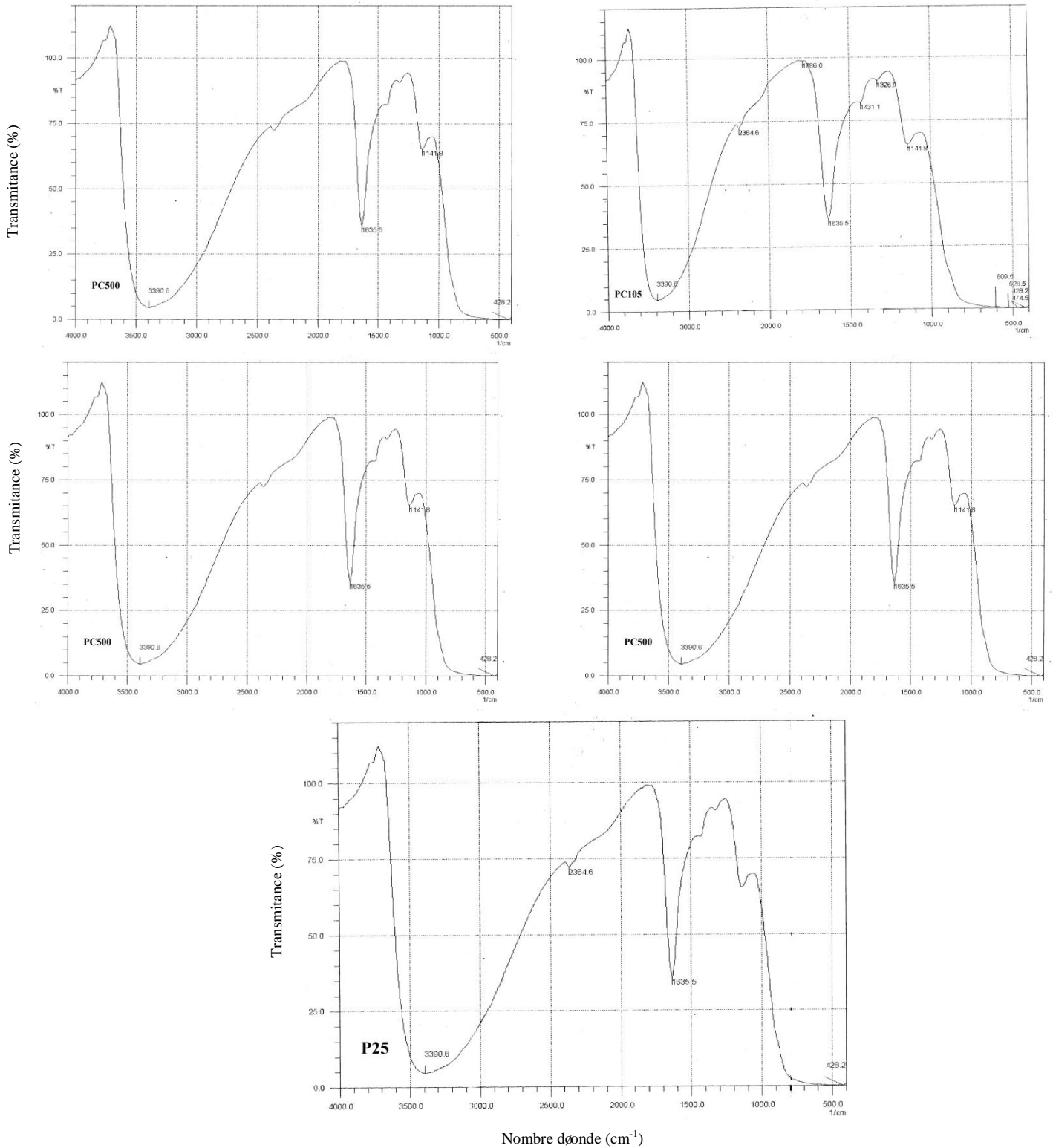


Figure II.3: Spectres FTIR des catalyseurs Degussa-P25 et Millennium-PCs.

- La bande intense située au voisinage de 3390 cm^{-1} est due à la vibration de valence de la liaison O-H. La bande située au voisinage de 1635 cm^{-1} est due à la vibration de déformation

du groupe H-OH du TiO_2 [Noel *et al.*, 1994 ; Ganzales *et al.*, 1997]. Ces derniers bandes sont probablement dues au fait que l'échantillon TiO_2/KBr n'était pas complètement anhydre durant l'analyse à cause d'une éventuelle réabsorption de l'eau à partir de l'air [Gaponenko, 1998].

II.2. La diffraction par rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet l'identification des phases cristallines (anatase, rutile ou brookite) présentes dans les échantillons, cet appareil permet aussi l'estimation de la taille des cristallites. Les résultats de DRX ont été effectués sur un diffractomètre de type PANalytical X'Pert Pro Philips (Figure II.4). La source des rayons X est une anticathode de cuivre alimentée par un générateur tension-courant de 40 kV et 40 mA. Les mesures sont effectuées avec un pas angulaire de $0,03^\circ(2\theta)$, avec un temps d'acquisition de 2s.



Figure II.4 : Diffractomètre PANalytical X'Pert Pro Philips.

Les diffractogrammes de TiO_2 Degussa-P25 et les TiO_2 Millennium PCs (PC50, PC100, PC105 and PC500) ont été enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 20^\circ$ à 90° (Figure II.5).

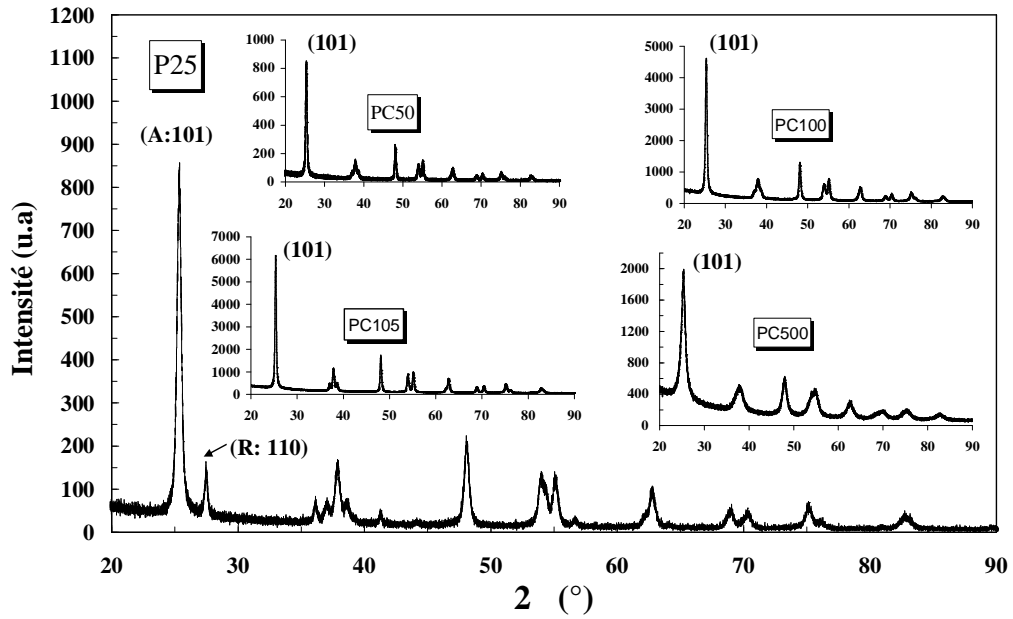


Figure II.5 : Spectres DRX des catalyseurs Degussa-P25 et Millennium-PCs.

La quantification des fractions de anatase et du rutile dans chaque échantillon a été effectuée par la comparaison des spectres DRX expérimentaux avec ceux de références anatase (101) et de rutile (110). Le pourcentage de anatase et de rutile a été déterminé en utilisant les équations (II.1) et (II.2) [Colon *et al*, 2006 ; Thompson et Yates, 2006].

$$Anatase (\%) = [KI_{Anatase} / (I_{Rutile} + KI_{Anatase})] \times 100 \quad \text{II. 1}$$

$$Rutile (\%) = [1 / (I_{Rutile} + KI_{Anatase}/I_{Rutile})] \times 100 \quad \text{II. 2}$$

avec, $I_{Anatase}$ est l'intensité du pic anatase à $2\theta = 27,4^\circ$ et I_{Rutile} est l'intensité du pic de rutile à $2\theta = 25,3^\circ$. $K = 0,79$ pour la rutile $< 80\%$ et $K = 0,68$ pour rutile $\geq 80\%$.

La taille moyenne D des cristallites a été calculée en utilisant la formule de Scherrer (Equation II.3) [Cullity et al, 2014] :

$$D(nm) = K \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{II. 3}$$

où λ est la longueur d'onde d'excitation ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ dans ce cas), θ est l'angle de diffraction de Bragg, β et la largeur à mi-hauteur (en degré) du pic de diffraction (FWHM), K est une constante prise à 0,90.

La phase cristalline, la taille des cristallites calculées ainsi que la surface spécifique (fournis par le fabricant des catalyseurs) des échantillons de Degussa-P25 et Millennium-PCs sont présentés dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Propriétés physico-chimiques des photocatalyseurs.

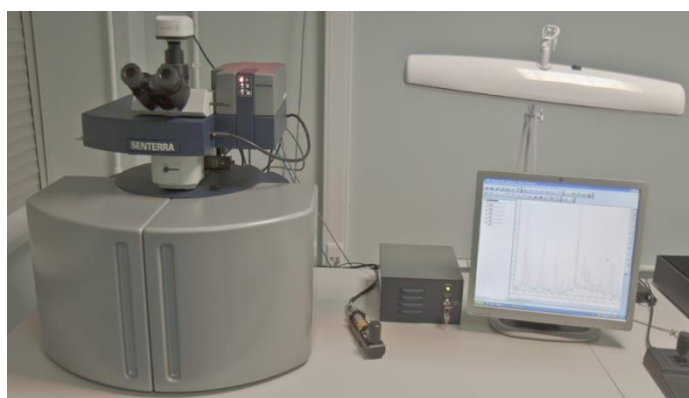
Catalyseur	Composition	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Taille des particules (nm)
	(%) Anatase / Rutile		
P25	80 / 20	55 ^a	20
PC50	100	45 ± 5 ^a	19
PC100	100	80 - 100 ^a	16
PC105	100	75 - 95 ^a	24
PC500	100	345 ^a	8

a: fournis par le fabriquant.

II.3. La spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est très utilisée pour caractériser les phases présentes dans un matériau mais très peu pour déterminer la taille ainsi que la distribution granulométrique des nanoparticules. C'est une technique non destructive qui nécessite très peu de matière pour les analyses sous microscope (micro-Raman). Cette technique, qui est un supplément efficace de la DRX pour la caractérisation structurale, a été utilisée pour la caractérisation des structures cristalline des catalyseurs utilisés dans cette étude.

Un spectromètre micro-Raman se compose d'une ou plusieurs sources laser, de systèmes optiques pour guider le faisceau laser jusqu'à l'échantillon, d'un objectif de microscope permettant à la fois de focaliser le laser sur l'échantillon et de collecter la lumière diffusée, d'un système optique (filtre ou monochromateur) permettant de distinguer la diffusion Raman de la diffusion Rayleigh, d'un réseau de diffraction et d'un détecteur (CCD, photomultiplicateur). Le spectromètre Raman utilisé dans cette étude est un microscope Raman dispersif SENTERRA (Figure II.6). La source lumineuse est un laser Ar (532 nm).

**Figure II.6 :** Schéma du spectromètre Raman SENTERRA.

Les spectres Raman des catalyseurs Degussa-P25 et Millennium-PCs (PC50, PC100, PC105 et PC500) sont présentés sur la Figure II.7, dans la région de 800 à 100 cm^{-1} .

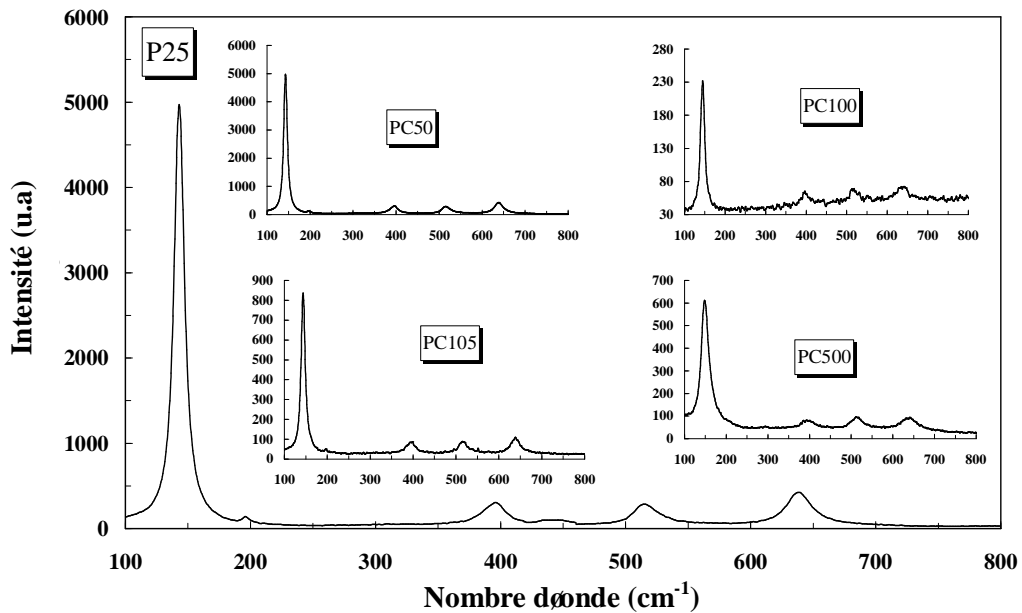


Figure II.7 : Spectres Raman des catalyseurs Degussa-P25 et Millennium-PCs.

Le spectre du catalyseur Degussa P25 montre une bande de trop forte intensité caractéristique de la phase α -anatase, avec une faible bande caractéristique de la phase de rutile. Tandis que les spectres des catalyseurs de Millennium-PCs sont fortement caractéristiques de la phase anatase. Dans le spectre Raman de P25, les pics, situés à 143 cm^{-1} (E_g), 199 cm^{-1} (E_g), 398 cm^{-1} (B_{1g}), 516 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g}$) et 642 cm^{-1} (E_g), sont attribués à la phase anatase [Su *et al*, 2008, Lu *et al*, 2015], avec un autre pic, situé à 448 cm^{-1} (E_g), caractéristique de la phase rutile [Hyun *et al*, 2005, Papp *et al*, 2005]. Il peut être confirmé que le Degussa-P25 contient un mélange α -anatase et de rutile due à la présence d'un faible taux du rutile. Les spectres Raman des échantillons de Millennium-PCs montrent que ces derniers sont constitués de la phase anatase, correspondante aux cinq bandes caractéristiques dont la bande principale est située aux alentours de 143 cm^{-1} (E_g). Ceci est en bon accord avec les résultats de DRX.

III. PHOTOREACTEUR ET SOURCE D'IRRADIATION

Le réacteur cylindrique et la lampe sont placés au centre d'un cylindre réfléchissant. Dans cette géométrie, la majeure partie des photons arrivent sur le réacteur après réflexion sur la surface réfléchissante. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs: éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part.

Deux montages, de forme géométrique et composition différentes, ont été utilisés pour la réalisation de notre étude; dont un est utilisé dans les irradiations photochimiques en milieu homogène à 254 nm et le deuxième pour les irradiations photocatalytiques en milieu hétérogène à 365 nm.

III.1. Irradiation photochimique à 254 nm

Les études de dégradation des substrats par le procédé photochimique (Colorant/UV et Colorant/H₂O₂/UV) ont été réalisées dans un photoréacteur en quartz de 500 mL et 2,5 cm de diamètre, équipé de trois lampes à basse pression de vapeur de mercure, qui fonctionne au voisinage de la température ambiante (Figure II.8). L'excitation des atomes de mercure permet l'émission des radiations grâce à la décharge électrique entre les électrodes. La lampe possède une puissance nominale électrique de 30 W. La pression dans la lampe varie entre 10⁻³ et 10 mmHg. Un rayonnement monochromatique de 254 nm est émis avec un flux photonique incident de 0,04 mW cm⁻² pour chaque lampe. Cette longueur d'onde correspond à la raie de résonance du mercure.

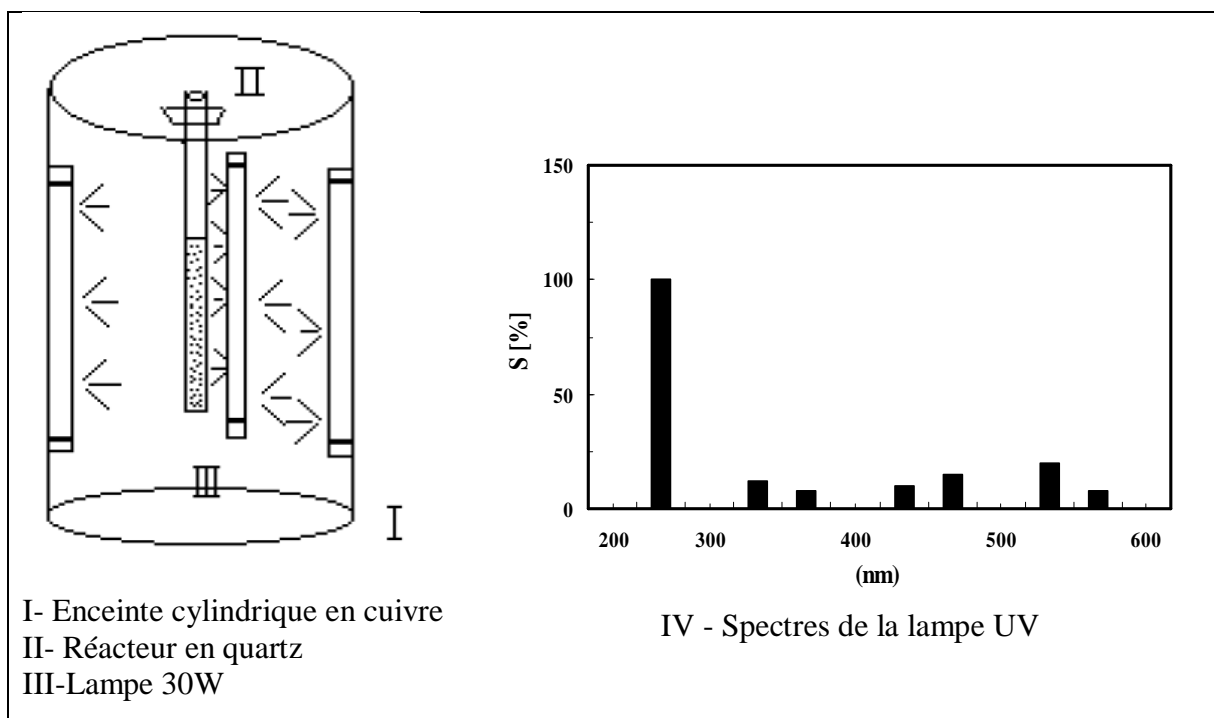


Figure II.8: Dispositif d'irradiation photochimique UV-C (longueur d'onde à 254 nm).

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

III.2. Irradiation photocatalytique à 365 nm

Les irradiations ont été effectuées à la longueur d'onde 365 nm à l'aide d'un dispositif équipé d'une, deux, trois ou quatre lampes de 125 W types Philips HPW 125, entouré d'un miroir cylindrique et placé sur une plaque d'agitation. Le spectre d'émission de cette lampe est discontinu avec un maximum à 365 nm (Figure II.9). Ces lampes sont des lampes à vapeur de mercure moyenne pression, dont l'émission est filtrée par un globe noir qui laisse principalement passer la raie à 365 nm (environ 85% de l'énergie). Le photoréacteur utilisé est un cylindre de pyrex à col étroit et ouvert, ce dernier est placé dans l'axe du système. Ce photoréacteur comporte une double paroi pour la circulation d'eau de refroidissement du système.

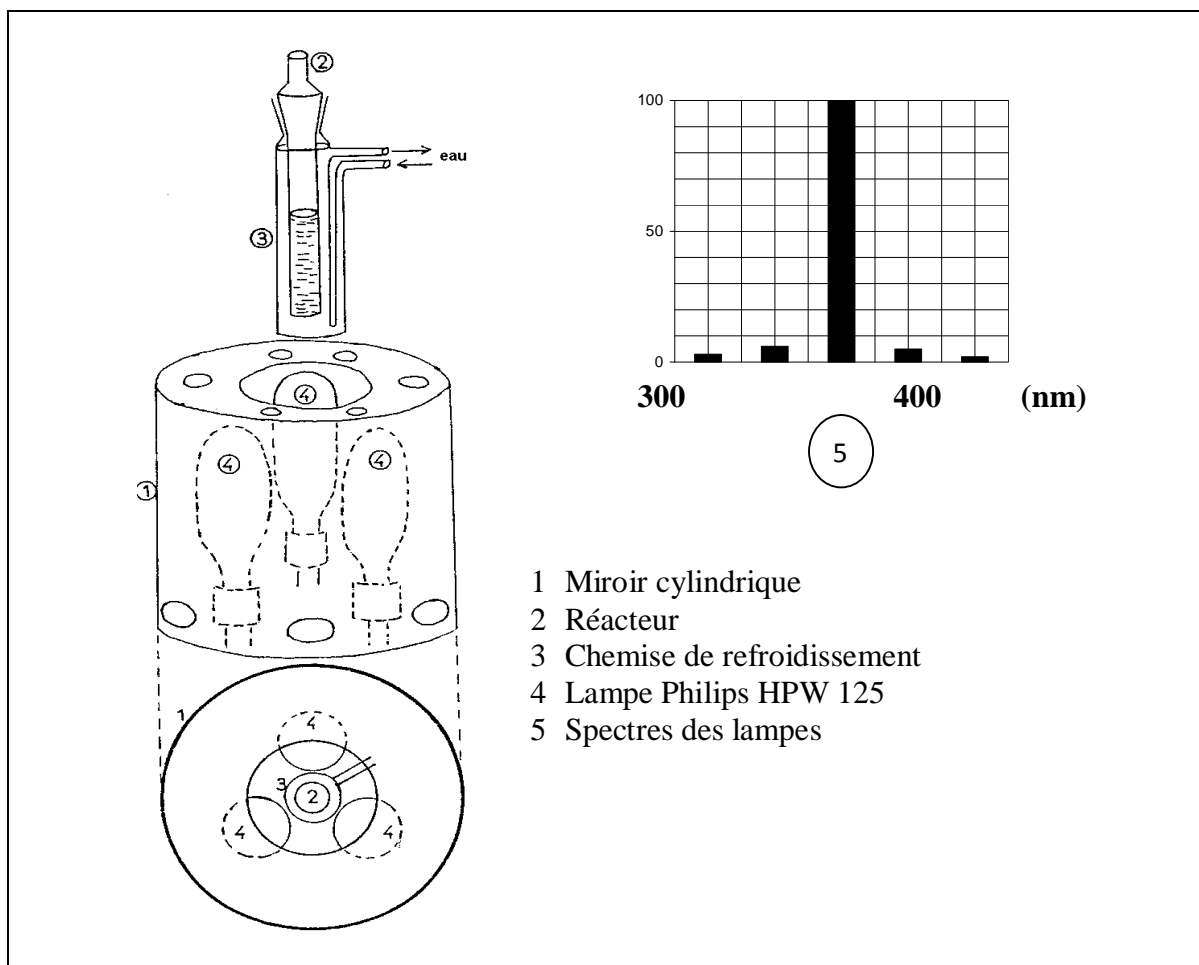


Figure II.9: Dispositif d'irradiation photocatalytique monochromatique UV-A (longueur d'onde à 365 nm).

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

La température du milieu réactionnel est maintenue constante et égale à 20°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 est égal à 50 mL.

III.3. Irradiation solaire:

Les irradiations solaires ont été réalisées dans une station solaire du laboratoire LSTE à Constantine durant le mois de Juillet 2012 pendant des journées ensoleillées (latitude N, 600 m au-dessus du niveau de la mer). Le même dispositif de l'irradiation UV est utilisé pour l'irradiation solaire. Le réacteur cylindrique en Pyrex est posé verticalement.

IV. PROCEDURE EXPERIMENTALE

IV.1. Préparation des solutions aqueuses des colorants

Des quantités de la poudre du colorant sont pesées et diluées dans de l'eau ultra-pure, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

L'eau ultra-pure utilisée pour la préparation des solutions est produite par un système de filtration sur résine Millipore. L'eau Milli Q a une résistivité de 18,2 M Ω cm.

IV.2. Mesure du pH de la solution

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type HANNA HI 8521 (Figure II.10). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH=4, pH=7 et pH=10.



Figure II.10 : pH-mètre à microprocesseur de type HANNA.

Pour l'étude de l'influence du pH initial sur l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse, ce dernier est fixé initialement par ajout de quantités variables d'une solution d'acide sulfurique

(H_2SO_4), de chlorure d'hydrogène (HCl) ou d'acide perchlorique (HClO_4) pour obtenir un pH acide, et d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour obtenir un pH basique.

IV.3. Mesure de l'irradiance

Le flux photonique de chaque lampe d'irradiation a été mesuré par un radiomètre. Le radiomètre VLX-3W (Figure II.11) est équipé de trois sondes (cellules photoélectriques) permettant de mesurer l'intensité des irradiations (mW cm^{-2}) des différents types de rayonnements UV (UV-A ou UV-B ou UV-C):

- Sonde CX-365 : calibrée pour la zone spectrale 355-375 nm (UV-A)
- Sonde CX-310 : calibrée pour la zone spectrale 280-320 (UV-B)
- Sonde CX-254 : calibrée au spectrale 254 nm (UV-C)

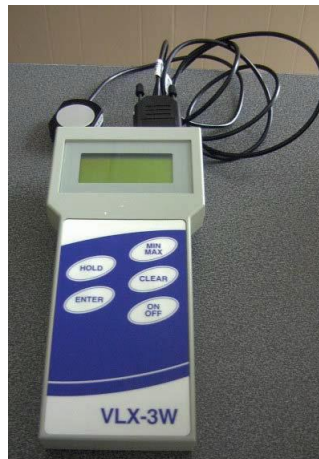


Figure II.11: Radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX.

V. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

V.1. Etude de l'adsorption du colorant sur les particules de TiO_2

Dans le même système expérimental prévu pour l'étude de la photocatalyse du colorant, nous avons réalisé des essais d'adsorption du polluant sur les particules de TiO_2 . Pour cela, une masse de TiO_2 est introduite dans le photoréacteur à double enveloppe (réacteur en batch). Un volume correspondant à 50 ml de la solution colorante préalablement préparée et homogénéisée, est rajouté à la masse de TiO_2 , la suspension ainsi obtenue est agitée et homogénéisée sur une plaque d'agitation magnétique. Au premier contact de la solution colorante et du TiO_2 , le chronomètre est déclenché, le suivi du phénomène d'adsorption au cours du temps est effectué par des prélèvements réguliers de 2 ml, à l'aide d'une seringue jetable. Chaque échantillon prélevé est filtré à travers un micro-filtre de type millipores (0,45 m), introduit dans un petit flacon de verre fumé afin d'éviter l'effet de photolyse du milieu

ambiant, puis soumis à une lecture spectrophotométrique UV-Visible. Une courbe d'étalonnage tracée préalablement à l'aide de concentrations connues du colorant en fonction de leurs valeurs d'absorbance, nous permet de mesurer la valeur de la concentration résiduelle du colorant correspondante à la valeur de la quantité adsorbée.

V.2. Etude de la photocatalyse du colorant à 365 nm

Après 30 minutes d'agitation à une vitesse de 1000 tr min^{-1} et à l'obscurité, on considère que l'équilibre d'adsorption-désorption du colorant sur la surface du catalyseur TiO_2 est atteint. Avant d'allumer la lampe, un prélèvement est effectué, correspondant à $t=0 \text{ min}$. La réaction de photocatalyse peut alors être déclenchée en allumant la lampe. Des échantillons de 2 ml sont prélevés à des intervalles du temps réguliers; ensuite, ils sont filtrés à travers des filtres Millipore (dimension des pores, $0,45 \text{ }\mu\text{m}$) afin de retenir les particules résiduelles de TiO_2 . La décoloration de la solution est suivie par mesure spectrophotométrique à une longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption du colorant, à savoir 616 nm et 516 nm pour le Vert de Malachite (VM) et l'Eosine Jaunâtre (EJ), respectivement.

IV.3. Etude de la photolyse du colorant à 254 nm

Dans le cas de la photolyse, la solution aqueuse du colorant est irradiée par une lampe UV à longueur d'onde de 254 nm, en absence des particules de TiO_2 . Le même mode opératoire de la photocatalyse est suivi pour le prélèvement des échantillons et leur analyse, sans passage par l'étape de filtration.

VI. METHODES D'ANALYSES

Les méthodes d'analyse utilisées dans notre étude sont :

- la Spectrophotométrie UV-visible pour le suivi de la décoloration,
- la Demande Chimique en Oxygène (DCO) pour le suivi de la minéralisation totale de la solution aqueuse du colorant.
- Le Carbone Organique Totale (COT) pour le suivi de la dégradation de la matière organique contenue dans la solution du colorant.

VI.1. Analyses de la concentration par spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie

de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance est une valeur positive sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

L'absorbance est définie comme suit:

$$A = \log \left[\frac{I_0}{I} \right] = -\log T \quad \text{II.4}$$

T est la transmittance définie par la relation :

$$T = \left[\frac{I}{I_0} \right] \quad \text{II.5}$$

avec:

I_0 : Intensité lumineuse incidente;

I_t : Intensité lumineuse transmise.

La loi de Beer-Lambert (Equation II.6), indique que pour une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversée par la lumière).

$$A_\lambda = \log \left[\frac{I_0}{I} \right] = \varepsilon_\lambda \ell C \quad \text{II.6}$$

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde donnée (sans unité) ;

ε : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde et de la nature chimique de l'entité ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) ;

ℓ : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm) ;

C : Concentration de la substance absorbante (mol L^{-1}).

La loi de Beer-Lambert, présentée par l'Equation II.6, permet de lier directement l'absorbance d'une solution à la concentration d'une espèce. Cette loi est additive, l'absorbance totale à une longueur d'onde donnée est la somme des absorbances des différentes espèces présentes en solution. Aussi, pour mesurer la concentration d'une espèce donnée par cette méthode, il faut soit une solution pure, soit connaître les concentrations des autres espèces présentes. Le coefficient d'extinction molaire d'une molécule dépend de la longueur d'onde considérée ; la longueur d'onde choisie pour effectuer la mesure est généralement celle pour laquelle le coefficient est le plus élevé, ainsi la sensibilité de la méthode est maximale.

Le spectrophotomètre UV-Visible Helios -Unicam spectronic (Figure II.12) a été utilisé pour déterminer les spectres d'absorption du Vert de Malachite et de l'Eosine Jaunâtre. Il est équipé de lampes Deutérium et Tungstène halogène, d'une cuve en quartz (1cm d'épaisseur) et d'un détecteur à photodiodes.



Figure II.12 : Spectrophotomètre UV-Visible Helios -Unicam spectronic.

L'acquisition des spectres UV-Visible est effectuée grâce au logiciel «VISION». La spectrophotométrie UV-Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement.

L'évolution de la concentration au cours du traitement est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage construite à partir des étalons, par application de la loi de Beer-Lambert.

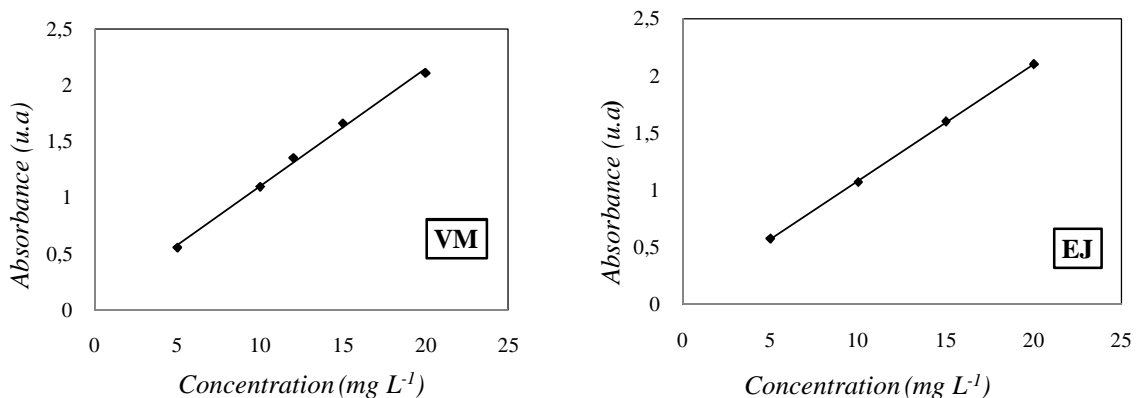


Figure II.13 : Droite d'étalonnage obtenue pour le dosage du VM et l'EJ.
[Colorant]= de 5 à 20 mg L⁻¹, pH naturel, T=20°C.

Les droites d'étalonnage présentées sur la Figure II.13 montrent une bonne linéarité pour des concentrations en colorant (Vert de malachite et Eosine Jaunâtre) comprises entre 5 et 20 mg L⁻¹.

VI.1. 1. Spectre UV-Visible du Vert de Malachite

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse du Vert de Malachite (10 mg L^{-1}) à $\text{pH}_{\text{libre}} = 6,8$ présente trois bandes d'absorption (Figure III.14); une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé à 616 nm avec un $\epsilon = 1,25 \times 10^5 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; et une autre bande située à 424 nm avec un $\epsilon = 2,61 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; et une troisième plus faible située à 320 nm dont le coefficient d'extinction molaire est égal à $\epsilon = 2,13 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

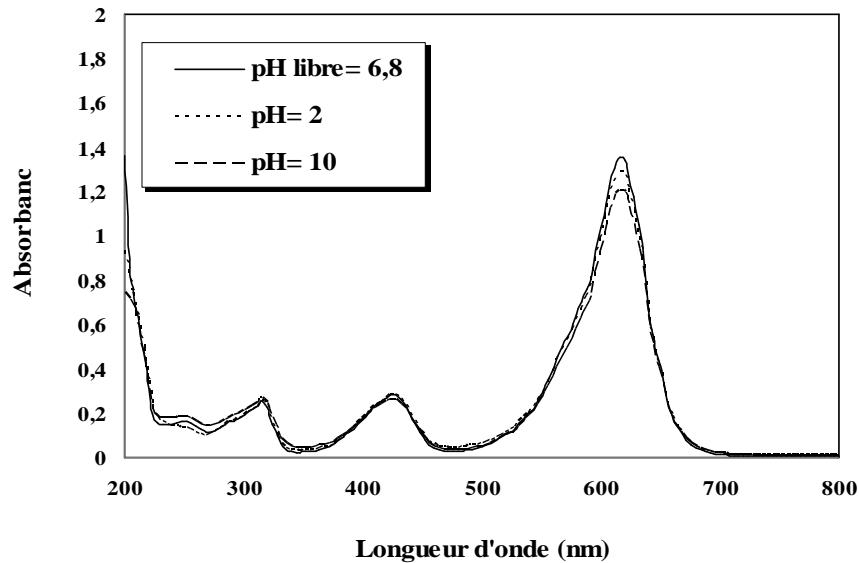


Figure II.14 : Spectre UV-Visible du Vert de Malachite (VM).

La bande visible responsable de la couleur qui caractérise le Vert de Malachite est due à la conjugaison des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\text{max}} = 616 \text{ nm}$). On remarque aussi que le spectre UV-Visible du Vert de Malachite ne subit aucune modification en variant le pH de la solution du pH libre ($\text{pH} = 6,8$) au pH acide. Cependant, en milieu basique, on remarque une légère diminution de la bande principale du VM située à 616 nm . Cette diminution est attribuée à une conversion partielle du VM à sa forme incolore (leucocarbinol) qui apparaît en milieu basique ($\text{p}K = 6,9$) [Fischer *et al*, 2012; Mitrowska *et al*, 2008]. L'équilibre entre ces deux formes dépend du pH de la solution, il est négligeable pour un pH égale ou inférieure à 9.

VI.1.2. Spectre UV-Visible de l'Eosine jaunâtre

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de l'Eosine Jaunâtre (10 mg L^{-1}) à $\text{pH}_{\text{libre}} = 5,8$, présente trois bandes d'absorption (Figure III.15); une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé à 516 nm , qui est responsable de la couleur de l'Eosine Jaunâtre et due aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ avec un $\epsilon = 7,87 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; et une autre bande

située à 256 nm dont le coefficient d'extinction molaire est égal à $\epsilon = 3,10 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; et une troisième plus faible située à 300 nm avec un $\epsilon = 1,32 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Le spectre UV-Visible de l'Eosine Jaunâtre n'est pas influencé par le pH.

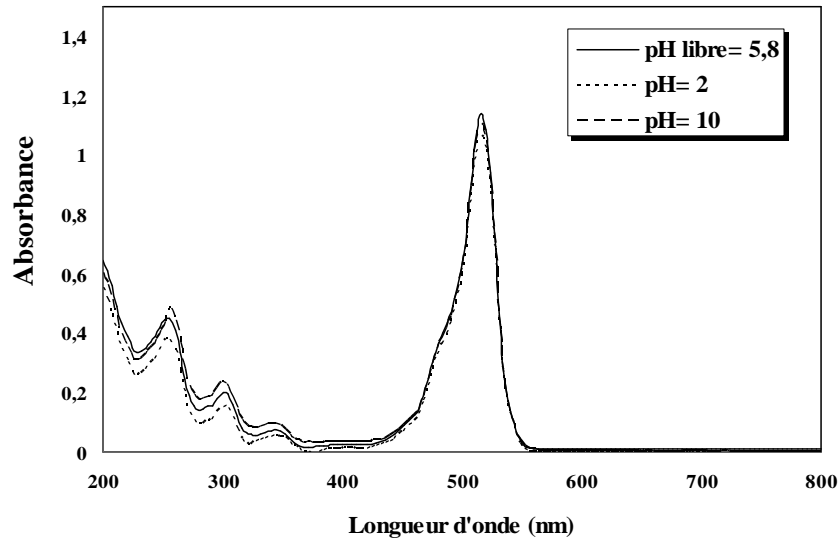


Figure II.15 : Spectre UV-Visible de l'Eosine Jaunâtre (EJ).

VI.2. Analyses de la minéralisation par la DCO

Afin de vérifier si les colorants subissent une minéralisation partielle ou totale, la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) des mélanges réactionnels contenant chacun des deux colorants a été suivie en fonction du temps.



Figure II.16 : bloc chauffant CR-22000.

La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les

composés organiques présents dans l'eau. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement dégradables biologiquement.

L'oxygène moléculaire O_2 n'est pas utilisé comme oxydant dans les mesures de la DCO, car ses capacités d'oxydation sont faibles, et la détermination de la consommation en O_2 est relativement difficile. La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans une solution d'acide sulfurique portée à ébullition dans un bloc chauffant CR-22000 (Figure II.16), à reflux pendant 2 heures ($T= 148^\circ C$), en présence d'ions Ag^+ comme catalyseurs d'oxydation et d'ions Hg^{2+} permettant de complexer les ions chlorures. La quantité de Cr^{3+} formée sera ensuite déterminée par analyse spectrophotométrique à $\lambda = 440 \text{ nm}$ par la méthode de Thomas et Mazas et pour une DCO de gamme entre 2 à 30 mg L^{-1} d'oxygène O_2) [Thomas et Mazas, 1986]. Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés. D'une manière simplifiée, on peut décrire cette oxydation par la réaction:



Un étalonnage approprié permet de déterminer la valeur de la DCO de l'échantillon. La courbe d'étalonnage obtenue a été utilisée à cet effet (Figure II.17).

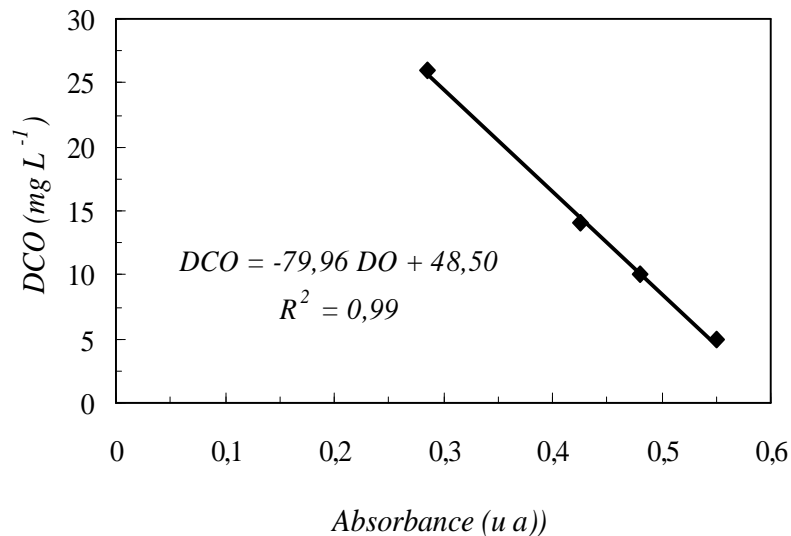


Figure II.17 : Courbe d'étalonnage du DCO obtenue par spectrophotométrie UV-Visible dans la gamme de 2 à 30 mg L^{-1} .

VI.3. Analyse de la minéralisation par le COT:

La détermination du carbone organique dissous permet de suivre la minéralisation de l'effluent. Le suivi de cette minéralisation a été assuré par un COT-mètre O-I-Analytical 1010 (Figure II.18). Le COT-mètre permet le dosage du carbone inorganique (CI) puis du carbone organique dissous (COD). Ainsi l'échantillon à analyser est introduit dans le réacteur au moyen d'une boucle d'injection calibrée à volume programmable, suivi par l'addition (2 mL) de H_3PO_4 à 5% qui transforme les ions CO_3^{2-} et HCO_3^- (CI) en CO_2 . Un courant d'azote purge le dioxyde de carbone qui est envoyé vers un tube à perméation qui assèche le gaz (car l'eau absorbe également à la même longueur d'onde) puis vers le détecteur infrarouge (IR).



Figure II.18: COT-mètre O-I-Analytical 1010.

Une quantité mesurée (1mL) de $Na_2S_2O_8$ $100g L^{-1}$ est ajoutée à l'échantillon, le $Na_2S_2O_8$ réagit avec le carbone organique dissous (COD) dans l'échantillon pour produire du CO_2 qui s'accumule dans la chambre de réaction. Un courant d'azote purge le dioxyde de carbone, et l'amène vers le tube à perméation puis vers le détecteur IR.

Une droite d'étalonnage permet ensuite de déterminer le COT (Figure II.19). La gamme d'étalonnage est comprise entre 1 et $10 mg L^{-1}$ de COT. Le logiciel WinTOC \hat{I} software (Version 4.0) permet de piloter l'ensemble et d'exploiter les résultats.

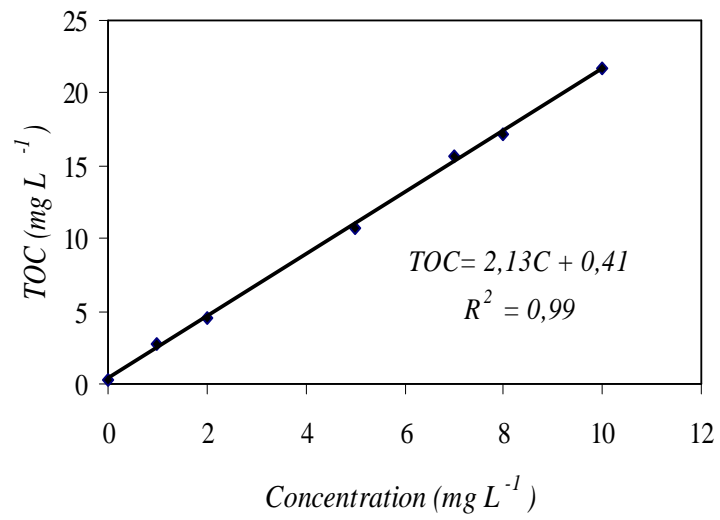


Figure II.19 : Courbe d'étalonnage du COT dans la gamme de 0 à 10 mg L⁻¹.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Colon G, Sanchez-Espana J.M, Hidalgo M.C, Navio J.A**, Effect of TiO₂ acidic pre-treatment on the photocatalytic properties for phenol degradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 179 (2006) 20627.
- Cullity B.D, Stock S.R**, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd Edition, Pearson, UK (2014) 2006 209.
- Fischer A.R, Werner P, Goss K.U**, Photodegradation of malachite green and malachite green carbinol under irradiation with different wavelength ranges, *Chemical Engineering and Processing*, 62 (2012) 476 53.
- Gaponenko S.V**, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press, Cambridge, (1998).
- Gonzales RJ, Zallen R, Berger H**, Infrared Reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂, *Physical Review, B* 55:11(1997) 701467017.
- Hyun C.C, Young M.J, Seung B.K**, Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, *Vib. Spectrosc*, 37 (2005) 33638.
- Lu D, Fang P, Liu X, Zhai S, Li C, Zhao X, Ding J, Xiong R**, A facile one-pot synthesis of TiO₂-based nanosheets loaded with Mn_xO_y nanoparticles with enhanced visible light driven photocatalytic performance for removal of Cr(VI) or RhB. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179 (2015) 5586573.
- Mingyi W, Weifeng L, Yumei L, Yifeng T**, Electrochemical determination of tryptophan based on Si-doped nano-TiO₂ modified glassy carbon electrode, *Analytic Methods*, 4 (2012) 2860.
- Mitrowska K, Posyniak A, Zmudzki J**, Determination of malachite green and leucomalachite green residues in water using liquid chromatography with visible and fluorescence detection and confirmation by tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1207 (2008) 946100.
- Noel P and Roeges G**, *A guide to the complete Interpretation of Infrared Spectra of organic Structures*. John Wiley, New York (1994).
- Papp S, Korosi L, Meynen V, Cool P, Vansant E.F, Dekany I**, The influence of temperature on the structural behaviour of sodium tri- and hexa-titanates and their protonated forms, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 161461619.
- Peters A.T, Freeman H.S**, *The design and synthesis of organic dyes and pigments*, *Color chemistry*, 193 (1991).
- Srivastava S, Sinha R, Roy D**, Toxicological effects of malachite green, *Aquaculture. Toxicology*, 66 (2004) 319-329.
- Su W, Zhang J, Feng Z, Chen T, Ying P, Li C**, Surface phases of TiO₂ nanoparticles studied by UV raman spectroscopy and FT-IR spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 771067716.
- Thomas O, Mazas N**, La mesure de la demande chimique en oxygene dans les milieux faiblement pollues, *Analisis*, 14 (1986) 3006302.
- Thompson T.L, Yates J.T**, Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical processes, *Chemical Reviews*, 106 (2006) 442864453.
- White C.R, Davies S.J, Henry T.B**, Malachite green toxicity and effects on reproductive success in zebrafish *Danio rerio*. *Zebrafish*, 9 (2012)1356139.

CHAPITRE III :

Photodégradation en Milieu Homogène

PARTIE 1:

Dégradation de l'EJ et le VM par le système UV
et UV/H₂O₂ à 254 nm

I. INTRODUCTION

La photolyse est un phénomène qui consiste en l'absorption, par une molécule, d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée, avec pour conséquence, création d'un état électroniquement excité de la molécule qui pourra alors subir une transformation chimique directe en produit stable, ou conduire à un intermédiaire réactif par exemple un radical, capable d'amorcer une réaction en chaîne. Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [Mallakin *et al*, 1999].

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour assurer une oxydation efficace lors d'un traitement par photolyse; en l'occurrence, la nature des contaminants à dégrader, la longueur d'onde du rayonnement, le pH du milieu ainsi que l'intensité du flux photonique. Enfin, il convient de prendre en compte, dans toute réaction de photolyse, la compétition possible des sous-produits d'oxydation sur l'absorption des photons.

Une nette amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse (photolyse combinée) a été constatée lors de l'ajout du peroxyde d'hydrogène au milieu (procédé UV/H₂O₂). Il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyle; par absorption des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm [Guittonneau *et al*, 1988; Legrini *et al*, 1993; Venkatadri et Peters, 1993].

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus et les discussions lors de l'étude de la photodégradation en milieu homogène par UV-C à 254 nm des deux colorants choisis dans cette étude: l'Eosine Jaunâtre (EJ) et le Vert de Malachite (VM).

Dans la première partie de ce chapitre, l'étude est menée sur la photodégradation par le système UV seul, puis par le système UV/H₂O₂, en analysant l'effet de la concentration initiale du polluant, du pH et du flux photonique sur la photolyse directe; ainsi que l'influence de la concentration de l'oxydant sur l'efficacité du processus UV/H₂O₂. En addition, un suivi de l'état de minéralisation a été réalisé par des mesures de la demande chimique en oxygène DCO. Des approches cinétiques simplifiées sont menées dans tous les cas étudiés, de manière à évaluer le taux et la vitesse de dégradation ainsi que celle de minéralisation des deux substrats étudiés.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, une application des plans d'expérience pour la modélisation de la photodégradation du Vert de Malachite, par le procédé UV/H₂O₂, est présentée.

II. EVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTOCHEMIQUE DES DEUX COLORANTS PAR L'ENERGIE UV A 254 nm

II.1. Cinétique de la dégradation photochimique

Les expérimentations de dégradation d'une solution de l'EJ et du VM à 10 mg L⁻¹, à pH libre 6,3±0,5 et à température ambiante (T= 20±2°C), ont été réalisées à titre comparatif sous irradiation UV à 254 nm (UV-C). Les cinétiques de décoloration des deux colorants en fonction du temps sont présentées dans la Figure III.1.

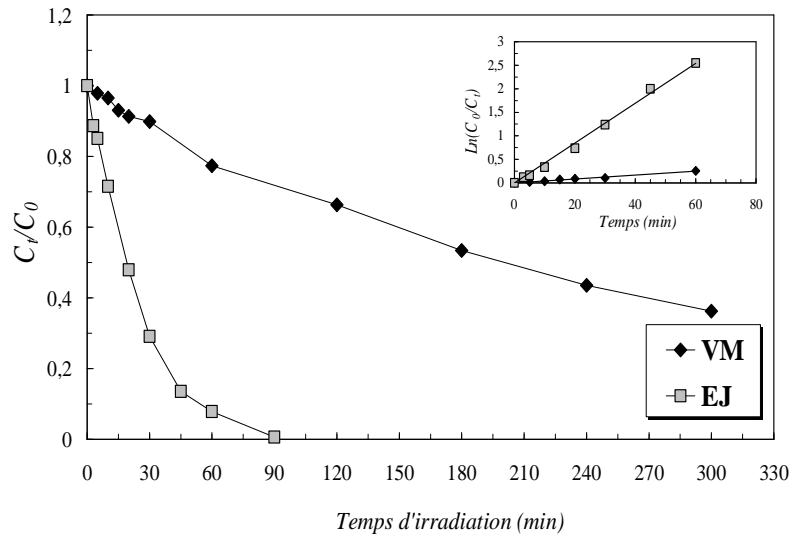


Figure III.1 : Cinétique de la dégradation de l'EJ et le VM par photolyse directe à $\lambda_{irr}= 254$ nm. Insertion: Evolution de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation: ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, T= 20±2°C et pH= 6,3±0,5).

Les résultats montrent que l'irradiation des solutions de l'EJ et du VM a conduit à une diminution progressive de la concentration des deux colorants dans la solution, ceci indique que la lumière UV émise par la lampes UV à 254 nm induit la transformation des deux colorants. Une décoloration totale du colorant anionique EJ a été obtenue dans 90 min de traitement, par contre le colorant cationique VM a besoin de beaucoup plus du temps pour se décolorer totalement.

Si on suppose que les données expérimentales sont régies par une cinétique d'ordre apparent un, cette dernière est donnée par l'équation suivante:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = k_{app} C(t) \quad \text{III.1}$$

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

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app}t \quad \text{III.2}$$

où

$$\ln C_t = -k_{app}t + \ln(C_0) \quad \text{III.3}$$

avec :

k_{app}: constante de la vitesse de réaction (min⁻¹);

C_t: concentration du colorant à un instant t (mg L⁻¹);

C₀: concentration du colorant à t = 0 min (mg L⁻¹).

La représentation graphique de ln (C₀/C_t) en fonction du temps d'irradiation t est donnée dans l'insertion de la Figure III.1. On obtient, pour les deux colorants, des droites avec une bonne linéarité car les coefficients de détermination sont proches de l'unité. Les valeurs de la constante de vitesse de réaction et des coefficients de détermination sont regroupées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Constantes cinétiques de pseudo premier ordre pour la décoloration de l'EJ et le VM par photolyse directe ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C et I= 0,04 mW cm⁻²).

Colorant	k _{app} (min ⁻¹)	R ²
VM	0,004	0,98
EJ	0,042	0,99

La constante de la vitesse de décoloration du colorant anionique EJ est clairement supérieure que celle du colorant cationique VM avec un rapport de k_{app}(EJ)/k_{app}(VM)é 10. Cette différence de réactivité entre les deux colorants vis-à-vis de la réaction photochimique met en évidence l'impact de la structure des molécules des polluants sur l'efficacité de leur décoloration par le procédé photochimique. Ce résultat peut être expliqué par les valeurs des coefficients d'extinction molaire à 254 nm des deux colorants à 10 mg L⁻¹ qui sont égales à = 2,6×10⁴ L cm⁻¹ mol⁻¹ pour l'EJ et = 1,4×10⁴ L cm⁻¹ mol⁻¹ pour le VM. Un plus grand coefficient d'extinction molaire à 254 nm est observé avec l'EJ, indiquant un plus grand rendement quantique de l'EJ et donc une plus grande efficacité de dégradation en présence des irradiations UV à 254 nm. Une autre explication de la meilleure décoloration de l'EJ est la présence d'un halogène dans sa structure chimique, selon Svetlichnyi *et al* (2001), la

dégradation par photolyse des composés contenant un atome halogène (Br dans notre cas) est plus rapide en comparaison avec ceux qui ne le contiennent pas.

II.2. Minéralisation des deux colorants par photolyse directe

L'évolution de la DCO en fonction du temps d'irradiation a été suivie pour l'EJ et le VM à une concentration initiale de 10 mg L⁻¹ sous l'irradiation UV à 254 nm. L'évolution en fonction du temps des valeurs de la DCO mesurées pour les deux colorants est reportée sur la Figure III.2.

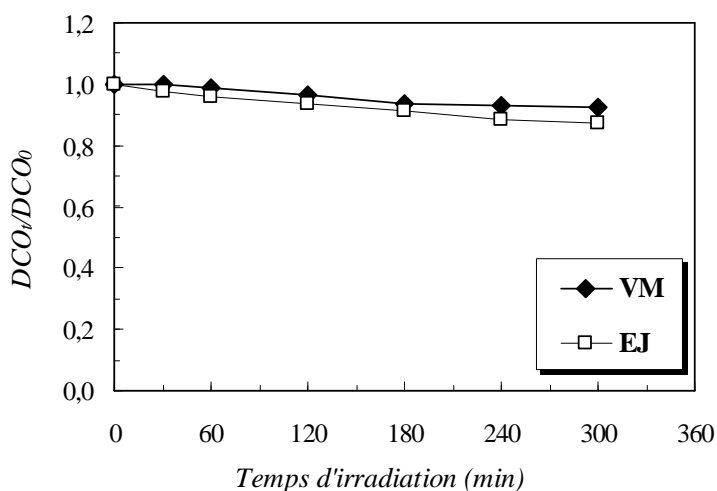


Figure III.2: Evolution de la DCO en fonction du temps lors du traitement par la photolyse directe sous irradiation UV à 254 nm de l'EJ et le VM: ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C et I_{254nm}= 0,04 mW cm⁻²).

La DCO initiale du VM et de l'EJ a été trouvée égale à 17,66 et 7,60 mg L⁻¹, respectivement. Après cinq heures d'irradiation sous la réaction photochimique la DCO a été trouvée égale à 16,33 et 6,64 mg L⁻¹ pour le VM et l'EJ, respectivement. Ces résultats indiquent que 7,53 % et 12,66 % du VM et l'EJ sont minéralisés en 5h d'irradiation, respectivement. Ceci montre que la minéralisation des solutions des deux colorants se produit mais d'une manière très lente. Le changement de la DCO confirme en outre que la dégradation par voie photochimique conduit à diminuer légèrement la teneur en matière organique.

Une comparaison entre le taux de décoloration et le taux de minéralisation des deux colorants étudiés sous l'irradiation UV à 254 nm, après un temps de contact d'une heure, est montrée sur la Figure III.3.

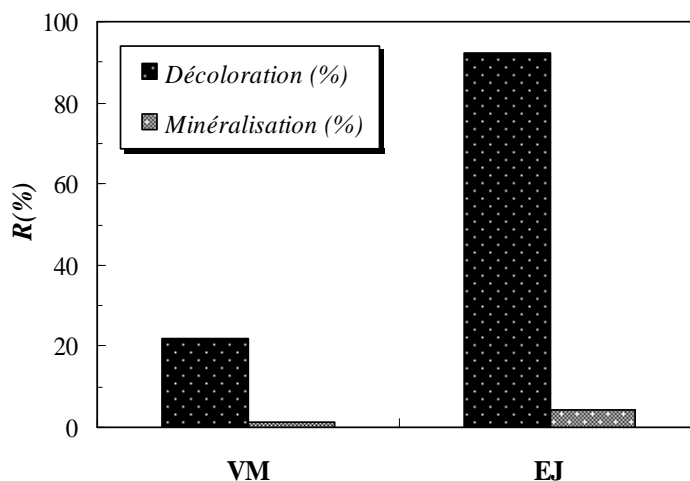


Figure III.3 : Comparaison entre les taux de décoloration et de minéralisation du VM et l'EJ par photolyse directe à 254 nm : ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C, I_{254nm}= 0,04 mW cm⁻² et temps de contact = 60 min).

Il est intéressant de remarquer que la DCO diminue beaucoup plus lentement et avec des taux négligeables en comparaison avec les taux de décoloration des solutions des deux colorants étudiés par la photolyse directe à 254 nm. Ce résultat sera expliqué par le fait que les colorants ne sont pas directement minéralisés, mais transformés en photoproduits intermédiaires. On remarque aussi que le taux de minéralisation de l'EJ après 1 heure de traitement est nettement supérieure que le taux du colorant cationique VM. Ceci est dans le même ordre de classement des taux de décoloration (EJ > VM), ce résultat affirme que le colorant le mieux décoloré est le mieux minéralisé. Cette différence notée entre les taux de minéralisation des deux colorants est liée à la compétition à la dégradation avec les photoproduits de chaque colorant.

II.3. Evaluation de l'influence de certains paramètres sur la photolyse directe des deux colorants

II.3.1. Influence de la concentration initiale du colorant

Pour étudier l'effet de la concentration du colorant sur l'efficacité du traitement photochimique, des solutions de VM et de l'EJ à différentes concentrations allant de 5 à 30 mg L⁻¹ ont été irradiées à pH naturel (6,3±0,5). Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III.4.

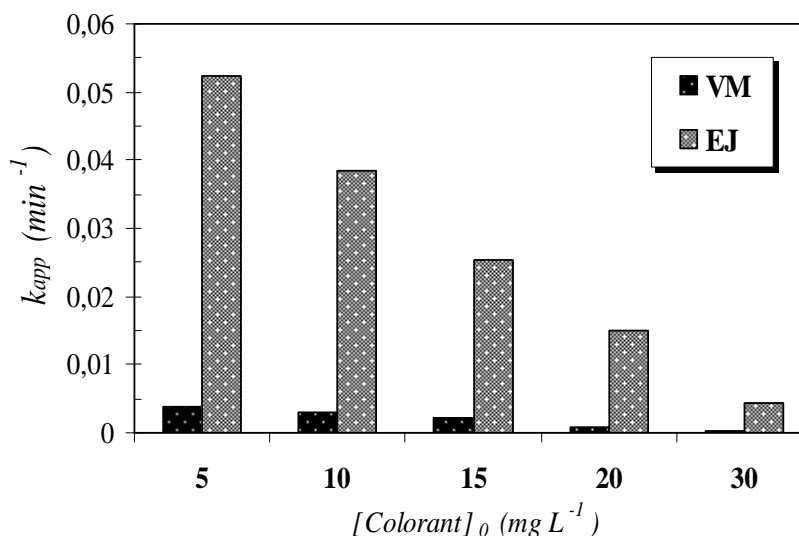


Figure III.4 : Evolution de la constante de vitesse de dégradation par photolyse directe de l'EJ et le VM en fonction de la concentration initiale: ($[\text{Colorant}] = 5 - 30 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ et $I_{254\text{nm}} = 0,04 \text{ mW cm}^{-2}$).

L'évolution de la constante de vitesse de décoloration par photolyse directe des deux colorants en fonction de la concentration initiale fait apparaître clairement que la vitesse de décoloration des solutions des deux colorants est d'autant plus importante que la concentration initiale du colorant est faible. Cette diminution des constantes de vitesse exprime la difficulté croissante à éliminer des concentrations de plus en plus grandes en polluant, donc un nombre plus important des molécules du colorant dans la solution, vis-à-vis du nombre des photons émis.

II.3.2. Influence du flux photonique

Les expériences d'irradiation d'une solution aqueuse du VM et l'EJ (10 mg L^{-1}) à 254 nm ont été effectuées dans un réacteur cylindrique pouvant adapter trois lampes comme sources lumineuses externes. Cette caractéristique a été exploitée lors de l'étude de l'effet de l'intensité du flux photonique (I). Les irradiations ont été assurées par 1 lampe, puis simultanément 2 et 3 lampes dans un domaine variant de $0,04$ à $0,12 \text{ mW cm}^{-2}$.

Le Tableau III.2 regroupe les résultats des rendements d'élimination du VM et l'EJ à différents temps d'irradiation pour différents flux photoniques incidents ($0,04$ à $0,12 \text{ mW cm}^{-2}$). On remarque que le rendement d'élimination de chaque colorant augmente avec le temps d'irradiation, les résultats obtenus montrent aussi une augmentation du rendement d'élimination des deux colorants en fonction de l'intensité du flux photonique. Par exemple, des taux de décoloration de 70,93 % et 10,14 % sont obtenus après 30 min d'irradiation par

une seule lampe (flux photonique = 0,04 mW cm⁻²) alors que ce temps correspond à un rendement de 95,26 % et 28,79 % lorsque l'irradiation est assurée par 3 lampes (flux photonique = 0,12 mW cm⁻²) pour l'EJ et le VM, respectivement.

Tableau III.2 : Rendement d'élimination du VM et l'EJ pour différents flux photoniques incidents (temps d'irradiation= 20 min).

Flux photonique (mW cm ⁻²)	Rendement d'élimination (R(%))					
	VM			EJ		
	15 min	30 min	45 min	15 min	30 min	45 min
0,04	06,96	10,14	15,47	39,25	70,93	86,44
0,08	09,83	16,91	22,33	62,13	87,35	96,14
0,12	19,57	28,79	36,37	81,00	95,26	99,38

L'évolution des constantes de vitesse de la décoloration de chaque colorant en fonction du flux photonique incident est présentée dans la Figure III.5.

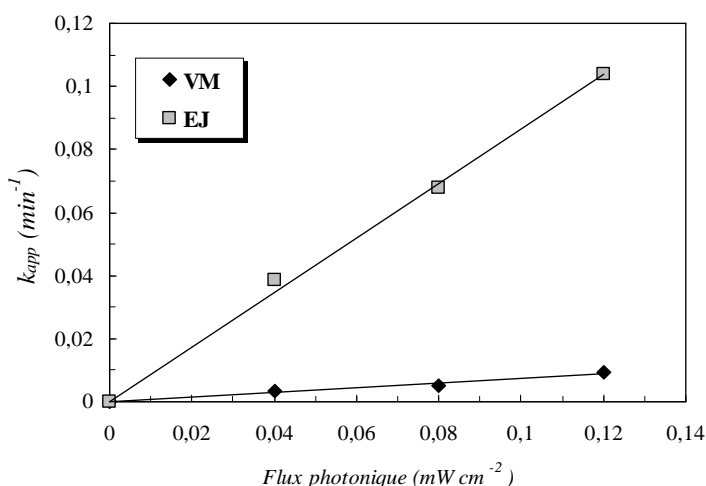


Figure III.5: Evolution de la constante de vitesse de décoloration des deux colorants par photolyse directe en fonction du flux photonique incident : ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C et I_{254nm}= 0,04 ó 0,12 mW cm⁻²).

Les droites de la Figure III.5 indiquent que les constantes de vitesses de dégradation des deux colorants sont linéairement proportionnelles avec le flux photonique. Ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et par conséquent, une accélération du processus de photodégradation des deux colorants.

II.3.3. Influence du pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photochimique. L'effet du pH sur la dégradation photochimique des deux

colorants (EJ et VM) a été étudié sur une gamme de pH comprise entre 3 et 9. Le pH a été ajusté par addition de NaOH (1 mol L⁻¹) pour les milieux basiques et HClO₄ (1 mol L⁻¹) pour les milieux acides. Les expériences ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale en colorant de 10 mg L⁻¹ sous un flux lumineux constant ($I = 0,04 \text{ mW cm}^{-2}$). La Figure III.6 rapporte l'évolution des constantes apparentes de décoloration des deux colorants étudiés en fonction du pH de la solution.

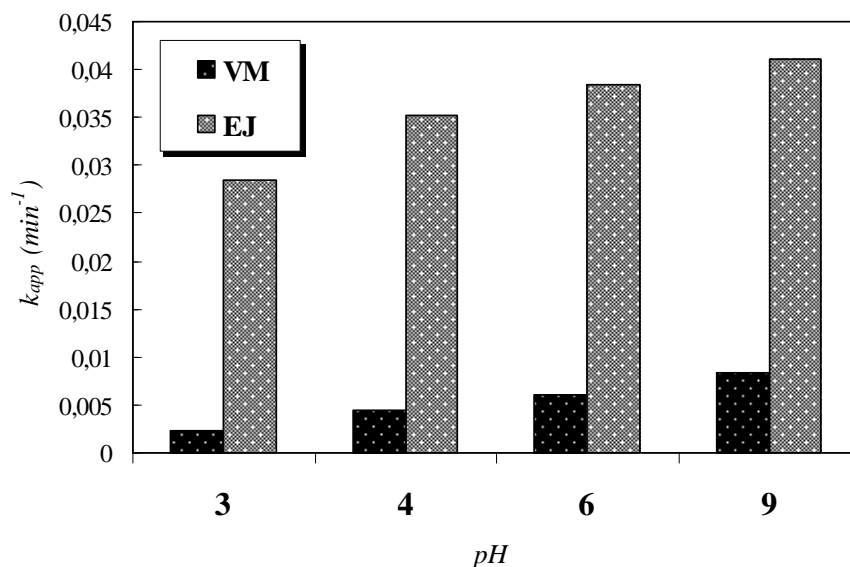


Figure III.6 : Evolution de la constante de vitesse de décoloration des deux colorants par photolyse directe en fonction du pH de la solution : ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 3 ó 9, T= 20±2°C et $I_{254\text{nm}} = 0,04 \text{ mW cm}^{-2}$).

On remarque que la vitesse de décoloration augmente avec l'augmentation du pH de la solution pour les deux colorants (anionique et cationique). Une meilleure efficacité de la photodégradation des deux colorants est notée en milieu basique à pH= 9.

III. EVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTOCHEMIQUE DES DEUX COLORANTS PAR LE SYSTEME UV/H₂O₂

III.1. Cinétique de la dégradation par le système UV/H₂O₂

La dégradation photochimique des deux colorants étudiés par photolyse directe nécessite une durée de traitement plus au moins trop longue notamment pour le VM, et avec une quantité d'énergie importante et un surcoût non négligeable. D'un autre côté, le procédé d'irradiation par rayonnement UV à 254 nm peut décolorer les deux composés étudiés, notamment l'EJ, mais présente une faible capacité de minéralisation, et par conséquent, une forte probabilité de formation des sous-produits ou des composés intermédiaires. Cependant,

l'association d'un oxydant comme le H₂O₂ directement aux rayons UV comme dans le système (UV/H₂O₂) peut conduire à une plus grande efficacité de dégradation.

Le coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ est assez faible dans la région de l'ultra violet (18,6 L mol⁻¹ cm⁻¹). Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration du peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques. L'évaluation du système UV/H₂O₂ pour la dégradation de l'EJ et du VM a été réalisée avec une concentration en H₂O₂ de 10⁻² mol L⁻¹, sous un flux de 0,04 mW cm⁻², pour des concentrations fixes en colorants de 10 mg L⁻¹ et à pH naturel (Figure III.7).

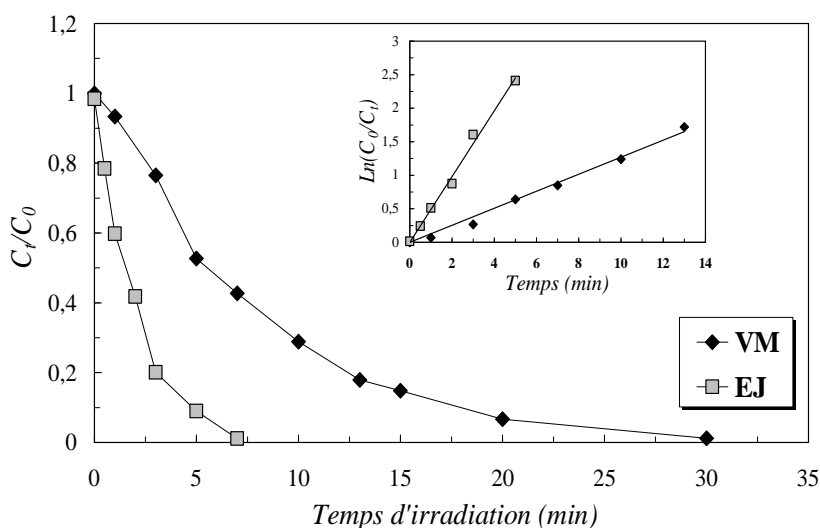
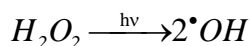


Figure III.7 : Cinétique de disparition de l'EJ et du VM par le système UV/H₂O₂. Insertion: Evolution de Ln(C₀/C_t) en fonction du temps d'irradiation ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 10⁻² mol L⁻¹, T= 20±2°C et pH= 6,3±0,5).

On constate d'après la Figure III.7, que le système UV/H₂O₂ a conduit à une décoloration totale des deux colorants étudiés dans un temps de traitement relativement très court (6 min et 30 min pour l'EJ et le VM, respectivement) en comparaison avec le système UV seul. Ceci montre que la présence de H₂O₂ (source de production des radicaux hydroxyle) a un effet très positif sur la réaction de dégradation des deux colorants étudiés.

En effet, dans le système UV/H₂O₂ il se produit une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyle OH. La transformation photochimique du peroxyde d'hydrogène, au cours de son irradiation par les rayonnements UV, conduit à la rupture de la liaison O-O et la formation de deux radicaux hydroxyle OH selon la réaction suivante [Buxton *et al*, 1988, cité par Crissot, 1996]:



III.4

Ainsi la présence des OH dans le milieu conduit à la dégradation des deux colorants étudiés.

La dégradation du VM et l'EJ par le procédé UV/H₂O₂ suit une cinétique de pseudo premier ordre (Insertion dans la Figure II.7). Les valeurs des constantes de vitesse de réaction et des coefficients de détermination sont regroupées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Constantes cinétiques de pseudo premier ordre et coefficients de détermination pour la dégradation de l'EJ et le VM par UV/H₂O₂: ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 10⁻² mol L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C et I= 0,04 mW cm⁻²).

Colorant	k _{app} (min ⁻¹)	R ²
VM	0,330	0,991
EJ	0,474	0,995

Les résultats montrent que la constante de la vitesse de dégradation du colorant anionique EJ par le procédé UV/H₂O₂ est clairement supérieure que celle du colorant cationique VM (k_{app}(EJ) est 1,4 k_{app}(VM)).

La Figure III.8 présente une comparaison de l'efficacité de système UV seul et le système UV/H₂O₂ à la dégradation de l'EJ et le VM.

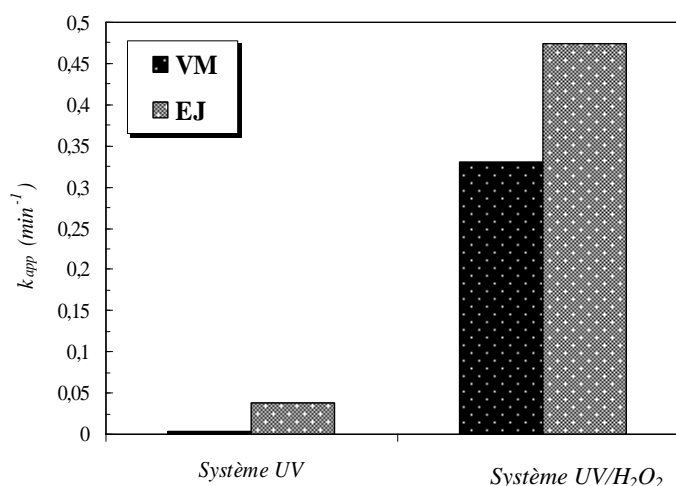


Figure III.8 : Comparaison de l'efficacité du système UV seul et le système UV/H₂O₂ sur la vitesse de dégradation de l'EJ et du VM. ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 10⁻² mol L⁻¹, T= 20±2°C et pH= 6,3±0,5).

Une augmentation très importante de la vitesse de dégradation des deux colorants a été remarquée lors de l'utilisation du système UV/H₂O₂. La vitesse de dégradation du VM et de l'EJ sous le système UV/H₂O₂ a augmenté 78 fois et 12 fois par rapport à la vitesse de dégradation par le système UV seul, pour l'EJ et le VM, respectivement.

III.2. Minéralisation des deux colorants par le procédé UV/H₂O₂

L'évolution de la DCO en fonction du temps d'irradiation a été suivie pour les deux colorants à une concentration initiale de 10 mg L⁻¹, à pH naturel, et en présence de 10⁻² mol L⁻¹ de H₂O₂, sous irradiation UV à 254 nm avec un flux de 0,04 mW cm⁻². L'évolution des valeurs DCO_t/DCO₀ mesurées des deux colorants en fonction du temps sont reportées sur la Figure III.9.

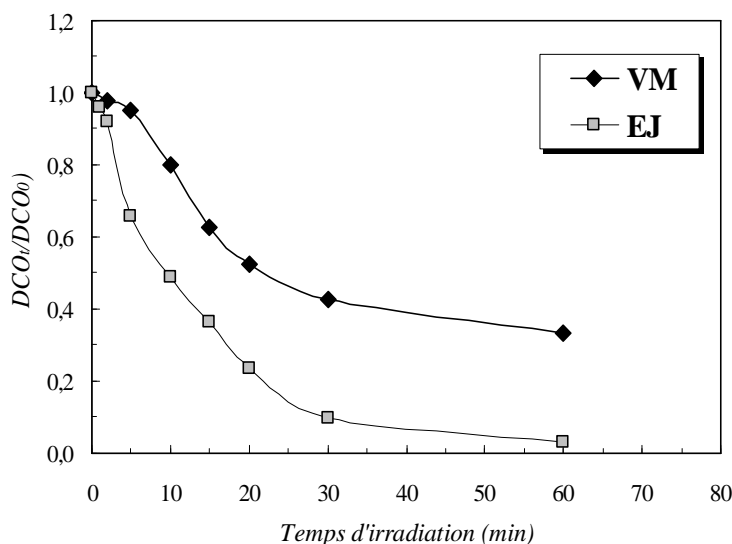


Figure III.9: Evolution du DCO/DCO₀ pour l'EJ et du VM en fonction du temps lors du traitement par le procédé UV/H₂O₂ à 254 nm: ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 10⁻² mol L⁻¹, pH= 6,3±0,5 et I_{254nm}= 0,04 mW cm⁻²).

Les résultats montrent une diminution progressive de la DCO des deux colorants en fonction du temps de traitement par le système UV/H₂O₂. Une minéralisation complète du colorant anionique EJ a été obtenue après 1 heure de traitement. La minéralisation du colorant anionique (EJ) nécessite un temps plus court en comparaison avec le colorant cationique (VM). Après 1 heure d'irradiation, la DCO du VM a diminué de 17,73 mg L⁻¹ à 5,92 mg L⁻¹ et celle de l'EJ a diminué de 8,16 mg L⁻¹ à 0,24 mg L⁻¹, soit un pourcentage d'abattement de: 66,61% et 97,05 % pour le VM et l'EJ, respectivement.

Une comparaison entre les taux de minéralisation et celle de décoloration des deux colorants est présentée dans la Figure III.10, pour un temps de traitement de 5 minutes.

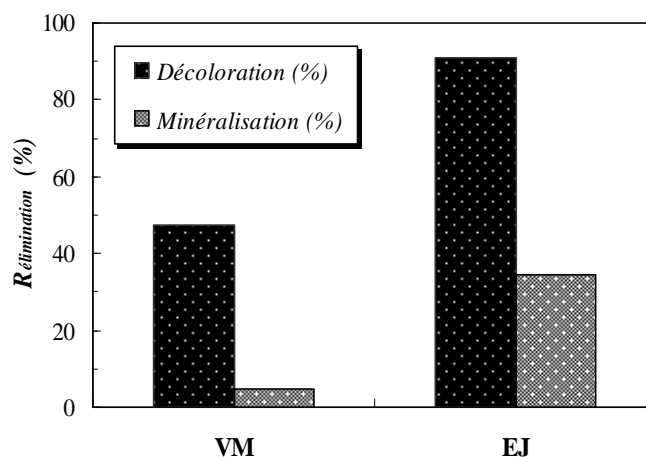


Figure III.10 : Comparaison entre les taux de décoloration et de minéralisation de VM et EJ sous l'irradiation UV en présence du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂): ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 10⁻² mol L⁻¹, pH= 6,3±0,5, I_{254nm}= 0,04 mW cm⁻² et temps de contact = 5 min).

Les résultats indiquent clairement que la DCO des colorants étudiés diminue durant le temps d'irradiation en présence du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) mais d'une façon plus lente en comparaison avec les taux de leurs décolorations, indiquant que ces derniers ne sont pas directement minéralisés, mais transformés en photoproduits intermédiaires nécessitant un temps plus long pour leur minéralisation totale. Cela signifie aussi que la décoloration peut fournir un aspect esthétique de l'eau, mais loin d'être sa purification et détoxification totale.

III.3. Influence de la concentration initiale du H₂O₂

La concentration du peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé UV/H₂O₂. Ainsi, nous avons essayé de déterminer la concentration optimale du peroxyde d'hydrogène pour améliorer l'efficacité du procédé. La concentration des colorants étant fixée à 10 mg L⁻¹, nous avons fait varier celle de H₂O₂ de 10⁻⁴ à 10⁻¹ mol L⁻¹.

La Figure III.11 montre l'évolution de la constante cinétique apparente de la décoloration des deux colorants en fonction de la concentration du peroxyde d'hydrogène.

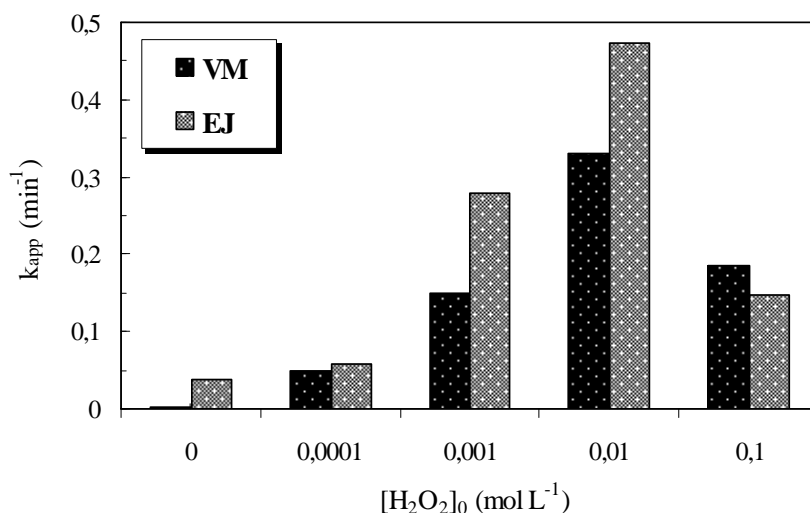
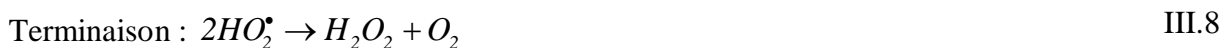
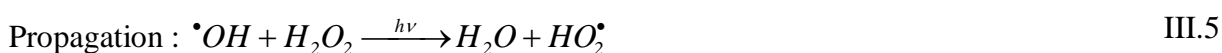


Figure III.11 : Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sur la dégradation de l'EJ et le VM par photolyse directe, ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20±2°C et I= 0,04 mW cm⁻²).

On observe sur cette figure une amélioration appréciable de la vitesse d'élimination des deux colorants grâce à l'introduction du peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel, même à une très faible concentration. La photolyse de H₂O₂ engendre des radicaux OH qui joignent leur effet à celui du rayonnement UV pour dégrader de façon plus importante le colorant testé (Equation III.4).

Cette production efficace et rapide des radicaux OH permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ a conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation de l'EJ et du VM (Figure III.11), car une concentration plus élevée en OH est générée en solution [Hammami *et al*, 2008]. Cependant, à des concentrations en [H₂O₂] supérieures à 10⁻² mol L⁻¹, on observe, pour les deux colorants, une diminution de la vitesse de dégradation. Ceci est attribué à la consommation des radicaux hydroxyle par le peroxyde d'hydrogène en excès selon la réaction (III.5) [Behnajady *et al*, 2006]. Dans cette

réaction, une partie des radicaux générés sont captés par des molécules de H₂O₂ et ne peuvent pas participer à la dégradation du colorant. En d'autres termes, en agissant comme des pièges à radicaux, l'excès du H₂O₂ crée un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur de la concentration.

IV. CONCLUSION

Cette étude a montré que les deux colorants (VM et EJ) sont des composés photodégradables en présence des rayonnements UV seuls à 254 nm notamment dans le cas de l'Eosine Jaunâtre. Cependant, les valeurs de la DCO montrent des taux de minéralisation relativement très faibles en comparaison avec les taux de décoloration. La décoloration de l'EJ et du VM par photolyse directe est modérée surtout à forte concentration en colorant. Elle peut être accélérée en travaillant à faible concentration en colorant et en augmentant le flux photonique. Cette étude a également montré que le changement du pH du milieu réactionnel engendre un changement du comportement photochimique de ces deux colorants et une amélioration de la photodégradation des deux colorants a été observée en milieu basique.

Le procédé UV/H₂O₂ s'est avéré très efficace pour la dégradation de l'EJ et le VM avec des temps d'irradiation très courts et des taux de décoloration et de minéralisation très satisfaisants en comparaison avec le système UV seul. La vitesse de décoloration de l'EJ et le VM par le procédé UV/H₂O₂ a augmenté avec l'augmentation de la concentration en H₂O₂ grâce à une production plus importante des radicaux oxydants. Cependant la vitesse des deux colorants est inhibée au delà d'un optimum ($[H_2O_2] > 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), où on observe une diminution de la vitesse de dégradation, en raison des réactions d'auto-inhibition.

PARTIE 2 :

Modélisation de la dégradation du VM par le procédé
UV/H₂O₂.

I. PRESENTATION DU PLAN D'EXPERIENCES

L'objectif principal d'un plan d'expériences est de déterminer, avec un minimum d'expériences et pour une gamme donnée, les effets de différents paramètres ou facteurs X_i et de leurs interactions sur une grandeur d'intérêt du procédé Y , appelée réponse. Dans notre cas l'objectif étant de réduire le colorant VM, nous choisirons le taux de dégradation du VM comme réponse $Y(\%)$. Les trois paramètres sélectionnés sont la concentration du colorant VM (X_1), la concentration de H₂O₂ (X_2) et le flux photonique (X_3). L'information obtenue permet de savoir quels facteurs et/ou combinaisons de facteurs sont statistiquement significatifs. Le modèle retenu doit aussi permettre une bonne description des évolutions de la grandeur sélectionnée.

I.1. Domaine expérimental

Le domaine expérimental choisis pour chaque facteur étudié pour exécuter ce plan d'expérience est donné par le Tableau III.1. Ces gammes de variation des variables ont été fixées à la suite d'expériences préliminaires effectuées dans le but de préciser les contraintes expérimentales entre les facteurs étudiés. La concentration minimale du colorant a été choisie à 5 mg L⁻¹ car en dessous de cette limite la cinétique de dégradation est très rapide pour certaine dose en H₂O₂ pour qu'on puisse la suivre. En respectant un pas de 5 mg L⁻¹, le maximum de la concentration du colorant sera de 15 mg L⁻¹. La concentration de H₂O₂ est choisie dans le domaine étudié dans la partie 1 de ce chapitre (de 10⁻⁴ à 10⁻¹ mol L⁻¹). Pour le flux photonique, le type du dispositif expérimental étant cylindrique, nous avons pu fixer, en respectant la symétrie du système, trois lampes entourant le réacteur tubulaire en pyrex. Cette enceinte nous a permis d'examiner l'effet de l'intensité du flux photonique incident (I_0) sur la décoloration du VM dans un domaine d'intensité de 0,04 à 0,12 mW cm⁻². Pour toutes les expériences la température de la solution a été maintenue constante ($T = 20$ °C), à un pH libre de la solution de 6,3±0,5.

Tableau III.1: Domaine expérimental.

Niveaux	-1	0	+1
X_1 : [VM] (mg L ⁻¹)	5	10	15
X_2 : [H ₂ O ₂] (mol L ⁻¹)	10 ⁻⁴	5×10 ⁻²	10 ⁻¹
X_3 : Flux photonique (mW cm ⁻²)	0,04	0,08	0,12

I.2. Choix du plan d'expérience

Lors de l'étude expérimentale, la variation des rendements de dégradation du VM n'est pas toujours linéaire pour l'ensemble des facteurs étudiés et implique d'avoir au minimum trois niveaux de variation des facteurs. Pour une modélisation polynomiale du second degré, il existe les plans de Doehlert (plan sphérique à 5 niveaux), plans Box-Benken et les plans complets.

Ayant 3 facteurs à étudier prenant chacun 3 niveaux, le plus simple est de choisir un plan d'expérience factoriel complet 3³. La dénomination 3³ a la signification suivante: le 3 en exposant indique le nombre de facteurs, l'autre 3 indique le nombre des niveaux de chaque facteur. Ce plan est bien adapté à notre problème puisque il correspond exactement à 3 facteurs prenant chacun 3 niveaux. En effet, les plans factoriels complets à trois niveaux (minimum (-1), centrale (0) et maximum (+1)) sont les plus simples, ils sont aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Ces plans permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs et leurs interactions 2 à 2.

Pour effectuer les calculs statistiques, les variables (X_i) sont converties en valeurs codées sans dimension (x_i) pour permettre la comparaison de facteurs de nature et dimension différentes :

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \quad \text{III.1}$$

Où X₀ représente la valeur de la variable *i* au centre du domaine d'étude et ΔX correspond à la différence entre le niveau maximal de la variable et sa valeur au centre du domaine.

Pour déterminer les effets principaux des facteurs et les interactions entre les facteurs, nous utiliserons un modèle polynomiale du second degré :

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j \quad \text{III.2}$$

Y : représente la réponse mesurée;

x_i : est le niveau du facteur attribué au facteur *i*;

b₀, b_i et b_{ij} : sont les coefficients du modèle calculés en utilisant les résultats expérimentaux;

x_ix_j : représente le niveau de l'interaction entre les facteurs *i* et *j*.

Dans notre cas, nous traitons un plan d'expérience à trois facteurs 3³. Le modèle postulé est le suivant :

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 \quad \text{III.3}$$

avec :

Y : Réponse mesurée (le taux de dégradation) ;

x₁, x₂, x₃: Niveau du facteur;

x₁x₂, x₁x₃, x₂x₃: Niveau des interactions entre les facteurs;

b₀: Moyenne des réponses mesurées;

b₁, b₂, b₃: Effets principaux des facteurs;

b₁₃, b₁₂, b₂₃: Effet de l'interaction entre les facteurs.

II. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Dans cette étude, un plan factoriel complet à 3 niveaux a donc été appliqué pour optimiser les paramètres de la réaction, en utilisant comme réponse caractéristique du système (Y) le taux de dégradation après 5 minutes d'oxydation par le procédé (UV/H₂O₂). Cette réponse est calculée par la formule suivante :

$$\text{Le taux de dégradation } Y_{\text{dég}} (\%) : \quad Y_{\text{dég}} (\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{III.4}$$

avec :

C₀ : Concentration initiale du colorant (mg L⁻¹) ;

C_t : Concentration à l'instant t du colorant (mg L⁻¹).

Il est à noter que le temps de traitement est limité à 5 minutes, parce qu'il existe quelques expériences dont le rendement est maximale (100%) après seulement 5 minutes de traitement. Le nombre d'expériences à réaliser pour l'étude de trois facteurs sur trois niveaux par un plan complet est de 3³ soit 27 expériences, plus 2 expériences au centre du domaine d'étude pour le calcul de l'erreur expérimentale. La matrice définissant les conditions des expériences à trois variables est présentée dans le Tableau III.2.

La matrice d'expériences est construite comme suit: chaque facteur du plan dans une colonne (d'où k colonnes), et chaque expérience sur une ligne (d'où n lignes). Les valeurs codées (-1) et (+1) représentent donc respectivement les valeurs minimales et maximales de chaque variable dans le domaine étudié, tandis que les valeurs centrales sont représentées par le code (0).

Tableau III. 2: Matrice d'expériences.

N° d'exp	Variables codées			Variables réelles		
	x ₁ =[VM]	x ₂ =[H ₂ O ₂]	x ₃ =I	X ₁ (mg L ⁻¹)	X ₂ (mol L ⁻¹)	X ₃ (mW cm ⁻²)
1	-1	-1	-1	5	10 ⁻⁴	0,04
2	-1	-1	0	5	10 ⁻⁴	0,08
3	-1	-1	1	5	10 ⁻⁴	0,12
4	-1	0	-1	5	5×10 ⁻²	0,04
5	-1	0	0	5	5×10 ⁻²	0,08
6	-1	0	1	5	5×10 ⁻²	0,12
7	-1	1	-1	5	10 ⁻¹	0,04
8	-1	1	0	5	10 ⁻¹	0,08
9	-1	1	1	5	10 ⁻¹	0,12
10	0	-1	-1	10	10 ⁻⁴	0,04
11	0	-1	0	10	10 ⁻⁴	0,08
12	0	-1	1	10	10 ⁻⁴	0,12
13	0	0	-1	10	5×10 ⁻²	0,04
14	0	0	0	10	5×10 ⁻²	0,08
15	0	0	0	10	5×10 ⁻²	0,08
16	0	0	0	10	5×10 ⁻²	0,08
17	0	0	1	10	5×10 ⁻²	0,12
18	0	1	-1	10	10 ⁻¹	0,04
19	0	1	0	10	10 ⁻¹	0,08
20	0	1	1	10	10 ⁻¹	0,12
21	1	-1	-1	15	10 ⁻⁴	0,04
22	1	-1	0	15	10 ⁻⁴	0,08
23	1	-1	1	15	10 ⁻⁴	0,12
24	1	0	-1	15	5×10 ⁻²	0,04
25	1	0	0	15	5×10 ⁻²	0,08
26	1	0	1	15	5×10 ⁻²	0,12
27	1	1	-1	15	10 ⁻¹	0,04
28	1	1	0	15	10 ⁻¹	0,08
29	1	1	1	15	10 ⁻¹	0,12

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Après 5 minutes de traitement, les effets des trois paramètres choisis dans cette étude: la concentration du colorant (mg L⁻¹), la concentration de H₂O₂ (mol L⁻¹) et l'intensité du flux photonique (mW cm⁻²) et leurs interactions ont ainsi été évalués en utilisant un logiciel de traitement de donnée (Tableau III.3).

Tableau III.3: Résultats des réponses.

N° d'exp	x ₁ =[VM]	x ₂ =[H ₂ O ₂]	x ₃ =Flux photonique	Y _{dég} (%)	Y _{dég} prédit (%)	Y _{dég} résiduel (%)
1	-1	-1	-1	25,79	27,14	-1,34
2	-1	-1	0	45,95	40,18	5,77
3	-1	-1	1	50,69	43,68	7,01
4	-1	0	-1	81,40	82,49	-1,08
5	-1	0	0	97,70	100,14	-2,43
6	-1	0	1	98,67	108,26	-9,58
7	-1	1	-1	55,64	58,73	-3,08
8	-1	1	0	83,94	81,00	2,93
9	-1	1	1	95,55	92,63	1,81
10	0	-1	-1	7,92	9,240	-1,31
11	0	-1	0	19,40	25,62	-6,21
12	0	-1	1	25,02	32,46	-7,44
13	0	0	-1	71,37	68,55	2,81
14	0	0	0	92,11	88,18	3,93
15	0	0	0	90,12	88,18	1,94
16	0	0	0	91,27	88,18	3,09
17	0	0	1	96,87	98,26	-1,39
18	0	1	-1	49,90	48,77	1,13
19	0	1	0	73,14	71,63	1,50
20	0	1	1	86,90	84,96	1,93
21	1	-1	-1	4,43	-0,01	4,45
22	1	-1	0	10,81	19,70	-8,90
23	1	-1	1	37,88	29,89	7,98
24	1	0	-1	61,48	63,27	-1,79
25	1	0	0	89,99	84,86	5,12
26	1	0	1	96,29	96,91	-0,62
27	1	1	-1	47,67	47,46	0,21
28	1	1	0	64,17	70,92	-6,74
29	1	1	1	85,12	84,83	0,28

Le Tableau III.3 représente les valeurs expérimentales de la réponse Y et les valeurs de Y calculées par le modèle et leur différence qui est appelée résidu. Ces résidus permettent de vérifier la qualité du modèle. L'écart calculé entre les réponses expérimentales de la dégradation du VM (les résidus) ne dépasse pas 5 % pour la majorité des expériences, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale due à la manipulation. Cependant, on remarque que certains points présentent des erreurs relatives supérieures, par rapport aux autres valeurs, ceci est dû à l'expérimentation, à la précision et aussi à la qualité du modèle qui est le résultat de plusieurs tentatives de calculs.

La Figure III.1 présente les valeurs expérimentales de la dégradation du VM par le procédé UV/H₂O₂ ($Y_{\text{dég}}$) en fonction des valeurs calculées par le modèle ($Y_{\text{prédit}}$).

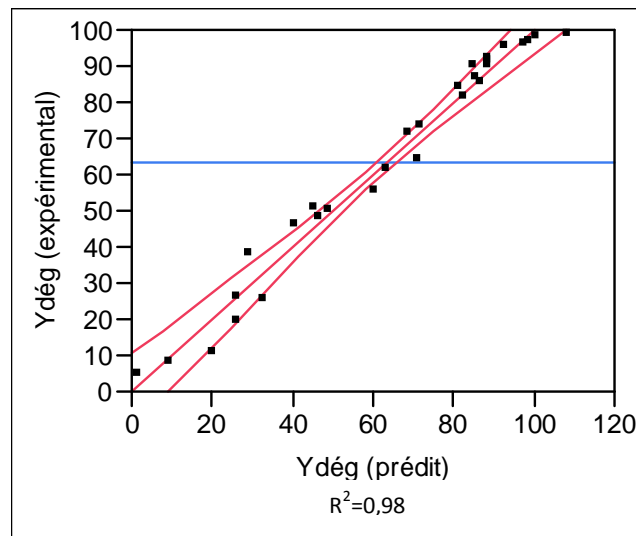


Figure III.1 : Evaluation de la qualité du modèle.

L'adéquation du modèle optimisé utilise généralement le coefficient de détermination R^2 qui fournit le pourcentage du pouvoir explicatif du modèle statistique des résultats de la réponse mesurée. Il varie entre 0 et 1. S'il est proche de 1, c'est que le modèle explique bien le phénomène étudié. Selon la Figure III.1, la valeur de R^2 vaut 0,98, ce qui signifie que le modèle polynomiale du second degré explique bien les résultats expérimentaux.

De plus, la Figure III.2 qui présente les valeurs des résidus ($Y_{\text{résiduelle}}$) en fonction des réponses prédites ($Y_{\text{prédit}}$), montre que ces résidus sont équitablement répartis dans l'espace et que leurs valeurs n'ont pas dépassé les 7 % à l'exception de quelques points. Les modèles peuvent donc être considérés comme acceptables.

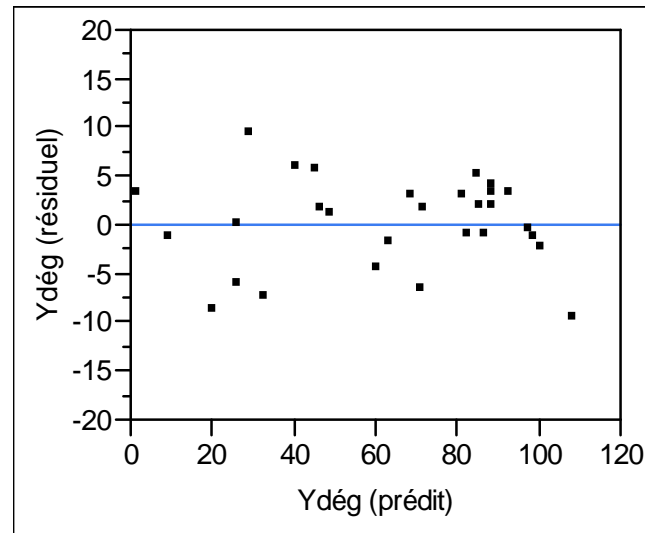


Figure III.2 : Représentation graphique des résidus.

III. 1. Estimation des coefficients de régression

Les estimations des coefficients de régression des effets principaux et des interactions sont présentées dans le Tableau III.4. Lorsqu'un coefficient porte un signe (+) cela signifie que l'augmentation du facteur engendre une augmentation de la réponse. Par contre, un signe (-) signifie que l'augmentation du facteur engendre une diminution de la réponse.

Tableau III.4 : Estimation des coefficients de régression en utilisant les valeurs codées.

Coefficients		$Y_{dég}$	$Prob > t$
Coefficient moyen	b_0	88,18	<0,001
	b_1	7,63	<0,001
Coefficients principaux	b_2	+23,00	<0,001
	b_3	+14,85	<0,001
	b_{12}	+2,59	0,1319
Coefficients d'interaction	b_{13}	+1,96	0,2472
	b_{23}	3,73	0,0644
	b_{11}	+4,32	0,0662
Termes carrés	B_{22}	39,55	0,0646
	B_{33}	4,77	0,0666

Un paramètre ou une interaction entre deux paramètres est considéré statistiquement significatif lorsque le critère $Prob > t$ soit inférieur à 0,01, cela signifie que l'on prend un

risque de 1% en concluant que la variable explicative apporte une quantité d'information significative au modèle. Le logiciel de traitement indique la signification de la valeur par placer une étoile à coté de la valeur.

L'équation suivante a été retenue, notant que seules les valeurs statistiquement significatives sont apparues:

$$Y = 88,18 - 7,63 x_1 + 23,00 x_2 + 14,85 x_3. \quad \text{III.5}$$

avec :

Y : La réponse (taux de dégradation par le procédé UV/H₂O₂) ;

x₁ : Concentration du Vert de Malachite;

x₂ : Concentration du peroxyde d'hydrogène;

x₃ : Flux photonique.

Les valeurs des coefficients représentées sur le Tableau III.4 montrent que tous les effets principaux sont significatifs. Alors que les effets des interactions du deuxième degré (X₁X₃ : [VM]- flux photonique), (X₁X₂ : [VM]-[H₂O₂]) et (X₂X₃ : [H₂O₂]-flux photonique) sont non significatifs. Cela signifie que les effets des 3 paramètres étudiés sont indépendants, et que l'effet de chaque paramètre ne dépend pas du niveau d'un autre paramètre. Les paramètres les plus influant sur la réponse sont la concentration de H₂O₂ avec un coefficient de régression de 23,00, suivi par le flux photonique avec un coefficient égale à 14,85.

III.2. Effets principaux des facteurs

La Figure III.3 représente l'effet principal de chaque paramètre quand les deux autres variables sont maintenues à un niveau constant. Ce niveau constant est le niveau central de chacun des variables. On constate que le taux de dégradation du VM diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant (X₁) et augmente avec l'augmentation du flux photonique (X₃). Dans le cas de la concentration du peroxyde (X₂), la réponse augmente avec l'augmentation de cette dernière jusqu'à atteindre un maximum, puis la réponse diminue pour les concentrations de H₂O₂ excédant 6,5×10⁻² mol L⁻¹.

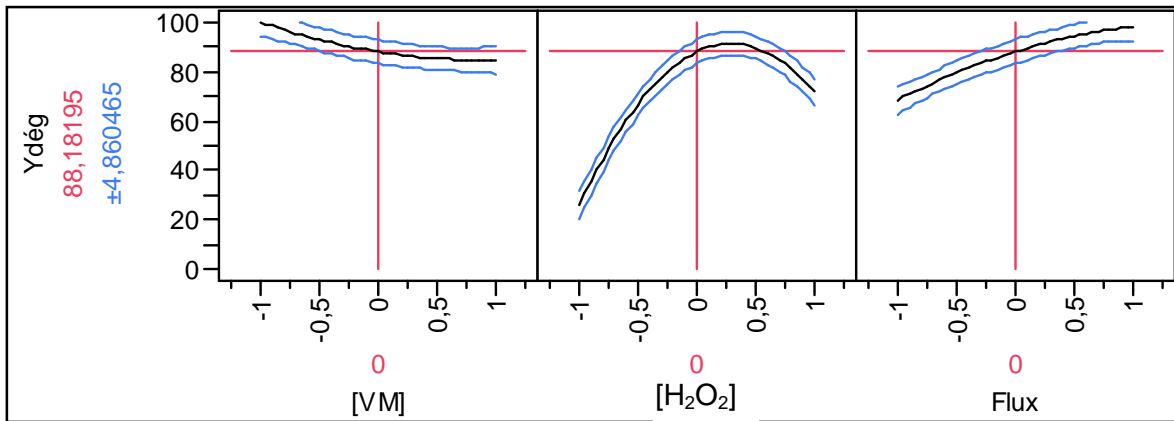


Figure III.3 : Graphique des effets principaux des facteurs.

III.3. Interactions entre les facteurs et optimisation des paramètres

Le tracé des interactions à deux facteurs (Figure III.4) ne suggère aucune interaction significative entre les différents facteurs. On notera que les profils d'intersection indiquent une interaction des facteurs, tandis que les profils parallèles sont un indicateur que les facteurs sont indépendants.

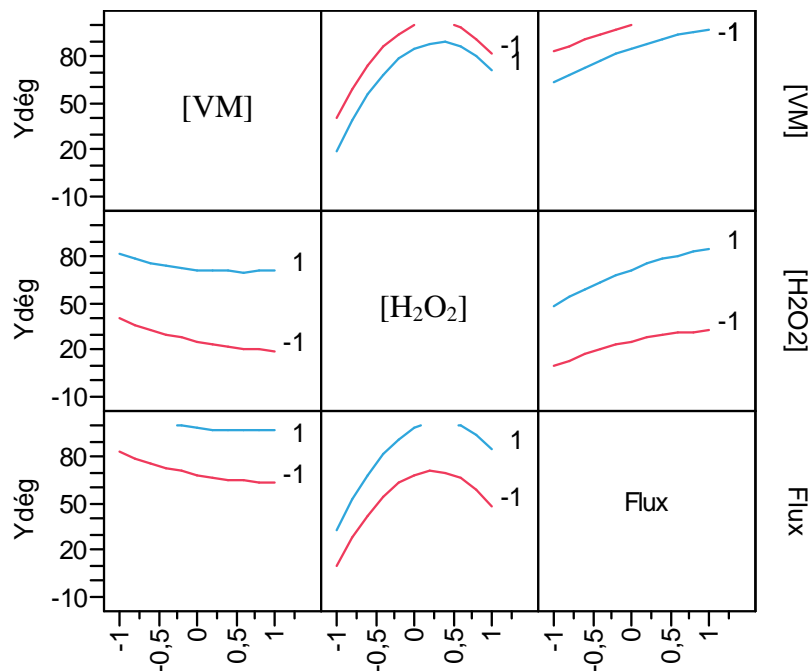
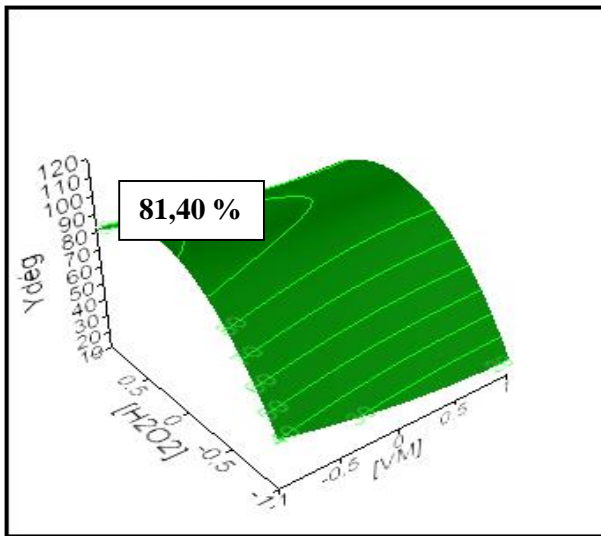


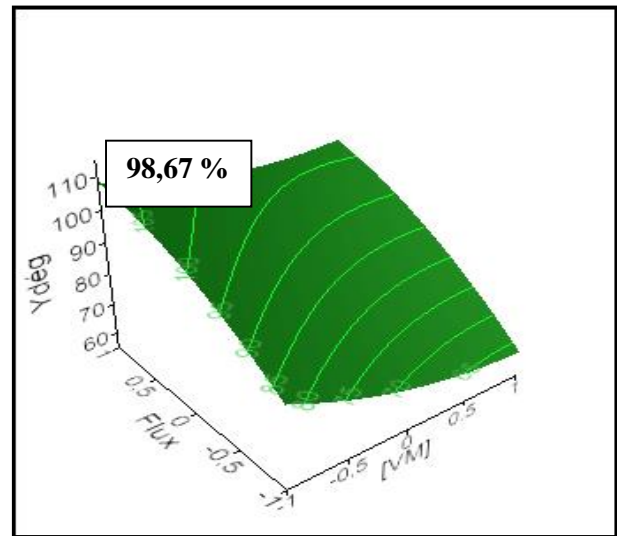
Figure III.4 : Graphique des interactions entre les facteurs.

Les conditions optimales qui ont abouti à des conditions de photo-activité maximale pour une dégradation efficace du VM sont présentées dans les surfaces de réponses à 3 dimensions (Figure III.5). Les surfaces de réponses représentent les valeurs du taux de dégradation de VM en fonction d'une combinaison de deux facteurs avec une valeur moyenne du troisième

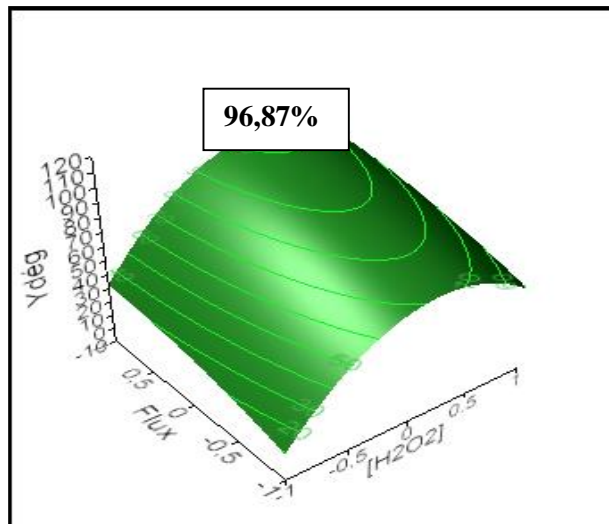
facteur, notamment la concentration du peroxyde d'hydrogène contre la concentration du VM (Figure III-5(A)), la concentration du VM contre le flux photonique (Figure III-5(B)) et le flux photonique contre la concentration du peroxyde d'hydrogène (Figure III-5(C)). Une augmentation de la réponse est observée avec l'augmentation des valeurs codées pour le flux photonique et pour la concentration de peroxyde jusqu'à un optimum de [H₂O₂] à 6×10^{-2} M (Figure III-5(C)). Par contre une diminution de la réponse est observée avec l'augmentation de la concentration de VM. Une valeur apparente maximale du taux de dégradation est indiquée sur chaque tracé de surface aux conditions optimales de chaque facteur.



(A)



(B)



(C)

Figure III.5 : Surface de réponse illustrant le taux de dégradation du VM ($Y_{\text{dég}}$) en fonction de :

- (A) : la concentration de H₂O₂ et la concentration du VM à $I = 0,08 \text{ mW cm}^{-2}$,
- (B) : le flux photonique et la concentration du VM à $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$,
- (C) : le flux photonique et la concentration de H₂O₂ à $[\text{VM}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

La surface de réponse illustrant le taux de dégradation du VM ($Y_{\text{dég}}$) en fonction de la concentration du colorant et la concentration du peroxyde d'hydrogène (Figure III-5(A)) indique que, pour un flux photonique fixé à $0,08 \text{ mW cm}^{-2}$, le taux le plus élevé (81,40 %) est obtenu pour une concentration en colorant de 5 mg L^{-1} , et une concentration en H₂O₂ de $6,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

La surface de réponse illustrant le taux de dégradation du VM ($Y_{\text{dég}}$) en fonction de la concentration du colorant et le flux photonique (Figure III-(B)) indique que, pour une concentration de H₂O₂ de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, le taux le plus élevé (98,67 %) est obtenu pour un flux photonique de $0,12 \text{ mW cm}^{-2}$ et une concentration en colorant de 5 mg L^{-1} .

La surface de réponse illustrant le taux de dégradation du VM ($Y_{\text{dég}}$) en fonction de la concentration du peroxyde d'hydrogène et le flux photonique pour une concentration du colorant de 10 mg L^{-1} (Figure III-5(C)) démontre que le taux de dégradation est maximale (96, 87%) pour un flux photonique optimal de $0,12 \text{ mW cm}^{-2}$ et à une concentration optimale de H₂O₂ de $6,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

IV. CONCLUSION

L'application de la méthodologie des plans d'expérience sur la dégradation photolytique du VM en utilisant un plan factoriel complet a permis de décrire et de modéliser d'une manière correcte l'influence de trois paramètres expérimentaux (la concentration du colorant ($[\text{VM}] = 5, 10 \text{ et } 15 \text{ mg L}^{-1}$), la concentration du peroxyde d'hydrogène ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4}, 5 \times 10^{-2} \text{ et } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) et le flux photonique ($I = 0,04, 0,08 \text{ et } 0,16 \text{ mW cm}^{-2}$), ainsi que leurs interactions sur l'efficacité de la dégradation du VM par le procédé UV/H₂O₂.

L'adéquation du modèle de prévision de second ordre fondée sur la régression multiple a été testée par un logiciel de traitement de données. Cette analyse a montré que le modèle polynomial du second degré est hautement significatif et en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux.

Les effets principaux sur la réponse (le taux de dégradation $Y_{\text{dég}}(\%)$) ont été déterminés. Parmi les trois paramètres étudiés, la concentration du peroxyde d'hydrogène est le facteur le plus influant. Le taux de dégradation du VM diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant et augmente avec l'augmentation du flux photonique, ainsi que la concentration de peroxyde jusqu'à un optimum à $6,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Les effets des interactions (X_1X_3 : [VM] flux photonique), (X_1X_2 : [VM] [H₂O₂]) et (X_2X_3 : [H₂O₂] flux photonique) sont non significatifs. Cela signifie que les effets des 3 paramètres étudiés sont indépendants. Les conditions optimales qui ont abouti à des conditions de photo-activité maximale pour une dégradation efficace du VM ont été obtenues en utilisant les tracés des surfaces de réponse.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Behnajady M.A, Modirshahla N, Fathi H**, Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes, *Journal of Hazardous Materials*, B136 (2006) 8166821.
- Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.P, Ross A.B**, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO /O) in aqueous solution. *Journal of Physical Reference Data*, 17 (1988) 5136759.
- Crissot F**, Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France, (1996) 152.
- Guíttonneau S, De Laat J, Dore M, Duguet J.P and Bonnel**, Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène, *Environmental Technology Letters*, 9 (1988) 111561128.
- Hammami S**, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, (2008) 869.
- Legrini O, Oliveros E, and Braun A.M**, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chemical Review*, 93 (1993) 6716698.
- Lucas M.S, Peres J.A**, Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes and Pigments*, 71 (2006) 2356243.
- Mallakin A, McConkey B.J., Miao G, Mckibben B, Snieckus V, Dixon D.G and Greenberg B.M**, Impacts of structural photomodiration on the toxicity of environmental contaminants: anthracene photooxidation products, *Eco toxicology Environment Safety*, 43 (1999) 2046212.
- Svetlichnyi V.A., Chaikovskaya O.N., Bazyl O.K., Kuznetsova R.T., Sokolova I.V, Kopylova T.N, Meshalkin Y.P**, Photolysis of phenol and para-chlorophenol by UV laser excitation, *High Energy Chemistry*, 35 (2001) 2886294.
- Venkatadri R and Peters R.W**, Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis, *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10 (2009) 1076149.

CHAPITRE IV :

Photodégradation en Milieu Hétérogène

PARTIE 1:

Adsorption de l'EJ et le VM sur le TiO_2

I. INTRODUCTION

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale indispensable à la photocatalyse, le procédé hétérogène nécessite un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. Les interactions entre le photocatalyseur solide et les molécules organiques en phase aqueuse jouent donc un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique [Bouanimba *et al*, 2011, Laid *et al*, 2015].

L'adsorption est le siège d'une interaction entre les molécules à dégrader et la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la photocatalyse [Peternel *et al*, 2007]. Par contre, d'autres auteurs, affirment que l'adsorption des composés organiques, même si elle accélérât grandement la dégradation, n'était pas indispensable. Les radicaux $\dot{O}H$ peuvent se diffuser dans la solution afin de réagir avec les polluants très proches de la surface [Barka *et al*, 2008].

Comme mentionné précédemment, il est d'un grand intérêt d'étudier l'adsorption du colorant sur le catalyseur TiO₂, afin de s'assurer si l'étape principale du processus photocatalytique est bien régie par ce phénomène.

Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation de nos deux colorants, l'adsorption de l'EJ et le VM sur le photocatalyseur TiO₂ a été étudiée. L'objectif de cette partie consiste à déterminer la capacité de la rétention des deux colorants par le photocatalyseur. Cette étude passe dans un premier temps par la détermination du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption et l'ordre de la cinétique d'adsorption de chaque colorant sur le catalyseur, ainsi qu'une détermination des paramètres thermodynamiques pour identifier le type d'adsorption des deux colorants. A la fin, une étude des isothermes d'adsorption a été également réalisée afin de définir le type d'adsorption pour chaque colorant. Les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin ont été appliqués.

II. DETERMINATION DU TEMPS D'ÉQUILIBRE D'ADSORPTION

L'étude du phénomène d'adsorption d'un polluant dans une solution aqueuse, passe inévitablement par la détermination du temps d'équilibre qui n'est que la durée qu'il faut attendre pour que le polluant ait atteint son équilibre d'adsorption sur les particules du solide avant d'irradier la suspension du TiO₂ dans les expériences de la photocatalyse. Pour mieux élucider ce comportement, un calcul relativement simple permet d'obtenir la quantité fixée du produit. La quantité du produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

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

Avec :

Q_{ads} : Quantité du substrat par unité de masse de l'adsorbant (mg g^{-1}) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant (mg L^{-1}) ;

C_t : Concentrations résiduelles de l'adsorbant, à l'instant t (mg L^{-1}) ;

V : Volume de la solution de l'adsorbant (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

Cette étude permet également de vérifier si les deux colorants étudiés (VM et EJ) s'adsorbent bien sur le catalyseur TiO₂ et aussi de comparer leurs capacités d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption des deux colorants étudiés (VM et EJ) ont été réalisées à pH naturel de la solution ($\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$) et pour différentes concentrations initiales du colorant entre 10 mg L^{-1} et 40 mg L^{-1} avec une concentration de catalyseur de 1 g L^{-1} . L'ensemble est mis sous une agitation de 1000 tr min^{-1} à 20°C . A différents intervalles du temps, nous avons effectué des prélèvements. Les résultats de la quantité adsorbée de chaque colorant en fonction du temps d'adsorption sont présentés dans la Figure IV.1.

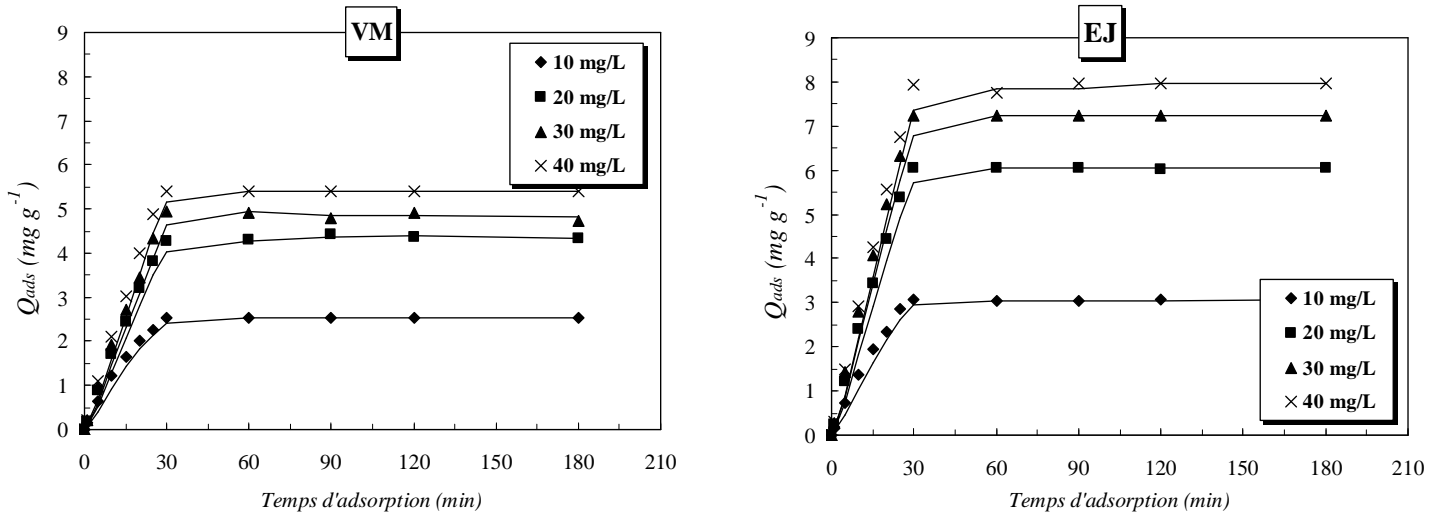


Figure IV.1: Evaluation du temps d'équilibre d'adsorption du VM et de l'EJ sur le TiO₂-P25 à différentes concentrations en colorant: ($[Colorant]_0 = 10 - 40\ mg\ L^{-1}$, $pH = 6,3 \pm 0,5$, $[Catalyseur]_0 = 1\ g\ L^{-1}$ et $T = 20^\circ C$).

Les résultats montrent que l'équilibre d'adsorption des deux colorants étudiés est atteint après 30 min d'agitation quelque soit la concentration initiale du colorant. D'après la Figure IV.1, on remarque aussi que les quantités adsorbées Q_{ads} augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Ceci est dû au fait que la diffusion des molécules du colorant de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant [Karagozoglu *et al*, 2007].

On note aussi que, la capacité d'adsorption de l'EJ est plus élevée par rapport à celle du VM (Le rapport $Q_{ads}(EJ)/Q_{ads}(VM) = 1,2$ à $10\ mg\ L^{-1}$). Ce qui montre que le phénomène d'adsorption est influencé, parmi autres paramètres, par :

- ✓ la nature des interactions de chaque colorant avec les particules du catalyseur.

- ✓ la taille des molécules du colorant peut jouer également un rôle très important dans le transfert des liquides vers la surface du solide. En faite, la taille des particules définit en (largeur, hauteur et profondeur, respectivement) de l'EJ (8,77×10,09×6,57 Å³) est plus petite par rapport à la taille des particules du VM (13,72×9,41×5,80 Å³) [Vinu *et al*, 2010]. Il est clair que ces dimensions sont d'un ordre inférieures à 2 nm et sont bien inférieures que la taille des pores du TiO₂-P25 (4 nm) [Zhang *et al*, 2006]. Donc, il existe la possibilité pour les molécules de l'EJ de mieux pénétrer dans les pores du catalyseur en comparaison avec le VM, résultant en une meilleure adsorption sur le catalyseur.

III. CINETIQUE DE L'ADSORPTION

L'étude cinétique de l'adsorption est importante car elle fournit des informations au sujet du mécanisme de l'adsorption. Pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption de l'EJ et le VM sur le TiO₂-P25, deux modèles cinétiques ont été utilisés: le modèle du pseudo-premier ordre et le modèle du pseudo-second ordre. Ces deux modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine d'adsorption des éléments organiques et inorganiques sur les différents adsorbants naturels et synthétiques.

Les cinétiques d'adsorption du VM et l'EJ ont été réalisées à pH naturel de la solution (6.3±0,5) et pour une gamme de concentration initiale en colorant de 10 mg L⁻¹ à 40 mg L⁻¹, avec une concentration du catalyseur TiO₂-P25 de 1 g L⁻¹.

i. Modèle du pseudo-premier ordre

La constante de vitesse k_1 est donnée par la relation suivante:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{IV.2}$$

k_1 est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse du temps. Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $Q_t = 0$ et Q_t , l'équation de Lagergren devient :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{IV.3}$$

Les constantes k_1 et Q_e peuvent être déterminées en traçant la droite $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t .

ii. Modèle du pseudo-second ordre

La constante de vitesse k_2 est donnée par la relation suivante:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{IV.4}$$

Après intégration entre $t = 0$ et t et $Q_t = 0$ et Q_t , on obtient la forme linéaire :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{IV.5}$$

où Q_t est la quantité du colorant adsorbée au temps t (mg g^{-1}), Q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre du pseudo second ordre (mg g^{-1}) et k_2 est la constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Les constantes peuvent être déterminées en traçant la droite $1/Q_t$ en fonction du temps t .

Les constantes de vitesse d'adsorption du VM et l'EJ sur la surface du catalyseur pour le premier et le pseudo-second ordre sont déterminées graphiquement par la Figure IV.2 et la Figure IV.3, respectivement.

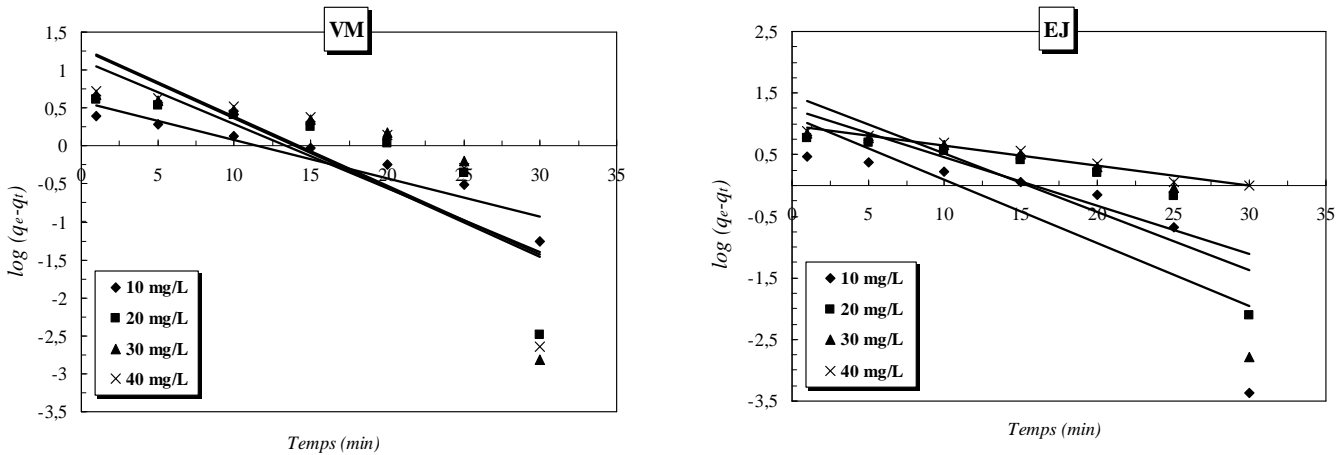


Figure IV.2 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption du VM et l'EJ sur le catalyseur TiO₂ : ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, [TiO₂]= 1 g L⁻¹ et T= 20°C).

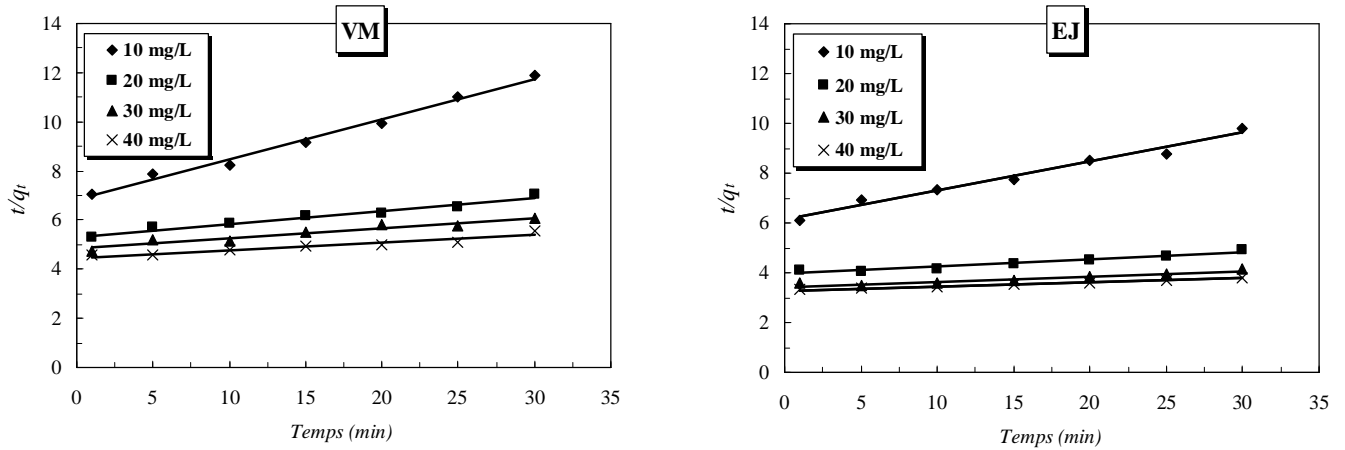


Figure IV.3 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du VM et l'EJ sur le catalyseur TiO₂ : ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, [TiO₂]= 1g L⁻¹ et T= 20°C).

L'ensemble des paramètres cinétiques (constantes de vitesse) pour le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre déterminés à partir des droites obtenues est rassemblé dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1: Constantes cinétiques d'adsorption du VM et l'EJ à différentes concentrations pour les deux modèles du premier ordre et du second ordre.

Colorant	[Colorant] ₀ (mg L ⁻¹)	Constantes de vitesse d'adsorption du premier ordre			Constantes de vitesse d'adsorption du second ordre		
		k ₁ (min ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ (min ⁻¹ g mg ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	R ²
VM	10	0,1165	03,900	0,8877	0,0241	2,466	0,990
	20	0,1939	13,462	0,6739	0,0101	4,323	0,968
	30	0,2095	18,718	0,6134	0,0086	4,891	0,943
	40	0,2084	19,554	0,6554	0,0071	5,625	0,919
EJ	10	0,2365	12,958	0,6515	0,0190	2,928	0,979
	20	0,1810	17,446	0,6825	0,0075	5,802	0,942
	30	0,2176	29,097	0,6077	0,0063	6,820	0,903
	40	0,0755	37,425	0,9655	0,0049	7,857	0,995

Ce tableau indique que les valeurs des coefficients de détermination (R²) pour le modèle du pseudo second ordre étaient plus proches à un que ceux du modèle du pseudo premier ordre pour les deux colorants. De même, les valeurs théoriques de la capacité de rétention à l'équilibre (Q_e) (calculées par le modèle de pseudo second ordre) sont très proches de celles déterminées expérimentalement. Ces résultats indiquent que, le modèle du second ordre donne une meilleure description de la cinétique de l'adsorption du VM et l'EJ sur la surface du TiO₂-P25 par rapport au modèle du premier ordre. Le modèle de pseudo-second ordre est

généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption [Ho et McKay, 2000].

IV. PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

La température a un effet majeur sur le processus d'adsorption, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait un effet sur la capacité d'adsorption [Al-qodah, 2000]. L'évolution de l'adsorption du VM et l'EJ en présence de TiO₂-P25 en fonction de la température a été étudiée dans l'intervalle de 10 à 50 °C pour une concentration du colorant de 10 mg L⁻¹ et du catalyseur à 1g L⁻¹ (Figure IV.4).

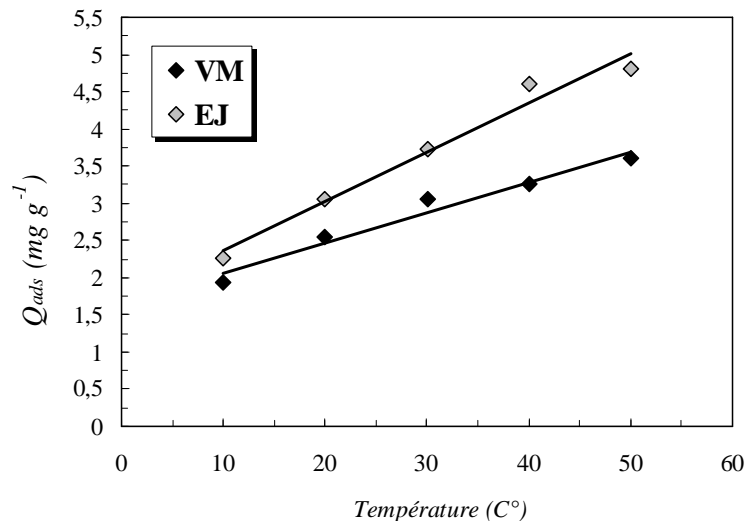


Figure IV.4 : Evolution de la quantité adsorbée des deux colorants sur le catalyseur TiO₂-P25 en fonction de la température de la solution: ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [Catalyseur]= 1g L⁻¹ et pH= 6,3±0,5).

Les résultats obtenus montrent que les quantités adsorbées du VM et l'EJ augmentent proportionnellement avec l'augmentation de la température en présence de TiO₂-P25 dans le domaine d'étude, indiquant que l'adsorption est de nature endothermique.

L'augmentation de la température augmenterait la mobilité des molécules ionisées des colorants. Aussi, cette augmentation peut produire un élargissement des pores dans la structure interne de l'adsorbant. Ceci permettra aux molécules des colorants de pénétrer plus loin puisque la diffusion est un processus endothermique [Yoshida *et al*, 1993; Venkat *et al*, 2007]. Par conséquent, la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie de

l'interaction chimique entre les groupes fonctionnels à la surface adsorbante et les molécules adsorbées, qui devraient augmenter avec l'augmentation de la température.

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention. Les variations de l'enthalpie (H), et de l'entropie (S) pour le processus d'adsorption sont obtenues par les équations suivantes [Khan *et al*, 1995]:

$$G = -RT \ln K_d \quad \text{IV.6}$$

$$G = H - T\Delta S \quad \text{IV.7}$$

à partir des équations IV.6 et IV.7 on peut écrire:

$$\ln K_d = \left(\frac{S}{R} \right) - \left(\frac{H}{R} \right) \frac{1}{T} \quad \text{IV.8}$$

où

K_d : Constante de distribution de sorption ($K_d = Q_e/C_e$) ;

R : Constante de gaz parfait ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ;

T : Température (K).

Le tracé du $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour les deux colorants, présenté dans la Figure IV.5 donne une droite de pente $-H/R$, et une ordonnée à l'origine S/R .

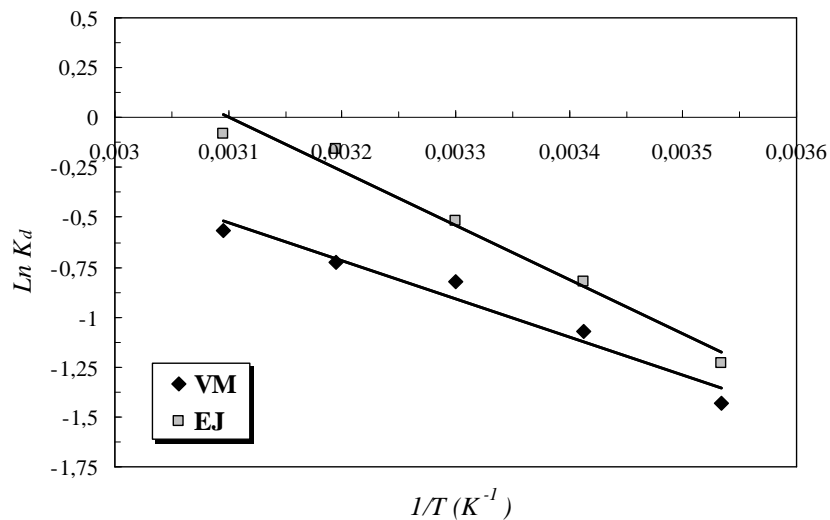


Figure IV.5: Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues sont présentées dans le Tableau suivant:

Tableau IV.2 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM et l'EJ sur le TiO₂-P25.

Colorant	H (KJ mol ⁻¹)	S (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
VM	+ 15,83	+ 44,68	0,9591
EJ	+ 22,65	+ 70,24	0,9756

Les résultats des mesures des enthalpies (H) donnent des valeurs positives pour les deux colorants, ces valeurs correspondent à un processus endothermique, indiquant une augmentation de l'adsorption des deux colorants avec l'augmentation de la température. Les valeurs de l'entropie (S) obtenues sont positives pour les deux colorants, indiquant que les molécules des colorants à l'interface solide-liquide sont moins organisées que celles de la phase liquide.

V. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la nature d'adsorption. De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. Enfin, le modèle de Temkin a également été proposé afin de déterminer la variation de l'énergie d'adsorption (Q).

V.1. Isothermes de Langmuir et de Freundlich

L'isotherme de Langmuir est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche avec un nombre fini de site identique [Langmuir, 1919], Elle s'exprime par :

$$Q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{IV.9}$$

ou sous sa forme linéaire :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \left(\frac{1}{Q_{max} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad \text{IV.10}$$

avec :

Q_{\max} (mg g⁻¹): le taux maximum d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant en vue de former une monocouche complète sur la surface;

K_L (L mg⁻¹): la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'affinité des sites de surface pour l'adsorbat et à l'énergie d'adsorption et est égale au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

En portant $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K_L Q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_{\max}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_{\max} et K_L .

L'isotherme de Freundlich 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 [Freundlich, 1928]. L'isotherme est exprimée par l'équation :

$$Q_e = K_F C_e^{n_F} \quad \text{IV.11}$$

où Q_e est la quantité adsorbée et C_e la concentration à l'équilibre; K_F est la constante de Freundlich (L kg⁻¹), et $1/n_F$ est le facteur d'hétérogénéité. K_F dépend du nombre total de sites d'adsorption et n_F est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

L'application de cette formulation se fait en prenant le logarithme:

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n_F) \ln C_e \quad \text{IV.12}$$

En traçant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_F$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

La description des isothermes d'adsorption des deux colorants étudiés a été réalisée en appliquant le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Les tracés des courbes de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ (Langmuir) et $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ (Freundlich) sont représentés dans la Figure IV.6 (A et B).

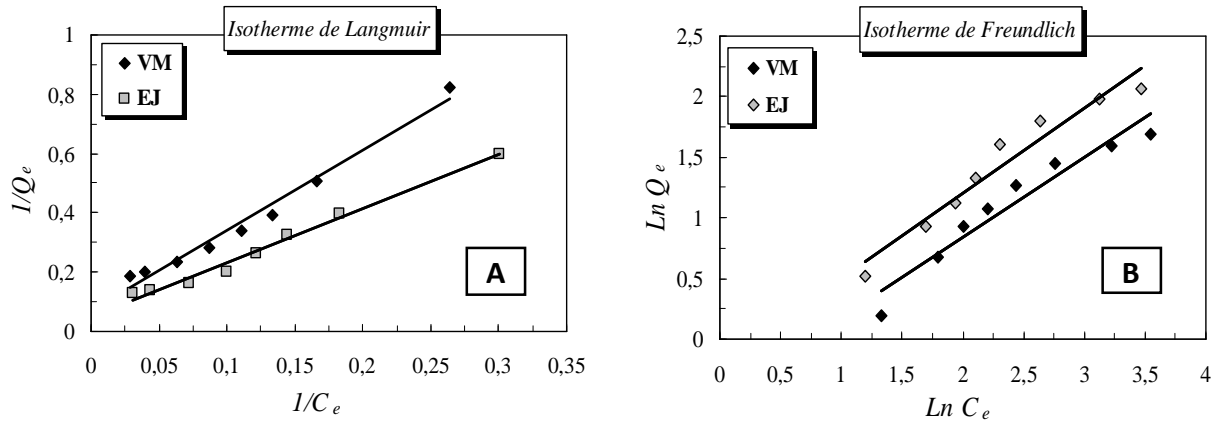


Figure IV.6 : Modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants sur le TiO₂-P25 selon les modèles de Langmuir (A) et Freundlich (B): ([Colorant]= 5-40 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, [Catalyseur]= 1 g L⁻¹ et T= 20°C).

Les paramètres des modèles de Langmuir (K_L et Q_{max}) et de Freundlich (K_F et $1/n_F$) ainsi que les coefficients de détermination sont résumés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du VM et l'EJ sur TiO₂.

Colorant	Langmuir			Freundlich		
	Q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{1/n})	$1/n_F$	R^2
VM	14,75	0,025	0,980	0,622	0,657	0,931
EJ	20,00	0,027	0,988	0,806	0,708	0,923

L'observation de ces isothermes et de ces différents paramètres d'adsorption met en évidence un certain nombre de points. Il apparaît à travers ces résultats que les valeurs des coefficients de détermination R^2 obtenus avec la linéarisation de Langmuir sont supérieures à celles trouvées pour Freundlich, ce qui indique que les résultats expérimentaux obtenus sont convenablement décrits par le modèle de Langmuir. Ces résultats indiquent que l'adsorption de ces deux colorants est de type chimisorption et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées. En fait, les particules de TiO₂ ont une structure cristalline et ce sont des matériaux très homogènes en composition, ainsi le modèle de Langmuir paraît particulièrement adapté pour décrire les isothermes dans ce cas.

D'une manière générale, la capacité maximale d'adsorption de l'EJ (20,00 mg g⁻¹) est supérieure de la capacité maximale d'adsorption du VM (14,75 mg g⁻¹). La même tendance est obtenue avec le paramètre K_F de Freundlich (0,806 et 0,622 pour l'EJ et le VM, respectivement). Les valeurs de la constante $1/n_F$, des deux colorants, sont inférieures à l'unité

($1/n_F < 1$) et suggèrent une adsorption favorable avec la formation de fortes liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant.

V.2. 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]:

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = \frac{RT}{Q} \ln(K_T C_e) \quad \text{IV.13}$$

ou sous la forme :

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = \frac{RT}{Q} \ln K_T + \frac{RT}{Q} \ln C_e \quad \text{IV.14}$$

Avec :

θ : taux de recouvrement

R: Constante des gaz parfait (R= 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹);

T : Température (K);

Q : Variation d'énergie d'adsorption (J mol⁻¹);

K_T : Constante de Temkin (L mg⁻¹).

La Q_{max} est déterminée à partir de l'équation de Langmuir.

Le modèle de Temkin est plus particulièrement utilisé pour la détermination de la variation d'énergie d'adsorption (Q). Pour cela, en traçant Q_e/Q_{max} en fonction de lnC_e nous devons obtenir une droite dont la pente conduit à RT/ Q et l'ordonnée à l'origine est égale à (RT/ Q) lnK_T (Figure IV.7).

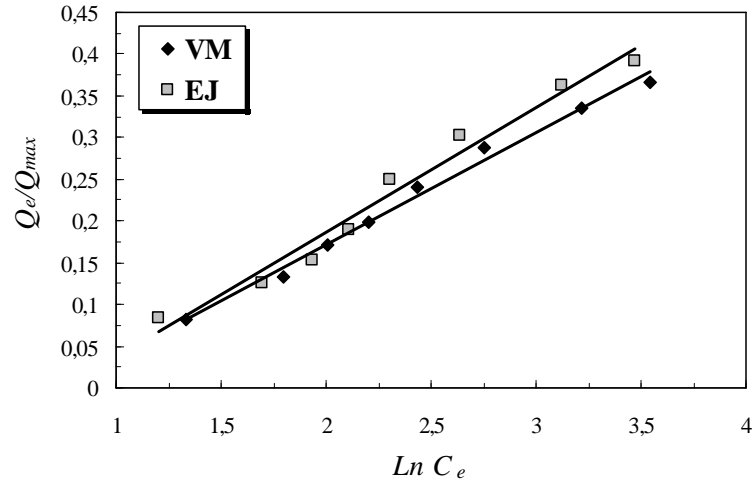


Figure IV.7 : Modélisation des isothermes d'adsorption du VM et de l'EJ sur le TiO₂-P25 selon le modèle de Temkin: ([Colorant]= 5-40 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5, [Catalyseur]= 1 g L⁻¹ et T= 20°C).

Les paramètres calculés de Temkin sont regroupés dans le Tableau IV.4. Le modèle de Temkin représente bien les résultats expérimentaux d'adsorption du VM et EJ et les valeurs des coefficients de détermination obtenues sont satisfaisantes ($R^2 = 0,99$ et $0,97$ pour le VM et l'EJ, respectivement). L'adaptation du modèle de Temkin indique que l'adsorption des deux colorants sur la surface du catalyseur est de nature chimisorption. L'analyse des résultats indique que les valeurs des variations de l'énergie d'adsorption (Q) sont positives dans le domaine de la température entre 10 à 50 °C pour les deux colorants, cela signifie que les réactions d'adsorption des deux colorants sont endothermiques.

Tableau IV.4 : Paramètres du modèle de Temkin pour la modélisation des isothermes d'adsorption du VM et l'EJ sur TiO₂ à différentes température.

Température	VM			EJ		
	Q (KJ mol ⁻¹)	K _T (L mg ⁻¹)	R ²	Q (KJ mol ⁻¹)	K _T (L mg ⁻¹)	R ²
10	17,60	0,491	0,991	15,76	0,470	0,975
20	18,22			16,32		
30	18,84			16,87		
40	19,46			17,43		
50	20,09			17,98		

V.3. Classification des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbé ($Q_e = f(C_e)$), à une température donnée. Le tracé de l'isotherme d'adsorption $Q_e = f(C_e)$ du VM et l'EJ sur le TiO₂ à 1 g L⁻¹ à 20°C est donné sur la Figure IV.8.

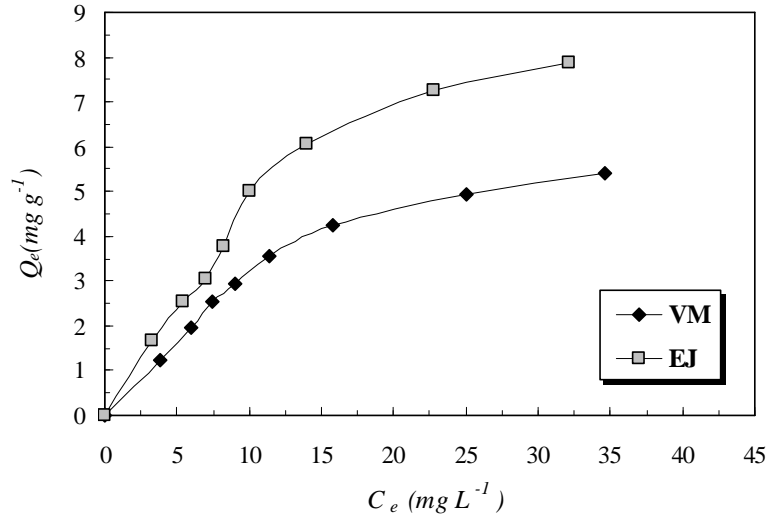


Figure IV.8 : Isothermes d'adsorption de VM et EJ sur le TiO₂ ($Q_e = f(C_e)$): ([Colorant]₀ = 5-40 mg L⁻¹, pH = 6,3 ± 0,5, [Catalyseur] = 1 g L⁻¹ et T = 20°C).

Nous remarquons que les isothermes d'adsorption du VM et de l'EJ sur le TiO₂ ont la même allure; la quantité adsorbée de chaque colorant augmente significativement pour de faibles concentrations en solution inférieures à 10 mg L⁻¹, puis s'atténue pour atteindre un début d'un plateau indiquant la saturation de l'adsorbant, cependant, dans la gamme de concentrations étudiée, Q_{max} calculées par le modèle de Langmuir ne sont pas atteintes. Les isothermes obtenues sont de type L (Langmuir) selon la classification de GILES [Giles *et al*, 1974]. Ce qui favorise une adsorption type monocouche et indique que l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé est importante.

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de l'adsorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L) (Tableau IV.5), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante [Sljivic *et al*, 2009]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{IV.15}$$

Tableau IV.5 : Signification du facteur de séparation R_L .

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

Les valeurs des paramètres de R_L calculées pour les deux colorants sont regroupées dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6: Valeurs de facteur de séparation (R_L), pour le VM et l'EJ, à des concentrations initiales maximales de 40 mg L⁻¹.

Colorant	R_L	Intervalle	Type de isotherme
VM	0,500	$0 < R_L < 1$	Favorable
EJ	0,481		

Les résultats montrent que les valeurs de R_L de l'EJ et du VM sont dans l'intervalle de $0 < R_L < 1$, ce qui indique que l'adsorption de ces deux colorants sur la surface du catalyseur TiO₂ est favorable.

VI. CONCLUSION

L'équilibre d'adsorption du VM et l'EJ sur le TiO₂ est atteint après 30 min d'agitation à l'obscurité et ce temps est indépendant de la concentration initiale du colorant. Inversement, la vitesse initiale d'adsorption et la quantité adsorbée augmentent avec l'augmentation de la concentration. Le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique de pseudo-second ordre pour les deux colorants.

L'EJ présente une capacité d'adsorption plus élevée que le VM. Deux explications peuvent être envisagées, la première est liée à la charge ionique de chaque colorant et la deuxième est liée à leurs tailles des molécules.

Les isothermes d'adsorption de l'EJ et du VM sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir (type L), suggérant une adsorption monocouche et une saturation progressive de l'adsorbant. Les quantités adsorbées du VM et l'EJ augmentent avec l'augmentation de la température et les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption de ces deux colorants sur le TiO₂-P25 est un processus endothermique ($\Delta H > 0$). Le modèle de Temkin s'adapte bien aux isothermes d'adsorption des deux colorants prouvant ainsi une adsorption chimique des deux colorants étudiés.

PARTIE 2:

Dégradation Photocatalytique de l'EJ et le VM

I. INTRODUCTION

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancé, elle consiste à irradier un semi-conducteur, à l'aide d'un rayonnement lumineux produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV. En vogue actuellement, la photocatalyse apparaît comme une alternative technologique pour le traitement des molécules réfractaires; en effet, elle permet une destruction de polluants organiques, comme les colorants, tout en menant à une minéralisation complète [Karkmaz *et al*, 2004; Chen et Ray, 1999; Khataee *et al*, 2009; Bui, 2005].

Parmi les semi-conducteurs utilisés, le dioxyde de titane (TiO_2) est considéré comme un catalyseur très efficace qui, contrairement à d'autres semi-conducteurs, est non-toxique, stable à la photocorrosion, à un faible coût et apte à travailler en utilisant la lumière du soleil comme source d'énergie. Divers travaux de recherche ont été effectués sur l'élimination des colorants des eaux usées par le catalyseur TiO_2 sous irradiation UV [Baran *et al*, 2008, Barakat, 2011]. Le type de TiO_2 utilisé joue un rôle important lors de la dégradation photocatalytique des polluants, puisque le taux de formation des radicaux actifs et l'adsorption des polluants sur la surface du TiO_2 dépend de la taille des particules de TiO_2 , de la surface spécifique BET du catalyseur, de la phase cristalline et de l'uniformité, etc [Mills et Hunte, 1997]. À ce jour, la plupart des travaux effectués sur la destruction photocatalytique des colorants par le processus UV/ TiO_2 ont été réalisés en utilisant le Degussa P25 (80% anatase et 20% rutile). En plus de P25, il existe un certain nombre de matériaux catalytiques commerciaux de TiO_2 susceptibles d'être utilisés pour la destruction des colorants. Les TiO_2 de Millennium (100% anatase) ont été rarement étudiés, ces catalyseurs devraient être aussi efficaces que le photocatalyseur P25, ou plus, car ils sont 100% anatase qui est la forme la plus active de TiO_2 , alors que le P25 ne contient que 80% de cette forme. Toutefois; la majorité des études sur le TiO_2 ont rapporté que le P25 semble être le catalyseur le plus efficace pour la dégradation d'une variété de composés organiques tels que: les acides benzènesulfoniques [Rachel, 2002]; le métabromuron [Zouaghi *et al*, 2007; Amine-Khodja *et al*, 2005]; le microcystines-LR [Liu *et al*, 2009] et le méthabenzthiazuron [Mezioud *et al*, 2014]. Bien que sa surface spécifique est inférieure à celle de la plupart des TiO_2 Millennium. Cependant, peu d'études traitent l'utilisation de TiO_2 Millennium pour la dégradation photocatalytique des colorants [Bouanimba *et al*, 2011].

Ce chapitre est principalement concerné par la dégradation photocatalytique des deux colorants choisis dans cette étude: le Vert de Malachite (VM) et l'Eosine Jaunâtre (EJ), par

une série d'échantillons d'oxyde de titane TiO₂: Degussa (P25) et Millennium (PC500, PC100, PC105, PC50), en présence des rayonnements artificiels (UV à 365 nm) et naturels (solaire). Le suivi des cinétiques de décomposition des deux colorants étudiés a été réalisé en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible. En addition, de nombreux paramètres tels que la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et le Carbone Organique Total (COT) ont été suivis durant l'oxydation photocatalytique pour déterminer l'état de minéralisation des échantillons. L'évaluation des rapports DCO/COT et [polluant]/DCO a permis de fournir des informations intéressantes sur le degré de minéralisation des colorants et l'effet de sous produits de dégradation sur leur minéralisation.

L'étude de l'effet de plusieurs paramètres opératoires tels que: la concentration du colorant, la teneur en catalyseur, le type du catalyseur, l'intensité du flux lumineux, l'addition d'un oxydant (H₂O₂) et la présence des sels (NaCl, NaHCO₃) à différentes conditions de pH, a été réalisée. Une comparaison de l'effet inhibiteur ou accélérateur du NaCl et NaHCO₃ avec d'autres sels (BaCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄, NaNO₃, Na₂HPO₄) à pH libre a été également appréhendée.

La génération artificielle de photons UV pour la dégradation de polluants en milieu aqueux est l'élément le plus coûteux en énergie lors du fonctionnement d'unités de traitement photocatalytique. Dans une région à fort taux d'ensoleillement, comme c'est le cas en Algérie, l'utilisation des radiations solaires pour le traitement de la pollution chimique dans l'eau est un atout. L'efficacité du procédé photocatalytique pour la dégradation des deux colorants choisis en présence des rayonnements solaires a été également réalisée dans cette étude.

L'objectif principal de cette étude est de déterminer l'effet de la charge électronique du composé à dégrader (anionique ou cationique), le type, la structure et la phase du TiO₂ et le pH de la solution sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique par TiO₂. Cette étude est également prévue d'améliorer la compréhension de la relation entre la réaction de dégradation photocatalytique et le phénomène d'adsorption du colorant sur la surface du catalyseur à différentes conditions opératoires.

II. EVALUATION DE LA REACTION PHOTOCATALYTIQUE DU VM ET L'EJ PAR L'ENERGIE UV

II.1. Expériences préliminaires: Adsorption et photolyse.

Pour bien cerner l'acte photocatalytique, plusieurs études consacrées à la dégradation de composés organiques ont insisté sur l'évaluation de l'effet de chacun des composés du système photocatalytique, à savoir le TiO₂ et la lumière UV dans un milieu aéré. Les auteurs ont constaté que la présence simultanée de TiO₂, la lumière et l'oxygène est indispensable au déroulement d'une réaction photocatalytique [Al-Rasheed et Cardin, 2003].

Pour vérifier dans quelle mesure la photolyse directe et l'adsorption contribuent à l'élimination des deux colorants choisis (Vert de Malachite (VM) et l'Eosine Jaunâtre (EJ)) dans nos conditions opératoires, nous avons effectué une série d'expériences préliminaires de l'élimination des deux colorants dans deux différentes conditions expérimentales: (i) sous illumination UV en absence de TiO₂ (photolyse) et (ii) à l'obscurité en présence de TiO₂ (adsorption).

i. Photolyse directe (UV) :

Dans ce travail, la photolyse directe des deux colorants (VM et EJ) a été effectuée à pH libre (6,3±0,5) avec une lampe monochromatique de 365 nm émet un flux photonique de 2,5 mW cm⁻², pour chaque colorant le volume irradié était de 50 ml pour une concentration initiale de 10 mg L⁻¹. La Figure IV.1 donne l'évolution du taux de décoloration des deux colorants en fonction du temps d'irradiation. Le taux de décoloration est calculé en fonction des concentrations des colorants comme suit :

$$Décoloration (\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{IV.1}$$

avec C₀ et C_t sont les concentrations initiales et à l'instant t du traitement, respectivement.

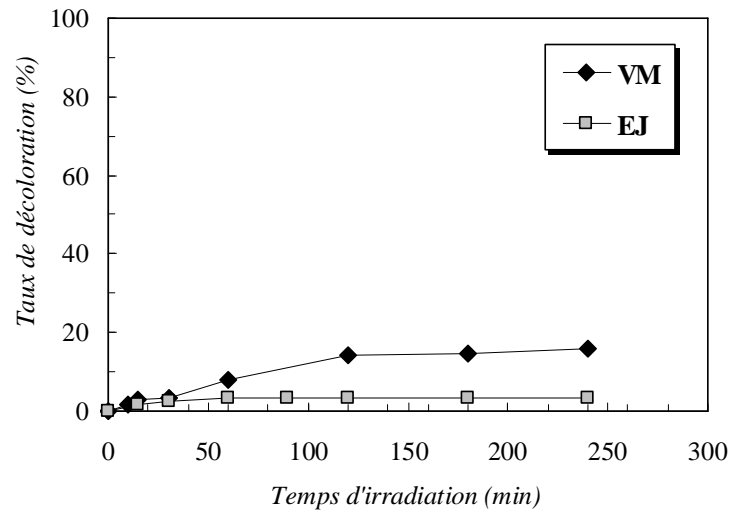


Figure IV.1 : Evolution du taux de décoloration de l'EJ et le VM par la photolyse directe à 365nm: ($[Colorant]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

La Figure IV.1 montre une augmentation lente du taux de décoloration du VM et l'EJ en fonction du temps de traitement par photolyse directe à 365 nm. En effet le taux de décoloration après une heure de traitement est de 7,28 % et 3,43 % et après quatre heures de traitement est de 15,97 %, et 4,45 %, pour le VM et l'EJ, respectivement. Ces résultats indiquent que l'élimination de ces deux colorants par photolyse directe est négligeable en absence du catalyseur.

ii. Adsorption (Colorant/TiO₂) :

L'étude préliminaire de l'adsorption a pour objectif de vérifier si les deux colorants étudiés s'adsorbent bien sur le catalyseur TiO₂-P25, et aussi de comparer leurs efficacités d'adsorption. Elle nous permettra de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption du colorant. L'évaluation de la capacité d'adsorption des deux colorants (10 mg L^{-1}) sur la surface du TiO₂-P25 (1 g L^{-1}) a été présentée dans la partie 1 de ce chapitre (Chapitre IV: partie 1: Adsorption de l'EJ et le VM sur le TiO₂), les résultats ont montré que le temps d'équilibre est atteint après 30 min d'adsorption pour les deux colorants. Au-delà, la vitesse d'adsorption s'annule. Dans ces conditions le rendement d'adsorption été de 30% et 25% après 30 min de contact pour l'EJ et le VM, respectivement. Il est à noter également que le colorant anionique (EJ) a présenté un taux d'adsorption, sur la surface du catalyseur Degussa P25, supérieure à celui obtenu par le colorant cationique (VM). Cette différence est due à la nature des interactions de chaque colorant avec les particules de TiO₂, ainsi qu'aux différences des tailles des molécules entre les deux colorants.

II.2. Photocatalyse des deux colorants par le procédé photocatalytique UV/TiO₂

Les études préliminaires de la photolyse ont montré clairement que le processus de la photolyse directe peut être négligé surtout dans la première heure du traitement (7,28 % et 3,43 % pour le VM et l'EJ, respectivement), ceci montre que la dégradation des deux colorants est effectuée dans un régime photocatalytique prédominant. L'étude préliminaire de l'adsorption nous a permis de mettre en place le protocole expérimental utilisé, qui consistait à attendre 30 minutes à l'obscurité avant d'initier la réaction photocatalytique, ce temps est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des deux colorants sur la surface du TiO₂. Cette étude a montré aussi que les valeurs des taux d'adsorption à l'équilibre des deux colorants étudiés sont proches (30 et 25% pour l'EJ et le VM). Cependant, il faut noter que la décoloration des deux colorants par adsorption n'indique dans aucun cas leur élimination de la solution, mais seulement leur transfert de la solution liquide à la surface du solide (catalyseur).

II.2.1. Evolution spectrales du VM et l'EJ sous UV/TiO₂

Les solutions des deux colorants (10 mg L⁻¹) ont été irradiées par une lampe modèle: Philips HPW125 (UV-A, $\lambda_{\max} = 365$ nm), à pH libre (6,3±0,5), en présence de TiO₂ en suspension (1 g L⁻¹) et une température de la solution de 20°C. L'évolution des spectres d'absorption du VM et l'EJ en fonction du temps est présentée sur les Figures IV.2 et IV.3, respectivement.

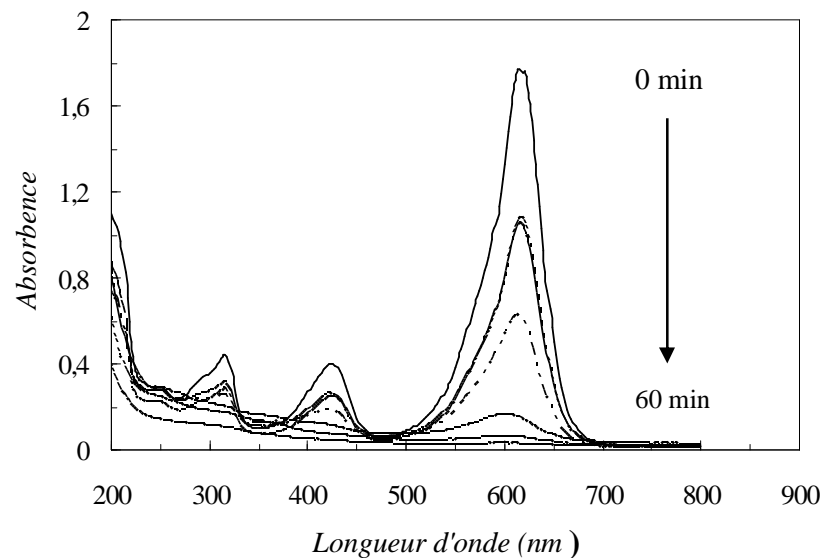


Figure IV.2 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du VM en présence de TiO₂-P25: ([VM]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1g L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20°C et I= 2,5 mW cm⁻²).

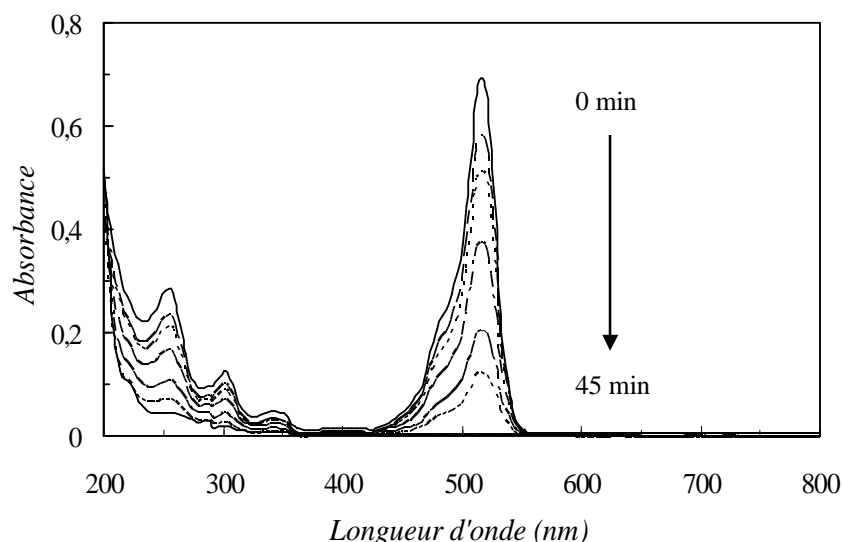


Figure IV.3 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de l'EJ en présence de TiO₂-P25: ([EJ]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1g L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20°C et I= 2,5 mW cm⁻²).

Une décoloration progressive de la solution a été observée et par conséquent une diminution des bandes d'absorption principales, situées à 616 nm pour le VM et à 516 nm pour l'EJ, jusqu'à disparition totale après 60 et 45 min de traitement pour le VM et l'EJ, respectivement. Ces deux bandes sont dues aux chromophores responsables de la couleur de la solution. La diminution de la concentration des deux colorants au cours du processus photocatalytique indique que les radicaux OH et les h⁺ formés au cours de la photocatalyse ont attaqué les chromophores responsables des couleurs caractéristiques de chaque colorant.

Une diminution des bandes situées à 330 et 450 nm pour le VM et à 260 et 300 nm pour l'EJ est également observée, la diminution de l'intensité de ces pics indique la dégradation de la partie aromatique du colorant. Aucune apparition d'une nouvelle bande n'a été observée. Ceci indique que la lumière émise par la lampe et la quantité de TiO₂ rajoutée induisent la photodégradation de ces colorants.

II.2.2. Cinétique de la dégradation par UV/TiO₂

La Figure IV. 4 présente l'évolution du taux de décoloration du VM et l'EJ au cours de la réaction photocatalytique. Une dégradation progressive des solutions des deux colorants, qui traduit ainsi la diminution de leurs concentrations dans le milieu, est observée en présence du TiO₂. Les résultats obtenus ont également montré une disparition totale de l'EJ et du VM au bout de 45 min et 60 min, respectivement.

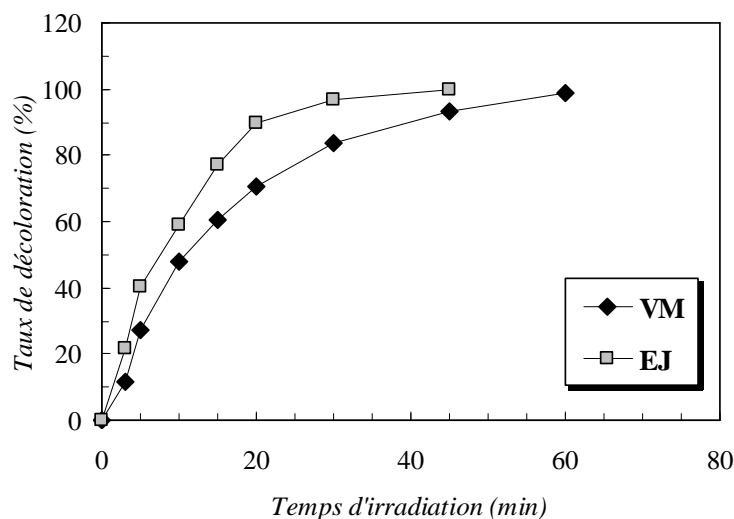


Figure IV.4 : Évolution du taux de décoloration du VM et l'EJ en fonction du temps de traitement: ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

La disparition du colorant anionique (EJ) était clairement plus rapide que le colorant cationique (VM). Ceci peut être attribué aux différents facteurs. Premièrement, les différences structurelles entre les deux colorants résultent en des différences dans leur susceptibilité à la photodégradation, la structure chimique compliquée du VM en comparaison avec l'EJ, peut le rendre moins dégradé. Les groupes substituant ont aussi un effet sur la dégradation photocatalytique des deux colorants; la présence du groupe óCH_3 dans la structure moléculaire du VM peut diminuer légèrement sa réactivité photocatalytique [Khataee et Kasiri, 2010]. Une autre raison pouvant expliquer la dégradation rapide de l'EJ, c'est parce que l'EJ est un colorant anionique, et que le pH naturel d'une solution aqueuse de l'EJ est de 5,8. A cette valeur de pH, la charge de la surface du TiO_2 sera positive (TiOH_2^+), elle va manifester une tendance à l'adsorption des espèces négatives telle que l'EJ, ce qui va conduire à une plus grande efficacité en adsorption et en photocatalyse [Moafia *et al.*, 2010]. Cette efficacité de l'adsorption de l'EJ par rapport à celle du VM a été confirmée par les valeurs des taux d'adsorption à l'équilibre (à l'obscurité) obtenues lors de l'étude préliminaire de l'adsorption (30 et 25% pour l'EJ et le VM, respectivement).

Pour décrire les cinétiques de dégradation du VM et l'EJ, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreux colorants est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un apparent [Guettai et Ait Amar, 2005 ; Lair *et al.* 2007], avec une vitesse qui a pour équation:

$$V = \frac{-dC}{dt} = k_{app} \cdot C \quad \text{IV. 2}$$

où

V: vitesse de la dégradation photocatalytique ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$);

k_{app} : constante apparente de dégradation (min^{-1});

C: concentration en solution du colorant (mg L^{-1});

t: temps d'irradiation (min).

L'intégration de cette équation (avec la limitation: $C = C_0$ quand $t = 0$ min) aboutit à l'équation suivante:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} \cdot t \quad \text{IV.3}$$

Le traçage du $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{app} .

La Figure IV.5 illustre le traçage de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps pour les deux colorants étudiés à une concentration initiale de 10 mg L^{-1} en présence de TiO_2 en suspension (1 g L^{-1}).

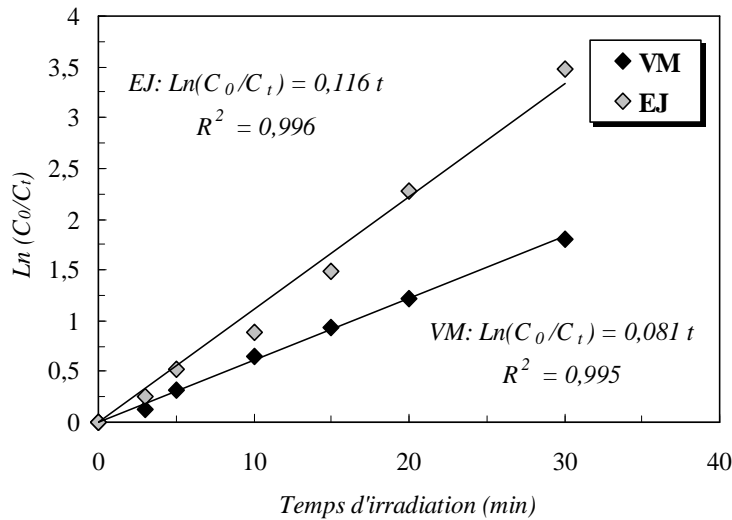


Figure IV.5 : Détermination de l'ordre et de la constante apparente de la cinétique de dégradation du VM et l'EJ par le procédé photocatalytique: ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

Les courbes linéaires obtenues et les coefficients de détermination R^2 proches de l'unité ($R^2 > 0,99$) indiquent que la dégradation photocatalytique des deux colorants suit en effet une cinétique du pseudo premier ordre avec une constante de vitesse égale à $0,116 \text{ min}^{-1}$ et $0,081$

min^{-1} , pour l'EJ et le VM, respectivement. Ceci signifie que l'EJ se dégrade 1,43 fois plus rapidement que le VM.

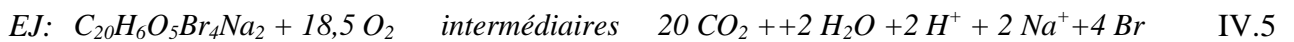
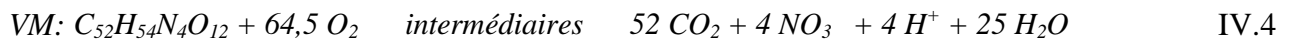
II.3. Minéralisation du VM et l'EJ par le procédé photocatalytique (UV/TiO₂)

Dans cette partie, une étude de l'efficacité de la réaction photocatalytique à la minéralisation de l'EJ et le VM est effectuée. Pour cela, on a choisi deux méthodes pour mesurer la matière organique éliminée: la première est la demande chimique en oxygène (DCO) et la deuxième et le carbone organique total (COT), les deux techniques sont complémentaires pour exprimer le niveau de détoxification de l'eau.

II.3.1. Suivi de la minéralisation du VM et l'EJ par la demande chimique en oxygène (DCO)

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate de potassium (K₂Cr₂O₇). La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau.

Le calcul de la DCO théorique est basé sur la réaction d'oxydation globale du colorant utilisé qui s'écrit comme suit :



La DCO_{th} théorique peut être calculée suivant la formule suivante:

$$DCO_{th} = 32 \times 10^3 \times \quad \times C_0 \quad IV.6$$

Avec :

C₀ : Concentration initial du colorant (mol L⁻¹).

: Coefficient stoechiométrique de O₂ (La masse molaire d'oxygène = 32 × 10³ mg mol⁻¹)

Pour des concentrations initiales en colorant de 10 mg L⁻¹, on a une DCO théorique initiale égale à 8,55 mg L⁻¹ pour l'EJ, et à 22,12 mg L⁻¹ pour le VM. Les valeurs expérimentales de la DCO initiale de l'EJ et du VM sont révélées être de 7,90 mg L⁻¹ et 17,50 mg L⁻¹, respectivement. Ces valeurs sont proches de celle obtenues théoriquement.

II.3.2. Suivi de la minéralisation des deux colorants par le carbone organique totale (COT)

Les valeurs initiales théoriques du COT sont de 3,47 mg L⁻¹ pour l'EJ et 6,73 mg L⁻¹ pour le VM, ces valeurs sont calculées par l'équation suivante:

$$COT(mg L^{-1}) = \frac{C_{Colorant} \times N_C \times M_C}{M_{Colorant}} \quad \text{IV.7}$$

avec :

C_{colorant} : Concentration du colorant (mg L⁻¹)

N_c : Nombre de carbone

M_C: Masse molaire de carbone (g mol⁻¹)

M_{Colorant}: Masse molaire du colorant (g mol⁻¹)

Les valeurs expérimentales du COT pour l'EJ et le VM sont de 3,60 mg L⁻¹ et 6,55 mg L⁻¹, respectivement, ces valeurs sont proches de ceux obtenues théoriquement.

Les cinétiques de la minéralisation des deux colorants (10 mg L⁻¹) par le procédé UV/TiO₂ en présence de 1g L⁻¹ du catalyseur, suivies par la DCO et le COT en fonction du temps d'irradiation sont reportées sur la Figure IV.6 et IV.7 pour l'EJ et le VM, respectivement.

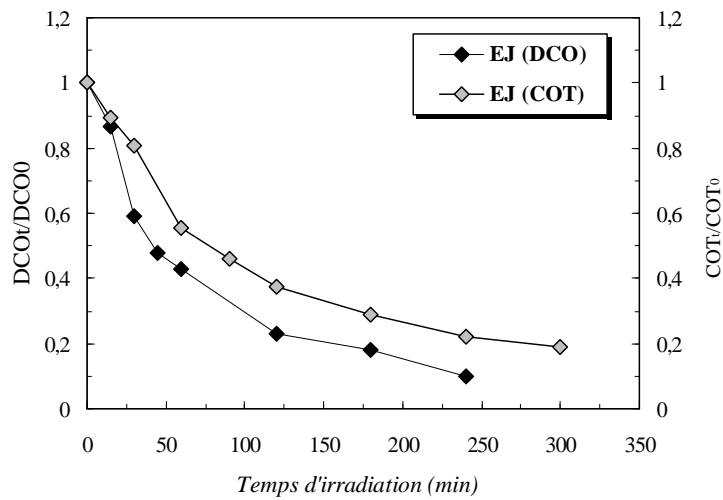


Figure IV.6 : Evolution de la minéralisation de l'EJ en fonction du temps de traitement: ([EJ]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1 g L⁻¹, T= 20°C, I= 2,5 mW cm⁻² et pH= 6,3±0,5).

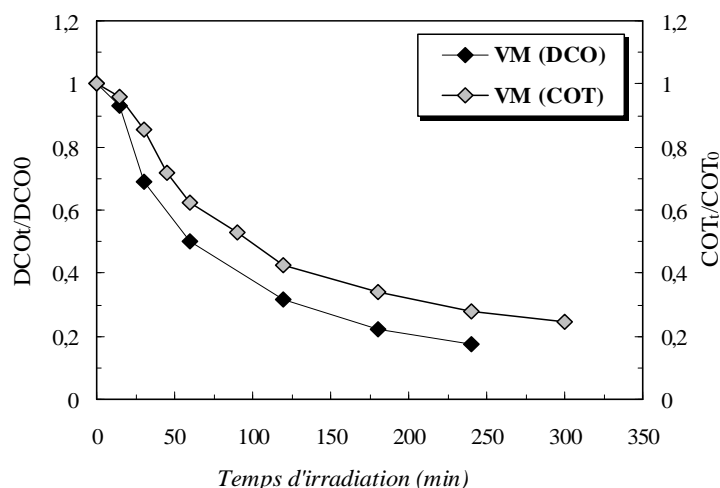


Figure IV.7 : Evolution de la minéralisation du VM en fonction du temps de traitement: ([VM]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1 g L⁻¹, T= 20°C, I= 2,5 mW cm⁻² et pH= 6,3±0,5).

La diminution progressive des valeurs du COT et de la DCO en fonction du temps de traitement confirme que la dégradation de l'EJ et le VM par le procédé UV/TiO₂ a conduit à l'oxydation et la diminution de la quantité de la matière organique. Une comparaison des taux de dégradation de l'EJ et le VM, mesurés par le COT et la DCO après 5h de traitement sont présenté dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Taux de minéralisation de l'EJ et le VM, mesurés par le COT et la DCO après 5h de traitement. ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1 g L⁻¹, T= 20°C, I= 2,5 mW cm⁻² et pH= 6,3±0,5).

Colorant	Taux de dégradation après 5h de traitement		Taux de décoloration
	DCO (%)	COT (%)	
VM	86	75	100% après 1h de traitement
EJ	95	81	100% après 45 min de traitement

Les résultats montrent qu'après cinq heures sous la réaction photocatalytique, la DCO et le COT sont respectivement de 95 % et 81 % pour l'EJ et de 86 % et 75 % pour le VM. Ces résultats indiquent que le procédé photocatalytique est efficace pour l'élimination des deux colorants étudiés. Il est à noter aussi, qu'une décoloration complète est obtenue dans les 60 et 45 minutes d'irradiation du VM et de l'EJ, respectivement, alors que leurs minéralisations n'ont été que partiellement atteintes dans les mêmes durées: 38 % et 30 % du COT et 50 % et 43 % de la DCO pour le VM et l'EJ, respectivement. Ceci indique que la minéralisation des deux

colorants étudiés diminue plus lentement que la décoloration de la solution. Ce résultat s'explique par le fait que les colorants ne sont pas directement minéralisés, mais transformés en photoproduits intermédiaires non colorés. Ces photoproduits générés peuvent présenter d'autres cycles de dégradation pour compléter la minéralisation totale.

Le colorant anionique (EJ) a la plus petite valeur du COT et de DCO, il a été le premier colorant éliminé parce qu'il a le plus petit nombre d'atomes de carbone ($n = 20$) par rapport au colorant cationique (VM) ($n = 52$).

On remarque aussi, que les pourcentages de minéralisation mesurés par le COT sont inférieures que ceux de la DCO pour les deux colorants. En faite, les analyses du COT semblent être plus précises et appropriées pour évaluer la détoxification des eaux polluées contenant la matière organique. Il faut mentionner que la DCO est basée sur l'hypothèse que toutes les matières organiques peuvent être oxydées par un agent oxydant fort, dans des conditions acides. Cependant, la DCO a quelques restrictions. Certaines substances réduites telles que les nitrates, peuvent être également oxydés, et cela contribue à la détermination de la DCO. En outre, certains composés aromatiques ne sont pas oxydés complètement dans le teste de la DCO. Par conséquent, les besoins en oxygène qui ont été déterminés ne reflètent pas les besoins en oxygène réels pour l'oxydation.

Le COT est une expression plus pratique et directe du contenu organique total que la DCO. Le COT est indépendant de l'état d'oxydation de la matière organique et ne mesure pas d'autres éléments organiquement liés tels que l'hydrogène, l'azote, et les éléments inorganiques qui peuvent contribuer à la demande en oxygène mesurée par la DCO. De plus, les mesures de COT ne sont pas affectées par la présence des composés organiques qui sont résistants à l'oxydation chimique complète et ne participent pas ainsi totalement à la DCO. En utilisant la DCO et le COT, ainsi que leur relation (DCO/COT), l'efficacité de l'oxydation chimique et l'état d'oxydation peuvent être interprétés.

Le tracé de $\ln(\text{DCO}_0/\text{DCO}_t)$ et $\ln(\text{COT}_0/\text{COT}_t)$ en fonction du temps de traitement (Figure IV.8) donne des droites avec des coefficients de détermination proches de l'unité, ceci montre que les cinétiques de minéralisation de l'EJ et du VM est du pseudo premier ordre.

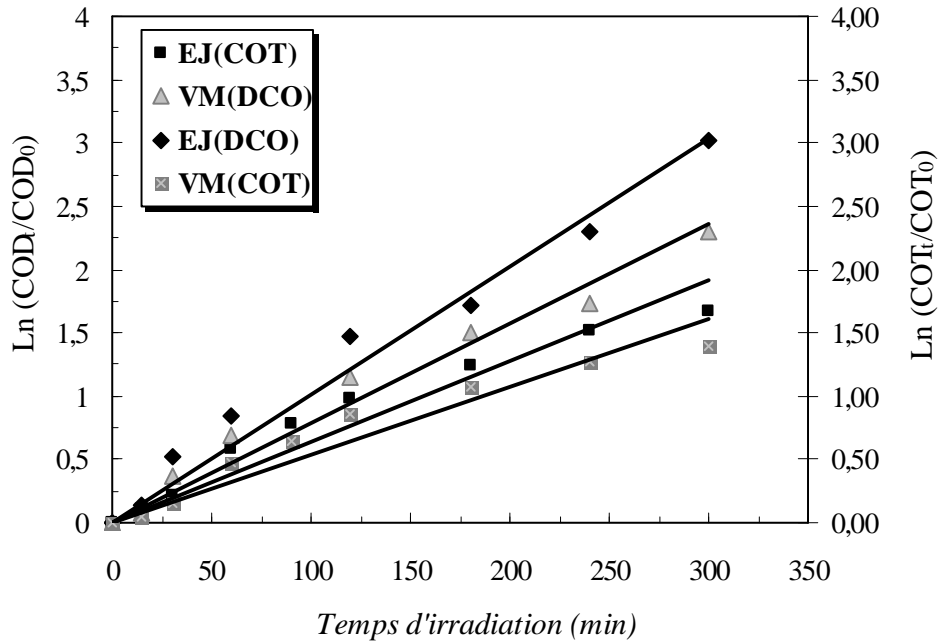


Figure IV.8 : Cinétique de la minéralisation du VM et l'EJ en fonction du temps de traitement : ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1 g L⁻¹, T= 20°C, I= 2,5 mW cm⁻² et pH= 6,3±0,5).

Les constantes de la vitesse de minéralisation et de la décoloration ainsi que les coefficients de détermination sont présentées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Constantes de vitesse de pseudo premier ordre de la décoloration et la minéralisation de l'EJ et le VM. [Colorant]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1 g L⁻¹, T= 20°C, I= 2,5 mW cm⁻² et pH= 6,3±0,5).

Colorant	k _{COT} (min ⁻¹)	R ²	k _{DCO} (min ⁻¹)	R ²	K _{app} (Décoloration)
EJ	0,006	0,933	0,010	0,974	0,116
VM	0,005	0,932	0,008	0,969	0,081

Les résultats présentés dans le Tableau IV.2 montrent que les vitesses de minéralisation des deux colorants sont plus lentes que les vitesses de leur décoloration. La constante de vitesse de décoloration est 18 et 15 fois plus grande que k_{COT} et 11 et 10 fois plus grande que K_{DCO}, pour l'EJ et le VM, respectivement. On observe aussi que la vitesse de minéralisation du colorant anionique est plus rapide que le colorant cationique (k_{COT}(EJ)é 1,43 k_{COT}(VM) et k_{DCO}(EJ)é 1,2 k_{DCO}(VM)). Ces valeurs sont proches de la valeur du rapport obtenu entre les constantes de vitesse de décoloration calculées en utilisant le spectrophotomètre UV-Vis (k_{app}(EJ)= 1,43 k_{app}(VM)). Ce résultat indique que le colorant le mieux décoloré est le mieux minéralisé.

i. Evolution du rapport [Colorant]/DCO

Le suivi de l'évolution du rapport [Colorant]/DCO en fonction du temps de traitement peut fournir des renseignements sur l'interférence des sous-produits de dégradation sur la vitesse de dégradation photocatalytique de la molécule d'origine. Pour cela deux cas extrêmes sont à envisager.

* Le rapport [Colorant]/DCO *décroit* en fonction du temps de traitement: les sous-produits issus de la photodégradation ne gênent pas trop la photodégradation.

* Le rapport [Colorant]/DCO *est constant*: les sous-produits de la photocatalyse gênent fortement la photodécoloration en entrant en compétition avec le composé cible.

L'évolution du rapport [Colorant]/DCO de l'EJ et le VM en fonction du temps de traitement est illustrée dans la Figure IV.9.

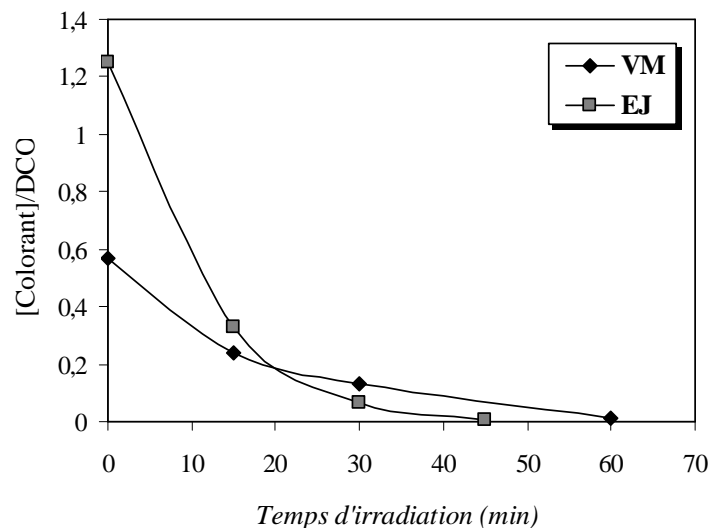


Figure IV.9 : Evolution du rapport ([Colorant]/DCO) de l'EJ et le VM en fonction du temps de traitement ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1g L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20°C et I= 2,5 mW cm⁻²).

Une décroissance progressive du rapport [Colorant]/DCO est remarquée pour l'EJ et le VM; cette décroissance a été plus rapide au début de la réaction photocatalytique. Au début de l'irradiation l'effet des sous-produits est considéré comme négligeable. Après 15 minutes d'irradiation, la décroissance devient lente pour les deux colorants, ceci signifie que l'effet des sous-produits commence à être présent dans le processus de décoloration, ce qui indique la présence d'une compétition des sous-produits sur la vitesse de dégradation des composés cibles. Le rapport [EJ]/DCO décroît avec une vitesse plus grande par rapport au VM, affirmant que l'EJ est plus rapidement minéralisé.

ii. Evolution du rapport DCO/COT

La quantité du carbone convertie en dioxyde de carbone peut être déterminée directement en mesurant le COT, tandis que le rapport DCO/COT peut être relié à l'effet du processus de dégradation sur les modifications dans la structure de la molécule cible. Plusieurs auteurs [Yahiat *et al*, 2011; Velegraki *et al*, 2008; Papadopoulos *et al*, 2007 ; Bekbolet *et al*, 1996 ; Ribordy *et al*, 1997] ont utilisé le rapport DCO/COT pour tirer des informations précieuses sur la présence de certains composés organiques dans la solution. Ce rapport est une indication du taux d'oxydation des produits organiques. Par exemple :

DCO/COT = 5,33; produit avec un faible «taux d'oxydation».

DCO/COT = 2,86; cas intermédiaire.

DCO/COT = 0,67; produit avec «taux d'oxydation» élevé [Guide du Centre Régionale Pour l'Eau Potable et l'Assainissement à Faible Cout, Centre collaborant de l'OMS].

Le tracé de l'évolution du rapport DCO/COT en fonction du temps de traitement donne des informations utiles sur l'état d'oxydation de la solution. Deux cas de figure sont donc à considérer:

a) DCO/COT décroît en fonction du temps de traitement photocatalytique. Le COT reste plus au moins constant pendant le processus de photodégradation, tandis que, la DCO va dans le sens de la dégradation du composé cible. Ceci indique que les réactions d'oxydation sont plus importantes que ceux de la minéralisation. L'oxydation de la molécule cible donne des photo-produits qui ne sont pas instantanément transformés en CO₂. Cependant on pourra avoir une réorganisation de la molécule et une minéralisation plus au moins faible du composé cible.

b) DCO/COT est constant pendant le processus de photodégradation: Le COT lors de la photocatalyse en présence de TiO₂ évolue dans les mêmes proportions que la DCO. Le composé cible et les intermédiaires réactionnels sont donc minéralisés pour donner du CO₂ et des hétéroatomes. Dans ce cas on a simultanément une minéralisation et une oxydation.

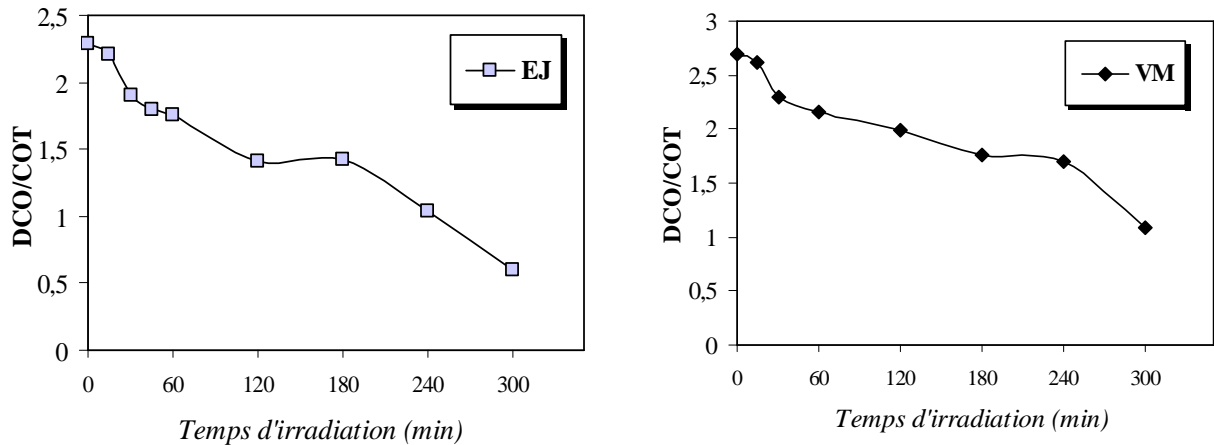


Figure IV.10 : Evolution du rapport DCO/COT de l'EJ et le VM en fonction du temps de traitement : [Colorant]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1g L⁻¹, pH= 6,3±0,5, T= 20°C et I= 2,5 mW cm⁻²).

Les résultats (Figure IV.10) montrent une décroissance du rapport DCO/COT dans une marge comprise entre 2,7 et 0,79 dans le cas du VM et entre 2,27 et 0,59 dans le cas de l'EJ, dans 5 heures d'irradiation, ce qui est légèrement inférieure au rapport (soit 3) fréquemment retrouvé pour les eaux usées urbaines [Seiss *et al*, 2001, Ribordy *et al*, 1997]. Cette décroissance de ce rapport a été également rapportée pour quelques composés organiques tels que l'acide benzoïque [Velegraki *et al*, 2008] et l'acide humique [Bekbolet *et al*, 1996].

Le rapport DCO/COT du VM et de l'EJ est variable pendant le processus de dégradation et se décompose en deux parties. Dans la première partie, le rapport décroît d'une façon lente au début de la photodégradation, Une diminution de ce rapport de 2,69 à 1,69 est observé dans 4 heures de traitement pour le VM, et de 2,28 à 1,40 dans 2 heures et 30 minutes pour l'EJ. Dans une deuxième partie, le rapport décroît plus rapidement pour le VM, et se stabilise pendant une durée d'une heure pour redescendre rapidement pour l'EJ.

La diminution lente du rapport DCO/COT observée dans la première partie est principalement le résultat d'une réduction simultanée des valeurs du DCO et du COT due à une décomposition importante des substances organiques oxydés en CO₂. Ceci peut être explicitée, qu'au début de la réaction, la dégradation des molécules cibles a engendré certains sous produits de dégradation qui ont été rapidement et facilement minéralisés en CO₂. Dans ce cas on a simultanément une minéralisation et une oxydation. La stagnation du rapport de l'EJ pendant une heure de traitement s'explique par la formation d'un sous produit d'un rapport d'oxydation égale à 1,4 (qui peut être un acide carboxylique) qui a été plus résistant à la minéralisation et a besoin de plus du temps pour se transformer en CO₂.

Dans la deuxième partie, la décroissance rapide du rapport DCO/COT des deux colorants peut s'expliquer par la transformation de la molécule cible pour former certains composés intermédiaires plus récalcitrants et résistants à la minéralisation avec une très lente réduction en CO_2 . Ces résultats indiquent que la transformation complète du VM et de l'EJ en CO_2 était plus rapide dans les premières 4 et 3 heures de traitement, respectivement. Au delà, la réaction de la transformation complète en CO_2 , devient plus lente.

III. FACTEURS INFLUENÇANT LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DES COLORANTS

III.1. Influence de la concentration du polluant

Les concentrations caractéristiques en colorants dans les eaux usées de l'industrie textile sont dans la gamme entre 5 et 50 mg L^{-1} [Dai *et al*, 1996; Arslan et Akmehmet Balcioglu, 1999; Vautier *et al*, 2001]. Afin de tester l'efficacité de la réaction de décomposition du colorant dans cette gamme de concentration, l'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photocatalytique des solutions du VM et l'EJ a été étudié de 5 à 40 mg L^{-1} , les cinétiques de dégradation sont présentées sur la Figure IV.11.

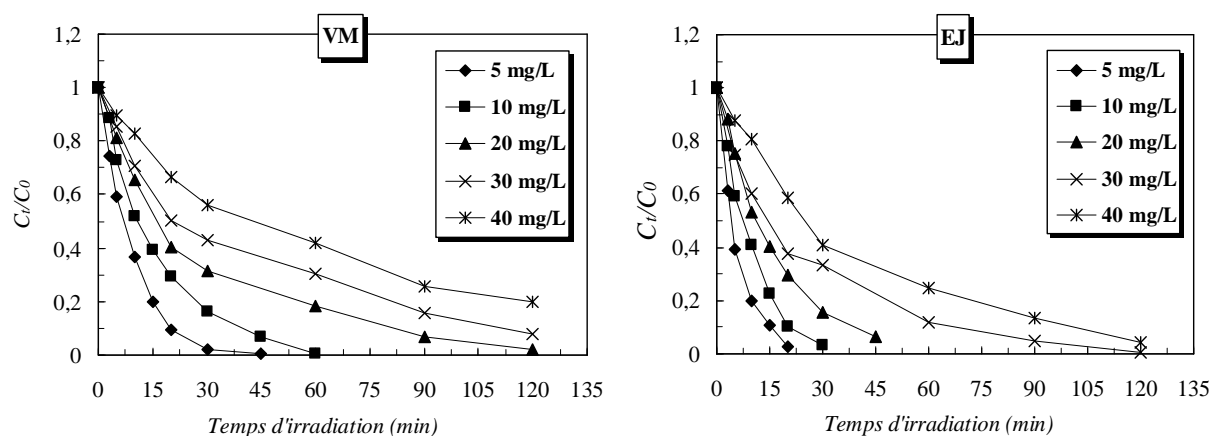


Figure IV.11: Cinétique de dégradation du VM et l'EJ par photocatalyse hétérogène à différentes concentrations initiales en colorant: ($[\text{Colorant}] = 5 \text{ à } 40 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$)

Les résultats montrent que l'irradiation des solutions des deux colorants a conduit à leur élimination progressive. Cependant, le temps nécessaire pour l'élimination totale est fonction de la concentration initiale en colorant. En outre, plus la concentration initiale du colorant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. La photocatalyse avec TiO_2 est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en faible concentration en solution aqueuse.

On remarque aussi que, pour des concentrations en colorants supérieures à 30 mg L^{-1} , la dégradation photocatalytique suit deux étapes. La première étape du processus suit une cinétique du premier ordre et une seconde étape plus lente jusqu'à la fin du processus de dégradation photocatalytique. Ce résultat peut être expliqué par la compétition d'adsorption/désorption entre les molécules du colorant et les intermédiaires issus de sa dégradation, qui pourraient être plus considérable pour une haute concentration en solution.

Pour une présentation plus claire de l'effet de la concentration en colorant sur la réaction photocatalytique, la Figure IV.12 donne l'évolution de la constante de la vitesse de dégradation de l'EJ et le VM en fonction de la concentration en colorant.

Les résultats indiquent que l'augmentation de la concentration initiale provoque une diminution de la vitesse de décoloration. Ce résultat bien connu dans la littérature [Tang et An, 1995-A, Saquib *et al*, 2002, Muruganandham et Swaminathan, 2005, Sahel *et al*. 2007] provient du fait qu'une forte concentration en colorant engendre un effet d'écran qui empêche les radiations de pénétrer dans la suspension aqueuse et d'atteindre la totalité du semi conducteur [Muruganandham et Swaminathan, 2005, Liu *et al*. 2006].

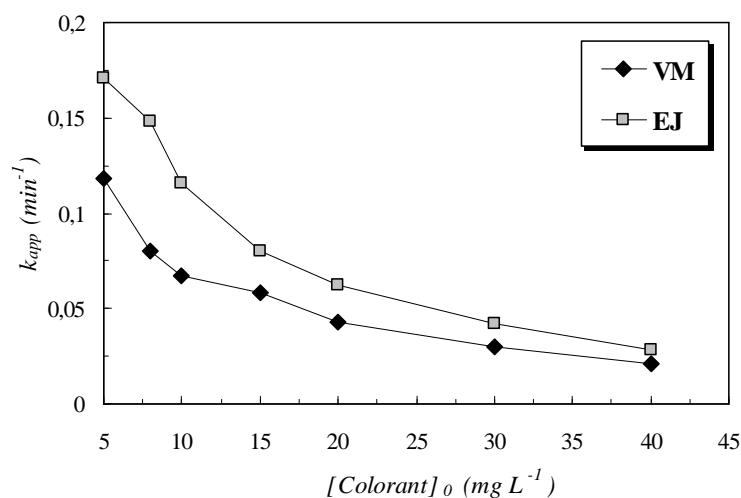


Figure IV.12 : Influence de la concentration initiale du colorant (VM et EJ) sur la constante de vitesse de dégradation en présence du $\text{TiO}_2\text{-P25}$: ($[\text{Colorant}] = 5\text{-}40 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Par conséquent une quantité importante de lumière sera davantage absorbée par les molécules du 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. Une autre explication possible, est que la concentration en radicaux $\bullet\text{OH}$ produits en début de la réaction reste constante,

alors que la concentration en VM et EJ augmente; il existe donc une plus grande consommation de $\bullet\text{OH}$ à cause d'un rapport $[\bullet\text{OH}]/[\text{polluant}]$ trop faible.

III.1.1. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé organique par le procédé UV/TiO₂ suit le modèle de Langmuir- Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique organiques [Sauer *et al*, 2002; So *et al*, 2002; Poulios *et al*, 2003; Senthilkumaar *et al*, 2006]. Le modèle de Langmuir- Hinshelwood permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [Satterfield *et al*, 2006]. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis [Ollis *et al*, 1985] pour décrire des réactions liquide-solide. Ce modèle reste cependant le modèle cinétique le plus répandu en photocatalyse hétérogène et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique de nombreux composés [Huchon, 2006].

Le formalisme de Langmuir-Hinshelwood repose sur le fait que les molécules organiques avant leur dégradation photocatalytique vont s'adsorber suivant le modèle de Langmuir. On aboutit alors à une équation reliant la vitesse initiale à la concentration du substrat.

$$V_0 = k_{app} C_0 = \frac{K_C K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \quad \text{IV.8}$$

avec:

V_0 : la vitesse initiale de dégradation ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) ;

K_{LH} : constante d'adsorption sous irradiation (L mg^{-1});

K_C : une constante de réaction qui dépend d'autres facteurs qui influencent le processus ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

La transformation linéaire peut s'écrire:

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{K_C} C_0 + \frac{1}{K_C K_{LH}} \quad \text{IV.9}$$

Le tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 est présenté sur la Figure IV.13.

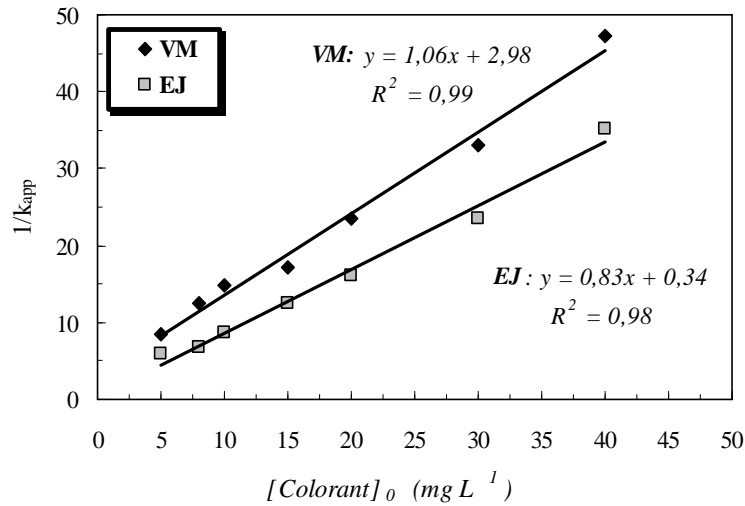


Figure IV.13 : Modélisation de Langmuir-Hinshelwood: ($[\text{Colorant}] = 5\text{-}40 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Les courbes de la figure montrent une relation linéaire entre $1/k_{app}$ et C_0 . Ceci justifie le choix de ce modèle dans notre cas. Les pentes de ces droites sont égales à $1/k_c$ et les abscisses à l'origine sont égales à $(1/k_c K)$. La cinétique de dégradation photocatalytique de chaque colorant montre un accord très satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Le coefficient de détermination $R^2 > 0,98$ est satisfaisant, ce qui conforte les hypothèses faites et la validité du modèle pour ce type de réaction.

Les valeurs trouvées pour les deux colorants des constantes de dégradation, constantes d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood et ceux du modèle de Langmuir, sont regroupées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3: Les valeurs des paramètres de Langmuir à l'obscurité et Langmuir - Hinshelwood sous l'irradiation UV.

Colorant	Modèle de Langmuir-Hinshelwood	Modèle de Langmuir	Facteur (K_{L-H}/K_L)
	$K_{LH} (\text{L mg}^{-1})$	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	
VM	0,355	0,025	14
EJ	2,433	0,027	90

Les constantes d'équilibre d'adsorption (K_{LH}) des deux colorants obtenues à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont largement supérieures des constantes obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (K_L) et indiquent que l'adsorption de ces colorants sur la surface des particules de TiO_2 joue un rôle très important dans la réaction photocatalytique.

Les valeurs de K_{LH} est environ 14 fois et 90 fois plus élevées que la constante d'adsorption K_L calculée à l'obscurité pour le VM et l'EJ, respectivement. Ce résultat a été fréquemment rencontré dans la littérature et différentes hypothèses ont été proposées pour expliquer cette discordance entre les deux valeurs: Lin et ses collaborateurs [Lin *et al*, 2002] supposent que cette augmentation de K_{LH} est due à une photoadsorption, alors que selon Cunningham et al. [Cunningham et Al-Sayyed, 1990; Cunningham et Sedlak, 1993] la réaction de photodégradation a lieu non seulement en surface du catalyseur mais aussi en solution. Et enfin, Xu et ses collaborateurs [Xu et Langford, 2000] supposent qu'il y aurait un changement des propriétés électroniques de surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption.

Une autre possibilité pour expliquer cette différence entre les deux constantes K_L et K_{LH} est celle signalée par Vulliet [Vulliet, 2002]. Il s'agirait d'un phénomène de thermoadsorption. En effet, deux facteurs peuvent engendrer une augmentation de la température à la surface du TiO_2 :

- La recombinaison des électrons et des trous: le retour d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence s'accompagne d'une augmentation de la température très localisée et fugace mais relativement importante.
- Les premières réactions d'oxydation induites essentiellement par les radicaux photogénérés ont des enthalpies très négatives.

III.1.2. Taux de recouvrement de la surface

Le recouvrement de la surface (θ) est relié à la concentration en polluant à l'équilibre d'adsorption (C_e) et à sa constante d'adsorption (K_L à l'obscurité et K_{LH} sous irradiation) selon l'équation ci-dessous :

$$\theta_{obs} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{IV.10}$$

$$\theta_{UV} = \frac{K_{LH} C_e}{1 + K_{LH} C_e} \quad \text{IV.11}$$

avec: θ_{obs} est le taux de recouvrement des sites actifs d'adsorption à l'obscurité et θ_{UV} est le taux sous irradiation UV.

La comparaison entre le taux de recouvrement des sites actifs d'adsorption sous irradiation (θ_{UV}) et à l'obscurité (θ_{obs}) des deux colorants étudiés sur la surface du catalyseur TiO_2 est présentée sur la Figure IV.14.

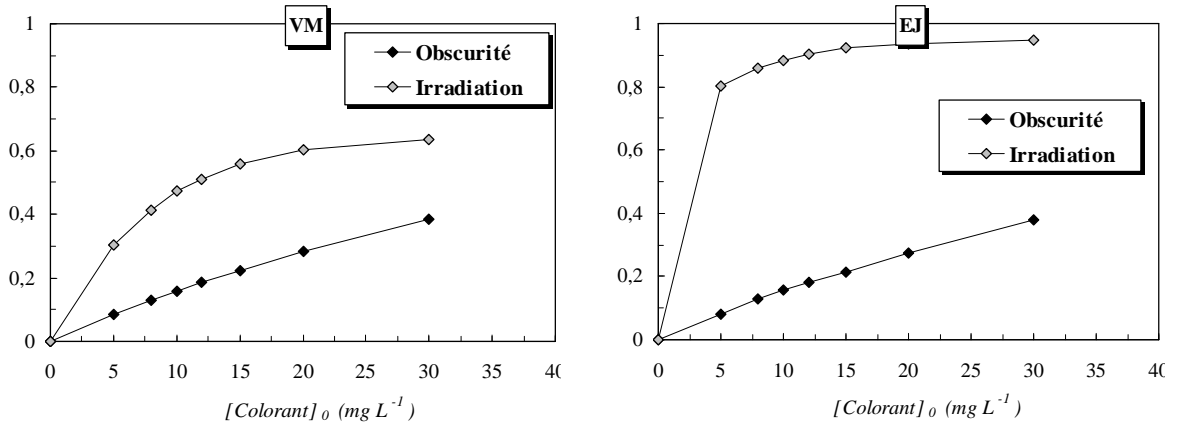


Figure IV.14: Evolution du taux de recouvrement (θ) de la surface de TiO_2 à l'obscurité et sous irradiation UV en fonction de la concentration initiale du colorant (C_0):
 ([Catalyseur] = 1 g L^{-1} , $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et à pH naturel = $6,3 \pm 0,5$).

Nous remarquons que, pour les différentes concentrations testées, les taux de recouvrement des sites actifs sous irradiation (θ_{UV}) sont nettement supérieurs que les taux de recouvrement des sites d'adsorption à l'obscurité (θ_{obs}) pour les deux colorants. Ce phénomène a été déjà observé par plusieurs auteurs [Parra *et al*, 200; Enriquez et Pichat, 2001; Mills et Morris, 1993; Cunningham *et al*, 1994; Lin *et al*, 2002; Cunningham, et Al-Sayyed, 1990; Cunningham et Sedlak, 1993; Meng *et al*, 2002]. Une augmentation des valeurs de θ_{UV} et θ_{obs} est aussi observée avec l'augmentation de la concentration en colorants. Le taux de recouvrement à l'obscurité θ_{obs} augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration du colorant (augmentation des sites d'adsorption occupés avec l'augmentation de la concentration du colorant). Par contre, l'augmentation de θ_{UV} atteint un plateau pour les fortes concentrations, cet effet peut être expliqué par deux hypothèses:

- (i) à haute concentration en colorant, les sous-produits de dégradation sont concentrés en solution et parviennent à se recombinaer entre eux, formant de nouvelles substances.
- (ii) les molécules du colorant à forte concentration ont entraîné une coagulation de TiO_2 en poudre et provoquent une précipitation du catalyseur réduisant ainsi sa concentration en solution (initialement fixée à 1 g L^{-1}).

Ceci confirme que le procédé d'adsorption est fortement affecté par l'irradiation (hypothèse d'Ollis) [Ollis *et al*, 1985]. Il est aussi important de noter que, pour une concentration initiale en colorant égale à 10 mg L^{-1} , θ_{UV} est 5,85 fois plus élevé par rapport à θ_{obs} pour l'EJ et 3,01

fois pour le VM. Ceci montre que l'amélioration de l'adsorption de l'EJ sous irradiation est plus importante que celle du VM. Ceci explique le meilleur taux de dégradation photocatalytique de l'EJ par rapport au VM.

III.2. Influence de la concentration du catalyseur

L'influence de la concentration de TiO_2 (TiO_2 -P25) sur la dégradation photocatalytique de VM et l'EJ a été étudiée dans un intervalle de 0,2 à 2,5 g L^{-1} , la concentration initiale de chaque colorant est de 10 mg L^{-1} à pH libre ($6,3 \pm 0,5$) et sous un flux photonique constant de 2,5 mW cm^{-2} . La Figure IV.15 rapporte l'évolution de la constante de la vitesse de dégradation de chaque colorant avec la concentration du catalyseur étudié.

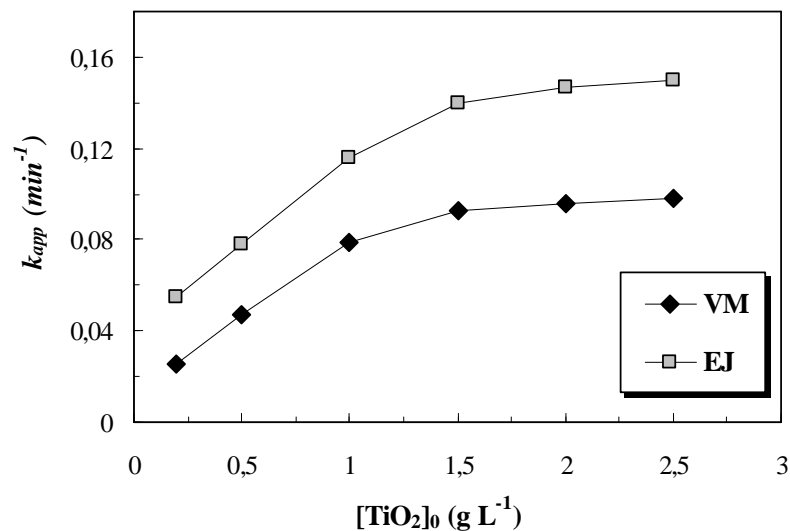


Figure IV.15 : Influence de la concentration initiale du colorant (VM et EJ) sur la constante de vitesse de dégradation en présence de P25: ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 0,2 \text{ à } 2,5 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} \approx 6,3 \pm 0,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

On constate que les constantes de vitesse de dégradation de chaque colorant augmentent graduellement avec la concentration en TiO_2 jusqu'à atteindre un palier à 1,5 g L^{-1} (au-delà de cette valeur la constante de vitesse de dégradation augmente légèrement).

L'augmentation des constantes de vitesse de dégradation des deux colorants lorsque la concentration en TiO_2 est inférieure à 1,5 g L^{-1} peut être attribuée à la disponibilité d'une surface spécifique plus large pour les phénomènes d'adsorption et de dégradation [Tomaszewska *et al*, 2005].

Pour les quantités élevées du catalyseur, le phénomène de dégradation est limité. La limite de la vitesse d'oxydation correspond à la quantité maximale de TiO_2 pour laquelle toutes les particules, c'est-à-dire toute la surface exposée, sont totalement illuminées. Cette limite

dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photo-réacteur. Les explications suivantes peuvent être proposées : 1) La saturation de l'absorption photonique du catalyseur, ou par perte de lumière par diffusion et diffraction; le catalyseur n'est pas activé dans sa totalité; 2) la taille des grains augmente avec l'épaisseur, au-delà d'une certaine taille, la recombinaison des paires électrons-trous en volume devient très importante et limite l'efficacité du matériau; 3) les photons ne sont absorbés que jusqu'à une certaine profondeur (profondeur de pénétration); 4) la porosité de la couche, qui influence la surface spécifique et donc le nombre de sites disponibles et actifs du catalyseur, n'évolue plus de manière importante au-delà d'une épaisseur critique; 5) l'existence d'un seuil est attribuée à un effet de criblage des particules de TiO_2 au fur et à mesure que leur concentration augmente. Le nombre supplémentaire des sites d'adsorption ne peut pas alors compenser la perte de flux de photon par réflexion et diffusion.

III.3. Influence du pH

L'eau usée des industries textiles a habituellement une gamme de valeurs de pH. Ce paramètre joue un rôle important dans les caractéristiques des rejets de l'industrie textile et de la génération des radicaux hydroxyle [Neppolian *et al*, 2002]. Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader [Cazoir, 2011]. En plus, le pH est un paramètre qui conditionne à la fois l'état de la surface du solide ainsi que l'état moléculaire dans lequel se trouve le composé présent dans la solution. Il peut donc affecter la capacité d'adsorption du solide. Il est connu également que, la réaction photocatalytique est basée principalement sur la génération des radicaux hydroxyle. Dans le milieu acide, les radicaux hydroxyle peuvent être constitués par la réaction entre les molécules d'eau et les trous positifs; cependant, dans les solutions basiques, les radicaux OH^- sont plus facilement produits par oxydation d'ions hydroxyle disponibles sur la surface de TiO_2 .

Le pH, est aussi, connu pour son effet sur la stabilité structurale du VM, et donc, sur l'intensité de sa couleur. L'effet du pH sur l'adsorption et la photodégradation catalytique du VM a été investigué dans certaines études pour différents domaines de pH, de 3 à 9 [Chen *et al*, 2007], de 2 à 11 [Mall *et al*, 2005], de 2 à 10 [Subbareddy *et al*, 2012]. En faite, le VM dans une solution aqueuse est partiellement convertis à sa forme incolore (leucocarbinol)

[Fischer *et al*, 2012; Mitrowska *et al*, 2008], l'équilibre entre ces deux formes dépend du pH de la solution ($pK= 6,9$). La stabilité du VM peut donc être affectée par le pH du milieu, et donc l'intensité de sa couleur peut être modifiée. Pour cet effet, une étude préalable de la stabilité de ce colorant a été réalisée, pour cela, après l'ajustement du pH, la solution du VM à 10 mg L^{-1} est laissée à l'obscurité et en absence du catalyseur pendant une heure, puis, l'absorbance est mesurée. Il a été trouvé que, au delà de pH 7, l'absorbance a légèrement diminuée avec un pourcentage très négligeable pour les pH 8 et 9 (inférieur à 5 %). Cependant, au delà de 9 le VM est instable et la réduction de l'absorbance augmente considérablement pour un pH égale ou supérieure à 10. Lorsque le pH est très élevé (pH 11 à 12), les molécules de VM vont se transformer à des composés leucocarbinol, ceci est en bon accord avec les études de Chen *et al* (2007) qui ont limité leur étude de l'effet du pH sur la photodégradation du VM dans un domaine de pH allant de 3 à 9.

Pour cette raison, l'étude de l'effet du pH dans ce travail a été réalisée dans une gamme de pH entre 3 à 9.

Le pH a été ajusté par addition de NaOH (1 mol L^{-1}) pour les milieux basiques et HClO₄ (1 mol L^{-1}) pour les milieux acides. Les expériences ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale en colorant de 10 mg L^{-1} , en présence de 1 g L^{-1} de TiO₂ et sous un flux lumineux constant de $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$.

La Figure IV.16 présente l'évolution de la constante de vitesse de dégradation de chaque colorant en fonction du pH de la solution en présence de TiO₂-P25; les quantités adsorbées des colorants sur la surface du TiO₂ pour différentes valeurs de pH sont présentées dans l'insertion de la Figure.

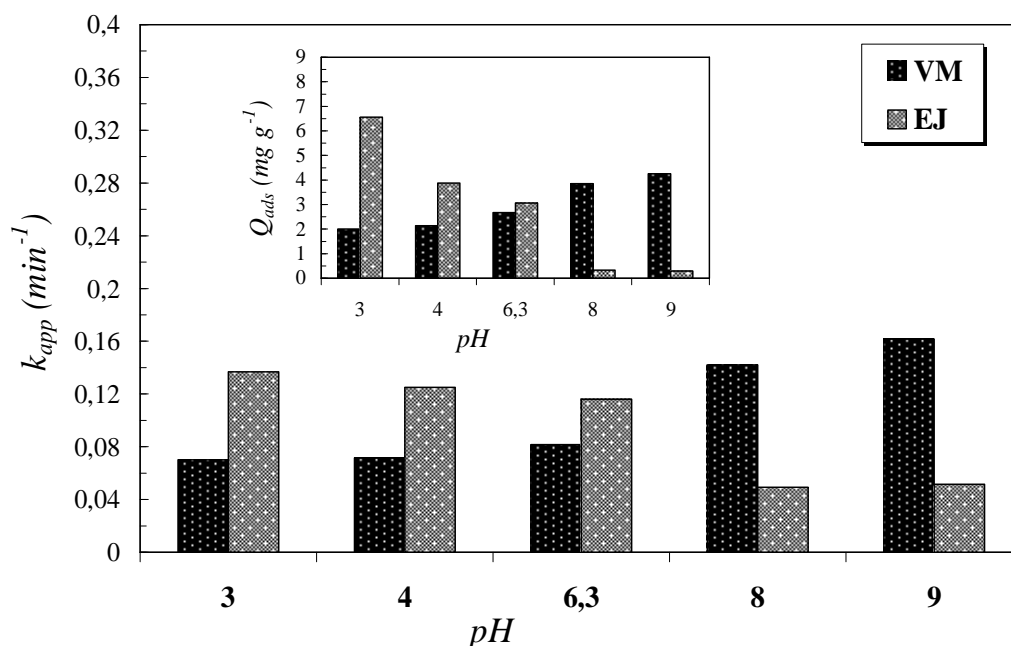


Figure IV.16: Evolution de la constante de vitesse de dégradation photocatalytique du VM et l'EJ en fonction du pH. Insertion : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH ($[\text{Colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Les résultats obtenus indiquent que la dégradation photocatalytique du VM et l'EJ dépend fortement du pH du milieu, le comportement des deux colorants avec les changements du pH est différent selon la charge du colorant. Ces résultats sont directement corrélés avec les quantités adsorbées des deux colorants sur le catalyseur TiO_2 pour toutes les valeurs de pH testées (insertion de la Figure IV.16).

On observe une augmentation de l'adsorption et de la vitesse de dégradation de l'EJ avec la diminution du pH jusqu'à atteindre un maximum de dégradation au milieu acide ($\text{pH} = 3$). Un effet inverse est observé pour l'adsorption et la vitesse de dégradation du VM où l'élimination de ce colorant était meilleure à pH alcalin ($> 6,3$) en comparaison avec la gamme du pH acide. Des résultats similaires ont été trouvés sur l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du VM en présence de TiO_2 [Chen *et al*, 2006] et sur la dégradation photocatalytique de l'EJ en présence de TiO_2 dopé par la polyaniline [Debnath *et al*, 2015].

Ce comportement peut être expliqué sur la base de l'évolution de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH et son effet sur l'adsorption du colorant anionique EJ et celui cationique VM^+ , par conséquent, sur l'efficacité photocatalytique (Figure IV.17).

Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Le point de zéro charge (pzc) du $\text{TiO}_2\text{-P25}$ est à $\text{pH} = 6,8$ [Sauer *et al*, 2002]. Ainsi,

la surface de TiO_2 est positivement chargée dans des milieux acides ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$), et négativement chargée dans des conditions basiques ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$) selon les réactions suivantes:



Les interactions possibles entre la surface du TiO_2 et les molécules des deux colorants étudiés sont présentées dans la Figure IV.17 :

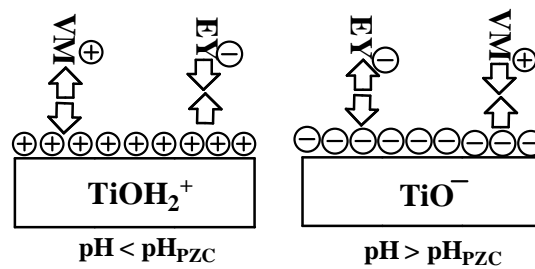


Figure IV.17 : Ionisation de la surface du TiO_2 et les molécules des colorants en fonction du pH.

L'EJ est un colorant anionique qui porte des charges négatives (CO^-) et (COO^-), et la surface du catalyseur est négativement chargée dans le milieu basique (TiO^-), ainsi la répulsion électrostatique entre les molécules du colorant et la surface du TiO_2 diminue l'adsorption et par conséquent la dégradation photocatalytique de ce colorant. A un pH acide, la surface du photocatalyseur est positivement chargée (TiOH_2^+), ce qui améliore l'adsorption des anions du colorant (EJ) par la force d'attraction électrostatique.

Dans le cas du colorant cationique, VM, à pH acide ($\text{pH} < 6,3$), la répulsion entre les molécules du colorant (chargées positivement ($=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$)) et la surface positive du TiOH_2^+ provoque une diminution de la quantité adsorbée du colorant. Au-dessus du point de zéro charge (pzc), la surface de TiO_2 va acquérir une charge de surface négative conduisant à une augmentation de l'adsorption du colorant à cause des forces d'attraction électrostatiques. Cela peut être visualisé à partir de l'adsorption favorable du colorant cationique en milieu basique (Figure IV.16).

III.4. Influence du type du catalyseur

Selon la littérature [Wei et Wan, 1991; Khan *et al*, 2010 ; Guillard *et al*, 2005; Niyaz. Mir *et al*, 2013] l'activité photocatalytique du TiO_2 en suspension dans une solution dépend fortement des propriétés physiques de TiO_2 (par exemple: la structure cristalline, la surface et

la taille des particules). Aussi, il est connu que les particules du TiO_2 sont de nature amphotère et que le processus photocatalytique a lieu généralement sur la surface du catalyseur, ainsi le pH de la solution peut fortement influencer sur les propriétés de surface des particules de TiO_2 .

Pour mieux cerner l'acte photocatalytique en présence de TiO_2 ayant différentes propriétés structurales et l'effet de pH sur l'efficacité de ces catalyseurs, une comparaison de l'efficacité de la dégradation photocatalytique de l'EJ et du VM a été effectuée en présence d'une série de catalyseurs TiO_2 de propriétés structurales différentes, cette comparaison a été effectuée à pH naturel puis à différentes valeurs de pH.

III.4.1. A pH naturel

L'influence de divers types de TiO_2 tels que le Degussa P25 (anatase/rutile) et Millennium PCs (anatase) (PC50, PC100, PC105 et PC500) (1 g L^{-1}) sur l'adsorption et la photodégradation du VM et l'EJ (10 mg L^{-1}) à un pH naturel ($6,3 \pm 0,5$) a été étudiée afin de comparer leur réactivité photocatalytique. Les résultats expérimentaux des quantités adsorbées et des constantes de vitesse de décoloration du VM et l'EJ sont illustrés sur la Figure IV.18.

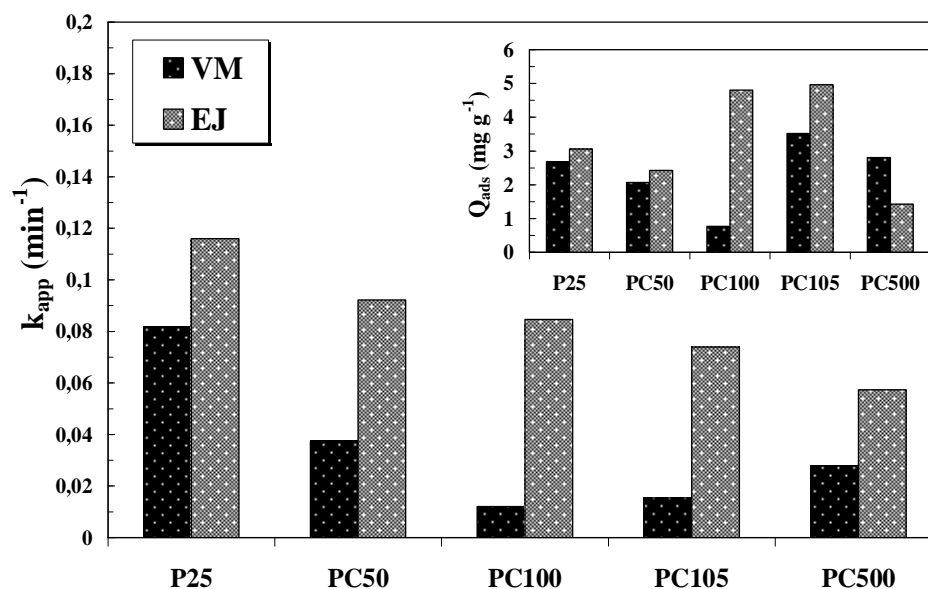


Figure IV.18 : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du VM et l'EJ par différents types de catalyseur. Insertion : Effet de pH sur la quantité adsorbée (Q_{ads}) du VM et l'EJ. ([Colorant]= 10 mg L^{-1} , [Catalyseur]= 1 g L^{-1} , $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$, pH= $6,3 \pm 0,5$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Les activités catalytiques des différents catalyseurs pour la dégradation du VM à pH naturel peuvent être classées selon l'ordre suivant: $\text{P25} > \text{PC50} > \text{PC500} > \text{PC105} > \text{PC100}$. Dans le cas de l'EJ, l'ordre de l'activité obtenue à pH naturel est le suivant: $\text{P25} > \text{PC50} > \text{PC100} > \text{PC105} >$

PC500. Cependant ces résultats ne sont pas toujours corrélés avec les quantités adsorbées des deux colorants sur le catalyseur. Ces résultats indiquent que les propriétés de surface et de structure (la phase cristalline, la taille moyenne des cristaux et la surface spécifique) du semi-conducteur jouent un rôle important sur l'activité photocatalytique du TiO_2 .

Le photocatalyseur P25 présente les cinétiques de dégradation les plus élevées pour les deux colorants à pH naturel. La meilleure activité photocatalytique du Degussa P25, pour la dégradation d'un grand nombre de composés organiques a été rapportée antérieurement [Khan *et al*, 2010; Guillard *et al*, 2005; Niyaz. Mir *et al*, 2013]. La différence principale entre Degussa P25 et les photocatalyseurs Millennium PCs est que le P25 consiste en un mélange de 80 % d'anatase et 20 % de rutile, alors que les photocatalyseurs Millennium sont constitués d'une phase d'anatase pure. La phase d'anatase pure est la phase cristalline la plus active en comparaison avec la phase rutile [Tanaka *et al*, 1993]. P25 est constitué de trois phases, une phase d'anatase pur, une phase de rutile pur, et des noyaux d'anatase dans une couche de rutile [Bickley *et al*, 1991]. Les particules de cette troisième phase sont responsables de la grande efficacité du P25. Le niveau de la bande de conduction de rutile est considéré inférieur à celui de l'anatase (la largeur de bande interdite de l'anatase est de 3,2 eV, tandis que celle du rutile est de 3,0 eV). Comme le montre la Figure IV.19, le couplage des deux phases permet le déplacement vectoriel d'électrons à partir des particules d'anatase à ceux de rutile et retarde la recombinaison des paires électron-trou dans l'anatase. Par conséquent, les électrons et les trous sont plus disponibles pour les réactions de réduction et d'oxydation.

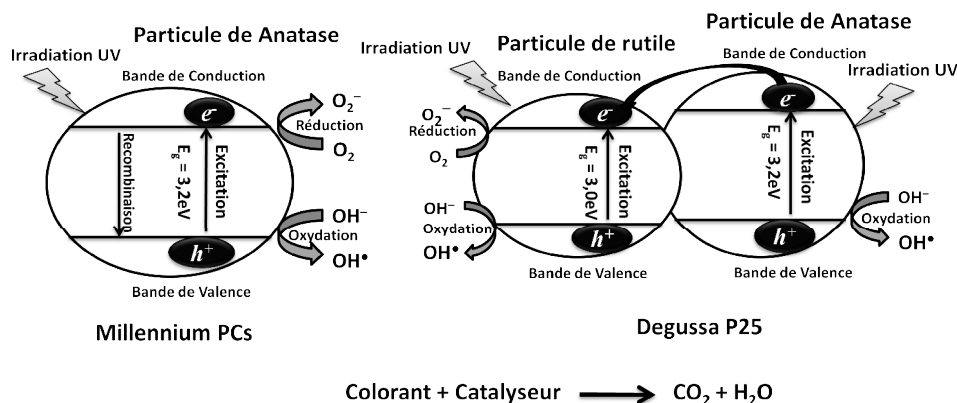


Figure IV.19 : Comparaison du mécanisme de la réaction photocatalytique du catalyseur Degussa 25 et les catalyseurs de Millennium PCs en présence de la lumière UV.

En outre, les résultats montrent que le photocatalyseur PC50 (100% anatase) est classé le deuxième catalyseur le plus efficace après le P25 pour la dégradation de ces deux colorants. Il est intéressant de remarquer que les deux catalyseurs ayant les cinétiques de dégradation les

plus élevées avec les deux colorants sont ceux qui ont la plus grande taille des particules: P25 (20 nm), PC50 (19 nm) avec la plus petite surface spécifique: P25 ($55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), PC50 ($45 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) parmi l'ensemble des TiO_2 étudiés. En effet, d'autres études ont indiqué que le TiO_2 avec plus grande taille des particules et plus faible surface spécifique donne de meilleurs résultats pour la dégradation de nombreux composés organiques en comparaison avec le TiO_2 avec plus petites tailles de particules et une plus large surface spécifique [Vione *et al*, 2005, Minero et Vione, 2006]. Ce résultat a été attribué à une plus faible diffusion des irradiations UV pour les photocatalyseurs ayant de grandes tailles de particules. Cette observation est confirmée par la faible activité des deux catalyseurs ayant la plus large surface spécifique: PC500 ($> 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) pour dégrader les deux colorants, et PC100 ($80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) pour dégrader le VM; montrant qu'une large surface spécifique n'est pas toujours nécessairement un avantage pour dégrader un polluant sur le TiO_2 , comme indiqué précédemment. Néanmoins, le PC100 a une bonne efficacité photocatalytique pour dégrader l'EJ, cela pourrait être lié, à une diminution du pH à la fin de l'expérience, observée exclusivement en présence du PC100 (de 6,5 à 4,8); ce qui conduit à l'attraction électrostatique entre la molécule chargée négativement de l'EJ et la surface chargée positivement du PC100. Ceci peut être visualisé par l'augmentation de la quantité adsorbée de l'EJ en présence de PC100 (Insertion dans la Figure IV.18).

III.4.2. A différents pH

Afin de comparer la réactivité photocatalytique des différents catalyseurs testés à différentes conditions de pH, l'influence du type de TiO_2 (P25, PC50, PC100, PC105 et PC500) à 1 g L^{-1} sur l'adsorption et la photodégradation du VM et l'EJ (10 mg L^{-1}) a été étudiée à pH acide (pH 3) et basique (pH 9) et comparée avec les résultats obtenus à pH naturel ($6,3 \pm 0,5$). Le pH des solutions a été ajusté au début et mesuré à la fin de chaque expérience. Pour les deux colorants, le pH du mélange réactionnel à un milieu acide reste presque constant au cours des expériences. Cependant, en milieu basique, le pH diminue de 9 à $\text{pH} = 6,3 \pm 0,2$ à la fin de la réaction pour tous les catalyseurs, à l'exception du PC100 dont le pH des solutions des deux colorants diminue de 9 à 4,8. Les résultats expérimentaux des quantités adsorbées et les constantes de vitesse de décoloration du VM et EJ en milieux naturels, acides et basiques sont présentés sur les Figures IV.20 et IV.21, respectivement.

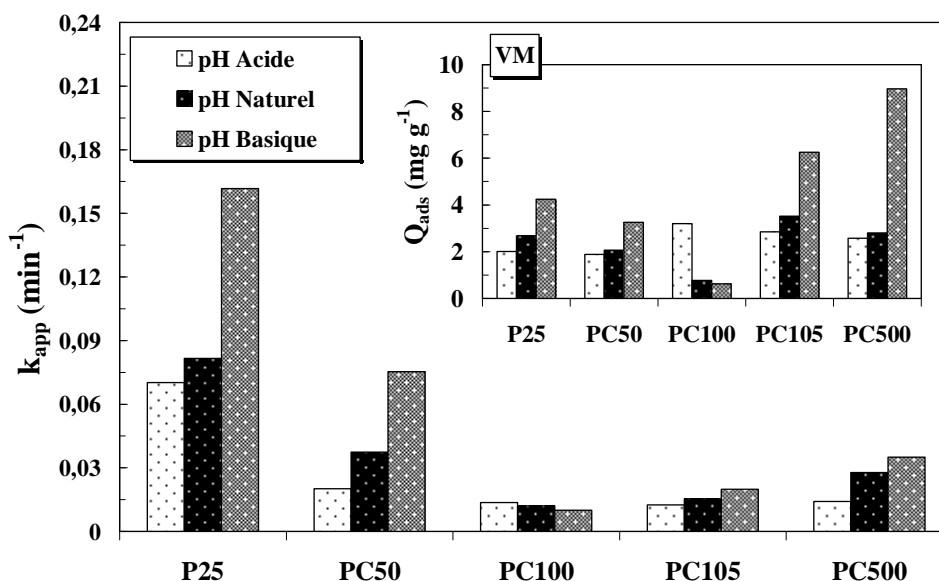


Figure IV.20 : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du VM par différents types de catalyseur. Insertion : Effet du pH sur la quantité adsorbée (Q_{ads}) du VM. ($[VM]= 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[Catalyseur]= 1 \text{ g L}^{-1}$, $I= 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et $T= 20^\circ\text{C}$).

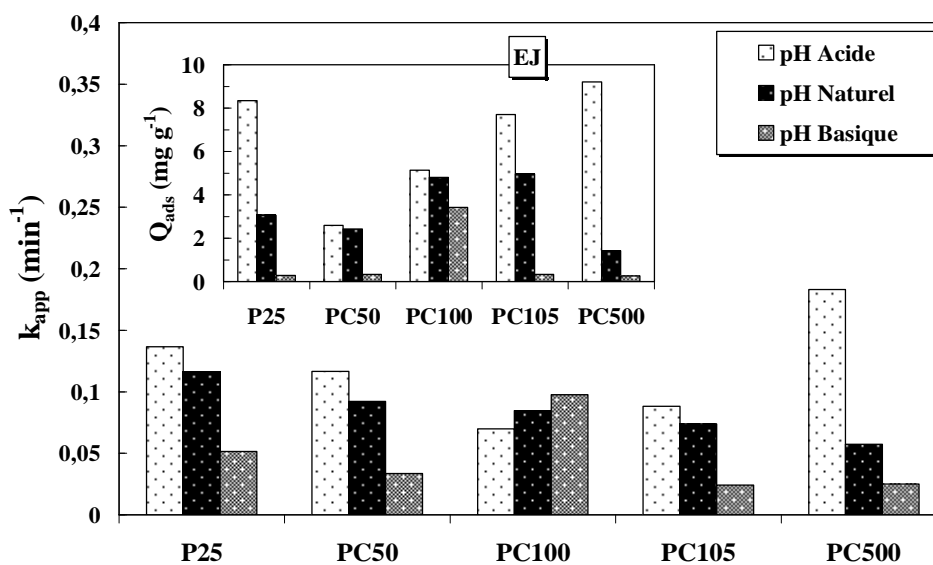


Figure IV.21 : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de l'EJ par différents types de catalyseur. Insertion: Effet du pH sur la quantité adsorbée (Q_{ads}) de l'EJ. ($[EJ]= 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[Catalyseur]= 1 \text{ g L}^{-1}$, $I= 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et $T= 20^\circ\text{C}$).

A partir des Figures IV.20 et IV.21, on peut voir que, pour les deux colorants, le changement du pH a un effet similaire sur l'activité des différents catalyseurs testés; la quantité adsorbée et la constante de vitesse de décoloration du colorant anionique EJ augmentent avec la diminution du pH présentant une vitesse maximale de dégradation au milieu acide. Par contre, l'adsorption et la décoloration du colorant cationique VM augmentent à un pH alcalin en

comparaison aux pH acide et naturel. La même tendance a été observée pour tous les catalyseurs TiO_2 , à l'exception du PC100 a cause de son effet acide sur la solution du VM.

L'ordre des activités catalytiques des différents catalyseurs pour la dégradation du VM à pH acide ou basique sont semblables à ceux obtenus à pH naturel, ils sont classés selon l'ordre suivant: P25 > PC50 > PC500 > PC105 > PC100; toutefois, à l'exception de la bonne corrélation observée entre l'activité photocatalytique et la quantité adsorbée de VM à pH naturel, aucune corrélation significative n'a été marquée à pH acide et basique (insertion dans la Figure IV.20). En cas de l'EJ, l'ordre de l'activité des catalyseurs a été modifié en changeant le pH du naturel (P25 > PC50 > PC100 > PC105 > PC500) au pH acide (le PC500 présente une adsorption et une photoactivité plus importante que les autres catalyseurs en milieu acide) et basique (PC100 était plus efficace en adsorption et en photocatalyse que les autres échantillons de TiO_2 en milieu basique) (Figure. IV.21 et l'insertion dans la Figure IV.21). Ces résultats indiquent que le changement du pH de la solution peut modifier le pouvoir adsorbant ainsi que l'efficacité catalytique des différents catalyseurs testés.

III.4.3. Effet des sources de protons de pH

L'acide utilisé pour ajuster le pH se dissocie dans l'eau en protons (H^+) et des ions, ces ions peuvent interférer sur l'efficacité de la dégradation du colorant. Pour étudier l'effet des sources de protons de pH sur l'adsorption et la décoloration des deux colorants par différents types de TiO_2 (P25, PC50, PC100, PC105 et PC500), le pH des solutions des colorants a été ajusté à pH 3, en utilisant trois différents acides: l'acide sulfurique (H_2SO_4) (première dissociation seulement, $\text{pK}_{a1} = -3$), l'acide chlorhydrique (HCl) ($\text{pK}_a = -6,3$), et l'acide perchlorique (HClO_4) ($\text{pK}_a = -8$), (Figure IV.22 et IV.23 pour le VM et l'EJ, respectivement).

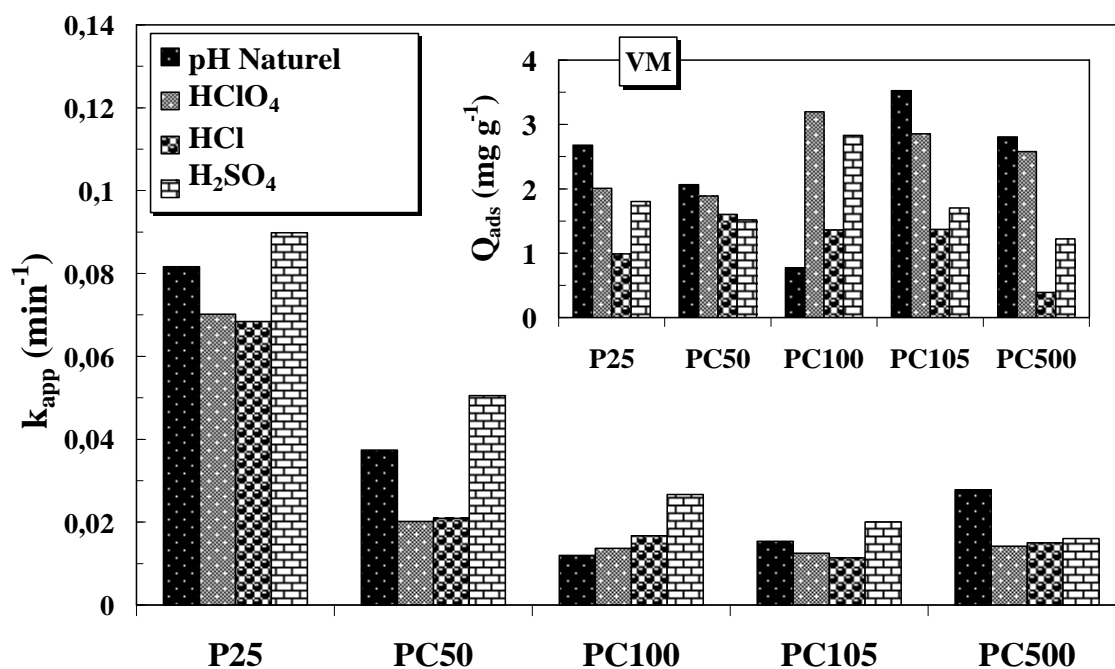


Figure IV.22 : Effet des sources de protons du pH sur la dégradation du VM par différents catalyseurs. Insertion: Effet des sources de protons de pH sur la quantité adsorbée du VM: ([VM]= 10 mg L⁻¹, pH= 3, [Catalyseur]= 1 g L⁻¹ et I= 2,5 mW cm⁻²).

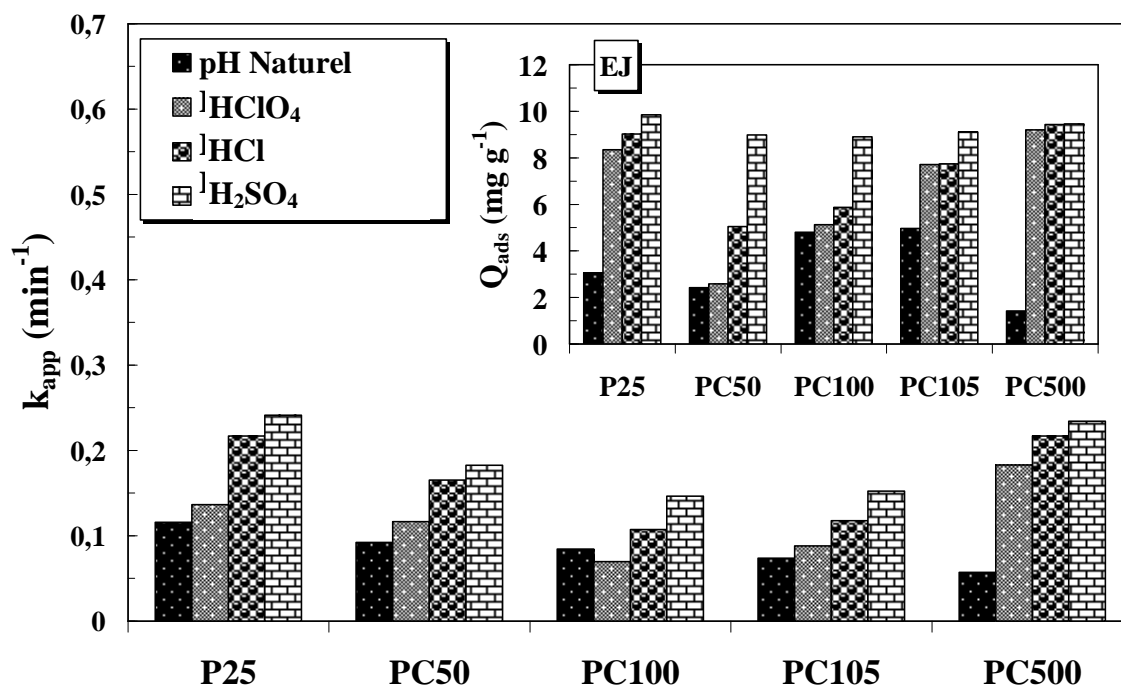
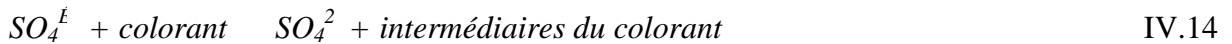


Figure IV.23 : Effet des sources de protons du pH sur la dégradation de l'EJ par différents catalyseurs. Insertion: Effet des sources de protons de pH sur la quantité adsorbée de l'EJ: ([EJ]= 10 mg L⁻¹, pH= 3, [Catalyseur]= 1 g L⁻¹ et I= 2,5 mW cm⁻²).

Les résultats ont clairement montré que la constante de vitesse de dégradation de ces deux colorants dépend de la nature de l'acide utilisé et elle est en relation directe avec le contre-ion

de l'acide (SO_4^{2-} , Cl^- et ClO_4^-). Avec tous les catalyseurs testés, le taux de décoloration varie avec la variation des anions dans l'ordre: $SO_4^{2-} > Cl^- > ClO_4^-$, pour les deux colorants. Ces résultats sont en corrélation avec les quantités adsorbées pour le colorant anionique (EJ) (insertion sur la Figure IV.23). Toutefois, aucune corrélation significative n'a été observée entre l'adsorption et la vitesse de dégradation pour le colorant cationique (VM) (insertion sur la Figure IV.22). Il est intéressant de remarquer que l'ordre des constantes de vitesse de la dégradation des deux colorants est inversement corrélée à l'ordre du degré de dissociation des trois acides utilisés ($HClO_4 > HCl > H_2SO_4$). Un haut degré de dissociation résulte en une augmentation des concentrations des ions en solution, ce qui est capable d'inhiber la dégradation photocatalytique des colorants en raison de la réduction de l'absorption de la lumière par le photocatalyseur induit par les ions. L'augmentation de la vitesse de réaction en présence de H_2SO_4 pour les deux colorants peut également être expliquée par l'inhibition de la recombinaison électron-trou et la production d'autres espèces oxydantes comme les radicaux anions sulfate. Le radical anion sulfate ($SO_4^{\cdot-}$) est un oxydant très puissant ($E^\circ = 2,6 \text{ eV}$). Ce dernier peut aussi participer dans le processus de dégradation de la manière suivante [Liu *et al*, 2009]:



En revanche, quand la source de protons a été remplacée par l'un des deux autres acides (HCl ou $HClO_4$), un retard de la vitesse de réaction pour les deux colorants a été observé (voir Figures IV.22 et IV.23). Ceci peut être expliqué sur la base de la présence des ions piègeurs des trous et des radicaux hydroxyle selon les réactions suivantes (équations 15-18) provoquant ainsi une diminution de la décoloration [Rauf et Salman, 2009].



III.5. Influence du flux lumineux

Plusieurs auteurs [Herrmann, 1999; Ollis *et al*, 1991] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus photocatalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW cm^{-2} , la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) ($v = k I$) (ordre

1), puis elle varie en fonction de $I^{0.5}$ ($v = k I^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante.

L'étude de l'effet de l'intensité lumineuse sur l'activité photocatalytique du VM et l'EJ (10 mg L^{-1}) à pH naturel ($6,3 \pm 0,5$) a été effectuée à de faibles intensités lumineuses dans la gamme de $2,5$ à 10 mW cm^{-2} . Les résultats trouvés sont en bonne concordance avec celle donnée par la littérature (Figure IV.24).

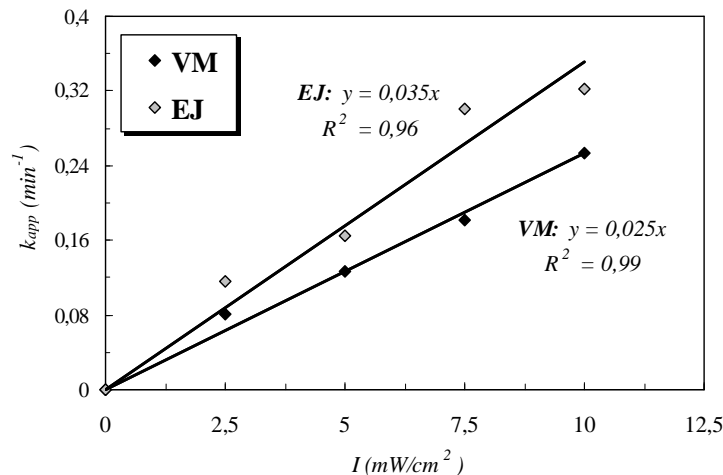


Figure IV.24 : Evolution de la constantes de la vitesse de dégradation du VM et l'EJ en fonction du flux lumineux. ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

La figure montre que la constante de vitesse de la dégradation photocatalytique des deux colorants augmente linéairement avec l'intensité du rayonnement UV dans le domaine des intensités lumineuses étudiées. On remarque aussi que la réaction de dégradation de l'EJ est plus influencée par les variations des intensités du flux photonique en comparaison avec le VM. L'augmentation de la vitesse de dégradation est expliquée par la considération que le nombre des espèces actives (e^- , h^+) formés augmente en fonction du flux photonique.

III.6. Influence de la température

Dans le système photocatalytique hétérogène, l'énergie de la bande gap du catalyseur est trop élevée ($3,2 \text{ eV}$ pour le TiO_2) pour être affectée par l'énergie d'activation thermique. Donc la photocatalyse hétérogène n'est en générale pas très sensible à la température et très peu d'information sont disponibles concernant l'influence de la température sur le traitement photocatalytique [Kositzi *et al*, 2007]. Une augmentation de la température augmente généralement la recombinaison des électrons trous [Al-Ekabi, 1985] et accélère la diffusion des radicaux hydroxyle de la surface du photocatalyseur à la solution. Cependant, quand la

température est trop élevée, la capacité d'adsorption du substrat solide est réduite [Mozia, 2005; Herrmann, 2005]. En plus, un effet négatif de la température sur la concentration de l'oxygène dissous dans la solution liquide est attendu, si cette concentration est très faible, cela favorise la recombinaison des électrons trous.

Dans l'objectif de tester l'impact de la température de la solution du colorant à dégrader sur les phénomènes physico-chimiques impliqués dans le traitement photocatalytique (adsorption et photodégradation), un système de réchauffage ou de refroidissement est impliqué au procédé. L'évolution de la constante de vitesse de dégradation k_{app} (Figure IV.25) et la quantité adsorbée Q_{ads} (insertion dans Figure IV.25) des deux colorants (10 mg L^{-1}) en présence du catalyseur $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (1 g L^{-1}) à été étudiée dans une gamme de température allant de 10 à 50°C.

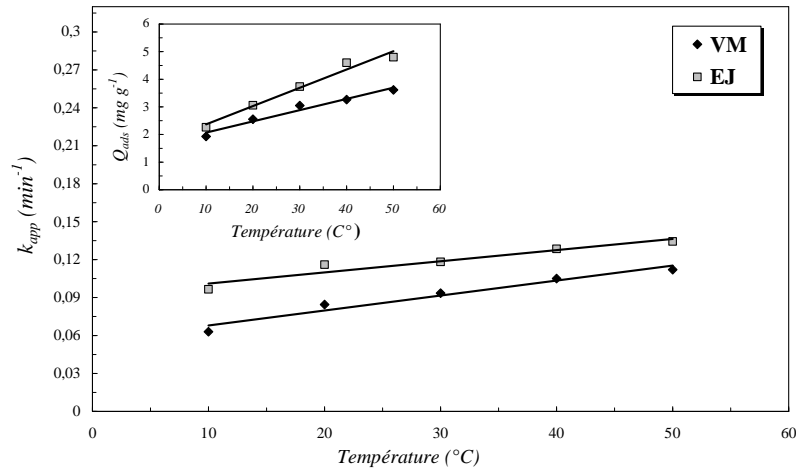


Figure IV.25: Variation de la constante de vitesse de dégradation du VM et l'EJ en fonction de la température. Insertion : Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la température: ([Colorant]= 10 mg L^{-1} , [P25]= 1 g L^{-1} , pH= $6,3 \pm 0,5$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Dans la gamme de température considérée, une légère augmentation de la réaction photocatalytique des deux colorants étudiés (VM et EJ) avec la température de la solution est observée.

La constante de la vitesse de dégradation photocatalytique dépend de la température de la solution suivant une loi dite d'Arrhenius (équation IV.19), cette équation permet d'établir l'énergie d'activation E_a :

$$k_{app} = k_{app0} \exp \left[- \left(\frac{E_a}{RT} \right) \right] \quad \text{IV.19}$$

avec:

k_{app} : Constante apparente de la dégradation photocatalytique (min^{-1}),

k_{app0} : Constante indépendante de la température (min^{-1}),

E_a : Energie apparente d'activation de la réaction de dégradation (J mol^{-1}),

R : Constante des gaz parfaits ($R=8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$),

T : Température de la solution (K).

La transformation linéaire $\text{Ln}(k_{app})= f(1/T)$, représentée sur la Figure IV.26, donne des lignes droites dont la pente est égal à $-E_a/R$.

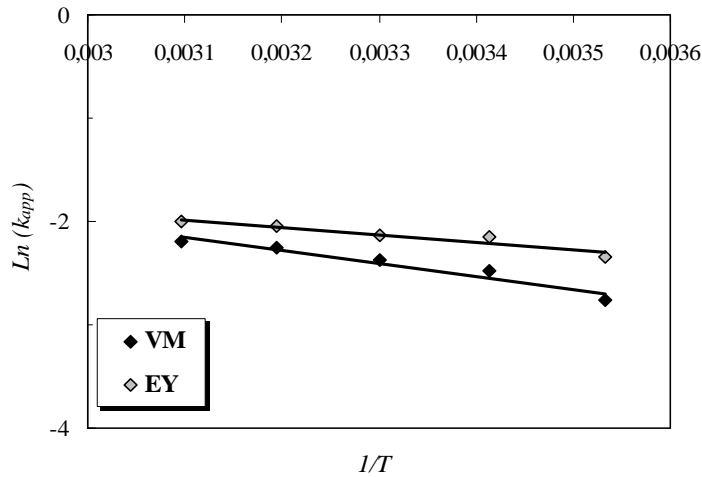


Figure IV.26: Représentation de $\text{Ln}(k_{app})$ en fonction de $1/T$ pour l'EJ et le VM en présence de P25: ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$ et $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Les valeurs de l'énergie d'activation apparente (E_a) de la réaction de dégradation photocatalytique des deux colorants en présence du catalyseur TiO_2 sont rassemblées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Valeurs de l'énergie d'activation apparente (E_a) du VM et l'EJ.

Colorant	Photocatalyse	
	E_a (KJ mol^{-1})	R^2
VM	+ 10,5	0,96
EJ	+ 5,8	0,91

On remarque que les énergies d'activation des deux colorants sont positives. Ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus pour d'autres réactions photocatalytiques [Herrmann, 2005, Bouanimba *et al*, 2011; Daneshvar *et al*, 2002; Zhang *et al*, 2001; Daneshvar *et al*, 2004]. L'augmentation des constantes de vitesse de dégradation du VM et l'EJ avec l'augmentation de la température malgré la faible énergie d'activation, peut être attribuée à :

- l'augmentation des quantités adsorbées des deux colorants avec l'augmentation de la température

- l'augmentation de la fréquence de collision entre les molécules de la solution;
- une augmentation de la température accélère la diffusion des radicaux hydroxyle de la surface du photocatalyseur à la solution.

Cependant, il est affirmé que le processus photocatalytique ne requiert pas de chaleur, et que l'irradiation photocatalytique du TiO₂ est la source primaire de la génération des paires électron/trou positif à une température ambiante, car la bande d'énergie gap est trop élevée pour être surmontée par l'activation thermique [Chen *et al*, 1998].

III.7. Influence de l'ajout du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est le premier de la série des peroxydes; avec une faible liaison O-O entre deux groupes symétriques de même électronégativité, il possède une réactivité significative, confirmée par un potentiel normal d'oxydo-réduction élevé (1,78 eV par rapport à l'électrode normale d'hydrogène). Contrairement à ce que l'on constate en chimie inorganique, le peroxyde d'hydrogène est le plus souvent un oxydant faible vis-à-vis des composés organiques et la réactivité observée vis-à-vis de ces composés n'est quasiment jamais liée à ses propriétés oxydo-réductrices. Cependant, comme tous les peroxydes, il peut participer à de nombreuses réactions radicalaires s'il est associé à un catalyseur afin d'activer la production de radicaux libres par rupture de la liaison peroxydique [Roques, 1990].

L'effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sur la réaction photocatalytique est affecté par certains paramètres, parmi ces paramètres, on peut citer la concentration de cet oxydant et le pH de la solution. Dans cette partie, l'effet de ces deux paramètres sur la réaction photocatalytique du VM et de l'EJ, en présence du procédé UV/TiO₂/H₂O₂, a été démontré.

III.7.1. A différentes concentrations

Pour étudier l'effet de l'addition du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sur la réaction photocatalytique des deux colorants (à pH naturel= 6,3±0,5), la concentration des deux colorants a été fixée à 10 mg L⁻¹ et la concentration de H₂O₂ a été variée de 10⁻⁴ à 10⁻¹ mol L⁻¹. La Figure IV.27 montre l'évolution de la constante apparente de la vitesse de décoloration photocatalytique et les quantités adsorbées des deux colorants en fonction de la concentration de H₂O₂.

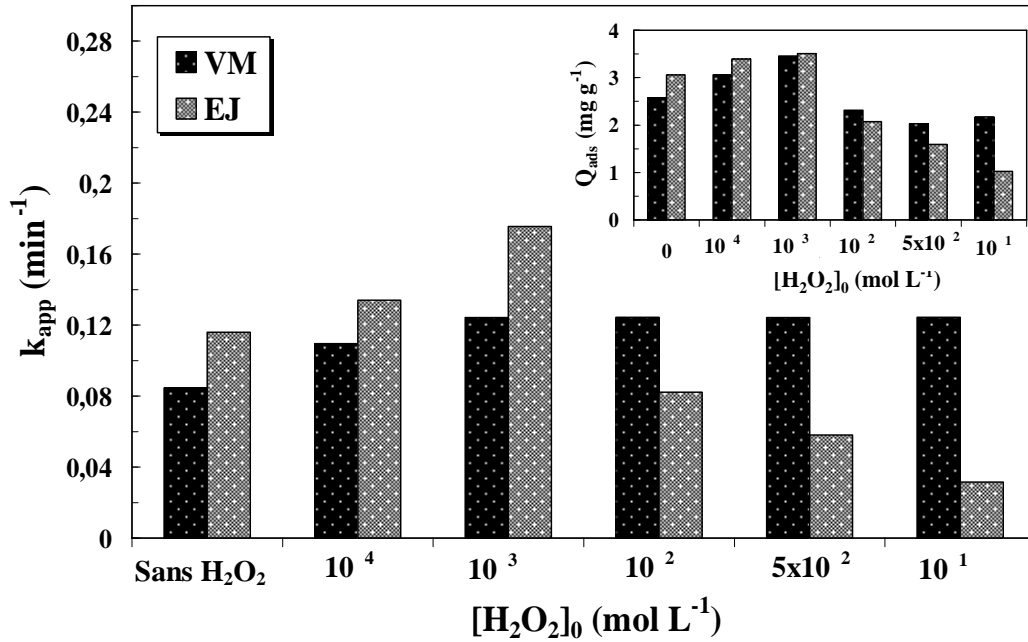
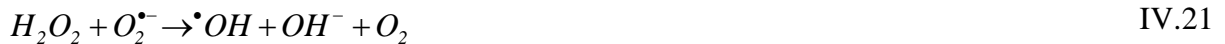
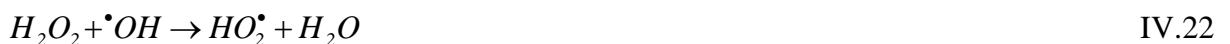


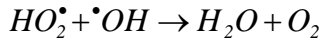
Figure IV.27: Effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation photocatalytique du VM et l'EJ. Insertion: Effet de la concentration de H_2O_2 sur les quantités adsorbées du VM et l'EJ sur le P25: ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[P25] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et à $pH = 6,3 \pm 0,5$).

Les constantes de dégradation du VM et de l'EJ augmentent avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 de 10^{-4} à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, puis diminue avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 de 10^{-3} à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Un maximum de dégradation apparaît à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pour les deux colorants, les variations des quantités adsorbées des deux colorants sont similaires à celles de leurs vitesses de dégradation, montrant une corrélation raisonnable entre la quantité adsorbée des colorants et leur efficacité de dégradation. L'amélioration de la décoloration par l'addition de H_2O_2 est due à une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyle $\cdot OH$, car elle inhibe la recombinaison e^-/h^+ , selon les équations suivantes [Wang et Hong, 1999]:



Cependant, une augmentation supplémentaire de la concentration de H_2O_2 de 10^{-3} à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ diminue la constante de la vitesse de dégradation de l'EJ de 0,175 à $0,032 \text{ min}^{-1}$ et celle du VM atteint un plateau à $0,1242 \text{ min}^{-1}$. L'excès de H_2O_2 consomme des radicaux hydroxyle et il se comporte comme piègeur de radicaux hydroxyle, selon les équations suivantes [Poulios et Tsachpinis, 1999, Herrmann, 2005]:





III.7.2. A différents pH

L'effet du pH initial sur l'adsorption et la photodégradation du VM et l'EJ (10 mg L⁻¹) et avec l'ajout d'une dose optimale de H₂O₂ (10⁻³ mol L⁻¹) a été ensuite étudiée à pH naturel (pH= 6,3 ±0,5), acide (pH 3) et basique (pH 9). La Figure IV.28 et son insertion comparent les constantes de vitesse et les quantités adsorbées des deux colorants étudiés, à différentes valeurs de pH, obtenues en absence de H₂O₂ (UV/TiO₂) et en présence de H₂O₂ (UV/TiO₂/H₂O₂).

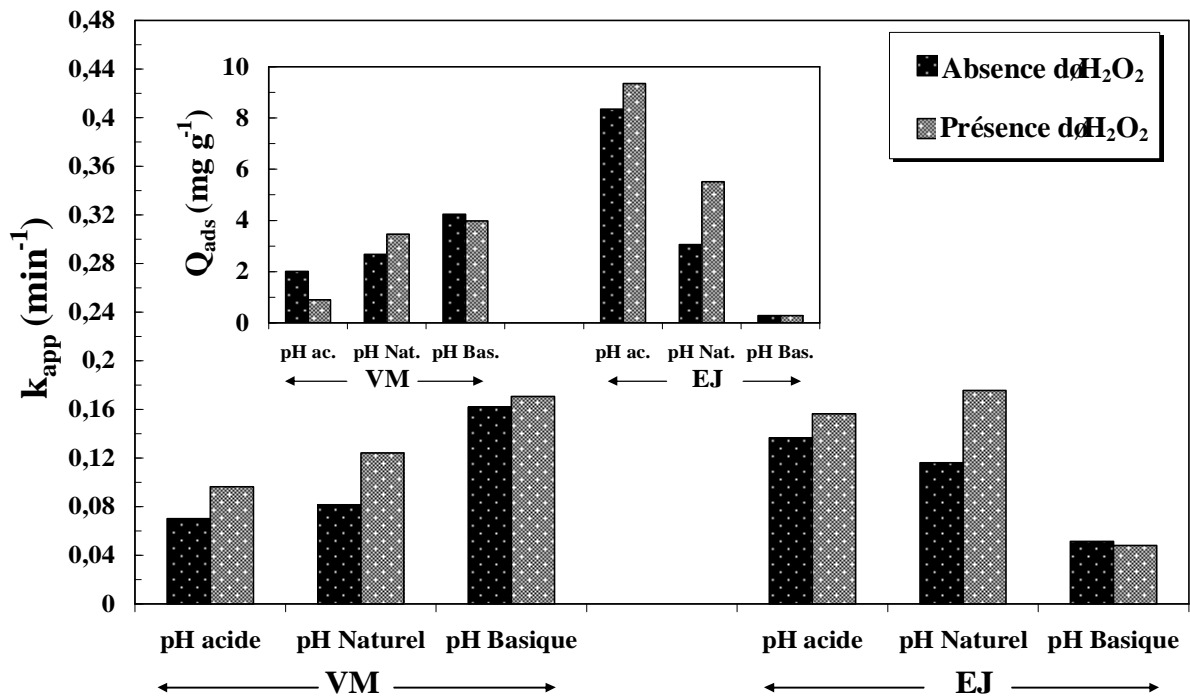


Figure IV.28 : Effet du pH sur la réaction photocatalytique du VM et l'EJ en présence de H₂O₂. Insertion: Effet de pH sur la quantité adsorbée du VM et l'EJ sur le TiO₂: ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1 g L⁻¹ et I= 2,5 mW cm⁻²).

Les résultats montrent que l'effet du pH initial sur la vitesse de dégradation des deux colorants par le système UV/TiO₂/H₂O₂ est similaire aux résultats trouvés dans les expériences de la photocatalyse sans ajouter le H₂O₂ (UV/TiO₂). Une augmentation de la quantité adsorbée et la vitesse de dégradation du colorant cationique (VM) a été observée à pH basique. Alors que, dans le cas du colorant anionique (EJ), la quantité adsorbée et la vitesse de dégradation étaient relativement hautes à pH acide, cependant, l'optimum de dégradation a été trouvé au milieu naturel pour l'EJ. Des résultats similaires ont été rapportés par Chu et Wong sur la dégradation par photocatalyse assistée par le H₂O₂ d'un pesticide (le Dicamba) en présence de TiO₂, dans une gamme de pH de 1 à 11; la vitesse de dégradation de

Dicamba augmente progressivement avec l'augmentation de la valeur du pH initial et un pH optimal a été trouvé à 6. L'élévation supplémentaire du pH de la solution conduit à une diminution de la vitesse [Chu et Wong, 2004]. Les résultats obtenus dans cette étude sont en relation avec l'état d'ionisation de la surface du catalyseur et la charge du colorant étudié. Un autre point important à souligner, est qu'aucune amélioration de l'efficacité de la dégradation des deux colorants par le processus UV/TiO₂/H₂O₂ en comparaison avec le processus UV/TiO₂ n'a été remarquée au milieu alcalin. Ceci peut être visualisé par la constante de vitesse obtenue à un pH alcalin dans le processus UV/TiO₂/H₂O₂, qui n'a pas excédé celle obtenue avec le processus UV/TiO₂ pour les deux colorants. En fait, en milieu alcalin (pH 9), l'H₂O₂ devient instable et se décompose rapidement en eau et oxygène, même en présence de la lumière UV [Chu, 2001].

III.8. Influence de l'ajout des sels

Dans les rejets textiles, les colorants sont souvent présents avec multitude de composés organiques et inorganiques qui peuvent influencer le processus du traitement. Les analyses physico-chimiques des rejets ont souvent révélé la présence des ions Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, et HPO₄²⁻ avec des teneurs dépendantes de la nature de l'effluent. L'effet de ces ions sur la dégradation photocatalytique des colorants dépend de la concentration de l'ion dans la solution, du pH de la solution et de la nature de la molécule à traiter.

Dans cette partie, une étude de l'effet des anions Cl⁻ et HCO₃⁻ à différentes concentrations et à différentes conditions de pH sur la dégradation photocatalytique de l'EJ et du VM a été réalisée. Une comparaison de l'effet inhibiteur ou accélérateur des ions Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, et HPO₄²⁻ a été ensuite appréhendée à une concentration fixe en sel de 10⁻³ mol L⁻¹. A la fin, une étude de l'effet des contre-cations de Cl⁻ (Na⁺, K⁺, Ba²⁺, Ca²⁺) a été réalisée.

III.8.1. Influence de l'ajout des ions HCO₃⁻

Dans l'eau naturelle (pH 6,5 à 8,5), les ions bicarbonate sont plus prédominants que les ions carbonate ($pK_a(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,2$), et leur concentration dépasse rarement 0,05 mol L⁻¹.

i. A différentes concentrations

L'effet de l'addition des ions bicarbonate aux solutions de l'EJ et le VM sur leurs dégradations photocatalytiques a été étudié dans une gamme de concentrations en sel allant de 10⁻⁴ à 10⁻¹ mol L⁻¹. Notant que le pH libre des solutions des deux colorants après l'ajout des différentes

concentrations du bicarbonate, qui a un effet alcalin sur le milieu, n'a pas dépassé le pH 8,3, donc HCO_3^- est l'espèce prédominante dans la solution ($\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$) et $\text{pK}_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,2$). Les résultats de l'évolution de la constante de vitesse de dégradation des deux colorants en fonction de la concentration des ions HCO_3^- sont présentés dans la Figure IV.29.

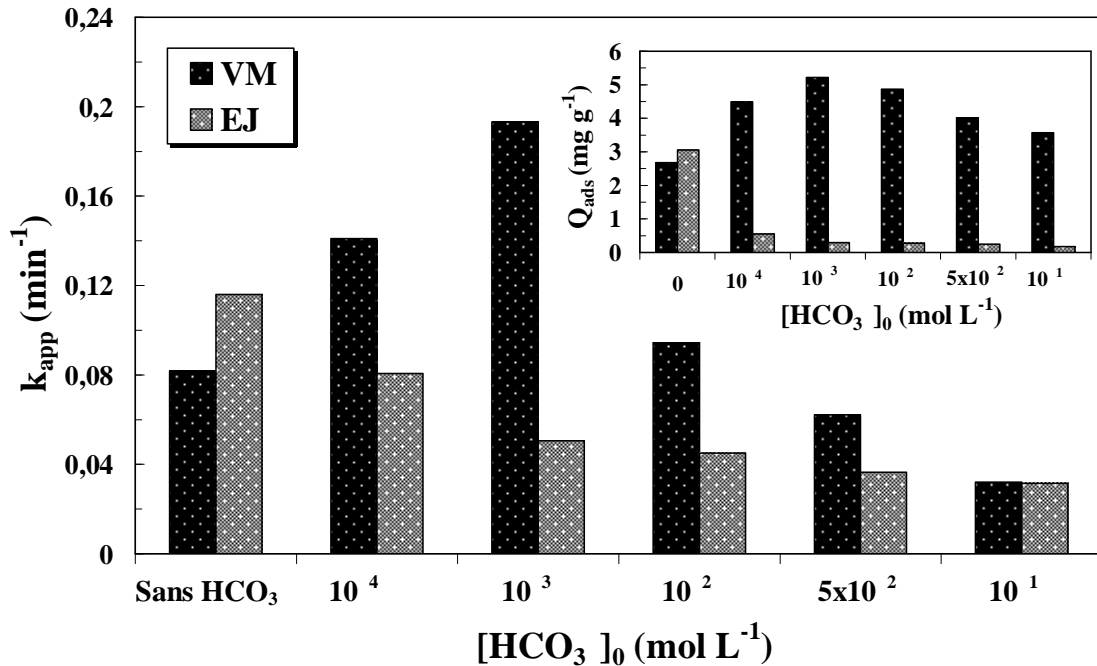


Figure IV.29: Influence de l'ajout de HCO_3^- sur la dégradation photocatalytique du VM et l'EJ. Insertion : Evolution de la quantité adsorbée des deux colorants en fonction de la concentration de HCO_3^- : ($[\text{Colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, pH 8,3 et $T = 20^\circ\text{C}$).

En général, l'effet de l'addition des ions bicarbonate sur la dégradation photocatalytique des polluants est difficile à expliquer car ils ont des rôles multiples, ils agissent à la fois en tant que piègeurs de radicaux hydroxyle et en tant qu'une source de radical carbonate.

Comme le montre la Figure IV.29; la dégradation de l'EJ diminue avec l'augmentation de la concentration des ions bicarbonate, et une corrélation linéaire a été observée entre la quantité adsorbée et la constante de vitesse de dégradation de l'EJ (insertion dans la Figure IV.29).

Contrairement à l'EJ; l'addition des ions bicarbonate augmente la vitesse de dégradation du VM et un optimum a été observé à une concentration faible de HCO_3^- ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), et il faut des concentrations relativement élevées de HCO_3^- ($\times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) pour réduire la vitesse de décoloration, ces résultats sont en générale en corrélation avec la quantité adsorbée du VM (insertion dans la Figure IV.29).

L'inhibition de l'efficacité de la dégradation du colorant anionique (EJ) est due, d'un côté de la compétition d'adsorption de l'EJ et les ions HCO_3^- sur la surface du TiO_2 , et d'un autre côté à un phénomène de piégeage des radicaux hydroxyle par les ions bicarbonate, comme indiqué dans l'équation suivante:



Ainsi, le nombre des radicaux hydroxyle diminue progressivement avec l'augmentation des ions bicarbonate et par conséquent il existe une diminution significative de la dégradation photocatalytique [Muruganandham et Swaminathan, 2004].

Toutefois, dans le cas du colorant cationique VM; l'addition de HCO_3^- a un effet alcalin sur le pH de la solution du VM, l'addition de NaHCO_3 à des concentrations de 10^{-4} à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ maintient le pH de la solution à environ 7,4 à 8,3, respectivement, dans ces conditions, le HCO_3^- est l'espèce prédominante comme le $\text{pK}_a(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,2$. Ainsi, étant donné que le VM est un colorant cationique, il est chargé positivement dans un milieu alcalin, alors que la surface de TiO_2 est chargée négativement, ceci va conduire à une attraction électrostatique entre les molécules de VM et la surface du TiO_2 et l'adsorption peut se produire [Aguedach *et al*, 2008] et par conséquent l'efficacité du processus photocatalytique augmente.

ii. A différents pH

L'effet du pH initial sur l'adsorption et la photodégradation du VM et l'EJ (10 mg L^{-1}) avec l'ajout d'une dose de HCO_3^- égale à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a été ensuite étudié à pH naturel ($\text{pH } 6,3 \pm 0,5$), et basique ($\text{pH } 8$). En revanche, cet effet n'a pas été étudié à pH 3, parce que lorsque le pH est acide, le HCO_3^- se dissocie et la plupart des ions carbonate ajoutés dans le milieu sont convertis en CO_2 et une fraction de CO_2 échappe dans l'atmosphère ($\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$) selon l'équation suivante:



Dans la Figure IV.30 sont présentées les constantes de vitesse de dégradation du VM et l'EJ en présence de HCO_3^- et comparées à celles obtenues sans l'addition du sel à différents pH.

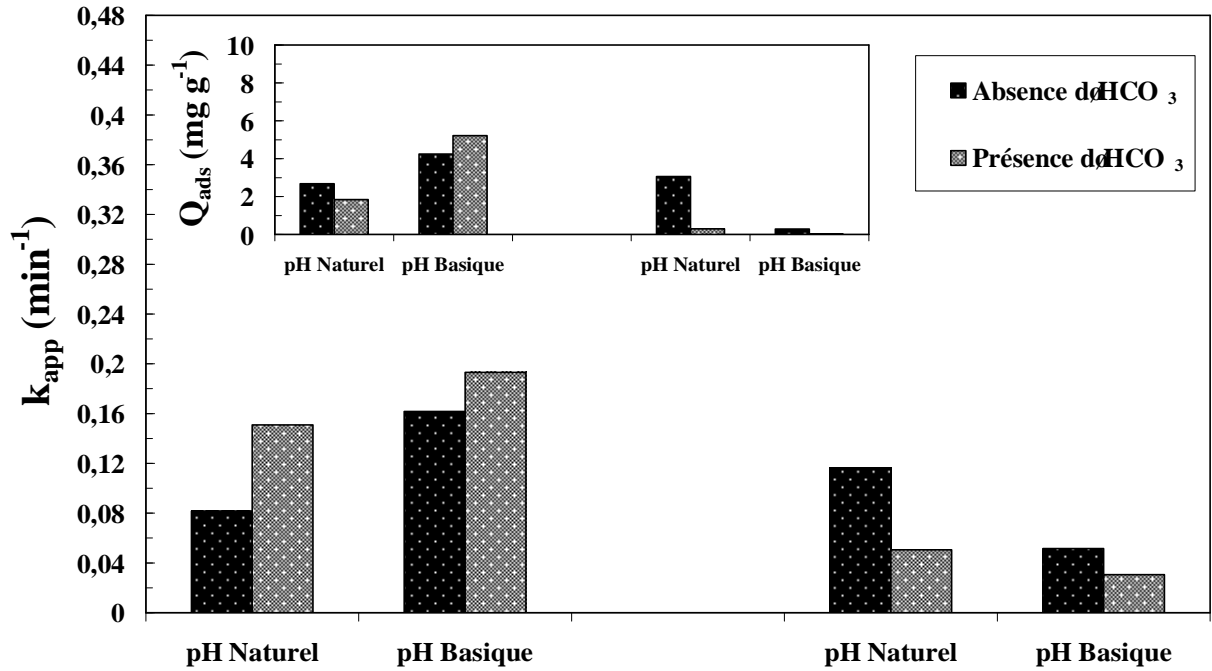
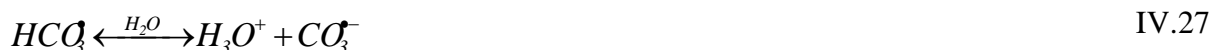


Figure IV.30 : Effet du pH sur la réaction photocatalytique du VM et l'EJ en présence des ions HCO_3^- . Insertion: Effet de pH sur la quantité adsorbée du VM et l'EJ ($[\text{HCO}_3^-]=10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Colorant}]=10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}]=1 \text{ g L}^{-1}$ et $I=2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

La Figure IV.30 montre que la dégradation photocatalytique et l'adsorption des deux colorants en présence d'ions HCO_3^- sont largement dépendantes du pH de la solution. Dans le cas du colorant cationique, une accélération de la vitesse de dégradation du VM est observée quelque soit le pH du milieu. Cependant, la k_{app} en milieu basique est plus élevée que k_{app} à pH naturel. Étant donné que l'adsorption du colorant est élevée à pH alcalin (insertion dans la Figure IV.30), la dégradation est également efficace dans ces conditions. La grande efficacité de la dégradation observée en milieu alcalin peut être attribuée aussi au fait que la génération des radicaux $\text{CO}_3^{\cdot-}$ dépend aussi du pH du milieu, car en milieu basique la teneur en ions HCO_3^- est élevée ($\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})=10,2$), ces derniers peuvent former l'ion radical $\text{CO}_3^{\cdot-}$ par les réactions IV.26 et IV.27 [Polo *et al*, 2013].



Toutefois, à pH naturel (pH ajusté à 6,3 après l'addition des ions bicarbonate), moins d'ions HCO_3^- sont présents dans la solution par rapport au milieu alcalin, la faible vitesse de dégradation du VM en milieu naturel en comparaison au milieu basique est due à une plus faible formation du radical bicarbonate (HCO_3^{\cdot}).

Dans le cas du colorant anionique (EJ), on peut voir que l'adsorption et la vitesse de dégradation de l'EJ diminue en présence des ions bicarbonate en augmentant le pH du naturel au alcalin (Figure IV.30 et insertion de la Figure IV.30). Cette diminution pourrait être expliquée par la variation de la capacité des ions bicarbonate à piéger à la fois les trous positifs et les radicaux OH en fonction du pH de la solution.

III.8. 2. La présence simultanée de NaHCO_3 et H_2O_2

Pour examiner l'effet de la présence simultanée des anions inorganiques, comme les ions bicarbonate, sur le piégeage des radicaux hydroxyle dans le système UV/ TiO_2 / H_2O_2 . La dégradation des colorants VM et EJ (10 mg L^{-1}) a été étudiée en présence de NaHCO_3 ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) et H_2O_2 ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Comme le montre la Figure IV.31, la vitesse de dégradation des deux colorants a été significativement inhibée en présence du mélange UV/ H_2O_2 / HCO_3 en comparaison avec celles obtenues avec le colorant seul ou en présence de HCO_3 , ou avec le système UV/ H_2O_2 . L'insertion de la Figure IV.31 montre que la quantité adsorbée des deux colorants en présence du mélange est aussi inhibée en comparaison avec celles obtenues avec le colorant seul ou avec le système UV/ H_2O_2 .

L'effet inhibiteur de la dégradation des deux colorants en présence du mélange peut être expliqué par l'interaction entre H_2O_2 et NaHCO_3 durant la réaction photocatalytique. Les ions bicarbonate sont connus comme des piègeurs des radicaux hydroxyle; donc, leur présence en excès peut affecter la destruction du polluant cible et il en résulte une réduction de l'efficacité du processus UV/ TiO_2 / H_2O_2 . La réaction des OH avec HCO_3 va générer les radicaux carbonate CO_3 (Equations IV.24), qui sont des oxydants moins réactifs que l' OH .

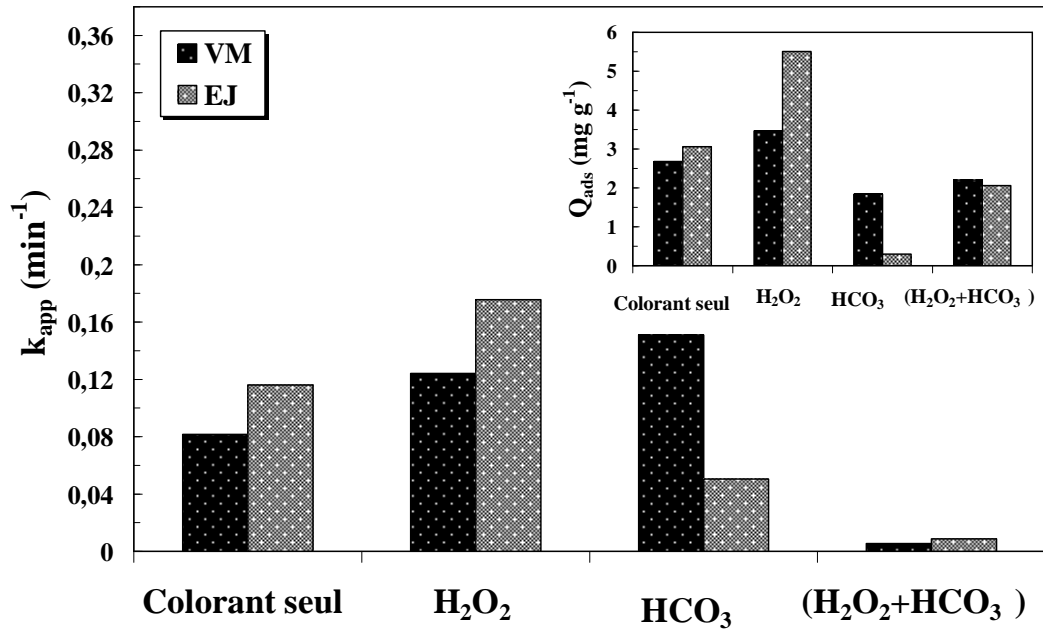
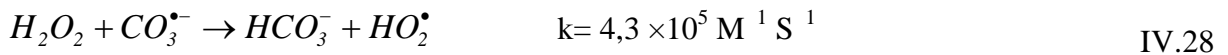


Figure IV.31 : Effet du mélange de H_2O_2 et HCO_3 sur la dégradation photocatalytique de l'EJ et le VM. Insertion: Effet du mélange de H_2O_2 et HCO_3 sur l'adsorption de EJ et le VM sur le TiO_2 : ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{HCO}_3] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et à $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

D'un autre côté, les radicaux carbonate peuvent réagir avec H_2O_2 pour produire autres espèces radicalaires comme les radicaux peroxydes (HO_2^\bullet) (Equation IV.28), qui peuvent contribuer à la dégradation par les réactions d'oxydation, cependant, à des vitesses beaucoup plus lentes que la réaction des OH^\bullet .



La présence des ions HCO_3^- dans la solution peut interférer aussi avec H_2O_2 pour l'absorption des rayonnements UV, ce qui diminue la fraction qu'ils absorbent normalement. Cela diminue aussi la vitesse de la génération des radicaux hydroxyle, et par conséquent; la vitesse de la dégradation photocatalytique [Ince et Gonenc, 1997].

III.8. 3. Influence de l'ajout des ions Cl

L'effet des ions chlorure (Cl^-) sur la dégradation photocatalytique des colorants organiques a été discuté dans de nombreux travaux [Kiwi *et al*, 2000; Zhang *et al*, 2015, Bouanimba *et al*, 2015]. Dans beaucoup d'entre eux un effet inhibiteur a été signalé à cause de deux effets possibles: le premier est l'adsorption compétitive entre les molécules du polluant et les ions Cl^- pour les sites actifs sur la surface du TiO_2 , ce qui conduit à une réduction de l'efficacité photocatalytique du processus; le second est l'effet piègeur des anions, ils peuvent réagir avec

les trous photogénérés et réduire par conséquent le nombre des espèces oxydantes. Cependant, l'effet d'inhibition ou d'accélération des ions Cl⁻ sur l'efficacité de la dégradation dépend de plusieurs facteurs tels que la structure chimique du polluant, la concentration des ions chlorure, et le pH de la solution.

i. A différentes concentrations

L'effet de l'ajout des ions chlorure sur la dégradation photocatalytique du VM et l'EJ a été testé en ajoutant des concentration en chlorure de sodium allant de 10⁻⁴ à 10⁻¹ mol L⁻¹ au solutions des deux colorants (10 mg L⁻¹) à pH naturel (6,3 ± 0,5) et en présence de TiO₂-P25 (1 g L⁻¹), les résultats sont présentés sur la Figure IV.32.

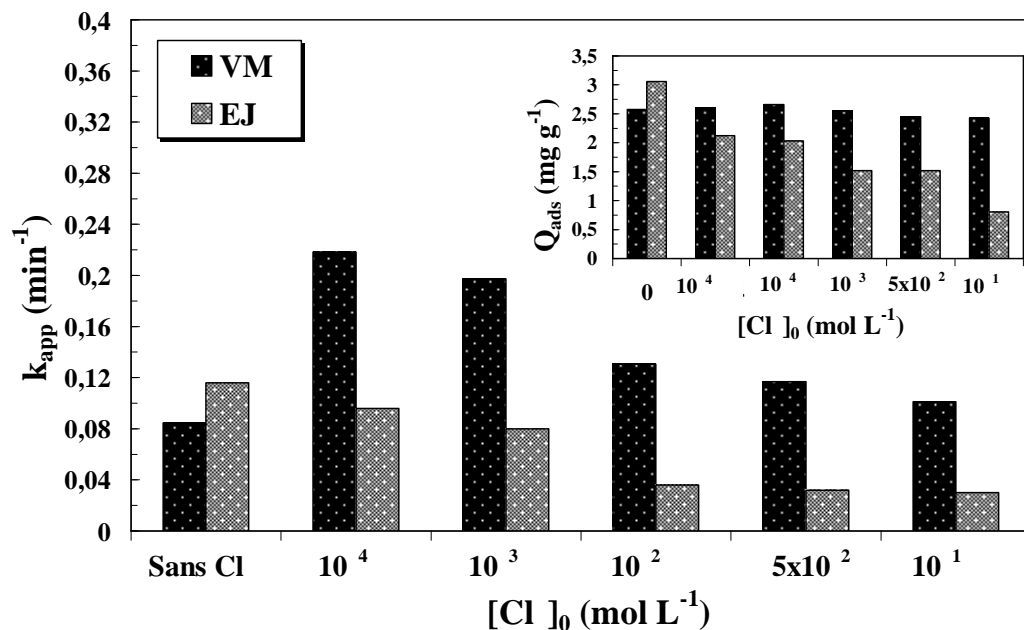


Figure IV.32 : Effet de Cl⁻ sur la dégradation photocatalytique du VM et l'EJ en présence de TiO₂. Insertion: Effet de Cl⁻ sur l'adsorption du VM et l'EJ sur le TiO₂: ([Colorant] = 10 mg L⁻¹, [P25] = 1 g L⁻¹, I = 2,5 mW cm⁻² et à pH=6,3 ± 0,5).

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration en ions Cl⁻ diminue de manière significative la quantité adsorbée et la constante de vitesse de décoloration de l'EJ. En revanche, dans le cas du VM, la présence de ces ions améliore la décoloration du colorant, et un optimum de dégradation est observé à une faible concentration de sel (10⁻⁴ mol L⁻¹) (Figure IV.32). Une bonne corrélation a été observée entre l'adsorption des deux colorants sur la surface du TiO₂ et la vitesse de leurs photodégradations en présence des espèces Cl⁻ (insertion dans la Figure IV.32).

L'effet inhibiteur des ions Cl⁻ sur l'activité photocatalytique de l'EJ est dû à la réaction des radicaux hydroxyle et des trous positifs avec les anions chlorure (Equations IV.15 et IV.16),

qui se comportaient comme des piègeurs des OH et h^+ , ce qui résulte à la prolongation de la décoloration; d'un autre côté, l'inhibition de l'adsorption de l'EJ peut être expliquée par la compétition d'adsorption entre le colorant et les anions [Muruganandham et Swaminathan, 2004].

L'effet inhibiteur de Cl^- uniquement dans le cas de l'EJ mais pas dans le cas du VM peut être dû au fait que c'est un colorant anionique tandis que VM est un colorant cationique; la dégradation due à l'attaque directe des trous n'est pas possible dans le cas des colorants cationiques. De plus, la charge électrique de la surface du photocatalyseur est neutralisée au pH de la réaction (pH= 6,8) de la solution du VM ($\text{pH}_{\text{pzc}}= 6,8$). Ainsi, l'addition de Cl^- n'a aucune influence sur l'adsorption du VM sur le TiO_2 et il n'y a pas de compétition avec les molécules du colorant sur les sites actifs du catalyseur. L'hypothèse la plus probable qui peut expliquer l'augmentation apparente de la dégradation du VM en présence des ions Cl^- est certainement que les radicaux chlorure Cl^\cdot qui sont formés (Equations IV.15 et IV.16) peuvent réagir avec le colorant. Cependant, ils ont un potentiel d'oxydation inférieur à celui de OH^\cdot [Kiwi *et al*, 2000 ; Zhang *et al*, 2015].

ii. A différents pH

La Figure IV.33 compare les constantes de vitesse de dégradation du VM et l'EJ en présence de Cl^- ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) à différents pH avec ceux obtenues en absence de Cl^- . Il est clair que l'effet des ions chlorure sur l'adsorption et la dégradation des deux colorants dépend du pH. L'adsorption et la dégradation de l'EJ ont été inhibées en présence de Cl^- quelque soit le pH du milieu, comparativement avec le colorant seul (sans l'ajout du sel). Toutefois, dans le cas du VM, une augmentation de la vitesse de la dégradation a été observée dans les différents milieux de pH testés par rapport au colorant seul, et cette accélération est moins prononcée à un pH acide, ce résultats n'est pas corrélé avec l'adsorption. Comme le montrent les résultats, la charge du colorant a eu un effet majeur sur l'influence de la présence des ions sur la vitesse de dégradation des deux colorants dans les différentes conditions de pH testées.

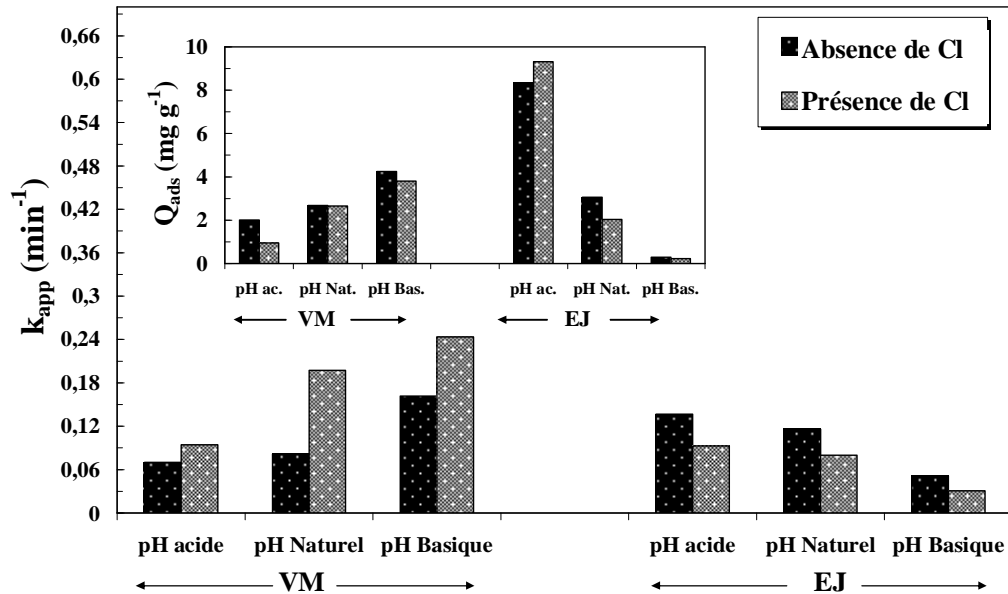


Figure IV.33 : Effet du pH sur la réaction photocatalytique du VM et l'EJ en présence des ions Cl⁻. Insertion: Effet de pH sur la quantité adsorbée de VM et EJ sur le TiO₂: ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [P25]= 1 g L⁻¹, [Cl⁻]= 10⁻³ mol L⁻¹ et I= 2,5 mW cm⁻²).

III.8.4. Comparaison de l'effet accélérateur ou inhibiteur de différents sels sur l'adsorption et la photocatalyse de l'EJ et le VM

Une comparaison des constantes de vitesse de dégradation et des quantités adsorbées de l'EJ et le VM en présence de différents sels (NaCl, KCl, Na₂HPO₄, NaHCO₃, NaNO₃, CaCl₂, BaCl₂, Na₂SO₄) à une concentration en sel fixée à 10⁻³ mol L⁻¹, est présentée sur la Figure IV.34. Cette étude a été réalisée à une concentration du colorant de 10 mg L⁻¹, concentration du catalyseur de 1 g L⁻¹, à pH naturel (6,3 ± 0,5) et un flux photonique de 2,5 mW cm⁻².

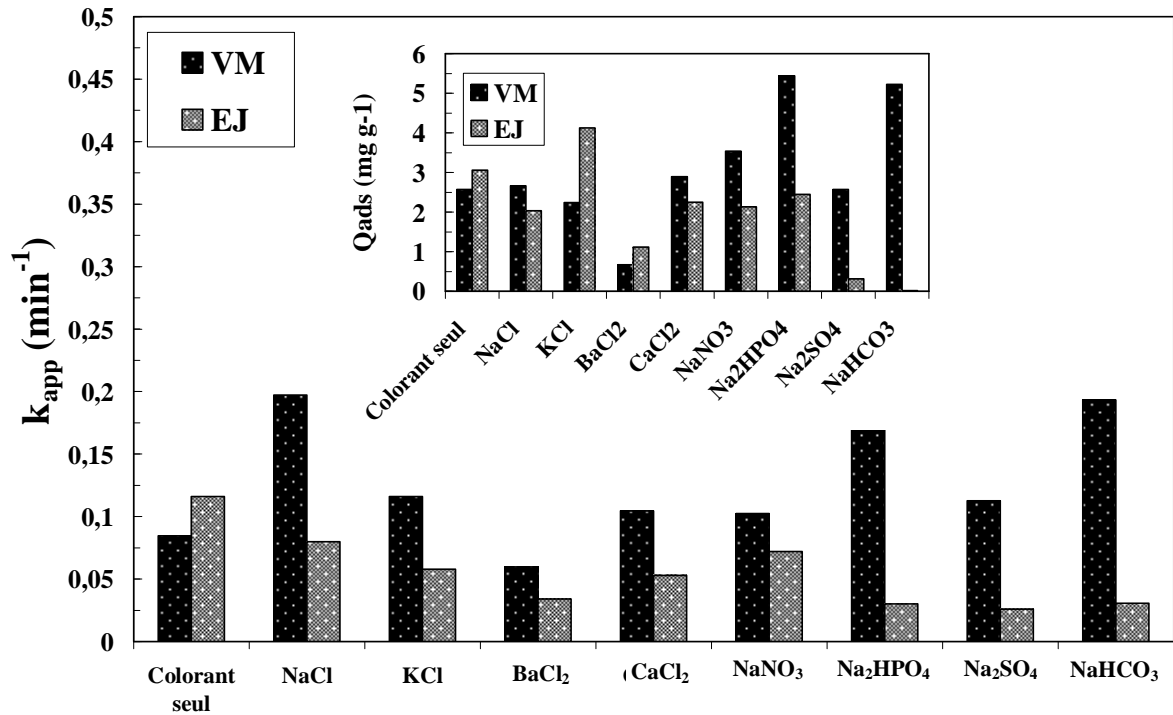


Figure IV.34 : Comparaison de l'effet de différents sels sur la dégradation photocatalytique du VM et l'EJ. Insertion: l'effet de différents sels sur l'adsorption du VM et l'EJ sur le TiO₂: ([Colorant] = 10 mg L⁻¹, [P25] = 1 g L⁻¹, [sel] = 10⁻³ mol L⁻¹, I = 2,5 mW cm⁻² et à pH naturel (6,3 ± 0,5)).

La Figure IV.34 montre que les quantités adsorbées en présence des différents sels testés sont dans l'ordre suivant (Insertion dans la Figure IV.34):

EJ: KCl > colorant seul > Na₂HPO₄ > CaCl₂ > NaNO₃ > NaCl > BaCl₂ > Na₂SO₄ > NaHCO₃

VM: Na₂HPO₄ > NaHCO₃ > NaNO₃ > CaCl₂ > NaCl > colorant seul > KCl > BaCl₂ > Na₂SO₄

D'après ces résultats les sels qui ont l'effet inhibiteur le plus important sur l'adsorption sont le NaHCO₃ pour l'EJ et le Na₂SO₄ pour le VM.

Pour la vitesse de photodégradation, les constantes de vitesse de dégradation en présence de ces différents sels sont dans l'ordre suivant:

EJ: Colorant seul > NaCl > NaNO₃ > KCl > CaCl₂ > BaCl₂ > Na₂HPO₄ > NaHCO₃ > Na₂SO₄

VM: NaHCO₃ > Na₂HPO₄ > NaCl > KCl > CaCl₂ > NaNO₃ > Na₂SO₄ > colorant seul > BaCl₂

D'après ces résultats les sels qui ont le plus important effet inhibiteur sur la vitesse de dégradation est le Na₂SO₄ pour l'EJ. Pour le VM, tous les sels ont présenté un effet accélérateur et le seul sel qui a un effet inhibiteur sur la réaction de sa dégradation est le BaCl₂.

Ces résultats indiquent clairement que tous les sels étudiés ont un effet inhibiteur sur la dégradation photocatalytique de l'EJ, et un effet accélérateur sur la dégradation du VM sauf dans le cas de BaCl₂. Cet effet inverse est directement lié à la charge ionique des deux colorants. D'une part, les différents ions de ces sels notamment le Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, HPO₄⁻, SO₄²⁻ entre en compétition d'adsorption avec le colorant anionique EJ pour les sites actifs du catalyseur, conduisant ainsi à une diminution de l'adsorption et une inhibition de la dégradation. D'un autre côté ces ions peuvent réagir avec les trous photogénérés et réduire par conséquent le nombre des espèces oxydantes. Ce qui n'est pas le cas du colorant cationique VM ou la dégradation n'est pas due à l'attaque directe des trous positifs comme précédemment décrit. De plus, le pH libre d'une solution du VM en présence de la majorité des sels testés est de 6,8, dans ces conditions de pH la charge du TiO₂ est neutre et l'addition des différents ions n'aura dans ce cas aucune influence sur l'adsorption du VM sur le TiO₂ car il n'y aura pas de compétition avec les molécules du colorant sur les sites actifs du catalyseur.

III.8.5. Effet des contre-cations de chlorure Cl

Les sels: NaCl, KCl, CaCl₂ et BaCl₂ sont tous des sels contenant l'ion Cl⁻, cependant, leur présence dans les solutions de l'EJ et le VM a donné des valeurs différentes des quantités adsorbées et des constantes de vitesse de décoloration pour les deux colorants (Figure IV.34). Les constantes apparentes de dégradation de l'EJ et le VM en présence de ces contre-cations sont dans l'ordre suivant: Na⁺ > K⁺ > Ca²⁺ > Ba²⁺, ceci indique que la nature des cations pourrait être importante. Il est intéressant de remarquer que cet ordre et du même ordre de la force ionique de ces cations qui est donnée par l'équation suivante:

$$I = \frac{1}{2}.C.Z^2 \quad \text{IV.29}$$

Avec : C: la concentration du colorant et Z la charge ionique.

Pour la même concentration (10⁻³ mol L⁻¹), les forces ioniques de Ca²⁺ et Ba²⁺ sont quatre fois plus élevées (Z=2) que ceux de Na⁺ et K⁺ (Z=1). En fait, plus la force ionique est élevée plus l'ion est actif chimiquement et soluble dans la solution, donc une concentration plus élevée en ions Cl⁻ est présente dans la solution pour le CaCl₂ et BaCl₂, ces derniers (Cl⁻) peuvent piéger les radicaux hydroxyle et diminuer ainsi la vitesse de dégradation du colorant.

IV. EVALUATION DE LA REACTION PHOTOCATALYTIQUE PAR L'ENERGIE SOLAIRE

La génération artificielle de photons UV pour la dégradation de polluants en milieu aqueux est l'élément le plus coûteux en énergie lors du fonctionnement d'unités de traitement photocatalytique. Ceci rend ce type de traitement coûteux par rapport à d'autres techniques d'oxydation [Ajona et Vidal, 2000; Chacon *et al*, 2006]. C'est pourquoi le soleil peut être utilisé comme source gratuite d'irradiation en tant qu'énergie lumineuse.

Dans une région à fort taux d'ensoleillement, comme c'est le cas en Algérie, l'utilisation des radiations solaires pour le traitement de la pollution chimique dans l'eau est un atout.

IV.1. Expériences préliminaires: La photolyse directe

En plus de l'oxydation par des radicaux hydroxyle générés par le système solaire/TiO₂, les composés organiques présents dans le milieu peuvent absorber la lumière et atteindre des états excités capables de provoquer des réactions chimiques qui entraînent la rupture des liaisons chimiques en absence de TiO₂. De ce point de vue, une étude préliminaire d'une dégradation éventuelle des polluants étudiés sous le rayonnement solaire en absence de TiO₂ a été menée à une concentration de colorant de 10 mg L⁻¹ et à un pH libre=6,3±0,5. Les résultats de la photolyse directe des deux colorants sont présentés dans la Figure IV.35.

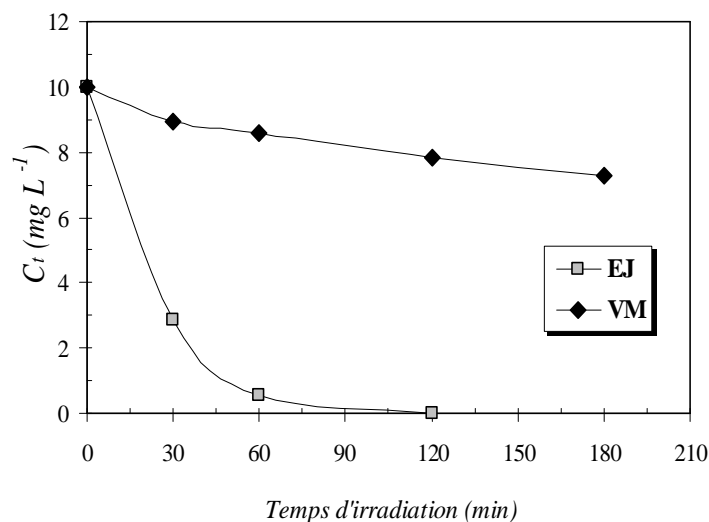


Figure IV. 35 : Evolution de la dégradation du VM et l'EJ par photolyse directe sous le rayonnement solaire: ([Colorant] = 10 mg L⁻¹, pH= 6,3±0,5).

Les résultats montrent une diminution progressive de la concentration des deux colorants en fonction du temps de traitement, notamment dans le cas du colorant anionique EJ. Alors qu'une diminution lente de la concentration en colorant cationique VM est observée. En faite, une décoloration totale de l'EJ est achevée dans 120 min de traitement par le rayonnement

solaire seul, alors que seulement 20 % du VM ont été éliminés dans la même durée, cependant un traitement plus prolongé peut aussi conduire à un taux de dégradation plus important de ce colorant. Ces résultats indiquent que la photolyse directe par les rayonnements solaires est capable de mener à une décoloration totale de polluants organiques, cependant cette efficacité dépend fortement de type de polluant à dégrader et de la durée de traitement.

IV. 2. Dégradation des colorants par photocatalyse sous le rayonnement solaire

Les essais de la dégradation photocatalytique sous le rayonnement solaire ont été réalisés dans des journées à fort taux d'ensoleillement durant la dernière semaine de Juin 2012, pour des concentrations initiales des colorants de 10 mg L^{-1} , en présence de 1 g L^{-1} de TiO_2 , et à pH naturel ($6,3 \pm 0,5$) (Figure IV.36). L'homogénéisation de la suspension est assurée par une agitation magnétique. L'étape d'adsorption se déroule pendant 30 min à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans le réacteur. Après cet équilibre, le réacteur est exposé au soleil. A chaque intervalle de temps, un échantillon pris de la solution est filtré sur un filtre millipore $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ et la concentration est déterminée par spectrophotométrie.

La Figure IV.36 montre une disparition totale et rapide de l'EJ et du VM en présence de TiO_2 et du rayonnement solaire dans une durée de 15 min et 30 min, respectivement. D'après ces résultats, le procédé TiO_2 /solaire est très efficace pour la dégradation des deux colorants étudiés, cependant, la vitesse de photodégradation dépend de la structure moléculaire de chaque colorant.

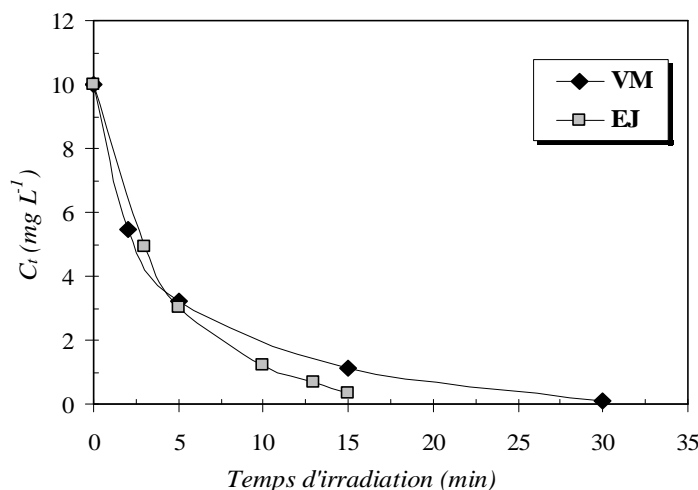


Figure IV.36 : Evolution de la dégradation du VM et l'EJ par photocatalyse hétérogène sous le rayonnement solaire: ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

La cinétique de disparition des deux colorants est supposée être du premier ordre, comme reporté précédemment. La Figure IV.37 présente une variation linéaire de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps de traitement des deux colorants étudiés.

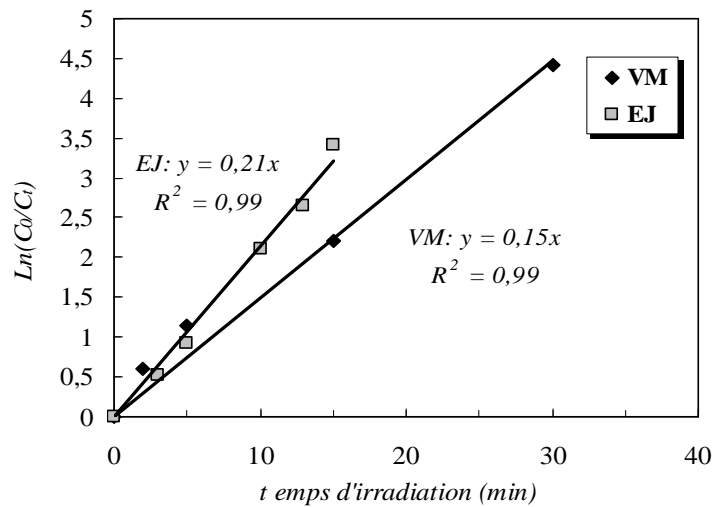


Figure IV.37 : Cinétique de la dégradation du VM et de l'EJ par photocatalyse hétérogène sous le rayonnement solaire. ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,5$).

La constante apparente de disparition de l'EJ ($0,21 \text{ min}^{-1}$) est supérieure à celle du VM ($0,15 \text{ min}^{-1}$). Ceci est du même ordre d'efficacité remarqué sous le rayonnement artificielle (UV). La meilleure dégradation de l'EJ par le système $\text{TiO}_2/\text{solaire}$ peut aussi être attribuée par le fait que l'EJ était largement plus photolysable par rapport au VM en présence des rayonnements solaires seuls.

IV.3. Comparaison de la dégradation avec le réacteur du laboratoire

La Figure IV.38 montre une comparaison entre les constantes apparentes de dégradation des deux colorants pour le réacteur de laboratoire (irradiation artificielle) et pour l'irradiation solaire. On remarque que les constantes de dégradation sous l'irradiation solaire sont nettement supérieures que les constantes de dégradation sous l'irradiation UV. Ces résultats montrent que l'efficacité du procédé photocatalytique en présence du rayonnement solaire est plus importante qu'en présence des irradiations UV. Ceci est dû à la nature différente des sources d'irradiation. Le flux radiant n'est pas le même dans les deux cas, le rayonnement solaire possède un très large spectre, regroupant les rayons UV, visible, infrarouge et autres.

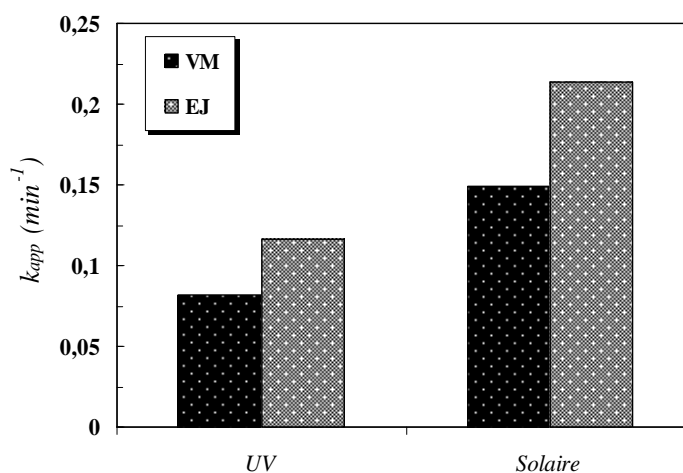


Figure IV.38 : Comparaison des constantes de vitesse de dégradation photocatalytique du VM et l'EJ sous rayonnement UV et rayonnement solaire ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et à pH naturel ($6,3 \pm 0,5$)).

IV.4. Suivi de la dégradation photocatalytique des deux colorants sous l'irradiation solaire par la DCO

Pour évaluer les taux de minéralisation des deux colorants testés en présence des irradiations solaires ainsi que le temps nécessaire pour leurs minéralisations totales, des mesures de la DCO ont été effectuées en fonction du temps et sont reportées sur la Figure IV.39. Les résultats montrent qu'une minéralisation quasi-totale (97 %) de l'EJ et une diminution importante de la DCO du VM dépassant un pourcentage de 84 % ont été obtenues au bout de 4 heures de traitement. Compte tenu de ces résultats, on peut dire que le procédé photocatalytique sous l'irradiation solaire est efficace pour la détoxification complète de ces deux colorants.

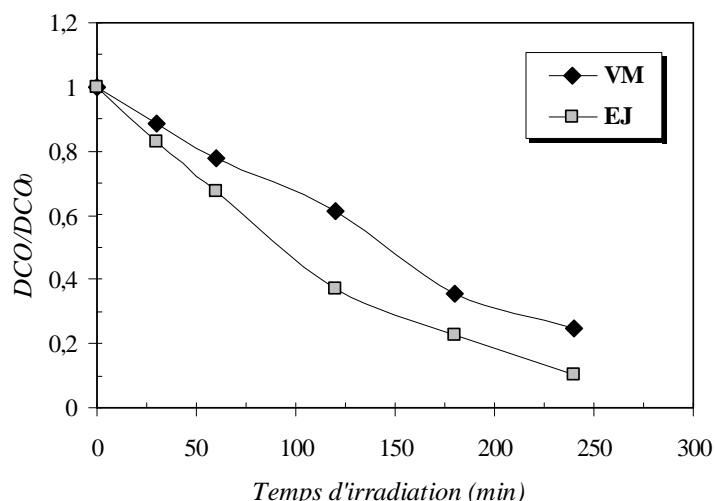


Figure IV.39 : Cinétique de la minéralisation du VM et l'EJ par photocatalyse en présence des rayonnements solaires. ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et à pH naturel ($6,3 \pm 0,5$)).

D'après les courbes linéaires obtenues en traçant $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps de traitement (Figure IV.40), la cinétique de la minéralisation est d'ordre 1.

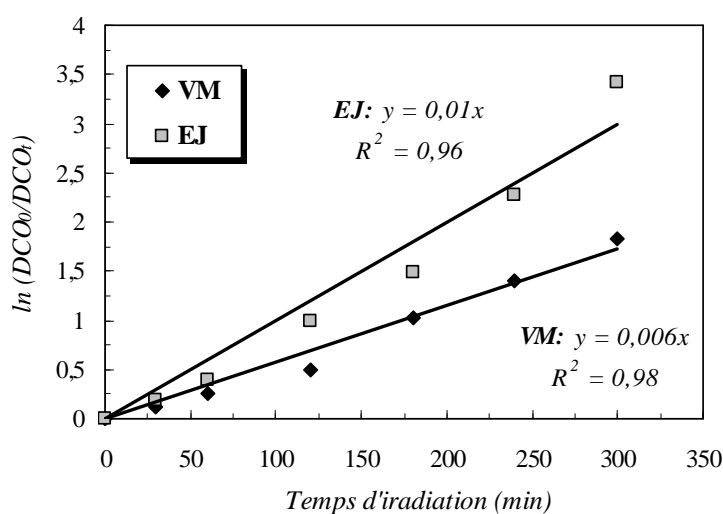


Figure IV.40 : Cinétique de la minéralisation du VM et l'EJ par photocatalyse hétérogène sous le rayonnement solaire. ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, à pH=6,3 \pm 0,5).

Les constantes de la vitesse de dégradation sont égales à $0,01 \text{ min}^{-1}$ pour l'EJ et de $0,006 \text{ min}^{-1}$ pour le VM. La vitesse de minéralisation de l'EJ est 1,7 fois supérieure de celle du VM. Ce résultat était attendu vue les résultats obtenus pour les expérimentations de photolyse directe et de la photocatalyse. Ce qui indique que le colorant le mieux dégradé par photolyse et photocatalyse (EJ) est le colorant le mieux minéralisé.

Le Tableau IV.5 montre une comparaison entre les constantes de vitesse de décoloration et de minéralisation.

Tableau IV.5 : Comparaison entre les constantes de vitesse de décoloration et celles de minéralisation par photocatalyse hétérogène sous le rayonnement solaire.

Colorant	K_{app} de décoloration (min^{-1})	K_{DCO} de minéralisation (min^{-1})
EJ	0,21	0,010
VM	0,15	0,006

Les résultats montrent que les constantes de la vitesse de décoloration sont nettement supérieures que celles de la minéralisation avec un rapport de 26 pour l'EJ et de 21 pour le VM. Ceci indique clairement que la DCO diminue durant le temps d'irradiation mais d'une façon plus lente en comparaison avec la vitesse de décoloration, indiquant que ces derniers ne sont pas directement minéralisés, mais transformés en photoproduits intermédiaires. Ces photoproduits générés peuvent présenter des cycles de dégradation qui nécessitent un temps plus long pour leur minéralisation totale. La lumière solaire est donc une source de traitement des eaux usées qui a un effet bénéfique pour les pays à fort taux d'ensoleillement.

V. CONCLUSION

Les deux colorants étudiés: le Vert de Malachite (VM) et l'Eosine Jaunâtre (EJ) sont facilement dégradés par le procédé photocatalytique en présence de TiO_2 dans une suspension aqueuse et sous l'irradiation UV à 365 nm. Leur dégradation suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood et la vitesse de leur dégradation est bien décrite par une cinétique de pseudo premier ordre.

Lors de la photocatalyse, l'oxydation (DCO) et la minéralisation (COT) diminuent en fonction du traitement mais plus lentement que la décoloration, ceci confirme que le traitement des deux colorants par le procédé photocatalytique conduit à la diminution de la teneur en matière organique, cependant cela nécessite une durée de traitement relativement plus étendue. D'autre part, le suivi de l'évolution du rapport [Polluant]/DCO montre que les sous produits de dégradation entrent en compétition avec la molécule cible et limitent ainsi la vitesse de sa minéralisation totale. La détermination du rapport DCO/COT a mis en évidence la présence de sous produits de dégradation récalcitrants qui peuvent être oxydés mais difficilement minéralisés en CO_2 .

La plus rapide décoloration et minéralisation remarquées du colorant anionique (EJ) en comparaison avec le colorant cationique (VM) à pH naturel est une indication que le type du colorant, son caractère ionique, et sa formule moléculaire peuvent être des facteurs déterminants influençant sa vitesse de dégradation.

La structure cristalline mixte, TiO₂ P25, a montré une meilleure activité photocatalytique pour dégrader les deux colorants étudiés en comparaison avec le TiO₂ en phase anatase pure (millennium). En outre, Le TiO₂ avec larges particules et petite surface spécifique (P25 and PC50) était plus efficace pour la dégradation de l'Eosine Jaunâtre et le Vert de Malachite en comparaison avec les catalyseurs avec petite taille de particules et grande surface spécifique (PC500 and PC100).

Avec presque tous les catalyseurs testés (P25, PC100, PC105, PC50, PC500), la vitesse de décoloration du colorant anionique EJ était significativement augmentée à des conditions acides. Alors qu'une amélioration de la décoloration a été trouvée à des conditions alcalines pour le colorant cationique VM, cet effet inverse est directement corrélé à l'état d'ionisation de la surface du catalyseur et la charge de la molécule étudiée. Le taux de décoloration des deux colorants varie en milieu acide avec l'acide utilisé pour ajuster le pH dans l'ordre: H₂SO₄ > HCl > HClO₄.

L'étude de l'effet de différents paramètres opératoires montre que l'efficacité du procédé photocatalytique en présence de P25 peut être améliorée en travaillant à faible concentration en polluant, à une concentration optimale en catalyseur de 1,5 g L⁻¹ et à un flux lumineux important. L'augmentation de la température a légèrement augmenté l'efficacité de la dégradation des deux colorants, ceci a été attribué à l'augmentation de l'adsorption en augmentant la température. Une amélioration des constantes de vitesse de dégradation des deux colorants a été également observée en ajoutant le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ à des concentrations modérées.

La présence des anions (Cl⁻, HCO₃⁻, HPO₄²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) inhibent l'adsorption et la décoloration photocatalytique de l'EJ et accélèrent celles du VM. Cet effet inverse peut être attribué à la charge ionique du colorant, L'effet inhibiteur des ions des sels sur la dégradation de l'EJ est dû à leur effet piègeur des trous positifs et des radicaux hydroxyle. Cependant, dans le cas du colorant cationique VM, la réaction de ces ions avec les trous positifs n'aura pas d'effet sur sa vitesse de dégradation, car la dégradation due à l'attaque directe des trous n'est pas possible dans le cas des colorants cationiques. Ainsi, l'accélération de la dégradation

de ce colorant par l'addition des sels peut être expliquée par la production dans le milieu de espèces radicalaires (Cl^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-}) qui peuvent contribuer à la réaction de dégradation.

Le fort effet inhibiteur ou accélérateur des ions Cl^- et HCO_3^- dépend d'une manière compliquée du pH de la solution, du type de sel et de la concentration en sel. La vitesse de dégradation des deux colorants a été significativement inhibée en présence du mélange de H_2O_2 et HCO_3^- , ceci est lié à leur interaction au cours de la réaction photocatalytique. La comparaison des effets des contre-cations du Cl^- (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Ba^{2+}) montre qu'ils ont peu d'influence sur la constante de vitesse de dégradation de l'Eosine Jaunâtre et le Vert de Malachite.

Dans toutes les expériences, la dégradation photocatalytique des deux colorants a été généralement constatée en corrélation avec l'adsorption dans l'obscurité.

L'efficacité de la dégradation des deux colorants sous les irradiations solaires est plus importante par rapport aux irradiations artificielles.

PARTIE 3:

Modélisation de la dégradation photocatalytique
de l'EJ et le VM

I. INTRODUCTION

Dans cette partie de cette étude, la dégradation photocatalytique du Vert de Malachite (VM) et de l'Eosine Jaunâtre (EJ), en présence des nano-particules de dioxyde de titane (TiO_2) et la lumière UV a été appréhendée en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse (RSM).

L'étude paramétrique (dite étude d'un facteur à la fois ou OFAT (one factor at a time)) effectuée dans la deuxième partie de ce chapitre a révélé l'impacte très important de certains facteurs sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique du VM et l'EJ, notamment: le type du catalyseur, le pH et la concentration du catalyseur. Hors, l'effet de ces paramètres peuvent s'interférer. Un plan factoriel complet composé de trois facteurs à trois niveaux a été donc utilisé pour examiner l'effet de la taille des particules du catalyseur, de la concentration du catalyseur et du pH de la solution sur les deux réponses choisies: le taux d'adsorption (Y_{ads}) et le taux de dégradation ($Y_{\text{dég}}$). Pour cela nous avons utilisé trois catalyseurs de la série millennium qui sont constitués de la même phase cristalline (anatase) et ne se différencie que par leurs tailles des particules. Un modèle de régression a été développé pour relier les deux réponses aux divers facteurs. Cette méthode présente l'avantage non seulement de quantifier et de comparer les effets principaux des différents paramètres, mais aussi de distinguer les interactions possibles entre ces paramètres qui ne peuvent pas être révélées par les méthodes classiques.

En s'appuyant sur cette méthode, on a pu faire ressortir l'effet de la taille des particules du catalyseur TiO_2 anatase : 8 nm (PC500), 16 nm (PC100) et 24 nm (PC105), de la concentration du catalyseur (0,2, 1 et 1,8 g L^{-1}) et du pH de la solution (4, 6 et 8) sur les rendements de dégradation $Y_{\text{dég}}$ et d'adsorption Y_{ads} des deux colorants choisis. On a pu également déterminer les interactions des paramètres étudiés et les conditions optimales de fonctionnement du procédé.

Notre démarche pourra être résumée en trois étapes essentielles. Une première, durant laquelle le nombre et les niveaux des paramètres à tester sont choisis. Un modèle polynomiale sera proposé et sa validité discutée. Une deuxième étape, basée sur l'utilisation des graphes des effets des facteurs, permettra d'évaluer les effets des différents paramètres sur les performances du procédé. Enfin, en dernière étape, une optimisation et une identification des interactions entre les trois facteurs sont réalisées grâce aux graphes des interactions et les surfaces de réponse.

II. PRESENTATION DU PLAN D'EXPERIENCES

II.1. Domaine expérimental

Avant d'organiser les essais d'adsorption et de dégradation qui nous permettront de répondre aux questions qui restent pendantes, il est impératif de définir le domaine d'étude de chacun des facteurs. Un choix adéquat des domaines de variation des paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié.

Le plan d'expériences à réaliser est composé de trois facteurs: la taille des particules du catalyseur (nm), le pH de la solution et la concentration du catalyseur (g L^{-1}), qui agissent sur les deux réponses : «le taux d'adsorption (Y_{ads} (%))» et «le taux de dégradation ($Y_{\text{dég}}$ (%))»; et puisque ces facteurs possèdent des dimensions (unités) différentes, on ne peut pas les comparer, cela nous contraint à faire un codage sur les niveaux des facteurs en définissant les variables centrées réduites qui permettant de représenter sous forme de matrice les différents essais à mener. La variable centrée réduite X correspond à un changement de variable tel que :

$$x = \frac{X - X_0}{\Delta X} \quad \text{IV.1}$$

avec :

X : Valeur de la variable d'origine;

X_0 : Valeur médiane de l'intervalle étudié;

ΔX : Valeur du demi-domaine de l'intervalle étudié qui est nommée « pas ».

Ce codage permet de traiter les données adimensionnelles et les modéliser à partir des données brutes. La valeur codée (+1) est affectée à la valeur réelle maximale de chaque paramètre, la valeur codée (-1) est affectée à la valeur réelle minimale de chaque paramètre. La valeur codée (0) est affectée à la valeur réelle intermédiaire (moyenne) de chaque paramètre.

Compte tenu des résultats des expériences préliminaires précédentes, le domaine expérimental choisi pour les trois paramètres est le suivant :

La concentration du TiO_2 (X_1) :

- Niveau (-1): $0,2 \text{ g L}^{-1}$, en dessous de cette limite la cinétique est très lente.

- Niveau (+1): $1,8 \text{ g L}^{-1}$, au delà de cette limite l'absorption de la lumière est totale et le taux de dégradation ne varie plus avec ce paramètre.

Le pH (X_2):

- Niveau (-1) : pH= 4, représente le milieu acide.
- Niveau (+1) : pH= 8, représente le milieu basique.

La taille des particules du catalyseur (X_3), les catalyseurs ont été choisis en tenant compte et en respectant un pas fixe entre les tailles des particules des trois catalyseurs: le PC500 (8 nm), PC100 (16 nm) et le PC105 (24 nm).

- Niveau (-1): 8 nm (PC500).
- Niveau (+1): 24 nm (PC105).

Le domaine expérimental des trois facteurs de ce plan d'expérience est résumé dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1: Domaine expérimental

Niveaux	-1	0	+1
X_1 : Taille des particules	8 nm (PC500)	16 nm (PC100)	24 nm (PC105)
X_2 : [TiO₂] (g L⁻¹)	0,2	1,0	1,8
X_3 : pH	4,0	6,0	8,0

Pour toutes les expériences, la concentration du colorant, le flux lumineux et la température de la solution ont été maintenus constants ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, T= 20 °C, I= 2,5 mW cm⁻²).

II.2. Choix du plan d'expérience

Pour simplifier la mise en place du plan, nous avons choisi un plan complet à trois niveaux qui étudie toutes les combinaisons possibles des 3 facteurs pris en considération dans l'expérience. Les plans factoriels complets sont des plans dits sans risque car ils permettent de déterminer tous les effets et toutes les interactions sans ambiguïtés. Les essais sont réalisés de telle sorte que les coefficients sont estimés avec une variance minimale. Leur simplicité d'exploitation assure un bon "rendement" par rapport aux résultats obtenus.

III. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

III.1. Choix des réponses du modèle

La réponse expérimentale principale mesurée est: le taux de dégradation du colorant par photocatalyse après 15 minutes de la réaction « $Y_{dég}$ ». La deuxième réponse: le taux d'adsorption à l'équilibre (après 30 min à l'obscurité) « Y_{ads} » est étudiée dans le but de détecter les éventuelles corrélations existantes entre les deux réponses. Ces deux réponses sont calculées par les deux formules suivantes :

$$\text{Le taux d'adsorption } (Y_{ads}): \quad Y_{ads}(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{IV.2}$$

$$\text{Le taux de dégradation } (Y_{dég}) : \quad Y_{dég}(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{IV.3}$$

avec :

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg L^{-1}) ;

C_e : Concentration à l'équilibre du colorant (mg L^{-1}) ;

C_t : Concentration à l'instant t du colorant (mg L^{-1}).

L'étude de l'influence de la taille des particules du catalyseur, de sa concentration et du pH sur la réponse expérimentale (Y%) permet de calculer les coefficients (b_0, b_1, b_2, \dots) du modèle mathématique en utilisant un calcul matriciel ou un logiciel de traitement des données, par la méthode des moindres carrés.

Pour calculer les coefficients du modèle, on a à résoudre le système matriciel suivant:

$$Y = X B \quad \text{IV.4}$$

avec :

Y : matrice des réponses ;

X : matrice du modèle ;

B : matrice des coefficients.

La résolution de ce système par la méthode des moindres carrés est obtenue par la formule suivante:

$$B = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad \text{IV.5}$$

avec :

X^t : est la matrice transposée de X.

Lorsque l'on utilise un modèle du deuxième degré, la réponse Y est estimée à l'aide d'un polynôme de degré 2. Dans notre étude nous avons étudié trois facteurs, donc il faudra estimer 10 coefficients :

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad \text{IV.6}$$

On aura à estimer des termes appartenant à 4 familles :

b_0 : terme constant;

b_1, b_2, b_3 : termes du premier degré;

b_{11}, b_{22}, b_{33} : termes carrés;

b_{12}, b_{13}, b_{23} : termes d'interactions du premier ordre;

x_1, x_2, x_3 : variables codées.

III.2. Matrice d'expériences

Le nombre d'expériences à réaliser pour l'étude de trois facteurs: la taille des particules du catalyseur (X_1), la concentration du colorant (X_2) et le pH de la solution (X_3), sur les trois niveaux par un plan complet est de 3^3 , soit 27 expériences, plus 2 expériences au centre du domaine d'étude pour le calcul de l'erreur expérimentale. La matrice définissant les conditions des expériences à trois variables est présentée dans le Tableau IV.2. La matrice d'expériences est construite comme suit: chaque facteur du plan dans une colonne (d'où k colonnes), et chaque expérience sur une ligne (d'où n lignes).

Tableau IV.2: Matrice d'expériences pour les deux colorants (VM et EJ).

N°	Variables codées			Variables réelles		
	x_1 (Taille des particules)	x_2 [TiO ₂]	x_3 (pH)	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1	8	0,2	4
2	-1	-1	0	8	0,2	6
3	-1	-1	1	8	0,2	8
4	-1	0	-1	8	1,0	4
5	-1	0	0	8	1,0	6
6	-1	0	1	8	1,0	8
7	-1	1	-1	8	0,8	4
8	-1	1	0	8	0,8	6
9	-1	1	1	8	0,8	8
10	0	-1	-1	16	0,2	4
11	0	-1	0	16	0,2	6
12	0	-1	1	16	0,2	8
13	0	0	-1	16	1,0	4
14	0	0	0	16	1,0	6
15	0	0	0	16	1,0	6
16	0	0	0	16	1,0	6
17	0	0	1	16	1,0	8
18	0	1	-1	16	1,8	4
19	0	1	0	16	1,8	6
20	0	1	1	16	1,8	8
21	1	-1	-1	24	0,2	4
22	1	-1	0	24	0,2	6
23	1	-1	1	24	0,2	8
24	1	0	-1	24	1,0	4
25	1	0	0	24	1,0	6
26	1	0	1	24	1,0	8
27	1	1	-1	24	1,8	4
28	1	1	0	24	1,8	6
29	1	1	1	24	1,8	8

Les points expérimentaux pour les deux colorants son distribués uniformément dans un cube (Figure IV.1).

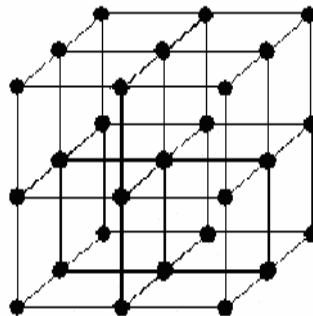


Figure IV.1 : Représentation des points expérimentaux dans le domaine d'étude.

III.3. Résultats d'expériences

Selon les coordonnées de chaque essai pour le plan complet (Tableau V. 1) nous avons réalisé deux séries d'expériences. La première série concerne l'adsorption du colorant sur le catalyseur et la deuxième concerne la dégradation photocatalytique du colorant. Les résultats des expériences sont récapitulés dans les Tableaux IV.3 et IV.4 pour l'ÆJ et le VM, respectivement. Le temps de contact à l'obscurité des deux colorants avec les trois catalyseurs utilisés est fixé à 30 minutes pour les expériences de l'adsorption et à 15 minutes pour celles de la photocatalyse.

Tableau IV.3: Matrice d'expériences et résultats des réponses de l'ÆJ.

N° d'exp	X ₁ (Taille des particules)	X ₂ [TiO ₂]	X ₃ (pH)	Taux d'adsorption (%)	Taux de dégradation (%)
1	-1	-1	-1	51,56	62,55
2	-1	-1	0	35,46	46,62
3	-1	-1	1	25,55	27,91
4	-1	0	-1	74,13	91,69
5	-1	0	0	43,53	60,49
6	-1	0	1	24,24	34,94
7	-1	1	-1	95,52	99,55
8	-1	1	0	60,54	75,61
9	-1	1	1	34,25	33,79
10	0	-1	-1	63,54	63,54
11	0	-1	0	43,25	54,25
12	0	-1	1	27,54	38,41
13	0	0	-1	74,33	78,34
14	0	0	0	41,36	65,98
15	0	0	0	45,24	63,11
16	0	0	0	43,11	61,54
17	0	0	1	20,48	43,44
18	0	1	-1	81,54	93,95
19	0	1	0	48,54	70,54
20	0	1	1	13,54	38,54
21	1	-1	-1	76,56	54,25
22	1	-1	0	52,54	62,25
23	1	-1	1	31,51	53,11
24	1	0	-1	80,82	77,97
25	1	0	0	40,06	71,49
26	1	0	1	14,96	61,54
27	1	1	-1	76,18	87,23
28	1	1	0	37,54	79,55
29	1	1	1	4,36	48,54

Tableau IV.4: Matrice d'expériences et résultats des réponses du VM.

N° d'exp	X ₁ (Taille des particules)	X ₂ [TiO ₂]	X ₃ (pH)	Taux d'adsorption (%)	Taux de dégradation (%)
1	-1	-1	-1	10,25	08,35
2	-1	-1	0	17,67	17,54
3	-1	-1	1	45,54	22,54
4	-1	0	-1	17,28	18,98
5	-1	0	0	36,66	30,87
6	-1	0	1	64,73	40,75
7	-1	1	-1	28,52	26,54
8	-1	1	0	47,55	42,35
9	-1	1	1	73,54	51,65
10	0	-1	-1	14,25	11,25
11	0	-1	0	16,25	18,35
12	0	-1	1	23,21	20,54
13	0	0	-1	20,11	18,83
14	0	0	0	24,11	25,54
15	0	0	0	23,84	24,35
16	0	0	0	24,54	27,51
17	0	0	1	35,11	33,97
18	0	1	-1	22,25	24,74
19	0	1	0	30,54	32,54
20	0	1	1	45,25	41,35
21	1	-1	-1	29,56	16,54
22	1	-1	0	09,65	16,35
23	1	-1	1	15,55	18,11
24	1	0	-1	23,47	18,21
25	1	0	0	18,54	25,17
26	1	0	1	17,94	26,98
27	1	1	-1	24,54	23,45
28	1	1	0	17,54	30,54
29	1	1	1	22,54	34,65

IV. DISCUSSION DES RESULTATS

IV.1. Evaluation de la qualité du modèle

IV.1.1. La régression linéaire

Les Figures IV.2 (A et B) et IV.3 (C et D) sont très représentatifs de la qualité du modèle puisqu'ils présentent deux types de valeurs, l'une étant les valeurs expérimentales mesurées et représentées par le nuage des points, et l'autre des valeurs théorique prédites tirées du modèle mathématique et représentées par la droite linéaire. Dans les quatre graphiques (A, B, C et D) qui représentent les deux réponses étudiées Y_{ads} (%) et $Y_{dég}$ (%) pour l'EJ (A et B) et le VM (C et D), la majorité des points sont agglomérés près de la droite, tandis que quelques points sont un peu dispersés autour de la droite.

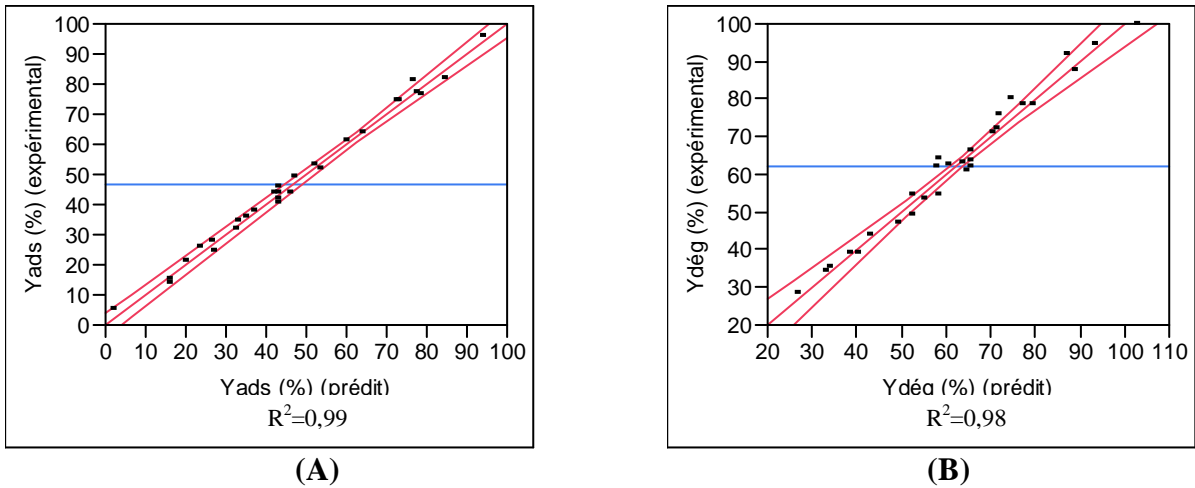


Figure IV. 2 : Régression linéaire pour l'EJ (A : adsorption et B : dégradation).

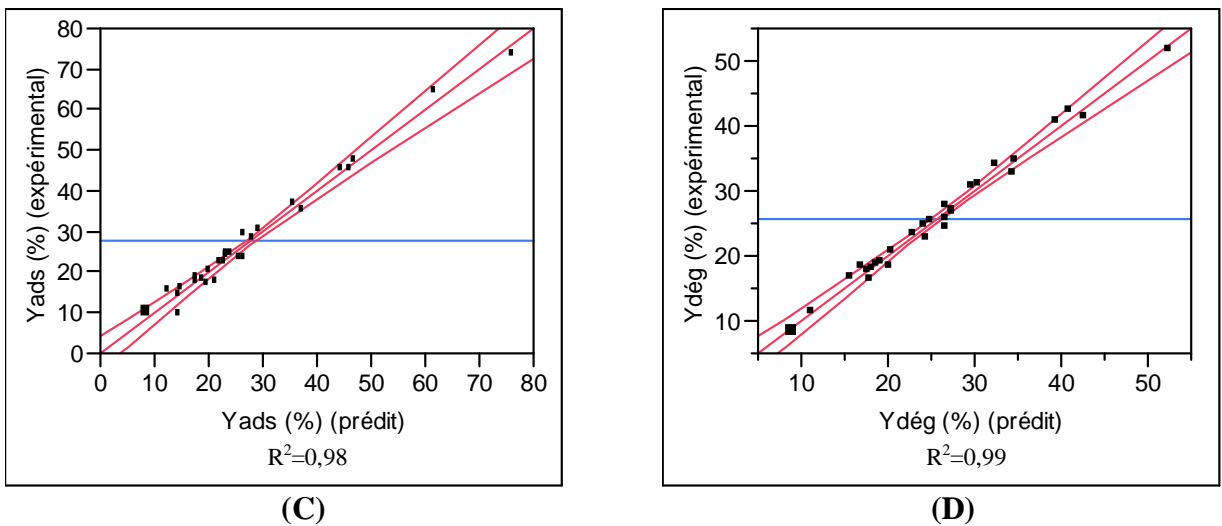


Figure IV. 3 : Régression linéaire pour le VM (C: adsorption et D: dégradation).

La déviation de ces points par rapport à la droite représente le résidu. L'estimateur descriptif de la qualité du modèle « R^2 » pour l'adsorption est de 0,99 pour l'EJ et de 0,98 pour le VM, et pour la dégradation photocatalytique « R^2 » est de l'ordre de 0,98 pour l'EJ et de 0,99 pour le VM. Les valeurs proches de l'unité de R^2 signifient que le modèle polynôme du second degré explique bien les résultats expérimentaux pour l'adsorption et la dégradation photocatalytique des deux colorants choisis.

IV.1.2. Examen des résidus

Les calculs statistiques qui permettent de savoir si les effets sont significatifs sont de calculer les intervalles de confiance qui font intervenir le calcul de Y résiduel. L'estimation du modèle mathématique mène à calculer les résidus par la formule suivante:

$$Y \text{ résiduel} = Y \text{ expérimental} - Y \text{ prédit} \quad \text{IV.7}$$

On remplace les valeurs mesurées (expérimentales) et les valeurs calculées (prédites) pour chaque essai; on a alors les valeurs des résidus, ces dernières sont données dans les Tableaux IV.5 et IV.6 pour l'EJ et le VM, respectivement.

Tableau IV.5: Valeurs résiduelles pour l'ÆJ.

N° d'exp	Taux d'adsorption (Y_{ads} (%))			Taux de dégradation (Y_{deg} (%))		
	expérimentale	prédit	résiduel	expérimentale	prédit	résiduel
1	51,56	52,39	-0,83	62,55	64,53	-1,98
2	35,46	35,19	0,26	46,62	49,31	-2,69
3	25,55	24,69	0,85	27,91	26,06	1,84
4	74,13	72,27	1,85	91,69	87,15	4,53
5	43,53	46,17	-2,64	60,49	64,48	-3,99
6	24,24	26,78	-2,54	34,94	33,79	1,14
7	95,52	94,11	0,34	99,55	102,04	-2,49
8	60,54	60,18	0,35	75,61	71,93	3,67
9	34,25	31,89	2,35	33,79	33,81	-0,02
10	63,54	64,12	-0,58	63,54	58,37	5,16
11	43,25	42,06	1,18	54,25	52,35	1,89
12	27,54	26,71	0,82	38,41	38,32	0,08
13	74,33	72,92	1,40	78,34	79,61	-1,27
14	41,36	43,02	-1,66	65,98	65,35	0,63
15	45,24	43,02	2,21	63,11	65,35	-2,24
16	43,11	43,02	0,08	61,54	65,35	-3,81
17	20,48	19,84	0,63	43,44	43,07	0,37
18	81,54	84,73	-3,19	93,95	93,13	0,82
19	48,54	47,00	1,53	70,54	70,62	-0,08
20	13,54	15,98	-2,44	38,54	40,10	-1,56
21	76,56	78,79	-2,23	54,25	57,44	-3,20
22	52,54	51,87	0,66	62,25	60,64	1,60
23	31,51	31,66	-0,15	53,11	55,82	-2,71
24	80,82	76,51	4,30	77,97	77,31	0,65
25	40,06	42,81	-2,75	71,49	71,46	0,03
26	14,96	15,83	-0,87	61,54	57,58	3,95
27	76,18	77,24	-1,06	87,23	89,45	-2,22
28	37,54	36,77	0,76	79,55	74,55	4,99
29	4,364	3,01	1,34	48,54	51,63	-3,09

Tableau IV.6: Valeurs résiduelles pour le VM.

N° d'exp	Taux d'adsorption (Y_{ads} (%))			Taux de dégradation (Y_{deg} (%))		
	expérimental	prédit	résiduel	expérimental	prédit	résiduel
1	10,25	8,21	2,04	8,35	8,79	-0,45
2	17,67	21,28	-3,61	17,54	17,52	0,02
3	45,54	44,72	0,81	22,54	24,16	-1,62
4	17,28	19,67	-2,39	18,98	19,03	-0,05
5	36,66	35,45	1,21	30,87	30,23	0,63
6	64,73	61,58	3,15	40,75	39,35	1,39
7	28,52	28,35	0,17	26,54	27,15	-0,61
8	47,54	46,82	0,72	42,35	40,84	1,50
9	73,54	75,65	-2,10	51,65	52,45	-0,80
10	14,25	14,35	-0,10	11,25	11,07	0,18
11	16,25	14,70	1,54	18,35	16,66	1,68
12	23,21	25,41	-2,20	20,54	20,16	0,37
13	20,11	20,01	0,09	18,83	18,59	0,23
14	24,11	23,34	0,76	25,54	26,50	-0,96
15	23,83	23,34	0,49	24,35	26,50	-2,15
16	24,54	23,34	1,19	27,51	26,50	1,00
17	35,11	37,03	-1,91	33,97	32,32	1,64
18	22,25	22,88	-0,62	24,74	24,08	0,73
19	30,54	29,19	1,35	32,54	34,24	-1,70
20	45,25	45,86	-0,60	41,35	42,39	-1,04
21	29,56	26,66	2,89	16,54	15,30	1,23
22	9,65	14,29	-4,64	16,35	17,76	-1,40
23	15,55	12,27	3,27	18,11	18,13	-0,02
24	23,47	26,51	-3,04	18,21	20,11	-1,90
25	18,54	17,40	1,141	25,17	24,73	0,44
26	17,94	18,65	-0,70	26,98	27,26	-0,28
27	24,54	23,57	0,97	23,45	22,81	0,63
28	17,54	17,73	-0,18	30,54	29,59	0,94
29	22,54	22,24	0,29	34,65	34,29	0,36

En général, un modèle correspond bien aux données si les différences entre les valeurs observées (expérimentales) et les valeurs prédites par le modèle sont de petite taille et impartiales. D'après les résultats trouvés, on remarque que certains points présentent des erreurs relatives supérieures par rapport aux autres valeurs, ceci est dû à l'expérimentation, à la précision et aussi à la qualité du modèle qui est le résultat de plusieurs tentatives de calculs. Les valeurs expérimentales de la réponse Y (prédites) sont comparées aux valeurs de Y (résiduelles) calculées par le modèle et leur différence est appelée résidu. Ces résidus permettent de vérifier la qualité du modèle. Ils sont présentés sur les Figures IV.4 et IV.5 pour l'EJ et le VM, respectivement.

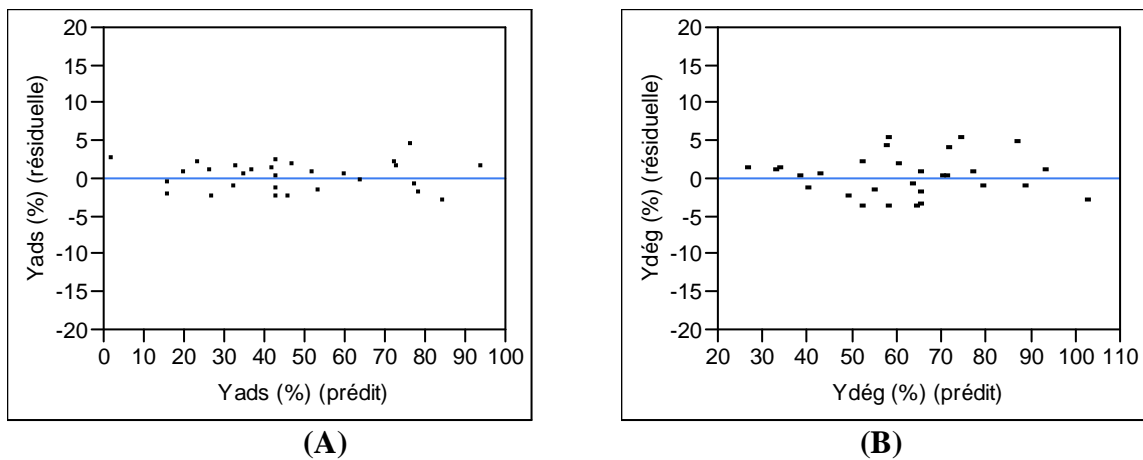


Figure IV. 4 : Représentation graphique des résidus pour l'EJ (A: adsorption et B: dégradation)

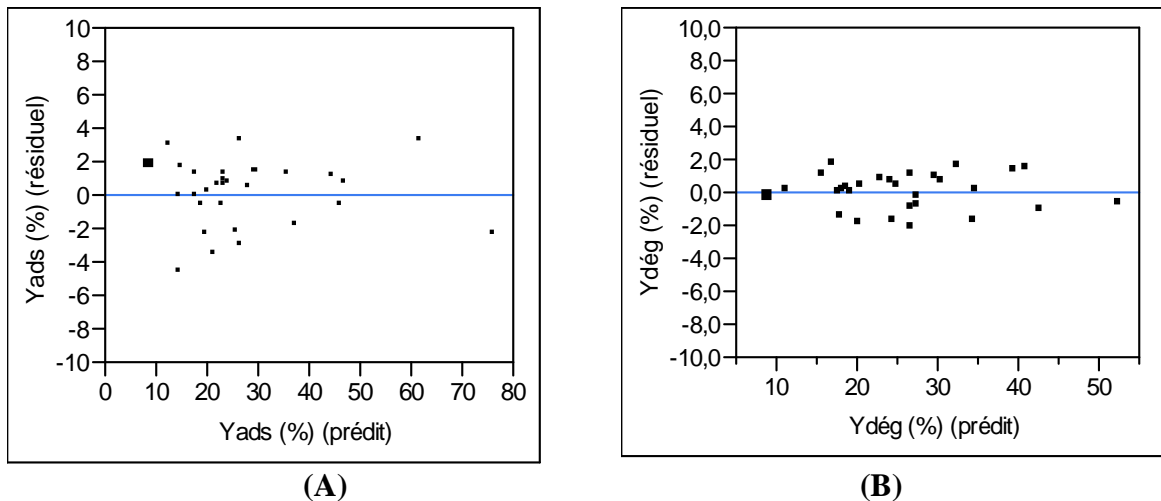


Figure IV. 5 : Représentation graphique des résidus pour le VM (A: adsorption et B: dégradation).

Les Figure IV.4 et IV.5 montrent que les valeurs des résidus sont faibles, sauf pour quelques points qui n'ont pas dépassé les 5 %. La dispersion des points ne présente pas vraiment de

tendance particulière (répartition au hasard), montrant que le modèle du 2^{ème} degré explique bien les résultats expérimentaux.

IV.2. Estimation des coefficients de régression

Les effets individuels et les interactions des différents facteurs ont été estimés (Tableau IV.7). Un coefficient avec un signe (+) signifie que le facteur a un effet synergétique (l'augmentation du facteur engendre une augmentation de la réponse). Par contre, un signe (-) met en évidence un effet antagoniste du facteur (l'augmentation du facteur engendre une diminution de la réponse).

La valeur de $Prob > t$ indique la signification de l'effet, si cette valeur est inférieure à 0,01, l'effet est statistiquement significatif. Le logiciel de traitement indique la signification de la valeur par placer une étoile à côté de la valeur.

Tableau IV.7 : Estimation des coefficients de régression.

Coefficients		EJ				VM			
		Y _{ads}	Prob > t	Y _{dég}	Prob > t	Y _{ads}	Prob > t	Y _{dég}	Prob > t
Coefficient moyen	b₀	43,02	<0,001	65,63	<0,001	23,34	<0,001	26,50	<0,001
Coefficients principaux	b₁	-1,68	0,0053	3,48	<0,001	-09,02	<0,001	-2,75	<0,001
	b₂	2,47	0,0002	9,13	<0,001	7,24	<0,001	8,79	<0,001
	b₃	-26,45	<0,001	-18,26	<0,001	8,50	<0,001	6,86	<0,001
Coefficients d'interaction	b₁₂	-10,02	<0,0004	-2,18	<0,0082	-5,52	<0,001	-2,87	<0,001
	b₁₃	-3,79	<0,00054	8,40	<0,001	-12,44	0,0005	-3,29	<0,001
	b₂₃	-7,83	<0,001	-8,24	<0,001	2,98	<0,0054	2,32	<0,0006
Termes carrés	b₁₁	1,47	0,0192	2,62	0,0593	3,08	0,0046	0,98	0,0831
	B₂₂	1,50	0,1016	-3,85	0,0083	-1,39	0,1605	-1,05	0,0646
	B₃₃	3,35	0,0012	-4,00	0,0065	5,17	<0,001	-1,04	0,0666

Les équations suivantes ont été retenues, notant que seules les valeurs statistiquement significatives sont apparues.

i) Pour l'Eosine Jaunâtre :

$$Y_{ads} = 43,02 + 0,68 x_1 + 2,47 x_2 + 0,26,09 x_3 + 1,5 x_2^2 + 3,35 x_3^2 + 0,10,12 x_1 x_2 + 0,3,79 x_1 x_3 + 0,7,83 x_2 x_3. \quad \text{IV.8}$$

$$Y_{dég} = 65,63 + 3,48 x_1 + 9,13 x_2 + 0,18,26 x_3 + 0,3,85 x_2^2 + 0,4,00 x_3^2 + 0,2,18 x_1 x_2 + 8,40 x_1 x_3 + 0,8,24 x_2 x_3. \quad \text{IV.9}$$

ii) Pour le Vert de Malachite :

$$Y_{ads} = 23,34 + 0,09,02 x_1 + 7,24 x_2 + 8,50 x_3 + 3,08 x_1^2 + 5,17 x_3^2 + 0,5,52 x_1 x_2 + 0,12,44 x_1 x_3 + 2,98 x_2 x_3. \quad \text{IV.10}$$

$$Y_{dég} = 26,50 + 0,2,75 x_1 + 8,79 x_2 + 6,86 x_3 + 0,2,87 x_1 x_2 + 0,3,29 x_1 x_3 + 2,32 x_2 x_3. \quad \text{IV.11}$$

avec :

Y_{ads} : la réponse « taux d'adsorption » ;

$Y_{dég}$: la réponse « taux de dégradation photocatalytique » ;

x_1 : Taille des particules ;

x_2 : Concentration du catalyseur ;

x_3 : pH de la solution.

Les résultats des coefficients de régression calculés montrent que tous les effets principaux sont significatifs pour les deux réponses choisies et avec les deux colorants étudiés ($Prob > t < 0,01$). Dans le cas de l'EJ, le coefficient b_0 , qui représente la réponse au centre du domaine vaut 43,02 pour l'adsorption et 65,63 pour la dégradation photocatalytique. La dégradation photocatalytique élimine donc après 15 min de traitement environ 1,5 fois plus que l'adsorption sur le catalyseur à l'équilibre. Dans le cas du VM, le b_0 vaut 23,34 pour l'adsorption et 26,50 pour la dégradation photocatalytique. La dégradation photocatalytique dans une durée de 15 min élimine presque le même taux adsorbé du VM sur le catalyseur à l'équilibre d'adsorption. Les coefficients b_0 correspondants à l'adsorption et la dégradation de l'EJ sont nettement supérieurs à ceux correspondants au VM. Ceci peut être attribué aux différents facteurs telle que la complexité de la structure chimique du VM en comparaison avec l'EJ ce qui peut le rendre moins dégradé.

L'analyse des coefficients de régression donnés par le Tableau IV.7 montre que les coefficients de régression du 1^{er} degré pour le facteur pH (**EJ** : Y_{ads} : 26,45, $Y_{dég}$: 18,26 et **VM**: Y_{ads} : 8,50, $Y_{dég}$: 6,86) sont supérieures que ceux obtenus avec le facteur de la concentration du catalyseur (**EJ** : Y_{ads} : 2,54, $Y_{dég}$: 9,13 et **VM**: Y_{ads} : 7,24, $Y_{dég}$: 8,79) et ceux

obtenus avec la taille des particules (**EJ**: Y_{ads} : 1,68, $Y_{dég}$: 3,48 et **VM**: Y_{ads} : 9,02, $Y_{dég}$: 2,75). Ces résultats indiquent que, parmi les trois paramètres étudiés, le pH de la solution est le facteur le plus déterminant sur l'adsorption et la dégradation des deux colorants étudiés. En outre, la corrélation avec l'adsorption a été plus claire avec ce paramètre.

IV.3. Effets principaux des facteurs

Les Figures IV.6 et IV.7 représentent les effets principaux des trois facteurs: taille de particules (X_1), concentration du catalyseur (X_2) et pH de la solution (X_3) sur les deux réponses choisis (Y_{ads} et $Y_{dég}$), pour l'EJ et le VM, respectivement.

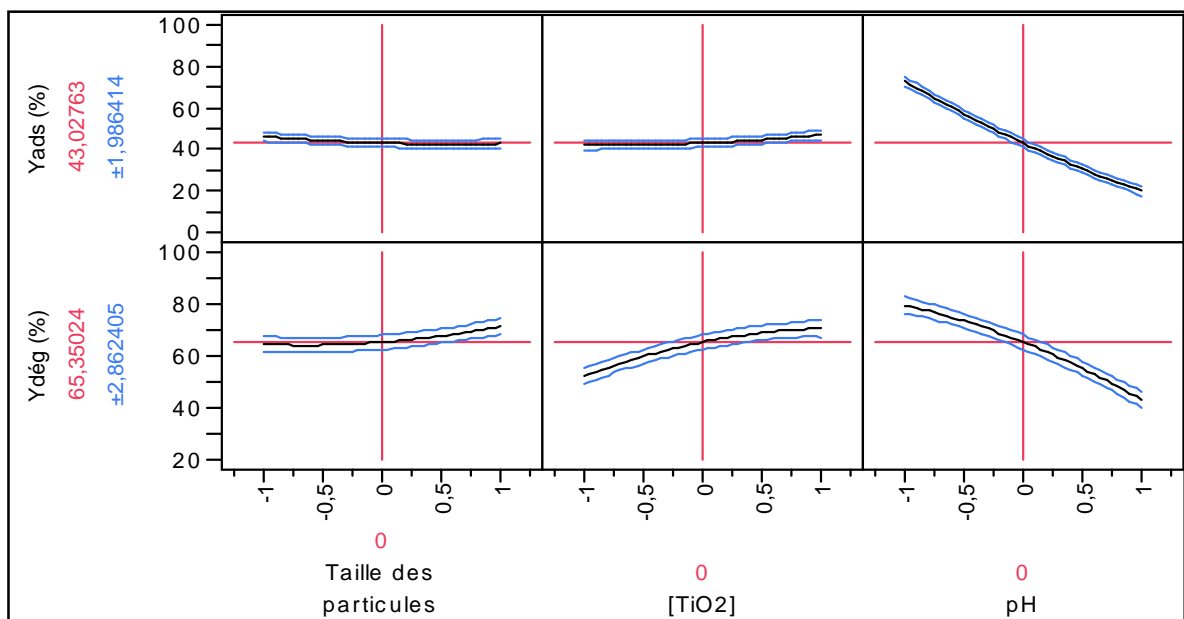


Figure IV.6 : Effets principaux des facteurs sur l'adsorption et la dégradation de l'EJ.

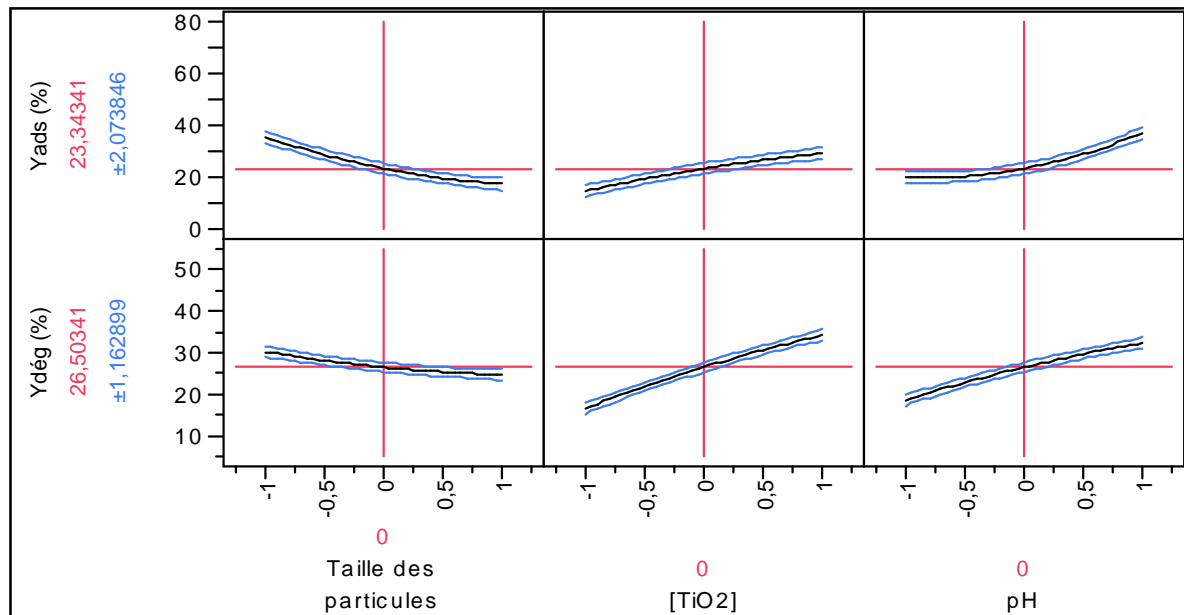


Figure IV.7 : Effets principaux des facteurs sur l'adsorption et la dégradation du VM.

L'analyse graphique de ces deux figures montre que, pour les trois paramètres étudiés, une forte corrélation est établie entre l'adsorption de chaque colorant et sa dégradation photocatalytique, où on remarque une augmentation de la dégradation lorsqu'une augmentation de l'adsorption est notée.

L'effet de pH est négatif sur l'adsorption et la dégradation de l'EJ, une augmentation du pH a diminué les taux d'adsorption et de dégradation de ce dernier. Contrairement à l'EJ, l'effet du pH est positif sur l'adsorption et la dégradation du VM, une augmentation du pH a provoqué une augmentation des taux d'adsorption et de dégradation de ce colorant. Ces résultats sont expliqués par la spéciation du catalyseur et du colorant en fonction du pH.

La concentration du catalyseur est le deuxième facteur le plus influent sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique des deux colorants. L'influence de la concentration du catalyseur a montré un effet positif sur l'adsorption tout au long du domaine étudié pour l'EJ et le VM, ce résultat est corrélé avec les taux de dégradation photocatalytique. En effet, l'augmentation de la concentration du catalyseur résulte en une augmentation de sa surface spécifique ce qui est en faveur des phénomènes d'adsorption et de dégradation.

La taille des particules du catalyseur a moins d'effet sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique de l'EJ et le VM en comparaison avec la concentration du catalyseur et le pH de la solution. Dans le cas de l'EJ, un meilleur taux de dégradation a été obtenu avec le catalyseur ayant la plus grande taille des particules (24 nm (P105)). Cependant ce résultat n'est pas corrélé avec l'adsorption, où on ne remarque pratiquement pas d'effet de ce facteur

sur le taux d'adsorption. En fait, la diffusion des irradiances UV pour les photocatalyseurs ayant de grandes tailles de particule est limitée, ce qui favorise la dégradation photocatalytique. Dans le cas du colorant cationique (VM), contrairement à l'EJ ce paramètre a eu un effet négatif, l'augmentation de la taille des particules du TiO_2 a engendré une diminution de la dégradation photocatalytique du VM et ce résultat est corrélé avec attribué la diminution de l'adsorption de ce colorant en augmentant la taille de particule, cette diminution de l'adsorption peut être expliquée par la petite surface spécifique du catalyseur ayant une grande taille de particule.

IV.4. Evaluation des interactions possibles entre les paramètres

Les valeurs des coefficients des deux colorants étudiés représentées dans le Tableau IV.7 montrent que tous les interactions du 1^{er} ordre: taille des particules du catalyseur ϕ concentration du catalyseur (X_1X_2), taille des particules du catalyseur ϕ pH (X_1X_3) et concentration du catalyseur ϕ pH (X_2X_3) sont tous significatifs pour les deux réponses étudiés (taux d'adsorption et de dégradation) ($Prob > t < 0,01$).

L'étude des graphiques des interactions fournit une méthode simple d'identification des interactions entre les variables (Figures IV.8 et IV.9). Notant qu'une interaction existe lorsque l'effet d'un facteur dépend du niveau de l'autre facteur, les profils d'intersection indiquent une interaction des facteurs, tandis que les profils parallèles sont un indicateur que les facteurs sont indépendants.

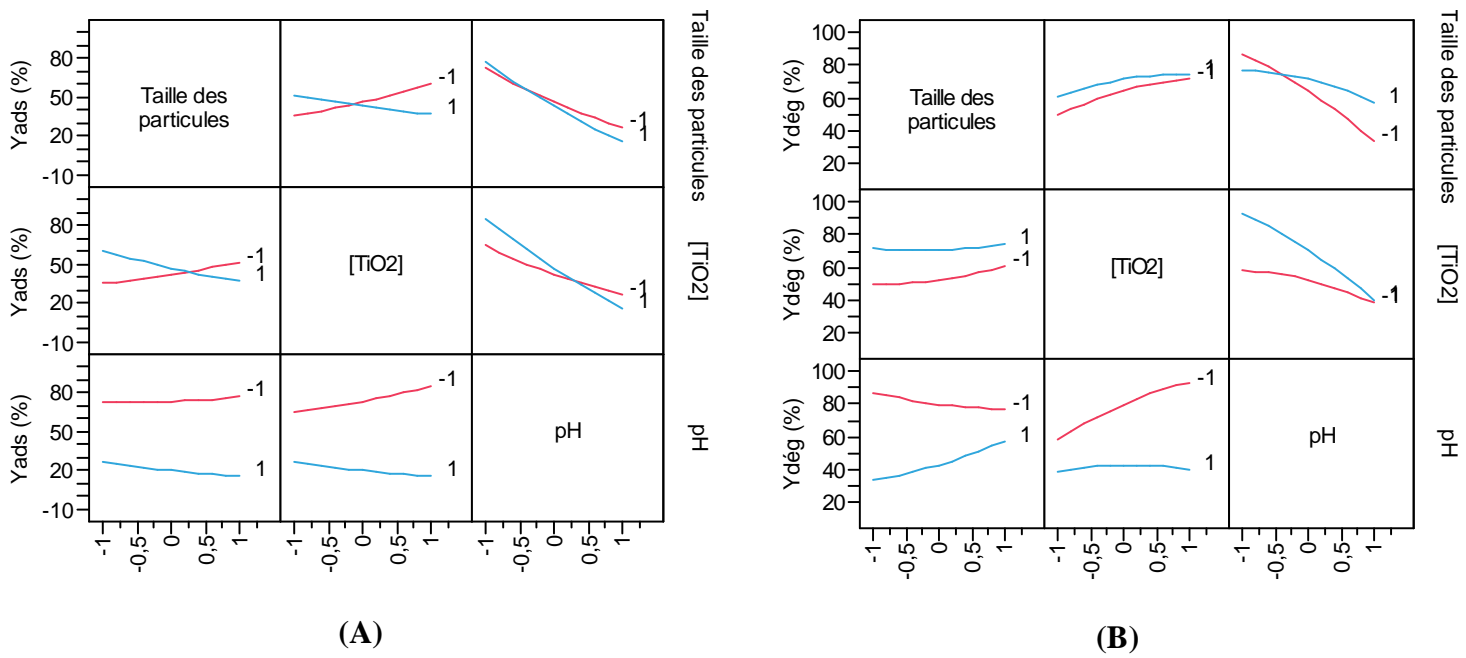


Figure IV.8 : Graphique des interactions pour l'EJ : (A : adsorption et B : Photocatalyse).

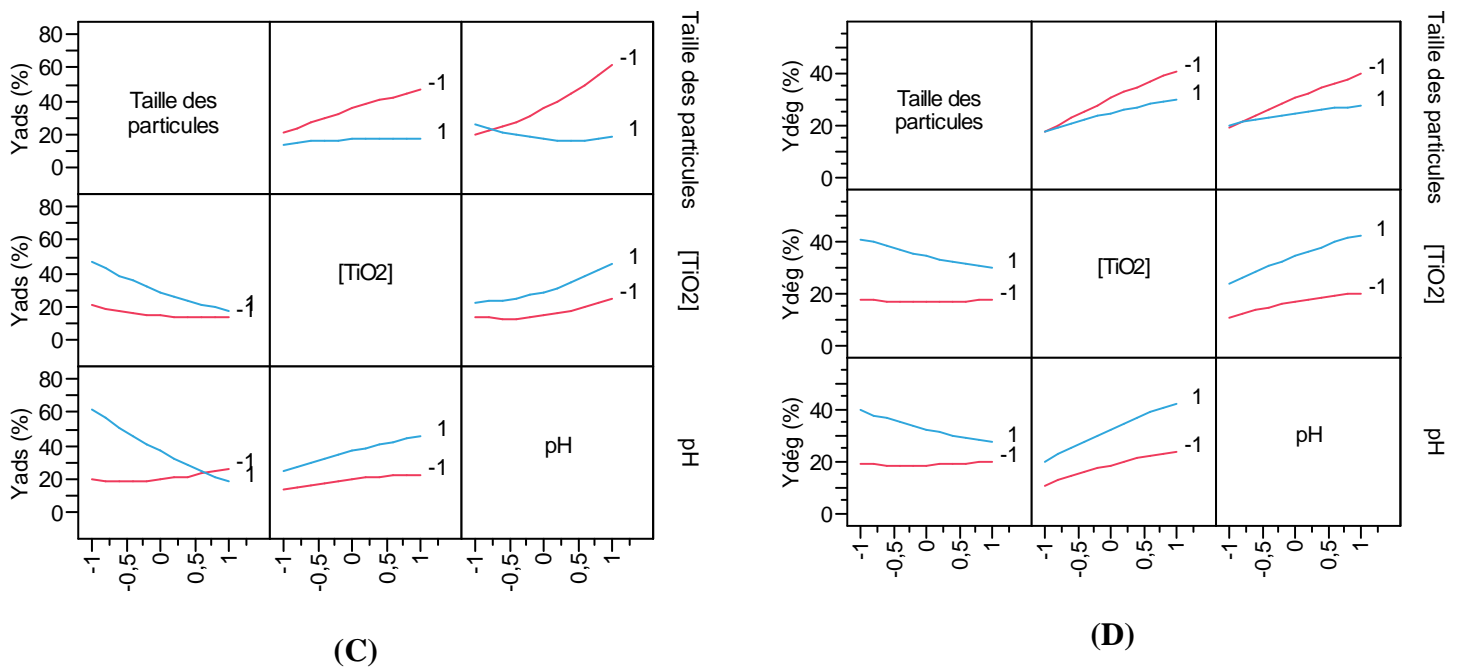


Figure IV.9 : Graphique des interactions pour le VM: (C : adsorption et D : Photocatalyse).

Afin de déterminer les conditions expérimentales maximisant la dégradation des deux composés étudiés, l'influence de chaque interaction doit être étudiée.

i. Interaction entre la taille des particules du catalyseur et la concentration du catalyseur (X_1X_2)

La Figure IV.8 (A et B) montre qu'à un pH fixé à 6, il existe une forte interaction entre l'effet de la concentration du catalyseur et la taille des particules du catalyseur sur les taux d'adsorption et de dégradation de l'EJ. Pour le VM, cette interaction existe aussi pour les deux réponses étudiées mais elle est moins prononcée (Figure IV.9 (C et D)).

L'existence de cette interaction indique que l'effet de la taille des particules sur les deux réponses dépend de la concentration du catalyseur. Les résultats réalisées sur l'EJ et le VM avec des tailles de particules du catalyseur différentes, ont démontré qu'une nette amélioration de la réactivité du catalyseur ayant la plus petite taille des particules (PC500) (en comparaison avec celui ayant de grandes particules (PC105)) est obtenue lorsque la concentration en catalyseur est maximale ($1,8 \text{ g L}^{-1}$). Ce résultat peut être expliqué par le fait que le catalyseur avec une plus petite taille de particule possède une large surface spécifique, augmenter la concentration du catalyseur va augmenter davantage sa surface spécifique active, et plus de sites actifs seront disponibles sur la surface du catalyseur.

ii. Interaction entre la taille des particules du catalyseur et le pH de la solution (X_1X_3)

A partir des Figures IV.8 et IV.9, on remarque qu'il existe une interaction entre la taille des particules du catalyseur et le pH de la solution (X_1X_3) pour les deux colorants (EJ et VM). L'augmentation du pH de la solution a conduit à une diminution de la dégradation de l'EJ, cependant cette diminution est plus remarquable pour le catalyseur avec petite taille de particule (PC500). Dans le cas du VM, l'augmentation du pH de la solution a augmenté le taux de dégradation de ce dernier et en particulier pour le catalyseur avec une petite taille de particule (PC500). Ce résultat a été observé aussi avec le taux d'adsorption.

Ces résultats montrent que le catalyseur qui a une petite taille de particule (PC500) est plus sensible aux variations de pH en comparaison avec celui qui a une grande taille de particule (P105). Les différents effets observés de pH sont attribués à l'influence du pH sur la charge du TiO_2 ainsi que la taille des agrégats [Tamura e al, 1996]. Pour une concentration fixe en catalyseur (1 g L^{-1}) et un volume fixe de la solution (50 mL), il y aura un nombre de particules plus important pour le catalyseur avec une plus petite taille de particule en comparaison avec celui avec une grande taille de particule, donc il y aura plus de charges

négatives ou positives selon le pH de la solution. Donc plus d'effet sur les phénomènes d'attraction et de répulsion entre la surface du catalyseur et les molécules du colorant.

iii. Interaction concentration du catalyseur avec pH de la solution (X_2X_3)

Une faible interaction est remarquée entre la concentration du catalyseur et le pH de la solution, notamment pour le VM (Figure IV.8 et II.9). On remarque sur les figures que l'augmentation du pH a conduit à la diminution de la dégradation de l'EJ et l'augmentation de la dégradation de VM que se soit pour une faible ou une forte concentration du catalyseur. Ce résultat est corrélé avec l'adsorption. Cependant le pH est plus influant sur le taux de dégradation des deux colorants lorsque la concentration du catalyseur est élevée ($1,8 \text{ g L}^{-1}$). Comme il a été mentionné auparavant, le pH affecte la charge de la surface du catalyseur. Ainsi, une concentration élevée en catalyseur indique qu'en modifiant le pH, il y aura plus de charges modifiées sur la surface du catalyseur, donc plus d'effet sur les phénomènes d'attraction et de répulsion électrostatiques entre les molécules du colorant et la surface du catalyseur.

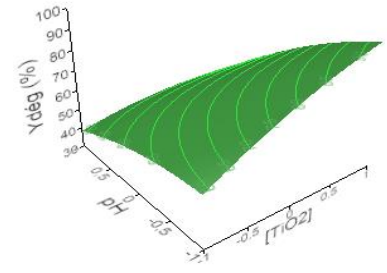
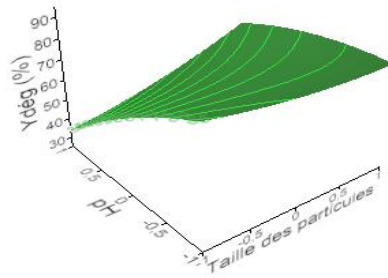
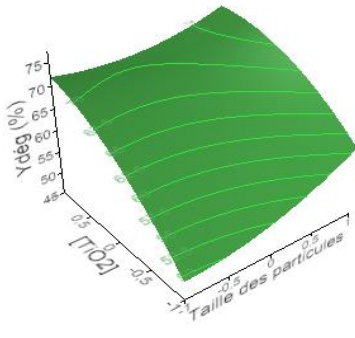
D'un autre côté, l'augmentation de la concentration du catalyseur a conduit à l'augmentation du taux de dégradation de l'EJ en particulier dans le milieu acide (pH 4), et le taux de dégradation du VM en particulier en milieu basique (pH 8). Ces résultats sont attendues, le TiO_2 se charge positivement en milieu acide, ceci favorise l'attraction entre les molécules du colorant anionique (EJ) et la surface positive du catalyseur. Cet effet d'attraction sera plus favorable pour des concentrations élevées en catalyseur.

Dans le cas du VM, en milieu basique le TiO_2 se charge négativement, et l'attraction entre les molécules de ce colorant cationique et la surface négative du catalyseur augmente, donc augmenter la concentration du catalyseur va augmenter davantage cet effet d'attraction ainsi que le taux de dégradation de ce colorant.

IV.5. Optimisation des paramètres

La représentation graphique de ce modèle à 3 facteurs et la réponse à 4 dimensions est impossible, nous avons donc tracé la surface de réponse prédite de la réponse du taux de dégradation ($Y_{\text{dég}}$) (Figures IV.10 pour l'EJ et Figures IV.11 pour le VM). Chaque courbe représente les combinaisons existantes entre deux variables quand la troisième variable est maintenue à un niveau constant. Ces niveaux constants sont les niveaux centraux de chacune des variables. On constate que la surface de réponse est courbée pour certaines figures,

justifiant ainsi le choix du modèle polynômial du 2^{ème} degré. Chaque courbe présente un sommet, c'est au niveau de ce sommet que la réponse est optimale. Les conditions maximisant le taux de dégradation sont indiquées pour chaque combinaison de facteurs sous chaque figure, pour un niveau central constant du troisième facteur.

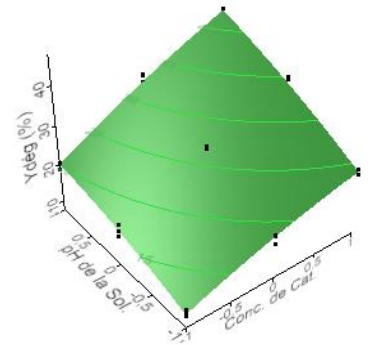
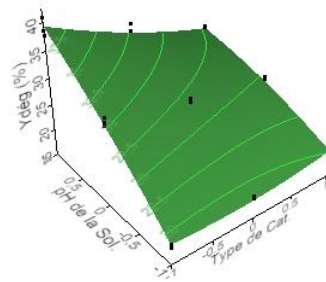
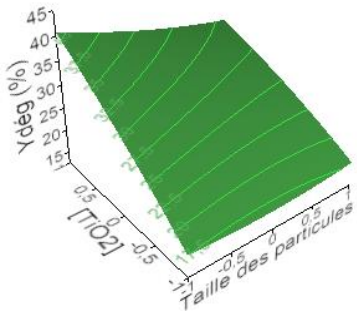


Taille des particules du catalyseur/[TiO₂]
à pH 6:(PC105, [TiO₂]= 1,8 g L⁻¹)

Taille des particules du catalyseur / pH
à [TiO₂]= 1 g L⁻¹:(PC500, pH 4)

[TiO₂] / pH en présence de PC100:
([TiO₂]= 1,8 g L⁻¹, pH 4)

Figure IV.10 : Surfaces de réponse du taux dégradation de l'EJ



Taille des particules du catalyseur/[TiO₂]
à pH 6 :(PC500, [TiO₂]= 1,8 g L⁻¹)

Taille des particules du catalyseur / pH
à [TiO₂]= 1 g L⁻¹:(PC500, pH 8)

[TiO₂] / pH en présence de PC100:
([TiO₂]= 1,8 g L⁻¹, pH 8)

Figure IV.11 : Surfaces de réponse du taux de dégradation du VM

➤ **Optimisation finale :**

Après avoir utilisé les surfaces de réponses pour identifier les conditions optimales pour chaque combinaison de facteur lorsque le 3^{ème} facteur est maintenu constant. L'optimisation finale était effectuée ensuite en utilisant la représentation des cubes (Figure IV.12 et IV.13). L'optimisation numérique du logiciel a été choisie afin de localiser les points spécifiques qui maximisent la réponse pour les deux colorants étudiés.

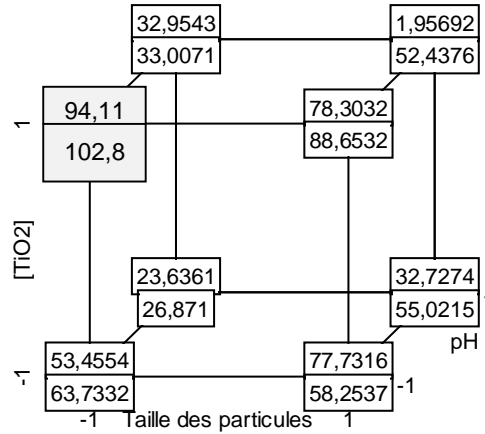


Figure IV.12: Evaluation des conditions optimales dans un cube par la modélisation du plan d'expériences sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique de l'EJ.

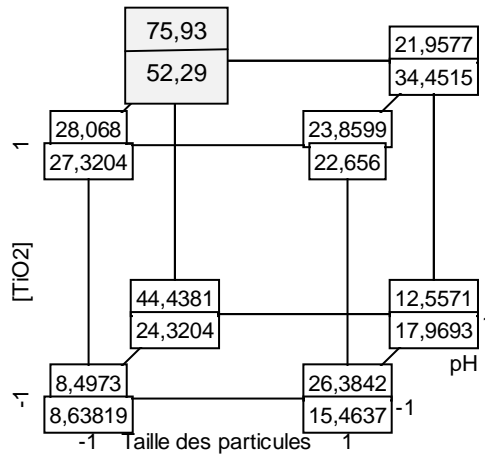


Figure IV.13: Evaluation des conditions optimales dans un cube par la modélisation du plan d'expériences sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique de VM.

Parmi les nombreuses informations fournies par l'analyse statistique, nous retiendrons que les meilleures conversions expérimentales ont été identiques pour les deux réponses étudiés (Y_{ads} et $Y_{dég}$) pour chaque colorant, ce qui confirme la présence d'une forte corrélation entre l'adsorption et la dégradation photocatalytique.

Le meilleur taux d'adsorption (94,11%) et de dégradation (100%) de l'EJ a été obtenu en présence du PC500, à une concentration élevée en catalyseur ($1,8 \text{ g L}^{-1}$) et à un pH acide (pH 4) (Figure IV.12). Pour le VM, les meilleures conditions maximisant l'adsorption (75,93%) et la dégradation (52,29%) du VM sont obtenues en présence de PC500, à une forte concentration en catalyseur ($1,8 \text{ g L}^{-1}$) et à pH basique (pH 8) (Figure IV.13).

V. CONCLUSION

L'influence de trois paramètres: la taille des particules du catalyseur, la concentration du catalyseur et le pH de la solution sur la dégradation photocatalytique de deux colorants EJ et VM en solution aqueuse a été étudiée. Les résultats montrent que l'application de la méthodologie des plans d'expérience en utilisant un plan factoriel complet permet de décrire et de modéliser d'une manière très satisfaisante l'influence de ces trois paramètres expérimentaux et leurs interactions sur l'efficacité du traitement photocatalytique.

Les effets principaux de la taille des particules du TiO_2 anatase (8 nm (PC500), 16 nm (PC100) et 24 nm (PC105), la concentration du catalyseur (0,2 ; 1 et $1,8 \text{ g L}^{-1}$) et le pH de la solution (4, 6 et 8) sur les deux réponses Y_{ads} et $Y_{\text{dég}}$ ont été déterminés. Le pH de la solution est le facteur le plus déterminant sur les deux réponses et pour les deux colorants, suivi par la concentration du catalyseur. En outre, une forte corrélation a été observée entre l'adsorption et la photocatalyse des deux colorants pour les trois paramètres étudiés.

Le logiciel de traitement des données a montré que tous les interactions deux à deux des trois paramètres étudiés ont été significatives. L'étude des interactions existant entre les trois facteurs étudiés a permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'augmentation de la concentration du catalyseur est plus rentable lors de l'utilisation du catalyseur avec une plus petite taille de particule (PC500) que ceux ayant une plus grande taille des particules.
- Le catalyseur ayant une plus petite taille de particule (PC500) est plus sensible aux variations du pH par rapport à ceux ayant une plus grande taille des particules, car pour un volume fixe de la solution (50 mL) contenant le catalyseur à une concentration fixe (1 g L^{-1}), il y aura un nombre de particules plus important pour le catalyseur avec une plus petite taille de particule en comparaison avec celui avec une grande taille de particule, donc plus de charges modifiées sur la surface du catalyseur selon le pH de la solution.

- Le pH est plus influant sur le taux de dégradation des deux colorants lorsque la concentration du catalyseur est élevée ($1,8 \text{ g L}^{-1}$). En effet, une concentration élevée en catalyseur indique un nombre de particules plus important. Donc, en modifiant le pH, il y aura plus de charges modifiées sur la surface du catalyseur, donc plus d'effet sur les phénomènes d'attraction et de répulsion électroniques entre les molécules du colorants et la surface du catalyseur.

Les valeurs optimales des paramètres donnant un rendement maximal ont ainsi pu être déterminées. Les meilleures conditions maximisant les taux d'adsorption (52 %) et de dégradation (76 %) du VM sont obtenues en présence de PC500, à une forte concentration en catalyseur ($1,8 \text{ g L}^{-1}$) et à pH basique (pH 8). Dans le cas de l'EJ, les meilleures conditions maximisant son taux d'adsorption (94 %) et de dégradation (100 %) sont obtenues en présence de PC500 à une forte concentration en catalyseur ($1,8 \text{ g L}^{-1}$) et à pH acide (pH 4).

Le modèle polynomiale du second degré utilisé pour la modélisation explique bien les résultats expérimentaux pour les taux d'adsorption ou de dégradation photocatalytique du VM et de l'EJ. La fiabilité du modèle de prévision de second ordre fondée sur la régression multiple a été testée par la méthode d'analyse. Cette analyse a montré que le modèle est hautement significatif et en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aguedach A, Brosillon S, Morvan J, Lhadi E.K**, Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO₂ coated on non woven paper with SiO₂ as a binder, *Hazardous Material*, 150 (2008) 2506256.
- Ajona J.I, Vidal A**, The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results. *Solar Energy*, 68 (2000) 1096120.
- Al-Ekabi H, Mayo P**, Surface Photochemistry: CdS Photoinduced cis-trans Isomerization of Olefins, *Journal of Physical Chemistry*, 89 (1985) 581565821.
- Al-qodah Z**, Adsorption of dyes using shale oil ash, *Water Research*, 34 (2000) 429564303.
- Al-Rasheed R, Cardin D.J**, Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 2. Effect of various photocatalytic materials, *Applied Catalysis A: General*, (2003) 246639.
- Amine-Khodja A, Boulkamh A, Richard C**, Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (2005) 1476154.
- Arslan I, Akmehmet Balcioglu I**, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes and Pigments*, 43 (1999) 956108.
- Barakat M.A**, Adsorption and photodegradation of procion yellow HEXL dye in textile wastewater over TiO₂ suspension, *Journal of Hydro- Environment Research*, 5 (2011) 1376 142.
- Baran W, Makowski A, Wardas W**, The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence of TiO₂, *Dyes and Pigments*, 76 (2008) 2266230.
- Barka N, Assabbane A, Nounah A, Ait Ichou Y**, Photocatalytique degradation of indigo carmin e in aqueous solution by TiO₂-coted non-woven fibers, *Journal of Hazardous materials*, 152 (2008) 105461059.
- Bekbolet M, Cecenand F, Ozkosemen G**, Photocatalytic oxidation and subsequent adsorption characteristics of humic acids, *Water Science and Technology*, 34 (1996) 65672.
- Bickley R.I, Gonzalez-Carreno T, Lees J.S, Palmisano L, Tilley R.J.D**, Structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 92 (1991) 178.
- Bouanimba N, Laid N, Zouaghi R, Sehili T**, Effect of pH and inorganic salts on the photocatalytic decolorization of methyl orange in the presence of TiO₂ P25 and PC500, *Deswater*, 53 (2015) 9516963.
- Bouanimba N, Zouaghi R, Laid N, Sehili T**, Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts, *Desalination*, 275 (2011) 2246230.
- Bui T.H**, Dégradation photocatalytique des principaux colorants azoïques présents dans les effluents aqueux issu de l'industrie textile, Thèse doctorat université Lyon (2005).
- Cazoir D.A**, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse heterogene : application a la depollution des eaux de cales. Thèse de l'université de Lyon. N° d'ordre: 342, décembre (2011).
- Chacon J.M, Leal M.T, S´anchez M, Bandala E.R**, Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process, *Dyes and Pigments*, 96 (2006) 1446152.
- Chen C.C, Lu C.S, Chung Y.C, Jan J.L**, UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 5206528.
- Chen D, Ray A.k**, Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(1999)1436157.

- Chen H, Houston A.L, Sewell R.R, Schatz B.R**, Internet browsing and searching: User evaluations of category map and concept space techniques, *Journal of the American Society for Information Sciences*, 7 (1998) 49.
- Chu W, Wong C.C**, The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations, *Water Reserch*, 38 (2004) 10376 1043.
- Chu W**. Modeling the quantum yields of herbicide 2, 4-D decay in UV/H₂O₂ process. *Chemosphere*, 44 (2001) 9356941.
- Cunningham J, Al-Sayyed G**, Factors influencing efficiencies of TiO₂ sensitised photodegradation part 1. Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters, *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans*, 86 (1990) 393563941.
- Cunningham J, Al-Sayyed G, Srijaranai S**, Adsorption of model pollutants onto TiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water, in aquatic and surface photochemistry, Ed by Helz G., Zepp R and D., Crosby D., Lewis Publ., CRC Press, Boca Raton, Florida, 22 (1994) 3176348.
- Cunningham J, Sedlak P**, In photocatalytic purification and treatment of water and air, D.F. Ollis and H. Al Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers B. V. (1993).
- Dai S, Song W, Zhuang Y, Yan H**, Biotechnical treatment of wastewater containing azo dyes. In: Proceedings of the 4th Mainland, Taiwan Environmental Technology Seminar, 1 (1996) 407641.
- Daneshvar N, Rabbani M, Modirshahla N, Behnajady M.A**, Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168 (2004) 39645.
- Daneshvar N, Salari D, Behnajady M.A**, Decomposition of Anionic Sodium Dodecylbenzene Sulfonate by UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ Processes a- Comparison of Reaction Rates. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 21 (2002) 55662.
- Debnatha S, Ballava N, Maityb H.N.A, Pillaya K**, Optimization and mechanism elucidation of the catalyticphoto-degradation of the dyes Eosin Yellow (EY) and Naphthol blueblack (NBB) by a polyaniline-coated titanium dioxide nanocomposite, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163 (2015) 3306342.
- Enriquez R, Pichat P**, Interactions of humic acid, quinoline, and TiO₂ in water in relation to quinoline photocatalytic removal, *Langmuir*, 17 (2001) 613266137.
- Fischer A.R, Werner P, Goss K.U**, Photodegradation of malachite green and malachite green carbinol under irradiation with different wavelength ranges, *Chemical Engineering and Processing*, 62 (2012) 476 53.
- Freundlich H**, Colloid and capillary chemistry, Dutton & Co. (Ed.), (1928).
- Giles C.H, D'Silva A.P, Easton I.A**, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974) 7666778.
- Guettai N, Ait Amar H**, Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study, *Desalination*, 185 (2005) 4396448.
- Guide du Centre Régionale Pour l'Eau Potable et l'Assainissement à Faible Cout**, Centrecollaborant de l'OMS.
- Guillard C, Perol N, Hermann J.M**, Photocatalytic degradation of imazapyr in water: comparison of activities of different supported and unsupported TiO₂ based catalysts, *Catalysis Today*, 101 (2005) 21168.

- Herrmann J.M**, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, 53 (1999) 1156129.
- Herrmann J.M**, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*, 34 (2005) 49665.
- Ho Y, Mc Kay G**, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, 34 (2000) 735.
- Hu C, Jimmy C.Y, Hao Z, Wong P.K**, Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46: 131 (2003) 35647.
- Huchon R**, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote. Thèse de doctorat; Université Claude Bernard ó Lyon, (2006).
- Ince N.H, Gonenc D.T**, Treatability of a textile azo dye by UV/H₂O₂, *Environmental Technology*, 18 (1997) 1796185.
- Karagozogu B, Tasd Emir M, Demirbas E, et Kobya M**, The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon : Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous materials*, 147 (2007) 297.
- Karkmaz M, Puzenat E, Guillard C, Herrmann J.M**, Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth mineralization of the azo group to nitrogen, *Applied Catalysis b: environmental*, 51(2004) 1836194.
- Kavitha D, Namasivayam C**, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 14621.
- Khan A, Haque M.M, Mir N.A, Muneer M, Boxall C**, Heterogeneous photocatalysed degradation of an insecticide derivative acetamiprid in aqueous suspensions of semiconductor, *Desalination*, 261 (2010)169674.
- Khan I.A, Khan M.A, Aziz K**, Daillel analysis of some agronomic characters in *Gossypium hirsutum* L, *Journal of Agricultural Research*, 33 (1995) 403612.
- Khataee A.R, Kasiri M.B**, Review Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328 (2010) 8626.
- Khataee A.R, Pons M.N, Zahraa O**, Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: influence of dye molecular structure, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 4516457.
- Kiwi J, Lopez A, Nadtochenko V**, Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻), *Environmental Science and Technology*, 34 (2000) 216262168.
- Kositzi M, Poulios I, Samara K, Tsatsaroni E. Darakas E**, Photocatalytic oxidation of Cibacron Yellow LS-R. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 6806685.
- Laid N, Bouanimba N, Zouaghi R, Sehili T**, Comparative study on photocatalytic decolorization of an anionic and a cationic dye using different TiO₂ photocatalysts, *Deswater*, (2015) 1617.
- Langmuir I**, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40 (1919) 1361.
- Lin H.F, Ravikrishna R, Valsaraj K.T**, Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene

from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst, *Separation and Purification Technology*, 28 (2002) 876102.

Liu I, Lawton L.A, Bahnemann D.W, Liu L, Proft B, Robertson P.K.J, The photocatalytic decomposition of using selected titanium dioxide materials, In comparing to the four commercial, *Chemosphere*, 76 (2009) 5496553.

Liu W, Chen S, Zhao W, Zhang S, Study on the photocatalytic degradation of trichlorfon in suspension of titanium dioxide, *Desalination*, 249 (2009) 128861293.

Mall I.D, Srivastava V.C, Agarwal N.K, Mishra I.M, Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 264 (2005) 17628.

Meng Y, Huang X, Wu Y, Wang X, Qian Y, Kinetic study and modelling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities, *Environmental Pollution*, 117 (2002) 3076313.

Mezioud N, Bouziane N, Malouki M.A, Zertal A, Methabenzthiazuron degradation with illuminated TiO₂ aqueous suspensions, Kinetic and reactional pathway investigations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 288 (2014) 13622.

Mills A, Davies R.H, Worsley D, Water Purification by Semiconductor, *Photocatalysis Chemical Society Reviews*, 22 (1993) 4176425.

Mills A, Hunte S.L, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 108 (1997) 1635.

Mills A, Morris S, Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium-dioxide - a study of the initial kinetics of carbon-dioxide photogeneration, *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 71 (1993) 75683.

Minero C, Vione D. A Quantitative Evaluation of the Photocatalytic Performance of TiO₂ Slurries, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006) 2576269.

Mitrowska K, Posyniak A, Zmudzki J, Determination of malachite green and leucomalachite green residues in water using liquid chromatography with visible and fluorescence detection and confirmation by tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1207 (2008) 946100.

Moafia H.F, Shojaie A.F, Zanjanchia M.A, The comparison of photocatalytic activity of synthesized TiO₂ and ZrO₂ nanosize onto wool fibers, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 431064316.

Moza S, Tomaszewska M, Morawski A.W, Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18, *Desalination*, 185 (2005) 4496456.

Muruganandham M, Swaminathan M, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 81 (2004) 4396457.

Neppolian B, Choi H.C, Shankar M.V, Banumathi A, Murugesan V, Semiconductorassisted photodégradation of textile dye, reactive red 2 by ZnO in aqueous solution. *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*, (2002).

Niyaz Mir A, Khan A, Muneer M, Vijayalakhsmi S. Photocatalytic degradation of a widely used insecticide Thiamethoxam in aqueous suspension of TiO₂: Adsorption, kinetics, product analysis and toxicity assessment, *Science of the Total Environment*, 4586460 (2013) 3886398.

- Ollis D.F**, Contaminant degradation in water, *Environmental Science & Technology*, 19 (1985) 4806484.
- Ollis D.F, Pelizzetti E, Serpone N**, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environmental Science & Technology*, 25 (1991) 152261529.
- Papadopoulos A.E, Fatta D, Loizidou M**, Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load, *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 5586563.
- Parra Cardona Sandra Patricia**, coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: Catalytic and Technological aspects, These N° 2470, Département de Génie Rural Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2001).
- Peternel I.T, Natalija K, Ana M.L, Hrvoje M.K**, Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007) 477-84.
- Polo M.S, Abdel daiem M.M, Pérez R.O, Utrilla J.R, Mota A.J**, Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO[•], SO₄^{•-} and CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} radicals in aqueous phase. *Science of the Total Environment*, 4636464 (2013) 4236431.
- Poulios I, Micropoulou E, Panou R, Kostopoulou E**, Photooxidation of Eosin Y in the presence of semiconducting oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41 (2003) 345-55.
- Poulios I, Tsachpinis I**, Photodegradation of textile reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides, *Chemical Technology and Biotechnology*, 74 (1999) 3496357.
- Rachel A, Sarakha M, Subrahmanyamb M, Boule P**, Comparison of several titanium dioxides for the photocatalytic degradation of benzenesulfonic acids, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (2002) 2936300.
- Rauf M.A, Salman Ashraf S**, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chemical Engineering Journal*, 151 (2009) 106 18.
- Ribordy P, Pulgarin C,t, Kiwi J and Peringer P**, Electrochemical versus photochemical pretreatment of industrial wastewaters, *Water Science and Technology*, 35 (1997) 2936302.
- Roques S.H**, Fondement théorique du traitement chimique des eaux, volume 2, édition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 2 (1990).
- Sahel K, Perol N, Dappozze F, Bouhent M, Derriche Z, Guillard C**, Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5), *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 212 (2010) 1076112.
- Saqib M, Muneer M**, TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes and Pigments*. 56 (2003) 37649.
- Satterfield C.N**, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, MIT Press Cambridge, (1970) 1776179.
- Sauer T, Cesconeto Neto G, José H.J, Moreira R.F.P.M**, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 149 (2002) 1476154.
- Seiss M, Gahr A, Niessener R**, Improved AOX degradation in UV oxidative wastewater treatment by dialysis with nanofiltration membrane, Pergamon, Germany (2000) 324263248.
- Senthilkumaar S, Porkodi K, Gomathi R, Geetha Maheswari A, Manonmani N**, Sol-gel derived silver doped nanocrystalline titania catalysed photodegradation of methylene blue from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, 69 (2006) 22630.
- Silva C.G, Wang W, Faria J.L**, Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181 (2006) 3146324.

- Sljivic M, Smiciklas I, Pejanovic S, Plecas I**, Comparative study of Cu^{2+} adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia, *Applied Catalysis science*, 43 (2009) 33640.
- So C.M, Cheng M.Y, Yu J.C, Wong P.K**, Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 46 (2002) 9056912.
- Subbareddy Y, Jeseentharani V, Jayakumar C, Nagaraja K.S, Jeyaraj B**, Adsorptive removal of malachite green (oxalate) by low cost adsorbent, *Journal of Environmental Research. Develop.*, 7 (2012).
- Tamura H, Katayama N, Furuichi R**, Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with frumkin isotherm (1), *Environmental Science Technologies*, 30 (1996)1198-1204.
- Tanaka K, Hisanaga T, Rivera P, Ollis D.F, Al-Ekabi H**, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (1993) 1696178.
- Tanaka K, Padermpole K, Hisanaga T**, Photocatalyzed degradation of commercial azo dyes, *Water Research*, 34 (2000) 3276333.
- Tang W.Z, An H**, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO_2/UV in aqueous solution, *Chemosphere*, 31 (1995) 417164183.
- Tomaszewska M, Sylwia M, Antoni W, Morawski**, Photocatalytic dégradation of azo dye Acid red, 18:10 (2005) 706322.
- Vautier M, Guillard C, Herrmann J.M**, Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine, *Journal of Catalysis*, 201 (2001) 46659.
- Velegraki T, Mantzavinos D**, Conversion of benzoic acid during TiO_2 -mediated photocatalytic degradation in water, *Chemical Engineering Journal*, 140 (2008) 15621.
- Venkat S.M, Indra D.M, Vimal C.S**, Use of Bagasse Fly Ash as an Adsorbent for the Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution, *Dyes Pigments*, 73 (2007) 2696278.
- Vinu R, Akki S.U, Madras G**, Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano- TiO_2 . *Journal of Hazardous Material*, 176 (2010) 765 73
- Vione D, Minero C, Maurino V, Carlotti M.E, Picatonotto T, Pelizzetti E**, Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO_2 -based heterogeneous photocatalyst, *Applied Catalysis B*, 58 (2005) 79688.
- Vulliet E**, Thèse de Doctorat, Univ. Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1, (2002).
- Wang Y, Hong C.S**, Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO_2 suspensions, *Water Research*, 33 (1999) 203162036.
- Wei T.Y, Wan C.C**, Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Phenol with Titanium Dioxide Powders, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30 (1991) 129361300.
- Xu Y, Langford C.H**, Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO_2 -photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 133 (2000) 67671.
- Yahiat S, Fourcade F, Brosillon S, Amrane A**, Removal of antibiotics by an integrated process coupling photocatalysis and biological treatment Case of tetracycline and tylosin, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65 (2011) 99761003.
- Yoshida H, Okamoto A, Kataoka T**, Adsorption of Acid Dye on Cross-Linked Chitosan Fibers: Equilibria, *Chemical Engineering Science*, 48 (1993) 226762272.
- Zepp R.G, Hoigne J, Bader H**, Nitrate-induced photooxidition of trace organic chemicals in water, *Environmental Science & Technology*, 21 (1987) 4436450.
- Zhang Q, Gao L**, One-step preparation of size-defined aggregates of TiO_2 nanocrystals with tuning of their phase and composition, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 153561545.

Zhang T, Oyama T, Aoshima A, Hidaka H, Zhao J, Serpone N, Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 140 (2001) 163-172.

Zhang Y, Selvaraj R, Sillanpää M, Kim Y, Tai C.W, The influence of operating parameters on heterogeneous photocatalytic mineralization of phenol over BiPO₄, *Chemical Engineering Journal*, 245 (2014) 117-123.

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, *Journal of Water Science*, 20: 2 (2007) 163-172.

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a porté essentiellement sur l'étude de la dégradation photochimique des colorants synthétiques qui peuvent être présents dans les effluents industriels par deux procédés photochimiques d'oxydation avancée. Une étude sur la photodégradation d'un colorant cationique (le Vert de malachite) et un colorant anionique (l'Eosine Jaunâtre), utilisés comme polluants modèles, a été réalisée par un procédé photochimique en milieu homogène (UV/H₂O₂) et un procédé photocatalytique (UV/TiO₂) en milieu hétérogène. De nombreuses conclusions ont été mises en évidence.

Photodégradation en milieu homogène:

Le Vert de malachite et l'Eosine Jaunâtre sont des composés photodégradables en présence des rayonnements UV 254 nm (UV-C). Cependant, leur décoloration par photolyse directe est modérée surtout à fortes concentrations en colorant. Elle peut être accélérée par une augmentation du flux photonique, et en travaillant à une faible concentration en colorant. Cette étude a également montré que le changement du pH du milieu réactionnel engendre un changement du comportement photochimique de ces deux colorants. Les résultats de la demande chimique en oxygène (DCO) ont montré que leurs taux de minéralisation sont très faibles en présence des rayonnements UV seuls.

La réaction photochimique du Vert de malachite et de l'Eosine Jaunâtre en milieu homogène a été nettement améliorée en présence du peroxyde d'hydrogène (procédé UV/H₂O₂) avec des taux de décoloration et de minéralisation très satisfaisantes en comparaison avec le système UV seul. Un optimum de la vitesse de la dégradation des deux colorants a été obtenu pour une concentration en H₂O₂ de 10⁻² mol L⁻¹.

L'application de la méthodologie des plans d'expérience sur la dégradation photolytique du Vert de Malachite par le procédé UV/H₂O₂ en utilisant un plan factoriel complet a permis de décrire et de modéliser d'une manière satisfaisante l'influence de trois paramètres expérimentaux (la concentration du colorant ([VM] = 5, 10 et 15 mg L⁻¹), la concentration du peroxyde d'hydrogène ([H₂O₂] = 10⁻⁴, 5 × 10⁻² et 10⁻¹ mol L⁻¹) et le flux photonique (I = 0,04, 0,08 et 0,16 mW cm⁻²). Parmi les trois paramètres étudiés, la concentration du peroxyde d'hydrogène est le facteur le plus influant. Le taux de dégradation du Vert de Malachite diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant et augmente avec l'augmentation

du flux photonique, ainsi que la concentration de peroxyde d'hydrogène jusqu'à un optimum à $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Les effets des interactions ([VM] flux photonique), ([VM] $[\text{H}_2\text{O}_2]$) et ($[\text{H}_2\text{O}_2]$ flux photonique) sont non significatifs. Cela signifie que les effets des trois paramètres étudiés sont indépendants. Les conditions optimales qui ont abouti à une photo-activité maximale du Vert de Malachite ont été obtenues.

Photocatalyse en milieu hétérogène:

L'adsorption du polluant sur la surface du catalyseur est l'étape principale indispensable à la réaction photocatalytique. L'étude cinétique de l'adsorption du Vert de Malachite et de l'Eosine Jaunâtre sur le catalyseur $\text{TiO}_2\text{-P25}$, montre que l'équilibre d'adsorption des deux colorants étudiés est atteint après 30 min d'agitation à l'obscurité quelque soit la concentration initiale du colorant, et que le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique de pseudo-second ordre pour les deux colorants. Le temps d'équilibre est indépendant de la concentration, et la vitesse initiale d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant. L'Eosine Jaunâtre présente une capacité d'adsorption plus grande que le Vert de Malachite.

Les isothermes d'adsorption des deux colorants sont de type L (Langmuir) indiquant une adsorption monocouche et une saturation progressive du catalyseur. Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption de ces deux colorants sur le $\text{TiO}_2\text{-P25}$ est un processus endothermique ($\Delta H > 0$) et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Le modèle de Temkin s'adapte bien aux isothermes d'adsorption des deux colorants prouvant ainsi une adsorption chimique des colorants étudiés.

Le procédé photocatalytique UV/ TiO_2 à 365 nm est très efficace pour la dégradation du Vert de Malachite (VM) et de l'Eosine Jaunâtre (EJ). La vitesse de leur dégradation est bien décrite par une cinétique de pseudo premier ordre et leur dégradation suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

Lors de la photocatalyse, l'oxydation (DCO) et la minéralisation (COT) diminuent en fonction du temps de traitement mais plus lentement que la décoloration, ceci confirme que le traitement des deux colorants par le procédé photocatalytique conduit à la diminution de la teneur en matière organique, cependant cela nécessite une durée de traitement relativement plus lente. D'autre part, le suivi de l'évolution du rapport [Polluant]/DCO montre que les

sous produits de dégradation entre en compétition avec la molécule cible et limite ainsi la vitesse de sa minéralisation totale. La détermination du rapport DCO/COT a mis en évidence la présence de sous produits de dégradation récalcitrants qui peuvent être oxydés mais difficilement minéralisés en CO₂.

La plus rapide décoloration et minéralisation remarquées du colorant anionique (Eosine Jaunâtre) en comparaison avec le colorant cationique (Vert de Malachite) à pH naturel est une indication que le type du colorant, son caractère ionique, et sa formule moléculaire peuvent être des facteurs déterminants influençant l'efficacité de sa dégradation photocatalytique.

La structure cristalline mixte, TiO₂ P25, a montré une meilleure activité photocatalytique pour dégrader les deux colorants étudiés en comparaison avec le TiO₂ en phase anatase pure (millennium). En outre, Le TiO₂ avec larges particules et petite surface spécifique (P25 and PC50) était plus efficace dans la dégradation des deux colorants en comparaison avec les catalyseurs avec petite taille de particules et grande surface spécifique (PC500 and PC100).

En présence de tous les catalyseurs testés (P25, PC105, PC50, PC500) à l'exception du PC100, la vitesse de décoloration du colorant anionique (Eosine jaunâtre) était significativement augmentée à des conditions acides. Alors qu'une amélioration de la décoloration a été trouvée à des conditions alcalines pour le colorant cationique (Vert de Malachite), cet effet inverse est directement corrélé à l'état d'ionisation de la surface du catalyseur et la charge de la molécule étudiée. Le taux de décoloration des deux colorants varie en milieu acide avec l'acide utilisé pour ajuster le pH dans l'ordre: H₂SO₄ > HCl > HClO₄.

L'étude de l'effet de différents paramètres opératoires montre que l'efficacité du procédé photocatalytique en présence de TiO₂-P25 peut être améliorée en travaillant à faible concentration en polluant, à une concentration optimale en catalyseur de 1,5 g L⁻¹ et à un flux lumineux important. L'augmentation de la température a légèrement augmenté l'efficacité de la dégradation des deux colorants, ceci a été attribué à l'augmentation de l'adsorption en augmentant la température. Une amélioration des constantes de vitesse de dégradation des deux colorants a été également observée en ajoutant le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ à des concentrations modérées.

La présence des anions (Cl⁻, HCO₃⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) inhibent l'adsorption et la décoloration photocatalytique de l'Eosine Jaunâtre et accélèrent celles du Vert de Malachite. Le fort effet inhibiteur ou accélérateur des ions (Cl⁻, HCO₃⁻) a été trouvé dépendant d'une

manière compliquée du pH de la solution, du type de sel et de la concentration en sel. La vitesse de la dégradation des deux colorants a été significativement inhibée en présence du mélange de H_2O_2 et HCO_3^- , ceci est lié à leur interaction au cours de la réaction photocatalytique. La comparaison des effets des contre-cations du Cl (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Ba^{2+}) montre qu'ils ont peu d'influence sur la constante de vitesse de dégradation des deux colorants.

Dans toutes les expériences, la dégradation photocatalytique des deux colorants a été généralement constatée en corrélation avec l'adsorption dans l'obscurité.

L'efficacité de la photodégradation catalytique en présence du TiO_2 du Vert de Malachite et l'Eosine Jaunâtre sous les irradiations solaires est plus importante par rapport aux irradiations artificielles.

L'application de la méthodologie des plans d'expérience en utilisant un plan factoriel complet nous a permis de décrire et de modéliser d'une manière correcte l'influence de trois paramètres expérimentaux (la taille des particules du catalyseur, la concentration du catalyseur et le pH de la solution) et leurs interactions sur le taux d'adsorption et de dégradation des deux colorants étudiés. Le pH de la solution est le facteur le plus déterminant, suivi par la concentration du catalyseur. En outre, une forte corrélation a été observée entre l'adsorption et la photocatalyse des deux colorants pour les trois paramètres étudiés.

Toutes les interactions deux à deux des trois paramètres étudiés ont été significatives. L'étude des interactions existantes entre les trois facteurs étudiés a permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'augmentation de la concentration du catalyseur est plus rentable lors de l'utilisation du catalyseur avec plus petite taille de particule (PC500) que ceux ayant une plus grande taille des particules.
- Le catalyseur ayant une plus petite taille de particule (PC500) est plus sensible aux variations de pH par rapport à ceux ayant une grande taille des particules.
- le pH est plus influent sur le taux de dégradation des deux colorants lorsque la concentration du catalyseur est élevée ($1,8 \text{ g L}^{-1}$).

Les valeurs optimales des paramètres donnant un rendement maximal ont ainsi pu être déterminées. Les meilleures conditions maximisant les taux d'adsorption (52 %) et de dégradation (76 %) du VM sont obtenues en présence de PC500, à une forte concentration en

catalyseur ($1,8 \text{ g L}^{-1}$) et à pH basique (pH 8). Dans le cas de l'ÆJ, les meilleures conditions maximisant son taux d'adsorption (94 %) et de dégradation (100 %) sont obtenues en présence de PC500 à une forte concentration en catalyseur ($1,8 \text{ g L}^{-1}$) et à pH acide (pH 4).

ملخص

إن مخلفات الصرف الناتجة عن صناعة الأقمشة و الصباغة و الطباعة تشكل عادة كتلة معتبرة من الملونات الملوثة و صعوبة التحلل بيولوجيا. في هذا الإطار، فإن هذا العمل اهتم بدراسة عملية إزالة ملونين صناعيين احدهما ملون أنيوني (Eosine Jaunâtre) من عائلة xanthènes والآخر ملون كاتيوني (Vert de Malachite) من عائلة triphénylméthane عبر العمليات الفوتوكيميائية بوجود أشعة فوق بنفسجية عند 254 نانومتر في وسط متجانس وعبر العمليات الفوتوتحفيزية بوجود المحفز TiO_2 في وسط غير متجانس و بوجود أشعة فوق بنفسجية عند 365 نانومتر. الهدف الرئيسي لهذه الدراسة هو تقييم فاعلية هاتين الطريقتين لإزالة الملوثين تحت الدراسة في ظروف تجريبية مختلفة، و كذا مقارنة و تحديد تأثير الشحنة الأيونية للملون وصيغته الكيميائية على فاعلية إزالته.

الجزء الأول من هذه الدراسة يتعلق بإزالة الملونين Vert de Malachite و Eosine Jaunâtre عن طريق العملية الفوتوكيميائية بوجود أشعة فوق بنفسجية عند 254 نانومتر في وسط متجانس وعن طريق التفكك الضوئي لـ H_2O_2 (UV/H_2O_2). النتائج أظهرت أن كلا الملونين قابلين للإزالة بوجود أشعة فوق بنفسجية عند 254 نانومتر فقط و خصوصا الملون Eosine Jaunâtre، لكن عملية المعالجة للملونين (minéralisation) المتمثلة في DCO أعطت قيم جد منخفضة. كما تمت دراسة تأثير بعض العوامل التجريبية مثل درجة الحموضة pH، تركيز الملون و شدة الإشعاع الضوئي، على سرعة الإزالة لكلا الملونين عن طريق العملية الفوتوكيميائية المباشرة. التفاعل الفوتوكيميائي تحسن بشكل واضح بعد إضافة H_2O_2 للوسط مع فاعلية قصوى عند تركيز H_2O_2 يساوي $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. إن طريقة المخطط التجريبي سمحت بدراسة تأثير ثلاثة عوامل تجريبية و هي: تركيز الملون، تركيز H_2O_2 و شدة الإشعاع الضوئي على النسبة المئوية لإزالة الملون Vert de Malachite عن طريق العملية (UV/H_2O_2). لقد بينت هذه الأخيرة أن تركيز H_2O_2 هو العامل الأكثر تأثيرا و أن تأثير كل من العوامل الثلاث غير متداخلة في ما بينها.

الجزء الثاني من هذه الدراسة يتعلق بإزالة الملونين Vert de Malachite و Eosine Jaunâtre عن طريق العملية الفوتوتحفيزية بوجود المحفز TiO_2 و بوجود أشعة فوق بنفسجية عند 365 نانومتر في وسط غيرمتجانس (UV/TiO_2). إن الدراسة الحركية لعملية إمتزاز كلا من الملونين على سطح المحفز TiO_2 تتبع حركية من الدرجة الأولى وتكتب وفق نموذج Langmuir من نوع L. لقد بينت التجارب المنجزة أن العملية الفوتوتحفيزية عند 365 نانومتر جد فعالة لإزالة الملونين Eosine Jaunâtre و Vert de Malachite. إن عملية الإزالة تتبع نموذج Langmuir-Hinshelwood كما أن سرعة الإزالة تتبع حركية من الدرجة الأولى بالنسبة لكلا الملونين. لقد لاحظنا أن سرعة إزالة و معدنة الملون الأنوني (Eosine Jaunâtre) أكبر من سرعة إزالة الملون الكاتيوني (Vert de Malachite) عند درجة الحموضة الطبيعية. العوامل التجريبية مثل (نوع المحفز (P25, PC100, PC105, PC50, PC500)، درجة الحموضة، تركيز الملون، درجة الحرارة، شدة الإشعاع الضوئي، تركيز المحفز، إضافة الأيونات (Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) و كذا إضافة المؤكسد H_2O_2 ؛ قد أثرت جميعها على إزالة الملونين Eosine Jaunâtre و Vert de Malachite، ولكن بطريقة مختلفة. لقد وجدنا كذلك أن الأشعة الضوئية جد فعالة لإزالة و معدنة كلا الملونين تحت الدراسة عند استعمالها كمصدر للطاقة في العملية (UV/TiO_2). من أجل كل التجارب المنجزة، الإزالة الفوتوتحفيزية لكلا الملونين وجدت متعلقة بامتزاز الملونين على سطح المحفز TiO_2 في الظلام. لقد تم تطبيق طريقة المخطط التجريبي من أجل دراسة تأثير ثلاثة عوامل تجريبية و هي: حجم جزيئات المحفز TiO_2 ، تركيز المحفز و درجة الحموضة pH على النسبة المئوية لإزالة الملونين قيد الدراسة عن طريق العملية (UV/TiO_2). لقد بينت هذه الأخيرة أن درجة الحموضة pH هو العامل الأكثر تأثيرا و أن تأثيرات كل من العوامل الثلاث متداخلة في ما بينها. لقد سمحت هذه الطريقة كذلك بتحديد القيم المتعلقة بكل من العوامل الثلاث اللازمة لإعطاء فاعلية قصوى لعملية الإزالة.

الكلمات الدلالية: ملون، إمتزاز، العملية الفوتوكيميائية، العملية الفوتوتحفيزية، TiO_2 ، المخطط التجريبي.

Abstract:

Industrial effluents resulting from the textile, tannery or the printing activities present a major source of coloring pollutant which is difficult to biodegrade. In this context, the removal of two model dyes, an anionic dye of the xanthene family (Eosin Yellow), and a cationic dye of the triphenylmethane family (Malachite Green) by the photochemical process in homogeneous medium under irradiation (UV-C) at 254 nm and by the photocatalytic process in a heterogeneous medium at 365 nm (UV-A/TiO₂), was studied. The main objective of this study is to evaluate the effectiveness of these processes in degrading target pollutants at different operating conditions and to compare and determine the effect of the ionic charge and the molecular structure of the compound to be degraded on the effectiveness of its degradation.

The first part of this study focused on the removal of Malachite Green and Eosin Yellow in a homogeneous medium by direct photochemistry at 254 nm and by the UV/H₂O₂ processes. The results showed that the two dyes are photodegradable compounds in presence of UV irradiation at 254 nm, in particular in the case of Eosin Yellow. However, the COD values show a relatively low mineralization rate. The effect of certain parameters on the rate of discoloration of the two dyes by direct photochemistry was studied (pH, intensity of the photonic flux and the concentration of the dye). The photochemical reaction was significantly improved in the presence of hydrogen peroxide (UV/H₂O₂ process) with an optimum concentration of H₂O₂ at 10⁻² mol L⁻¹. Modeling of the effect of three parameters: dye concentration, H₂O₂ concentration and photon flux on degradation rate of Malachite Green by the process (UV/H₂O₂), showed that the concentration of H₂O₂ is the most determining factor and that the interactions between the three parameters are not significant.

The second part of this study concerns the removal of Malachite Green and Eosin Yellow in a heterogeneous medium by the UV/TiO₂ processes. A kinetic study of the adsorption of the two dyes studied shows that the mechanism of adsorption on TiO₂-P25 is described by kinetics of the pseudo-second order and that the adsorption isotherms of the dyes on the catalyst are of type L (Langmuir). The photocatalytic process UV/TiO₂ at 365 nm is found to be very effective for the discoloration and mineralization of Malachite Green and Eosin Yellow. Their degradation seems to follow the Langmuir-Hinshelwood mechanism and the rate of their degradation is well described by pseudo-first order kinetics. A more important discoloration and mineralization of the anionic dye (Eosin Yellow) compared to the cationic dye (Malachite Green) is observed at natural pH. The operating parameters (the catalyst type (P25, PC100, PC105, PC50, PC500), pH, dye concentration, temperature, photon flux, catalyst concentration, presence of the anions (Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻, NO₃⁻) and the addition of H₂O₂) all influenced the degradation of Eosin Yellow and Malachite Green, but in a different way. The use of sunlight as a source of energy in the process (UV/TiO₂) has been found to be very effective for the discoloration and mineralization of model compounds with respect to UV light. In all experiments, photocatalytic degradation of both dyes was generally found to correlate with adsorption on the surface of TiO₂ in the dark. The application of the experimental design methodology to model the influence of three experimental parameters (catalyst particle size, catalyst concentration and pH of the solution) on the photocatalytic process, showed that pH is the most determining factor and that all the interactions between the three parameters studied are significant. The optimum values of the parameters giving maximum yield were also determined.

Keywords: dye, adsorption, photolysis, photocatalysis, TiO₂, experimental design.

Résumé

Les effluents industriels issus des activités de textile, de la tannerie ou de l'imprimerie présentent souvent une charge polluante colorante importante difficilement biodégradable. Dans ce contexte, l'élimination de deux colorants modèles, un colorant anionique de la famille des xanthènes (l'Eosine Jaunâtre), et un colorant cationique de la famille des triphénylméthanes (le Vert de Malachite) par le procédé photochimique en milieu homogène sous irradiation (UV-C) à 254 nm et par le procédé photocatalytique en milieu hétérogène à 365 nm (UV-A/TiO₂), a été étudiée. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'efficacité de ces procédés à dégrader les polluants cibles à différentes conditions opératoires, et de comparer et déterminer l'effet de la charge ionique et la structure moléculaire du composé à dégrader sur l'efficacité de sa dégradation.

La première partie de cette étude a porté sur l'élimination du Vert de Malachite et l'Eosine Jaunâtre en milieu homogène par la photochimie directe à 254 nm et par le procédé (UV/H₂O₂). Les résultats ont montré que les deux colorants sont des composés photodégradables en présence des rayonnements UV à 254 nm seuls notamment dans le cas de l'Eosine Jaunâtre. Cependant, les valeurs de la DCO montrent un taux de minéralisation relativement très faible. L'effet de certains paramètres sur la vitesse de dégradation des deux colorants par photochimie directe a été étudié (pH, intensité du flux photonique et la concentration du colorant). La réaction photochimique a été nettement améliorée en présence du peroxyde d'hydrogène (procédé UV/H₂O₂) avec un optimum de la concentration de H₂O₂ à 10⁻² mol L⁻¹. La modélisation de l'effet de trois paramètres: la concentration du colorant, la concentration de H₂O₂ et le flux photonique sur le taux de dégradation du Vert de Malachite par le procédé (UV/H₂O₂), a montré que la concentration de H₂O₂ est le facteur le plus déterminant et que les interactions entre les trois paramètres sont non significatives.

La deuxième partie de cette étude concerne l'élimination du Vert de Malachite et l'Eosine Jaunâtre en milieu hétérogène par le procédé (UV/TiO₂). Une étude cinétique de l'adsorption des deux colorants montre que le mécanisme d'adsorption sur le TiO₂-P25 est décrit par une cinétique du pseudo-second-ordre et que les isothermes d'adsorption des deux colorants sur le catalyseur sont de type L (Langmuir). Le procédé photocatalytique UV/TiO₂ à 365 nm est trouvé très efficace pour la décoloration et la minéralisation du Vert de Malachite et de l'Eosine Jaunâtre. Leur dégradation suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood et la vitesse de leur dégradation est bien décrite par une cinétique de pseudo premier ordre. Une plus rapide décoloration et minéralisation du colorant anionique (Eosine Jaunâtre) en comparaison avec le colorant cationique (Vert de Malachite) est observée à pH naturel. Les paramètres opératoires: type de catalyseur (P25, PC100, PC105, PC50, PC500), pH, concentration du colorant, température, flux photonique, concentration du catalyseur, présence des anions (Cl⁻, HCO₃⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) et l'ajout de H₂O₂ ont tous influencé la dégradation de l'Eosine Jaunâtre et le Vert de Malachite, mais d'une façon différente. L'utilisation de la lumière solaire comme source d'énergie dans le procédé (UV/TiO₂) a été trouvée très efficace pour la décoloration et la minéralisation des composés modèles par rapport à la lumière UV. Dans toutes les expériences, la dégradation photocatalytique des deux colorants a été généralement constatée en corrélation avec l'adsorption sur la surface du TiO₂ dans l'obscurité. L'application de la méthodologie des plans d'expérience pour modéliser l'influence de trois paramètres expérimentaux (la taille des particules du catalyseur, la concentration du catalyseur et le pH de la solution) sur le processus photocatalytique a montré que le pH est le facteur le plus déterminant et que toutes les interactions entre les trois paramètres étudiés sont significatives. Les valeurs optimales des paramètres donnant un rendement maximal ont également pu être déterminées.

Mots clés : colorant, adsorption, photolyse, photocatalyse, TiO₂, plan d'expérience.