

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

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

MAGISTER en CHIMIE

Option : CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU MORDANT BLEU 13 EN MILIEU HETEROGENE

Présentée par

Nassima LAID

Soutenance le : 12 Décembre 2010

Devant le jury :

Président	: M. K. E. DJEBBAR	Professeur	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur	: Mme R. ZOUAGHI	M. Conférences	Université Mentouri Constantine
Examineur	: M. C. MOUATS	Professeur	Université Mentouri-Constantine
Examineur	: Melle. S. GHIZELLAOUI	M. Conférences	Université Mentouri Constantine

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 Mentouri de Constantine.

Je voudrais en premier lieu remercier Madame R. ZOUAGHI Maître de Conférences à l'Université de Constantine et directrice de mon mémoire et 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 remercie vivement Monsieur T. SEHILI, Professeur à l'Université de Constantine et directeur du LSTE pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

J'exprime ma gratitude à Monsieur K.E. DJEBBAR, Professeur à l'Université de Constantine, pour avoir assuré la présidence de mon jury de thèse.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur C.MOUATS et Melle S. GHIZELLAOUI, Professeur et Maître de Conférence à l'Université de Constantine pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

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.

Dédicace

A mon père

A ma mère

A mes sœurs et frères

A tous ceux qui me sont chers

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<u>I.1 COLORANTS TEXTILES ET TOXICITE.....</u>	<u>3</u>
I.1.1 Généralité sur les colorants	3
I.1.2 Classification des colorants.....	4
I.1.2.1 Classification chimique.....	5
I.1.2.2 Classification tinctoriale	7
I.1.2.3 Les colorants à mordant	10
I.1.3 Colorants azoïques	11
I.1.3.1 Propriétés physico-chimiques	12
I.1.3.2 Toxicité	12
I.1.4 Nécessité de traiter les effluents textiles.....	13
I.1.4.1 Les danger des rejets textiles	13
I.1.4.2 Procédés de traitement des colorants.....	15
<u>I. 2 GENERALITES SUR L'ADSORPTION</u>	<u>19</u>
I.2.1 Principe de l'adsorption	19
I.2.1.1 Adsorption physique	19
I.2.1.2 Adsorption chimique	20
I.2.2 Description du mécanisme d'adsorption.....	21
I.2.3 Isothermes d'adsorption.....	22
I.2.3.1 Classification des isothermes d'adsorption	22
I.2.3.2 Modèles d'isothermes	24
I.2.4 Paramètres influençant l'adsorption	25
<u>I. 3 PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE</u>	<u>26</u>
I.3.1 Introduction.....	26

I.3.2	Procédés d'oxydation avancée.....	26
I.3.2.1	Réactivité des radicaux hydroxyles (•OH).....	27
I.3.2.2	Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles.....	27
I.3.3	Photolyse UV 254 nm et Couplage UV 254nm/H ₂ O ₂	29
I.3.3.1	La photolyse directe : irradiation par UV 254nm.....	29
I.3.3.2	Couplage UV 254 nm/H ₂ O ₂	32
I. 4	<u>LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....</u>	35
I.4.1	Introduction.....	35
I.4.1.1	La catalyse.....	35
I.4.1.2	Le dioxyde de titane.....	37
I.4.2	La photocatalyse hétérogène.....	39
I.4.3	Facteurs influençant le procédés de photocatalyse.....	41
I.4.3.1	Influence de la masse du catalyseur.....	41
I.4.3.2	Influence de la structure cristalline de TiO ₂	42
I.4.3.3	Influence de la concentration initiale C ₀	43
I.4.3.4	Influence de l'intensité d'irradiation.....	44
I.4.3.5	Influence de la température.....	44
I.4.3.6	Influence des ions en solution.....	45
	<u>Conclusion.....</u>	46

Chapitre II

MATERIELS ET METHODES

II.1	Produits chimiques utilisés.....	48
II.1.1	Colorant.....	48
II.1.2	Semi-conducteurs.....	48
II.1.3	Produits chimiques.....	49
II.2	Matériels.....	50
II.2.1	Réacteurs photocatalytiques utilisés.....	50
II.2.1.1	Réacteur photochimique.....	50
II.2.1.2	Réacteur photocatalytique.....	51
II.2.2	Les sources lumineuses.....	52
II.2.2.1	Les lampes à vapeur de mercure.....	53
II.2.2.2	Détermination d'un flux photonique incident.....	54
II.3	Méthodes d'analyse.....	55
II.3.1	Analyse par spectrophotomètre UV/Visible.....	55
II.3.2	pH-mètre.....	55
II.3.3	Radiomètre.....	55
II.4	Méthodologie expérimentale.....	55

II.4.1	Préparation des solutions	55
II.4.2	Protocole expérimentale.....	56

Chapitre III

ETUDE DE LA DECOLORATION DU MORDANT BLEU 13 PAR PHOTOLYSE DIRECTE (UV-C) EN SOLUTION AQUEUSE

III.1	Introduction.....	59
III.2	Caractérisations spectrales du mordant bleu 13	60
III.3	Dégradation photochimique du mordant bleu 13	61
III.3.1	Influence de la concentration en mordant bleu13	62
III.3.2	Influence du flux photonique.....	64
III.4	Photo-oxydation du mordant bleu 13 par couplages UV/H ₂ O ₂ et UV/S ₂ O ₈ ⁻²	65
III.4.1	Photo-oxydation par le procédé UV/ H ₂ O ₂ à 254 nm.....	66
III.4.1.1	Etude thermique du mélange mordant bleu13- H ₂ O ₂	66
III.4.1.2	Etude photochimique du mélange mordant bleu13- H ₂ O ₂	68
III.4.2	Photo-oxydation par le procédé UV/ S ₂ O ₈ ⁻² à 254 nm	70
III.4.1.1	Etude thermique du mélange mordant bleu13- S ₂ O ₈ ⁻²	70
III.4.1.2	Etude photochimique du mélange mordant bleu13- S ₂ O ₈ ⁻²	71
III.4.3	Comparaison des deux procédés UV/H ₂ O ₂ et UV/S ₂ O ₈ ⁻²	73
	<u>Conclusion</u>	75

Chapitre IV

ADSORPTION DU MORDANT

BLEU 13 SUR TiO₂

IV.1	Introduction.....	76
IV.2	Cinétiques d'adsorption du colorant	77
IV.3	Isothermes d'adsorptions	81
IV.4	Influence de quelques paramètres sur l'adsorption	85
IV.4.1	Influence de la dose d'adsorbant.....	85

IV.4.2	Influence de la concentration du mordant bleu 13	86
IV.4.3	Influence du pH.....	88
IV.4.4	Influence de la vitesse d'agitation.....	90
IV.4.5	Influence de type d'adsorbant.....	91
IV.4.6	Influence de la température.....	93
<u>Conclusion</u>		94

Chapitre V

DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE

DU MORDANT BLEU 13 EN PRESENCE DU TiO₂

EN SOLUTION AQUEUSE

V.1	Introduction.....	95
V.2	Aspect cinétique de la photodégradation du colorant.....	96
V.2.1	Cinétique de dégradation.....	96
V.2.2	Ordre cinétique de la dégradation photocatalytique.....	97
V.3	Influence des différents paramètres sur la photodégradation catalytique.....	99
V.3.1	Influence de la concentration initiale du mordant bleu 13.....	99
V.3.2	Influence de la concentration du TiO ₂	101
V.3.3	Influence de la température.....	104
V.3.4	Influence du pH initial.....	106
V.3.5	Influence du flux photonique.....	110
V.3.6	Influence de la nature du photocatalyseur.....	112
V.3.7	Influence du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂).....	114
V.3.8	Influence de quelques ions en solution.....	116
V.3.8.1	Effet des ions chlorures.....	116
V.3.8.2	Effet des ions bromures.....	118
V.3.8.3	Effet des ions bicarbonates.....	118
V.3.8.4	Effet des ions carbonates.....	119
V.3.8.5	Effet des ions sulfates.....	120
V.3.8.6	Effet des ions hydrogénophosphates.....	121
<u>Conclusion</u>		123
<u>CONCLUSION GENERALE</u>		125
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE</u>		128

Liste des Figures

Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Fig I.1: Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie [Brown et Devito. 1993].

Fig I.2 : Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).

Fig I.3 : Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxique (insecticides) dans un cours d'eau. Servais, (1999).

Fig I.4 : Phénomène d'adsorption.

Fig I.5 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Fig I.6 : Classes des isothermes d'adsorption

Fig I.7 : Structure cristallographique du rutile [LE Roux. 1997].

Fig I.8 : Structure cristallographique de l'anatase [LE Roux. 1997].

Fig I.9 : Structure cristallographique de la brookite [Le Roux. 1997].

Fig I.10 : Structure cristallographique des phases haute pression [Le Roux. 1997].

Fig I.11 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO_2 .

Fig I.12 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

Fig I.13. Structure anatase et rutile du TiO_2 (○ O, ● Ti)

Fig I.14 : Influence de la concentration initiale de réactif sur la vitesse.

Fig I.15 : Influence du flux de radiation f sur la vitesse.

Fig I.16 : Influence de la température sur la vitesse.

Chapitre II : MATERIELS ET METHODES

Fig II.1 : Dispositif d'irradiation monochromatique (à 254 nm).

Fig II.2 : Spectre d'émission de la lampe germicide 30 w.

Fig II.3 : Dispositif d'irradiation monochromatique (à 365 nm).

Fig II.4 : Spectre d'émission des lampes 125 W types Philips HPW 125.

Fig II.5 : Zones d'émission de quelques sources lumineuses.

Fig II.6 : Courbe d'étalonnage du MB13.

Chapitre III : ETUDE DE LA DECOLORATION DU MORDANT BLEU 13 PAR PHOTOLYSE DIRECTE (UV-C) EN SOLUTION AQUEUSE

Fig III.1 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du MB13 (20 mg.L^{-1}) à $\text{pH}_{\text{libre}}=6,5$, $\text{pH}=3$ et $\text{pH}=10$.

Fig III.2 : Cinétique de disparition du MB13 par photolyse directe à différentes longueur d'onde d'irradiation ($\lambda_{\text{irr}} 254 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{irr}} 365 \text{ nm}$). ($[\text{MB13}]=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,5$).

Fig III.3 : Cinétique de disparition du MB13 par photolyse directe à différentes concentrations initiales, ($\lambda_{\text{irr}}=254\text{nm}$), ($T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6,5$).

Fig III.4 : Détermination de l'ordre et de la constante de décoloration du MB13 par photolyse directe, ($\lambda_{\text{irr}}=254\text{nm}$), ($T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6,5$).

Fig III.5 : Evolution du rendement d'élimination à différentes concentrations initiale du MB13 par photolyse directe, temps d'irradiation= 240 min, ($T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6,5$).

Fig III.6 : Influence de l'intensité lumineuse sur la photolyse du MB13, ($[\text{MB13}]=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,5$).

Fig III.7 : Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH libre.

Fig III.8 : Spectre d'absorption du persulfate de potassium ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH libre.

Fig III.9 : Evolutions spectrales des mélanges MB13-H₂O₂ :

(a) [H₂O₂] = 10⁻⁴ mol.L⁻¹; (b) [H₂O₂] = 10⁻³ mol.L⁻¹; (c) [H₂O₂] = 10⁻² mol.L⁻¹;

(d) [H₂O₂] = 10⁻¹ mol.L⁻¹; (e) [H₂O₂] = 5.10⁻¹ mol.L⁻¹; [MB13] = 20 mg.L⁻¹.

Fig III.10 : Cinétique de disparition du MB13 par photolyse directe en présence de H₂O₂ à différentes concentrations, ([MB13] = 20 mg.L⁻¹).

Fig III.11 : Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sur la disparition du MB13 par photolyse directe, ([MB13] = 20 mg.L⁻¹).

Fig III.12 : Evolutions spectrales des mélanges MB13-S₂O₈²⁻:

(a) [S₂O₈²⁻] = 10⁻⁴ mol.L⁻¹; (b) [S₂O₈²⁻] = 10⁻³ mol.L⁻¹; (c) [S₂O₈²⁻] = 10⁻² mol.L⁻¹;

(d) [S₂O₈²⁻] = 10⁻¹ mol.L⁻¹. [MB13] = 20 mg.L⁻¹.

Fig III.13 : Cinétique de disparition du MB13 par photolyse directe en présence de S₂O₈²⁻ à différentes concentrations, ([MB13] = 20 mg.L⁻¹).

Fig III.14 : Influence de la concentration du persulfate (S₂O₈²⁻) sur la disparition du MB13 par photolyse directe, ([MB13] = 20 mg.L⁻¹).

Fig III.15: Comparaison des deux procédés UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻; ([MB13] = 20 mg.L⁻¹).

Chapitre IV : ADSORPTION DU MORDANT BLEU 13 SUR TiO₂

Fig IV.1: Cinétiques d'adsorption du MB13 sur TiO₂-P25 à différentes concentration, ([TiO₂] = 1 g.L⁻¹; pH = 6,5; T = 20°C).

Fig IV.2: Quantités adsorbées du MB13 sur TiO₂-P25 en fonction du temps de contact, ([TiO₂] = 1 g.L⁻¹; pH = 6,5; T = 20°C).

Fig IV.3 : Modèle du premier ordre pour les cinétiques d'adsorption du MB13 sur TiO₂-P25.

Fig IV.4 : Modèle du deuxième ordre pour les cinétiques d'adsorption du MB13 sur TiO₂-P25.

Fig IV.5 : Isotherme d'adsorption du mordant bleu 13 sur TiO₂-P25, ([TiO₂] = 1 g.L⁻¹; pH = 6,5; T = 20°C).

Fig IV.6 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (Forme I), ([TiO₂] = 1 g.L⁻¹; T = 20 °C; pH_{libre} = 6,5).

Fig IV.7 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (Forme II), ([TiO₂] = 1 g.L⁻¹; T = 20 °C; pH_{libre} = 6,5).

Fig IV.8 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich, ([TiO₂] = 1 g.L⁻¹; T = 20 °C; pH_{libre} = 6,5).

Fig IV.9 : Evolution des quantités du MB13 adsorbées à la surface du catalyseur (TiO₂-P25) en fonction de la dose d'adsorbant, ([MB13] = 20 mg.L⁻¹; T = 20°C; à pH_{libre} = 6,5).

Fig IV.10 :Quantités adsorbées du MB13 sur P25 en fonction du temps à différentes concentrations initiales, ([TiO₂] = 1 g.L⁻¹; pH = 6,5; T = 20°C).

Fig IV.11 : Evolution du rendement d'élimination du MB13 par adsorption sur TiO₂-P25, ([TiO₂] = 1g.L⁻¹; T = 20°C; pH = 6,5).

Fig IV.12 : Influence du pH de la solution sur l'adsorption du MB13, ([MB13]= 20 mg.L⁻¹; [TiO₂] = 1g.L⁻¹; T = 20°C).

Fig IV.13: Influence de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH sur l'adsorption du MB13, ([MB13]= 20 mg.L⁻¹; [TiO₂] = 1g.L⁻¹; T = 20°C).

Fig IV. 14 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité du MB13 adsorbée à l'équilibre, ([MB13] = 20 mg.L⁻¹, [TiO₂] = 1.0 g.L⁻¹, pH = 6,5, T = 20°C).

Fig IV. 15: Influence de la nature d'adsorbant sur la rétention du MB13, ([Adsorbant] = 1.0 g.L⁻¹, [MB13] = 20 mg.L⁻¹, pH = 6,5 , T = 20°C).

Fig IV.16 : Influence de la température sur la quantité du MB13 adsorbée à l'équilibre, ([MB13]= 20 mg.L⁻¹, [TiO₂-P25] = 1.0 g.L⁻¹, pH = 6,5).

Chapitre V : DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU MORDANT BLEU 13 EN PRESENCE DU TiO₂ EN SOLUTION AQUEUSE

Fig V.1 : Evolution en fonction du temps d'irradiation du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du MB13 (20 mg.L⁻¹) en présence de TiO₂ (1 g.L⁻¹), (λ_{irr} =365 nm)

Fig V.2 : Cinétiques de dégradation du MB13 à différentes concentrations initiales.

Fig V.3 : Représentation de Ln (C₀/C) en fonction du temps d'irradiation pour le MB13 à différente concentration initiale

Fig V.4 : Effet de la concentration initiale sur les constantes de dégradation photocatalytique de MB13.

Fig V.5 : Tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration du MB13 à l'équilibre.

Fig V.6 : influence de la masse du catalyseur en suspension sur la vitesse de dégradation photocatalytique [Herrmann. 1999].

Fig V.7 : Influence de la masse de TiO_2 sur la vitesse de dégradation photocatalytique du MB13 ($[MB13]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH_{libre} = 6,5$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Fig V.8 : Influence de la température sur la photodégradation du mordant bleu 13 sur P25, ($[MB13]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[P25] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $pH_{libre} = 6,5$)

Fig V.9 : Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de disparition du MB13.

Fig V.10 : Influence du pH_{HCl} sur la cinétique de dégradation du MB13.

($[MB13]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[P25] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Fig V.11: Influence du $pH_{H_2SO_4}$ sur la cinétique de dégradation du MB13.

($[MB13]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[P25] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Fig V.12 : Formes ioniques du MB13 et du TiO_2 -P25 existants dans le milieu réactionnel à différent pH.

Fig V.13: Influence de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH ($[MB13] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[P25] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $P = 1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Fig V.14 : Influence de l'intensité de la lumière sur le taux de décoloration du colorant :

($[MB13]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[P25] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, à $pH_{libre} = 6,5$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Fig V.15 : Influence de divers photocatalyseurs sur la dégradation du MB13

($[MB13] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH_{libre} = 6,5$, $[catalyseur] = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$).

Fig V.16 : Influence du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur la disparition du mordant

bleu 13 par photocatalyse ($[MB13]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[P25] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Fig V.17 : Influence du NaCl sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique

du MB13. ($[MB13]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[P25] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $pH_{libre} = 6,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Fig V.18 : Influence du $CaCl_2$ sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique

du MB13, ($[MB13]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[P25] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $pH = 6,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Fig V.19 : Influence du KBr sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du MB13, ($[\text{MB13}]_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}]=1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{Libre}}=6,5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $I=1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Fig V.20 : Influence du NaHCO_3 sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du MB13 ($[\text{MB13}]_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}]=1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $I=1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Fig V.21 : Influence du Na_2CO_3 sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du MB13, ($[\text{MB13}]_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}]=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $I=1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Fig V.22 : Influence du Na_2SO_4 sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du MB13 ($[\text{MB13}]_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}]=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $I=1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Fig V.23 : Influence du Na_2HPO_4 sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du MB13, ($[\text{MB13}]_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}]=1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $I=1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Liste des Tableaux

Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

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

Tableau I.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants, U.S. [EPA. 1996 ; Azbar *et al.* 2003].

Tableau I.3 : Potentiel standard d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide ($T=25^\circ\text{C}$) [Antelman M.S. 1982].

Chapitre II : MATERIELS ET METHODES

Tableau II.1: Propriétés Physico-chimiques du Mordant Bleu13.

Tableau II.2 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Tableau II.3 : Principales raies d'émission du mercure et domaine spectral utilisable en fonction de la pression de mercure dans les lampes à arc à vapeur de mercure.

Chapitre III : ETUDE DE LA DECOLORATION DU MORDANT BLEU 13 PAR PHOTOLYSE DIRECTE (UV-C) EN SOLUTION AQUEUSE

Tableau III. 1 : Propriétés spectrophotométriques du MB13 en solution aqueuse (20 mg.L^{-1}).

Tableau III. 2 : Les constantes de la vitesse de décoloration du MB13 par photolyse directe.

Tableau III. 3 : Rendement d'élimination du MB13 pour différents flux photoniques incidents (temps d'irradiation= 240 min).

Chapitre IV : ADSORPTION DU MORDANT BLEU 13 SUR TiO₂

Tableau IV. 1 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du MB13 sur TiO₂-P25 à pH = 6,5 , ([TiO₂] = 1,0 g.L⁻¹, T = 20°C).

Tableau IV. 2 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich et coefficients de corrélation.

Tableau IV. 3 : Propriétés physico-chimiques des adsorbants utilisés.

Chapitre V : DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU MORDANT BLEU 13 EN PRESENCE DU TiO₂ EN SOLUTION AQUEUSE

Tableau V.1 : valeurs des constantes apparentes de vitesse de dégradation du MB13 par photocatalyse

Tableau V.2: Constantes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Langmuir-Hinshelwood.

Tableau V. 3: Propriétés physico-chimiques des semi-conducteurs utilisés.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, plus que jamais, nous pouvons être sûrs que l'activité humaine et le mode de vie moderne sont responsables de l'aggravation de la pollution environnementale. Les sources de pollution sont de plus en plus nombreuses et diverses (industrie, automobile, pétrole, rejets plastiques et informatiques, produits de consommation). L'accumulation de tout type de rejet gazeux ou liquide a comme résultat la surcharge de l'air atmosphérique et intérieur mais aussi les ressources d'eau y compris les lacs, les rivières, fleuves et la mer.

En effet, les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut l'être encore.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaire. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants, qui engendrent des effets nocifs sur l'environnement et sa diversité biologique.

Il y a donc un besoin considérable d'une technologie capable de purifier l'eau des contaminants organiques par des procédés efficaces et peu onéreux. Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants". Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles OH^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , et O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques. Les POA incluent des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ (réactif de Fenton), O_3/OH^- (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), etc. ; des procédés photochimiques : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photolyse de H_2O_2), O_3/UV ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}$ (photocatalyse homogène ou photo-Fenton), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène), etc; des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique,

électro-Fenton), des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.) et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide).

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

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux renfermant un colorant « mordant bleu 13 ». Nous avons testé deux procédés : la rétention de ces polluants en présence d'un semi-conducteur : le $\text{TiO}_2\text{-P25}$; et leurs minéralisation en utilisant les procédés d'oxydation avancé et notamment la photocatalyse hétérogène sur un système $\text{UV/O}_2/\text{TiO}_2$.

Le manuscrit comporte cinq grandes parties:

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption et par photocatalyse .

Dans la deuxième partie, nous précisons les méthodes expérimentales employées au cours de cette étude, les réactifs, le matériel et les méthodes analytiques utilisés.

Dans une troisième partie, nous avons étudié la dégradation du mordant bleu 13 par photolyse directe, et par les procédés $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ et $\text{UV/S}_2\text{O}_8^{2-}$.

La quatrième partie fait l'objet du traitement par adsorption du colorant étudié sur le semi-conducteur $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Les cinétiques d'adsorption en fonction du temps et les isothermes d'adsorption sur le matériau catalytique ont été étudiées. Ensuite l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention du mordant bleu 13 y est décrite et discutée.

La cinquième partie de notre étude est consacrée à l'étude de la dégradation photocatalytique du mordant bleu 13 sur $\text{TiO}_2\text{-P25}$ en suspension. Nous avons traité l'influence de la concentration en polluant modèle, et de la masse du catalyseur ; ainsi que le pH, la température, l'intensité lumineuse, le type du catalyseur, et la présence des ions en solution sur le procédé photocatalytique.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

I.1 COLORANTS TEXTILES ET TOXICITE

I.1.1 GENERALITES SUR LES COLORANTS :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondants à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique. Cependant, la distinction faite entre les colorants et les pigments est bien plus importante puisqu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat. Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires, comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support. En revanche, les colorants doivent présenter vis-à-vis des matériaux à teindre, tels que les textiles, le cuir, le papier, une certaine affinité qui se traduit par une montée progressive, suivie d'une fixation de la substance colorante sur le substrat.

- **Relation entre la structure moléculaire des colorants et la couleur**

Les chimistes furent toujours intrigués par la relation entre la couleur et la constitution chimique des colorants. Dès 1868, Graebe et Liebermann, connus pour leurs travaux sur la synthèse de l'alizarine, avaient déjà remarqué que les colorants étaient des composés chimiques insaturés. Mais, à ce sujet, la théorie la plus célèbre est celle établie par Witt en 1876, d'après laquelle la coloration est due à la présence dans la molécule de groupements insaturés, les *chromophores*, et de groupements *ionisables*, les *auxochromes*, le tout formant ce que l'on appelle un *chromogène*. Cette théorie a été largement développée et corrigée grâce à l'évolution des connaissances dans le domaine de la mécanique quantique. La nature corpusculaire et ondulatoire de la lumière est admise, et ainsi on découvre que l'absorption d'énergie lumineuse par un atome ou une molécule se fait par quantités discrètes appelées photons ou quanta, dont l'énergie est donnée par :

$$E_e - E_f = h \cdot C / \lambda \quad (I.1)$$

$E_e - E_f$: est la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental, h la constante de Planck, C la vitesse de la lumière et λ est la longueur d'onde.

Dès lors, il est établi que les chromophores sont des systèmes comportant un nombre suffisant de doubles liaisons conjuguées où les électrons sont délocalisés, associés à des donneurs et à des accepteurs d'électrons : les auxochromes. En modifiant la nature des groupements auxochromes sur un même chromophore, il est possible de déplacer l'absorption vers les

grandes longueurs d'onde et ainsi de provoquer un *effet bathochrome*. Le phénomène inverse est appelé *effet hypsochrome*.

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

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
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

I.1.2 CLASSIFICATION DES COLORANTS

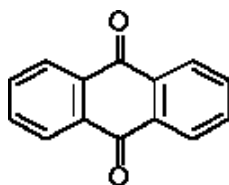
Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. L'ensemble des chromophores ont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire d'une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles figurent le plus souvent des noyaux aromatiques ou pseudo-aromatiques. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables de types NH₂, OH, COOH, SO₃H. Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale : la présence de groupes aminés caractérise un colorant basique ; celle des groupes sulfoniques caractérise les colorants acides (même en présence de groupes aminés). Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques ; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine.

I.1.2.1 La classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes : colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, polyméthiniques, colorants du diphenylméthane et du triphénylméthane, phtalocyanines, colorants nitrés et nitrosés.

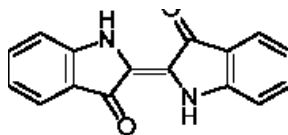
- *Les colorants anthraquinoniques*

Les colorants anthraquinoniques ne possèdent pas d'équivalents dans la nature, les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbre est la garance, qui, après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été fabriqué synthétiquement sous le nom d'alizarine. La découverte de l'indanthrène, par René Bohn en 1901, conduit au développement de nouveaux colorants de cuve, différents des indigoïdes par leur constitution chimique, mais de qualité au moins égale, car très résistants à la lumière et aux agents divers.



- *Les colorants indigoïdes*

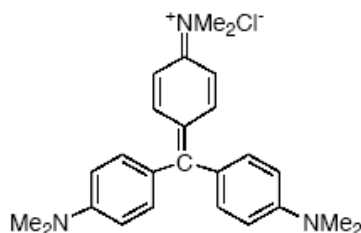
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo. L'indigo est un des plus anciens colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Par la suite, des centaines de dérivés ont été synthétisés en fixant des substituants sur la molécule de l'indigo ou en y introduisant de nouveaux atomes. De façon générale, les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne.



- *Les colorants du diphenylméthane et du triphénylméthane*

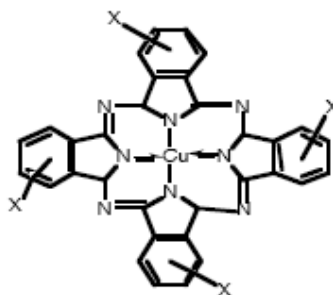
Les colorants du diphenylméthane et du triphénylméthane et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, la majorité d'entre eux ayant été découverts à la fin du XIX^e et au début du XX^e siècle. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances, du jaune au

bleu en passant par le rouge et même le vert. Ces matières colorées sont généralement obtenues à partir du diphénylméthane ou du triphénylméthane.



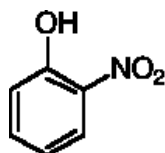
- *Les phtalocyanines*

Bien que le nombre des colorants synthétiques s'élève actuellement à plus de sept mille exemplaires, la grande majorité dérive de chromogènes découverts au cours du XIX^e siècle. Le seul chromogène nouveau ayant une importance commerciale est la phtalocyanine. Sa découverte fut accidentelle : lors de la préparation du phtalimide par action de l'ammoniac sur l'anhydride phtalique, on observa la formation d'un pigment bleu insoluble renfermant du fer. Les phtalocyanines sont employées dans l'industrie des pigments pour peinture, des encres, mais aussi dans la teinture des fibres textiles sous la forme de colorants de cuve (bleu indanthrène brillant 4G) ou de colorants réactifs en fixant des groupes vinylsulfonés sur la molécule.



- *Les colorants nitrés et nitrosés*

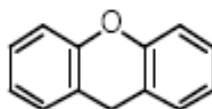
Les colorants nitrés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne, puisque l'acide picrique en est historiquement le premier représentant. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire. Cette structure se caractérise par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). Ces composés nitrés conduisent à des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun.



Les colorants nitrosés sont encore moins nombreux et d'un faible intérêt industriel. Ce sont généralement des complexes métalliques de dérivés nitrosophénols en position ortho.

- *Les colorants xanthènes*

Le composé le plus connu est la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [Encyclopædia Universalis France. 1995]



I.1.2.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [Encyclopaedia universalis. 2008].

- *Les colorants acides ou anioniques*

Ils sont solubles dans l'eau, grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

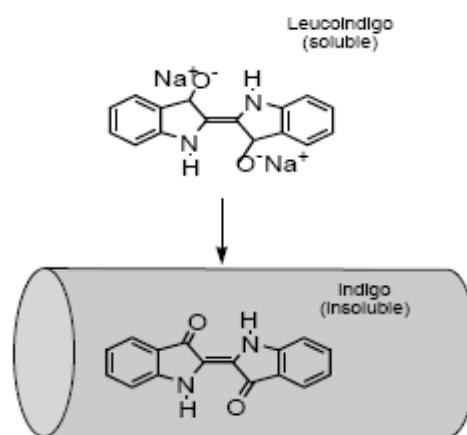
- *Les colorants basiques ou cationiques*

Ils sont des sels d'amines organiques, donc ayant une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de

disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et très résistantes.

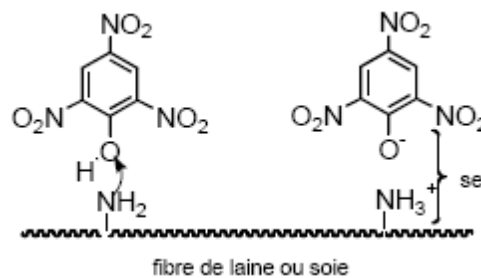
- *Les colorants de cuve*

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation, in situ, du colorant sous sa forme insoluble initiale. De plus, réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, ils sont encore utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou denim.



- *Les colorants directs*

Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.



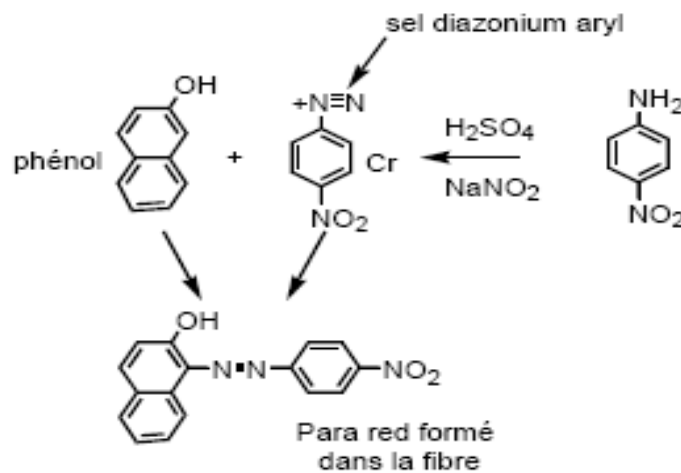
- *Les colorants réactifs*

Ces colorants contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus

fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

- *Les colorants développés ou azoïques insolubles*

Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



- *Les colorants dispersés*

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

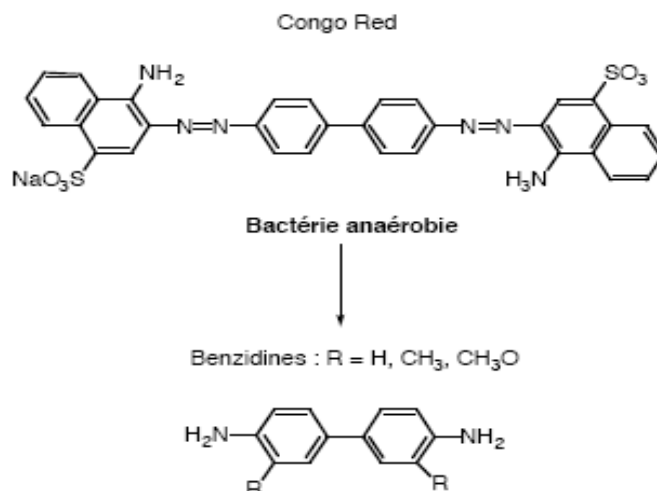
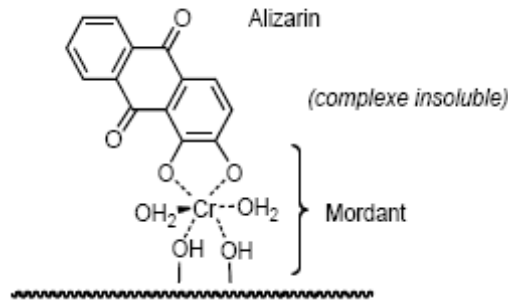


Figure I.1: Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie [Brown et Devito. 1993].

I.1.2.3 Les colorants à mordants

Le colorant à mordant est un colorant appliqué sur un mordant qui est un sel métallique qui est fixé sur la fibre par un traitement préalable à la teinture. Le colorant se fixe sur ce sel au cours de la teinture ultérieure et forme ainsi un complexe très solide. Suivant le sel fixé, un colorant donné produira une nuance différente. Ce procédé est appelé mordantage.



Appliqué sur laine on parle de *colorants au chrome*, appliqué sur coton on parle de *colorants d'Alizarine*. Les colorants à mordants existent dans la nature et peuvent également être synthétisés.

a) Les colorants à mordants naturels

La majeure partie des colorants naturels est utilisée après application de mordant. Les principaux mordants sont à base de chrome, de sels de cuivre, d'étain, de sulfate, de fer.

b) Les colorants à mordants industriels

En teinturerie industrielle, on n'utilise plus que les sels à base de bichromate, c'est pourquoi on parle de colorants au chrome.

- **Colorants au chrome**

Emploi des colorants à chromer avant la teinture.

On commence par mordancer la laine avec du bichromate de sodium et on fait la teinture ensuite. Ce procédé est peu ou plus utilisé actuellement.

Emploi des colorants à chromer dans le bain de teinture.

La teinture se déroule comme pour les colorants acides dans un premier temps. Le chromatage proprement dit se fait directement dans le même bain après épuisement des colorants et refroidissement. On ajoute 1 à 2% de bichromate de sodium. Ensuite le bain est à nouveau porté à ébullition pendant 30 minutes. Ensuite le bain est refroidie, la matière est rincée et séchée.

Emploi des colorants à chromer après la teinture.

La teinture se déroule comme pour les colorants acides dans un premier temps. Le chromage proprement dit se fait dans un nouveau bain en présence d'acide formique et de 1 à 2% de bichromate de sodium. Le bain est porté à l'ébullition pendant 30 minutes. Ensuite le bain est refroidie, la matière est rincée et séchée. Remarque : Le chromage améliore les solidités à l'eau mais ternit les nuances. La pollution due au bichromate de sodium fait que ces teintures sont de plus en plus abandonnées.

- **Colorants d'Alizarine**

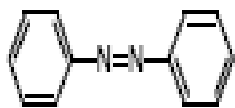
Les colorants d'Alizarine sont des colorants qui s'appliquent en teinturerie sur le coton essentiellement. Ils sont surtout appliqués sur écheveaux. Il s'agit du Rouge Turc ou Rouge d'Andrinople, qui s'applique par un procédé complexe et qui procure des teintures rouges très résistantes.

I.1.3 LES COLORANTS AZOÏQUES

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [Depa. 2001 ; Bauer *et al.* 2001], que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo ($-N=N-$). Le groupe azo peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour obtenir les disazoïques, trisazoïques, etc. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [Bauer *et al.* 2001]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [Pagga et Brown. 1986].

I.1.3.1 Propriétés physico-chimiques

On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo.



L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'ondes de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple de colorant diazoïque, figure I. 2), aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. La présence dans un tel édifice de substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général plus le système π de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

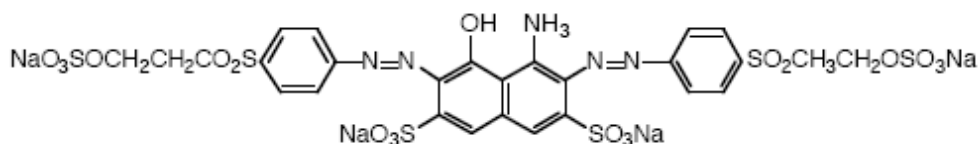


Figure I. 2 : Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).

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

I.1.3.2 Toxicité :

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

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [Rehn. 1895]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [Iarc. 1982 ; Combes et Haveland-Smith. 1982 ; Brown et Devito. 1993 ; Tsuda et al. 2000 ; Danish EPA. 2000]. L'azobenzène utilisé dans cette étude, est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [EPA. 1998] et ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [IARC. 1982]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P 450 [Zollinger. 1987]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [IARC. 1982 ; EPA. 1998].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg L⁻¹ en colorant azoïque dans l'eau potable.

1.1.4 NECESSITE DE TRAITER LES EFFLUENTS TEXTILES

1.1.4.1 Les dangers des rejets textiles :

Les dangers à court terme

- *La couleur, turbidité, odeur*

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales [Willmott *et al.* 1998] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10⁻⁶ g.L⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

- *La sous-oxygénation*

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

- *Eutrophisation*

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux, introduits en quantité trop importante, peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

Les dangers à long terme

- *La persistance*

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [Pagga et Brown. 1986]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Ainsi :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- *Bio-accumulation*

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bio-accumulation de pesticides (figure I.3).

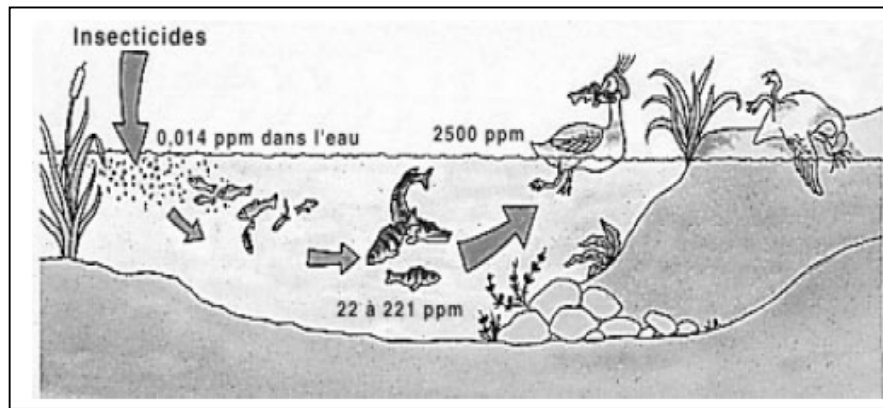


Figure I.3 : Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau. [Servais. 1999].

- *Cancer*

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont [Ganesh. 1992]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [Brown et De Vito. 1993], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [Culp *et al.* 2002].

- *Sous produits de chloration (SPC)*

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM), [Santé Canada. 1999], pouvant atteindre plusieurs centaines de mg.L^{-1} . Les SPD sont responsables des développements du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme, [Santé Canada. 1999 ; Mills *et al.* 1998].

I.1.4.2 Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau I. 2 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Tableau I.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants, U.S.
[EPA. 1996 ; Azbar *et al.* 2003].

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
De cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose
Soufré	60 – 70	Cellulose

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du couleur Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie).

➤ *Méthodes physiques*

a) Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [Lambert *et al.* 1997 ; Ramakrishna *et al.* 1997]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent

des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [McKay *et al.* 1987].

b) Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [Taylor et Jacobs. 1996], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [Calabro *et al.* 1990]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [Van Der Bruggen *et al.* 2003]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [Anselm *et al.* 1996], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

c) Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie textile pour éviter davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [Papic *et al.* 2000]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

➤ *Méthodes chimiques*

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des

eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée.

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme;

O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;

H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;

O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

➤ *Méthodes biologiques*

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [Adosinda *et al.* 2003 ; Lopez *et al.* 2004]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

I.2 GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I. 2.1 PRINCIPE DE L'ADSORPTION

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé "adsorbat", viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé "adsorbant". Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Vander Waals et électrostatiques dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues "facilement". La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (figure I.4). Une image est celle de la formation de buée sur une vitre froide allant jusqu'à la formation d'eau liquide. On comprend l'utilité de solides microporeux à grande surface interne pour obtenir de grandes quantités fixées dans un petit volume.

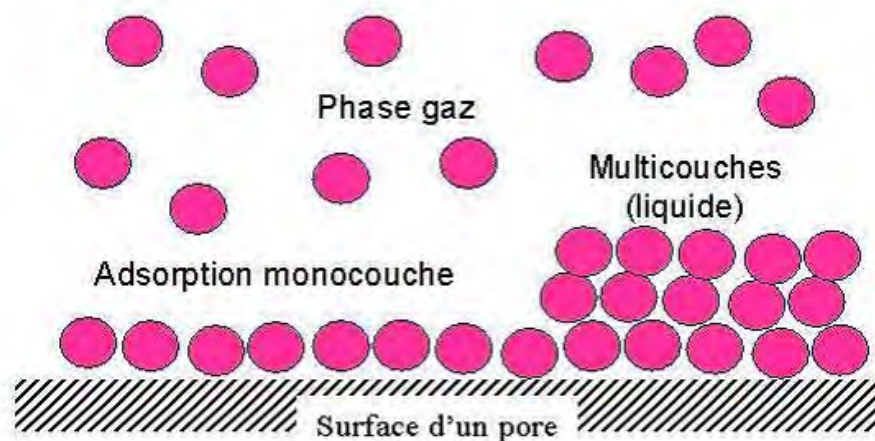


Figure I.4 : Phénomène d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

I. 2. 1.1 Adsorption physique

Dans ce cas, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait principalement par les forces de Van der Waals, ainsi que par liaisons hydrogènes et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation (coulombiennes), dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. Ces forces sont de nature physique et interviennent quelle que soit la nature du solide et des molécules. Elles sont attractives et

répulsives. Les forces dispersives, caractérisées par London, sont dues à la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque atome, qui induit un moment électrique chez les voisins et conduit ainsi à une attraction entre les deux atomes. Ces forces dépendent donc de la taille du nuage électronique et du nombre d'atomes présents dans la particule. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire. Des auteurs [Wang *et al.* 2006] affirment qu'elle est parfaitement réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. Les énergies mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 5 à 40 kJ.mol [Wang *et al.* 2006]. Les sites d'adsorption ne sont pas spécifiques.

I. 2. 1.2 Adsorption chimique

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. Gisèle Finqueneisel [Vlaev *et al.* 2003] définit la formation d'une liaison chimique de surface comme une adsorption accompagnée d'un transfert de charge et d'une distribution de celle-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Les liaisons ainsi formées sont à caractère covalent ou ionique. Le processus est identique à une réaction stoechiométrique. En effet, l'espèce adsorbée peut réarranger de manière importante ses liaisons et donc sa structure moléculaire mais l'adsorbant peut également subir des changements du même type. La structure de ce dernier peut être légèrement affectée par la présence des molécules adsorbées. Les atomes de surface peuvent aussi tendre vers de nouvelles positions d'équilibre en se déplaçant perpendiculairement ou parallèlement à la surface. D'autre part, les modifications du taux de couverture et la coadsorption influencent fortement l'état de la liaison, la position et l'orientation des espèces adsorbées. Augmenter le taux de couverture en espèces adsorbées ne mène pas seulement au remplissage séquentiel des sites de liaisons mais aussi à l'affaiblissement marqué de l'état de liaison adsorbat-adsorbant. Cet effet influence le temps de séjour de l'espèce sur la surface, son comportement durant la chimisorption et les réactions chimiques de surface. Le processus est moins réversible et même parfois irréversible. Les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 kJ.mol⁻¹.

I. 2.2 DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.5 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.

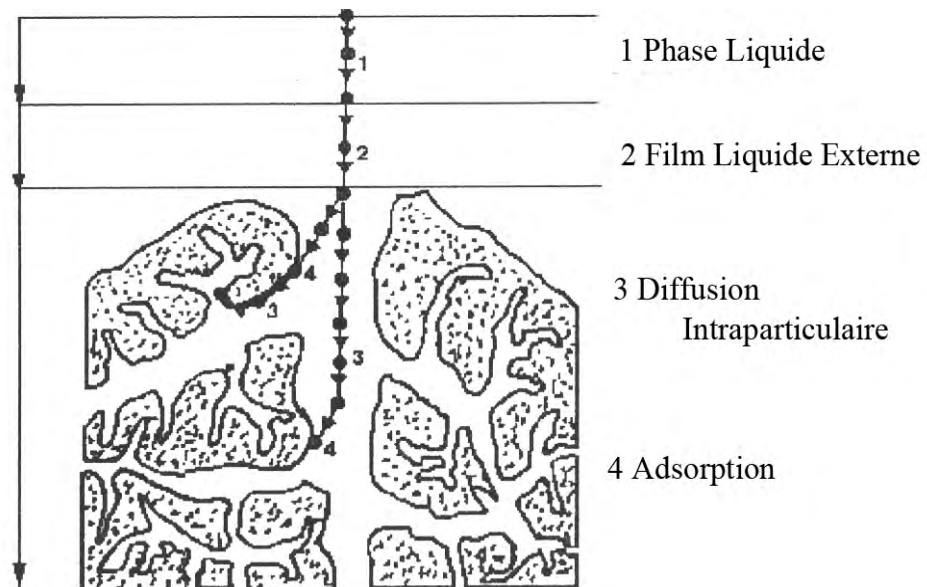


Figure I.5 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

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.

I. 2. 3 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I. 2. 3.1 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition constante). La figure I.6 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

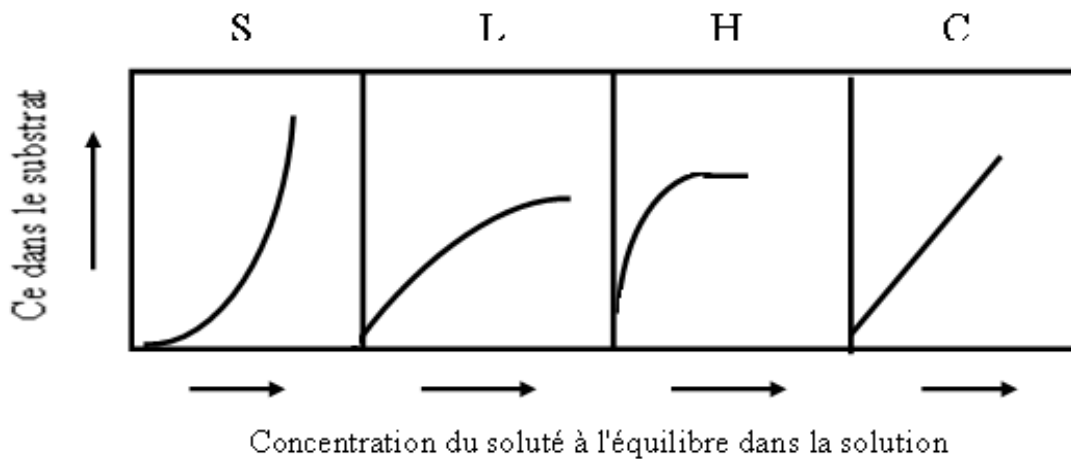


Figure I.6 : Classes des isothermes d'adsorption selon Giles *et al.*

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [Giles *et al.* 1974]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

a) Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

b) Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption fort avec le solvant [Belmouden *et al.* 2000].

c) Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules du soluté [Belmouden *et al.* 2000].

d) Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont

capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [Belmouden *et al.* 2000].

I. 2. 3.2 Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

a) Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_{\max} , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K_L par l'équation:

$$Q/Q_{\max} = K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (I.2)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [Stumm *et al.* 1981]:

$$1/Q = 1/Q_{\max} + (1/K_L \cdot Q_{\max}) \cdot 1/C_e \quad (I.3)$$

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

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_{\max} et K_L qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K_L est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_{\max} exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [Hiemenz *et al.* 1986]: l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

b) Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [Calvet *et al.* 1980]. Elle se présente sous la forme:

$$Q = K_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (I.4)$$

Avec :

Q: quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [Stumm *et al.* 1981]:

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \quad (I.5)$$

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$

I.2.4 PARAMETRES INFLUENÇANT L'ADSORPTION

L'adsorption d'un adsorbât sur un adsorbant peut être influencé par plusieurs paramètres tel que :

- La température qui définit la nature de l'adsorption.
- La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande; ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux,
- La taille des molécules de l'adsorbât qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau.

I. 3 PROCÉDES D'OXYDATION AVANCEE

I. 3.1 INTRODUCTION

Les colorants représentent une menace réelle pour les ressources en eau. Cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une présence de pesticides et de métaux lourds sur l'ensemble des cours d'eau. De plus, les procédés classiques de traitement des eaux usées issues de l'agriculture ou de l'industrie trouvent très souvent des limites liées à leur toxicité, à leur biodisponibilité, ou à leur faible réactivité chimique ou physique, d'où une forte persistance de cette pollution dans l'eau. Pour remédier à la non efficacité des procédés classique (biodégradabilité réduite des effluents industriels à cause de leurs fortes concentrations en polluants toxiques, concentration de la pollution par les procédés de séparation non dégradants (physiques), coût de traitement élevé et délais d'attente importants pour l'incinération et une toxicité de plus en plus accrue de nouveaux produits), l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des OH^\bullet . Les radicaux hydroxyles sont utilisés pour dégrader par voie oxydante les polluants organiques contenus dans l'eau soit en sous-produits biodégradables, soit conduire à la minéralisation (transformation en eau, dioxyde de carbone et ions minéraux) [Murray *et al.* 2004 ; Oturan *et al.* 2000 ; Silva *et al.* 2005 ; Oturan *et al.* 1999 ; Brillas *et al.* 1998].

I. 3.2 PROCÉDES D'OXYDATION AVANCEE

Les POA sont définis par Glaze *et al.* (1987) comme étant des « *procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau* ». Une large gamme de procédés d'oxydation avancée est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits *in situ* de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques.

Ils offrent de nombreux avantages, en comparaison avec les procédés biologiques ou physicochimiques:

- efficacité de traitement;
- production catalytique de l'entité oxydante (OH•);
- minéralisation des polluants;
- pas de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ou d'accumulation de boues d'hydroxydes ferriques en fin du traitement;
- capacité à traiter des molécules organiques de composition très variables.

I.3.2.1 Réactivité des radicaux hydroxyles (OH•)

Le radical hydroxyle est l'espèce possédant le pouvoir oxydant le plus élevé parmi ceux basés sur l'oxygène (tableau I.3) ($E^\circ = 2,7$ V/ESH [Buxton *et al.* 1988]). En milieu alcalin fort, les radicaux OH• existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène O•⁻ (pKa = 11,9) [Buxton *et al.* 1988] réagissant plus lentement par attaque nucléophile.

Tableau I.3 : Potentiel standard d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide (T= 25°C) [Antelman *et al.* 1982].

Réaction rédox E°	(V/ESH*)
$XeF + e \rightarrow Xe + F^-$	3,4
$2OF_2(g) + 4H^+ + 4e \rightarrow O_2(g) + 4HF$	3,29
$OH^\bullet + H^+ + e \rightarrow H_2O$	2,70
$OH^\bullet + e \rightarrow OH^-$	2,33
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2 H_2O$	1,77
$HClO_2 + 3H^+ + 4e \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$HO_2^\bullet + H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2$	1,44
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	1,23

* ESH : Électrode Standard à Hydrogène.

I. 3.2.2 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle OH• est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des

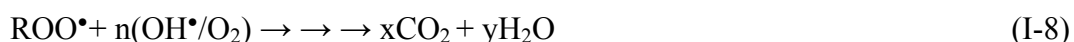
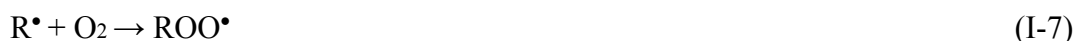
composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques et organométalliques essentiellement par 3 mécanismes différents :

- **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,



Le radical libre R^\bullet réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO^\bullet , initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant organique [Buxton *et al.* 1988] :



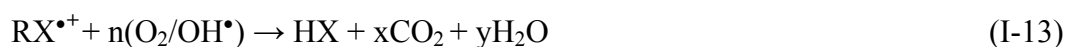
- **Addition électrophyle sur une liaison non saturée:**

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.



- **Transfert d'électronique :**

Ce mode d'action des OH^\bullet conduit à l'ionisation de la molécule. Contrairement aux composés inorganiques le transfert d'électron ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.



Les radicaux hydroxyyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupées par des halogènes (attaque *ipso*), conduisant à la génération des phénols

correspondants. Atkinson [Atkinson *et al.* 1994] ont démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. La nature activant ou désactivant des substituants joue aussi un rôle très important dans la réactivité de ces radicaux. Il est à noter que CCl_4 et C_2Cl_6 ne subissent pas de dégradation par le radical hydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni double liaison, ni atome d'hydrogène.

I. 3.3 PHOTOLYSE UV 254 ET COUPLAGE UV 254 / H_2O_2

Les rayonnements ultraviolets sont de plus en plus utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls (notamment en désinfection), soit combinés avec des oxydants chimiques, (principalement peroxyde d'hydrogène et ozone), des catalyseurs (principalement dioxyde de titane) ou les deux (principalement réactif de photo-Fenton).

La classification des rayonnements en fonction de longueur d'onde. De 100 à 800 nm :

- l'infrarouge avec une longueur d'onde supérieure à 780 nm,
- le visible, pour des longueurs d'onde de 400 nm à 780 nm,
- l'ultraviolet pour des longueurs d'onde de 100 nm à 400 nm,
- et la zone des rayons X pour une longueur d'onde inférieure à 100 nm.

Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm), UV-C (280-200 nm) et UV vacuum (200-100 nm). A partir d'une longueur d'onde inférieure à 380 nm (dans la zone UV-A), le rayonnement UV peut activer les réactions photocatalytiques (par exemple avec TiO_2). Les UV-B et UV-C peuvent être utilisés dans le domaine de la désinfection de l'eau et de l'air.

I.3.3.1 La photolyse directe : Irradiation par UV 254 nm

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour oxyder certains composés.

a) *Energie transportée par les photons (Relation de Planck)*

La valeur de l'énergie transportée par un photon (ou par un quantum de radiation) est donnée par la relation de Planck [Braun *et al.* 1986]:

$$E = h \nu = hc/\lambda = h C \nu' \text{ (Joule.photon}^{-1}\text{)} \quad (\text{I-14})$$

h : constante de Planck = $6,6256 \cdot 10^{-34}$ (J.s.photon⁻¹)

C : vitesse de la lumière = $2,9979 \cdot 10^8$ (m.s⁻¹)

ν : fréquence de la radiation (s⁻¹)

ν' : nombre d'onde (m⁻¹)

λ : longueur d'onde de la radiation (m).

La valeur de l'énergie transportée par N photons ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$) est alors égale à :

$$E = N \cdot hC/\lambda. \text{ en Joule.Einstein}^{-1} \quad (1 \text{ Einstein} = 1 \text{ mole de photons}) \quad (\text{I-15})$$

En remplaçant h , C et N par leurs valeurs respectives, l'énergie transportée par N photons est égale à $E = 1,197 \cdot 10^{-4} / \lambda$ (kJ.Einstein⁻¹)

L'énergie des photons diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Dans l'intervalle 200-800 nm, l'énergie passe de 598 kJ.Einstein⁻¹ (à 200 nm) à 149,6 kJ.Einstein⁻¹ (à 800 nm). A 253,7 nm (raie principale des lampes basse pression à vapeur de Hg), l'énergie est égale à 471,9 kJ.Einstein⁻¹. Ainsi les photons possèdent suffisamment d'énergie pour rompre quelques types des liaisons chimiques, notamment dans la lumière UV.

b) Etats électroniquement excités et processus de désactivation

A l'état fondamental, les électrons dans une molécule sont répartis dans des orbitales moléculaires de plus basse énergie. Chaque orbitale moléculaire, contient au plus deux électrons dont les spins sont appariés, c'est-à-dire antiparallèles (règle d'exclusion de Pauli, état de spin : +0,5 et -0,5). Lors de l'absorption d'un photon, un électron est transféré de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HO*) à la plus basse orbitale moléculaire vacante (BV). Pour cela, l'énergie du photon doit au moins être égale à :

$$\Delta E = h \nu = E_{(BV)} - E_{(HO^*)} \quad (\text{I-16})$$

Dans une même molécule, plusieurs transitions électroniques sont possibles avec des probabilités variables (multiplicité de spin, transitions électroniques) et l'énergie acquise par une molécule électroniquement excitée peut être dissipée par diverses voies (processus photophysiques des désactivations non radiatives ou radiatives, transformation photochimique avec formation de sous-produits primaires).

Le premier principe de la photochimie indique que pour provoquer une réaction photochimique d'un composé irradié à la longueur d'onde, il faut que la molécule absorbe à cette longueur d'onde (on va ainsi provoquer une transition électronique). La molécule dans

son premier état excité va se désactiver pour évacuer l'excès d'énergie apportée par l'absorption de la lumière. Les différents modes de désactivation sont résumés dans le diagramme classique de Jablonski.

c) Paramètres fondamentaux

Les paramètres fondamentaux impliqués dans les processus de photolyse sont le coefficient d'absorption molaire du composé étudié et le flux photonique utilisé. Le coefficient d'absorption molaire ε , est exprimé par la loi de Beer Lambert pour une longueur d'onde donnée λ :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{I-17})$$

où

A : absorbance (ou densité optique) à une longueur d'onde ;

C : concentration de l'espèce qui absorbe (mol.L^{-1}) ;

l : trajet optique de la solution traversée par la lumière (cm) ;

ε : coefficient d'absorption molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Le flux photonique incident caractérise la puissance de la lampe. Il est mesuré par actinométrie. Quand le milieu réactionnel reçoit une radiation, une partie du flux incident (I_0) est absorbée (I_a), une partie est réfléchiée (I_r) et une partie est transmise (I_t) :

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad (\text{I-18})$$

Le rapport du flux absorbé au flux incident est appelé facteur d'absorption (α) :

$$\alpha = I_a / I_0 = 1 - 10^{-D} \quad (\text{I-19})$$

L'efficacité d'une réaction photochimique, c'est-à-dire la capacité des photons à provoquer une modification physique ou chimique du composé, est déterminée par le rendement quantique (Φ). Celui-ci est défini comme le rapport du nombre de moles de réactif consommé ou de produit formé (n), pendant un temps d'irradiation t à la longueur d'irradiation, au nombre de moles de photons absorbés (N_a) pendant le même temps.

$$\Phi = \Delta n / N_a \quad (\text{I-20})$$

A une longueur d'onde λ donnée, il est possible de relier la vitesse de photolyse du composé C au flux photonique absorbé par la solution et au rendement quantique selon la relation suivante [Braun *et al.* 1986] :

$$d[C] / d t = \Phi I_a = \Phi I_0 (1 - 10^{-D}) \quad (\text{I-21})$$

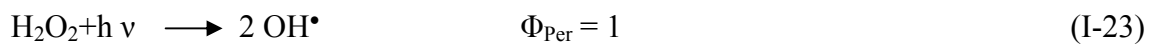
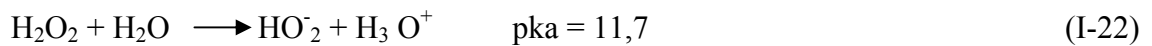
Différents cas de figure peuvent alors être distingués en fonction de la valeur de l'absorbance (A).

I.3.3. 2 Couplage UV 254 nm /H₂O₂

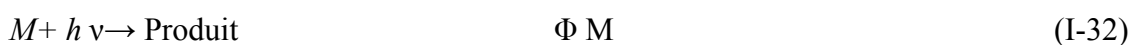
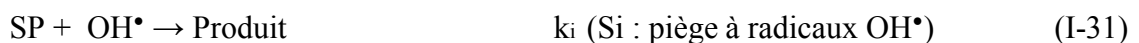
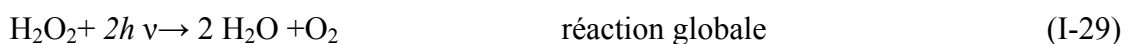
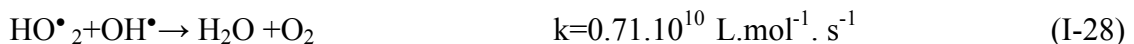
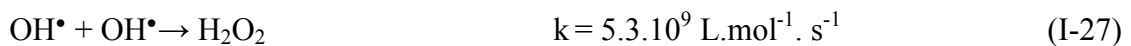
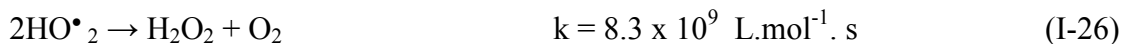
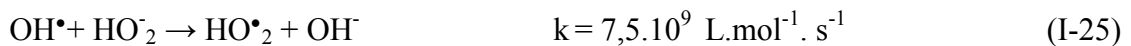
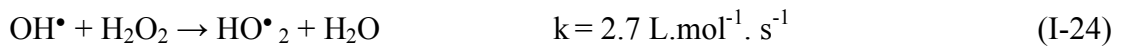
Le procédé d'irradiation par rayonnement ultra-violet (notamment UV254nm) peut dégrader certains composés (dits « photolysables »), mais présente une faible capacité de minéralisation et, par conséquent, une forte probabilité de formation de sous-produits ou composés intermédiaires. Une voie d'amélioration de l'efficacité de ce procédé consiste en l'ajout du peroxyde d'hydrogène dans le milieu. En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles à des vitesses et concentrations contrôlables.

a) Formation du radical hydroxyle

L'énergie des photons aux longueurs d'onde de 200 à 280 nm est suffisamment élevée pour provoquer la décomposition de H₂O₂ en radicaux hydroxyles, à raison de deux moles de HO• formées par photon absorbé [Legrini *et al.* 1993 ; Venkatadri et Peters. 1993].



Cette production efficace et rapide de radicaux hydroxyles 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 (comme le nitro-4-phénol et le mordant bleu 13) est donc l'oxydation par les radicaux HO[•]. Ainsi, la vitesse d'oxydation chimique du contaminant est cinétiquement limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène.

b) Utilisation du couplage UV/H₂O₂ pour dégrader les composés organiques

Le procédé UV/H₂O₂ 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 H₂O₂ 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 H₂O₂ 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 / H₂O₂ dépend d'un certain nombre de paramètres et en particulier de la concentration en peroxyde d'hydrogène, du pH et de l'oxygène dissous.

c) Influence de certains paramètres sur la dégradation des composés organiques par le couplage UV/H₂O₂

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 HO_2^- ($\epsilon_{\text{HO}_2^-} = 240 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), donc à l'augmentation de la production de radicaux OH^\bullet ;
- la diminution de la vitesse d'oxydation du composé organique compte tenu de la compétition plus élevée de la réaction des radicaux OH^\bullet avec HO_2^- , puisque la constante de vitesse du radical OH^\bullet avec l'ion HO_2^- 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 donnés, la vitesse d'oxydation du chloro-4 phénol augmente avec les concentrations initiales en H_2O_2 [Pera-titus *et al.* 2004 ; Hugul *et al.* 2000].

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 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) 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 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , 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 (I_0, l, V, \dots) peut jouer également un rôle important, notamment la puissance de la lampe.

I. 4 LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

I.4.1 INTRODUCTION

Le terme de photocatalyse est encore sujet à beaucoup de débats. Par exemple, Suppan *et al* (1994) affirment que l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que dans une réaction, la lumière est suppléante au catalyseur, lequel est toujours le réactant principal.

En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur. Le terme de photoréaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée [Matatov-meytal *et al.* 1998].

La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé *photoréaction catalysée*. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de *photoréaction sensibilisée*. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur.

I.4.1.1 La catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface). La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

La vitesse V d'une réaction catalytique se définit théoriquement comme le nombre de moles de réactif transformé par unité de temps et par une surface unité du catalyseur. La surface réelle d'une quantité donnée de catalyseur étant parfois difficile à connaître, on préfère dans la pratique définir V par rapport à l'unité de masse de ce catalyseur :

$$V = A_c * \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) * g(C_k) \quad (I-33)$$

V et A_c étant exprimés en $\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. La fonction $g(C_k)$ correspond à la fonction des concentrations.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

1) transfert des réactifs vers la surface du solide : la diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux J_i ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C_i de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur : l'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et il y a formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.

3) Interactions entre réactifs adsorbés à la surface : il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.

4) Désorption des produits de la surface catalytique : une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

5) Transfert des produits quittant le catalyseur.

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :

- de bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique ;
- d'identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs ;
- d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique.

I.4.1.2 Le dioxyde de titane

L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes allotropiques [Le Roux H. 1997]. 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 TiO_2 existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute pression. Pour ajouter à cette complexité, le TiO_2 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.7). Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 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 Ti^{3+} , la conductivité électrique peut être induite *via* des interactions cation - cation ou Ti^{3+} - anion - Ti^{4+} [Goodenough *et al.* 1960]. La distance inter-ionique moyenne [Anderson *et al.* 1966] dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti.

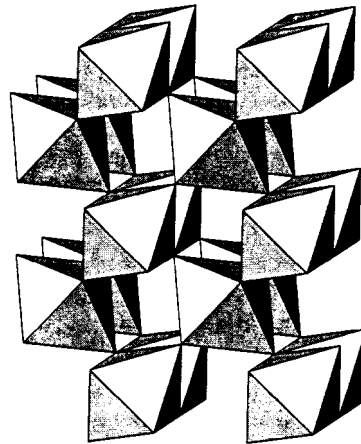


Figure I.7 : Structure cristallographique du rutile [Le Roux. 1997].

L'anatase est une structure tétraédrique allongée [Cromer *et al.* 1955] avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O (1,917 Å de moyenne) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile (figure I.8).

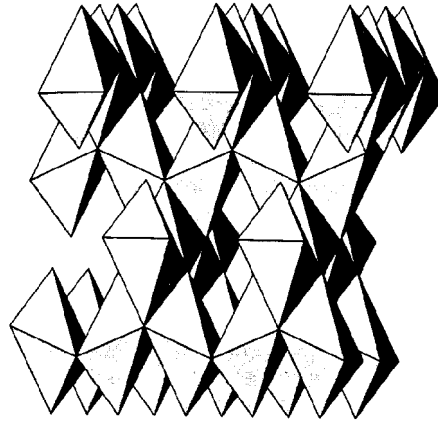


Figure I.8 : Structure cristallographique de l'anatase [Le Roux. 1997].

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.9).

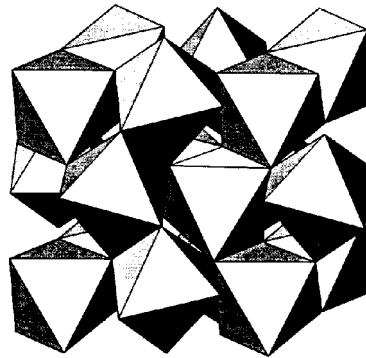


Figure I.9 : Structure cristallographique de la brookite [Le Roux. 1997].

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.10).

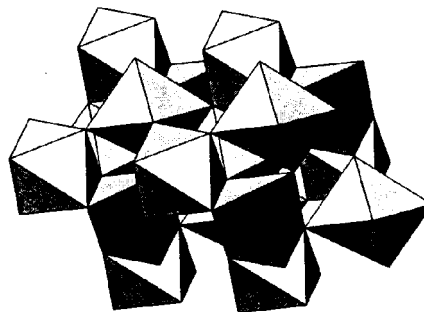


Figure I.10 : Structure cristallographique des phases haute pression [Le Roux. 1997].

I.4.2 LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernaient le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande gap initiés par Fujishima et Honda (1972). Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photoinduite par des électrodes de TiO_2 rutile.

Malgré le fort engouement dans ces recherches, la conversion efficace en hydrogène par le soleil n'a pas dépassé quelques pour cent. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le TiO_2 car l'absorption fondamentale se situe dans la région des U.V (figure I.11).

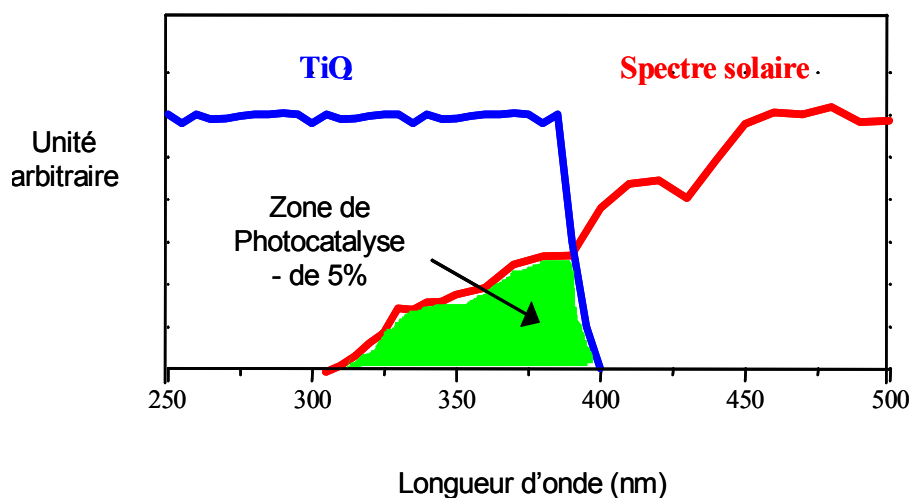


Figure I.11 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO_2 .

Dans le milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du TiO_2 dans l'eau [Mills *et al.* 1997].

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [Blake *et al.* 1999]. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm) [Rajeshwar *et al.* 1995]. L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (figure I.12). Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-) [Ameta *et al.* 1999] :



Les indices BC, BV et ads signifient respectivement bande de conduction, bande de valence et adsorbé.

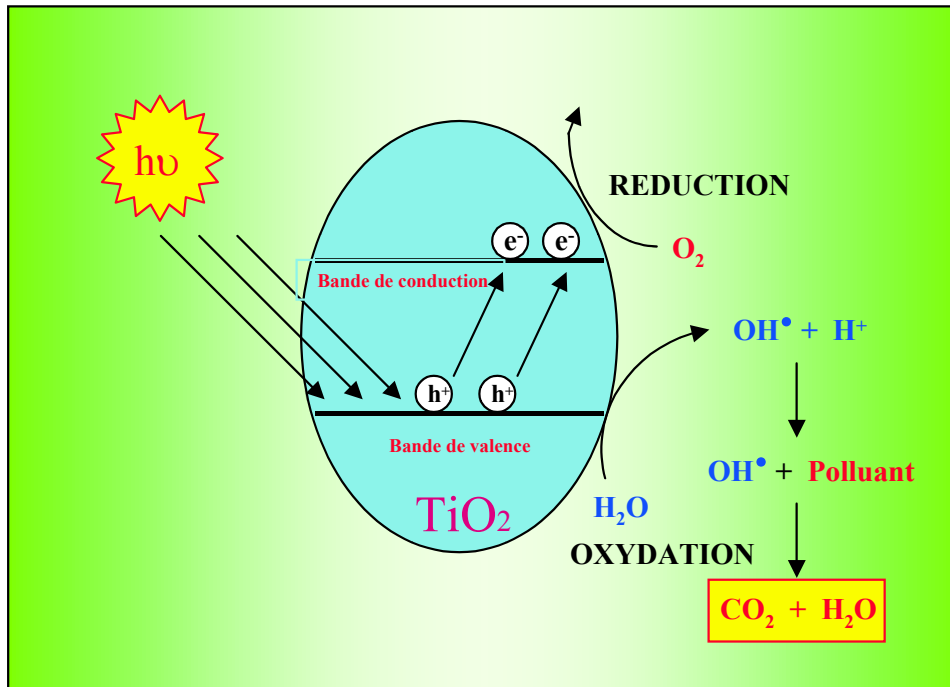


Figure I.12 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

Les trous h^+ réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles [Yamazaki *et al.* 2001] et R^\bullet :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes [Tanaka *et al.* 1991]. Cette réaction limite la recombinaison des charges (équation 8) :

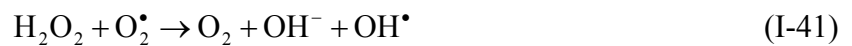


En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde [Rasaiah *et al.* 1990]) :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9 % [Rothenberger *et al.* 1985]. De plus, seule une fraction du spectre solaire (5 % environ, figure I.11) est effectivement utilisable pour la dégradation.

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux [Cunningham *et al.* 1994] (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , etc.) [Brezova *et al.* 1997; Hachem *et al.* 2001] limitant la recombinaison des charges.



Le peroxyde d'hydrogène a le double avantage d'absorber dans l'UV et de conduire à la formation de nouveaux radicaux hydroxyles :



Malheureusement, le coefficient d'absorption molaire est faible entre 300 et 400 nm (composante UV du spectre lumineux de la lampe). Il est alors nécessaire d'utiliser une très forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des produits.

I.4.3 FACTEURS INFLUENÇANTS LE PROCÉDE DE PHOTOCATALYSE

I.4.3.1 Influence de la masse du catalyseur

Lorsque le catalyseur est immobilisé sur un support, l'absorption de la lumière par le catalyseur et la vitesse de réaction dépendent de la charge superficielle du catalyseur σ déposée sur le support, exprimée en mg de catalyseur par cm^2 de support.

Afin d'établir cette dépendance, Ould-Mame *et al.* (2000) ont étudié l'absorbance A à 365 nm d'une plaque de verre recouverte d'une couche de TiO_2 Degussa P25. Ils ont observé que A variait avec la charge superficielle selon une loi de type exponentielle :

$$A = A_{\text{max}} (1 - e^{-b\sigma}) \quad (\text{I-44})$$

avec σ la charge superficielle du catalyseur et b une constante égale à $5,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$. Celle-ci est équivalente à un coefficient d'extinction qui dépend de la morphologie du catalyseur (structure cristalline, porosité, surface spécifique).

$A_{\text{max}} = 0,75$, est l'absorption maximale que peut réaliser le catalyseur. Elle est atteinte à partir d'une charge de catalyseur évaluée à $0,8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans leur cas. Cette valeur limite dépend cependant de la géométrie du support catalytique et de la qualité du dépôt. Cette dernière est directement liée à la méthode de déposition du catalyseur sur le support.

I.4.3.2 Influence de structure cristalline du TiO_2

Le dioxyde de titane TiO_2 existe sous trois formes cristallographiques : le brookite, forme rhomboédrique, difficile à synthétiser en laboratoire, et deux formes tétraogonales, le rutile, forme stable d'un point de vue thermodynamique et l'anatase, forme métastable (figure I.13). L'anatase est fréquemment citée comme étant la forme cristallographique la plus active mais certains auteurs ont avancé l'idée que l'activité photocatalytique du TiO_2 était directement liée à une synergie entre la forme anatase et la forme rutile ; autrement dit, les réactions de dégradation auraient lieu à l'interface anatase/rutile [Youl Jung et Bin Park. 1999 ; Agrios *et al.* 2003 ; Wu *et al.* 2004].

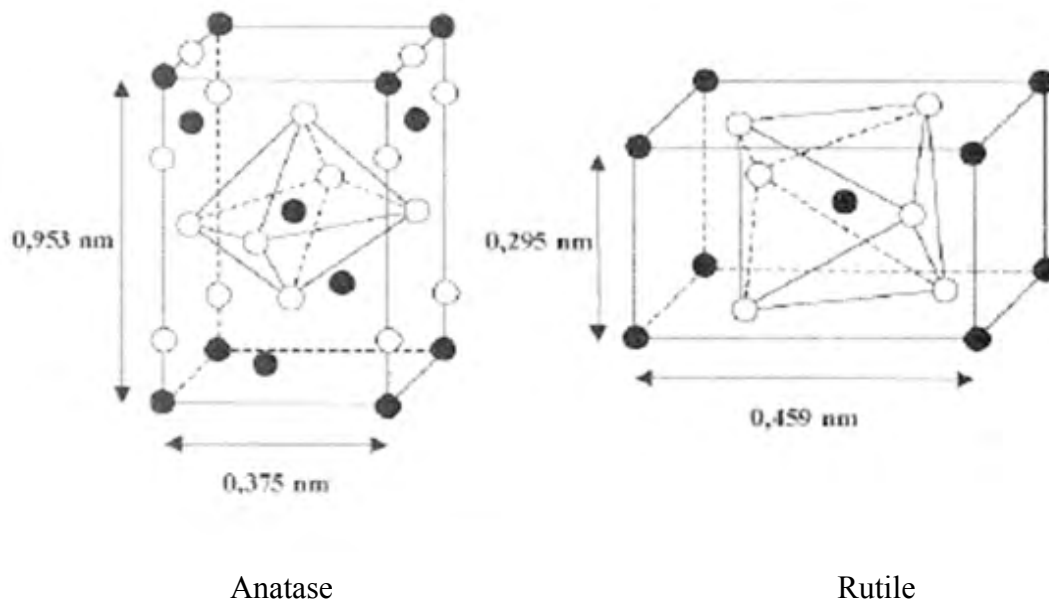


Figure I.13. Structure anatase et rutile du TiO_2 (○ O, ● Ti)

I.4.3.2 Influence de la concentration initiale C_0

La cinétique suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, confirmant le caractère de catalyse hétérogène du système, avec la vitesse V proportionnelle à la quantité q adsorbée par gramme de catalyseur :

$$V = k\theta = k [KC / (1+KC)] \quad (\text{I-45})$$

Pour les faibles concentrations ($C < 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), KC est $\ll 1$ et la réaction est du premier ordre, tandis que pour les concentrations $> 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ($KC \gg 1$), la vitesse de réaction est maximale et d'ordre 0 (figure I.14).

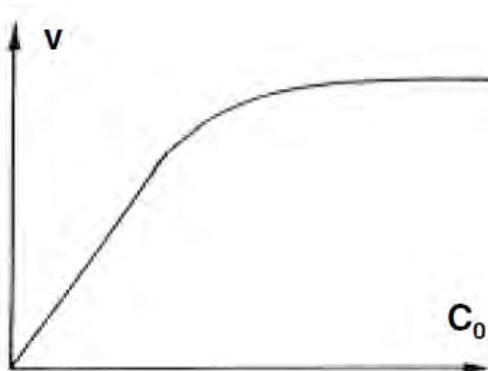


Figure I.14. Influence de la concentration initiale de réactif sur la vitesse.

L'effet de la concentration initiale en orange G, en bleu de méthylène, en acide malique ou en imazapyr sur la vitesse de réaction photocatalytique a été étudiée par plusieurs auteurs [Lachheb *et al.* 2002 ; Houas *et al.* 2001 ; Carrier *et al.* 2006 ; Guillard *et al.* 2004]. Ces travaux concernent surtout des photocatalyseurs pulvérulents (P25-Degussa) en suspension dans la solution. Pour une charge de catalyseur donnée, la variation de la concentration du polluant dans la solution en fonction du temps permet de déterminer la constante d'adsorption K et la constante de réaction k . Ainsi est-il possible de connaître le mécanisme et l'ordre de la réaction hétérogène. [Lachheb *et al.* 2002] ont remarqué pour l'orange G un palier de vitesse à $3,05 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, pour une concentration de $84,2 \mu\text{mol.l}^{-1}$, et une charge de catalyseur de 375 mg, dans une configuration de réacteur batch sous agitation ($V = 0,751$). Pour le bleu de méthylène, avec la même configuration et la même charge de TiO_2 , le palier se situe à $3,5 \mu\text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

I.4.3.4 Influence de l'intensité d'irradiation

La vitesse de la réaction V est proportionnelle au flux de radiation I (figure I.15). Ceci confirme la nature photo-induite de l'activation du processus catalytique, avec la participation des charges électriques photo-induites (électrons et trous) au mécanisme de réaction. L'utilisation optimale de la puissance lumineuse correspond au domaine où V est proportionnelle à I [Modestov *et al.* 1998].

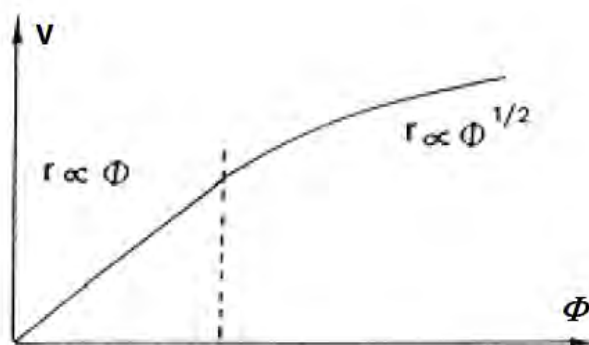


Figure I.15. Influence du flux de radiation sur la vitesse de la réaction.

I.4.3.5 Influence de la température

Grâce à l'activation photonique, les systèmes photo-catalytiques ne nécessitent pas d'énergie thermique et opèrent à la température ambiante. La véritable énergie d'activation est nulle, tandis que l'énergie apparente d'activation E_a est de l'ordre de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à température modérée ($20\text{ }^\circ\text{C} < T < 80\text{ }^\circ\text{C}$). Aux températures très basses ($-40\text{ }^\circ\text{C} < T < 0\text{ }^\circ\text{C}$), l'activité diminue et l'énergie apparente d'activation E_a augmente (figure I.16). A l'opposé, quand la température dépasse $80\text{ }^\circ\text{C}$, l'adsorption exothermique du réactif A est défavorisée et tend à devenir l'étape limitante de la vitesse. L'activité diminue et l'énergie apparente d'activation devient négative et tend vers l'énergie d'adsorption Q_a .

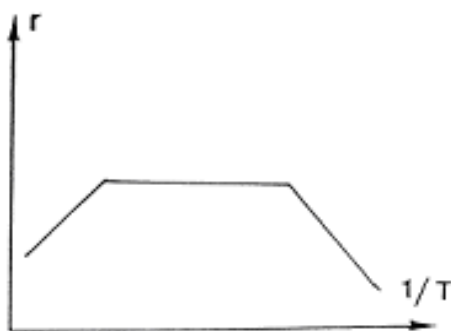


Figure I.16. Influence de la température sur la vitesse.

La température optimale est généralement comprise entre 20 et 80 °C. Dans ce domaine, l'augmentation de la température active la décomposition photocatalytique. Par exemple, une augmentation de la température de 12 à 57°C accroît la vitesse de décomposition du 4-chlorophénol [Hofstadler *et al.* 1994]. A basse ou à haute température, la vitesse de réaction diminue. C'est pourquoi les dispositifs solaires qui emploient des concentrateurs de lumière doivent être refroidis. Dans notre étude, la température de réaction a été $20 \pm 5^\circ\text{C}$ et a été maintenue constante à l'aide d'un système de refroidissement.

I.4.3.6 influence des ions en solution

La cinétique de disparition de polluant peut être modifiée par des ions communément présents dans les eaux, tels que les ions hydrogénocarbonates, chlorures et sulfates. Lucas Vaz *et al.* (1998) ont montré que l'addition de ces ions à une concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ au milieu réactionnel entraîne une diminution notable de la cinétique de disparition de l'uracile. Cependant, les ions nitrates ont très peu d'incidence sur la photodégradation de l'uracile. Quant aux ions métalliques, leur présence est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques. Ainsi, la variation de la vitesse de photodégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques, et d'autres composés organiques en présence d'ions métalliques, essentiellement Cu^{2+} , Fe^{3+} et Ag^+ [Litter *et al.* 1999 ; Sykora *et al.* 1997] ont montré que l'influence des ions est fortement dépendante du type et de la concentration de l'ion considéré. La variation de la vitesse de photodégradation par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison trou électron. La vitesse d'annihilation trou électron étant réduite, la quantité de radicaux hydroxyles à la surface du TiO_2 en est augmentée.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes du traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants de textile. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution des eaux usées.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérogènes. Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de décolorer la solution, par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable. Ce chapitre a cherché à démontrer que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydoréduction).

Le faible taux de dégradation par la photolyse directe observé pour plusieurs composés organiques ainsi que le coût élevé qu'elle nécessite, nous a conduit à s'intéresser à la photochimie assistée notamment les couplages UV/ H_2O_2 et UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Une étude préalable sur l'adsorption de composés organiques sur le TiO_2 a été réalisée car il s'agit de la première étape essentielle au déroulement de la réaction photocatalytique. Afin de mieux comprendre les étapes suivantes, il apparaît intéressant de faire quelques rappels concernant la nature et la structure des oxydes semi-conducteurs dont fait partie le TiO_2 , qui est le catalyseur privilégié des réactions photocatalytiques.

La photocatalyse hétérogène par le TiO_2 a fait l'objet de nombreuses études et a montré une grande efficacité vis-à-vis la minéralisation de la majorité des composés organiques ; Mais cette efficacité est influencée par un grand nombre de facteurs. Ainsi, pour obtenir une bonne activité photocatalytique il est nécessaire de travailler dans les conditions suivantes :

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

CHAPITRE II

Matériels et méthodes

II.1. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES

II.1.1 Colorant :

Le polluant modèle utilisé dans cette étude est un colorant azoïque anionique: le mordant bleu 13 (MB13) sous forme d'une poudre marron brun, partiellement soluble dans l'eau, nommé aussi : C.I. 16680 ; Eriochrome bleu SE ; Plasmocorinth B. Ses propriétés physico-chimiques sont récapitulées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Propriétés Physico-chimiques du MB13.

Structure Chimique	
Formule moléculaire	$C_{16}H_9ClN_2Na_2O_9S_2$
Dénomination chimique	Disodium 3-(5-chloro-2-hydroxyphenylazo)-4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulphonate
Masse moléculaire	$518.80 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	40 mg.L^{-1}
Fonction	Sulfonate de sodium (SO_3Na) ; groupement AZO ($N=N$) alcool(OH)
Utilité	Textile

II.1.2 Semi-conducteurs

Le dioxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus souvent utilisé grâce à sa grande efficacité. Dans notre étude nous avons utilisé le TiO_2 Degussa P25, sa structure cristalline est constituée d'anatase (70%) et de rutile (30%). Il présente une surface spécifique de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et une densité de $3,85 \text{ g.cm}^{-3}$. Il est non poreux et le diamètre moyen des grains élémentaires est de 30 nm. La largeur de la bande interdite de l'anatase est d'environ 3,2 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale de 390 nm.

Pour une étude de l'influence des semi-conducteurs sur l'adsorption et la photodégradation du colorant étudié, on a utilisé d'autres types de semi-conducteurs cités ci dessous :

- dioxyde de titane Millenium Tiona PC50.
- dioxyde de titane Millenium Tiona PC100.
- dioxyde de titane Millenium Tiona PC105.

- dioxyde de titane Millenium Tiona PC500.

II.1.3 Produits chimiques

Le tableau II.2 rassemble tous les produits chimiques utilisés, leur provenance, leur formules brutes ainsi que leur degré de pureté.

Tableau II. 2 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produit	Formule brute	Provenance	Pureté
Acide chlorhydrique	HCl	Merck	25 % , d =1.18
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Merck	99%; d = 1.84
Persulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₈	Prolabo	99 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo Erba	98 %
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Labosi	30 %, d ₂₀ ⁴ =1.11
Chlorure de sodium	NaCl	Labosi	99.5 %
Hydrogénophosphate de sodium	Na ₂ HPO ₄	Prolabo	99%
Chlorure de calcium	CaCl ₂	Prolabo	99.5%
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	Prolabo	99%
Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	Prolabo	99,9%
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Prolabo	99,9%
Bromure de potassium	KBr	Labosi	99.5 %

II.2 MATÉRIELS

II.2.1 Réacteurs utilisés

II.2.1.1 Réacteur photochimique

Les photolyses ont été réalisées dans un photo-réacteur tubulaire de 2 cm de diamètre équipé de 3 lampes « germicides » à vapeur de mercure basse pression, et entourant ce réacteur dans une symétrie parfaite (figure II.1), et enveloppé par une enceinte cylindrique. L'émission des lampes est caractérisée par un rayonnement monochromatique à cette longueur d'onde (figure II.2). Il est à préciser, que tout le dispositif interne est placé dans le sens vertical de l'enceinte.

I- Enceinte cylindrique en cuivre.

II- Réacteur en quartz.

III- Lampe 30W.

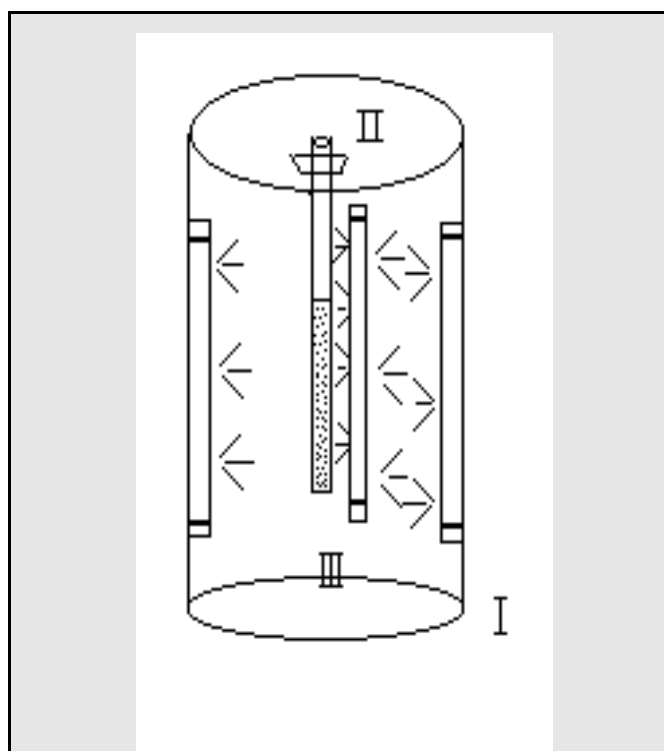


Fig II.1: Dispositif d'irradiation UV-C (à 254 nm).

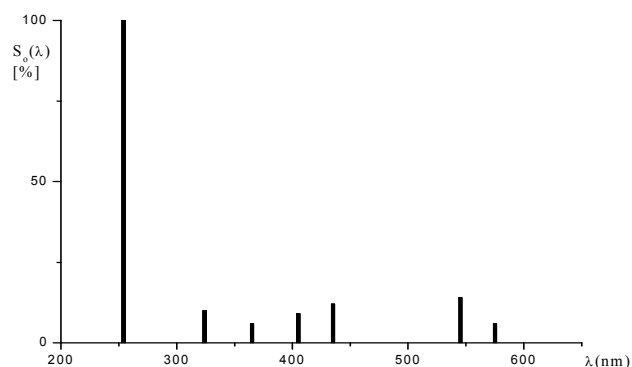


Fig II.2 : Spectre d'émission de la lampe germicide 30 w.

II.2.1.2 Réacteur photocatalytique

Les irradiations photocatalytiques ont été réalisées à l'aide d'un photoréacteur d'irradiation photonique monochromatique à 365 nm, en pyrex, en double paroi (volume 200 ml), contenant 50 ml de solution du mordant bleu 13 et TiO_2 en suspension et équipé de:

- une agitation magnétique permettant l'homogénéisation de la solution et une bonne dispersion du TiO_2 ;
- un système de circulation d'eau permettant de fixer la température de réaction.

- 1 Miroir cylindrique
2 Réacteur
3 Chemise de refroidissement
4 Lampe Philips HPW 125

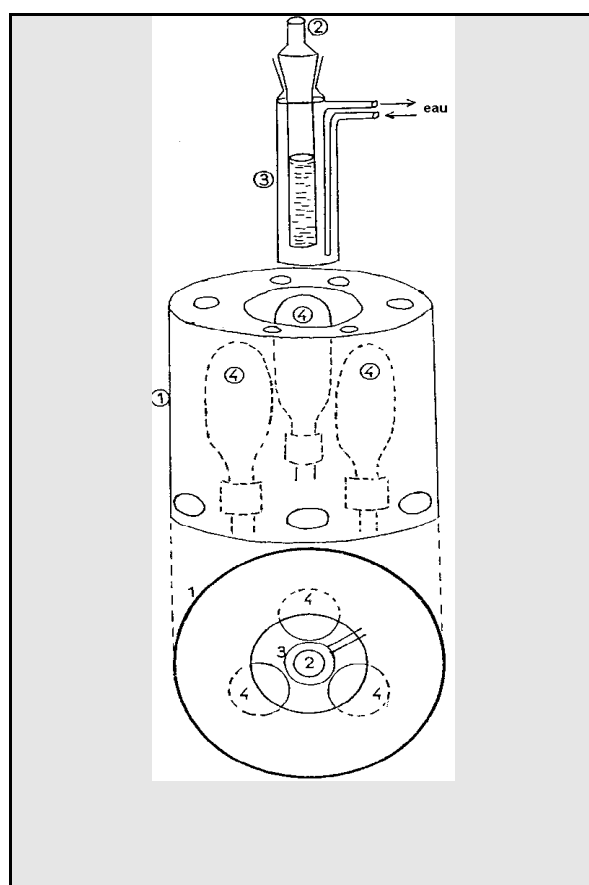


Fig II. 3 : Dispositif d'irradiation monochromatique (UV-A) (à 365 nm).

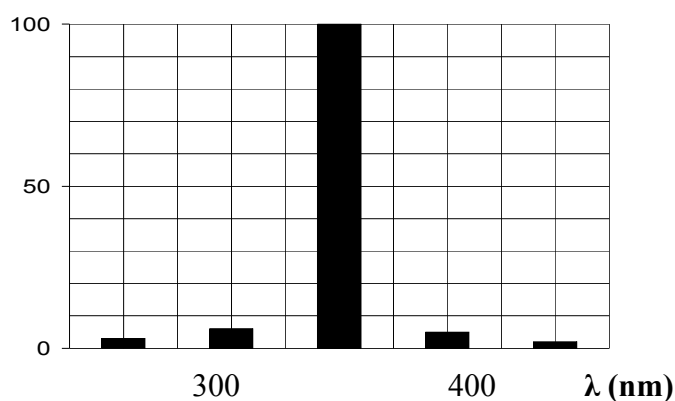


Fig II. 4 : Spectre d'émission des lampes 125 W types Philips HPW 125.

Le flux lumineux est assuré par 1, 2 ou 3 lampes de 125 W types Philips HPW 125 dont le spectre d'émission s'étend à 365 nm (figure II.4), les lampes sont placées autour du réacteur et le dispositif est enveloppé par un miroir cylindrique

II.2.2 Les sources lumineuses

La production de lumière est liée au phénomène de luminescence d'atomes ou de molécules excités: les transitions électroniques des états excités vers des états fondamentaux peuvent s'accompagner de l'émission de radiations lumineuses.

Les sources lumineuses peuvent être différenciées selon la méthode de création des états excités dans les matériaux luminescents : dans les lampes à arc, un gaz est activé par décharge électrique entre deux électrodes. Les atomes de gaz sont excités par collision avec les électrons libres ; dans les lampes à incandescence, un filament (par exemple en tungstène) est porté à haute température par un courant électrique. L'énergie d'excitation est fournie sous forme de chaleur; dans les lampes et tubes fluorescents, la décharge électrique dans le gaz fournit l'énergie nécessaire à l'excitation d'un composé fluorescent déposé sur les parois du tube; les lasers sont des sources lumineuses très spéciales. Alors que les sources citées précédemment émettent dans toutes les directions une lumière non cohérente, l'effet laser, qui est basé sur le phénomène d'émission stimulée, permet de produire un faisceau de lumière cohérent, filiforme, de très forte intensité et de direction parfaitement définie.

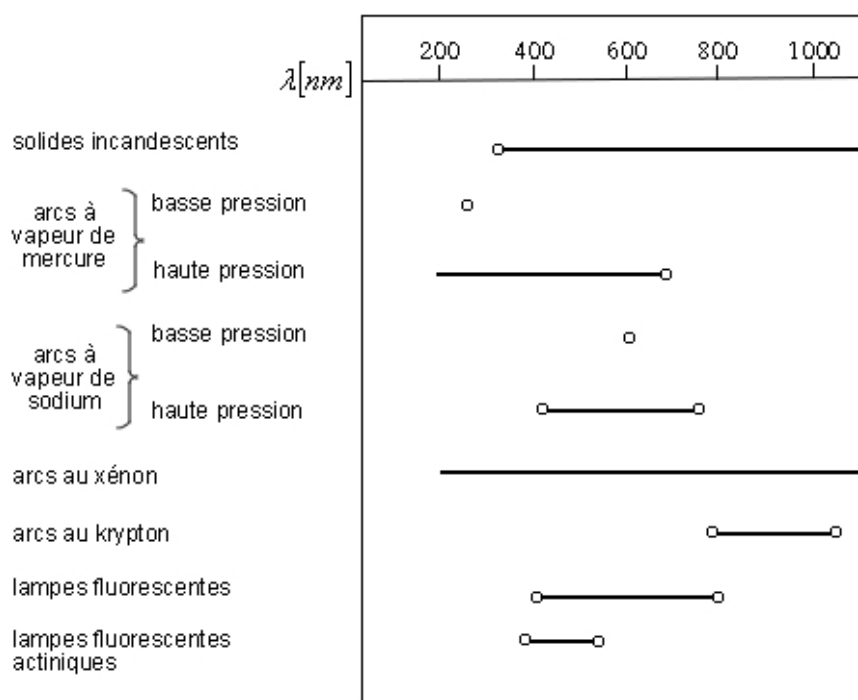


Figure II.5 : Zones d'émission de quelques sources lumineuses.

Ces différents types de sources présentent des raies ou des bandes d'émission dans différentes zones spectrales appartenant à l'ultraviolet, au visible et/ou à l'infrarouge, comme le montre la figure II.5. Ces zones peuvent se recouvrir d'une source à l'autre.

Pour réaliser une transformation photochimique, la lumière doit être absorbée par le réactif. Par conséquent, les fréquences d'émission de la source doivent correspondre le plus précisément possible aux fréquences d'absorption du produit de départ. Par ailleurs la quantité de photons émis détermine la masse de réactif transformé par unité de temps. De plus la géométrie de la source définit une surface lumineuse plus ou moins importante qui permet d'irradier un volume plus ou moins grand.

Le choix d'un type de source lumineuse sera donc dicté par : la bonne coïncidence entre le spectre d'absorption du réactif et le spectre d'émission de la source, le flux photonique émis par la source dans le domaine spectral utilisé, la géométrie de la source qui est étroitement liée à la géométrie du réacteur.

II.2.2.1 Les lampes à vapeur de mercure

Dans ce type de lampe, la décharge électrique entre les électrodes provoque l'excitation des atomes de mercure qui, en retombant dans leur état fondamental émettent des radiations. Les intensités relatives des différentes raies émises dépendent de la pression de mercure dans la lampe (tableau II.3). La géométrie du tube contenant la vapeur de mercure peut être celle d'un cylindre droit mais aussi celle d'une spirale ou d'une boucle afin d'augmenter la longueur de l'arc et par conséquent, le flux photonique émis, tout en limitant l'encombrement.

Il existe trois types principaux d'arcs à vapeur de mercure : basse pression, moyenne pression et haute pression. La lampe à vapeur de mercure basse pression qui sera utilisé au cours de cette étude émet essentiellement à 253,7 nm. L'émission à 253,7 nm correspond à la raie de résonance du mercure. Cette lampe fonctionne au voisinage de la température ambiante, ne nécessite pas de refroidissement et sa puissance est fonction de la longueur de l'arc.

Tableau II.3 : Principales raies d'émission du mercure et domaine spectral utilisable en fonction de la pression de mercure dans les lampes à arc à vapeur de mercure.

λ (nm) Pression de mercure (mmHg)	Types de lampe
184,9	} <i>basse</i>
194,2	
253,7	
265,2	} <i>moyenne</i>
280,4	
296,7	
302,1	
312,6	
313,1	
334,1	} <i>haute</i>
365,0	
366,3	
404,6	
407,8	
546,1	
577,0	
579,1	

Les lampes à vapeur de mercure moyenne pression et haute pression fonctionnent dans des conditions de température plus élevées que celles des lampes à basse pression. Par conséquent, les atomes de mercure sont excités à de nombreuses raies de forte intensité dans l'ultraviolet et le visible.

En résumé, seules les lampes à vapeur de mercure basse pression donnent un rayonnement monochromatique à 253,7 nm et ne nécessitent pas de système de refroidissement.

II.2.2.2 Détermination d'un flux photonique incident

La détermination du flux photonique émis par une lampe UV est indispensable pour son utilisation ultérieure aussi bien en désinfection que pour toute réaction photochimique. En effet, la vitesse de dégradation (ou de formation) d'un composé est fonction de la quantité de photons absorbés par les réactifs. De plus, la connaissance du flux photonique est également

nécessaire pour déterminer le rendement quantique d'une réaction photochimique. Le nombre de photons incidents peut être déterminé par un radiomètre.

II.3 METHODES D'ANALYSE

II.3.1 Analyse par spectroscopie UV /Visible

Les différents échantillons du mordant bleu 13 prélevés au cours du traitement par adsorption, photolyse, ou photocatalyse, ont été analysés par un spectrophotomètre " Helios α -Unicam Spectronic" piloté par un ordinateur, les longueurs d'onde maximales sont obtenues par un balayage du spectre entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

II.3.2 pH-mètre :

Les mesures du pH sont effectuées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type « HANNA, HI 8521 ». L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH 4, 7 et 10).

II.3.3 Radiomètre

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

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

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

II.4 METHODOLOGIE EXPERIMENTALE.

II.4.1 Préparation des solutions

Dans une fiole de 1 litre, 0.05 g du mordant bleu 13 sont dissoutes dans un litre d'eau bidistillée à l'obscurité et sous agitation magnétique pour assurer l'homogénéité de la solution

préparée. A partir de cette solution mère (50 mg.L^{-1}), on prépare des solutions filles par des dilutions jusqu'aux concentrations désirées.

La courbe d'étalonnage du colorant a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles pour les techniques expérimentales (figure II.6).

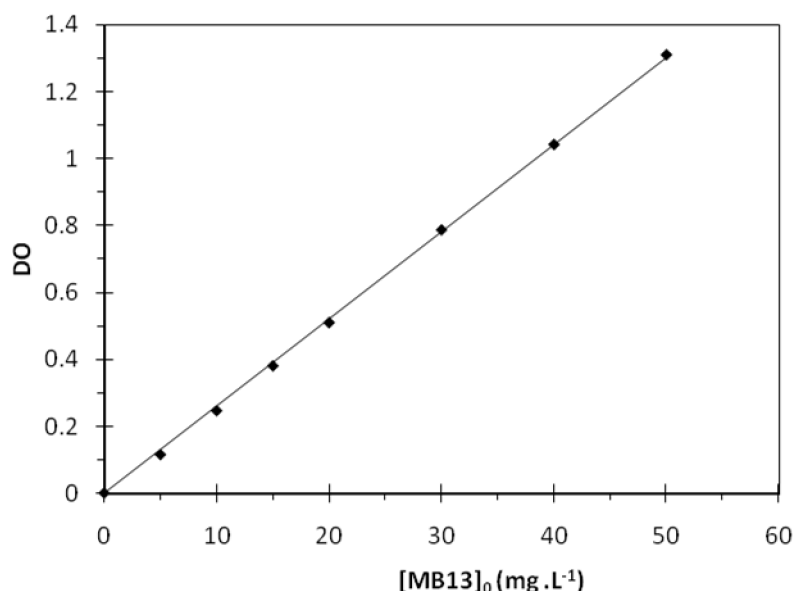


Figure II.6. Courbe d'étalonnage du MB13 ($\lambda = 527 \text{ nm}$)

II.4.2 Protocole expérimental

- ❖ *Dégradation par photolyse directe et par les procédés d'oxydation avancés en phase homogène (UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻):*

Dans l'un des photoréacteurs présentés dans les figure II.2 et II.4, et selon la longueur d'irradiation à utiliser, 100 ml de la solution du colorant sont introduites (seule lors de l'étude de la photolyse directe, ou en mélange avec le peroxyde d'hydrogène ou le persulfate dans le cas de l'étude de la photo-oxydation). Un premier prélèvement est effectué à un temps $t=0$ min, puis les lampes sont allumées, et le chronomètre est déclenché, des prélèvements sont effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une pipette à piston, sans avoir recours à une quelconque filtration (milieu homogène), les échantillons sont mis dans des cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur et la lecture de l'absorbance est effectuée par le spectrophotomètre UV/Visible.

Les concentrations des solutions sont déterminées en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.l \quad (\text{II.1})$$

Avec:

A : absorbance.

ϵ : coefficient d'extinction spécifique du soluté.

l : épaisseur de la cellule optique.

C : concentration du soluté.

I : intensité de la lumière monochromatique incidente.

I_0 : intensité de la lumière monochromatique transmise.

❖ Description des essais d'adsorption

Les expériences d'adsorption à l'obscurité consistent à introduire un volume de 50 ml d'une solution du mordant bleu 13, dans le photoréacteur en pyrex en double paroi (volume 200 ml) doté du TiO₂ en poudre. L'agitation magnétique est assurée toute au long de l'opération, permettant une homogénéisation de la solution et une bonne dispersion des molécules du TiO₂. Pour fixer la température de la solution, le réacteur est relié avec un système de circulation d'eau thermostatée.

Avant d'introduire la solution du mordant bleu 13 dans le réacteur, un échantillon témoin est prélevé. Dès que la cinétique d'adsorption commence, on effectue des prélèvements à des intervalles du temps réguliers, Une fois filtrés par des filtres Millipore 0,45 μm , les échantillons sont passés au spectrophotomètre UV/Visible et la valeur de l'absorbance est notée.

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{II.2})$$

Où

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

C_0 : concentration initiale du substrat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

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

V : volume de la solution (L).

m : masse d'adsorbant (g).

Et le rendement d'élimination de décoloration :

$$R (\%) = 100 * (C_0 - C_e) / C_0 \quad (\text{II.3})$$

Où

C_0 : concentration initiale du mordant bleu 13 (mg.L^{-1}).

C_e : concentration résiduelle du mordant bleu 13 en solution (mg.L^{-1}).

❖ *Dégradation photocatalytique*

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

Une solution aqueuse du mordant bleu 13 est préparée à partir d'une solution mère concentrée, en général 100 mg.L^{-1} . Le catalyseur $\text{TiO}_2\text{-P25}$ est introduit dans le réacteur sous forme de poudre en suspension, l'agitation du réacteur est mise en route.

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

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans l'enceinte du réacteur. En pratique, au bout d'un temps égal à 20 minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quelque soit le couple adsorbant/adsorbat. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 30 minutes.

Après 30 minutes d'adsorption, un ou plusieurs échantillons de solution sont prélevés en fonction des analyses prévues. C'est à l'instant $t = 0$ de la cinétique de dégradation photocatalytique, les lampes sont allumées et le chronomètre est déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du composé organique à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photocatalytique est fonction de la molécule à dégrader et du réacteur utilisé. Elle est en général de 60 minutes ou de 90 minutes, parfois plus, si l'on cherche à atteindre la minéralisation totale ou que l'on traite des solutions concentrées.

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

CHAPITRE III

***Etude de la décoloration
du mordant bleu 13 par photolyse
directe (UV-C) en solution aqueuse***

III.1 INTRODUCTION

On appelle photolyse toute réaction chimique dans laquelle un composé chimique est décomposé par la lumière. Le processus direct est défini comme l'interaction d'un photon inter-réagissant avec une molécule cible.

La transformation photochimique d'un composé est une voie non négligeable de son élimination du milieu. Dans les eaux naturelles, cette transformation n'a lieu qu'en surface dans la zone photique (zone où les photons d'origine solaire sont absorbés) de profondeur allant de 0.1 m pour les eaux moyennement limpides, à 30 m pour certains océans.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus et les discussions lors de l'étude de la photodégradation du mordant bleu13 par photolyse UV, puis par les couplages UV/H₂O₂, et UV/ S₂O₈²⁻ en analysant l'effet de la concentration initiale du polluant et l'influence du flux photonique sur la photolyse directe; ainsi que l'influence de la concentration des deux oxydants sur l'efficacité des processus étudiés. Des approches cinétiques simplifiées sont menées dans tous les cas étudiés, de manière à évaluer le taux et la vitesse de dégradation du substrat étudié.

III.2 CARACTERISTIQUES SPECTRALES DU MORDANT BLEU 13 :

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse du mordant bleu 13 (20 mg.L^{-1}) à $\text{pH}_{\text{libre}} = 6.5$ présente trois bandes d'absorption (figure III.1) ; une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé à 527 nm avec un $\epsilon = 14526,8 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; et une autre bande située à 228 nm avec un $\epsilon = 12970 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; et une troisième plus faible située à 304 nm dont le coefficient d'extinction molaire est égal à $\epsilon = 7263.2 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

La bande visible responsable de la couleur qui caractérise le mordant bleu 13 est due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement AZO et d'autre part à la conjugaison des autres transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\text{max}} = 527 \text{ nm}$).

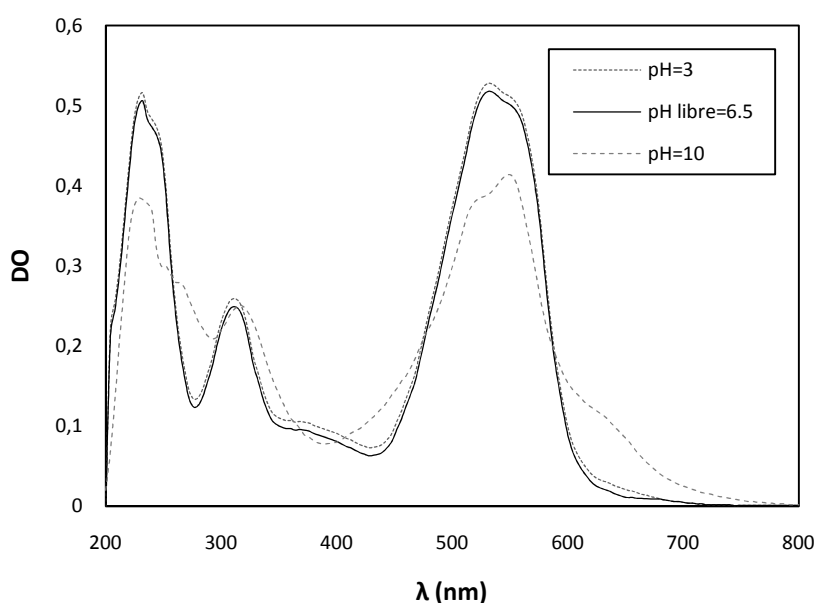


Fig III.1 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du MB13 (20 mg.L^{-1}) à $\text{pH}_{\text{libre}}=6.5$, $\text{pH}=3$ et $\text{pH}=10$.

Le spectre UV/Visible du mordant bleu 13 est influencé par le pH; il présente en milieu basique ($\text{pH}=10$) un déplacement bathochrome de la bande principale étant située à 548 nm , ce déplacement correspond au changement de couleur du mordant bleu 13 en milieu basique du rose violet au bleu violacé. Par contre en milieu acide ($\text{pH}=3$), la bande principale reste à 527 nm . Les principales caractéristiques spectrophotométriques des deux formes du mordant bleu 13 sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Propriétés spectrophotométriques du MB13 en solution aqueuse (20 mg.L⁻¹).

Forme moléculaire (pH acide)		Forme anionique (pH basique)	
λ_{\max} (nm)	ϵ (L.cm ⁻¹ .mol ⁻¹)	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.cm ⁻¹ .mol ⁻¹)
527	14526.8	548	10739,16
304	12970	316	6510,94
228	13385,04	240	9571.86

Avec : ϵ : coefficient d'extinction molaire (L. cm⁻¹. mol⁻¹).

III.3 DEGRADATION PHOTOCHEMIQUE DU MORDANT BLEU 13

Les expérimentations de dégradation d'une solution du mordant bleu 13 à 20 mg.L⁻¹ ont été réalisées à titre comparatif sous irradiation UV à 254 nm (UV-C) et à 365 nm (UV-A), les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.2.

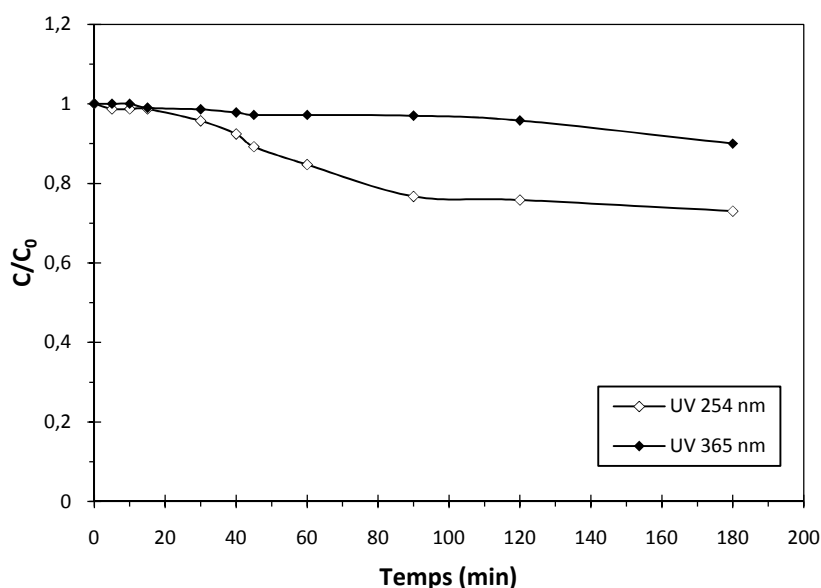


Fig III.2 : Cinétique de disparition du MB13 par photolyse directe à différentes longueur d'onde d'irradiation ($\lambda_{\text{irr}} = 254$ nm et $\lambda_{\text{irr}} = 365$ nm),

([MB13] = 20 mg.L⁻¹, T = 20°C, pH = 6.5).

Les résultats montrent que l'irradiation de la solution a conduit à une dégradation lente du substrat pour les deux longueurs d'onde, ceci indique que la lumière UV émise par les deux lampes induit la transformation du mordant bleu 13. Après 180 min d'irradiation le taux d'élimination du colorant est de 10 % et 27 % à 365 nm et 254 nm respectivement.

La décoloration est relativement plus rapide à 254 nm qu'à 365 nm; cela est dû à la plus forte énergie du flux photonique émise par la source d'irradiation à 254 nm en comparaison avec celle émise à 365 nm. Dans le reste de ce chapitre, on se limite à l'étude de la décoloration sous irradiation UV à 254 nm; en raison du faible taux d'élimination à 365 nm.

III.3.1 Influence de la concentration en mordant bleu 13

Les expérimentations de dégradation du mordant bleu 13 par photolyse UV 254 nm ont été réalisées sur des solutions de concentrations initiales allant de 10 à 50 mg.L⁻¹ à pH libre (pH = 6.5). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.3.

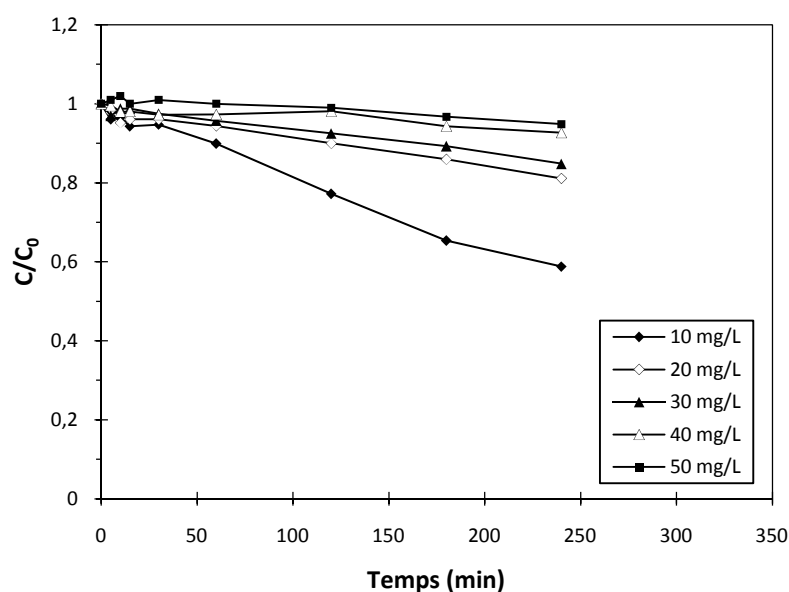


Fig III.3 : Cinétique de disparition du MB13 par photolyse directe à différentes concentrations initiales ($\lambda_{\text{irr}}= 254\text{nm}$), ($T =20^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6.5$).

L'approche cinétique (la variation linéaire du $\ln C_0/C$ en fonction du temps) présentée dans la figure III.4 montre que ce processus suit une cinétique apparente d'ordre 1 (k_{app}) dans la gamme de concentrations étudiées, les valeurs des constantes apparentes et des coefficients de corrélation sont représentés dans le tableau III.2.

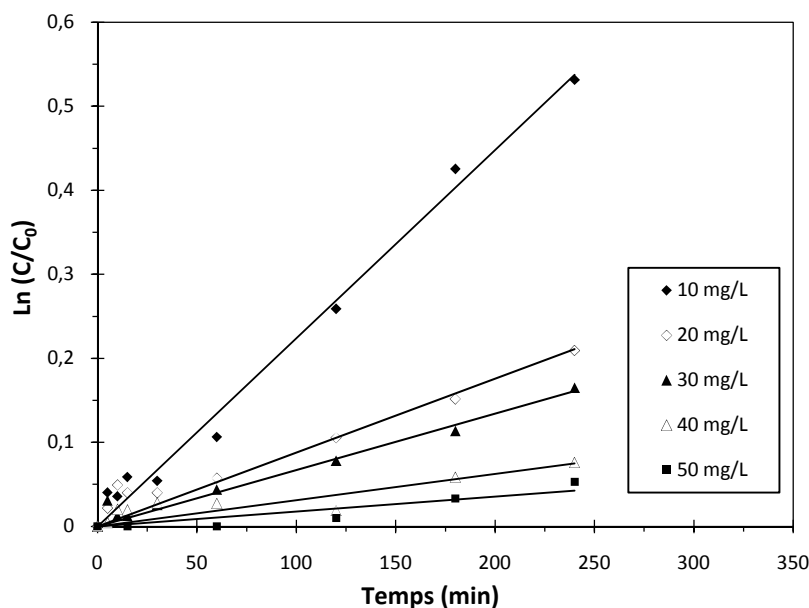


Fig III.4 : Détermination de l'ordre et de la constante de vitesse de décoloration du MB13 par photolyse directe ($\lambda_{\text{irr}} = 254\text{nm}$), ($T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6.5$).

Tableau III.2 : Les constantes de la vitesse de décoloration du MB13 par photolyse directe.

[MB13] ₀ (mg.L ⁻¹)	k _{app} (min ⁻¹)	R ²
10	2.22.10 ⁻³	0.99
20	7.69.10 ⁻⁴	0.97
30	6.54.10 ⁻⁴	0.961
40	5.91.10 ⁻⁴	0.919
50	3.33.10 ⁻⁴	0.928

La courbe de la figure III.5 fait apparaître clairement que la décoloration de la solution prend un temps d'autant plus long que la concentration initiale du colorant est élevée. Pour un temps de 240 minutes du traitement, par exemple, le rendement d'élimination pour une solution de concentration initiale de 50 mg.L⁻¹ est de 6.3 % alors que cette valeur passe à 41 % pour une concentration initiale de 10 mg.L⁻¹. Comme il est résumé dans le tableau III.2, cette observation se traduit par la diminution continue de la constante de vitesse k. Cette diminution du rendement et des constantes de vitesse exprime la difficulté croissante à éliminer des concentrations de plus en plus grandes.

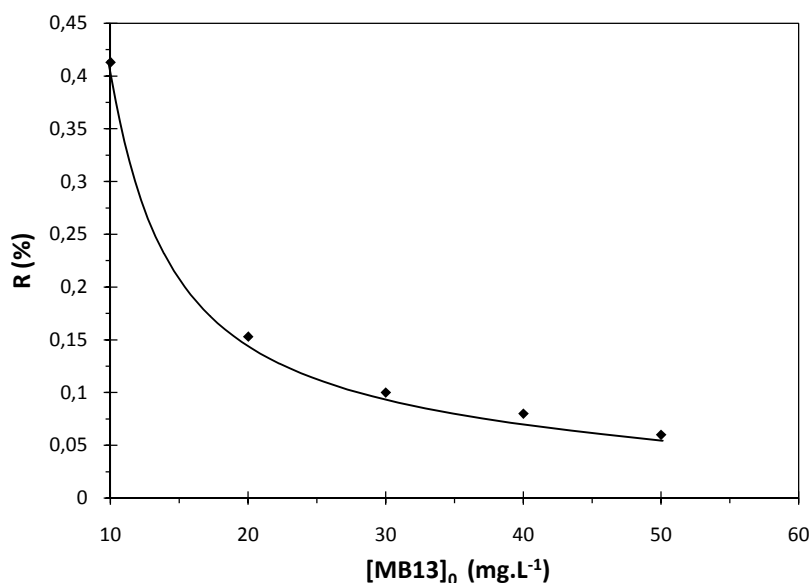


Fig III.5 : Evolution du rendement d'élimination en fonction de la concentration initiale du MB13 par photolyse directe, temps d'irradiation = 240 min. (T =20°C et pH =6.5).

III.3.2 Influence du flux photonique

Les expériences d'irradiation d'une solution aqueuse du mordant bleu 13 (20 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 une lampe, puis simultanément 2 et 3 lampes dans un domaine variant de 0.04 à 0.122 mW.cm⁻².

Les résultats obtenus montrent une augmentation du rendement d'élimination en fonction de l'intensité du flux photonique (tableau III.3). Par exemple, un taux de décoloration de 15 % est obtenu après 240 min d'irradiation par une seule lampe (flux photonique = 0.04 mW.cm⁻²) alors que ce temps correspond à un rendement de 42 % lorsque l'irradiation est assurée par 3 lampes (flux photonique = 0.122 mW.cm⁻²). La droite de la figure III.6 indique que la vitesse de dégradation du substrat est linéairement proportionnelle 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 du mordant bleu 13.

Tableau III.3 : Rendement d'élimination du MB13 pour différents flux photoniques incidents (temps d'irradiation= 240 min).

I (mW.cm⁻²)	0.04	0.082	0.122
R (%)	0.15	0.28	0.42

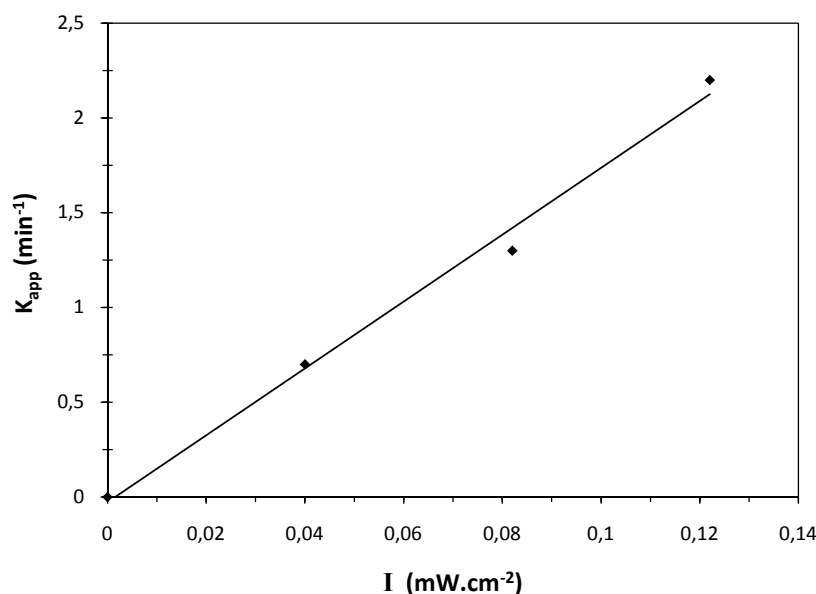


Fig III.6 : Influence de l'intensité lumineuse sur la photolyse du MB13, ([MB13]=20 mg.L⁻¹, T=20°C, pH=6.5).

III.4 PHOTO-OXYDATION DU MORDANT BLEU 13 PAR COUPLAGE UV/H₂O₂ ET UV/S₂O₈²⁻ :

La dégradation du mordant bleu 13 par photolyse directe est très difficile et nécessite une durée de traitement trop longue avec une quantité d'énergie importante et un surcoût non négligeable. Le rendement de dégradation du mordant bleu 13 par des procédés d'oxydation photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant des couplages UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻ qui se déroulent en milieu homogène. Cette partie décrit les expériences effectuées pour étudier l'efficacité de ces deux procédés.

Les solutions aqueuses du peroxyde d'hydrogène et du persulfate absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm et en particulier à 254 nm ; les figures III.7 et III.8

présentent les spectres d'absorption du H_2O_2 et du $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pour une concentration de 10^{-3} mol.L $^{-1}$.

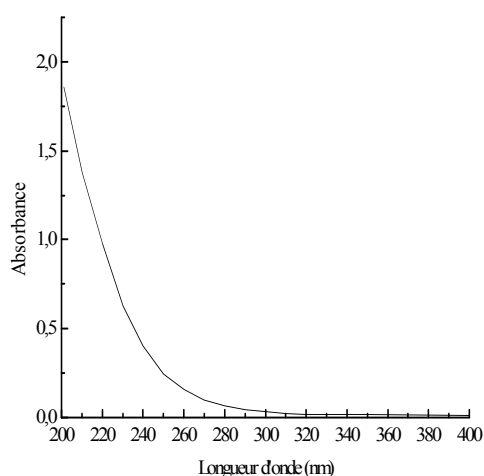


Fig III.7 : Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène (10^{-3} mol.L $^{-1}$) à pH libre.

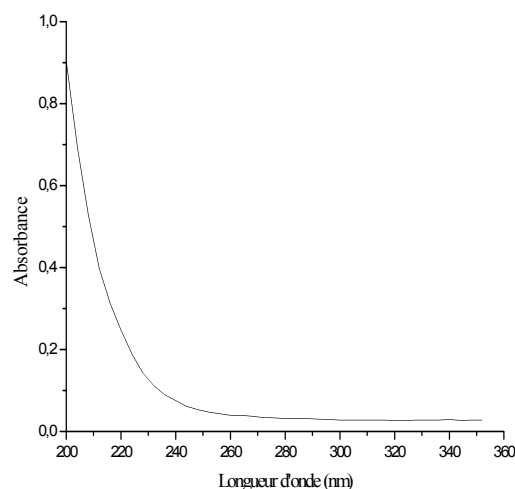


Fig III.8 : Spectre d'absorption du persulfate de potassium (10^{-3} mol.L $^{-1}$) à pH libre.

III.4.1 Photo-oxydation par le procédé UV/ H_2O_2 à 254 nm

III.4.1.1 Etude thermique du mélange MB13- H_2O_2

Avant de commencer l'étude de l'efficacité du procédé UV/ H_2O_2 à dégrader le mordant bleu 13; il est nécessaire de vérifier les possibilités de réaction d'oxydation, pouvant se produire entre le colorant et le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité et en absence du rayonnement, afin de s'assurer que la dégradation est due aux procédé d'oxydation UV/ H_2O_2 et non pas d'une simple réaction d'oxydation entre le polluant et le peroxyde d'hydrogène.

L'évolution thermique des solutions contenant le mélange : mordant bleu 13 à une concentration fixe (20 mg.L^{-1}) avec des concentrations en H_2O_2 variant entre 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$ a été suivie au cours du temps par un balayage spectrophotométrique de 200 à 800 nm. Les évolutions spectrales du spectre du mordant bleu 13 en fonction du temps sont représentées dans la figure III.9.

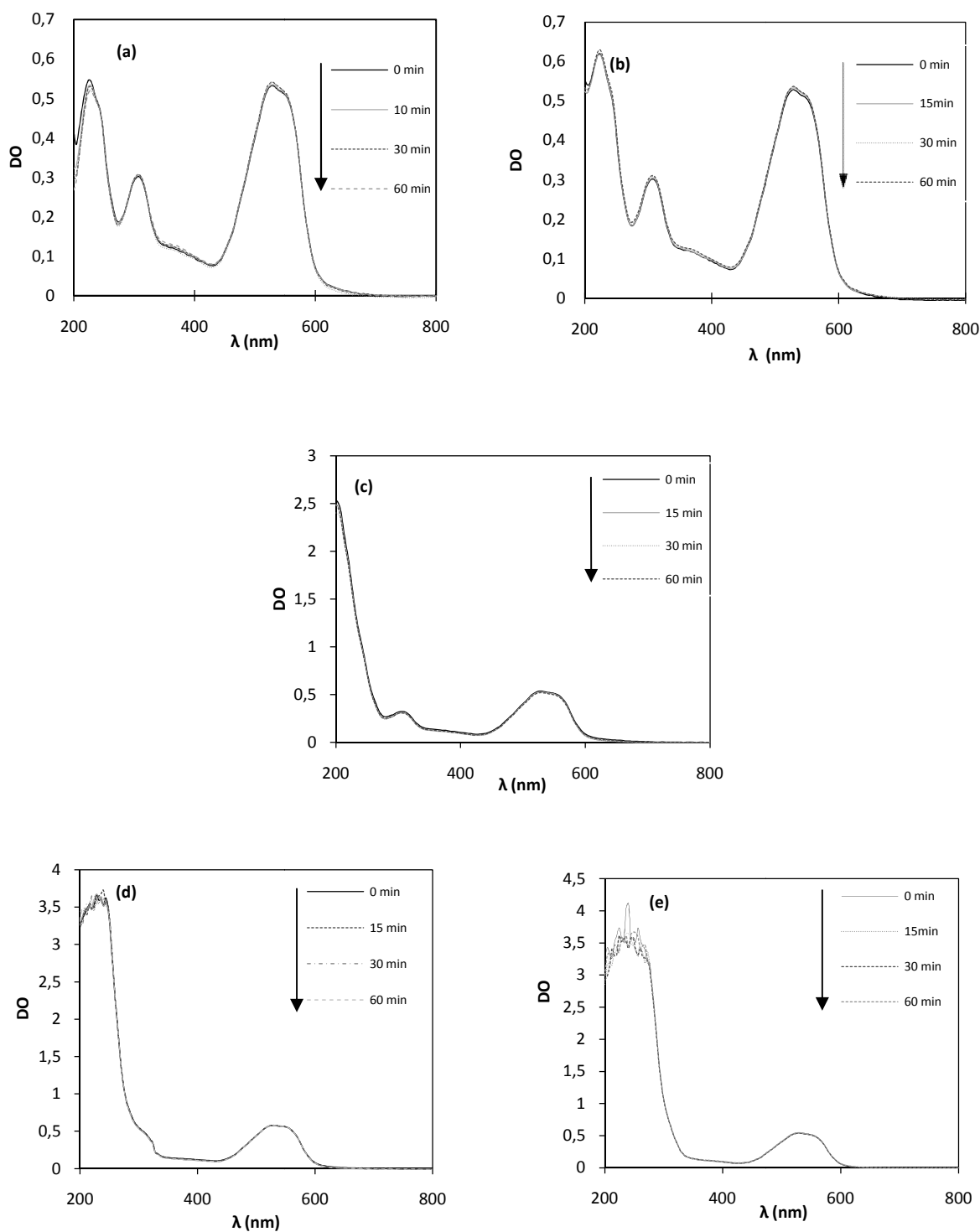


Fig III.9 : Evolutions spectrales des mélanges MB13-H₂O₂ :
(a) [H₂O₂] = 10⁻⁴ mol.L⁻¹; **(b)** [H₂O₂] = 10⁻³ mol.L⁻¹; **(c)** [H₂O₂] = 10⁻² mol.L⁻¹;
(d) [H₂O₂] = 10⁻¹ mol.L⁻¹; **(e)** [H₂O₂] = 5.10⁻¹ mol.L⁻¹; [MB13] = 20 mg.L⁻¹.

Le spectre du mordant bleu 13 n'a subi aucune variation dans le domaine de concentration en H_2O_2 étudiée; le taux d'oxydation est quasi nul ; l'absence de nouvelles bandes indique l'absence de nouveaux produits pouvant apparaître à cause d'une éventuelle réaction entre le polluant et l'oxydant. La réaction thermique du peroxyde d'hydrogène sur le mordant bleu 13 sera donc négligée devant la réaction photochimique dans le traitement des résultats.

Cependant, un changement sur le spectre global des deux mélanges, notamment, dans la zone de longueurs d'ondes comprise entre 254 et 350 nm, marqué par la disparition des bandes situées à 228 et 304 nm a été remarqué pour des concentrations plus élevées en peroxyde d'hydrogène : $[\text{H}_2\text{O}_2] \geq 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (figure III.9 (d) et (e)); Cela peut être attribué à la somme des deux spectres du colorant et du peroxyde d'hydrogène.

III.4.1.2 Etude photochimique du mélange MB13- H_2O_2 :

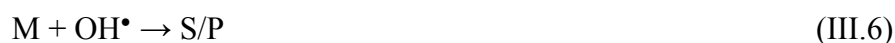
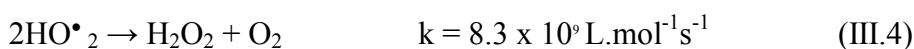
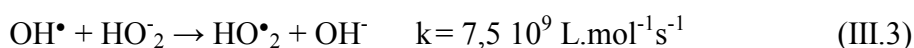
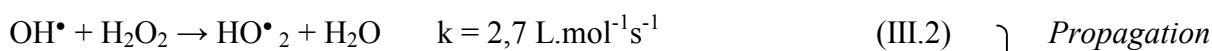
Afin d'évaluer l'efficacité du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ à dégrader le colorant étudié, une série d'irradiations des solutions du mordant bleu 13 à 20 mg.L^{-1} en présence d'une concentration en H_2O_2 variable de 10^{-4} jusqu'à $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, a été effectuée à 254 nm. La figure III.10 compare les résultats obtenus à ceux de la photolyse directe.

On observe sur cette figure une amélioration appréciable de la vitesse d'élimination du mordant bleu 13 grâce à l'introduction du peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel. La photolyse du H_2O_2 engendre des radicaux OH^\bullet qui joignent leur effet à celui du rayonnement UV pour dégrader de façon plus importante le colorant testé.

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 hydroxyles OH^\bullet selon la réaction suivante :



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





Ainsi la présence des OH^\bullet dans le milieu conduit à la minéralisation du colorant étudié.

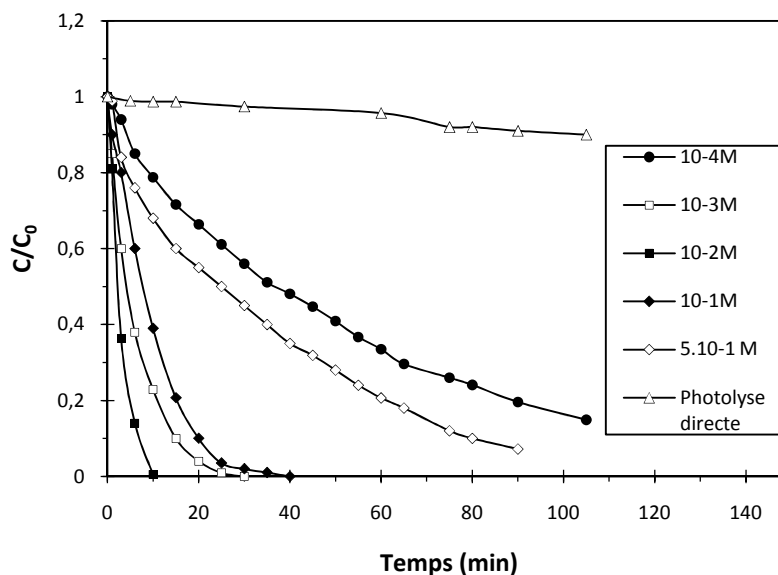


Fig III.10 : Cinétique de disparition du MB13 par photolyse directe en présence du H_2O_2 à différentes concentrations, ($[\text{MB13}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$).

Le coefficient d'absorption molaire du H_2O_2 est assez faible dans la région de l'ultra violet ($18,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration du peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques.

Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation (figure III.11), car une concentration plus élevée en OH^\bullet est générée en solution [Hammami *et al.* 2008]. Cependant, à des concentrations trop élevées ($[\text{H}_2\text{O}_2] > 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), on observe une diminution de la vitesse de dégradation du mordant bleu 13. Ceci est attribué à la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès selon la réaction (III.2) [Behnajady *et al.* 2006]. Dans cette réaction, une partie des radicaux générés sont captés par des molécules du H_2O_2 et ne peuvent pas participer à la dégradation du colorant. En d'autres termes, en agissant comme un piège à radicaux plus efficace, l'excès du H_2O_2 crée un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur de la concentration.

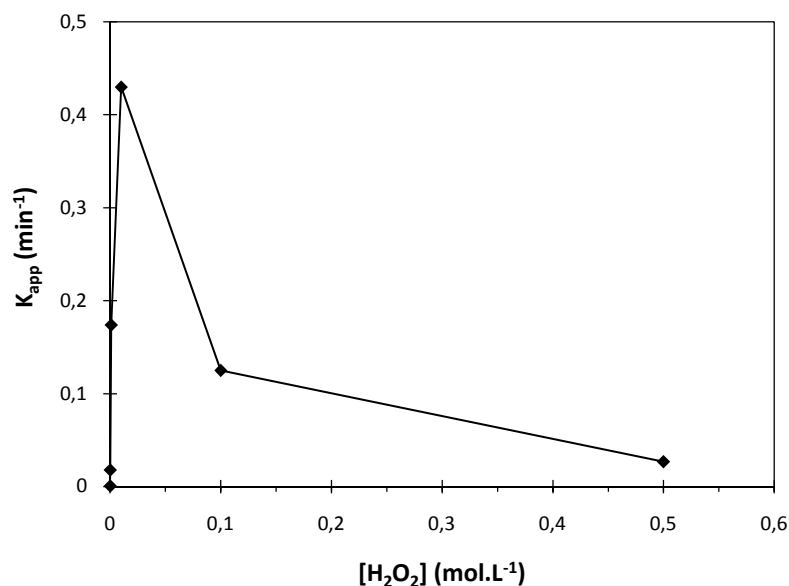


Fig III.11 : Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sur la disparition du MB13 par photolyse directe, ([MB13]= 20 mg.L⁻¹).

III.4.2 Photo-oxydation par le procédé UV/S₂O₈²⁻ à 254 nm :

III.4.2.1 Etude thermique du mélange MB13-Na₂S₂O₈

Conformément au procédé effectué lors de l'étude de l'oxydation du mordant bleu 13 par UV/H₂O₂; une étude thermique est suivie en fonction du temps pour des solutions contenant des mélanges du mordant bleu 13 à 20 mg.L⁻¹ et Na₂S₂O₈ à des concentrations qui varient entre 10⁻⁴ et 10⁻¹ mol.L⁻¹. Les résultats expérimentaux de cette étude sont présentés dans la figure III.12.

Les figures III.12 (a) et (b) montrent qu'aux faibles concentrations en persulfate; le spectre d'absorption du mordant bleu 13 n'a subi aucune variation, ce qui indique l'absence des réactions chimiques entre le colorant et le persulfate dans cette gamme de concentrations.

Par contre, à des concentrations supérieures ou égales à 10⁻² mol.L⁻¹, présentés dans les figures III.12 (c) et (d); l'évolution spectrale de la solution du mordant bleu 13 montre une décroissance en fonction du temps de la bande principale, indiquant la présence des réactions d'oxydation par le persulfate en absence du rayonnement UV 254 nm, cette constatation nous mène à limiter l'étude de la photo-oxydation du mordant bleu 13 par UV/S₂O₈²⁻ aux faibles concentrations en persulfate.

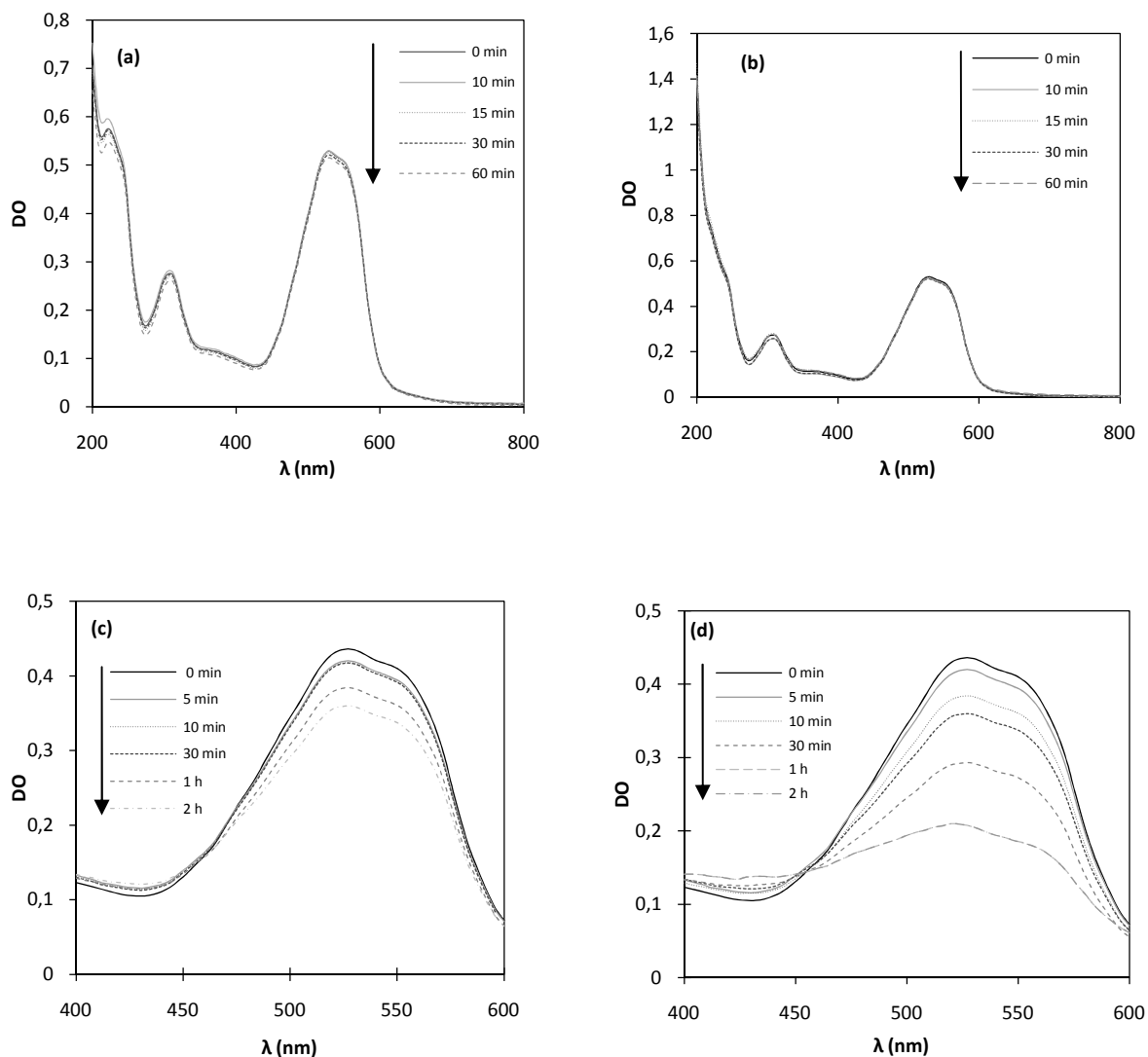


Fig III.12 : Evolutions spectrales des mélanges MB13- $S_2O_8^{2-}$:
(a) $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; **(b)** $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; **(c)** $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
(d) $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. $[MB13] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$.

III.4.2.2 Etude photochimique du mélange MB13- $Na_2S_2O_8$

L'évolution des cinétiques de décoloration d'une solution du mordant bleu 13 à 20 mg.L^{-1} en fonction du temps d'irradiation lors de sa photo-oxydation par le procédé UV/ $S_2O_8^{2-}$ est présentée dans la figure III.13; les résultats montrent que le persulfate pourrait également être un bon réactant pour la technique d'oxydation avancée. Ce procédé est très efficace et conduit à la décoloration du colorant après 60 minutes d'irradiation pour une concentration en $S_2O_8^{2-}$ égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; Cette accélération du processus de dégradation est due à la formation des

radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ qui sont des espèces oxydantes très réactives et non sélectives ($E^0 \text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-} = 2,6$ Volt), et sont capables d'initier l'oxydation et la minéralisation des matières organiques.

Le processus de la photo-oxydation du substrat, procède selon un mécanisme radicalaire, il est caractérisé par les étapes classiques : l'initiation, la propagation, la terminaison et enfin l'extension de la propagation à l'oxydation proprement dite du substrat.

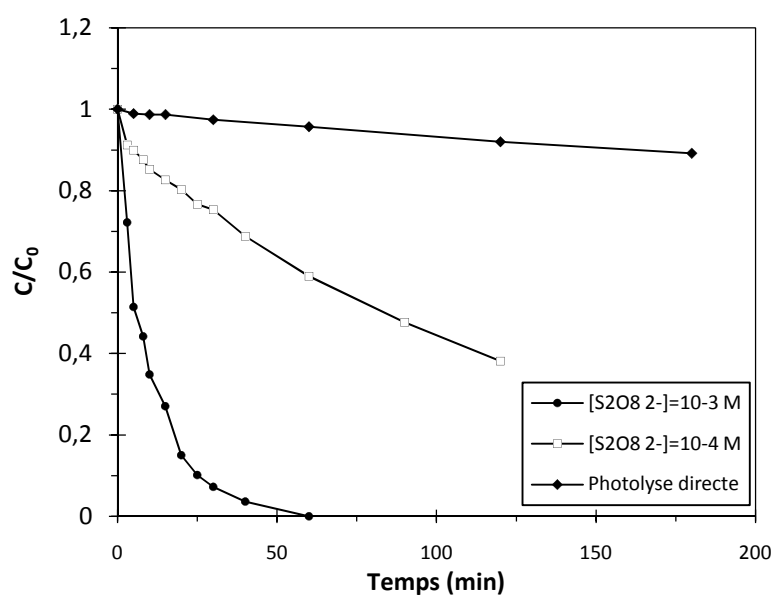
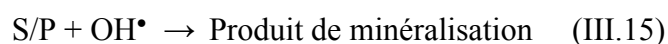
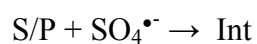


Fig III.13 : Cinétique de disparition du MB13 par photolyse directe en présence de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ à différentes concentrations, ($[\text{MB13}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$).

La cinétique de décoloration du mordant bleu 13 par UV/S₂O₈²⁻ est une cinétique apparente d'ordre 1; la figure III.14 présente l'influence de la concentration en persulfate sur les constantes cinétiques apparentes de la vitesse de disparition du colorant; il est clair qu'une augmentation de la concentration en S₂O₈²⁻ accélère la photodégradation du colorant étudié.

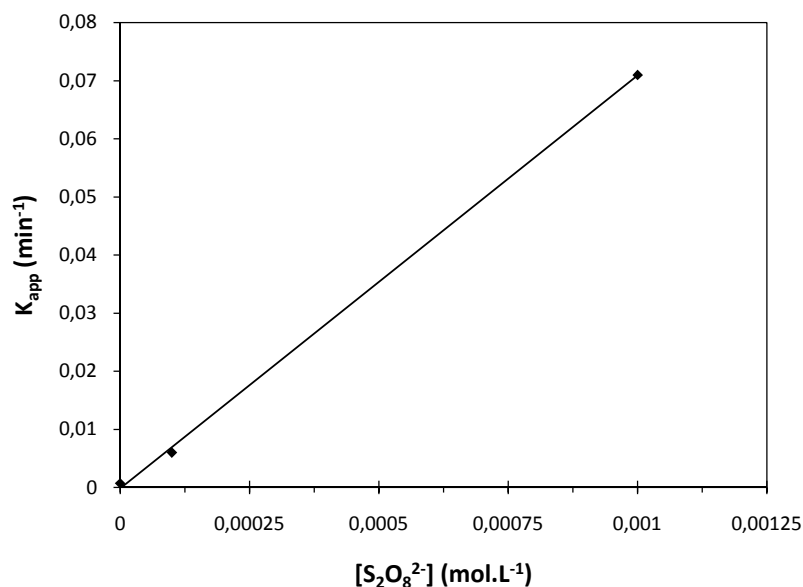


Fig III.14 : Influence de la concentration du persulfate (S₂O₈²⁻) sur la disparition du MB13 par photolyse directe, ([MB13] = 20 mg.L⁻¹).

III.4.3 Comparaison des deux procédés UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻ :

La figure III.15 présente les cinétiques de décoloration du mordant bleu 13 à 20 mg.L⁻¹, par les deux procédés UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻, à des concentrations en oxydants égales à 10⁻³ et 10⁻⁴ mol.L⁻¹. On observe une efficacité relativement plus forte du peroxyde d'hydrogène en comparaison avec le persulfate. Ceci peut être expliqué par le potentiel d'oxydo-réduction du peroxyde d'hydrogène (E°=2,8 V) légèrement plus élevé que celui du persulfate (E°=2,6 V).

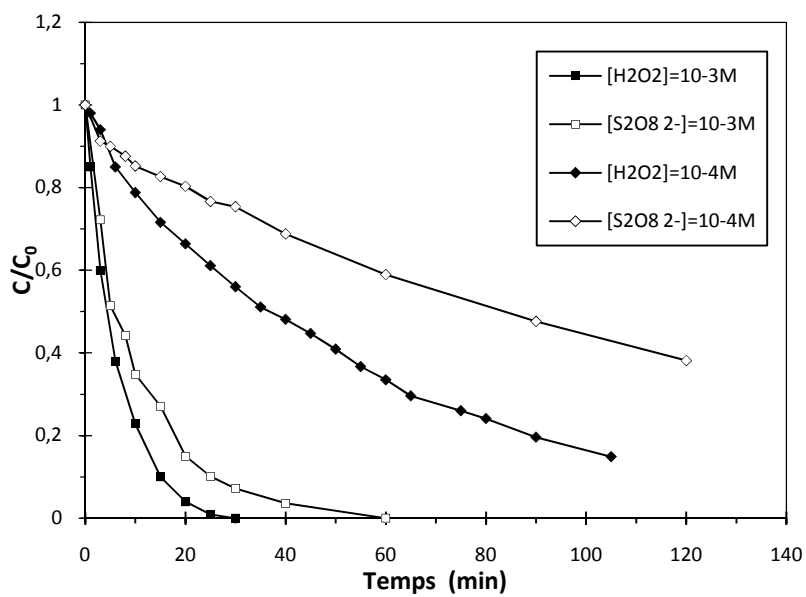


Fig III.15: Comparaison des deux procédés UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻ ;
([MB13] =20 mg.L⁻¹).

CONCLUSIONS

- Le mordant bleu 13 est un composé photodégradable, il est plus sensible au rayonnement UV 254 nm (UV-C) qu'au rayonnement UV 365 nm (UV-A), sa photodégradation est cependant très lente ou modérée surtout à forte concentration en colorant. Elle peut être accélérée par une augmentation du flux photonique.
- La cinétique de décoloration du mordant bleu 13 par photolyse directe et par photo-oxydation en utilisant les procédés UV/S₂O₈²⁻ et UV/H₂O₂ suit une cinétique apparente d'ordre 1.
- A faible concentration et à l'obscurité, le persulfate agit d'une manière semblable au peroxyde d'hydrogène sur le mordant bleu 13, il transforme lentement le mordant bleu 13, cependant à forte concentration en persulfate on observe une oxydation importante du colorant.
- Les couplages UV/S₂O₈²⁻ et UV/H₂O₂ sont nettement plus efficaces que la photolyse directe pour dégrader le mordant bleu 13.
- La vitesse de décoloration du mordant bleu 13 (20 mg.L⁻¹) augmente avec la concentration en H₂O₂ utilisée grâce à une production plus importante des radicaux oxydants. Cependant cette vitesse est inhibée au delà d'une concentration en H₂O₂ supérieur à 10⁻² mol.L⁻¹, où on observe une diminution de la vitesse de dégradation, en raison des réactions d'auto-inhibition.
- Une augmentation de la concentration en persulfate améliore la vitesse de décoloration du mordant bleu 13 dans la gamme des concentrations étudiées.

CHAPITRE IV

Adsorption du mordant bleu 13 sur TiO₂

IV.1 INTRODUCTION

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader et de la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la photocatalyse.

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

Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation de notre colorant par photocatalyse, et pour s'assurer que la diminution de la coloration résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique du polluant sur la surface du catalyseur, nous avons d'abord commencé par l'étude de son adsorption sur TiO₂-P25. Cette étude comprend :

- La détermination du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre adsorption /désorption du substrat étudié.
- Les cinétiques d'adsorption qui nous permettra de déterminer l'ordre de la cinétique de rétention du mordant bleu 13 avec TiO₂-P25 et les constantes de vitesse d'adsorption.
- Les isothermes d'adsorption qui jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Cependant dans notre étude nous nous intéressons aux modèles théoriques de Langmuir et Freundlich.
- Les influences des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du substrat, la concentration initial d'adsorbant, le pH, la vitesse d'agitation et la température, ce qui permettra de bien situer l'efficacité du catalyseur par rapport à ces paramètres.

IV.2 CINÉTIQUES D'ADSORPTION DU COLORANT

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du mordant bleu 13. Les expériences réalisées à l'obscurité consistent à introduire un volume de 50 ml d'une solution du colorant à différentes concentrations allant de 10 à 50 mg.L⁻¹ à pH initial dans le photoréacteur, avec une masse du TiO₂ en suspension à une concentration de 1 g.L⁻¹, pendant 90 min, à une température T = 20°C et sous agitation continue. On effectue des prélèvements à des intervalles du temps réguliers. L'analyse s'effectue par spectrophotomètre UV/Visible après filtration préalable des échantillons prélevés. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.1.

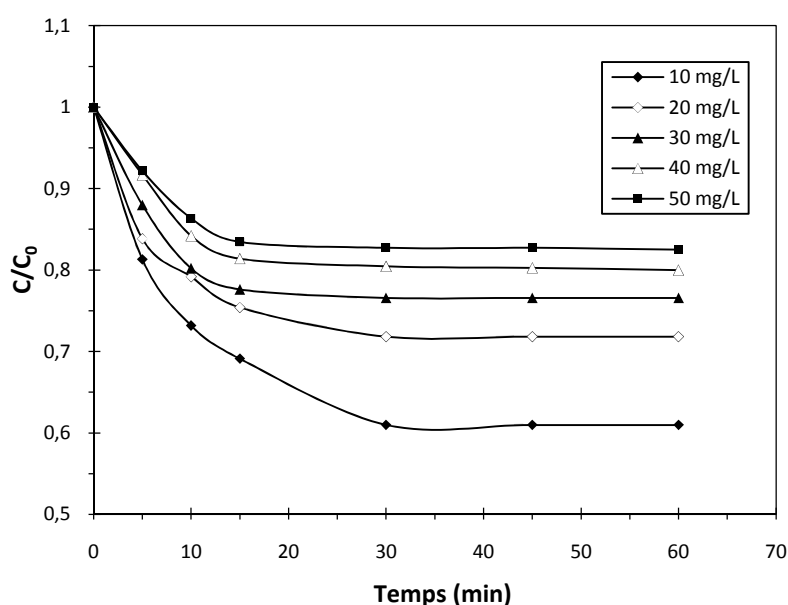


Fig IV.1: Cinétiques d'adsorption du MB13 sur TiO₂-P25 à différentes concentrations ([TiO₂] = 1 g.L⁻¹ ; pH = 6.5 ; T = 20°C).

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

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{IV} - 1)$$

Où

Q : quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1}).

C_0 : concentration initiale du substrat (mg.L^{-1}).

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

V : volume de la solution (L).

m : masse d'adsorbant (g).

Le tracé de la quantité du mordant bleu 13 adsorbée sur $\text{TiO}_2\text{-P25}$ en fonction du temps de contact est présenté dans la figure IV.2.

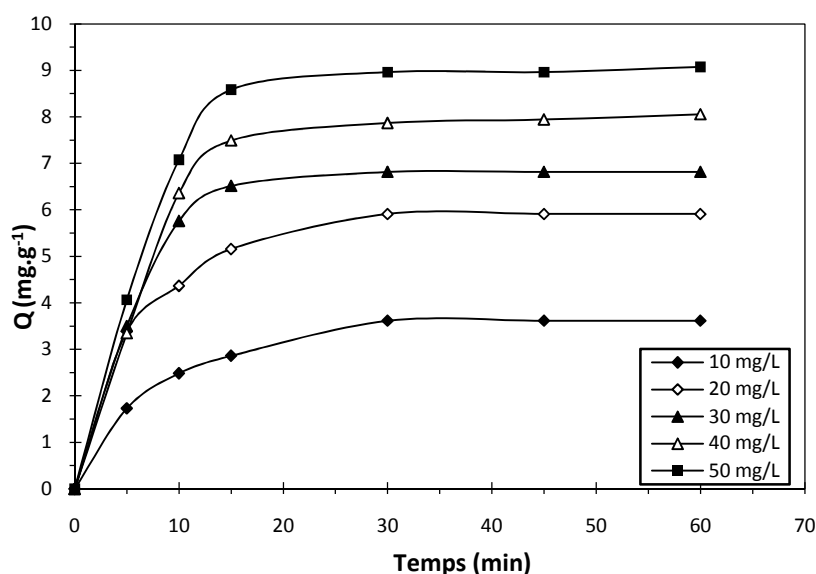


Fig IV.2: Quantités adsorbées du MB13 sur $\text{TiO}_2\text{-P25}$ en fonction du temps de contact, ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 6.5$; $T = 20^\circ\text{C}$).

Les courbes des figures IV.1 et IV.2 montrent que l'adsorption se produit en deux étapes: une première rapide et une seconde plus lente. Pendant les vingt premières minutes, plus de 90 % de la capacité d'adsorption du mordant bleu 13 est atteinte. Au-delà, la vitesse de l'adsorption devient plus lente pour s'annuler après 30 minutes de contact. Ce temps indique que l'équilibre d'adsorption/désorption est atteint. Ceci est expliqué par la saturation des pores internes par les molécules du soluté et la difficulté d'occuper les sites extérieurs inoccupés restant à cause des forces répulsives formées entre les molécules du mordant bleu 13 sur la surface du solide et dans la phase aqueuse.

L'analyse des courbes montre que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration en mordant bleu 13. Cela peut être expliqué par la présence d'un nombre important de molécules qui vont diffuser vers les sites de la surface du catalyseur et par conséquent l'adsorption partielle dépend de la concentration initiale. En revanche, le temps d'équilibre diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant.

La cinétique d'adsorption du colorant étudié est donnée par la relation cinétique globale suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k.(q_e - q_t)^n \quad (\text{IV - 2})$$

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre.

q_t : capacité d'adsorption au temps t .

n : ordre de la réaction.

k : représente la constante de vitesse.

Selon un ordre expérimental bien établi, principalement 1 ou 2, deux hypothèses ont été avancées pour la détermination de l'ordre de la cinétique:

- Si la cinétique est du premier ordre, elle sera exprimée par la relation suivante [Wu *et al.* 2001] ;

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

Avec :

k_1 : constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du premier ordre.

q_t : capacité d'adsorption au temps t .

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre.

Après intégration et application des conditions initiales, l'équation (IV-3) devient :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - k_1 t \quad (\text{IV-4})$$

Cette relation doit être vérifiée chaque fois que la cinétique est du premier ordre.

- Si la cinétique est du deuxième ordre, l'équation représentative de cette dernière est la suivante:

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

k_2 : représente la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du deuxième ordre.

L'intégration de l'équation (IV-5) donne :

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

Ainsi, afin de vérifier l'ordre quelconque d'une cinétique d'adsorption, il suffit de rapporter sur des graphiques les allures représentatives des équations (IV-4) et (IV-6).

Les modélisations des cinétiques d'adsorption du premier et du deuxième ordre du mordant bleu 13 sur $\text{TiO}_2\text{-P25}$ sont présentés dans les figures IV.3 et IV.4. L'ensemble des paramètres cinétiques calculés et des coefficients de corrélation sont rassemblés dans le tableau IV.1.

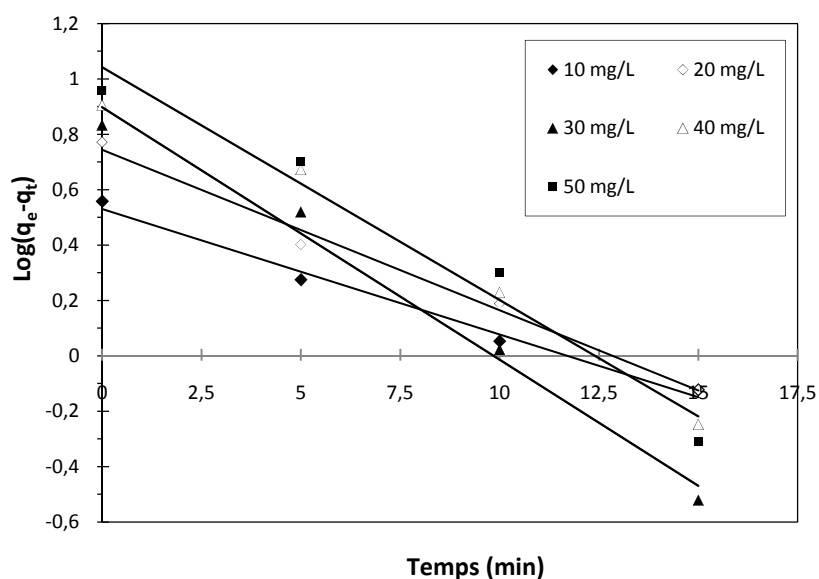


Fig IV.3 : Modèle du premier ordre pour les cinétiques d'adsorption du MB13 sur $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

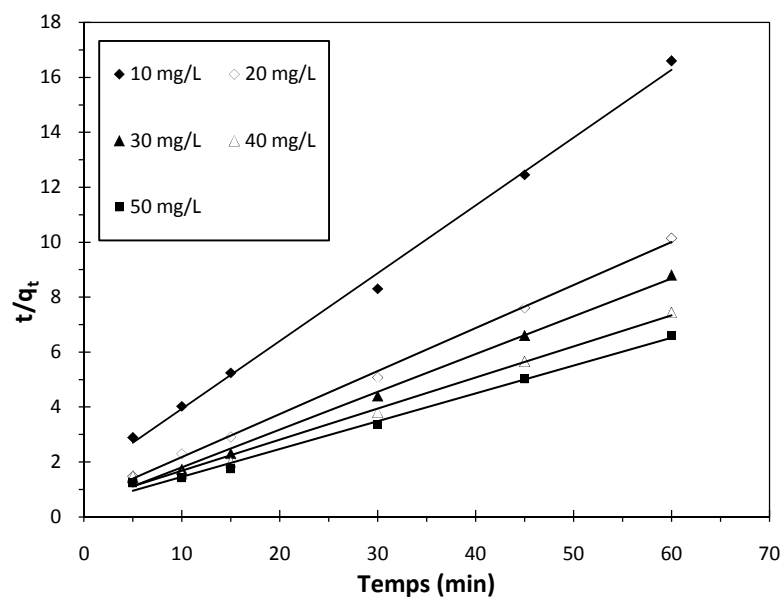


Fig IV.4 : Modèle du deuxième ordre pour les cinétiques d'adsorption du MB13 sur TiO₂-P25.

Tableau IV. 1 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du MB13 sur TiO₂-P25 à pH = 6.5, ([TiO₂] = 1,0 g.L⁻¹, T = 20°C).

	C _{oMB13} (mg.L ⁻¹)	10	20	30	40	50
Cinétique du 1^{er} ordre	K₁ (min ⁻¹)	0.045	0.058	0.091	0.078	0.084
	Q (mg.g ⁻¹)	1.69	2.1	2.45	2.65	2.83
	R²	0.988	0.990	0.986	0.979	0.965
Cinétique du 2^{ème} ordre	K₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0.041	0.039	0.043	0.023	0.023
	Q (mg.g ⁻¹)	4.06	6.41	7.29	8.84	9.9
	R²	0.996	0.998	0.996	0.991	0.993

Le modèle cinétique du deuxième-ordre décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption du mordant bleu 13 selon les valeurs des coefficients de corrélation, qui sont plus proches de l'unité pour le modèle cinétique du deuxième ordre que le modèle cinétique du premier ordre.

IV.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Dans la perspective d'évaluer la capacité maximale d'adsorption du mordant bleu 13 adsorbé sur le photocatalyseur, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée. L'isotherme d'adsorption a été obtenue à pH libre = 6.5, et à température 20°C, pour des

solutions en mordant bleu 13 à des concentrations allant de 10 à 50 mg.L⁻¹, en suspension avec le TiO₂-P25 à 1 g.L⁻¹. La figure IV.5 montre l'isotherme d'adsorption obtenu.

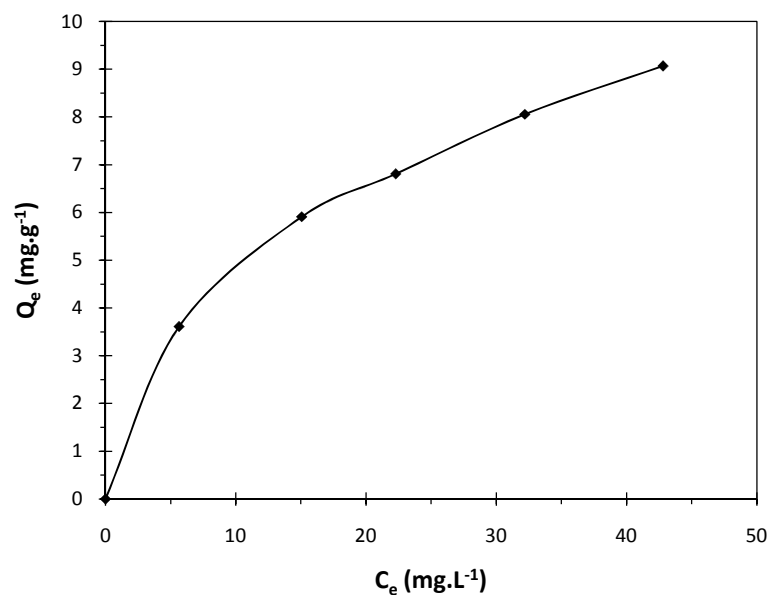


Fig IV.5 : Isotherme d'adsorption du mordant bleu 13 sur TiO₂-P25, ([TiO₂] = 1 g.L⁻¹ ; pH = 6.5 ; T = 20°C).

La courbe indique qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en équilibre du colorant, la quantité adsorbée augmente. Ces isothermes sont de type L selon la classification de Giles *et al* (1960).

En général, l'adsorption des composés organiques sur TiO₂ en solution aqueuse est décrite par le modèle de Langmuir dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{IV - 7})$$

Avec:

Q_e : quantité du colorant adsorbée par surface du photocatalyseur.

Q_{max} : quantité maximale d'adsorption.

C_e : concentration en solution à l'équilibre d'adsorption.

K_L : constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur le photocatalyseur.

Vu l'hétérogénéité du photocatalyseur nous avons également testé le modèle empirique de Freundlich:

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (\text{IV.8})$$

Avec:

Q_e : quantité du colorant adsorbée par surface de photocatalyseur.

C_e : concentration en solution à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La description des isothermes d'adsorption a été réalisée en appliquant les transformées linéaires des deux modèles:

- *La forme linéaire de Langmuir :*

- selon la représentation de Stumm et Morgan [Koppenol *et al.* 1998] (forme I):

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

- selon la représentation de Weber [Koppenol *et al.* 1998] (forme II) :

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

- *La forme linéaire de Freundlich:*

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV - 11})$$

Les formes linéaires sont représentées sur les figures IV.6 , IV.7 et IV.8. Ces représentations donnent des droites plus ou moins ajustés aux modèles choisis. Les différents coefficients déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau IV.2. Le tableau montre que les coefficients de corrélation pour l'équation de Langmuir en forme I sont plus élevés que ceux de la forme II, cependant les coefficients de corrélation linéaire pour le modèle de Freundlich sont plus proches de 1 que ceux du modèle de Langmuir sur ces deux formes. D'un autre coté la valeur de n calculée à partir du modèle de Freundlich ($n = 2.21$) montre que le catalyseur $\text{TiO}_2\text{-P25}$ étudié est un bon adsorbant du mordant bleu 13. Il est généralement affirmé que pour les valeurs de n comprises entre 2 et 10, l'adsorption est bonne, cependant, pour des valeurs de $n < 1$, l'adsorption est faible. Si les valeurs de n appartiennent à l'intervalle 1 à 2, l'adsorption est modérément difficile [Goldstein *et al.* 1996].

Il est clair qu'une simple équation de Langmuir, qui assume la présence de seulement un type de sites d'adsorption, n'est pas parfaitement adaptée à nos données. Tandis qu'une meilleure corrélation des résultats a été obtenue en utilisant le modèle d'isotherme de Freundlich, qui pourrait expliquer une distribution continue des sites d'adsorption.

Etant donné que les paramètres de Langmuir et de Freundlich sont obtenus avec des corrélations très voisines de l'unité. On peut dire que l'adsorption du mordant bleu 13 sur le TiO₂-P25 suit deux étapes. La première consiste en un recouvrement de la monocouche et la seconde, concernerait l'adsorption multicouche.

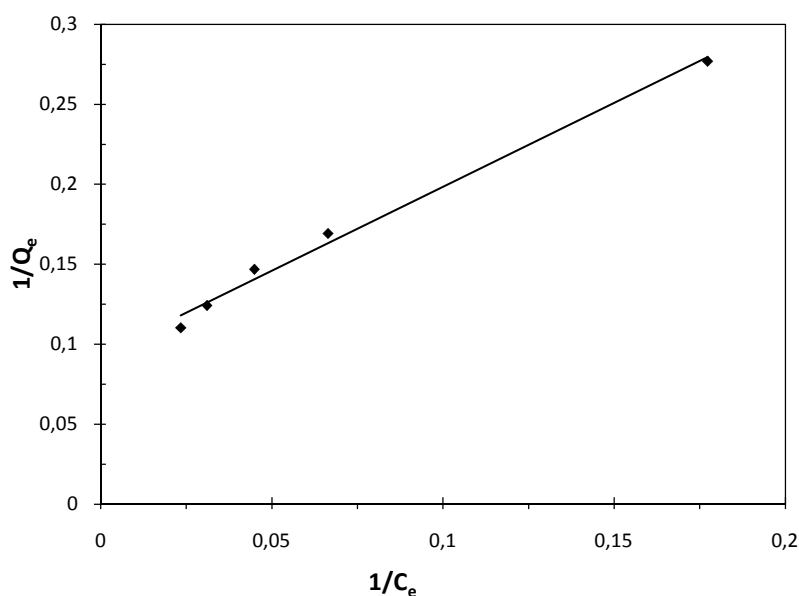


Fig IV.6 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (Forme I),
 ($[TiO_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH_{\text{libre}} = 6.5$).

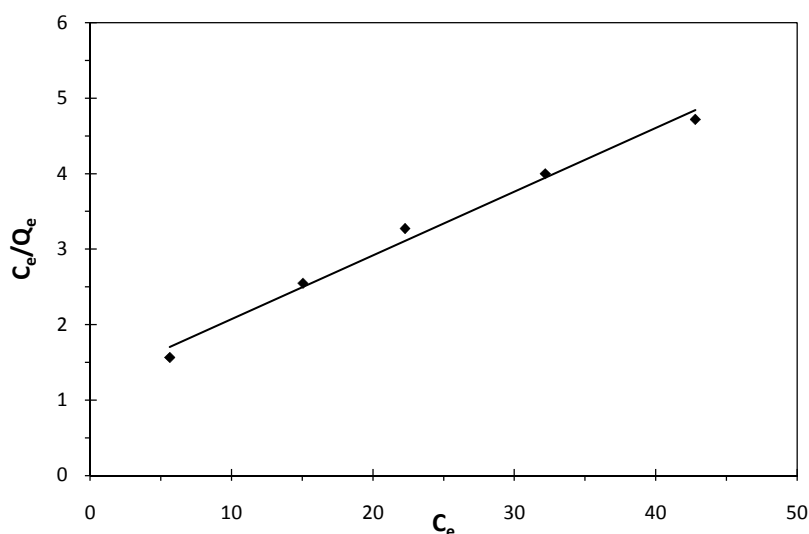


Fig IV.7 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (Forme II),
 ($[TiO_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH_{\text{libre}} = 6.5$).

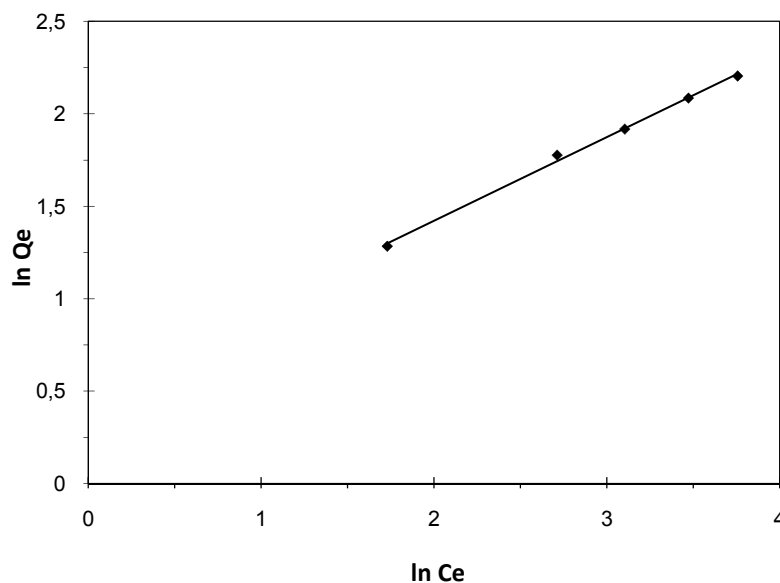


Fig IV.8 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich, ([TiO₂] = 1 g.L⁻¹; T = 20 °C; pH_{libre} = 6.5).

Tableau IV.2 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich et coefficients de corrélation.

Langmuir forme I			Langmuir forme II			Freundlich		
Q _{max} (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	R ²	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	R ²	K _f (mg.g (mg.L ⁻¹) ⁿ)	n	R ²
10.75	0.088	0.991	11.9	0.068	0.989	1.67	2.21	0.997

IV.4 INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR L'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption est fortement influencée par plusieurs paramètres liés à l'état du solide et aux conditions physico-chimiques dans lesquelles l'adsorption est réalisée. Parmi ces paramètres, nous avons étudié l'influence de la dose d'adsorbant, la concentration initiale du mordant bleu 13, le pH de la solution, la vitesse d'agitation, ainsi que la nature du catalyseur.

IV.4.1 Influence de la dose d'adsorbant

L'examen de l'influence de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du TiO₂-P25 a conduit à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant dans la gamme de concentration 0.2 à 3 g.L⁻¹, tout en conservant la concentration du colorant constante en solution (20 mg.L⁻¹); La

figure IV.9 présente l'évolution de la quantité du mordant bleu 13 adsorbée à la surface du P25 à l'équilibre (Q_e) en fonction de la concentration du TiO_2 .

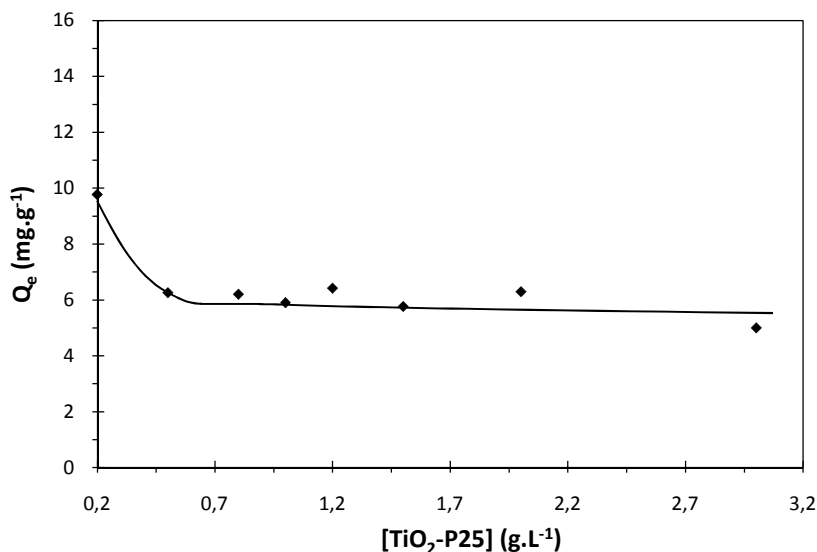


Fig IV.9 : Evolution des quantités du MB13 adsorbées à la surface du catalyseur (TiO_2 -P25) en fonction de la dose d'adsorbant, ($[MB13] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$; à $\text{pH}_{\text{libre}} = 6.5$).

A partir de la figure IV.9; on remarque que la quantité du mordant bleu 13 adsorbée à l'équilibre (Q_e) sur TiO_2 -P25 varie inversement avec l'augmentation de la dose d'adsorbant dans la gamme $[TiO_2\text{-P25}] < 0.5 \text{ g.L}^{-1}$; par contre dans la gamme $[TiO_2\text{-P25}] \geq 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, elle est indépendante de la dose d'adsorbant car on observe aucune variation significative dans ce domaine. En effet, l'augmentation de la concentration d'adsorbant conduit à l'accroissement de la surface spécifique ainsi que le nombre de sites d'adsorption disponibles. Par conséquent, la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention jusqu'à une limite qui correspond à une masse d'adsorbant = 0.5 g.L^{-1} .

IV.4.2 Influence de la concentration du mordant bleu 13:

L'influence de la concentration initiale du mordant bleu 13 sur son adsorption sur TiO_2 -P25 a été étudiée dans la gamme de concentration de 10 à 50 mg.L^{-1} ; en maintenant les autres paramètres constants ($[TiO_2\text{-P25}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 6.5$; $T = 20^\circ\text{C}$). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.10.

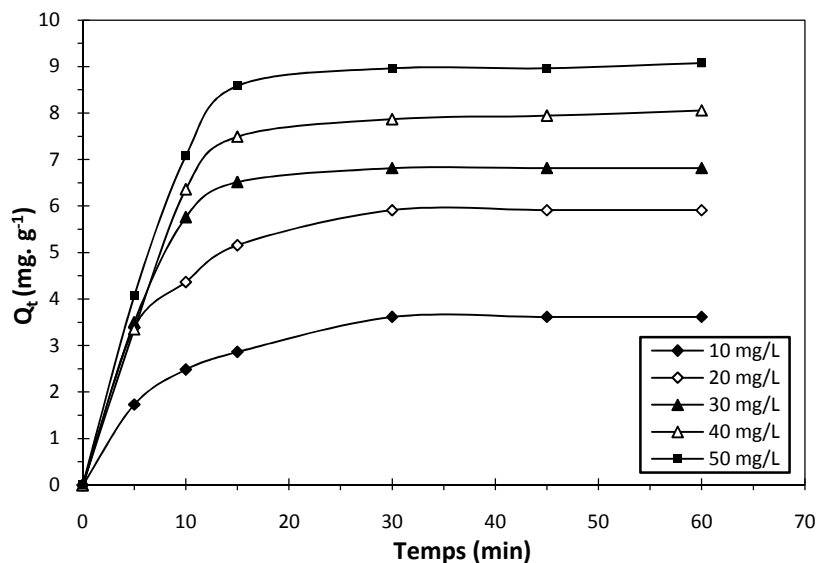


Fig IV.10 : Quantités adsorbées du MB13 sur P25 en fonction du temps à différentes concentrations initiales, ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 6.5$; $T = 20^\circ\text{C}$).

On remarque que les quantités adsorbées du mordant bleu 13 s'accroît avec l'augmentation de la concentration.

La figure IV.11 présente le rendement d'élimination du mordant bleu 13 par adsorption sur $\text{TiO}_2\text{-P25}$ qui est défini par :

$$R\% = 100 \times \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \quad (\text{IV} - 12)$$

Où :

C_o : concentration initiale du mordant bleu 13 (mg.L^{-1}).

C_e : concentration du mordant bleu 13 en solution à l'équilibre (mg.L^{-1}).

Selon la figure IV.11, une diminution du rendement d'élimination du mordant bleu 13 est remarquée lors de l'augmentation des concentrations initiales du substrat. Cela est expliquée par la diminution du nombre de sites vis-à-vis le nombre des molécules du mordant bleu 13 existant dans la solution.

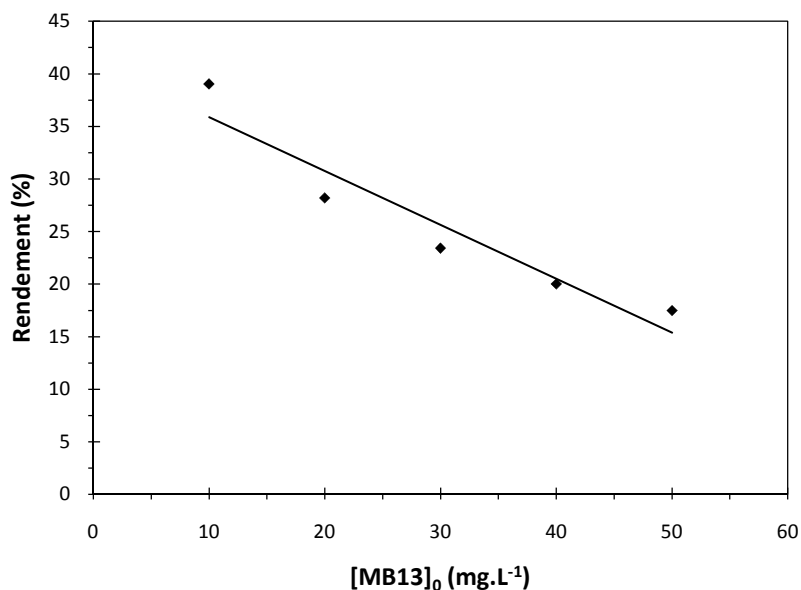


Fig IV.11 : Evolution du rendement d'élimination du MB13 par adsorption sur TiO₂-P25, ([TiO₂] = 1g.L⁻¹; T = 20°C; pH = 6.5).

IV.4.3 Influence du pH

Les effluents à traiter peuvent être à différents pH (selon la saison, le site géographique, pendant le traitement lui-même, etc.). 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, c'est dans ce sens que nous avons procédé à cette étude.

Des expériences ont été effectuées en variant ce paramètre. La figure IV.12 illustre la variation de la quantité adsorbée du mordant bleu 13 à l'équilibre sur le photocatalyseur en fonction du pH de la solution pour une température fixe. Le pH a été ajusté soit avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1 mol.L⁻¹ pour les milieux basiques, soit en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 mol.L⁻¹ pour les milieux acides.

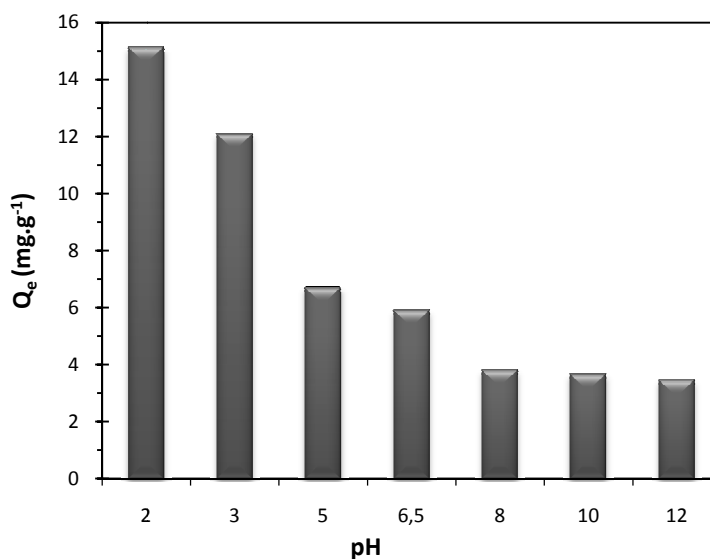
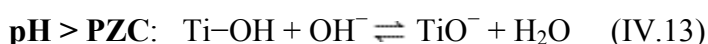


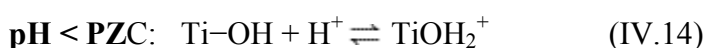
Fig IV.12 : Influence du pH de la solution sur l'adsorption du MB13, ([MB13]= 20 mg.L⁻¹; [TiO₂] = 1g.L⁻¹; T = 20°C).

Les courbes de la figure IV.12 montrent que les quantités adsorbées à l'équilibre sont plus importantes pour des valeurs du pH acides. Les quantités adsorbées diminuent avec l'augmentation du pH. Un tel résultat peut être mieux compris en tenant compte de l'effet du pH sur l'état de la surface du photocatalyseur ainsi que sur le degré d'ionisation des molécules du colorant.

Le point de zéro charge (pH_{pzc}) du TiO₂-P25 est connu à être près de pH = 6.3. Pour des valeurs de pH plus grandes que 6.3, la surface du catalyseur est chargée négativement selon l'équilibre chimique suivant :



à pH inférieur du pH_{pzc}, la surface du catalyseur est chargée positivement:



D'autre part le mordant bleu 13 est un colorant faiblement acide. Il se dissocie faiblement dans le domaine des pH acides, et se trouve par conséquent, sous la forme neutre $\phi\text{-SO}_3\text{H}$. A partir des résultats expérimentaux, nous pouvons suggérer que les groupements $\text{Ti}(\text{OH}_2)^+$ sont responsables de l'adsorption du colorant sur le photocatalyseur dans ce domaine du pH. Par contre, le faible taux d'adsorption pour les pH basiques, est dû aux forces électrostatiques répulsives qui existent entre $\phi\text{-SO}_3^-$ et TiO^- , lesquels sont prédominants dans cette gamme du

pH. Ce résultat indique que l'adsorption du mordant bleu 13 est essentiellement de nature électrostatique.

L'acide employé pour ajuster le pH peut également être un facteur déterminant du bon déroulement du traitement, pour étudier l'effet de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH, les mêmes expériences précédentes sont refaites, sauf que l'acide utilisé cette fois est l'acide sulfurique (H_2SO_4). A partir de la figure IV.13, on remarque que la quantité du mordant bleu 13 adsorbé à l'équilibre augmente considérablement en diminuant le pH en présence de l'acide chlorhydrique ; et reste faible lorsqu'il s'agit de l'acide sulfurique.

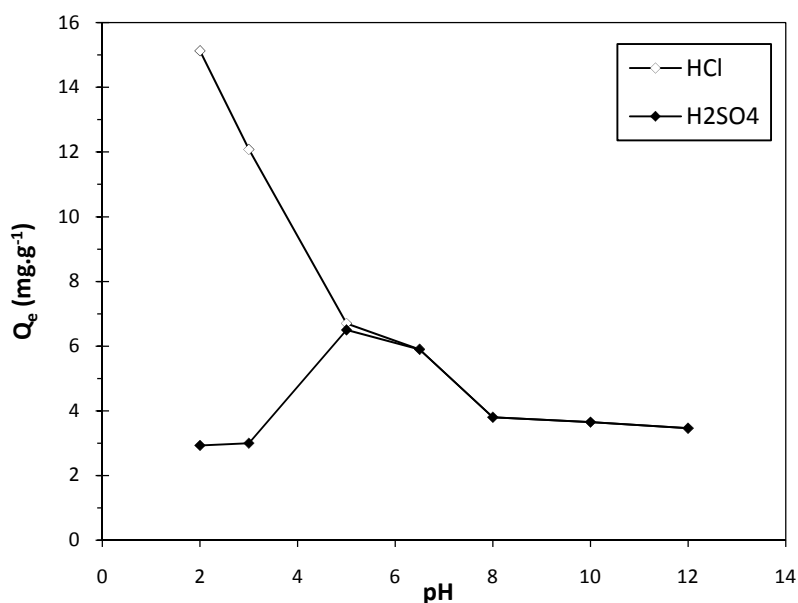


Fig IV.13: Influence de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH sur l'adsorption du MB13, ([MB13]= 20 mg.L⁻¹; [TiO₂] = 1g.L⁻¹; T = 20°C).

IV.4.4 Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre qui peut influencer le degré d'homogénéité et les probabilités des rencontres site-molécule dans les solutions du colorant testé, ainsi la capacité d'adsorption peut être affectée par ce paramètre.

Le tracé de la variation de la quantité du mordant bleu 13 adsorbée sur TiO₂-P25 à l'équilibre, en fonction de la vitesse d'agitation variant de 300 à 1000 tpm est présenté dans la figure IV.14 ; dans toute les expériences menées pour l'effet de la vitesse d'agitation ; la concentration initiale du mordant bleu 13 est de 20 mg.L⁻¹ ; la dose du TiO₂-P25 est de 1 g.L⁻¹ et à pH = 6.5 ; les tailles moyennes des particules de TiO₂-P25 sont de l'ordre de 30 nm.

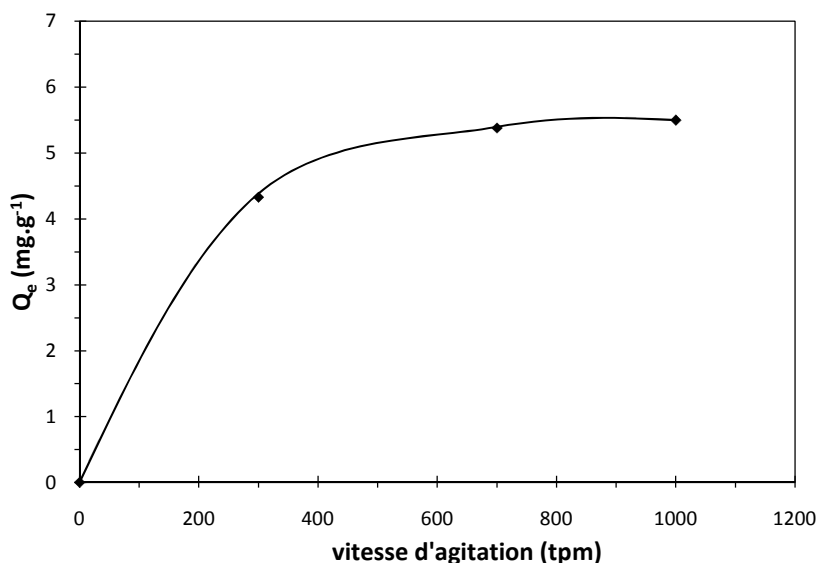


Fig IV. 14 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité du MB13 adsorbée à l'équilibre, ([MB13] = 20 mg.L⁻¹, [TiO₂] = 1.0 g.L⁻¹, pH = 6.5, T = 20°C).

On remarque que les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e augmentent légèrement avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Pour une augmentation de la vitesse d'agitation de 300 à 700 rpm. Les valeurs de Q_e se sont avérées augmenter de 4.3 à 5.3 mg.g⁻¹.

Cela peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation agit favorablement sur la probabilité de contact du substrat avec le support (la turbulence), et par la diminution de l'épaisseur de la couche limite autour des particules d'adsorbants en raison d'augmentation du degré d'agitation [Weber et Digiano. 1996], favorisant ainsi le processus d'adsorption. Ces résultats sont en accord avec ceux de Ho *et al* (2001), pour l'adsorption des colorants sur l'argile activée.

Au delà d'une vitesse d'agitation égale à 700 rpm nous remarquons que la quantité du mordant bleu 13 adsorbée à l'équilibre est indépendante du degré d'agitation.

IV.4.5 Influence du type d'adsorbant :

La figure IV. 15 présente l'influence de type d'adsorbant sur les quantités du mordant bleu 13 (20 mg.L⁻¹) adsorbées à l'équilibre, les supports étudiés sont : P25, PC500, PC50, PC105, PC100, à une concentration fixée à 1.0 g.L⁻¹, à pH libre = 6.5 ; et à une température T= 20°C.

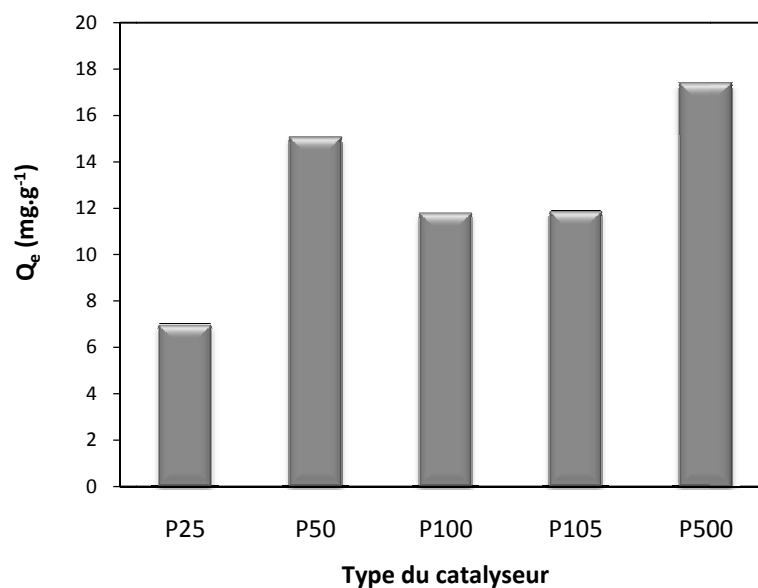


Fig IV. 15: Influence de la nature d'adsorbant sur la rétention du MB13, ([Adsorbant] = 1.0 g.L⁻¹, [MB13] = 20 mg.L⁻¹, pH = 6.5, T = 20°C).

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du mordant bleu 13 dépend fortement du type d'adsorbant; cela est dû aux propriétés physico-chimiques qui diffèrent d'un adsorbant à l'autre (tableau IV. 3).

Tableau IV. 3 : Propriétés physico-chimiques des adsorbants utilisés.

ADSORBANT	Composition (%) Anatase/rutile	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des particules (nm)	Masse volumique (Kg.m ⁻³)
P25	70 / 30	50	30	3800
PC50	100	45±5	20-30	-
PC100	100	80-100	15-25	600-900
PC105	100	75-95	15-25	600-900
PC500	100	>250	5-10	-

D'après les résultats obtenus, le P500 est le meilleur adsorbant du mordant bleu 13. Le TiO₂-P25 possède la capacité d'adsorption la plus faible en comparaison avec les autres semi-conducteurs testés, cela est dû probablement à sa surface spécifique limitée.

IV.4.6 Influence de la température :

L'adsorption des composés organiques sur un adsorbant est un phénomène fortement influencé par la température. Pour pouvoir évaluer son degré de contribution dans le cas du mordant bleu 13 adsorbé sur $\text{TiO}_2\text{-P25}$, on a fait varier la température d'une solution du mordant bleu 13 à 20 mg.L^{-1} renfermant 1 g.L^{-1} du $\text{TiO}_2\text{-P25}$ en suspension, dans une gamme de température de 10 à 50°C . La figure IV.16 montre l'effet du changement de la température sur l'adsorption du mordant bleu 13.

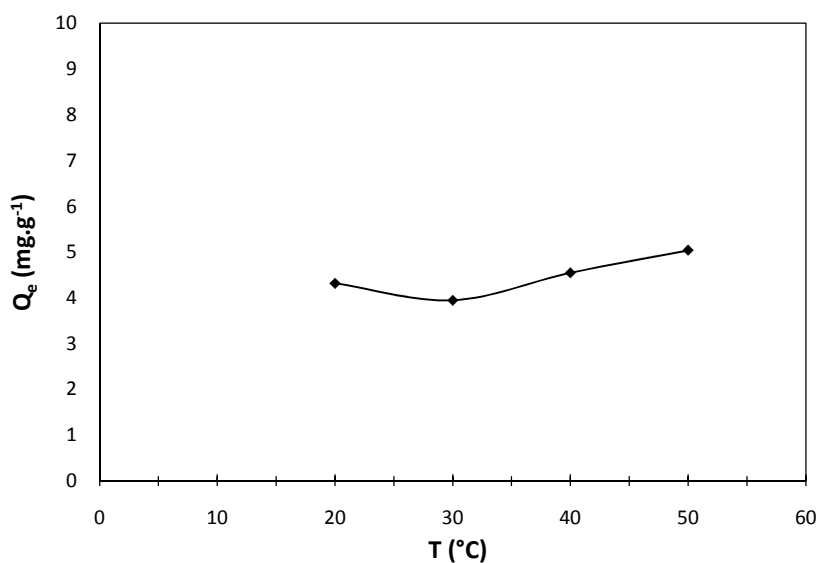


Fig IV.16 : Influence de la température sur la quantité du MB13 adsorbée à l'équilibre, ($[\text{MB13}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2\text{-P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.5$).

Dans la gamme de température considérée, l'équilibre d'adsorption du mordant bleu 13 est atteint au bout de 30 minutes environ. La température a une légère influence sur la quantité adsorbée à l'équilibre à des températures $\geq 20^\circ\text{C}$. Une augmentation de la température de 20 à 50°C engendre une augmentation de la quantité adsorbée à l'équilibre de 4.32 à 5.04 mg.g^{-1} . Ceci est expliqué par le renforcement des forces adsorptives entre les sites actifs sur l'adsorbant et les molécules du colorant à des températures élevées, et aussi entre les molécules du colorant adjacentes à la phase adsorbée. Cela peut être attribué à la grande masse moléculaire du mordant bleu 13 qui rend sa solubilité plus dépendante de la température.

CONCLUSIONS

Au cours de cette étude nous avons pu montrer que :

- L'équilibre d'adsorption du mordant bleu 13 sur TiO₂-P25 est atteint au bout de 30 minutes de contact.
- La réaction d'adsorption du mordant bleu 13 sur TiO₂-P25 suit la cinétique du pseudo deuxième ordre.
- Les isothermes d'adsorption du mordant bleu 13 sur TiO₂-P25 peuvent être modélisées de manière satisfaisante par les modèles de Langmuir et Freundlich dans la gamme des concentrations étudiées. Les paramètres de Langmuir et de Freundlich sont obtenus avec des corrélations très voisines de l'unité. Ce qui montrait que, l'adsorption du mordant bleu 13 sur TiO₂-P25 suit deux étapes. La première consiste en un recouvrement de la monocouche, et la seconde concernerait l'adsorption multicouche.
- La quantité du mordant bleu 13 adsorbée à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant jusqu'à une valeur limite (0.5 g.L⁻¹). Par contre, cette dernière augmente avec l'augmentation de la masse du substrat et de la vitesse d'agitation. L'adsorption du mordant bleu 13 sur TiO₂-P25 augmente légèrement avec l'augmentation de la température à cause du renforcement des forces adsorptives à des températures élevées. Un changement du support adsorbant agit favorablement sur la rétention du substrat étudié sur le TiO₂.
- L'adsorption du mordant bleu 13 est globalement plus importante pour des valeurs du pH acides. Les quantités adsorbées diminuent avec l'augmentation du pH. Cela est dû à l'effet du pH sur l'état de surface du photocatalyseur ainsi que sur le degré d'ionisation des molécules du colorant.

CHAPITRE V

***Dégradation photocatalytique
du mordant bleu 13 en présence
du TiO_2 en solution aqueuse***

V.1 INTRODUCTION

Comme nous l'avons rappelé tout au long de ce manuscrit, la dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Parmi les procédés de dépollution, la photocatalyse apparaît comme une méthode du choix pour ce type d'application, elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques à l'exception des composés triaziniques ou les Chlorofluocarbures. Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions douces, à température ambiante et sous pression atmosphérique ; par sa stabilité, son activité photocatalytique ainsi que son prix abordable.

Dans un procédé à la fois classique (catalyse hétérogène) et en même temps complexe (photocatalyse), un grand nombre de paramètres influencent la vitesse de dégradation des polluants. La performance photocatalytique est fortement liée aux paramètres suivants : a) la concentration initiale C_0 du polluant, b) le flux des photons exprimé par l'intensité d'irradiation I (mW.cm^{-2}), c) la température de réaction T ($^{\circ}\text{C}$), d) le pH du milieu, e) le type et la masse du semi-conducteur ; f) la présence du peroxyde d'hydrogène, j) les ions inorganiques présents dans la solution.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation photocatalytique du mordant bleu 13 en présence du semi-conducteur TiO_2 -P25 par irradiation UV à 365 nm ; ainsi que l'influence des conditions opératoires précédemment décrites sur la vitesse de cette dégradation. Dans ce contexte, certains d'entre eux ont été fixés alors que d'autres ont été variés, l'étude cinétique a permis de définir l'ordre cinétique de dégradation et d'obtenir les constantes de vitesse pour les différentes expériences réalisées.

L'étude de l'adsorption du mordant bleu 13 sur le TiO_2 -P25 effectuée dans le chapitre IV nous a permis d'estimer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption qui est de 30 min ; Par conséquent, dans toutes les expériences menées pour l'étude de la dégradation photocatalytique du mordant bleu 13, nous avons fixé un temps d'agitation de 30 minutes à l'obscurité avant de procéder à l'irradiation des échantillons, ce qui nous a permis de rassembler des résultats reproductibles.

L'étude réalisée dans le chapitre III sur la dégradation du mordant bleu 13 par photolyse directe montre que ce produit est insensible aux rayonnements UV à 365 nm, cela nous assure qu'aucune dégradation photochimique ne se produit lors de la dégradation photocatalytique de ce colorant.

V.2 ASPECT CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU MORDANT BLEU13

V.2.1 Cinétique de dégradation

La détermination des cinétiques de réaction, ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels.

L'étude des cinétiques de réaction photocatalytique du mordant bleu 13 en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorant de 10 à 50 mg.L⁻¹ à pH initial = 6,5. La figure V.1 présente l'évolution du spectre d'absorption d'une solution aqueuse du mordant bleu 13 à 20 mg.L⁻¹ renfermant une suspension de particules du TiO₂-P25 à 1.0 g.L⁻¹ et sous irradiation UV à 365 nm. La figure V.2 rapporte les cinétiques de dégradation pour toutes les concentrations étudiées.

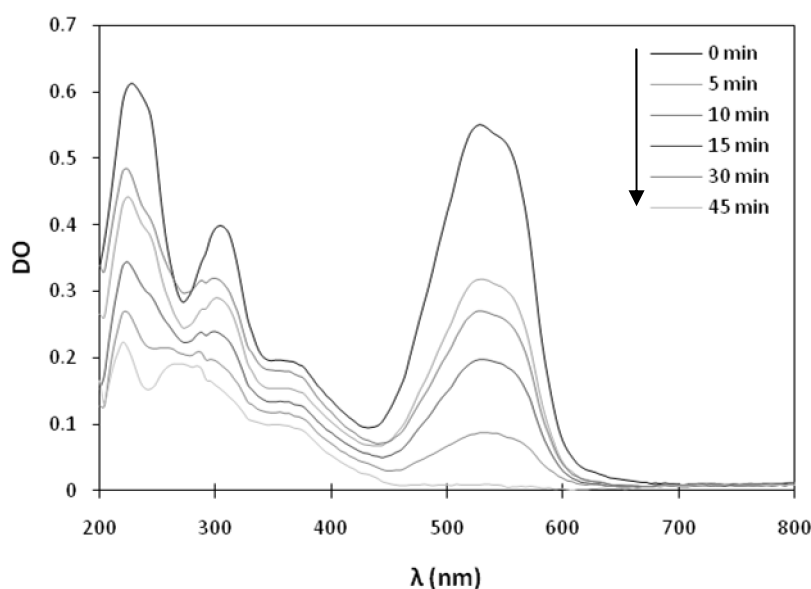


Fig V.1 : Evolution en fonction du temps d'irradiation du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du MB13 (20 mg.L⁻¹) en présence du TiO₂ (1 g.L⁻¹), ($\lambda_{irr}=365$ nm)

L'évolution spectrale du spectre du mordant bleu 13 lors de sa dégradation, montre que la bande principale responsable de la couleur qui le caractérise située à 527 nm, disparaît après 45 minutes d'irradiation ; ce qui indique l'efficacité de ce procédé à l'élimination de ce colorant.

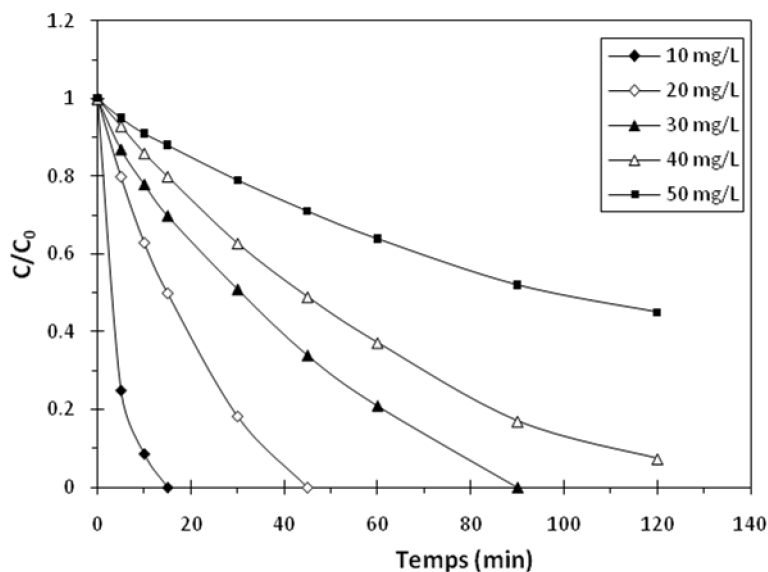


Fig V.2 : Cinétiques de dégradation du MB13 à différentes concentrations initiales

La figure V.2 montre que le temps nécessaire pour l'élimination totale est fonction de la concentration initiale. 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 très faibles concentrations en solution aqueuse.

V.2.2 Ordre cinétique de dégradation photocatalytique du colorant

Pour décrire les cinétiques de dégradation du mordant bleu 13, 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:

$$V = \frac{dC}{dt} = K_{\text{app}} \cdot C \quad (\text{V} - 1)$$

Où

V: vitesse de 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 $t = 0$) aboutit à l'équation suivante:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} \cdot t \quad (V - 2)$$

Le traçage du $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{app} .

La figure V.3 illustre le traçage du $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour le mordant bleu 13 dégradé par TiO_2 -P25 à différentes concentrations initiales. Les courbes linéaires obtenues et les coefficients de corrélation proches de l'unité indiquent que la dégradation photocatalytique du colorant étudié suit en effet une cinétique du pseudo premier ordre. Le tableau V.1 regroupe les constantes apparentes de vitesse et les coefficients de corrélation.

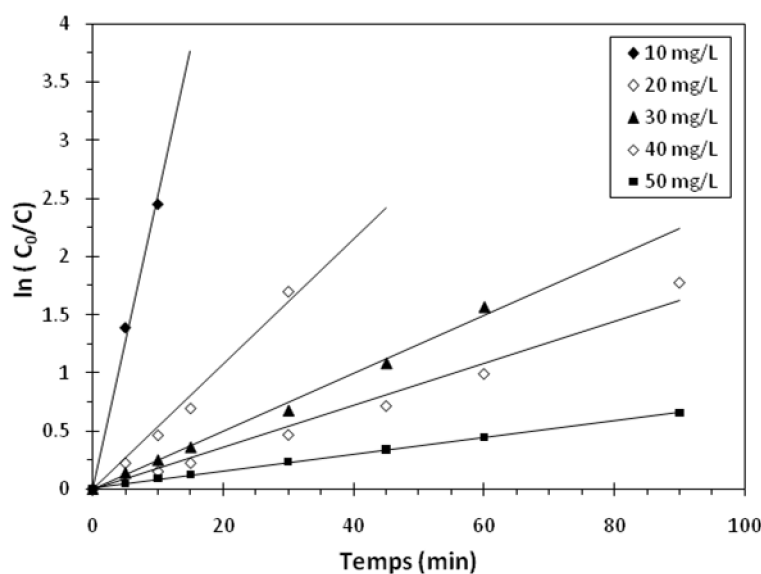


Fig V.3: Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation pour le MB13 à différentes concentrations initiales.

Tableau V.1 : Valeurs des constantes apparentes de vitesse de dégradation du MB13 par photocatalyse.

[MB13] (mg.L ⁻¹)	10	20	30	40	50
K_{app} (min ⁻¹)	0.150	0.054	0.024	0.021	0.006
R^2	0.900	0.963	0.985	0.985	0.994

V. 3 INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA DEGRADATION DU MORDANT BLEU 13

V.3.1 Influence de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photocatalytique des solutions du mordant bleu 13 est représenté sur la figure V.4. La courbe décroissante de la figure montre une diminution des constantes de vitesse lorsque la concentration en polluant augmente.

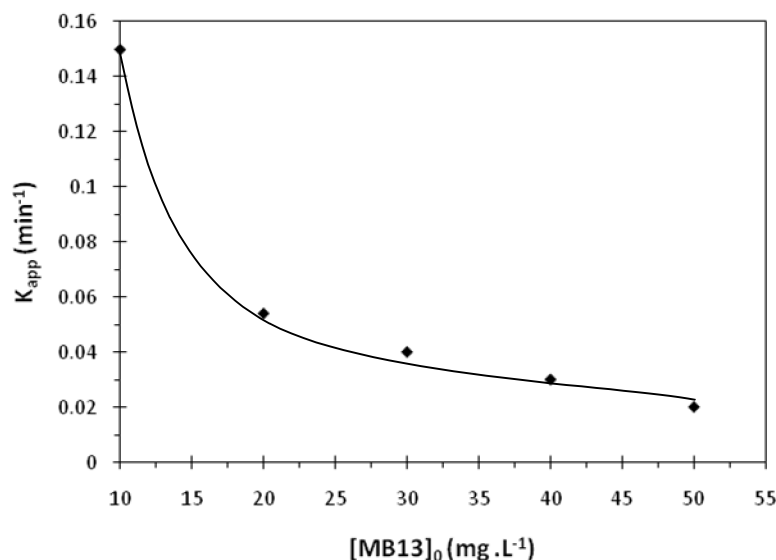


Fig V.4: Effet de la concentration initiale sur les constantes de dégradation photocatalytique du MB13.

Assez logiquement l'efficacité de la décoloration diminue avec l'augmentation de la concentration en colorant. Plusieurs explications de ce comportement peuvent être envisagées. Premièrement, il est possible que la photogénération de trous h^+ et/ou de radicaux OH^\bullet à la surface du catalyseur soit réduite à cause du recouvrement des sites actifs par le colorant. Une autre explication voudrait que l'absorption d'une quantité significative d'UV par les molécules du colorant plutôt que par la surface du TiO_2 , diminue l'intensité du rayonnement absorbé au niveau du catalyseur, réduisant de ce fait l'efficacité de la réaction photocatalytique. De plus, à forte concentration, la diminution du pseudo constante de vitesse peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires [Pramauro et Vinceti. 1993]. Il est donc évident de conclure que lorsque la concentration initiale en colorant augmente, la surface du catalyseur requise pour la décoloration augmente également.

Pour interpréter la courbe de la figure V.4, nous avons fait appel au mécanisme de Langmuir–Hinshelwood largement adopté par de nombreux chercheurs [Chen et Ray.1998]. Ce modèle 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 à l'équilibre.

$$V_0 = K_{app} \cdot C_e = \frac{K_c k_{LH} C_e}{1 + k_{LH} C_e} \quad (V - 3)$$

Avec :

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

K_{LH} : constante d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg}^{-1}.\text{L}$).

K_c : constante de réaction ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

La transformation linéaire peut s'écrire:

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_{LH} K_c} + \frac{C_e}{k_c} \quad (V - 4)$$

Le tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale du mordant bleu13 est présenté sur la figure V.5 qui montre une relation linéaire entre $1/k_{app}$ et C_e . 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 $(1/k_c K_{LH})$. Les valeurs trouvées sont: $K_c = 1.3 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et $K_{LH} = 0.13 \text{ mg}^{-1}.\text{L}$.

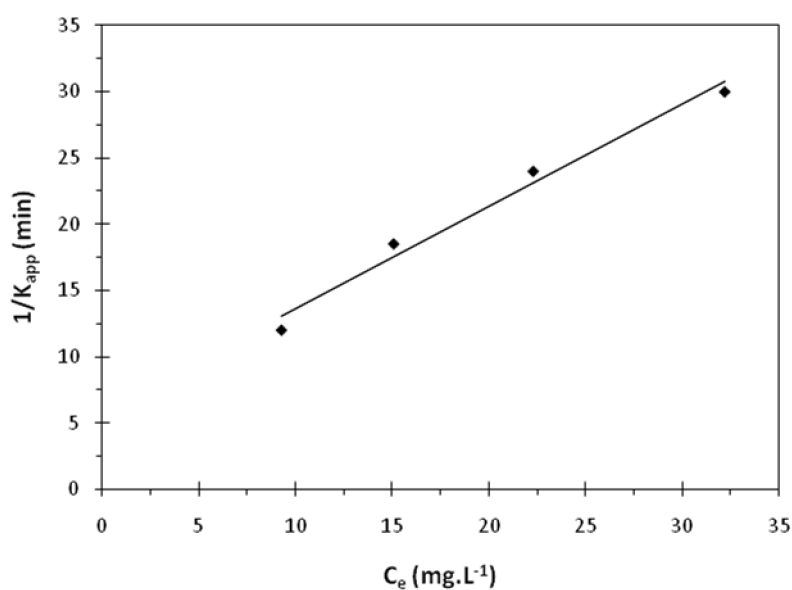


Fig V.5: Tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration du MB13 à l'équilibre.

La valeur de la constante d'adsorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood (K_{LH}) est différente de celle obtenue par le modèle de Langmuir (K_L) (tableau V.2).

Tableau V.2: Constantes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Langmuir-Hinshelwood.

Constante Catalyseur	K_{LH} (L.mg ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)
TiO ₂ -P25	0.13	0.068

Nous observons que K_{LH} est nettement supérieure à K_L . Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, c'est-à-dire que la constante calculée sous irradiation K_{LH} est plus forte que K_L calculée à l'obscurité [Parra *et al.* 2001]. De multiples hypothèses ont été formulées pour expliquer cette discordance entre les deux constantes. Ainsi, Lin *et al.* (2002) supposent que cette augmentation de K_{LH} est due à une photoadsorption, alors que selon Cunningham *et al.* (1990), la réaction de photodégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution. Xu *et al.* (2000) supposent qu'il y aurait un changement des propriétés électroniques de la 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 *et al.* (2002). Il s'agissait d'un phénomène de thermodésorption. En effet, deux facteurs peuvent engendrer une augmentation de la température à la surface du TiO₂:

- 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.

V.3.2 Influence de la concentration du TiO₂

La concentration du TiO₂ en suspension est un paramètre pouvant avoir une influence importante sur les cinétiques de dégradation photocatalytique. Cet effet a été décrit par Herrmann (1999). Il a montré que la vitesse de dégradation augmentait avec la masse du TiO₂

jusqu'à atteindre un plateau comme indiqué par la figure (V.6). La valeur de ce palier dépend des conditions expérimentales (concentration du composé à dégrader, intensité de l'irradiation, géométrie du réacteur, etc.)

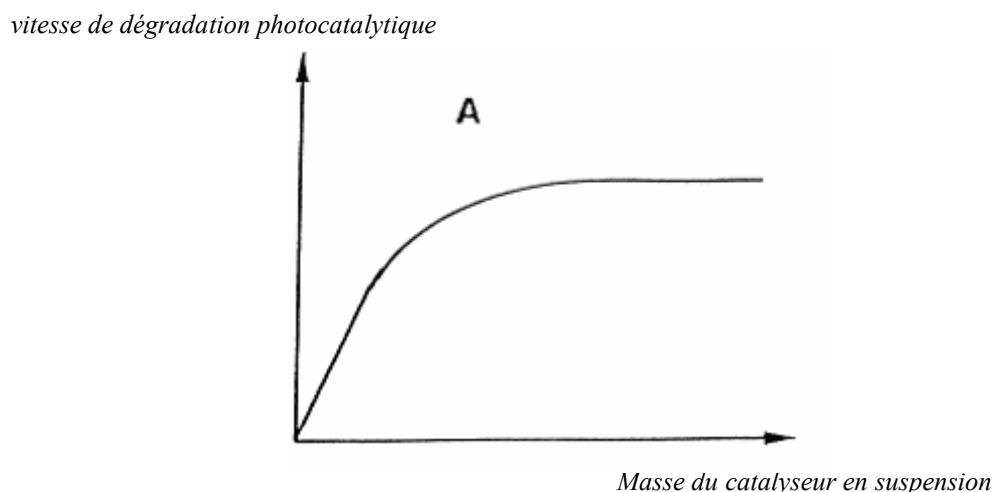


Fig V.6 : influence de la masse du catalyseur en suspension sur la vitesse de dégradation photocatalytique [Herrmann.1999].

Afin de mieux comprendre l'influence de ce paramètre dans le cas du mordant bleu 13 photocatalysé par le TiO_2 -P25, différentes quantités du TiO_2 à partir de 0.5 jusqu'à 3 g.L^{-1} ont été testées pour la dégradation photocatalytique du colorant étudié à une concentration initiale de 20 mg.L^{-1} ; à $\text{pH}_{\text{libre}} = 6,5$, à température 20°C et à un flux photonique de 1.8 mW.cm^{-2} . La variation de la constante de vitesse en fonction de la masse du TiO_2 est représentée sur la figure (V.7). Les constantes de vitesse du premier ordre ont été calculées au bout de 30 min.

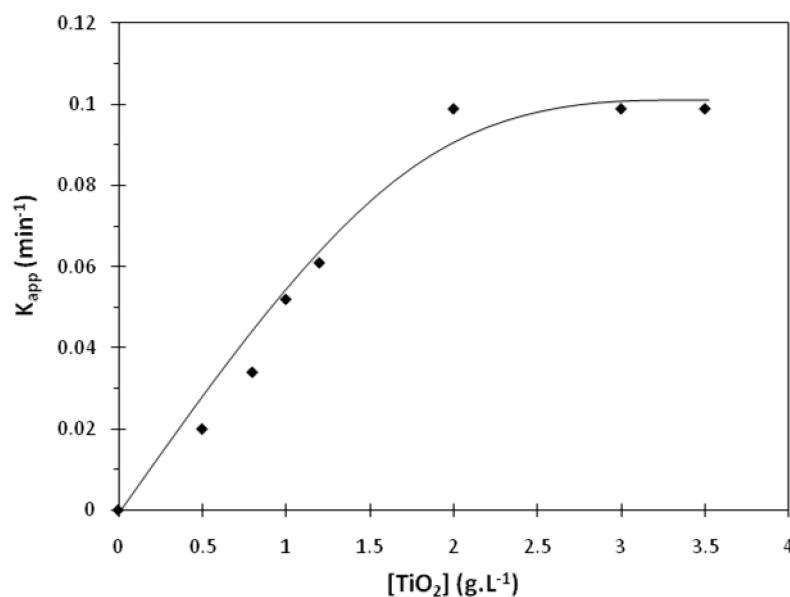


Fig V.7 : Influence de la masse du TiO₂ sur la vitesse de dégradation photocatalytique du MB13 ([MB13]₀= 20 mg.L⁻¹, pH_{libre}=6,5, T=20°C)

Les cinétiques d'élimination du mordant bleu13 respectent tous le pseudo ordre 1; Les constantes de vitesse augmentent graduellement avec la concentration en TiO₂ jusqu'à atteindre un palier à 2 g.L⁻¹.

L'augmentation des constantes de vitesse de dégradation du mordant bleu 13 lorsque la concentration en TiO₂ est inférieure à 2 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, ceci peut être expliqué par :

- le masquage d'une partie du photocatalyseur par les particules en suspension empêche l'absorption des photons par le photocatalyseur, et conduit à une décroissance de la conversion avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur [Kamble *et al.* 2003].
- la saturation de l'absorbance photonique du TiO₂ [Zouaghi *et al.* 2007].
- la diminution de la surface spécifique à cause de l'agrégation des particules du TiO₂. Ceci engendre une diminution du nombre de sites actifs à des concentrations élevées en catalyseur [Kaneco *et al.* 2004].

- la dispersion et la réduction de la lumière qui pénètre à l'intérieur de la solution du colorant, dans le cas où la concentration est supérieure à 2 g.L^{-1} ; est un facteur limitant de la dégradation du colorant [Kamat and Meisel. 1996].

V.3.3 Influence de la température

Même si la température a une influence limitée sur les réactions photocatalytiques, nous avons voulu vérifier ce paramètre pour évaluer le degré de sa contribution d'une manière ou d'une autre dans les deux étapes de l'adsorption et de la photocatalyse .

Bauer et Hofstadler (1994), ont observé que la dégradation du 4-chlorophénol en phase aqueuse et la décomposition du carbone organique total augmente linéairement avec la température dans la gamme 10 à 60°C. Dans une autre étude [Hager *et al.* 1999], les auteurs remarquent une conversion maximale à température ambiante pour la dégradation du toluène. Ces résultats paraissent quelque peu surprenants: en effet, sur une gamme de température de 20 à 80°C, l'énergie d'activation de la réaction étant très petite ($E_a = 20,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour l'attaque du radical OH^\bullet sur le 4-chlorophénol [Hofstadler *et al.* 1994].

En utilisant un système de refroidissement et de réchauffement, les températures de la solution du mordant bleu 13 à 20 mg.L^{-1} ont été régulées et variées entre 10 et 50 °C. La figure V.8 donne l'effet de la température de la solution sur les constantes de vitesse de dégradation. Les courbes de la figure montrent que la température affecte la vitesse de dégradation du mordant bleu 13. Ainsi, l'augmentation de la température accélère la dégradation photocatalytique du colorant.

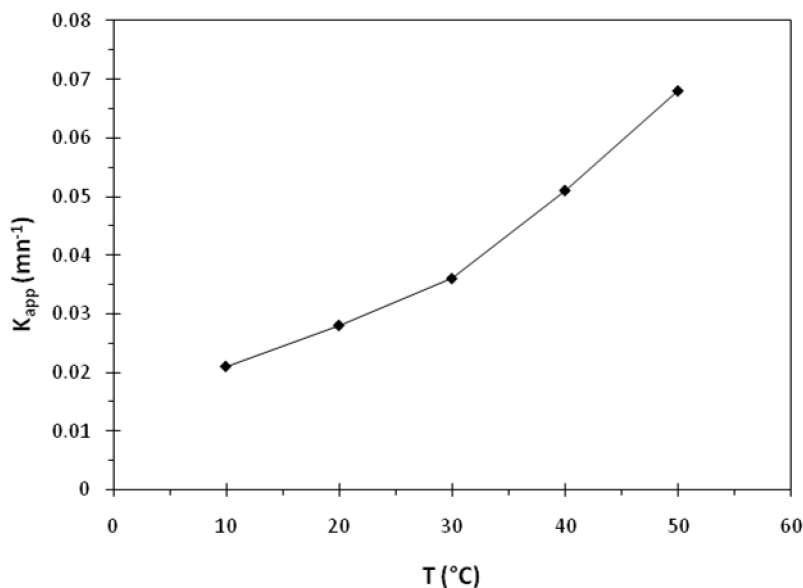


Fig V. 8 : Influence de la température sur la photodégradation du MB13 sur P25, ($[MB13]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[P25] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{libre}} = 6,5$)

L'énergie apparente d'activation (E_a) a été calculée à partir de l'équation

$$\text{d'Arrhenius: } K_{\text{app}} = K_0 \exp \left[- \left(\frac{E_a}{RT} \right) \right] \quad (\text{V} - 5)$$

Avec:

K_{app} : constante apparente de dégradation photocatalytique.

k_0 : constante indépendant de la température.

E_a : énergie apparente d'activation de la réaction de dégradation.

R : constante des gaz parfaits.

T : température de la solution.

L'équation (V. 5) donne :

$$\ln k_{\text{app}} = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{V} - 6)$$

La transformation linéaire $\ln(k_{\text{app}}) = f(1/T)$, représentée sur la figure V.9, donne une ligne droite dont la pente est égal à $(-E_a/R)$. La valeur de l'énergie d'activation calculée à partir de la pente de la courbe est égale à $E_a = 22.45 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est très faible, ce qui indique que dans le domaine de température étudié, la variation de la température influence peu le processus.

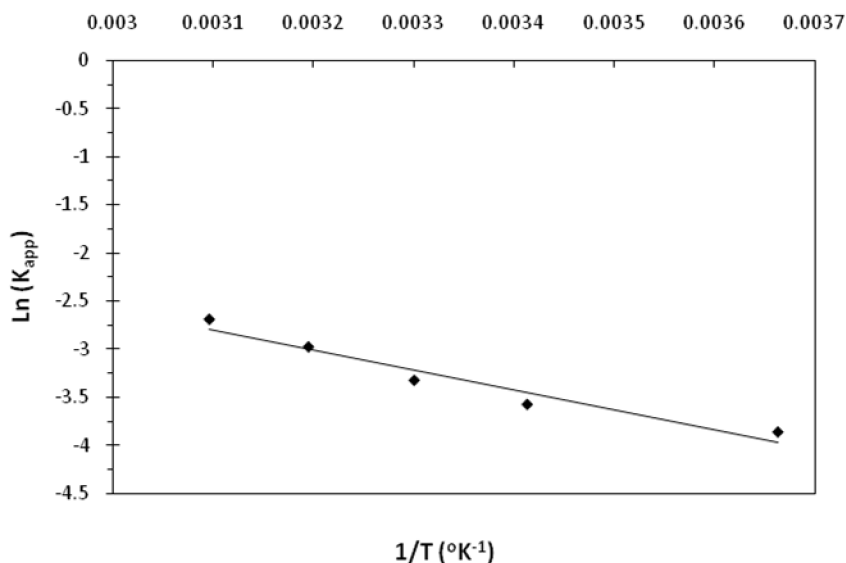


Fig V.9 : Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de disparition du MB13.

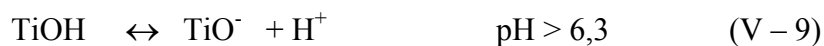
L'augmentation des constantes de vitesse de dégradation du mordant bleu 13 avec l'augmentation de la température malgré la faible énergie d'activation, peut être attribuer à l'augmentation de la fréquence de collision entre les molécules de la solution ; mais il est affirmé que le processus photocatalytique ne requiert pas de chaleur, et que l'irradiation photocatalytique du 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].

V.3.4 Influence du pH initial

Le pH est un paramètre qui conditionne les propriétés superficielles des solides et l'état dans lequel se trouve le polluant à dégrader en fonction de son pKa. C'est aussi un facteur qui caractérise les eaux à traiter. Son effet sur l'activité photocatalytique doit donc être étudié dans le cas d'une eau chargée en polluant. En effet, 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), en dessous de la valeur du pH_{PZC} , la surface se charge positivement et négativement au delà de cette valeur suivant les équations V-7 et V-9:



$$K_{\text{TiOH}_2^+} = \frac{[\text{TiOH}][\text{H}^+]}{[\text{TiOH}_2^+]} \quad (\text{V} - 8)$$



$$K_{\text{TiOH}} = \frac{[\text{TiO}^-][\text{H}^+]}{[\text{TiOH}]} \quad (\text{V} - 10)$$

Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par Kormann *et al* (1991), $\text{p}K_{\text{TiOH}_2^+} = 2,4$ et $\text{p}K_{\text{TiOH}} = 8$. La spéciation des espèces en fonction du pH est la suivante :

$$\text{TiOH} \geq 80\% \quad 3 < \text{pH} < 10 \quad (\text{V} - 11)$$

$$\text{TiO}^- \geq 20\% \quad \text{pH} > 10 \quad (\text{V} - 12)$$

$$\text{TiOH}_2^+ \geq 20\% \quad \text{pH} < 3 \quad (\text{V} - 13)$$

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de la surface du catalyseur.

Afin d'étudier l'effet du pH initial sur la photodégradation du mordant bleu 13; des solutions en polluant à 20 mg.L^{-1} sont préparées, et le pH initial est ajusté soit avec des solutions de l'acide chlorhydrique (HCl) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ou l'acide sulfurique (H_2SO_4) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les milieux acides, soit avec une solution de NaOH à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les milieux basiques, avant d'y ajouter le photocatalyseur. Ces mélanges sont irradiés dans les mêmes conditions expérimentales que sans ajustement du pH.

L'évolution des pseudos constantes d'ordre 1 reportée sur les figures V.10 et V.11 en fonction du pH, indique que ce dernier joue un rôle important sur les cinétiques de dégradation du mordant bleu 13. A partir de ces figures, on peut affirmer que l'efficacité de la dégradation photocatalytique du polluant étudié dépend du pH initial de la solution à irradier. Les meilleures efficacités de dégradation ont été obtenues aux valeurs du pH très basique >10 . En revanche, la variation du pH dans le milieu acide $2 < \text{pH} < 10$ affecte peu le processus de dégradation.

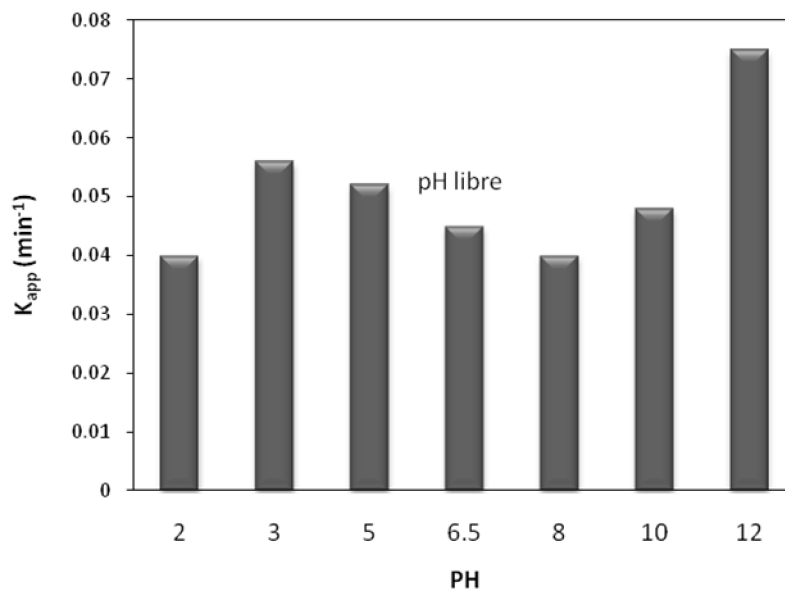


Fig V. 10 : Influence du pH_{HCl} sur la cinétique de dégradation du MB13 ($[\text{MB13}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

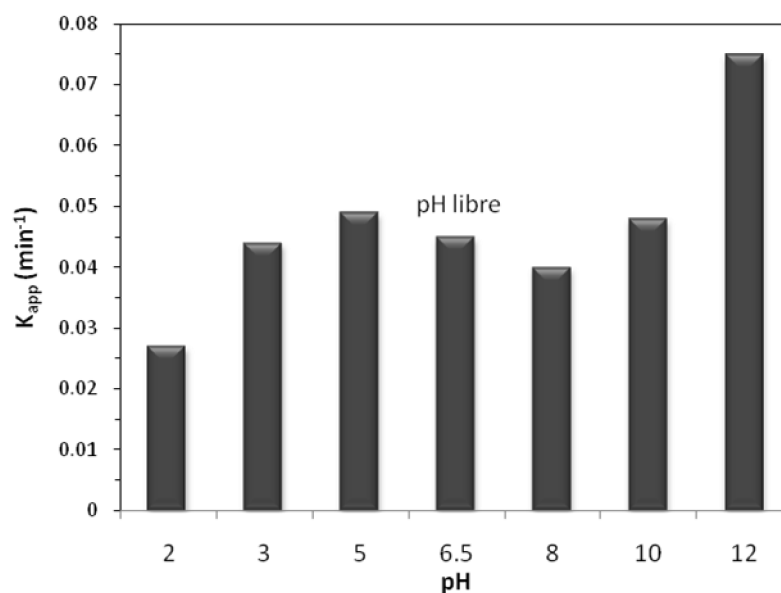


Fig V. 11 : Influence du $\text{pH}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ sur la cinétique de dégradation du mordant bleu 13 ($[\text{MB13}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

En effet le mordant bleu 13 est un diacide caractérisé par une acidité qui correspond aux deux groupements sulfonates H_2SO_3 (considéré $:\text{H}_2\text{Y}$); par conséquent selon le pH de la solution, le mordant bleu 13 peut exister sous différentes formes, la figure V.12 donne la spéciation des espèces existantes dans le milieu en fonction du pH.

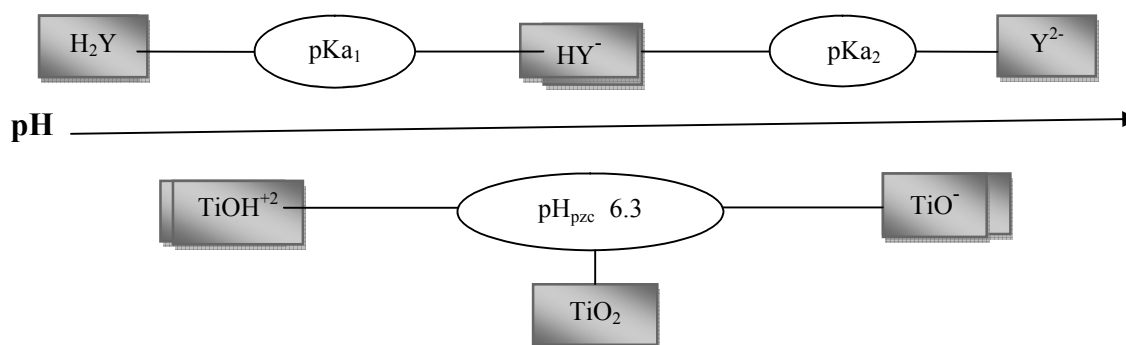


Fig V. 12 : Formes ioniques du MB13 et du TiO₂-P25 existants dans le milieu réactionnel à différent pH.

Dans les milieux acides le mordant bleu 13 existe sous sa forme moléculaire ; donc il ne change pas de comportement vis-à-vis le TiO₂ ; et les ordres de grandeur des constantes apparentes de vitesse restent proches de ceux obtenus à pH libre.

Par contre à pH très basique pH > 10 ; on remarque une accélération du processus de dégradation malgré la répulsion attendue entre les ions du colorant et le TiO⁻ dans ce domaine du pH. Cela peut être expliqué par le fait qu'à pH fortement basique, il y'a une augmentation considérable des radicaux hydroxyles OH[•], due à la forte concentration des ions OH⁻ dans la solution [Herrmann *et al.* 1993], ces derniers vont réagir avec les trous positifs pour créer les radicaux hydroxyles selon la réaction:



Comme le radical libre OH[•] est l'espèce d'oxydation dominante dans le processus photocatalytique, la photodégradation du mordant bleu 13 est accélérée à pH élevé, cette observation a été justifiée par Wong *et al* (2003).

L'acide employé pour réguler le pH peut également être un facteur déterminant du bon déroulement du traitement, à partir de la figure V.13, on remarque une légère augmentation dans les valeurs des constantes apparentes de vitesse de dégradation du mordant bleu 13 lorsque l'acide utilisé pour ajuster le pH est l'acide chlorhydrique. En effet en milieu acide le TiO₂ est chargé positivement, donc il a plus d'affinité avec les ions en milieu ; or Chen *et al* (1997) ont montré que le SO₄²⁻ a plus d'affinité que le Cl⁻ avec la surface du TiO₂, donc il est en compétition avec les molécules du mordant bleu 13 pour s'adsorber sur la surface du TiO₂, ce qui conduit à la diminution de la vitesse de réaction.

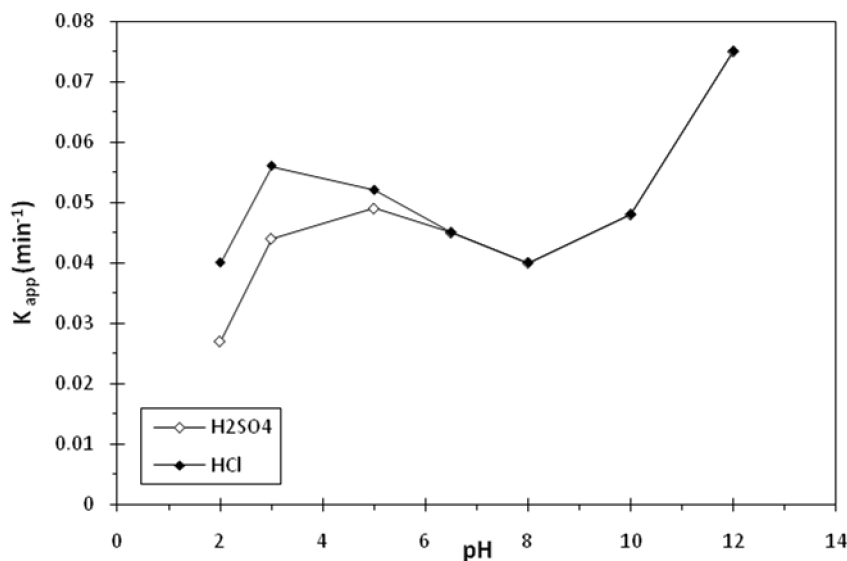


Fig V. 13 : Influence de la nature de l'acide utilisé pour fixer le pH ([MB13]₀ = 20 mg.L⁻¹, [P25] = 1.0 g.L⁻¹, T = 20°C et I = 1,8 mW.cm⁻²).

V.3.5 Influence du flux photonique

La vitesse des réactions de dégradation des composés organiques par photocatalyse dépend nécessairement de l'intensité de la source lumineuse [Herrmann. 1999 ; Gimenez *et al.* 2002; Qamar *et al.* 2006]. La littérature mentionne que l'augmentation de l'intensité d'irradiation conduit globalement à une amélioration de la dégradation des composés polluants. Pour ce qui concerne l'énergie solaire, il y a environ 5 % de cette énergie qui peut exciter le catalyseur pour des réactions de photocatalyse [Wilke et Breuer. 1999], le reste de l'énergie solaire contribue seulement à augmenter la température de la solution.

Le réacteur photocatalytique utilisé dans notre étude est constituée de 3 lampes qui émettent essentiellement à 365 nm (UV-A). Cela nous a facilité l'étude de l'influence du flux photonique, lequel est un paramètre très important dans le processus photocatalytique, qui est un processus d'activation photonique. Le procédé consiste en l'irradiation d'une solution du mordant bleu 13 à 20 mg.L⁻¹ par successivement une, deux et trois lampes dans un domaine variant de 1.8 à 5.5 mW.cm⁻². La figure V.14 montre que la vitesse de dégradation augmente graduellement et d'une façon linéaire avec l'augmentation du flux photonique.

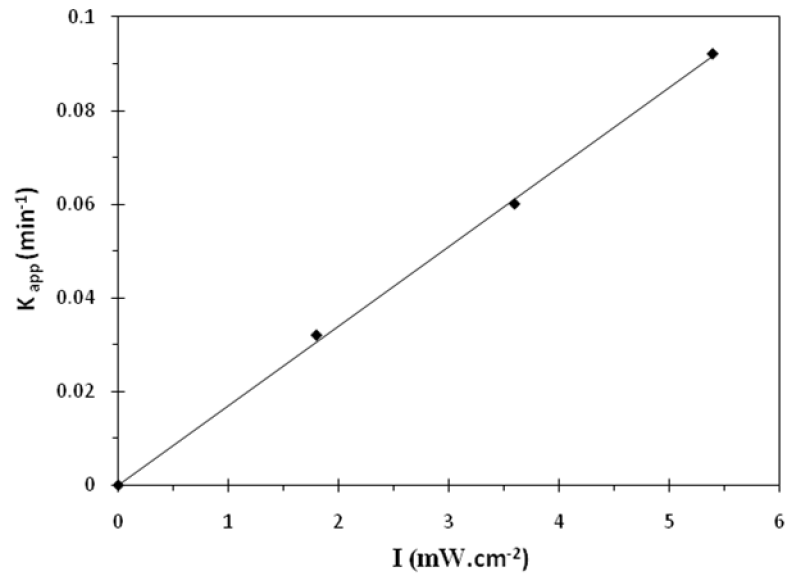


Fig V. 14 : Influence de l'intensité de la lumière sur le taux de décoloration du colorant.

([MB13]₀ = 20 mg.L⁻¹, [P25] = 1.0 g.L⁻¹, à pH_{Libre} = 6,5, T = 20°C).

Ceci est en accord avec les résultats obtenus avec Kim *et al* (2002) sur la dégradation en phase gazeuse du trichloroéthylène, de l'acétone, du méthanol et du toluène; ils ont observé que la vitesse de réaction variait d'abord proportionnellement au flux de photons incident I, puis proportionnellement à I^{1/2} au-delà d'une certaine valeur limite de I, d'où la loi de puissance suivante :

$$V = K_{app} \theta_1 I^\alpha \quad \text{et } 1/2 < \alpha < 1 \quad (V - 15)$$

k_{app} est une constante de vitesse et θ₁ est le taux de recouvrement de l'espèce réactive considérée.

Une dépendance similaire de V vis-à-vis de I a également été remarquée en phase liquide [Trillas *et al.* 1995 ; Meng *et al.* 2002 et Vulliet *et al.* 2003].

La dépendance linéaire de la vitesse de dégradation du mordant bleu 13 au flux photonique dans la gamme testée, s'explique par le fait que les paires électrons-trous positives e⁻/h⁺ créées lors de l'absorption des photons, sont plus rapidement consommées par les réactions chimiques que par les réactions de recombinaison.

V.3.6 Influence de la nature du photocatalyseur

Le procédé de photocatalyse à base du semi-conducteur, utilisé pour étudier l'effet du photocatalyseur, s'est surtout développé autour du dioxyde de titane et ses différents types (P25, PC50, PC100, PC105, PC500) à cause des avantages considérables que présente ce composé:

- a. il est stable, peu onéreux, non toxique;
- b. c'est le photocatalyseur le plus efficace ;
- c. il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants organiques à température ambiante ;
- d. l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire.

Les oxydes de titane étudiés sont des oxydes Millénium dont les caractéristiques physico-chimiques sont rapportées dans le tableau V. 3 :

Tableau V. 3 : Propriétés physico-chimiques des semi-conducteurs utilisés.

CATALYSEUR	COMPOSITION (%) Anatase / rutile	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des particules (nm)	Masse volumique ($\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
P25	70 / 30	55	30	3800
PC50	100	45±5	20-30	-
PC100	100	80-100	15-25	600-900
PC105	100	75-95	15-25	600-900
PC500	100	>250	5-10	-

Le procédé expérimental suivi consiste à étudier la dégradation du mordant bleu 13 à 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ par les différents types du TiO_2 à une concentration égale à $1 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Les cinétiques de dégradation suivent le pseudo premier ordre pour tous les photocatalyseurs étudiés. La figure V. 15 montre l'influence des photocatalyseurs utilisés sur les cinétiques de dégradation.

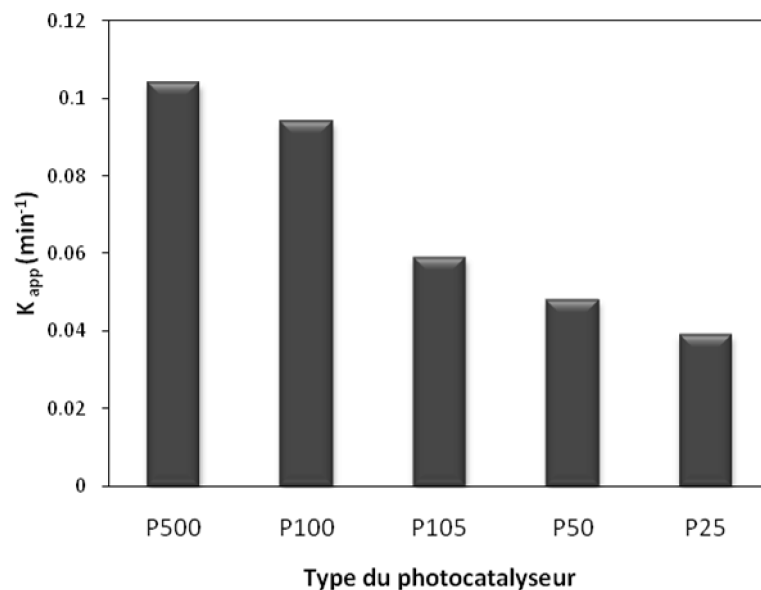


Fig V. 15 : Influence des divers photocatalyseurs sur la dégradation du MB13
 ($[\text{MB13}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{Libre}} = 6,5$, $T = 20^\circ\text{C}$).

D'après les résultats expérimentaux ; la surface spécifique du dioxyde de titane utilisé est le paramètre principale qui influence la vitesse de dégradation du mordant bleu 13 par les différents photocatalyseurs testés; les constantes apparentes de dégradation sont de l'ordre suivant : $K_{\text{PC500}} > K_{\text{PC100}} > K_{\text{PC105}} > K_{\text{PC50}} > K_{\text{P25}}$; ceci est du mêmes ordre d'arrangement des valeurs des surfaces spécifiques correspondants à ces photocatalyseurs : surface spécifique $\text{PC500} > \text{PC100} > \text{PC105} > \text{PC50} \approx \text{P25}$.

Le TiO_2 P25 présente la surface la plus faible, et sa photoréactivité par apport à ce colorant est plus faible que celles des autres TiO_2 Millénium.

D'un autre coté, cette diminution d'efficacité observée avec le P25 en comparaison avec les autres photocatalyseurs, peut être attribuée par le fait que le TiO_2 -P25 est le seul semi-conducteur utilisé dans cette étude qui renferme un pourcentage important du rutile (30%); alors que les autres sont constitués de seulement l'anatase. Ors, dans plusieurs travaux scientifiques [Ku *et al.* 1996], [Maeda *et al.* 2007], l'anatase a été identifiée comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse. Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, la teneur en OH^\bullet de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV (affectée par la taille des particules et la texture) sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

Des travaux sur la photoconductivité comparée entre l'anatase et le rutile ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, électrons et trous positifs, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [Schindler *et al.* 1990], [Ku *et al.* 1996]. La vitesse de recombinaison des porteurs de charge est significativement plus grande pour le rutile. Cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes, nécessaires à la minéralisation des matières organiques adsorbées sur la surface des grains.

Pour conclure. La diminution de la vitesse de dégradation du mordant bleu 13 en utilisant le TiO₂-P25 comme photocatalyseur est due à :

- La faible surface spécifique en comparaison avec les autres photocatalyseurs testés.
- La recombinaison rapide des porteurs de charge due à la présence de rutile dans la structure principale du P25. Cette recombinaison limite la formation des espèces oxydantes nécessaires à la minéralisation du colorant adsorbées sur la surface des grains. Et par conséquent ralentit la photodégradation du colorant.

V.3.7 Influence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

L'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène. Son ajout dans le système photocatalytique permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. Car il possède une énergie de réduction importante : 2.2 eV. De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH• par rupture photolytique.

L'étude de l'effet de la concentration du H₂O₂ sur le processus de dégradation photocatalytique, a été réalisée sur une solution du mordant bleu 13 à 20 mg.L⁻¹, renfermant une suspension du TiO₂-P25 à 1 g.L⁻¹, et à des concentrations en H₂O₂ qui varient entre 10⁻⁴ et 2.10⁻¹ mol.L⁻¹. La figure V.16 présente l'effet de la concentration en H₂O₂ sur les constantes de vitesse de dégradation du mordant bleu 13.

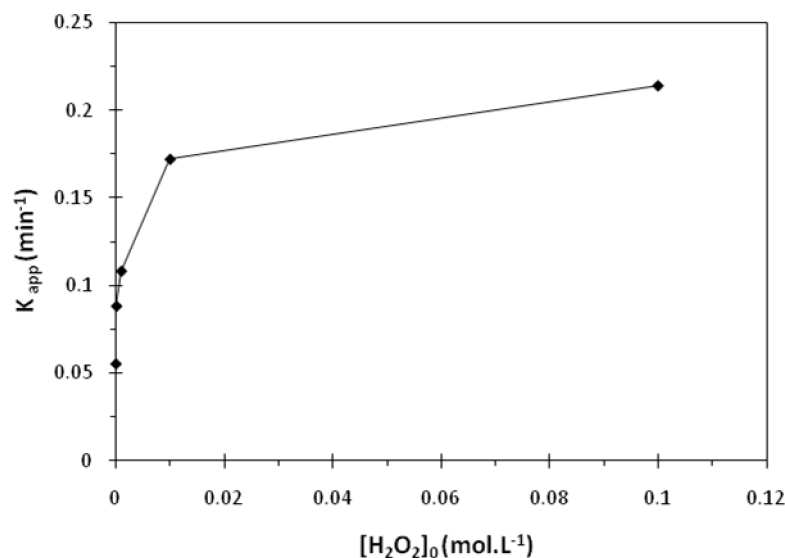
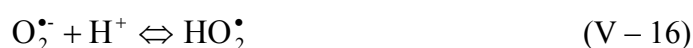


Fig V. 16: Influence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sur la disparition du mordant bleu 13 par photocatalyse ([MB13]₀ = 20 mg.L⁻¹, [P25] = 1,0 g.L⁻¹ et T = 20°C).

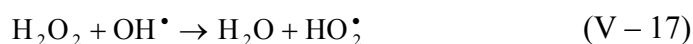
L'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène entraîne une accélération de l'élimination du mordant bleu 13 par le procédé UV/TiO₂/H₂O₂. Ceci est dû à l'augmentation de la génération des radicaux libres OH•. En plus le peroxyde d'hydrogène est un accepteur d'électron plus fort que l'oxygène, il réagit avec les électrons libres émis de la bande de valence du photocatalyseur pour générer des OH• et des OH⁻.

Cependant, dans le domaine de concentration en H₂O₂ de 10⁻² à 10⁻¹ mol.L⁻¹, on remarque un ralentissement du taux d'accroissement des constantes de vitesse.

Il a été montré que l'effet du H₂O₂, sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié. Le pH du milieu joue un rôle important car l'ajout du H₂O₂ conduit à la formation des radicaux hydroperoxydes HO₂• en milieu acide :



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



A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en H₂O₂ a un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les

radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

V.3.8 Influence de quelques ions sur la dégradation du mordant bleu 13

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^- , SO_4^{2-} , Br^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , et HPO_4^{2-} , avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements.

L'effet des ions sur la dégradation photocatalytique dépend de chaque ion, de la nature de la molécule à traiter par photocatalyse et du milieu du traitement.

Pour évaluer l'importance de l'effet de ces anions sur la dégradation photocatalytique du mordant bleu 13, des solutions du colorant à 20 mg.L^{-1} , ont été irradiées dans des conditions opératoires analogues à celles précédemment décrites, on ajoute une masse de chaque sel correspond à des concentrations en anion allant de 10^{-4} à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La même technique de prélèvement utilisée précédemment, a été adoptée pour cette étude.

Une étude préalable de l'effet thermique à l'obscurité des divers mélanges du mordant bleu 13 et des sels étudiés à différentes concentrations a été effectuée, Ceci consiste à suivre en fonction du temps leur évolution en absence du photocatalyseur et d'irradiation, afin de pouvoir distinguer d'éventuelles interactions. Cette étude a montré l'absence des réactions éventuelles pouvant exister dans le milieu réactionnel pour tous les sels testés.

V.3.8.1 Effet des ions chlorures Cl^-

Les ions chlorures sont habituellement présents dans les eaux usées de l'industrie textiles à haute concentration. Deux types de sels contenant l'ion chlorure ont été testés pour leur effet sur la vitesse de dégradation photocatalytique du mordant bleu 13: un sel monovalent : NaCl et un sel bivalent : CaCl_2 .

Les figures V.17 et V.18 montrent l'effet de l'ajout des ions chlorures sur les pseudos constantes de vitesse de dégradation, et sur le rendement d'adsorption du mordant bleu 13 à la surface du $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Les ions chlorures ont un effet inhibiteur sur la réaction de dégradation photocatalytique de ce colorant pour les deux sels testés. L'augmentation de la concentration en sels engendre une augmentation de cet effet inhibiteur notamment pour le NaCl .

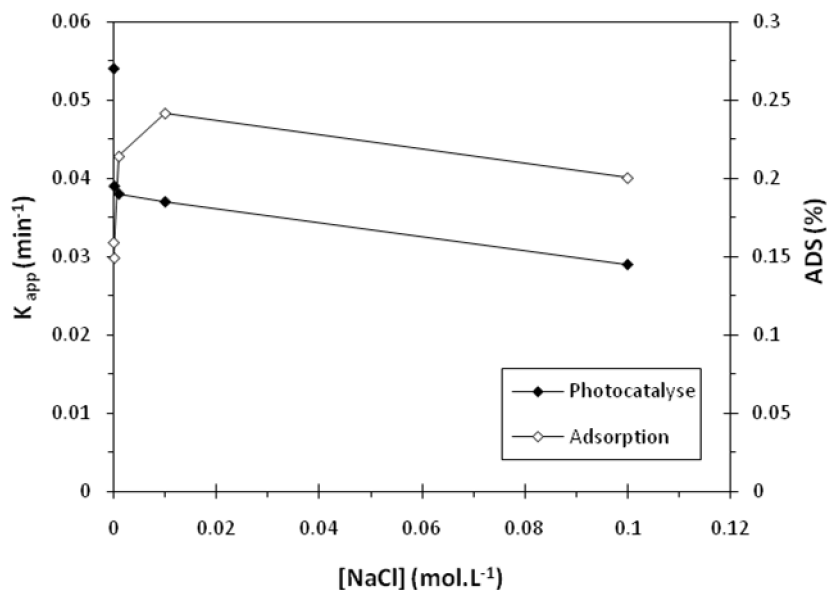


Fig V. 17 : Influence du NaCl sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du MB13. ($[\text{MB13}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{libre}} = 6,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

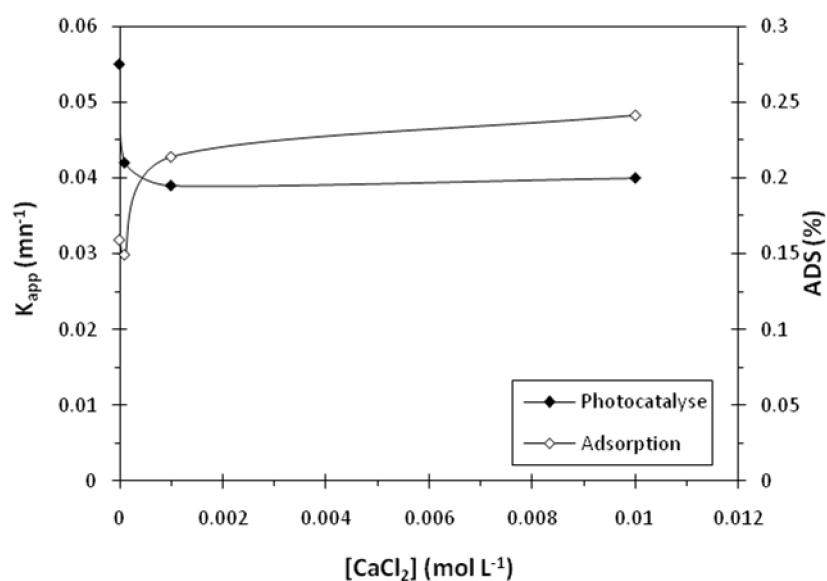
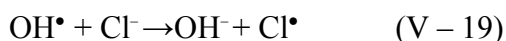


Fig V. 18 : Influence du CaCl₂ sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du MB13, ($[\text{MB13}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

L'inhibition de la réaction de dégradation peut être due à la compétition des ions Cl^- avec le polluant pour réagir avec les radicaux générés. En fait, Il a été rapporté que les ions chlorures piègent les espèces radicalaires oxydantes. Ce phénomène est expliqué par la réaction des OH^\bullet photo-produits avec Cl^\bullet [Lucas *et al.* 1998].



Les radicaux Cl^\bullet sont en principe aussi capables d'oxyder des polluants et participent au processus de dégradation. Cependant, la génération des radicaux Cl^\bullet joue un rôle principal dans la formation des composés organiques chlorés [Kiwi *et al.* 2000], lesquels sont connus comme substances très malfaisantes.

V.3.8.2 Influence des ions Bromures Br^-

La figure V. 19 présente la variation des constantes de vitesse avec la concentration des ions bromures (Br^-), ajoutés en tant que bromure de potassium dans la solution initiale du mordant bleu 13. Les résultats obtenus montrent une inhibition de la réaction photocatalytique malgré l'augmentation de la quantité adsorbée. De la même façon que les chlorures, les bromures piègent les radicaux hydroxyles ce qui conduit à une diminution du taux d'élimination du colorant.

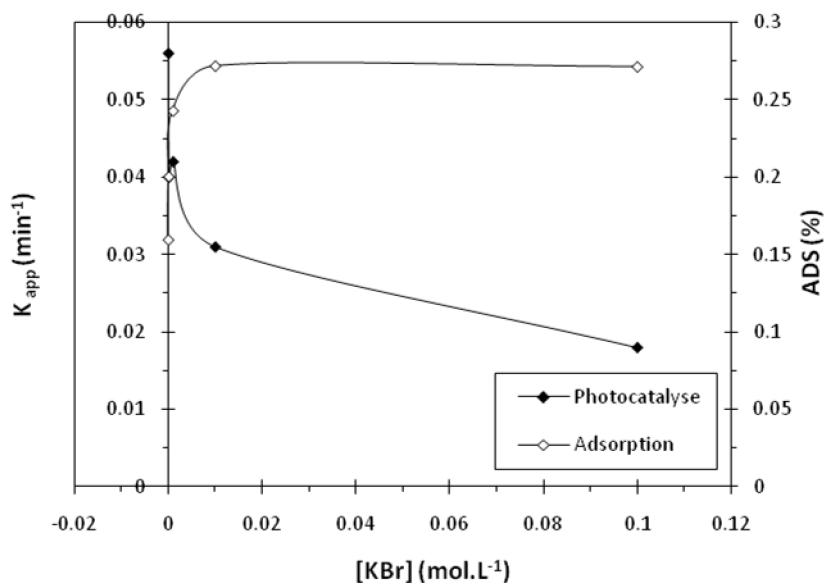


Fig V. 19 : Influence du KBr sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du MB13, ($[\text{MB13}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{Libre}} = 6,5$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $I = 1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

V.3.8.3 Effet des ions bicarbonates HCO_3^-

Dans l'eau naturelle (pH : 6.5–8.5), les ions bicarbonates sont plus prédominants que les ions carbonates ($\text{pK}_a \text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} = 10.2$), et leurs concentration dépasse rarement 0.05 mol.L^{-1} . L'influence de la concentration en ions bicarbonates sur la dégradation du mordant bleu 13 à 10 mg.L^{-1} est présentée dans la figure V.20.

On note une accélération de la dégradation lors de l'ajout de HCO_3^- à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, Cette accélération peut être due à l'augmentation du pH provoquée par l'effet basique des

bicarbonates, étant donné que le mordant bleu 13 se dégrade mieux dans les milieux basiques. Une fois on ajoute plus d'ions bicarbonates, qui n'ont plus d'effet sur le pH ; une inhibition de la dégradation photocatalytique commence à être observée. Ceci peut être attribué à la compétition à l'adsorption (confirmée par la diminution du rendement d'adsorption du mordant bleu 13, observée sur la figure V.20), ainsi que le piégeage des radicaux hydroxyles selon la réaction suivante :

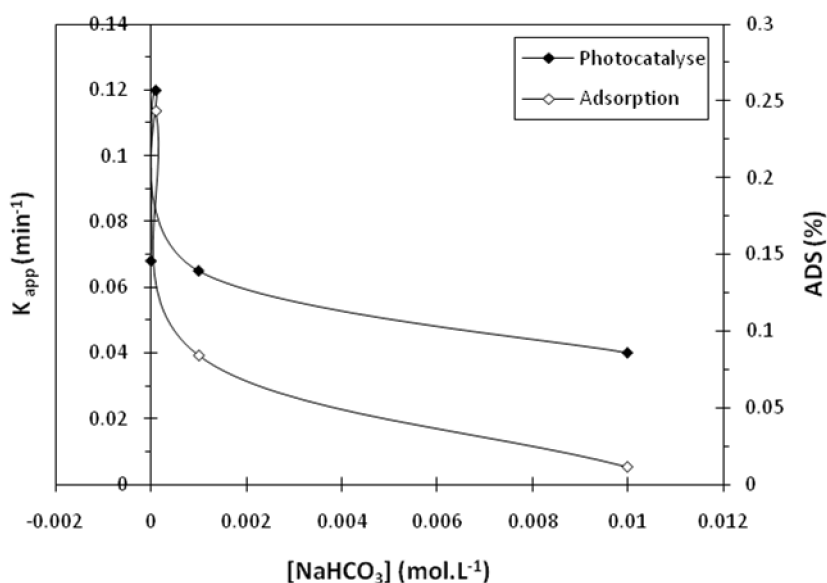


Fig V.20 : Influence du NaHCO₃ sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du MB13 ([MB13]₀=10 mg.L⁻¹, [P25]=1,0 g.L⁻¹, pH=6,5, T=20°C et I=1,8 mW.cm⁻²).

V.3.8.4 Influence des ions carbonates CO₃²⁻

D'après la figure V.21, les carbonates accélèrent le processus de dégradation du mordant bleu 13 par le TiO₂. Ceci est attribué à l'augmentation du pH du milieu en présence de ces ions (le pH de la solution du mordant bleu 13 est égale à 11 pour une concentration en carbonate égale à 10⁻² M). Or la dégradation du mordant bleu 13 est nettement améliorée dans les milieux basiques (pH > 10) comme précédemment décrit.

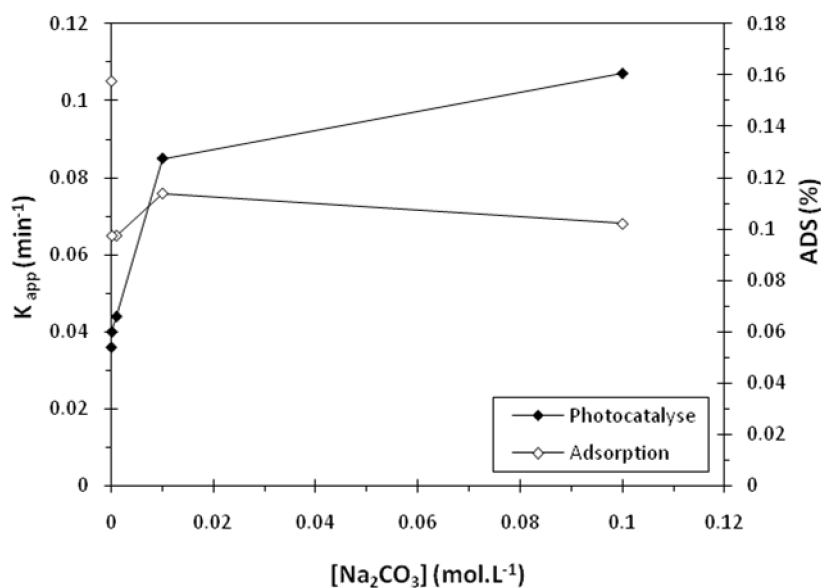


Fig V. 21 : Influence du Na₂CO₃ sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du MB13, ([MB13]₀=20 mg.L⁻¹, [P25]=1.0 g.L⁻¹, T=20°C et I=1,8 mW.cm⁻²).

V.3.8.5 Effet des ions sulfates SO₄²⁻

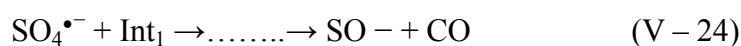
La présence des ions SO₄²⁻ augmente le pourcentage de rétention et la vitesse de réaction photocatalytique du mordant bleu 13 (figure V. 22). Les ions sulfates sont adsorbés à la surface du TiO₂ et par conséquent réagissent avec les trous positifs photo-induits (h⁺) [Stylidi *et al.* 2003]:



L'anion radical sulfate (SO₄^{•-}) formé est un oxydant fort (E₀ = 2.6 eV). Ce dernier, prend part des réactions possibles avec les composés organiques :

- (i) en arrachant un atome d'hydrogène du carbone saturé.
- (ii) en l'ajoutant à un carbone non saturé ou aromatique.
- (iii) en enlevant un électron de l'anion carboxylate et de certaines molécules neutres [Low *et al.* 1991].

De plus il peut participer au processus de dégradation photocatalytique par les réactions suivantes:



Où Int1 symbolise le premier intermédiaire de la réaction transformé partiellement jusqu'à la minéralisation totale.

La réaction dans l'équation (V-22) peut aussi augmenter la vitesse de réaction photocatalytique par contribution à la formation des radicaux OH^\bullet .

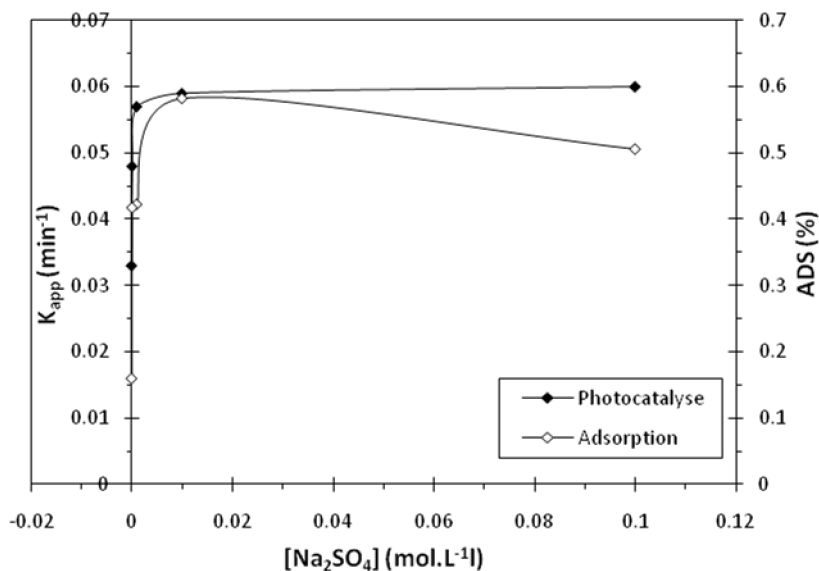


Fig V. 22 : Influence du Na_2SO_4 sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du MB13 ($[\text{MB13}]_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}]=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $I=1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

V.3.8.6 Influence des ions hydrogénophosphates HPO_4^{2-}

Selon La figure V.23, la présence des ions HPO_4^{2-} inhibe la dégradation du mordant bleu 13. Ce résultat est corrélé avec la forte adsorption de ces ions à la surface du TiO_2 . Cette adsorption entraîne le blocage des sites actifs du photocatalyseur, ce qui explique la courbe décroissante du pourcentage d'adsorption du mordant bleu 13. Les ions HPO_4^{2-} peuvent aussi piéger les radicaux hydroxyles pour former l'anion radical $\text{HPO}_4^{\bullet-}$, ce qui va conduire à la diminution du processus d'oxydation.

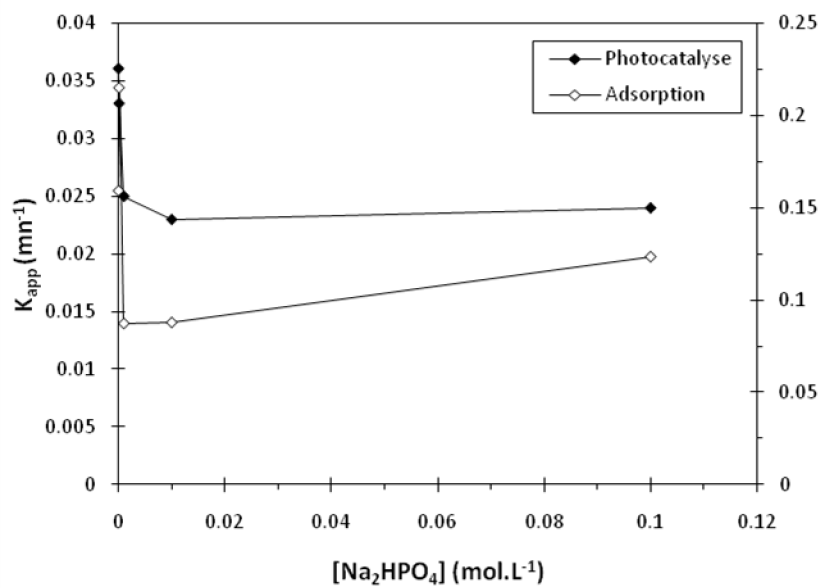


Fig V. 23 : Influence du Na_2HPO_4 sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du MB13, ($[\text{MB13}]_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{P25}]=1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $I=1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$).

CONCLUSIONS

En termes de ce chapitre, on a constaté que la photocatalyse hétérogène est une technique émergente et efficace de dépollution des eaux et de minéralisation des colorants. Le catalyseur TiO_2 -P25 en poudre utilisé a montré une très bonne activité photocatalytique vis-à-vis du mordant bleu 13 qui est connu pour être un composé difficilement biodégradable.

L'étude de l'influence des facteurs qui affectent la dégradation photocatalytique, a montré que:

- La dégradation photocatalytique du mordant bleu13 suit une cinétique apparente du premier ordre.
- La photodégradation dépend de la concentration initiale en colorant, Le temps nécessaire pour la minéralisation du colorant augmente à mesure que la concentration initiale du colorant augmente. Ce résultat peut être décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.
- Le pH est un paramètre à prendre en considération. L'efficacité de la dégradation est meilleure pour les pH basiques.
- L'augmentation de la masse du photocatalyseur, engendre une augmentation de la vitesse de dégradation. Cependant jusqu'à une valeur limite à cause de l'agglomération des molécules du TiO_2 produisant une diminution de la surface spécifique et une réduction de l'absorption de la lumière.
- La vitesse de dégradation augmente linéairement avec le flux photonique dans le domaine étudié. Ce qui confirme la nature photoinduite de la réaction photocatalytique.
- Une variété du photocatalyseur a contribué positivement sur la vitesse de dégradation, le TiO_2 -P25 présente la surface la plus faible, et sa photoréactivité par rapport à ce colorant est plus faible que celles des autres TiO_2 Millénium.
- La présence du H_2O_2 améliore la cinétique de disparition photocatalytique de ce colorant.

- La présence de certains ions (Cl^- , Br^- , HCO_3^- et HPO_4^{2-}) inhibe la réaction de photodégradation du mordant bleu 13. Les ions SO_4^{2-} et CO_3^{2-} semblent activer cette réaction. En effet trois facteurs ont contribué à l'influence des ions sur la photocatalyse du mordant bleu 13.
 - 1- La capture des radicaux hydroxyles par les anions, conduisant aux formations oxydantes beaucoup moins performantes (Cl^\bullet , Br^\bullet , $\text{HPO}_4^{\bullet-}$). Ou la réaction avec les trous positifs, conduisant à la formation des radicaux oxydante forte ($\text{SO}_4^{\bullet-}$).
 - 2- L'adsorption des anions à la surface des particules du TiO_2 , provoquant un recul de l'adsorption du colorant et ralentissant l'oxydation directe de ce dernier par les trous positifs.
 - 3- L'effet de ces anions sur le pH de la solution du substrat, Ce qui contribue à une modification de la vitesse du processus photocatalytique.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

La dégradation d'une solution du mordant bleu 13 à 20 mg.L⁻¹ par photolyse directe est très lente et nécessite un temps de traitement long et une énergie importante surtout à l'échelle industrielle, la vitesse de dégradation est accélérée en traitant des solutions en faibles concentrations, et en augmentant l'intensité du flux photonique.

La vitesse d'élimination du mordant bleu 13 à 254 nm a été nettement améliorée en utilisant les couplages UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻. Ces systèmes d'oxydation, connus sous le nom de « procédés d'oxydation avancée » sont basés sur la génération des radicaux OH[•] et SO^{•-}₄, les quelles sont des entités très puissantes et capables de minéraliser le colorant étudié.

À l'obscurité, les deux oxydants étudiés ne transforment pas le mordant bleu 13 ; cependant à fortes concentrations, le persulfate conduit à une oxydation rapide et considérable du polluant étudié.

La concentration initiale optimale du peroxyde d'hydrogène, pour la dégradation d'une solution du mordant bleu 13 à 20 mg.L⁻¹ par le procédé UV/H₂O₂ est 10⁻² mol.L⁻¹, car au delà de cette valeur on n'observe pas une diminution de la vitesse de réaction, en raison des réactions d'auto-inhibition. Cependant, l'augmentation de la concentration du persulfate à conduit à une accélération du processus de dégradation du colorant étudié.

L'adsorption du mordant bleu 13 sur TiO₂-P25 suit une cinétique du pseudo deuxième ordre, son équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 min. L'isotherme d'adsorption est de type L. La modélisation des isothermes d'adsorption sur TiO₂-P25 par les modèles de Langmuir et Freundlich dans la gamme des concentrations étudiées est satisfaisante, donc on peut conclure que l'adsorption du mordant bleu 13 sur TiO₂-P25 suit deux étapes. La première consiste en un recouvrement de la monocouche, et la seconde concernerait l'adsorption multicouche.

La quantité du mordant bleu 13 adsorbée à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à une valeur limite (0.5 g.L⁻¹). En revanche une augmentation de la masse du substrat engendre une augmentation des quantités du colorant adsorbé à l'équilibre. La capacité d'adsorption augmente avec la température et la vitesse d'agitation ; et elle est fortement influencée par le type d'adsorbant utilisé.

L'adsorption du mordant bleu 13 est plus importante pour des valeurs de pH acides. Les quantités adsorbées diminuent avec l'augmentation du pH. Cela est dû à l'effet du pH sur l'état de surface de l'adsorbant ainsi que sur le degré d'ionisation des molécules du colorant. Cependant l'influence du pH sur l'adsorption dépend de l'acide utilisé pour le fixer.

La photocatalyse a manifesté une très grande efficacité pour l'élimination du mordant bleu 13 en solution aqueuse à 20 mg.L⁻¹. Le colorant est totalement éliminé de la solution au bout de 45 minutes. L'approche cinétique a montré que la vitesse de dégradation photocatalytique suit une cinétique apparente d'ordre 1.

La dégradation photocatalytique est fonction de la concentration initiale en colorant. Les constantes apparentes de vitesse de dégradation initiale diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du mordant bleu 13. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire sa cinétique de disparition.

L'optimum de la concentration du TiO₂-P25 pour la dégradation d'une solution du mordant bleu 13 à 20 mg.L⁻¹ par photocatalyse est 2.5 g.L⁻¹, au delà de cette valeur on observe que la vitesse de dégradation se stabilise. La nature de l'adsorbant utilisé influence aussi la vitesse de dégradation. Les constantes apparentes de dégradation sont de l'ordre suivant : $K_{P500} > K_{P100} > K_{P105} > K_{P50} > K_{P25}$, ce résultat peut être corrélé à la surface spécifique de ces photocatalyseurs.

L'augmentation de la température et du flux photonique accélère la dégradation photocatalytique du mordant bleu 13.

Le pH influence la vitesse de dégradation, une meilleure dégradation est observée pour des valeurs de pH supérieur à 10.

La présence des ions bicarbonates, hydrogénophosphates, bromures et chlorures dans le milieu réactionnel a un effet inhibiteur sur la dégradation photocatalytique du mordant bleu 13, tandis que les ions sulfates et carbonates semblent l'accélérer, ces résultats sont corrélés à l'affinité de ces ions avec le TiO₂-P25, et donc leur influence sur l'adsorption du colorant sur la surface du catalyseur.

Références bibliographiques

- ADOSINDA M, MARTINS M, NELSON L., SILVESTRE A.J.D, QUEIROZ M.J., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52 (2003) 967–973.
- AGRIOS A.G, GRAY K.A, WEITZ E., Photocatalytic Transformation of 2,4,5-Trichlorophenol on TiO₂ under Sub-Band-Gap Illumination, *Langmuir*, 19 (2003) 1402-1409.
- AMETA S.C, AMETA R, VARDIA J, ALI Z., Photocatalysis: a frontier of photochemistry, *Journal of India Chemistry Society*, (1999)76, 281-287.
- ANDERSON S, WADSLEY A.D., *Nature (London)*, (1966) 211, 581.
- ANSELME C, JACOBS E.P., Water treatment membrane processes, *New York, Mc Graw Hill Mallevialle*, (1996), pp. 401-1087.
- ANTELMAN M.S, HARRIS F.J., The Encyclopedia of chemical electrodes potentials, *Plenum Press*, N NY 1982.
- ARSLAN I, BALCIOGLU I.A, BAHNEMANN D.W., *Appl. Catal. B-Environ.* 26 (2000) 193-206.
- ATKINSON D.B, SMITH M.A., Radical-molecule kinetics in pulsed uniform supersonic flows: termolecular association of OH + NO between 90 and 220 k. *J. Phys.Chem.*, 98:23 (1994) 5797-58.
- AZBAR N, YONAR T, KESTIOGLU K., Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal form a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, (2003).55, 1, 35-43,
- BAUER C, JACQUES P, KALT A., Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, (2001), 140, 87-92.
- BELMOUDEN M., Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).
- 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*. (2006) B136, 816-821.
- BLAKE D.M, MANESS P.C, HUANG Z, JACOBY W. A., Application of the photocatalytic chemistry of TiO₂ to disinfection and the killing of cancer cells, *Separation and Purification Methods*, (1999) 28 (1), 1-50.

BOUZAIDA I, FERRONATO C, CHOVELON J.M, RAMMAH M.E, HERMANN J.M., J. Photochem.A Photobiol: Chem. 168 (2004) 23-30.

BRAUN A, MAURETTE M et OLIVEROS T, Technologie photochimique – *édité par Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, Suisse.* (1986).

BREZOVA V, BLAZKOVA A., Phenol decomposition using M^{n+}/TiO_2 photocatalysts supported by the sol-gel technic on glass fibers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, (1997) 109, 177-183 .

BRILLAS E, SAULEDA R, CASADO J., Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photo-electro-Fenton and peroxi-coagulation processes. J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 759-765.

BROWN M.A, DEVITO S.C., Predicting azo dye toxicity. *Critical review in Environ. Sc. and Techn.* (1993), 12, 3, 405- 414.

BURSILL L.A, HYDE B. G., *Prod. Solid Chem.*, (1972) 7, 177.

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 ($HO\bullet/O\bullet-$) in aqueous solution. *J. phys. Chem. Ref. Data.*, 17:2 (1988) 513-759.

BRUNAUER S, EMMETT P.H, TELLER E.J., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers *J. Am. Chem. Soc.* 60, (1938) 309 – 319.

CALABRO V, PANTANO G, KANG R, MOLINARI R, DRIOLI E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 (1990) 257-277.

CALVET R, TERCE M, ARVIEU, *Ann. AGRON. J.C* 31 (1980) 33-62.

CARRIER M, PEROL N, HERRMANN J.M, BORDES C, HORIKOSHI S, PAISSE J.O, BAUDOT R, GUILLARD C., *Applied Catalysis B: Environmental* (2006), 65, 11.

CHEN D, RAY A. K., Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO_2 suspension. *Water Research.* 32 (11), (1998), 3223-3234.

CHEN H.Y, ZAHRAA O, BOUCHY M., Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in a aqueous suspension of TiO_2 by inorganic ions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, (1997) 108, 37-44.

COMBES R.D, HAVELAND-SMITH R.B., A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, (1982), 98, 2, 101-243.

CORNISH B, LAWTON L.A, ROBERTSON P., Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental* (2000) 25, 59 – 67

CROMER D.T, HERRINGTON K., *Journal of American Chemical Society*, (1955), 77, 4708,.

CULP S.J, BELAND F.A, HEFLICH R.H., Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green, *Mutation research*, (2003),506, 55-63.

CUNNINGHAM J, AL-SAYYED G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 3935-3941.

CUNNINGHAM J, SEDLAK P., Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂ sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, (1994). 77, 255-263,

CZAPLICKA M., Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution –*Journal of Hazardous Materials*, (2006) B134, 49-59.

DANISH EPA., (2000).

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*, (2007) 139, 2, 275-279.

DANESHVAR N, RABBANI M, MODIRSHAHLA N, BEHNAJADY M.A., *J. Photochem. photobiol. a: chem.* 198 (2004) 39–45.

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*, (1999) 39, 15, 2693-2706.

DEPA (Danish Environmental Protection Agency), *Survey of azo-colorants in denmark*, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).

ENCYCLOPEADIA UNIVERSALIS FRANCE S.A. Tous droits de propriété intellectuelle et industrielle réservés (1995) 1868,

ENCYCLOPEADIA UNIVERSALIS, les colorants, (2008).

EPA, Integrated Risk Information System, AZOBENZENE CASRN may (1998),103-33-3.

FERNANDEZ A, LASSALETTA G, JIMENEZ V.M, JUSTO A, GONZALEZ-ELIPE A.R, HERRMANN J. M, TAHIRI H, AIT-ICHOU Y., *Applied Catalysis B: Environmental* (1995), 7, 49.

FUJISHIMA A, HONDA K., *Nature*, (1972) 238, 37.

GANESH R., fate of azo dye in sludges, *Th : Chim, Virginia polytechnic institute and state university*, (1992); 193.

GUETTAI N, AIT AMAR H., Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study 185 (2005) 439–448

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*, (2001) 21, 41-47.

GILES C.H, SMITH D, COLLOID J., *Interf. Sci.* 47 (1974) 755-765.

GILES C.H, MACEWAN T.H, SMITH D, CHEM J., *Soc. XI* (1960) 3973-3993.

GIMENEZ D.C, ADDARDAK A, CERVERA-MARCH S, ESPLUGAS S., Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants – (2002) *Catalysis Today*, 76, 177-188.

GIMENO O, CARBAJO M, BELTRAN F.J, RIVAS F.J., Phenol and substituted phenols AOPs remediation – *Journal of Hazardous Materials*, (2005) B119, 99-108.

GLAZE W, CHAPIN D., The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.*, 9 (1987) 335-342.

GOLDSTEIN S, SQUADRITO G.L, PRYOR W.A, CZAPSKI G., Direct and indirect oxidations of peroxonitrite, neither involving the hydroxyl radical. *Free Radical Biology & Medicine* 21, (1996), 965-974.

GOODENOUGH J. B., *Physical Review*, (1960)117, 1442.

GUILLARD C., *Applied Catalysis B: Environmental* (2006), 65, 11.

GUILLARD C, DEBAYLE D, GAGNAIRE A, JAFFREZIC H, HERRMANN J.M., *Materials Research Bulletin* (2004), 39, 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*, (1988a) 1, 35-54.

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 – *Environ. Technol. Letters*, (1988b) 9, 1115-1128

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 ($H_2O_2/U.V.$, O_3 , Cl_2) – *GRUTTEE, Poitiers, septembre*, (1994) 1, 34.

HACHEM C, BOCQUILLON F, ZAHRAA O, BOUCHY M., Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments*, (2001).49, 117-125.

HAGER S, BAUER R., *Chemosphere* 38 (1999) 1549-1559.

HAMMAMI S., Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels Décembre (2008) P 8,9.

HERRMANN J. M, GUILLARD C, PICHAT P., *Catal. Today* 17 (1993) 7–20.

HERRMANN J.M., Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants – *Catalysis Today* (1999), 53, 115-129.

HIEMENZ P.C., in: principales of colloid and surface chemistry, Ed., MARCEL DEKKER, New York, (1986) 353-419.

HO Y.S, CHIANG C.C., Sorption studies of acid dye by mixed sorbents, *Adsorption*, 7, 139, 14, (2001).

HOFSTADLER K, RUPERT B., *Environmental Science & Technology* (1994), 28, 670.

HOFSTADLER K, BAUER R, NOVALIC S, HEISLER G., *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 670-674.

HOUAS A, LACHHEB H, KSIBI M, ELALOUI E, GUILLARD C., HERRMANN J.-M., *Applied Catalysis B: Environmental* (2001), 31, 145.

HUGUL M, APAK R, DEMIRCI S., Modeling the kinetics of UV/hydrogen peroxide oxidation of some mono-, di-, and trichlorophenols – *Journal of Hazardous Materials* (2000) B 7, 193-208.

IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. "*Some industrial chemicals and dyestuffs*", Lyon, France, (1982), Vol 29.

KAMBLE S.P, SAWANT S.B, PANGARKAR V.G., IND. Eng. Chem. Res., 42 (2003) 6705–6713.

KAMAT P.V, MEISEL D. (Eds)., (Semiconductor nanoclusters: physical. Chemical and Catalytic Aspects. Elsevier, Amsterdam, (1996).pp. 417–419.

KANECO S, ARIFUR RAHMANA M, SUZUKI T, KATSUMATA H, OHTA K., J., Photochem. Photobiology A: *Chemistry*, 163 (2004) 419–424.

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 système H₂O₂/UV et O₃/H₂O₂ – *Water Research*, (1997) 31, 6, 1383-1397.

KIM S, CHOI W., Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 2019-2025.

KIWI J, LOPEZ A, NADTOCHENKO V., Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 2162-2168.

KOPPENOL W.H., The basic chemistry of nitrogen monoxide and peroxyxynitrite. *Free Radical Biology & Medicine* 25, (1998), 385-391.

KORMANN C, BAHNEMANN D, HOFFMANN M R., Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, *Environmental Science Technology*, (1991) 25, 494-500.

KU Y, LEU R.M, LEE K.C., *Wat. Res* (1996), 30, 2569.

LACHHEB H, PUZENAT E, HOUAS A, KSIBI M, ELALOUI E, GUILLARD C, HERRMANN J.M., Applied Catalysis B: *Environmental* (2002), 39, 75.

LAIR A, FERRONATO C, CHOVELON JM, HERRMANN JM; Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions 193 (2008) 193–203

LAMBERT S.D, GRAHAM N.J.D, SOLLARS C.J, FOWLER G.D., Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 173-180.

LEGRINI O, OLIVEROS E, BRAUN A.M., Photochemical processes for water treatment – *Chem. (1993) Rev.* 93, 671–698.

LE ROUX H, GLASSER L., Transferable potentials for Ti-O system, *Journal of Materials Chemistry*, 7(5), (1997) 843-851.

LIN H.F, RAVIKRISHNA R, VALSARAJ K.T., *Sep. Purif. Technol.* (2002) 28.

LITTER M. I., Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental* (1999) 23, 89 – 11.

LOPEZ C, VALADE A.G, COMBOURIEU B, MIELGO I, BOUCHON B, LEMA J.M., Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by exsitu ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 335 (2004) 135–149.

LOW G.K.C, MCEVOY S.R, MATTHEWS R.W., *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 460-467.

LUCAS VAZ J.L, BOUSSAOUD A, AIT ICHOU Y, PETIT-RAMEL M., Photominéralisation de l'uracile et des 5-halogéno-uraciles sur le dioxyde de titane. Effet du pH et de quelques anions sur la photodégradation de l'uracile, *Analisis* (1998) 26, 83– 87.

MAEDA M, WATANABE T., *Surface and Coatings Technology* (2007), 201, 9309.

MANAHAN S.E., *Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A:* Lewis publisher, (1994).

MATATOV-MEYTAL Y, SHEINTUCH M.,(1998), Catalytic abatement of water pollutants, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 309 – 326

MCKAY G, RAMPRASAD G, MOWLI P., Desorption and regeneration of dye colors from low-cost materials. *Water Res.* 21 (1987) 375-377.

MEAGHER E.P, LAGER G. A., *Can. Miner.* 1979, 17, 77.

MENG Y, HUANG X, WU Y, WANG X, QIAN Y., Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities, *Env. Poll.*, 117 (2002) 307-313

MILLS A, LE HUNTE S., An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, (1997).108, 1-35.

MILLS C, BULL R.J, CANTOR K.P., Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au Canada*, (1998), 19, 3,.

MODESTOV A.D, LEV O., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (1998), 112, 261.

MOREL R, I.N.R.A. (1989) 29-117.

MURRAY C.A, PARSONS S.A., Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere*, 54 (2004) 1017-1023.

OHTANI B., Organic syntheses by semiconductor photocatalytic reaction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1994).3, 531-539.

OTURAN M.A., An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 477-478.

OTURAN M.A, PINSON J., Hydroxylation by electrochemically generated OH• radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. *J.Phys. Chem.*, 99 (1995) 13948-13954.

OULD-MAME S.M, ZAHRAA O, BOUCHY M., Photocatalytic Degradation of Salicylic Acid on Fixed TiO₂ – *Kinetic Studies*, *Inter. J. Photoener.*, 2 (2000) 59-66.

PAGGA U, BROWN D., The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, (1986) 15, 4, 479-491.

PAPIC S, KOPRIVANAC N, BOZIC A.L.C., Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 (2000) 352-358.

PRAMAURO E, VICENTI M, AUGUGLIARO V, PALMISANO L., Photocatalytic degradation of Monuron in aqueous TiO₂ dispersions *Environ. Sci. Technol* (1993) 27:1790.

PARRA S, OLIVERO J, PULGARIN C., *Appl. Catal. B: Environ.* 946 (2001) 1-11. 87-102.

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*, (2004) 47, 219-256.

QAMAR M, MUNEER M, BAHNEMANN D., Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide – *Journal of Environmental Management*, (2006) 80, 99-1.

RAJESHWAR K., Photoelectrochemistry and the environment; *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (12), (1995).1067-1082.

RAMAKRISHNA K.R, VIRARAGHAVAN T., Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.*36 (1997) 189-196.

RAY A.K., *Water Res.*, 32 (1998) 3223–3234.

REHN L., Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. *Arch. Klin Chir.*, (1895), 50, 588.

ROTHENBERGER G, MOSER J, GRATZEL M, SERPONE N, SHARMA D.K., Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of American Chemical Society*, (1985)107, 8054-8059.

SANTE CANADA., Sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, effluents. *Energy and exergy analysis, Desalination* 78 (1990) 257-277.

SCHINDLER K.M, KUNST M., *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8222.

SENESI. N AND.CHEN.Y, IN: Editors, springer-verlag, Berlin (1989), pp. 37–90.

SERVAIS P., La matière organique dans les milieux naturels, presse de l'école nationale des ponts et chaussées, 49, (1999).

STUMM W, MORGAN J.J., Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., *Wiley & sons* (1981).353-419.

SILVA D.N, ZAGATTO P.J, GUARDANI R, NASCIMENTO C.A., Remediation of polluted soils contaminated with linear alkylbenzenes using Fenton's reagent. *Brazilian Arch. Biolo. Technol*, 48 (2005) 257-265.

STYLIDI M, KONDARIDES D.I, VERYKIOS X.E., *Inter J. Photochemistry* 05 (2003) 59-67.

SUPPAN P., Chemistry and Light, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1994) 5.

SYKORA J., Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects, *Coordination Chemistry Reviews* (1997) 159, 95 – 108

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 – *J. Français d'Hydrologie*, (1992), 23, 233-249.

- TANAKA K, CAPULE M, HISANAGA T., Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action, *Chemical Physics Letters*, (1991).187(1,2), 73-76.
- TAYLOR J.S, JACOBS E.P., Water treatment membrane processes, New York, Mc Graw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70. *Physics Letters*, (1991)1 87 (1,2), 73-76.
- TOMASZEWSKA M, SYLWIA M, ANTONI W, MORAWSKI ., photocatalytic dégradation of azo dye Acid red (2005) 18,10,70-322.
- TRILLAS M, PERAL J.C, DOMKNECH X., Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂, *Appl. Catal. B : Env.*, 5 (1995) 377-387.
- TSUDA S, MATSUSAKA N, MADARAME H., The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds. *Mutation Research*, (2000), 465, 11-26.
- VAN DER BRUGGEN B, LEJON L, VANDECASTEELE C, REUSE., treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Techn.* 37 (2003) 3733-3738.
- VENKATADRI R, PETERS R.W., Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis – *Hazard. Waste Hazard. Mater.* (1993) 10, 107–149.
- VLAEV L T, MARKOVSKA I.G, LYUBCHEV L.A., Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. *Thermochimica Acta* 406, (2003) 1-7.
- VULLIET E., Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1. (2002).
- WANG Q, SHI.W, Kinetics of thermal decomposition of epoxy resins containing flame retardant components. *Polymer Degradation and Stability* (2006) 91, 1747 -1754
- WEBER W.J, VANVLIET B.M., In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. (1998).
- WEBER J.R , DIGIANO W.R., Process Dynamic in Environmental Systems, *John Wiley & Sons, New York, NY, USA*, (1996).
- WILKE K, BREUER H.D., The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic propeties of titania – *Journal of Photochemistry and Potobiology A: Chemistry* (1999), 121, 49-53.

WILLMOTT N.J, GUTHRIE J.T, NELSON G., The biotechnology approach to colors removal from textile effluent, *JSDC*, (1998).114, 38-41.

WONG C.C, CHU W., The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources, *Chemosphere* 50 (2003) 981–987.

Wu C, Yue , Deng X, Hua W, Gao Z., Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations, *Catal. Today*, 93-95 (2004) 863-869

WU F.C, TSENG R.L, JUANG R.S., *Environmental Technology*, 22, 721-729, (2001).

XU Y, LANGFORD C.H., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 133 (2000) 67-71.

YAMAZAKI S, MATSUNAGA S, HORI K., Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets, *Water Research*, 35(4) (2001)1022-1028.

YONAR T, KESTIOGLU K, AZBAR N., Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process – *Applied Catalysis B: Environmental*, (2006) 67, 223-228.

YOUL JUNG K, BIN PARK S., Anatase-phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene, *J. of Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 127 (1-3) (1999) 117-122

ZOLLINGER H., Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, (1987).

ZOUAGHI R, ZERTAL A, DAVID B, and GUITTONNEAU S., photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation, *J.of Water Science*, vol. 20, n° 2, (2007), p. 163-172.

Résumé

Ce travail a eu pour objectif l'étude de l'élimination d'un colorant azoïque, le mordant bleu 13 en solution aqueuse par des procédés destructifs comme la photolyse directe, la photo-oxydation et la photocatalyse hétérogène ; et non destructifs comme l'adsorption sur TiO₂-P25.

L'étude cinétique de dégradation du mordant bleu 13 par photolyse directe à 254 nm et à 365 nm a montré que sa décoloration à 254 nm est plus rapide qu'à 365 nm, mais le taux de dégradation reste faible et la décoloration est très lente pour les deux longueurs d'onde. Cependant, sa vitesse de dégradation est nettement améliorée en utilisant les procédés UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻.

L'étude cinétique d'adsorption de ce colorant sur TiO₂-P25 a montré que la quantité du mordant bleu 13 adsorbée est globalement modérée (< 25 %). Néanmoins, la capacité d'adsorption est considérablement affectée par les paramètres opératoires ([TiO₂], [MB13], pH, température et nature du support). Les cinétiques d'adsorption suivent un modèle du 2^{ème} ordre et les isothermes d'adsorption peuvent être modélisées de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir et Freundlich dans la gamme des concentrations étudiées, indiquant que l'adsorption suit deux étapes. La première consiste en un recouvrement de la monocouche et la seconde, concernerait l'adsorption multicouche.

Le processus photocatalytique est nettement affecté par les différents paramètres opératoires ([TiO₂], [MB13], flux photonique, pH et nature du catalyseur), ainsi que les interactions électrostatiques entre le TiO₂ et les molécules du colorant, qui sont fonction du pH de la solution, du PZC du catalyseur et du pKa du composé. La présence de certains ions inorganiques (Cl⁻, Br⁻, HCO₃⁻ et HPO₄²⁻) inhibe la réaction photocatalytique du MB13. En revanche, les ions sulfates et carbonates semblent activer cette réaction.

Mots clés: Mordant bleu13; Photolyse ; UV/H₂O₂; UV/S₂O₈²⁻; Adsorption; Photocatalyse; TiO₂-P25.

Abstract

The aim of this work was to study the removal of a dye, mordant blue 13, from aqueous solutions by destructive methods such as direct photolysis, photo-oxidation, and heterogeneous photocatalysis, and non-destructive methods such as adsorption on TiO₂-P25.

The kinetic study of degradation of mordant blue 13 by direct photolysis at 254 nm and 354 nm showed that its discoloration at 254 nm is faster than at 365 nm, but degradation rate remains low and discoloration is very slow for two wavelengths. However, its degradation rate is clearly improved using UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes.

The kinetic study of adsorption of the dye on TiO₂-25 showed that the amount of the adsorbed mordant blue 13 is generally moderate (< 25 %). However, the adsorption capacity is greatly affected by operating parameters ([TiO₂], [MB13], pH, temperature and nature of the adsorbent). The kinetics of adsorption follow a second order kinetic model and adsorption isotherms can be modeled satisfactorily by Langmuir and Freundlich models in the range of studied concentration, indicating that the adsorption follows two steps. The first consists of monolayer coverage and the second relates the multilayer adsorption.

The photocatalytic process is significantly affected by the various operating parameters ([TiO₂], [MB13], photonic flux, pH and nature of the catalyst), as well as electrostatic interactions between the TiO₂ and the dye molecules, that are a function of pH of the solution, catalyst PZC and the pK_a of the compound. The presence of inorganic ions such as (Cl⁻, Br⁻, HCO₃⁻ and HPO₄²⁻) inhibits MB13 photocatalytic reaction. In contrast, sulphates and carbonates ions seem to activate this reaction.

Keywords: Mordant blue 13, Photolysis, UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻, Adsorption, TiO₂-P25, Photocatalysis.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إزالة صبغ ملون ازوويكي " الموردون الأزرق 13" في الوسط المائي بواسطة الطرق التفكيكية مثل التفكك الضوئي المباشر و الأكسدة الضوئية و التحفيز الضوئي , و الطرق غير التفكيكية مثل الامتزاز على سطح TiO_2 -P25 .

الدراسة الحركية لتفكك الموردون الأزرق 13 بواسطة التفكك الضوئي المباشر عند 254nm و 365nm , أظهرت أن إزالة الصبغ عند 254nm أسرع منها عند 365 nm لكن التفكك بطيء و نسبة التفكك ضعيفة بالنسبة لكلا طولي الموجة. غير أنه يمكن تحسين سرعة التفكك بصفة واضحة عند استعمال التزاوج UV/H_2O_2 و $UV/S_2O_8^{2-}$.

الدراسة الحركية لامتزاز هذا الملون على TiO_2 -25 بينت أن كمية الموردون الأزرق 13 الممتزة هي عموما متوسطة (< 25 %) , غير أن قدرة الامتزاز تتأثر بالعوامل المخبرية, حركية الامتزاز هي من الدرجة الثانية و نظام الامتزاز يخضع لنموذجي Langmuir و freundlich , دالا بذلك أن الامتزاز يتبع مرحلتين , الأولى تتعلق بالامتزاز أحادي الطبقة و الثانية تتعلق بالامتزاز متعدد الطبقات.

عملية التحفيز الضوئي تتأثر بشكل تجريبي بعدة عوامل مثل : ($[TiO_2]$, $[MB13]$, التدفق الفوتوني , pH , درجة الحموضة وطبيعة المحفز), وكذلك التفاعلات الالكتروستاتيكية بين المحفز TiO_2 و جزيئات الملوث , والتي تتعلق بدرجة حموضة المحلول pH , PZC المحفز و pKa المركب. توجد بعض الايونات اللاعضوية في المحلول (Br^- , Cl^- , HCO_3^- et HPO_4^{2-}) يبطئ من سرعة التفاعل, أما تواجد السيلفات و الكربونات فانه يسرع من عملية تفكيك الملون.

الكلمات المفتاحية : الموردون الأزرق 13; التفكك الضوئي المباشر, UV/H_2O_2 , $UV/S_2O_8^{2-}$, الامتزاز على سطح TiO_2 -P25, التحفيز الضوئي.