

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

UNIVERSITE DE BATNA  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

## MEMOIRE

PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
MAGISTER EN CHIMIE

OPTION CHIMIE DE L'EAU /DESSALEMENT ET ENVIRONNEMENT

*ETUDE DE LA DEGRADATION DE QUATRE  
COLORANTS AZOIQUES PAR  
PHOTOCATALYSE – COMPARAISON AVEC  
D'AUTRES PROCEDES D'OXYDATION  
AVANCES (POAs)*

PAR

ZIDANI LEILA

Devant le jury :

Président	: BENDAIKHA T.	Professeur	Université Hadj-Lakhdar Batna
Rapporteur	: BOUHELASSA M.	M. Conférences	Université Mentouri Constantine
Examineur	: BOUHIDEL K.	Professeur	Université Hadj-Lakhdar Batna
Examineur	: ZERTAL A.	Professeur	Université Mentouri Constantine

*A MES CHERS PARENTS*

*A MES SŒUR*

*A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS*

*A CEUX QUI M'ONT TOUT DONNÉ SANS RIEN EN*

*RETOUR*

# REMERCIEMENTS

*Cette étude a été réalisée dans le laboratoire des sciences et technologie de l'environnement (LSTE) de l'université de Mentouri de Constantine.*

*Merci à monsieur M. Bouhelassa, maître de conférences au département de chimie industrielle, faculté des Sciences d'Ingénieurs, mon directeur de thèse, qui a dirigé et suivi mes travaux et qui a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.*

*Je remercie vivement Monsieur T. Bendaiqha, Professeur au département de chimie, faculté des sciences exactes et chef de département à l'université de Batna, qui me fait l'honneur de présider ce jury.*

*Merci à monsieur K. Bouhidel, Professeur au département de chimie, faculté des sciences exactes, pour avoir bien voulu examiner ce travail et pour l'honneur qu'il me fait, de siéger à ce jury.*

*Merci à monsieur A. Zertal professeur à l'université de Constantine, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de siéger à ce jury.*

*Je remercie également madame A. Kacem Chaouche, chargée de cours à l'université de Constantine, pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail et les conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer ainsi que pour l'amitié qu'elle me témoigne.*

*Merci à Melle S. Semra, K. Olmi ainsi que mes amies K. driss, F. Ben-mehdi, C. Aumrane, S. Tamersite, F. Behloule, pour leur gentillesse et leur soutien moral.*

# *SOMMAIRE*

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1	
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
PARTI A : GENERALITES SUR LES COLORANTS	4
<b>1.1. Historique</b> .....	4
<b>1.2. Définition</b> .....	4
<b>1.3. L'utilisation et l'application des colorants</b> .....	5
<b>1.4. Classification des colorants</b> .....	6
<b>1.5. Colorants azoïques</b> .....	6
<i>1.5.1. Définition des colorants azoïques</i> .....	6
<i>1.5.2. Synthèse des colorants azoïques</i> .....	7
<i>1.5.3. Réactivité des colorants azoïques</i> .....	7
<b>1.6. Nécessité de traiter les eaux contaminées en colorants</b> .....	7
<i>1.6.1 Toxicité des colorants azoïques</i> .....	8
<i>1.6.2 Traitement des eaux contaminées</i> .....	8
PARTIE B : LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCEE	10
<b>1.1. Introduction</b> .....	10
<b>1.2. Les procédés d'oxydation avancée</b> .....	10
<i>1.2.1. Réactivité des radicaux hydroxyles</i> .....	11
<i>1.2.2 Mécanisme de dégradation</i> .....	11
<b>1.3. Les différents procédés d'oxydation</b> .....	12
<b>1.4. La photochimie</b> .....	13
<i>1.4.1. Absorption de la lumière</i> .....	13
<i>1.4.2. Technologie relative de la photochimie</i> .....	15
<i>1.4.3. Les réactions photochimiques</i> .....	17
<b>1.5. Procédés basés sur la photolyse</b> .....	19
<b>1.5.1. La photolyse</b> .....	19
<i>1.5.1.1. Mécanismes d'oxydation</i> .....	19
<i>1.5.1.2. Avantages et inconvénients</i> .....	20
<b>1.5.2. UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> .....	20
<i>1.5.2.1. Stabilité et propriétés physiques de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	20
<i>1.5.2.2. Mécanismes d'oxydation</i> .....	21
<i>a-Réactivité moléculaire</i> .....	21

<i>b-Décomposition et réactivité radicalaire</i> .....	22
1.5.2.3. <i>Avantages et inconvénients</i> .....	23
<b>1.6. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs</b> .....	24
<b>1.6.1. Catalyseur</b> .....	24
<b>1.6.2. Les matériaux semi-conducteurs</b> .....	24
1.6.2.1. <i>L'oxyde de titane</i> .....	26
a. <i>Caractéristiques du l'oxyde de titane</i> .....	26
b. <i>Structure du l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub></i> .....	26
c. <i>Les avantages de l'application de TiO<sub>2</sub> comme catalyseur</i> .....	28
1.6.2.2. <i>L'oxyde de zinc (ZnO)</i> .....	28
<b>1.6.3. La photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub></b> .....	29
1.6.3.1. <i>Principe de la photocatalyse</i> .....	30
1.6.3.2. <i>Paramètres influencent le procédé photocatalytique</i> .....	33
1.6.3.3. <i>Les réactions cinétiques</i> .....	33
1.6.3.4. <i>Applications spécifiques à la photocatalyse</i> .....	34
1.6.3.5. <i>Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse</i> .....	35
<b>PARTIE C : ADSORPTION</b>	
	36
<b>1.1. Introduction</b> .....	36
<b>1.2. Transfert de masse et adsorption sur un solide</b> .....	36
<b>1.3. Le phénomène d'adsorption</b> .....	37
1.3.1. <i>L'adsorption physique</i> .....	37
1.3.2. <i>L'adsorption chimique</i> .....	37
<b>1.4. Isothermes d'adsorption</b> .....	38
1.4.1. <i>Isotherme de Freundlich</i> .....	39
1.4.2. <i>Isotherme de Langmuir</i> .....	39
<b>1.5. Cinétique d'adsorption</b> .....	40
<b>1.6. Conclusion</b> .....	41
<b>CHAPITRE 2</b>	
<b>METHODES EXPERIMENTALES</b>	
	42
<b>2. Techniques expérimentales</b> .....	42
<b>2.1. Produits chimique</b> .....	42
<b>2.1.1. Substrat</b> .....	42
2.1.1.1. <i>Bleu Brillant Solophényle BL</i> .....	42
2.1.1.2. <i>rouge Solophényle 3BL</i> .....	42

2.1.1.3. <i>gris Solophényle 4GL</i> .....	42
2.1.1.4. <i>orange Solophényle TGL</i> .....	42
<b>2.1.2. Semi conducteurs</b> .....	42
<b>2.1.3. Réactifs</b> .....	42
<b>2.2. Dispositifs expérimentaux</b> .....	43
2.2.1. <i>Premier montage</i> .....	43
2.2.2. <i>Deuxième montage</i> .....	43
<b>2.3. Procédure expérimentale</b> .....	45
2.3.1. <i>Préparation des solutions aqueuses des colorants</i> .....	45
2.3.2. <i>Procédé d'adsorption</i> .....	46
2.3.3. <i>La photolyse</i> .....	46
2.3.4. <i>La photocatalyse</i> .....	46
2.3.5. <i>Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	47
2.3.6. <i>Le procédé UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	47
2.3.7. <i>Variation de la valeur du pH initial</i> .....	47
<b>3.4. Méthode d'analyse</b> .....	48
<b>3.4.1. Etablissement des courbes d'étalonnages</b> .....	48
<b>3.4.2. La demande chimique en oxygène (DCO)</b> .....	49
3.4.2.1. <i>Etablissement des courbes d'étalonnages de la DCO</i> .....	50
3.4.2.2. <i>Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)</i> .....	51
<b>CHAPITRE 3</b>	
<b>ADSORPTION DES COLORANTS SUR LES ESMI CONDUCTEUR</b>	
<b>3. Adsorption des colorants sur les semi-conducteurs</b> .....	53
<b>3.1. Introduction</b> .....	53
<b>3.2. Etude spectrale des colorants</b> .....	53
3.2.1. <i>Spectre du l' Orange Solophényle DO</i> .....	54
3.2.2. <i>Spectre du rouge Solophényle DR</i> .....	54
3.2.3. <i>Spectre du bleu Solophényle DB</i> .....	54
3.2.4. <i>Spectre du gris Solophényle DG</i> .....	55
<b>3.3. Adsorption des colorants sur la surface du semi-conducteur</b> .....	56

3.3.1. Influence de la concentration du catalyseur sur le taux d'adsorption .....	56
3.3.2. Etude du temps de contact .....	58
3.3.3. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption.....	62
3.3.4. Influence du pH.....	64
<b>3.4. Etude des isothermes d'adsorptions.....</b>	<b>66</b>
3.4.1. Isothermes d'équilibre.....	66
3.4.2. Détermination des constantes de la forme linéaire des isothermes d'adsorption sur le TiO <sub>2</sub> (P25) .....	67
<b>3.5. Cinétique d'adsorption des quatre colorants .....</b>	<b>71</b>
<b>3.6. Conclusion.....</b>	<b>74</b>
<b>CHAPITRE 4</b>	
<b>DEGRADATION PHOTOQUATALYTIQUE DES COLORANT PAR(POAs)</b>	<b>75</b>
<b>4. Dégradation photocatalytique des colorants.....</b>	<b>75</b>
<b>4.1. Introduction.....</b>	<b>75</b>
<b>4.2. Etude paramétrique .....</b>	<b>76</b>
4.2.1. Evolution spectrale des colorants.....	76
4.2.2. Effet de la concentration du photocatalyseur .....	78
4.2.3. Influence de la nature du semi-conducteur sur la décoloration des différents colorants	81
4.2.4. L'influence de la concentration initiale des colorants .....	85
4.2.5. Comparaison entre les deux montages.....	87
4.2.6. Effet du pH.....	88
4.2.7. L'effet de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dans le système UV/TiO <sub>2</sub> (P25).....	91
4.2.7.1. Comportement d'une solution aqueuse du colorant en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	91
4.2.7.2. L'influence de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	93
<b>4.3. Etude cinétique .....</b>	<b>95</b>
4.3.1. Validation du modèle cinétique de Langmuir Hinshelwood .....	95
4.3.2. Comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales.....	100
<b>4.4. Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancée .....</b>	<b>105</b>
<b>4.5. Minéralisation des colorants.....</b>	<b>107</b>
<b>4.6. Conclusion .....</b>	<b>108</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>109</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>112</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>118</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>124</b>

*Abréviations et symboles*

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
DR	Direct rouge (3BL)	-
DB	Direct bleu (BL)	-
DO	Direct orange (TGL)	-
DG	Direct gris (4GL)	-
TiO <sub>2</sub> (P25)	Oxyde de titane	-
TiO <sub>2</sub> 98%	Oxyde de titane	-
ZnO	Oxyde de zinc	-
m	Masse de l'adsorbant	g
C <sub>0</sub>	Concentration initiale en substrat	ppm
C' <sub>0</sub>	Concentration initiale en substrat après adsorption	ppm
C	Concentration à l'instant t	ppm
C <sub>e</sub>	Concentration à l'équilibre	ppm
n	Constante de Freundlich	-
k <sub>f</sub>	Constante d'adsorption de Freundlich	L.g <sup>-1</sup>
k <sub>L</sub>	Constante de Langmuir	L mg <sup>-1</sup>
R <sub>L</sub>	facteur de séparation	-
K	Constante de l'adsorption de pseudo deuxième –ordre	g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
K <sub>ads</sub>	Constante de l'adsorption de premier ordre	mg g <sup>-1</sup> min
k <sub>d</sub>	Coefficient de distribution	L g <sup>-1</sup>
Q	Capacité d'adsorption	mg.g <sup>-1</sup>
Q <sub>max</sub>	Capacité d'adsorption à saturation	mg.g <sup>-1</sup>
Q <sub>e</sub>	Capacité d'adsorption à l'équilibre	mg.g <sup>-1</sup>
D.O	Densité optique	cm <sup>-1</sup>
I <sub>0</sub>	Intensité d'émission	cm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
φ	Rendement quantique	mol <sup>-1</sup> .L <sup>-1</sup> .Ein <sup>-1</sup>
ε	Coefficient d'absorption molaire	L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
R <sup>2</sup>	Facteur de corrélation	-
pH	Potentiel d'hydrogène	-
V	Volume de l'adsorbat	L
V <sub>0</sub>	Vitesse initiale réduite	min <sup>-1</sup>

POA	Procédé d'oxydation avancée	-
DCO	Demande chimique en oxygène	mg O <sub>2</sub> /L
k <sub>app</sub>	Constante apparente de vitesse de réaction	min <sup>-1</sup>
k <sub>ads</sub>	Coefficient d'adsorption du réactif sur les semi conducteurs	(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>
k <sub>LH</sub>	Constante du taux de réaction de Langmuir-Hinshelwood	mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
K <sub>p</sub>	constante de taux de diffusion intraparticulaire	mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup>
h	constante de Planck	J s <sup>-1</sup> photon <sup>-1</sup>
λ	longueur d'onde de la radiation	nm
ε	coefficient d'extinction molaire	L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
l	épaisseur irradiée	cm

# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE 1

### PARTIE A : GENERALITES SUR LES COLORANTS

Tableau 1.A.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	5
Tableau 1.A.2: Classification des colorants.....	6

### PARTI B : Les procédés d'oxydation avancée

Tableau 1.B.1 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau.....	10
Tableau 1.B.2 : Classification des Procédés d'Oxydations Avancées.....	12
Tableau 1.B.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.....	17
Tableau 1.B.4 : propriétés physiques du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	21
Tableau 1.B.5 : Paramètres cristallins des différentes structures du TiO <sub>2</sub> .....	27
Tableau 1.B.6 : Propriétés physiques des différents TiO <sub>2</sub> commerciaux et synthétisés.....	28
Tableau 1.B.7 : Propriétés électriques du ZnO.....	29

### PARTIE C : ADSORPTION

Tableau 1.C.1: principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	38
--	----

## Chapitre 2

Tableau 2.1 : Variation de la DCO <sub>th</sub> (DCO calculée théoriquement) en fonction de la concentration initiale du colorant.....	52
--	----

## Chapitre 3

Tableau 3.1: Constantes de la forme linéaire des isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) sur le TiO <sub>2</sub> (P25), pour les quatre colorants Solophényle.....	68
Tableau 3.2: valeurs du facteur de séparation et du coefficient de distribution, pour les quatre colorants, à des concentrations initiales variables.....	70
Tableau 3.3 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption des différents colorants sur le TiO <sub>2</sub> (P25) aux diverses concentrations.....	73

## Chapitre 4

Tableau 4.1 : Variation de la vitesse initiale en fonction de la masse du photocatalyseur (colorant DR).	78
Tableau 4.2: Paramètres calculés ( $k_{app}$ , $Q_e$ , $R^2$ ) de la dégradation photocatalytique du colorant DR (C <sub>0</sub> 100 ppm), en présence de concentrations variables de semi conducteurs.....	81

Tableau 4.3 : Position des bandes de valence et de conduction en solution aqueuse, de TiO <sub>2</sub> (anatase) et ZnO.....	82
Tableau 4.4 : paramètres de Langmuir-Hinshelwood pour les quatre colorants Solophényles.....	96
Tableau 4.5 : Coefficients de corrélation des courbes linéaires représentatives des variations de A en fonction de temps.....	100
Tableau 4.6 : comparaison entre les temps théorique et expérimental, relatifs à une décoloration totale, dans les deux cas.....	101
Tableau 4.7: Constantes cinétiques apparentes des processus de dégradation des colorants.....	106

## **Annexe**

Tableau.2.1 : Caractéristiques de la lampe à vapeur de mercure à moyenne pression HPK 125 Philips	118
Tableau.3.1: La quantité adsorbée du colorant au cours du temps de contact, pour différents concentration des semi-conducteur.....	118
Tableau.3.2: Le taux d'adsorption du colorant DR en fonction de la concentration de différents catalyseurs.....	118
Tableau.3.3: Le pourcentage des quantités adsorbées sur les différents semi conducteurs à l'équilibre de TiO <sub>2</sub> (P25), TiO <sub>2</sub> 98% et ZnO 1g/L.....	119
Tableau.3.4: Les paramètres d'équilibre d'adsorption des colorants (DO, DB, DR, DG) de TiO <sub>2</sub> (P25),.....	119
Tableau. 4.1: Les vitesses initiales réduites en fonction de la masse de photocatalyseur (colorant DR)...	120
Tableau .4.2: Les vitesses initiales réduites ; C <sub>0</sub> = 60ppm ; T=25° ; pH naturel ; 1g/L de catalyseur.....	121
Tableau .4.3: La vitesses initiales réduites des quatre colorants en fonction du pH .....	121
Tableau .4.4: L'effet de la présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la vitesse initiale réduite de la décoloration, pour les différents colorants.....	121
Tableau .4.5: La vitesse réduite de la décoloration en présence de ZnO et TiO <sub>2</sub> (98%) avec les deux montages.....	122

# LISTE DES FIGURE

## Chapitre 1

### PARTIE B : Les procédés d'oxydation avancée

Figure 1.B.1 : Principaux processus d'oxydation avancés (POAs).....	13
Figure 1.B.2 : Les radiations impliquées dans des processus de type photochimique.....	14
Figure 1.B.3 : Zones d'émission de quelques sources lumineuses.....	16
Figure 1.B.4 : Principales réactions intervenant dans le système UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	23
Figure 1.B.5 : Niveaux d'énergie des électrons dans un solide semi-conducteur.....	25
Figure 1.B.6: Structure cristallographique de rutile.....	27
Figure 1.B.7: Structure cristallographique de l'anatase.....	27
Figure 1.B.8: Structure cristallographique de la brookite.....	27
Figure 1.B.9: Structure cristallographique des phases haute pression.....	27
Figure 1.B.10 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur.....	31

### PARTIE C : Adsorption

Figure 1.C.1 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse.....	36
---	----

## Chapitre 2

Figure. 2.1 : Dispositif expérimental du premier montage.....	44
Figure 2.2 : Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption.....	44
Figure 2.3 : Dispositif expérimental deuxième montage.....	45
Figure 2.4 : Courbes d'étalonnage obtenues par spectrophotométrie UV-visible, pour les quatre colorants azoïques directs.....	49
Figure 2.5 : Courbes d'étalonnage obtenues par mesure de la DCO, pour les quatre colorants azoïques directs.....	51

## Chapitre 3

Figure 3.1 : Spectre UV-visible de L'Orange Solophényle TGL.....	55
Figure 3.2 : Spectre UV-visible du Rouge Solophényle 3BL.....	55
Figure 3.3 : Spectre UV-visible du Bleu Solophényle BL.....	55
Figure 3.4 : Spectre UV-visible du Gris Solophényle 4GL.....	55
Figure 3.5 : Evolution de la quantité adsorbée du colorant au cours du temps de contact, pour différents semi-conducteur.....	57
Figure 3.6 : Variation du taux d'adsorption du colorant DR en fonction de la concentration du catalyseurs.....	58
Figure 3.7: Quantités adsorbées en fonction du temps, pour une concentration de 60 ppm des quatre colorants, sur 1g/L de semi conducteurs.....	59

Figure 3.8 : Quantités adsorbées à l'équilibre des colorants Solophényles, sur différents semi conducteurs.	60
Figure 3.9. Quantités adsorbées à l'équilibre des colorants sur différents semi conducteurs (TiO <sub>2</sub> (P25), TiO <sub>2</sub> (98%), ZnO) et pour différents concentrations, A (C <sub>0</sub> = 100) ppm; B (C <sub>0</sub> = 80) ; C (C <sub>0</sub> = 40) ; D (C <sub>0</sub> = 20) ; T= 25°C, pH naturel.....	61
Figure 3.10: Effet de la concentration initiale des colorants sur la quantité adsorbée par 1 g/ L de TiO <sub>2</sub> (P25).....	62
Figure 3.11: Effet de la concentration initiale de la solution aqueuse du colorant DG, sur la quantité adsorbée sur 1 g/ L de TiO <sub>2</sub> (P25), (A : milieu acide ; B : milieu basique).....	63
Figure 3.12 : Effet du pH initial sur le taux l'adsorption à l'équilibre .....	64
Figure 3.13 : Modification de la charge de surface du TiO <sub>2</sub> , en fonction du pH.....	65
Figure 3.14: Isotherme d'équilibre d'adsorption des colorants (DO, DB, DR, DG) sur TiO <sub>2</sub> (P25).....	66
Figure 3.15: Transformation linéaire de l'isotherme de Langmuir.....	67
Figure 3.16: Transformation linéaire de l'isotherme de Freundlich.....	67
Figure 3.17: La cinétique d'adsorption des quatre colorants Solophényles, sur les particules de TiO <sub>2</sub> (P25)	72
Figure 3.18: La cinétique d'adsorption des quatre colorants, pour une concentration initiale de 60ppm sur leTiO <sub>2</sub> (P25).....	72
Figure.3.19:La quantité du colorant éliminé en fonction de t <sup>1/2</sup> pour une concentration de 60ppm.....	73
 <b>Chapitre 4</b>	
Figure 4.1 : Evolution spectrale des quatre colorants solophényles.....	77
Figure 4.2 : Variation de la vitesse initiale réduite de la décoloration en fonction de la concentration de photocatalyseur.....	79
Figure 4.3 : Dégradation des colorants sur les différents types de semi-conducteurs .....	83
Figure 4.4. Variation de la vitesse initiale réduite en présence des différents semi-conducteurs étudiés, pour les quatre colorants azoïques.....	84
Figure 4.5 : Structure chimique du colorant DG 99.....	85
Figure 4.6 : Structure chimique du colorant RR198.....	85
Figure 4.7. Influence de la concentration initiale des colorants sur la dégradation photocatalytique, en présence du TiO <sub>2</sub> (P25).....	86
Figure 4.8. Variation de la vitesse initiale réduite de décoloration des quatre colorants, en présence de TiO <sub>2</sub> (98%) sur les deux montages.....	87
Figure 4.9. Variation de la vitesse initiale réduite de décoloration des quatre colorants, en présence de ZnO sur les deux montages.....	87
Figure 4.10 : Effet du pH initial de la solution aqueuse du colorant sur la vitesse de décoloration des quatre colorants.....	90

Figure 4.11 : Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de 250 ppm de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	91
Figure 4.12: Effet de de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (250 ppm) sur le spectre de DR (100ppm), (sans irradiation et sans semi-conducteur).....	92
Figure 4.13 : Effet de deH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (250 ppm) sur le spectre de DB (60 ppm), (sans irradiation et sans semi-conducteur).....	92
Figure 4.14 : Effet de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (250pmm) sur le spectre de DG (100ppm), (sans irradiation et sans semi-conducteur).....	92
Figure 4.15 : Effet de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (250pmm) sur le spectre de DO (60ppm), (sans irradiation et sans semi-conducteur). ....	92
Figure 4.16 : Effet de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la vitesse de décoloration des quatre colorants.....	93
Figure 4.17 : Variation de l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la concentration initiale des quatre colorants.....	97
Figure 4.18 : Variation de A en fonction du temps, pour le colorant DR.....	99
Figure 4.19 : Variation de A en fonction du temps, pour le colorant DB.....	99
Figure 4.20 : Variation de A en fonction du temps, pour le colorant DO.....	99
Figure 4.21 : Variation de la concentration résiduelle du colorant, en fonction du temps, pour le colorant D	102
Figure 4.22 : Variation de la concentration résiduelle du colorant, en fonction du temps, pour le colorant DR	103
Figure 4.23 : Variation de la concentration résiduelle du colorant, en fonction du temps, pour le colorant DO	104
Figure 4.24 : Comparaison entre les différents processus, pour une concentration initiale des colorants (60ppm) et (250pmm) de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , .....	106
Figure 4.25 : Evolution temporelle de la DCO, lors de la dégradation des colorants DR et DB.....	107
<b>Annexe</b>	
Figure.3.1: Variation de Q <sub>t</sub> en fonction de 1/t pour les quatre colorants sur les particules de TiO <sub>2</sub> (P25).....	120
Figure. 4.1: Effet de la concentration du catalyseur TiO <sub>2</sub> (P25) sur la cinétique.....	123
Figure. 4.2: Effet de la concentration du catalyseur ZnO sur la cinétique.....	123
Figure. 4.3: Effet de la concentration du catalyseur TiO <sub>2</sub> (98%) sur la cinétique.....	123

# *INTRODUCTION*

### INTRODUCTION GENERALE

Le vingtième siècle est caractérisé par un progrès technique considérable, accompagné d'un boom démographique sans précédent, ces deux facteurs ont fait que la consommation mondiale en eau est passée de 400 à 7000 milliards, dont 32 % constituent les besoins nécessaires pour l'Industrie.

En plus d'une demande en eau considérable, les deux facteurs cités précédemment, à savoir le progrès technologique et la croissance démographique, sont la source de rejets domestiques et industriels ainsi que d'une pollution agricole, qui aggravent davantage le problème du besoin en eau nécessaire à l'humanité, par la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines et par un impact sur la santé humaine et le milieu naturel.

Vers la fin du vingtième siècle et au début du vingt et unième, la communauté scientifique, a pris conscience de la gravité de la situation, poussant les gouvernants politiques à mettre en place progressivement une réglementation de plus en plus stricte, en matière de rejets de polluants. Plusieurs solutions sont proposées: la mise au point de technologies propres pour le traitement des eaux usées, le développement des procédés moins consommateurs d'eau, le recyclage et la modernisation des systèmes d'exploitation.

Les polluants de l'eau à traiter ont diverses origines, ils peuvent être inorganiques ou organiques, certains sont facilement dégradables chimiquement ou biologiquement, d'autres sont récalcitrants aux méthodes de traitement classiques et dans ces conditions, il est nécessaire de rechercher un mode de traitement adapté, c'est le cas de nombreux polluants organiques constitués de polycycles substitués par des groupements chlorés, sulfonés et nitrés. Beaucoup de colorants présents dans les eaux de rejets des industries textiles font partie de cette catégorie de polluants, ils sont caractérisés aussi par de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et une biotoxicité accrue à l'égard des bactéries.

Ces vingt dernières années beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement ; parmi lesquels, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) occupent une place importante, en effet, elles s'avèrent très intéressantes pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles

de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et autres composés minéraux tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc. La photocatalyse, qui fait partie de ces POA, est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide et un rayonnement ultraviolet. Ce procédé repose sur la formation des radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\bullet$ , capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques ; il permet alors, la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et il a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides.

L'objectif de cette étude est d'appliquer un processus d'oxydation avancée à savoir, la photocatalyse, à des eaux de rejets chargées en colorants, utilisés par les industries textiles de la région de Batna en Algérie. Si cette technologie, appliquée au laboratoire donne des résultats satisfaisants, elle pourrait être extrapolée à grande échelle, et être une solution très intéressante, à moindre coût pour ce type d'eau de rejets, surtout pour un pays à fort ensoleillement comme l'Algérie.

Ce mémoire est ainsi consacré aux résultats obtenus par le traitement, par photocatalyse, de quatre colorants en solution aqueuse. Il se compose de quatre parties, à travers lesquelles, nous présenterons d'abord, au premier chapitre, une synthèse bibliographique, subdivisée en trois grandes parties, en l'occurrence :

- 1- Partie A : Généralités sur les colorants.
- 2- Partie B : Procédés d'Oxydation Avancée (en particulier, le principe de la photocatalyse, la réactivité des radicaux hydroxyles et leur mode d'action).
- 3- Partie C : Adsorption (principe de l'adsorption, cette dernière constitue une étape importante dans le processus photocatalytique).

Dans le second chapitre, consacré aux techniques expérimentales, nous décrivons les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employés, ainsi que les méthodes analytiques utilisées.

Le troisième chapitre, sera réservé à la présentation des résultats de l'adsorption des colorants sur les différents semi conducteurs étudiés ( $\text{TiO}_2$  (98%, commercialisé par prolabo),  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  (P25) commercialisé par la société Dégussa en Allemagne). Cette partie est justifiée par les résultats publiés

dans la littérature, soulignant que l'étape d'adsorption sur le photocatalyseur joue un rôle important dans la cinétique de dégradation photocatalytique.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats de la dégradation photocatalytique des solutions aqueuses des quatre colorants solophényles, en présence des différents semi conducteurs, en suspension. Dans une première étape, nous comparerons l'efficacité de la dégradation photocatalytique des colorants, en présence des trois semi conducteurs, cités ci-dessus ; l'effet de la concentration de chacun d'eux ainsi que l'impact de leur nature sont explorés, dans une seconde étape, nous procéderons à l'étude de l'influence d'un certain nombre de facteurs sur la réaction de photodégradation des colorants, en présence du semi-conducteur, le plus performant ( $\text{TiO}_2$  (P25)), à savoir : la concentration initiale du polluant, le pH initial, la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ; De même, une étude comparative des performances de deux montages différents, lors du processus photocatalytique des colorants azoïques, en présence des deux catalyseurs ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ 98%), sera étudiée.

Enfin, ce chapitre sera clôturé par une approche cinétique de la dégradation des quatre colorants sur  $\text{TiO}_2$  P25 et un étude comparative entre les différents processus (UV, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Une conclusion générale ainsi que quelques perspectives seront présentées en fin de ce manuscrit.

*CHAPITRE 1*  
*SYNTESE BIBLIOGRAPHIQUE*

## PARTIE A : GENERALITES SUR LES COLORANTS

Dans cette partie, nous définissons les colorants, nous présentons aussi leur historique, leurs applications et leurs classifications.

### 1.1. Historique :

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyers and colorists » (UK) et par l' «American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation (Perrin, Pierre, 1999).

### 1.2. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

Le tableau 1.A.1 présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. (Perrin, Pierre, 1999).

**Tableau 1.A. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.**(Perrin,pierre,1999; Van der Zee,2002; Zille,2005; Bizani *et al.*,2006)

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> OU =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH <sub>3</sub> , -COOH, -SO <sub>3</sub> H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br <sup>-</sup> )
Azoxy (-N=N OU $\begin{array}{c} \text{-N-} \\ \downarrow \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ - N-)	Chloro (Cl)

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères (Zawlotzki guivarch, 2004):

- résistance à l'abrasion,
- stabilité photolytique des couleurs,
- résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

### 1.3. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants (Crepy, 2004) :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

### 1.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale.

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore (Swamy, 1998 ).

La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Le tableau 1.A.2 regroupe les colorants selon les deux types de classification.

**Tableau 1.A. 2 : Classification des colorants**

<b>Classification chimique</b>	<b>classification tinctoriale</b>
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques.
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthène	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants ou azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

### 1.5. Colorants azoïques

Notre travail sera dédié à l'étude de la photocatalyse des colorants azoïques. La suite de cette bibliographie sera alors focalisée sur cette famille de colorants.

#### *1.5.1. Définition des colorants azoïques*

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques.

### 1.5.2. Synthèse des colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille la plus utilisée dans l'industrie (60-70%). Ils sont produits en générale par deux réaction, une réaction de diazotation et une réaction de condensation.

La réaction de diazotation consiste en une transformation des amines aromatique primaires par l'acide nitreux en composés diazoïque peu stables appelés communément « diazo », qui se décomposent sous l'action de la lumière, de la chaleur et de l'alcalinité ; La réaction chimique étant :



Amine    Nitrite de sodium                      diazos

La réaction de condensation consiste en la réaction d'un composé diazotique avec un phénol ou une amine aromatique selon la réaction suivant :



On obtient ainsi un colorant azoïque stable (Perrin, Pierre, 1999 ; Zille, 2005).

### 1.5.3. Réactivité des colorants azoïques

L'introduction de groupes azo ou de groupes amine ou phénol entre deux noyaux aromatiques, conduit au déplacement du spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi la présence de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, augmente le phénomène de résonance et a une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyle (Bizani *et al.*, 2006 ; Mahmoodi *et al.*, 2005).

## 1.6. Nécessité de traiter les eaux contaminées en colorants

La présence de couleur et d'anneaux aromatiques sous forme d'amine aromatique dans les rejets de l'industrie textile, pose un problème pour l'environnement, car ces colorants sont dans la plupart du temps toxiques, non biodégradable et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques classiques (Zawlotzki *et al.*, 2004 ; Bizani *et al.*, 2006 ; Mahmoodi *et al.*, 2005 ; crepy, 2004).

Ainsi, le traitement des eaux résiduaires des industries utilisant les colorants doit être adapté à chaque cas particulier ; les possibilités suivantes entrent notamment en ligne de compte :

Détoxication : traitement par des réactifs de précipitation,

Déshuilage : Epuration mécanique,

Neutralisation: Décoloration,

Extraction: Epuration biologique,

Evaporation : Compensation en volume et en concentration,

Pour que le traitement soit bien fait, il est préférable dans des cas spéciaux :

- D'évacuer et de traiter séparément les diverses fractions d'eaux résiduaires polluées.
- De récupérer les solvants organiques.
- De neutraliser les influents acides (Meinck, Stooff, Kohlschutter, 1977).

#### **1.6.1. Toxicité des colorants azoïques**

La toxicité des colorants azoïques pourrait être liée, à la diminution de l'oxygène dissout dans les milieux aqueux et à la présence de substituants sur les noyaux aromatiques notamment les halogènes (particulièrement Cl) et les groupes nitro (-NO<sub>2</sub>). Par ailleurs leur non biodégradabilité est dû à leur poids moléculaire élevé et à leur structure complexe, ainsi les colorants azoïques sont peu disposés au catabolisme oxydatif dans les conditions environnementales aérobies, à cause de leur déficiences électronique, qui est généré par l'électro-attraction des groupes azo.

La présence de ces colorants dans l'eau potable avec des concentrations plus grande que 3,1 µg/L, engendre des problèmes de santé pour l'être humaine ( cancer). (Bae *et al.*, 2007; Van der Zee, 2002 ; Perrin, Pierre, 1999 ; Zawlotzki guivarch, 2004).

#### **1.6.2. Traitement des eaux contaminées**

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives :

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou par une séparation solide - liquide par des traitements physico-chimiques.

La deuxième étape se divise en trois types Physique, Chimique et Biologique (Edelahi, 2004 ; Swamy, 1998 ; Bizani *et al.*, 2006 ; Zawlotzki guivarch, 2004) :

- Physique
  - Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
  - Adsorption (sur charbon actif),
  - Osmose inverse, filtration,
  - Incinération.
- Chimique
  - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
  - Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),
  - Méthode compleximétrique,

- Résine échangeuse d'ions.
  - Biologique
- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Mais ces procédés ne conduisent pas à la minéralisation totale du colorant, ils ne font , en général, que déplacer la pollution d'une phase à une autre; il devient donc nécessaire de développer une méthode plus efficace pour le traitement des effluents du textile, permettant une minéralisation complète.

## ***PARTI B: Les procédés d'oxydation avancée***

### **1.1. Introduction**

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile, sont toxiques et non biodégradable et ne sont pas détruits par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, c'est pourquoi de nouvelles techniques, font l'objet d'un grand intérêt au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à une minéralisation complète de ces polluants. Se sont les procédés d'oxydation avancée (POAs),

### **1.2. Les procédés d'oxydation avancée**

Les POAs ont commencé à intéresser les chercheurs depuis les années 1970 pour le traitement des eaux contaminées, elles sont basées sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ), qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ( $E^0=2.8$  V) (Tableau 1.B.1).

Ces radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants parce qu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigence car :

- N'induisant pas de polluants secondaires.
- Non toxiques.
- Non corrosifs pour les équipements.
- Les plus rentables possible.
- Relativement simples à manipuler.

**Tableau 1.B.1 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau** (Edelahi, 2004, Lapertot, 2006)

<b>Oxydant</b>	<b>Potentiel d'oxydation (V/ENH)</b>
$\text{OH}^\bullet$	2,8
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,77
$\text{HO}_2^\bullet$	1,70
$\text{MnO}_4^-$	1,67
$\text{ClO}_2$	1,50
$\text{Cl}_2$	1,36
$\text{O}_2$	1,23

### 1.2.1. Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical  $\text{OH}^\bullet$  a attiré l'attention de la plupart de développeurs des technologies d'oxydation avancées, car ce radical est un oxydant extrêmement puissant, non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques. (Flotron, 2004).

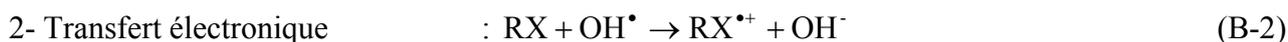
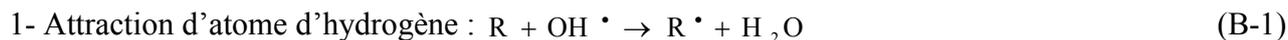
La forte réactivité de ce radical implique une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu. A titre d'exemple, le temps de demi-vie des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau et leur rayon de diffusion d'environ  $20 \text{ \AA}$ , leur constante cinétique d'ordre deux est généralement comprise entre  $10^7$  et  $10^{10} \text{ L.mol}^{-1}$  en solution aqueuse (Edelahi, 2004 ; Zawlotzki guivarch, 2004 ; Fdil, 2004).

Le radical hydroxyle peut réagit avec les différents composées organiques comme suit : (Zawlotzki guivarch, 2004 ; Edelahi, 2004)

1. réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques,
2. présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation,
3. réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire.
4. réagit plus rapidement avec les aromatiques porteurs de groupements activants (-OH, -NH<sub>2</sub>) qu'avec ceux présentant des groupements désactivant (-NO<sub>2</sub>, -COOH),
5. réagit plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les polysubstitués

### 1.2.2. Mécanisme de dégradation

Les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) réagissent avec les substituant selon trois types de réactions : (Zawlotzki guivarch, 2004; Edelahi, 2004 ; Lapertot, 2006)



### 1.3. Les différents procédés d'oxydation

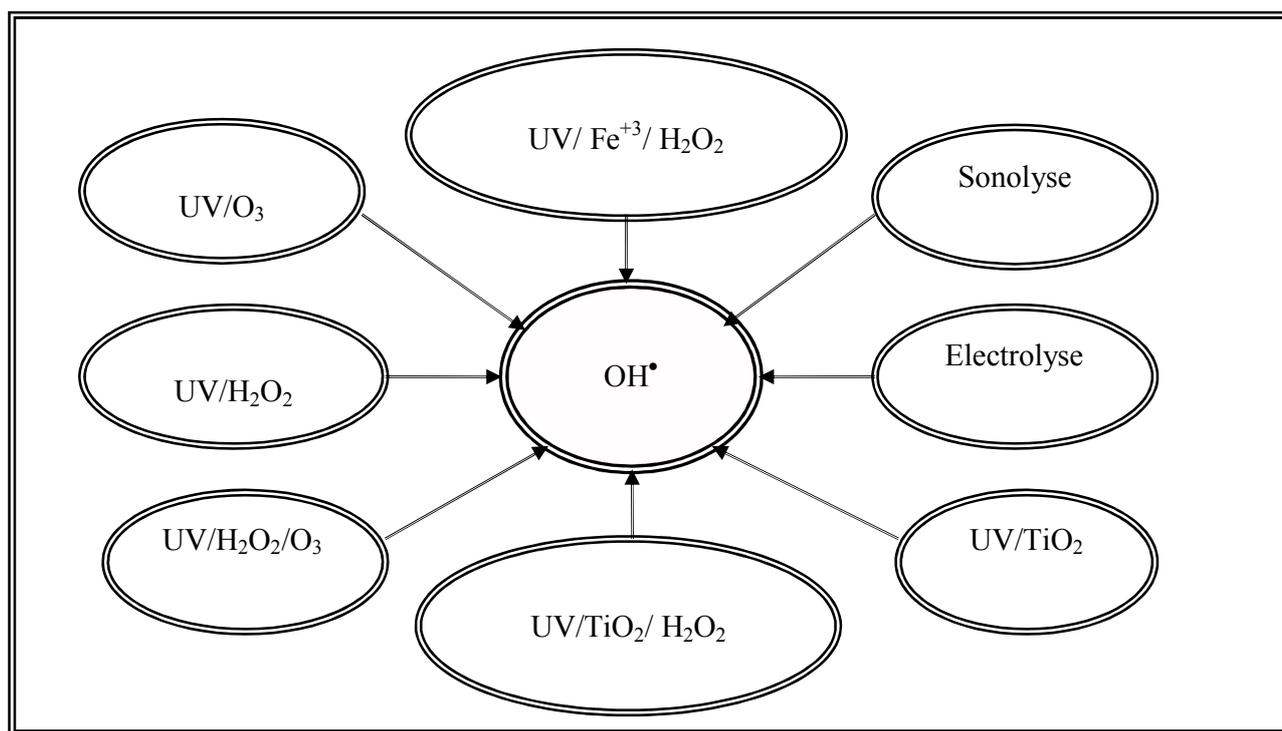
On peut distinguer quatre types de procédés d'oxydations avancées :

1. POA basés sur la photolyse (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
2. POA basés sur l'ozonation (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV),
3. POA basés sur la réaction de Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, électro Fenton),
4. POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub>/UV).

Ces AOP peuvent être classées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) tableau (1.B.2) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux OH<sup>•</sup> (produit chimique, électrochimique, sonochimique ou photochimique) Figure (1.B.1) (Lapertot, 2006).

**Tableau 1.B.2 : Classification des Procédés d'Oxydations Avancées**

Phase hétérogène	Phase homogène
La photocatalyse hétérogène (TiO <sub>2</sub> /UV)	UV
La radiolyse (Zawlotzki guivarch,, 2004; Fdil, 2004; Edelahi , 2004)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (Photochimie assisté)
Oxydation par voie humide (Fdil, 2004)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> / UV : Photo Fenton
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / (Fe <sup>3+</sup> )/UV Photo Fenton
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe(II) (Fenton)
	Photolyse de l'ozone (O <sub>3</sub> /UV)
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Photo-peroxonation (O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV)
	Les procédés électrochimiques d'oxydation



**Figure 1.B.1 : Principaux processus d'oxydation avancés (POAs)**

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, ainsi que la composition du milieu, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des  $\text{OH}^\bullet$  par des composés organiques et/ou inorganiques (Flotron, 2004 ; Huchon, 2006; Kuo, 2004).

Comme ce travail est consacré à l'étude de la photocatalyse des colorants azoïques, il serait utile de rappeler les principes de la photochimie.

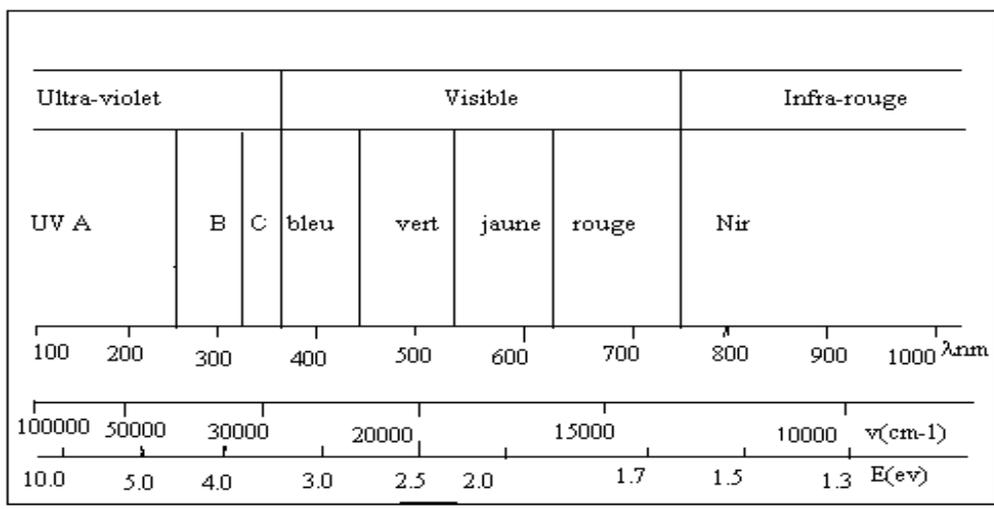
#### 1.4. Photochimie

Avant d'examiner les procédés photolyse et de photocatalyse, UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/  $\text{TiO}_2$  et (UV/ $\text{TiO}_2$ /  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), il convient de rappeler brièvement les principes de base de la photochimie.

##### 1.4.1. Absorption de la lumière

Les radiations impliquées dans des processus de type photochimique, au niveau des couches de valence des atomes ou des orbitales moléculaires est le plus souvent considérée, appartenant à un domaine de longueurs d'onde plus large que le seul spectre visible. La limite supérieure se situe dans l'infrarouge proche ( $\lambda = 2\mu\text{m}$ ). Le spectre s'étend également dans l'autre sens jusqu'à l'ultraviolet lointain et n'est limité conventionnellement qu'à partir de longueurs d'ondes auxquelles la radiation est

suffisamment énergétique pour provoquer l'excitation des électrons de couches profondes des atomes (rayonsX)(Jacques,Moser,2005)



**Figure 1.B.2 : Radiations impliquées dans des processus de type photochimique**

La valeur de l'énergie (E) transportée par une quantité de radiation (ou photon) est donnée par la relation de Planck :

$$E = hc/\lambda \text{ (Joul. photon}^{-1}\text{)} \tag{B-4}$$

h : constante de Planck,  $6.6210^{-34}$  Joul. s<sup>-1</sup>.photon<sup>-1</sup>

c : célérité de la lumière, m. s<sup>-1</sup>

$\lambda$  : longueur d'onde de la radiation (m).

Cette relation montre que les radiations UV produisent une énergie élevée (domaine spectral compris entre 200 et 400 nm).

Une radiation est considérée comme un flux de photons. Quand un flux photonique incident  $P_0$  (Einstein.s<sup>-1</sup>) passe à travers un milieu réactionnel, une partie de ce flux est absorbée ( $P_a$ ), une partie est réfléchie ( $P_r$ ) et une partie est transmise ( $P_t$ ).

$$P_0 = P_a + P_r + P_t \tag{B-5}$$

Le rapport du flux absorbé au flux incident est appelé facteur d'absorption  $\alpha$  :

$$\alpha = P_a / P_0 \tag{B-6}$$

On définit de même un facteur de réflexion R, et un facteur de transmission interne T :

$$R = P_r / P_0 \tag{B-7}$$

$$T = P_t / P_0 \tag{B-8}$$

La loi de Beer-Lambert permet d'obtenir le facteur de transmission d'un milieu homogène isotrope, irradié par un faisceau de lumière monochromatique et contenant une seule substance absorbant à la longueur d'onde d'irradiation :

$$T = P_t / P_0 = 10^{-\epsilon lc} = 10^{-D} \quad (\text{B-9})$$

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

$l$  : épaisseur irradiée (cm)

$c$  : concentration de l'espèce qui absorbe ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$D$  : densité optique =  $\epsilon lc$

Les facteurs d'absorption, de réflexion et de transmission ainsi que le coefficient d'extinction molaire dépendent de la longueur d'onde de la lumière incidente. Si le milieu réactionnel est composé de plusieurs substances absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, la densité optique suit une loi additive (Jacques, Moser, 2005).

### **1-4-2-Technologie relative de la photochimie**

La réalisation d'un système photochimique, dans de bonnes conditions demande une étude préliminaire approfondie afin de choisir deux parties essentielles de l'appareillage photochimique :

#### **► Le réacteur**

En ce qui concerne l'aspect photochimique de la construction d'un réacteur, trois points principaux sont à considérer :

1. Choix des matériaux de construction : matériaux transparents aux longueurs d'onde utilisées, matériaux réfléchissants pour éviter les pertes de la lumière.
2. Détermination de la géométrie du réacteur en fonction de la réaction photochimique à réaliser.
3. Mise au point, si nécessaire, d'un système de thermorégulation de la source lumineuse et/ou du mélange réactionnel, et prévision des mesures de sécurité.

#### **► La source lumineuse**

Il existe différentes sources lumineuses, leurs spectres d'émission, leur puissance et leur géométrie sont variables, ce qui nécessite le choix de la source la mieux adaptée à la réaction photochimique considérée, compte tenu du spectre d'absorption du réactif, de son état physique, de sa concentration ainsi que de la masse totale à transformer (Braun *et al.*, 1986)

Les sources lumineuses peuvent être différenciées selon la méthode de création des états excités dans les matériaux luminescents. Suivant leur principe de fonctionnement, on distingue :

- 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.
- 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, l'effet laser, est basé sur le phénomène d'émission stimulée, il permet de produire un faisceau de lumière cohérent, filiforme, de très forte intensité et de direction parfaitement définie. Alors que les sources citées précédemment émettent dans toutes les directions une lumière non cohérente
- 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 ce type de lampe il existe trois principaux types d'arcs à vapeur de mercure : basse pression, moyenne pression et haute pression (tableau 1.B-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 (Edelahi, 2004).

Ces différents types de sources présentent des bandes d'émission dans différentes zones spectrales appartenant à l'ultraviolet, au visible et/ou à l'infrarouge, comme le montre la figure (1.B.3). Ces zones peuvent se recouvrir d'une source à l'autre.

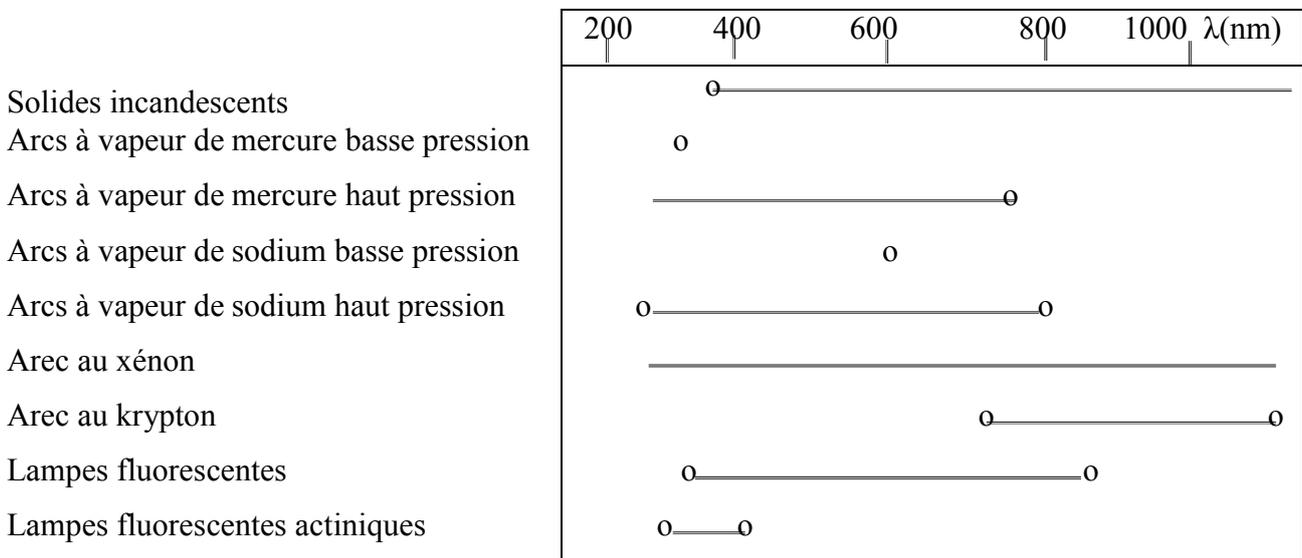


Figure 1.B.3 : Zones d'émission de quelques sources lumineuses

Le choix d'un type de source lumineuse sera 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 (Edelahi, 2004; Braun *et al.*, 1986).

**Tableau 1.B.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** (Edelahi, 2004; Braun *et al.*, 1986)

$\lambda$ (nm)	Pression de mercure (mmHg)	Type de lampe
184,9	$10^{-3}$ - 10	Basse pression
194,2		
253,7		
265,2	$10^3$	Moyenne pression
280,4		
296,7		
302,1		
312,6		
313,1		
334,1		
365,0	$8 \cdot 10^4$	Haute pression
366,3		
404,6		
407,8		
546,1		
577,0		
579,1		

### 1.4.3. Les réactions photochimiques

On parle d'une réaction photochimique, lorsque une molécule absorbe un photon dont l'énergie est au moins égale à la différence d'énergie entre l'orbitale occupée la plus élevée, et l'orbitale moléculaire vacante la plus basse. Dans le domaine de longueurs d'onde (200 à 700 nm) (Piscopo; Fdil, 2004), l'énergie d'un photon se situe entre  $10^{-18}$  et  $3 \cdot 10^{-19}$  J photon<sup>-1</sup> (600 et 180 KJmol<sup>-1</sup>). Donc seules les molécules nécessitant une énergie inférieure à 600 KJmol<sup>-1</sup> pourront atteindre un état

électroniquement excité. Ce domaine spectral peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation (photophysique ou photochimie).

Les processus photophysiques permettent à la molécule excitée de dissiper de l'énergie par désactivation radiative (ou luminescence) ou par désactivation non radiative.

Les processus photochimique permettent le transfert d'énergie non radiatif entre deux molécules.

Une molécule B (donneur), dans un état électroniquement excité  $B^*$ , peut transférer son énergie à une molécule A (accepteur). donc au cours de ce processus,  $B^*$  est désactivé et l'état excité  $A^*$  est produit.

De façon générale, un tel processus peut s'écrire :



Ces molécules électroniquement excitées peuvent subir un certain nombre de processus photochimiques primaires de désactivation : réarrangement, formation de radicaux, isomérisation et ionisation.

En photochimie, il est nécessaire de connaître le nombre de molécules transformées par photon absorbé. Pour cela, On définit un terme  $\Phi$  appelé rendement quantique correspondant au rapport du nombre de molécules ayant réagi, au nombre de photons absorbés par le système pendant le temps  $t$  (Fdil, 2004)

$$\Phi = \Delta n / N_a \quad (\text{B-12})$$

$\Delta n$ : nombre de molécules ayant réagi pendant un temps  $t$

$N_a$  : nombre de photons absorbés par le système pendant un temps  $t$ .

La détermination d'un rendement quantique nécessite la détermination du nombre de molécules ayant réagi, et la détermination du nombre de photons absorbés pendant un temps  $t$ , qui s'effectue par actinométrie. Suivant la valeur du rendement quantique d'une réaction photochimique, plusieurs processus peuvent être proposés :

- $\Phi = 1$  : chaque photon absorbé produit une transformation photochimique
- $\Phi < 1$  : d'autres processus de désactivation ou d'autres réactions entrent en compétition avec la réaction photochimique.
- $\Phi > 1$  : une réaction en chaîne peut se produire a partir d'un produit primaire. (Piscopo; Fdil, 2004)

### 1.5. Procédés basés sur la photolyse

L'utilisation de la lumière UV pour la photodégradation des polluants peut être classée selon deux principaux secteurs :

- Photodégradation directe, qui procède à l'excitation directe du polluant par la lumière UV.
- Photooxydation (photolyse combinée), qui comporte l'utilisation de la lumière UV et d'un oxydant, principalement le peroxyde d'hydrogène UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'ozone, UV/O<sub>3</sub> ou le réactif de Fenton, pour lancer l'oxydation, par la production des radicaux qui attaquent les polluants organiques (Lapertot, 2006 ; Cardona, 2001, Flotron, 2004).

#### 1.5.1. La photolyse (Photodégradation directe)

La photolyse est un processus photochimique qui est basé sur une interaction entre la lumière et la matière, lorsqu'un rayon de lumière travers une solution, le rayon peut être transmis, dispersé ou absorbé. Seule le dernier processus (et sous certaine condition) peut amener à une réaction chimique (Scheyer, 2004).

##### 1.5.1.1. Mécanismes d'oxydation

Dans un mécanisme d'oxydation en distingue, trois voies initiales, la première voie passe par un cation radicalaire, alors que les autres font intervenir soit l'oxygène soit un radical hydroxyle. Pour chacune de ces voies, la première étape consiste en l'absorption d'un photon par la molécule pour donner l'état excité :



Ce dernier (l'état excité) peut retourner à son état initial lorsqu'il réagit avec l'oxygène, ou générer un radical cation par un mécanisme de transfert d'électrons selon les équations :



Le radical cation formé peut réagir avec l'eau ou l'ion OH<sup>-</sup> pour donner un radical alcool qui par la suite peut, soit réagir avec une molécule d'oxygène pour générer une quinone comme produit majoritairement stable, soit se polymériser en l'absence d'oxygène (Flotron, 2004).



### ***1.5.1.2. Avantages et inconvénients***

Le système de décontamination de l'eau par UV possède de nombreux avantages. Le plus intéressant est que la désinfection ne s'accompagne de la formation d'aucun produit de réaction avec les matières organiques de l'eau. L'utilisation de l'appareil est simple, il est adaptable sur un circuit de distribution d'eau déjà en place, son entretien réduit et son coût de fonctionnement est relativement bas.

Ces avantages sont contrecarrés par quelques inconvénients majeurs. Il n'y a pas de possibilité d'apprécier de façon immédiate l'efficacité du traitement par la mesure d'un résiduel comme dans le cas d'un oxydant chimique. Il n'y a pas d'effet rémanent. L'emploi de la désinfection par UV est donc réservé à la désinfection d'eaux dont le circuit de distribution est court et bien entretenu.

### **1.5.2. UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (photolyse combinée)**

Le couple UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été employé la première fois par Koubeck (1975), pour la désintoxication de l'eau. La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière aux longueurs d'onde plus basses que 360 nm. La densité optique de la solution de peroxyde d'hydrogène augmente avec le pH car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) absorbe mieux que la forme moléculaire H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Kenfack, 2006 ; Murillo, 2004).

L'addition du peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel irradié, améliore l'efficacité de l'oxydation par la formation des radicaux hydroxyles (Flotron, 2004).

#### ***1.5.2.1. Stabilité et propriétés physiques de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>***

En 1818 Thénard a découvert un composé incolore, d'une viscosité supérieure à celle de l'eau, qui comporte deux liaisons O - H dans deux plans presque perpendiculaires; C'est le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Comme tous les composés peroxocomposés, le peroxyde d'hydrogène comporte un ponts O-O qui ont une liaison instable, la rupture de cette liaison peroxydique conduit à la génération des radicaux hydroxyles, le tableau suivant résume quelques propriétés physiques du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Kenfack, 2006 ; Murillo, 2004)

**Tableau 1.B.4 : propriétés physiques du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Masse molaire, g/mol	34,016
Densité à 4°C, g/mL	1,465
Température de fusion, °C	-0,89
Température d'ébullition, °C	151,4
Chaleur spécifique d'évaporation, KJ. mol <sup>-1</sup>	46,65
Chaleur de décomposition à 25°C, KJ. mol <sup>-1</sup>	98,02
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l) > H <sub>2</sub> O (l) + ½ O <sub>2</sub> (g)	
Constante de dissociation, KJ. mol <sup>-1</sup>	2,4 * 10 <sup>-12</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O - HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (g) + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	

**1.5.2.2. Mécanismes d'oxydation**

Les composés peroxygénés présentent généralement deux types de réactivité : une directe ou moléculaire et un autre indirecte ou radicalaire.

**a- Réactivité moléculaire**

Le peroxyde d'hydrogène peut comporter comme un acide faible ou un composé amphotère d'oxydoréduction.

1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme un acide faible.

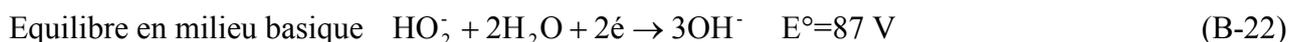
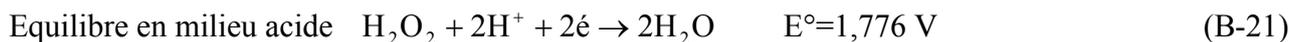
Le peroxyde d'hydrogène réagit en milieu aqueux comme un acide faible en produisant des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> :



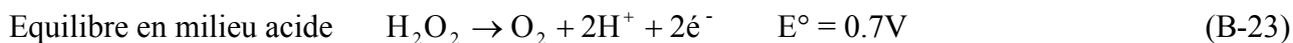
$$K_a = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 2.4 \cdot 10^{-12} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad \text{p}K_a = 11.6 \quad (\text{B-20})$$

2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme un amphotère d'oxydoréduction.

Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se comporte comme **un oxydant**:



Comme **un réducteur** :



***b- Décomposition et réactivité radicalaire***

Le peroxyde d'hydrogène peut participer à de nombreuses réactions radicalaires grâce à la production de radicaux OH<sup>•</sup>. La production de ces radicaux peut être due au moins à l'un de facteurs suivants (Murillo, 2004) :

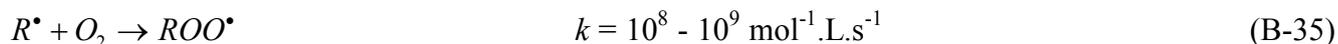
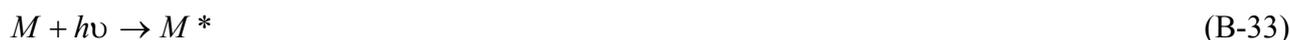
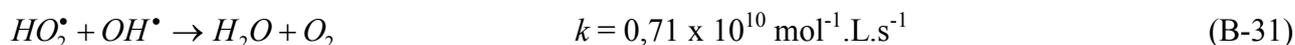
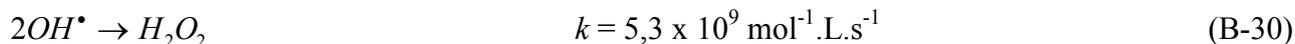
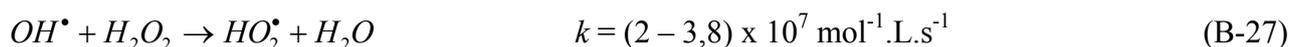
a) des catalyseurs métalliques ou à l'action de l'ozone.

b) photolyse du peroxyde d'hydrogène.

L'excitation du peroxyde d'hydrogène par un photon d'une longueur d'onde UV de 200 à 280 nm, génère des radicaux hydroxyles avec un rendement quantique de deux OH<sup>•</sup>:



La production efficace et rapide de radicaux OH<sup>•</sup> permet de créer les réactions radicalaires suivantes : (Kenfack, 2006; Flotron, 2004)



L'ensemble de ces réactions est illustré sur la figure (1.B.4) suivant (Flotron, 2004 ; Cardona, 2001 ; Miguel, 2003).



4- La présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition de  $H_2O_2$  en deux radicaux  $OH^\bullet$

5- Pour des concentrations très élevées, le  $H_2O_2$  devient un extracteur des radicaux hydroxyles et donc diminue la vitesse de dégradation.

## 1.6. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs

### 1.6.1. Catalyseur.

Un catalyseur est une substance (homogène ou hétérogène), qui augmente notablement la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible, par diminution de l'énergie d'activation et sans être transformée de manière définitive (Huchon, 2006; Fdil, 2004).

Le choix d'un catalyseur peut reposer sur :

- la sélectivité : Un catalyseur sélectif va favoriser la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires.
- La durée de vie, une faible quantité de catalyseur doit pouvoir survivre à plusieurs cycles de réaction.

### 1.6.2. Les matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence égale à  $h\nu_0$ , l'excitation de ce dernier par un photon  $h\nu$  comporte les points suivants (Yang, 2007 ; Huchon, 2006 ; Chaplins, 2000; Fdil, 2004). :

#### -1- $h\nu > h\nu_0$

Quand un photon ayant une énergie supérieure à  $h\nu_0$  est absorbé par un photocatalyseur, certains de ses électrons de valence peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. Il y a formation d'une paire électron/trou, l'énergie restante ( $h\nu - h\nu_0$ ) est perdue comme chaleur. La présente partie de déperdition d'énergie peut être réduite en choisissant la lampe UV avec la longueur d'onde principale appropriée.

#### -2- $h\nu < h\nu_0$

Un photon ayant une énergie inférieure à  $h\nu_0$  ne peut pas exciter une paire d'électron trou, et il est gaspillé comme chaleur. Ce genre de photons peut être diminué en améliorant la technologie de fabrication des lampes UV.

#### -3- Énergie réfléchie de lumière

Quand la lumière UV illumine la surface des catalyseurs, une certaine lumière est réfléchie par les catalyseurs. Une part de la lumière non réfléchie est absorbée par la surface des catalyseurs, et l'autre

partie est absorbée par la surface d'autres objets. Nous pouvons diminuer ces déperditions d'énergie en diminuant la réflectivité des catalyseurs.

#### 4- Energie de lumière transmise

Une partie de la lumière qui illumine la surface des catalyseurs traverse les catalyseurs et est absorbée par des appuis. Ces déperditions d'énergie peuvent être évitées en augmentant l'épaisseur des films de catalyseur.

#### 5- Energie de recombinaison de l'électron trou

Dans le cas des métaux, la durée de vie des électrons et des trous excités est extrêmement courte à cause de la densité d'états continue. Lors de l'excitation des paires électron/trou par des photons recombinants, ces photons ne sont pas utilisés efficacement mais sont libérés comme chaleur. Le taux de recombinaison de l'électron/trou augmente relativement au taux de transfert dièdre de charge avec l'augmentation de l'intensité de la lumière, qui mène à une faible efficacité de quantum. La présente partie d'énergie peut être diminuée en employant des intensités de la lumière appropriées (Chaplns, 2000 ; Huchon, 2006; Yang, 2007)

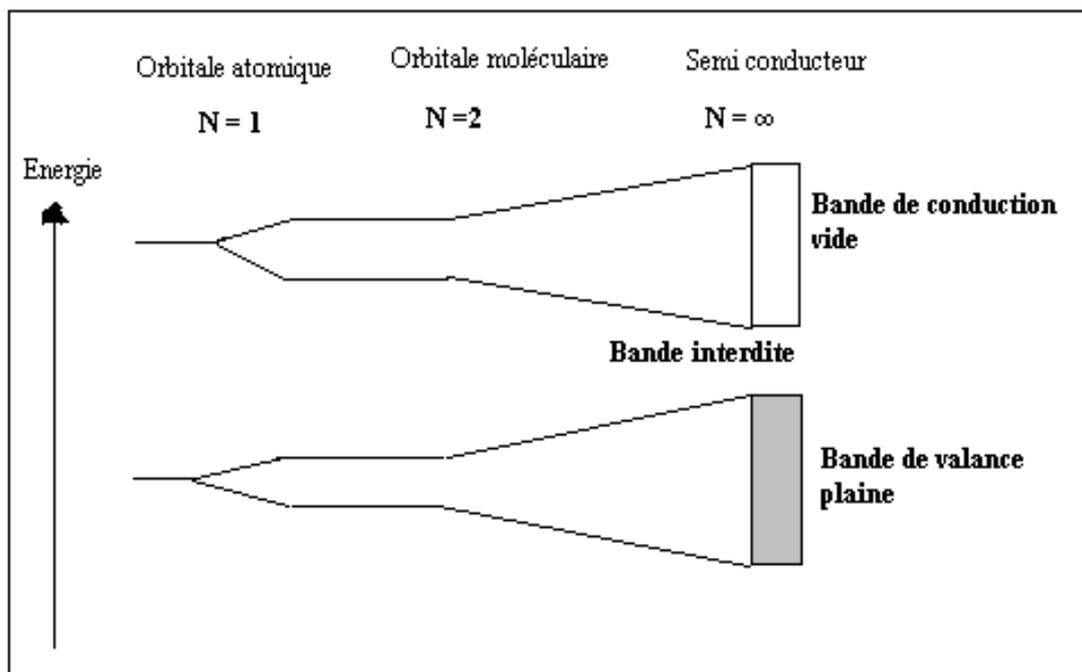


Figure 1. B.5 : Niveaux d'énergie des électrons dans un solide semi-conducteur (Chaplns ,2000

### **1.6.2.1. L'oxyde de titane**

#### **a. Caractéristiques du l'oxyde de titane**

Parmi les divers photocatalyseurs, l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est à l'heure actuelle le semi conducteur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa non toxicité et de sa stabilité, il est utilisé dans la fabrication de peintures (55-60%), de plastiques (15-20%) et de papier (15%). Il est aussi employé dans la pigmentation d'encre d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles, de fibres synthétiques, de céramiques, de ciments blancs et de cosmétiques (Piscopo ; Chaplins, 2000 ; Huchon, 2006).

Il peut être utilisé soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement, soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, plaques).

Les propriétés et les applications exceptionnelles de  $\text{TiO}_2$  dépendent de son état cristallin de phase, sa dimension et sa morphologie (Li *et al.*, 2006).

#### **b. Structure du l'oxyde de titane $\text{TiO}_2$**

Le dioxyde de titane existe à l'état naturel sous les formes allotropiques : anatase, rutil, brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute – pression, ce qui s'explique par les structures schématisé ci-dessous, comme il peut accepter les formes non stœchiométriques de type  $\text{TiO}_{2-x}$  ou  $\text{TiO}_{2+x}$ . On le trouve commercialement sous la forme de rutil (figure 1.B.6) ou d'anatase (figure 1.B.7) (Musseau, 1999 ; Chaplins, 2000).

les structures (rutil et anatase) possèdent un réseau tétraédrique, ou chaque ion  $\text{Ti}^{4+}$  est au centre d'un octaèdre formé par six ions  $\text{O}^{2-}$ , ces deux structures diffèrent l'une de l'autre, par la distorsion et l'enchaînement de chaque octaèdre. Pour le rutil, chaque octaèdre d'oxygène, est en contact avec dix autres, alors que dans la structure anatase, chaque octaèdre d'oxygène possède huit voisins (Piscopo, Chaplins, 2000).

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures.

Les phases haute pression ont une structure columbite ( $\beta$ - $\text{PbO}_2$ ), avec des octaèdres  $\text{TiO}_6$  qui partagent deux arêtes, les arêtes partagées ont des distances O-O plus petites.

La forme commerciale la plus utilisée est le P25 Degussa. Il s'agit d'un oxyde complexe où coexistent les phases rutil et anatase. Le contact intime entre ces deux phases peut expliquer sa très grande activité photocatalytique (Chaplins, 2000)

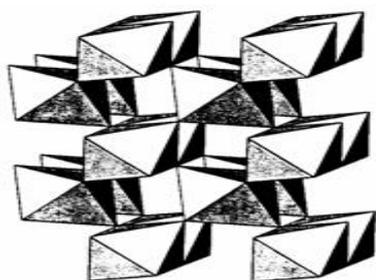


Figure 1.B.6: Structure cristallographique de rutile



Figure 1.B.7: Structure cristallographique de l'anatase

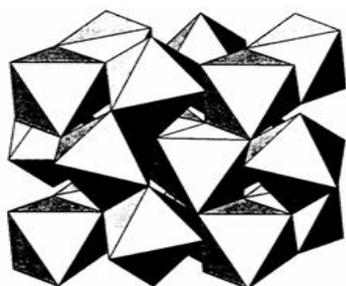


Figure 1.B.8: Structure cristallographique de la brookite

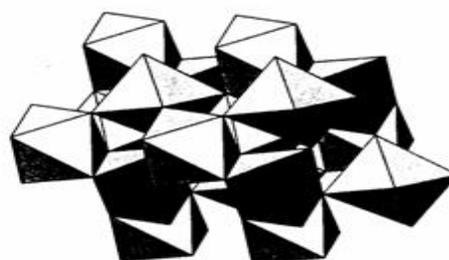


Figure 1.B.9: Structure cristallographique des phases haute pression

Et on décrit les Paramètres cristallins pour le rutile et l'anatase :

**Tableau 1.B.5 : Paramètres cristallins des structures rutile et anatase du TiO<sub>2</sub> (Piscopo; Chaplins, 2000)**

	<b>Rutile</b>	<b>Anatase</b>
<b>Liaison Ti-O équatoriale (Å)</b>	1.947	1.934
<b>Liaison Ti-O axiale (Å)</b>	1.982	1.980
<b>O-Ti-O = <math>\alpha</math>(°)</b>	81.12	78.10
<b>Ti-O-Ti(°)</b>	98.88	156.20
<b>Ti-Ti</b>	2.96	-
<b>Eg (ev)</b>	3.1	3.2
<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	4.250	3.894
<b><math>\Delta G_f</math> (Kcal/mole)</b>	-212.8	-211.6

Dans le tableau (1.B.6) quelques caractéristiques physico-chimiques des différentes forme de  $\text{TiO}_2$ : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute – pression (Vinod. et al, 2006 ; Piscopo ; Musseau, 1999 ; Zawlotzki guivarch.,2004).

**Tableau 1.B.6 : Propriétés physiques des différents  $\text{TiO}_2$  commerciaux et synthétisés.**

	<b>Degussa P25</b>	<b>Anatase</b>	<b>Rutile</b>	<b>PC 50</b>	<b>PC 100</b>	<b>PC 105</b>	<b>PC 500</b>
<b>Composition</b>	80% anatase 20% rutile	Anatase	Rutile	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase
<b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	55	12	6	51	90	85	>250
<b>Taille des cristaux (nm)</b>	21	300	1000	20	15	15	5
<b>pH en solution [<math>\text{TiO}_2</math>]=10 g/L</b>	3 – 4			2,5 – 4,5	1,5 – 3,5	3,5 – 5,5	5 – 7,5

**c. Les avantages de l'application de  $\text{TiO}_2$  comme catalyseur** (Konstantinou and Albanis, 2004) :

- $\text{TiO}_2$  est biologiquement et chimiquement assez inerte.
- $\text{TiO}_2$  est peu coûteux et réutilisable.
- Il n'induit pas de résistance au transfert de masse.
- Il peut être utilisé aux conditions ordinaires (atmosphériques, l'oxygène étant employé comme oxydant)
- $\text{TiO}_2$  peut mener à la minéralisation du carbone organique en  $\text{CO}_2$ .
- $\text{TiO}_2$  a une stabilité chimique relativement élevée en grande partie disponible, non toxique

#### **1.6.2.2. L'oxyde de zinc (ZnO)**

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a été étudié dans les années 70. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis deux à trois ans en raison de ses propriétés fondamentales attractives, de son large gap direct, de sa grande énergie de liaison d'excitation, de sa structure cristallographique de type hexagonale compacte stable et de sa non-toxicité (Bailleux, 2003 ; Ozerov *et al.* 2000 ; Faÿ, 2003 ; Peternel *et al.*, 2007). Le tableau suivant présente quelques propriétés du ZnO.

**Tableau 1.B.7: Propriétés électriques du ZnO** (Xiao *et al.*, 2006 ; Santailier *et al.*, 2007 ; Morhain, 2004).

<b>Propriétés électriques</b>	
Energie de cohésion de la liaison Zn-O (eV)	-5,658
Point de fusion à 1.06 Bars (°C)	1975
Chaleur spécifique ( $\text{w.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) à 20°C	37
à 1000°C	4
$E_g$ (eV) à 27°C.	3.1~3.2
La force de cohésion des excitons (meV).	60
Liaison Zn-O (Å).	2,016
Liaison O-O (Å).	5,303
Liaison Zn-Zn (Å).	5,304
masse volumique ( $\text{gcm}^{-3}$ )	5.72

### 1.6.3. La photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub>

La photocatalyse hétérogène est apparue dans les années 1972, quand Fujishima et Honda ont rapporté la décomposition photocatalytique de l'eau sur les électrodes TiO<sub>2</sub>, ce dernier a été employé avec succès dans la dégradation d'une grande variété de contaminants, y compris les alcanes, les alcools, les acides les carboxyliques, les alcènes, les phénols, les colorants, les hydrocarbures aromatiques, les alcanes et alcènes halogénés, les agents tensioactifs, et les pesticides (Lapertot, 2006; Kuo, 2004). Donc la décomposition photocatalytique des contaminants consiste à irradier un semi-conducteur naturellement ou artificiellement.

Parmi les catalyseurs les plus communément rencontrés : TiO<sub>2</sub>, ZnO et CdS, l'utilisation des semi-conducteurs TiO<sub>2</sub> et de ZnO comme photocatalyseur a été de grand intérêt vu leur rendement élevé, stabilité photochimique, leur inertie de point de vue chimique et biologique, leur nature non toxique et leur faible coût, particulièrement quand la lumière du soleil est employée comme source d'irradiation. L'efficacité de la dégradation par photochimie est alors considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes (Fdil, 2004 ; Miguel, 2003 ; Peternel *et al.*, 2007 ; Zawlotzki guivarch, 2004).

### ***1.6.3.1. Principe de la photocatalyse***

Le principe de la photocatalyse consiste à éclairer un semi conducteur avec une source de lumière ultraviolet. Cette configuration entraîne une réaction physico-chimique qui détruit la plupart des polluants non biodégradables présents dans l'eau en les transformant en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (Zawlotzki guivarch, 2004 ; Edelahi, 2004; Fdil, 2004). Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes consécutives qui influencent de manière plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation, ces cinq étapes sont (Chitoure, 1981 ; Piscopo A ; Guenais, 2001 ; Vasanth *et al.*, 2004) :

- 1- Transfert des réactifs vers la surface du solide.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Interactions entre réactifs adsorbés à la surface.
- 4- Désorption des produits de la surface catalytique.
- 5- Transfert des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion.

Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite (Guenais, 2001).

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

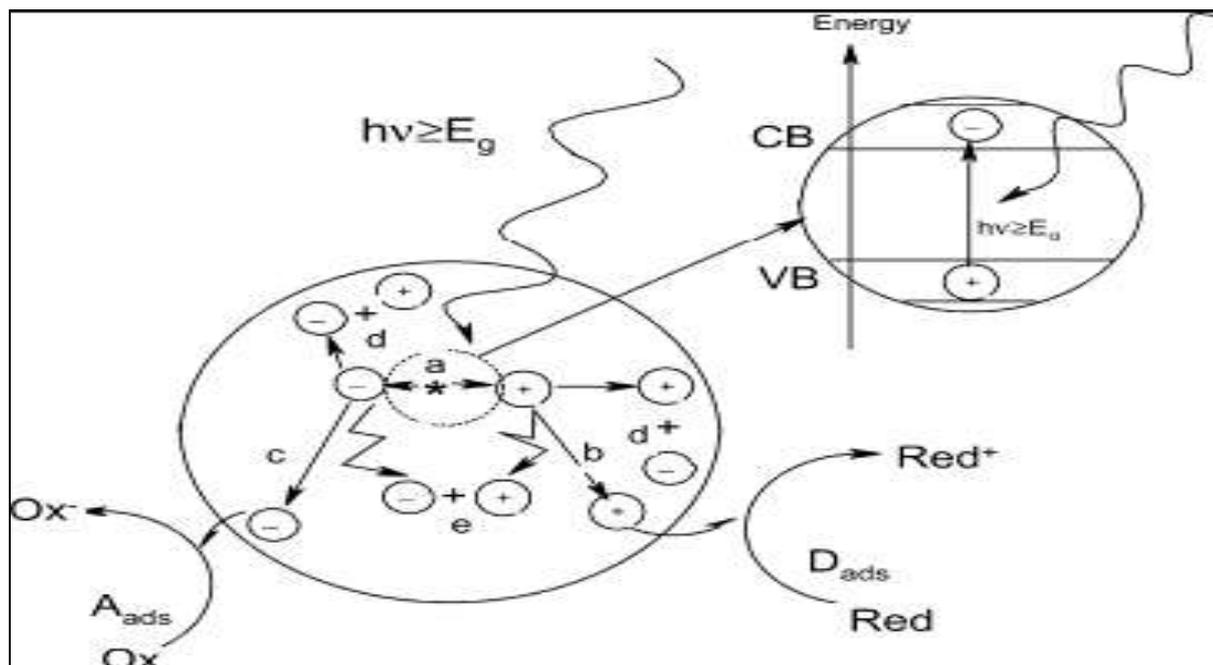


Figure 1.B.10 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de paire électron trou, (b) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (d) et (e) recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO<sub>2</sub> respectivement

La figure B.10 résume les phénomènes se produisant lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, ici TiO<sub>2</sub> (Huchon, 2006).

Ces phénomènes sont détaillés dans :

#### ► Génération de paire électron trou

La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'une paires électron/trou ( $e^-/h^+$ ), un électron dans la bande de conduction et un trou positif sur la bande de valence, où leur potentiel redox est (-0,52 V, +2,53) respectivement.



L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons et de manière similaire, l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des phototrous. Des réactions d'oxydoréductions sont alors possibles (Bizani et al., 2006; Chaplins, 2000 ; Cardona, 2001; Huchon, 2006) .

► **Réduction d'un accepteur d'électron**

Les électrons doivent être rapidement capturés par un accepteur d'électrons, en générale l'oxygène moléculaire de l'air présent en large excès par rapport aux produits oxydables jouera le rôle d'accepteur d'électrons naturel. Il a été établi que la réaction d'un électron avec l'oxygène forme un radical ion superoxyde  $O_2^{\bullet-}$  (équation B-38) ainsi que son acide conjugué  $HO_2^{\bullet}$  (radical hydroperoxyde) (équation B-39) (Chaplns.Y, 2000 ; Cardona, 2001 ;Beydoun, 2000 ;Edelahi, 2004 ; Kuo, 2004) :

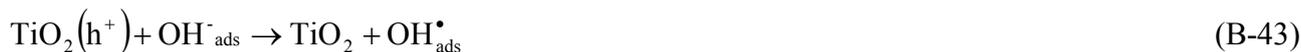


L'ion superoxyde  $O_2^{\bullet-}$  peut réagir avec  $H_2O$  pour donner  $OH^{\bullet}$ ,  $OH^-$  et  $O_2$  comme il est montré par les réactions suivantes :



► **Oxydation d'un donneur d'électron**

Tandis que les  $h^+$  (trous positifs) sont capables de réagir avec un donneur d'électrons tel que le réactif RH adsorbé à la surface du catalyseur pour donner une espèce radicalaire très réactive  $R^{\bullet}$ ; ils pourront réagir aussi avec l'eau adsorbée ; déjà présente dans le milieu ou produite pendant la réaction pour former des radicaux hydroxyles  $OH^{\bullet}$  selon les réactions suivantes (Zawlotzki guivarch, 2004; Bizani *et al.*,2006; Karkmaz *et al.*, 2004; Chaplns,2000 ; Edelahi , 2004 ; Beydoun, 2000 ; Kuo,2004) :



► **Recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO<sub>2</sub>**

Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes (dégageant de l'énergie sous forme de chaleur ou de lumière) soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoqué par la courbure des bandes. Il est nécessaire d'empêcher l'accumulation des électrons à la surface des particules de catalyseur, car une telle accumulation augmenterait la vitesse de recombinaison des électrons et des trous.

Dans le cas des colorants qui ont une capacité d'absorber une partie de la lumière visible, un autre mécanisme de dégradation lié à la lumière visible est produit suivant les réactions (B-44, B-45) (Huchon, 2006; Fdil, 2004 ; Edelahi, 2004 ; Bizani *et al.*, 2006 ; Karkmaz *et al.*, 2004 ; Beydoun, 2000):



**1.6.3.2. Paramètres affectant le procédé photocatalytique**

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique ; une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapports avec les caractéristiques du photocatalyseur.

Les paramètres opératoires ou extrinsèques sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, le débit de circulation, le débit de l'oxygène et la présence des ions en solution.

Les paramètres en rapport avec les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, taille des cristallites... (Fdil, 2004 ; Beydoun, 2000 ; Hadj Salah, 2004).

**1.6.3.3. Les réactions cinétiques**

Le modèle de Langmuir Hinshelwood reste le modèle le plus répandu en photocatalyse hétérogène et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique de nombreux composés.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes (Huchon, 2006) :

- à l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe,
- une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption,

- l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface,
- la vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution,
- les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique ( $V$ ) est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur, notée ( $Q$ ), ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté ( $\theta$ ).

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_{LH}\theta = k_{LH} \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad (B-46)$$

D'après l'équation de Langmuir qui décrit l'adsorption (chapitre 3)

$$Q_e = \frac{k_{ads}Q_{max}C_e}{1 + k_{ads}C_e} \quad (B-47)$$

Il vient donc directement l'expression suivante de la vitesse initiale  $V_{LH}$  comme fonction de la concentration  $C$  :

$$V_{LH} = \frac{k_{ads}k_{LH}C}{1 + k_{ads}C} \quad (B-48)$$

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1 + k_{ads}C'_0}{k_{LH}k_{ads}C'_0} \Rightarrow \frac{1}{k_{LH}} + \frac{1}{k_{ads}k_{LH}C'_0} \quad (B-49)$$

La linéarité du tracé de  $\frac{1}{V_0}$  en fonction de  $\frac{1}{C'_0}$  permet de vérifier l'adéquation des cinétiques de dégradation au modèle de Langmuir Hinshelwood. L'ordonnée à l'origine de la droite donne  $1/k_{LH}$  et la pente de la droite donne  $1/k_{LH}k_{ads}$  (Beydoun, 2000 ; Huchon, 2006).

#### ***1.6.3.4. Applications spécifiques à la photocatalyse***

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier (Flotron, 2004) :

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...)
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

### ***1.6.3.5. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse***

► ***Les avantages de la photocatalyse*** ((Yong *et al.*, 2006 ; Chantal *et al.*; Bizani *et al.*, 2006 ; Mahmoodi *et al.*, 2005 ; Zawlotzki *et al.*, 2004)

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- La minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à la basse température
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- $\text{TiO}_2$  Synthétisé à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique
- Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante
- Effet bactéricide fort.
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.
- Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.
- Faible perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique

► ***Les inconvénients de la photocatalyse***

- Limitation par le transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction
- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

## PARTIE C : ADSORPTION

### 1.1. Introduction

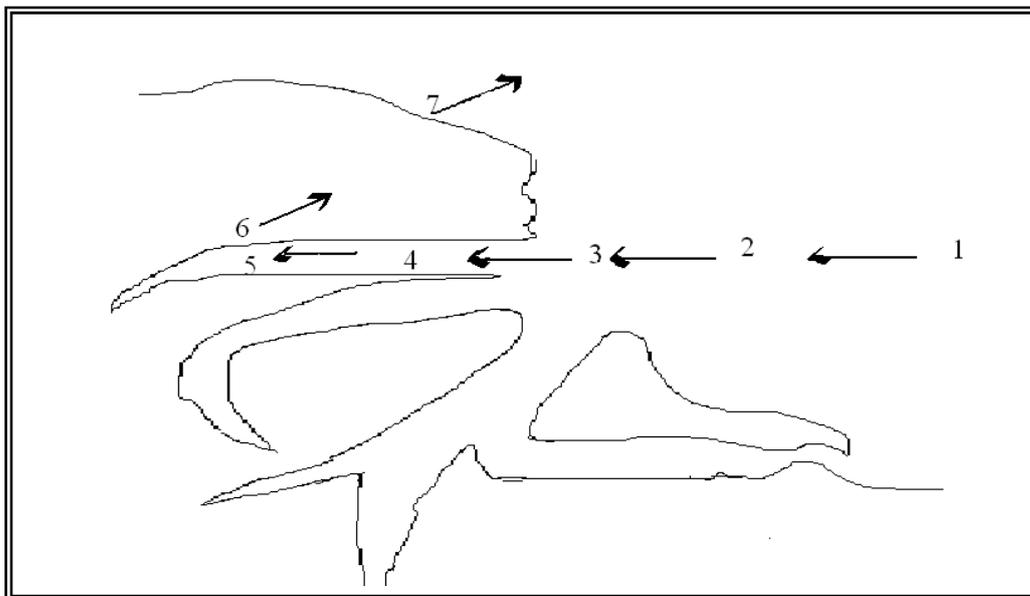
L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. On peut également noter que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide, donc elle joue un rôle déterminant dans les processus photocatalytique (Moreau, 2003; Beckman, 1999).

### 1.2. Transfert de masse et adsorption sur un solide

L'adsorption est un processus exothermique qui correspond à des interactions adsorbat – surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes (Chitour, 1981,1979 : Huchon, 2006):

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide
3. Diffusion dans le volume poreux, Lente
4. Adsorption en surface, Très rapide
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
- 6 et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide

L'adsorption est habituellement décrite par les isothermes, c.-à-d., les fonctions qui relient la quantité l'adsorbat sur d'adsorbant, avec la pression (si gaz) ou la concentration (si liquide) (Chitour, 1981).



**Figure 1.C.1 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse (Huchon, 2006 ; Gomella, 1973)**

### 1.3. Le phénomène d'adsorption

Il existe deux modes d'adsorption (Huchon, 2006)

#### 1.3.1. L'adsorption physique

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, , il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée (Chitoure, 1979). Elle est non spécifique et en général réversible, ou l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales (Beckman, 1999 ; Huchon, 2006).

#### 1.3.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique.

La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifique (Chitour , 1986 ; Slasli, 2002 ; Huchon, 2006).

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire (Beckman, 1999 ; Chitoure, 1979). On peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isotherme et isobares; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbé augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées.

Tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

**Tableau 1.C.1: principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique** (Chitoure, 1979,1981 ; Vasanth *et al.*, 2004).

Propriété	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
-Chaleur d'adsorption	Environ 5Kcal/mol	Environ 10Kcal/mol
-Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
-Liaison entre gaz –solide	Physique	Chimique
- spécificité cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)	Processus spécifique
-Désorption	Facile	Difficile
-La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
-La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
- Les énergies de liaison	0 et 40 KJ/mol	>40 KJ/mole
- prise de saturation	phénomènes multicouches	phénomènes monocouche
- nature de sorbat	la quantité d'adsorbat enlevée dépend davantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant	dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat

#### 1.4. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée  $Q_e$  (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration  $C_e$  (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ( $Q_e = f(C_e)$ ), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi les quels l'isotherme de Freundlich et d'isotherme de Langmuir (Huchon, 2006; Rawajfih, 2006).

### 1.4.1. Isotherme de Freundlich

En 1894 Freundlich et Küster a édité une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. Caractérisés par le facteur  $1/n$  d'hétérogénéité elle décrit l'adsorption réversible et n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (C-1)$$

Où ( $Q_e$ ) est la concentration en colorant d'équilibre sur l'absorbant (mg/g), ( $C_e$ ) est la concentration en colorant d'équilibre en solution (mg/L),  $k_F$  est la constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de sorption du sorbant, et  $1/n$  est le facteur d'hétérogénéité. (Vinod *et al.*, 2006 ; Özcan *et al.*, 2004 ; Beckman, 1999).

Si ( $1/n$ ) est égal à l'unité l'adsorption est linéaire. Ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (comme dans le modèle de Langmuir) de point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbant et l'adsorbant.

Si la valeur de  $1/n$  est plus petite que 1, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas, de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent.

Quand la valeur de  $1/n$  est plus grande que 1, le lien d'adsorption devient faible; l'adsorption est défavorable en raison des diminutions de capacité d'adsorption (Özcan *et al.*, 2004; Rawajfih, 2006).

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente (Beckman, 1999 ;Özcan and Özcan, 2004 ; Rawajfih, 2006 ; Kankou, 2004) :

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (C-2)$$

### 1.4.2. Isotherme de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé (Chitour, 1979). Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène (Beckman, 1999 ; Bouberka et al, 2006).

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes: (Bouras, 2003 ;Beckman, 1999; Chitour, 1979) :

- 1) la surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène)
- 2) les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autres. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées),

- 3) toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme,
- 4) à adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées,
- 5) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité,
- 6) un site ne peut adsorber qu'une seule molécule,
- 7) la réaction d'adsorption est réversible.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivant :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} k_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (\text{C-3})$$

Où ( $Q_e$ ) est la concentration en colorant d'équilibre sur l'adsorbent (mg/ g), ( $C_e$ ) est la concentration en colorant d'équilibre en solution (mg /L),  $Q_{\max}$  est la capacité de monocouche de l'adsorbant (mg /g), et  $k_L$  est la constante d'adsorption de Langmuir (L /mg) (Özcan and Özcan, 2004; Özcan *et al.*, 2006; Messina *et al.*, 2006).

### 1.5. Cinétique d'adsorption

Les lois précédentes se rapportant aux états d'équilibre c'est-à-dire à la limite qui ne peut être dépassée pour C si on laisse tout le temps aux processus de se dérouler jusqu'à leur fin.

Mais il y a un autre aspect, celui de la vitesse de déroulement des processus avant d'atteindre le site actif. Cette vitesse sera commandée par:

- Les conditions de transfert des molécules du corps à adsorber du sein du liquide jusqu'à la surface d'adsorbant.
- La concentration du soluté à adsorber.
- La surface offerte, qui est liée à la quantité de corps adsorbant et à sa surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) (Gomella, 1973).

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat (Bouras, 2003).

L'étude cinétique de l'adsorption est souhaitable car elle fournit des informations au sujet du mécanisme de l'adsorption importante pour l'efficacité du processus.

Il y'a trois modèles de cinétiques : l'équation du premier ordre, l'équation de pseudo second ordre et une équation de diffusion d'intraparticule. Ces modèles sont examinés ici pour établir le mécanisme d'adsorption et interpréter les données expérimentales:

L'expression de premier ordre (l'équation du taux du Lagergren) est donnée par

$$\frac{1}{Q_t} = \left( \frac{K_{ads}}{Q_e} \right) \left( \frac{1}{t} \right) + \frac{1}{Q_e} \quad (C-4)$$

Où "  $Q_e$  " et "  $Q$  " sont les quantités du colorant adsorbé à l'équilibre et en temps  $t$ , on  $mg/g$ , et  $K_{ads}$  est la constante de premier ordre.

Les valeurs de  $\log(Q_e - Q)$  ont été calculées à partir des données cinétiques et tracées en fonction du temps (Jain *et al.*, 2003 ; Özcan *et al.*, 2006).

L'équation de pseudo second ordre a été examinée pour établir le mécanisme d'adsorption

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{KQ_{max}^2} + \left( \frac{1}{Q_{max}} \right) t \quad (C-5)$$

Où  $Q_t$  est la quantité de colorant adsorbée au temps  $t$  ( $mg/g$ ),  $Q_{max}$  est la capacité maximum d'adsorption ( $mg/g$ ) et  $K$  est la constante de taux de l'adsorption de pseudo deuxième ordre ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ).

L'équation de diffusion intraparticulaire peut être écrite comme suivant:

$$Q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (C-6)$$

Où  $C$ , l'ordonnée à l'origine; et  $K_p$ , la constante de taux de diffusion intraparticulaire ( $mole \ g^{-1} \ min^{-1/2}$ ) (Özcan *et al.*, 2006 ; Tahir *et al.*, 2006 ; Bouberka *et al.*, 2006 ; Özcan and Özcan., 2004 ; Bulut *et al.*, 2006).

## 1.6. Conclusion

La pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale, en effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature.

Parmi ces rejets, ceux de l'industrie textile, chargé en colorants, sont responsables de nuisances dans la mesure où la plupart d'entre eux sont toxiques et non biodégradables.

Le traitement de ces rejets par les méthodes classiques est souvent inopérant , pour cette raison d'autres méthodes à faible coût sont employées pour leur destruction , parmi les quelle, les procédés d'oxydation avancées dont la photocatalyse , génèrent des radicaux hydroxyyles qui mènent à une minéralisation complète des polluants.

Plusieurs travaux indiquent que l'adsorption est un étape déterminent dans les procédés d'oxydation avancées (Bekkouche 2004), c'est pourquoi , un chapitre entier sera consacré à l'étude de l'adsorption des colorants étudiés, sur les photocatalyseurs choisis pour cette étude et cela avant d'entamer la dégradation photocatalytique proprement dite dans un autre chapitre.

*CHAPITRE 2*  
*TECHNIQUES EXPERIMENTALES*

## 2. Techniques expérimentales

### 2.1. Produits chimiques

Les différents réactifs employés au cours de cette étude, ont été utilisés sans purification préalable :

#### 2.1.1. Substrat

**2.1.1.1. Bleu Brillant Solophényle BL:** Il est aussi appelé le "C.I. Direct Bleu 106", son nom systématique est le CAS-9CI et son numéro (CAS 6527-70-4). Sa formule moléculaire brute est  $C_{30}H_{18}Cl_2N_4O_8S_2 \cdot 2Na$  et sa masse molaire est égale à 743.51.

**2.1.1.2. Rouge Solophényle 3BL :** son numéro systématique est CAS : 2610-10-8, il est nommée aussi "C.I. Direct red 80" (C.I. 35780) ; c'est un sel hexasodique, sa formule moléculaire brute est  $C_{45}H_{26}N_{10}Na_6O_{21}S_6$  qui correspond à une masse moléculaire de 1 373,05 (g/mole).

C'est un colorant de forme solide et de solubilité égale à 60,00 g/L à 20 °C ; sa combustion produit des gaz toxiques: monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, oxydes d'azote, oxydes de soufre. Ce produit est incompatible avec les agents oxydants et les agents réducteurs, qui peuvent détruire sa couleur.

**2.1.1.3. Gris Solophényle 4GL:** appelé aussi "C.I. Direct black 62", c'est un colorant stable, incompatible avec les agents oxydants forts et les agents réducteurs forts. Son numéro est CAS : 12221-89-5.

**2.1.1.4. Orange Solophényle TGL:** il est aussi nommé "C.I. Direct orange 34".

**2.1.2. Semi conducteurs :** Les semi-conducteurs utilisés dans notre étude, sont les plus communément connus en photocatalyse, à savoir :

- L'oxyde de titane  $TiO_2$  (P25)
- L'oxyde de titane  $TiO_2$  (98%)
- L'oxyde de zinc  $ZnO$

#### 2.1.3. Réactifs

Hydroxyde de sodium..... $NaOH$

Acide nitrique .....  $HNO_3$

Sulfate d'argent..... $Ag_2SO_4$

Peroxyde d'hydrogène ... $H_2O_2$

Sulfate de mercure ..... $HgSO_4$

Acide sulfurique ..... $H_2SO_4$

Bichromate de potassium ..... $K_2Cr_2O_7$

## 2.2. Dispositifs expérimentaux

Deux montages, de forme géométrique et composition différentes, ont été utilisés pour la réalisation de notre étude.

### 2.2.1. Premier montage

Les diverses expériences réalisées au cours de cette étude ont été, d'abord, effectuées dans un bêcher en pyrex, à double enveloppe, de capacité égale à 250 ml. L'eau distillée provenant du bain thermostathé circule à travers la double enveloppe pour maintenir la température constante ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ). Le bêcher en Pyrex est placé sur une plaque d'agitation magnétique et la solution colorée est homogénéisée à l'aide d'un barreau magnétique.

La solution aqueuse du colorant est alimentée en continue par de l'air comprimé, par l'intermédiaire d'un tuyau immergé dans la solution, celui-ci est issu d'un compresseur à air. L'illumination est fournie par une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression de type Philips HPK 125, dont les caractéristiques sont données en Annexe (Boukhenoufa, 1998). Cette lampe est immergée dans la solution, tout en étant protégée par une gaine de protection (un tube en pyrex), afin d'éviter le contact direct avec la solution aqueuse. La raie la plus intense se situe dans l'UV, à une longueur d'onde voisine de 366 nm (figure 2.1).

Le même dispositif a été utilisé dans l'étude du phénomène d'adsorption, sauf que dans ce cas, la lampe UV est omise ainsi que le barbotage avec de l'air comprimé (figure 2.2).

### 2.2.2. Deuxième montage

Il est constitué d'un réacteur mécaniquement agité de volume de 2 litre, dans le quel est effectué, le contact liquide –solide –gaz. Une meilleure homogénéisation de ce mélange est assurée par agitation mécanique, ainsi qu'une limitation importante des résistances diffusionnelles au transfert d'oxygène (gaz - liquide) et au transfert du polluant sur le catalyseur (liquide –solide). A la base du réacteur agité, il y'a un robinet de vidange et une issue à travers la quelle le mélange triphasique est envoyé vers le réacteur photochimique, de forme tubulaire et annulaire, de 30 mm de diamètre intérieur et de 50 mm de diamètre extérieur et de volume de 450 ml. La source d'irradiation (lampe HPK 125) est plongée dans un tube, jouant le rôle d'une enveloppe de protection et dont le refroidissement est assuré par l'eau provenant de la double enveloppe du réacteur mécaniquement agité. Le tube contenant la lampe est placé dans l'espace annulaire du réacteur photochimique (figure 2.3).

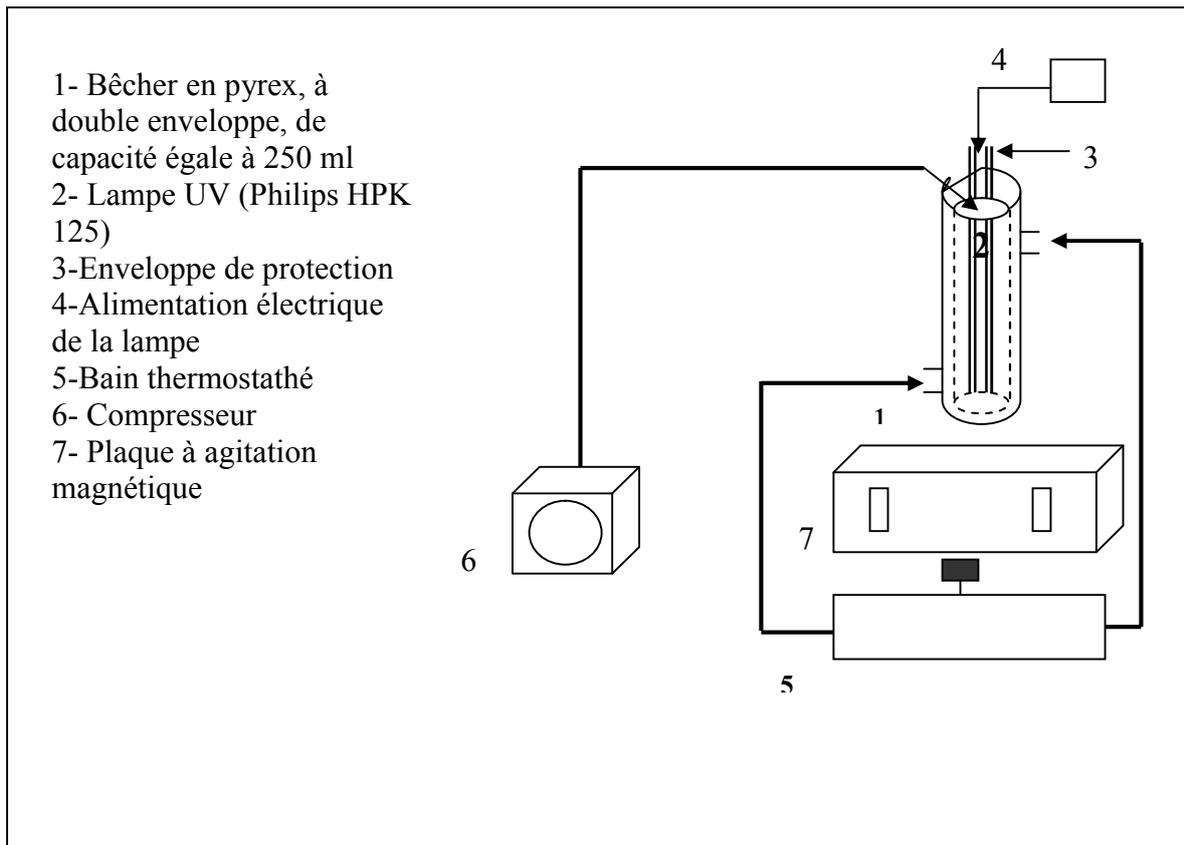
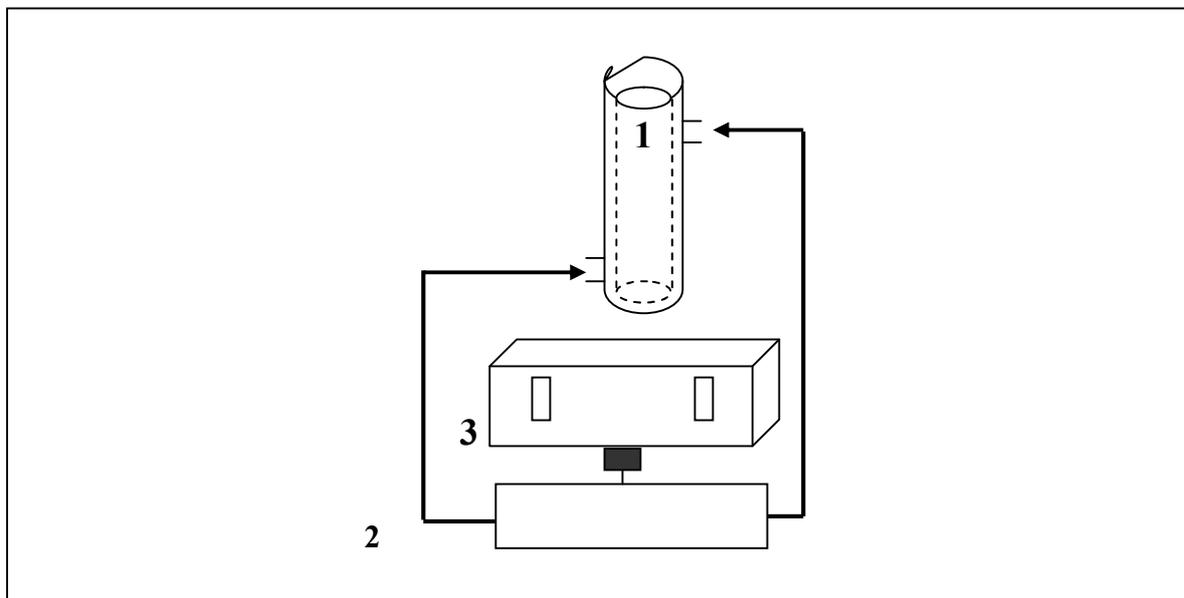


Figure 2.1 : Dispositif expérimental du premier montage.



1-Bêcher en pyrex, à double enveloppe, 2-Bain thermostaté, 3-Plaque à agitation magnétique

Figure 2.2 : Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption.

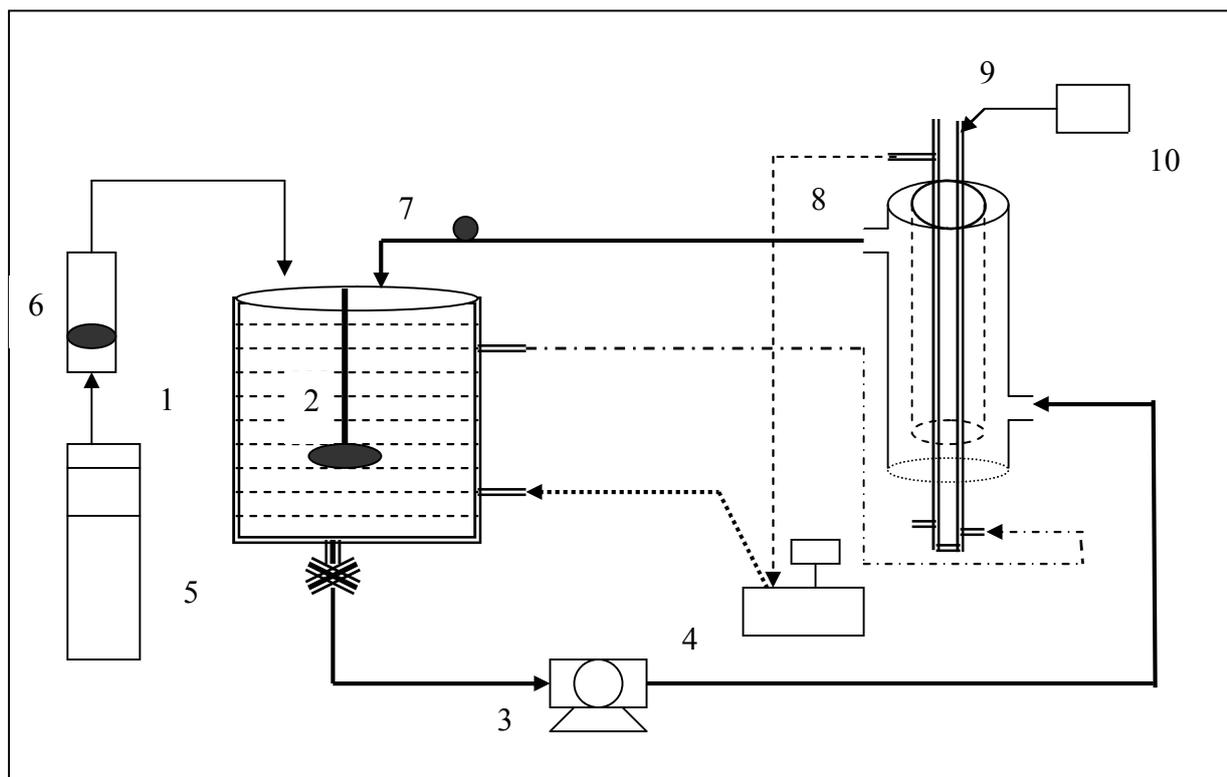


Figure 2.3 : Dispositif expérimental du premier montage

- |                        |  |
|------------------------|--|
| 1-Réacteur agité       | 7-Prise d'échantillon                  |
| 2- Agitateur mécanique | 8-Réacteur photochimique               |
| 3-Pompe péristaltique  | 9- Gain de refroidissement de la lampe |
| 4-Bain thermostat      | 10-Alimentation électrique de la lampe |
| 5-Bouteille de gaz     | 11-Lampe UV                            |
| 6-Débitmètre gazeux    |  |

## 2.3. Procédure expérimentale

### 2.3.1. Préparation des solutions aqueuses des colorants

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

### **2.3.2. Procédé d'adsorption**

Toutes les études d'adsorption des colorants ont été menées dans le bêcher à double enveloppe (réacteur batch) de 250 ml. 200 ml des solutions colorées, préparées à partir des quatre colorants (DR, DO, DG, DB) à différentes concentrations (100, 80, 100, 60, 40, 20 ppm) ont été prélevées et placées dans le bêcher à double enveloppe, en présence de 1 g/L de semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  (P25)) sous forme de poudre, au premier le bêcher contenant le mélange (solution colorée, semi-conducteur) est posé sur une plaque d'agitation magnétique, la température du bain thermostathé étant fixée, le processus d'adsorption démarre et le chronométrage commence. Les échantillons sont prélevés, à des intervalles de temps réguliers (10 min) avec une seringue et filtrés à travers des filtres de type millipores, de diamètre égal à  $0.20 \mu\text{m}$  ; ensuite, les filtrats recueillies dans des petits flacons en verre fumé (pour éviter le contact avec la lumière du jour), sont analysés par spectrophotométrie UV-visible grâce à un spectrophotomètre UV-visible de type SHIMADZU 160 A, qui permet de mesurer directement les densités optiques correspondantes à la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant (DR, DB, DO, DG) (voir chapitre suivant).

### **2.3.3. La photolyse**

En absence de la poudre du semi-conducteur et en présence de la lumière, le mode opératoire d'une expérience de photolyse est décrit ci-dessous :

On prépare 200 ml d'une solution colorée de concentration égale à 60 ppm, Après homogénéisation de la solution colorée, on la verse dans le bêcher à double enveloppe, puis on introduit le tube de protection contenant la lampe UV (HPK 125) dans le bêcher à double enveloppe, qui est placé sur une plaque à agitation magnétique. On allume le compresseur à air pour commencer l'alimentation de la solution en Oxygène de l'air. La lampe est ensuite allumée, un échantillon de la solution mère est d'abord prélevé et analysé par spectrophotométrie UV-visible, ce qui correspond au temps de démarrage ( $t = 0 \text{ min}$ ). La réaction de photolyse commence et des échantillons sont prélevés à des intervalles réguliers, à l'aide d'une seringue jetable ; l'analyse de ces échantillons s'effectuera toujours par spectrophotométrie UV-visible.

### **2.3.4. La photocatalyse**

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans le bêcher en pyrex, à double enveloppe, de capacité égale à 250 ml. Le bain thermostathé est d'abord allumé et de l'eau distillée circule par la suite, à travers la double enveloppe, pour maintenir la température constante ( $T=25^\circ\text{C}$ ).

Le bêcher en Pyrex, contenant la solution aqueuse du colorant qu'on désire dégrader, est

placé sur une plaque d'agitation magnétique et alimenté en continue par de l'air comprimé, par l'intermédiaire d'un tuyau immergé dans la solution colorée, afin d'assurer une saturation en oxygène dissous. Un échantillon est d'abord, prélevé de la solution mère, pour confirmer la valeur de sa concentration ; ensuite, la solution est laissée sous agitation, loin de la lumière du jour, en contact avec les particules de semi-conducteur, pendant 15 minutes (équilibre d'adsorption atteint). Suite à cette période de contact, un échantillon est prélevé pour être analysé (temps initial) et la lampe (Philips HPK 125) est allumée. La dégradation photocatalytique commence, la variation de la concentration en solution du polluant organique est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. Les échantillons, une fois prélevés, sont filtrés sur des microfiltres (type Millipore) ( $0.2\mu\text{m}$ ) et analysés par spectrophotométrie UV-visible.

### ***2.3.5. Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>***

On prépare 200 ml d'une solution colorée de concentration égale à 60 ppm ; d'autre part, une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de concentration égale à 250 mg/L est préparée à partir d'une solution de 35 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Une certaine concentration de la solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est rajoutée à un certain volume de la solution aqueuse du colorant, de façon à compléter un volume global de 200 ml. Le bêcher à double enveloppe, contenant ce mélange, est placé sur la plaque à agitation magnétique. Le suivi de la variation de la concentration résiduelle est assuré de la même manière que dans le cas de la photolyse.

### ***2.3.6. Le procédé UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>***

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées, en appliquant le même protocole que celui suivi dans le système UV/TiO<sub>2</sub> (P25). On prépare 200 ml d'une solution colorée de concentration donnée, après addition d'une concentration donnée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce mélange est introduit dans le bêcher à double enveloppe, en présence de 1g/L du semi conducteur. L'irradiation commence et des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps réguliers. L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV-visible, afin de déterminer la concentration résiduelle du colorant, au cours de son irradiation par la lampe UV (HPK 125), en présence du semi-conducteur et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### ***2.3.7. Variation de la valeur du pH initial***

Le pH initial de la solution aqueuse du colorant Solophényle est modifié, en vue de l'étude de l'effet de ce paramètre sur le taux de décoloration de la solution colorée, par addition de quelques gouttes de HNO<sub>3</sub> ou de NaOH. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type HANNA HI 8521.

### 3.4. Méthodes d'analyse

Les deux méthodes d'analyse utilisées dans notre étude sont la spectrophotométrie UV-visible, pour le suivi de la décoloration et la demande chimique en Oxygène (DCO) pour le suivi de la minéralisation totale, de la solution aqueuse du colorant. La méthode spectrophotométrique nécessite pour son utilisation, l'établissement des courbes d'étalonnage qui relie l'absorbance à la concentration de l'échantillon à analyser.

#### 3.4.1. Etablissement des courbes d'étalonnages

Les solutions aqueuses des colorants Solophényles étudiés, ont été préparées par dissolution respective de leur poudre dans de l'eau distillée. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (100, 80, 60, 40, 20 et 5 ppm). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage, représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption, en fonction de la concentration C, obéissant ainsi à la loi de Beer-Lambert qui sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit :

$$\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon CL \quad (2-1) \quad (\text{Log}_{10} (I_0/I) \text{ représente l'absorbance } A)$$

Avec:  $\epsilon$ : Coefficient d'extinction.

C : Concentration

L : Epaisseur de la cuve (cm).

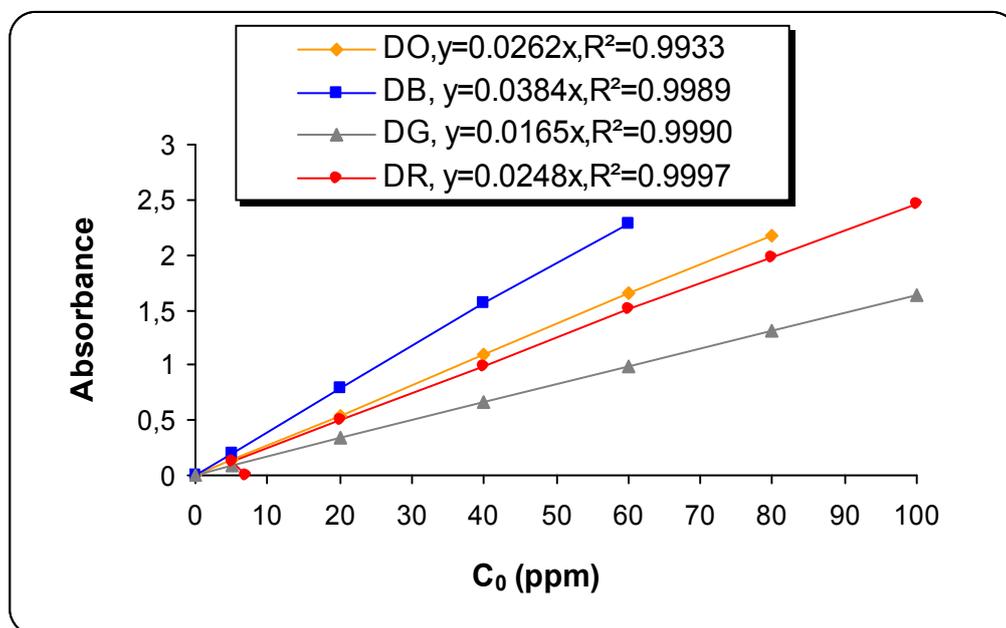
$I_0$  : L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon  
(Lumière incidente)

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon  
(Lumière transmise)

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- Lumière monochromatique
- Solutions très diluées
- Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

Les courbes d'étalonnage pour les quatre colorants azoïques directs sont représentées sur la figure 2.4.



**Figure 2.4 : Courbes d'étalonnage obtenues par spectrophotométrie UV-visible, pour les quatre colorants azoïques directs ( $\lambda_{\max}$ ).**

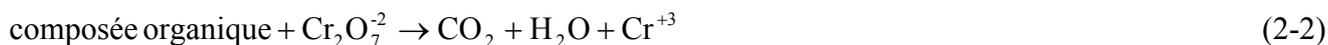
### 3.4.2. La demande chimique en oxygène (DCO)

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate.

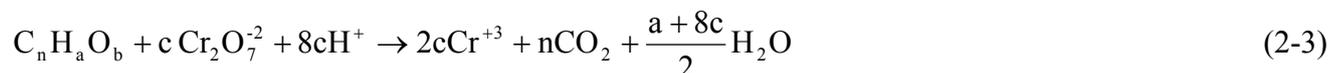
La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. C'est un des paramètres d'évaluation utilisée pour estimer les taxes de pollution que doivent payer les entreprises productrices d'effluents polluants. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement dégradables biologiquement, comme les composés organiques chlorés. Pour les mesures de DCO, on n'utilise pas l'oxygène moléculaire O<sub>2</sub> comme oxydant, car ses capacités d'oxydation sont faibles, et la détermination de la consommation en O<sub>2</sub> est relativement difficile. (Pierre Michel, 1972)

La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec le dichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) dans une solution d'acide sulfurique portée à ébullition, à reflux pendant 2 heures (T = 148°C), en présence d'ions Ag<sup>+</sup> comme catalyseurs d'oxydation et d'ions Hg<sup>+</sup> permettant de complexer

les ions chlorures Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés. D'une manière simplifiée, on peut décrire cette oxydation par la réaction :

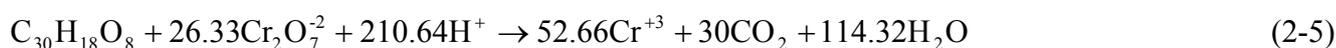


D'une manière générale, la minéralisation des colorants azoïques par procédé photocatalytique peut être résumée par la réaction :

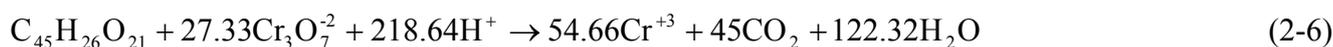


$$\text{Où} \quad c = \left( \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{1}{3}b \right) \quad (2-4)$$

La réaction de la minéralisation du colorant bleu :



La réaction de la minéralisation du colorant rouge :



Comme dans le cas de la spectrophotométrie UV-visible, l'évaluation de la DCO d'un composé organique en solution, nécessite l'établissement d'une droite d'étalonnage, qui relie l'absorbance à la concentration du colorant en solution aqueuse.

#### 3.4.2.1. Etablissement des courbes d'étalonnages de la DCO

Les solutions aqueuses des colorants Solophényles, aux diverses concentrations (100, 80, 60, 40, 20 et 5 ppm) ont été préparées par dissolution respective de leur poudre dans de l'eau distillée. Des tubes à essais, bien nettoyés et bien séchés dans une étuve (pour enlever toute trace d'humidité), sont préparés pour accueillir successivement : 3 ml de la solution de sulfate d'argent (1.65 g de sulfate d'argent cristallisé dans 250 ml d'acide sulfurique concentré), 0.1g de sulfate de mercure cristallisé, 1ml de solution de dichromate de potassium (2.45 g/L) et 2 ml d'échantillon prélevé de chacune des solutions colorées préparées préalablement.

Après fermeture hermétique et homogénéisation, les tubes sont placés dans un bloc chauffant pendant 2h à 148°C. Par la suite, l'analyse par spectrophotométrie UV-visible pour une longueur d'onde de 344 nm, relative à la longueur d'onde d'absorption maximale du dichromate de potassium, nous permettra d'évaluer l'absorbance correspondante à chaque solution du colorant préparée ci-dessus.

Les droites d'étalonnage, représentant la densité optique relative au maximum d'absorption, en fonction de la concentration C, obéissant ainsi à la relation de Beer-Lambert (équation 2-1) sont représentées sur la figure 2.5.

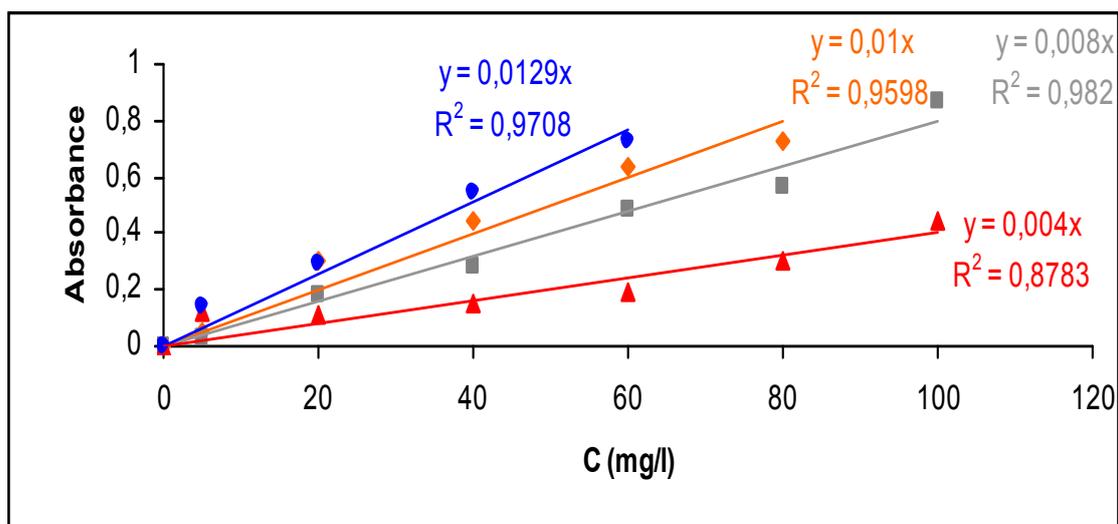


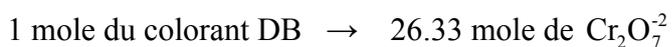
Figure 2.5 : Courbes d'étalonnage obtenues par mesure de la DCO, pour les quatre colorants azoïques directs.

#### 3.4.2.2. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

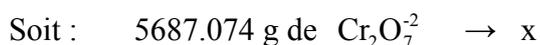
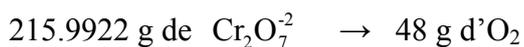
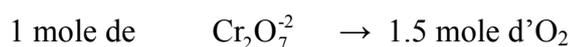
Cette mesure est effectuée sur les échantillons prélevés au cours de l'irradiation de la solution aqueuse du colorant, lors du procédé photocatalytique. Après filtration à travers des microfiltres (Millipore de diamètre égale à  $0.2\mu\text{m}$ ), on prélève 2 ml de chaque échantillon, qu'on soumettra au même protocole que celui de l'établissement de la courbe d'étalonnage, et qui représente le protocole de la micro-DCO.

- **Mesure de la DCO théorique des colorants DB et DR**

Pour le DB, d'après l'équation (2-5), on a :



D'autre part :



On va suivre les mêmes étapes pour le colorant DR

Donc pour 506 g du colorant DB, il faut 1263.84 g d'O<sub>2</sub> et pour 902 g du colorant DR, il faut 1311.83 g d'O<sub>2</sub>. À partir de ce résultat, on va calculer la masse d'O<sub>2</sub> correspondant aux différentes concentrations du colorant. (Tableau 2.1)

**Tableau 2.1 : Variation de la DCO<sub>th</sub> (DCO calculée théoriquement) en fonction de la concentration initiale du colorant.**

<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>		<b>100</b>	<b>80</b>	<b>60</b>	<b>40</b>	<b>20</b>	<b>5</b>
<b>DCO<sub>th</sub> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	<b>DB</b>	-	-	149.86	99.9	49.95	12.48
	<b>DR</b>	145.43	116.34	87.26	58.17	29.08	7.27

Les valeurs du tableau 2.1, obtenues pour la variation de DCO en fonction de l'absorbance, nous permettra de calculer les valeurs de DCO expérimentales (DCO<sub>exp</sub>), quelque soit le temps de prélèvement (voir chapitre 4).

## *CHAPITRE 3*

### *Adsorption des colorants sur les semi-conducteurs*

### 3. Adsorption des colorants sur les semi-conducteurs

#### 3.1. Introduction

L'adsorption des colorants sur la surface des semi-conducteurs, est un processus aussi important que le processus d'oxydation. En effet, l'adsorption du micropolluant sur le photocatalyseur est une étape préalable à sa dégradation, très importante pour le déroulement de la réaction de photodégradation. On notera, toutefois, que ce processus est sujet à controverse. Selon certains auteurs (Karkmaz *et al.*, 2004 ; Xiaohong *et al.*, 2006; Hasnat *et al.*, 2005), l'adsorption est un préalable indispensable à la photodégradation. D'autres auteurs, par contre (Turchi *et al.*, 1990; Minero *et al.*, 1992) affirment que l'adsorption des composés organiques, même si elle accélérerait grandement la dégradation, n'était pas indispensable. Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  peuvent diffuser dans la solution afin de réagir avec les polluants très proches de la surface.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'adsorption des colorants directs solophényles, (l'Orange DO, le Rouge DR ; le Bleu DB et le Gris DG) sur les poudres des trois semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2$  (P25),  $\text{TiO}_2$  98%, ZnO), sur lesquelles ils vont être soumis à une dégradation photocatalytique afin de vérifier si la capacité de chacun d'eux à adsorber les colorants a une influence ou non sur l'oxydation (voir chapitre suivant).

L'étude de l'adsorption a été effectuée selon les étapes suivantes:

- 1- Etude spectrale des colorants
- 2- Adsorption des colorants sur la surface du semi-conducteur
- 3- Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption
- 4- Influence de la concentration initiale
- 5- Influence du pH
- 6- Etude des isothermes d'adsorptions
- 7- Cinétique d'adsorption des quatre colorants

#### 3.2. Etude spectrale des colorants

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et le visible sont généralement enregistrés à l'aide de spectrophotomètres qui tracent la courbe de variation de la densité optique, en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde des radiations incidentes. Dans la plupart des cas, les spectrophotomètres permettent également d'enregistrer les variations du facteur de

transmission, du coefficient d'absorption molaire ou de son logarithme, ces différentes grandeurs comme la densité optique sont des mesures de l'intensité d'absorption.

Remarquons que seul le coefficient d'absorption molaire est indépendant de la concentration de la substance dans le milieu. Mais il est caractérisé par une longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ).

### **3.2.1. Le spectre de l'Orange Solophényle (DO)**

La figure 3.1 représente le spectre de L'orange Solophényle (DO) obtenu à pH égal à 6,90, elle montre l'existence d'une seule bande dans la région du Visible à 421 nm. La valeur du pH, que se soit en milieu acide (pH=3.21) ou basique (pH=9.9), affecte le spectre d'absorption du colorant (DO) avec apparition d'une nouvelle bande dans la région de l'ultraviolet (UV) ( $\lambda = 220$  nm), qui peut être due à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  au sein des liaisons C=C-C=O et C=C-C=C. Le même résultat est obtenu par Vinod *et al.*, (2006), pour un colorant appartenant à la même famille des Solophényles, du nom commercial Direct Orange, absorbant à une seule longueur d'onde (375 nm).

### **3.2.2. Le spectre du Rouge Solophényle (DR)**

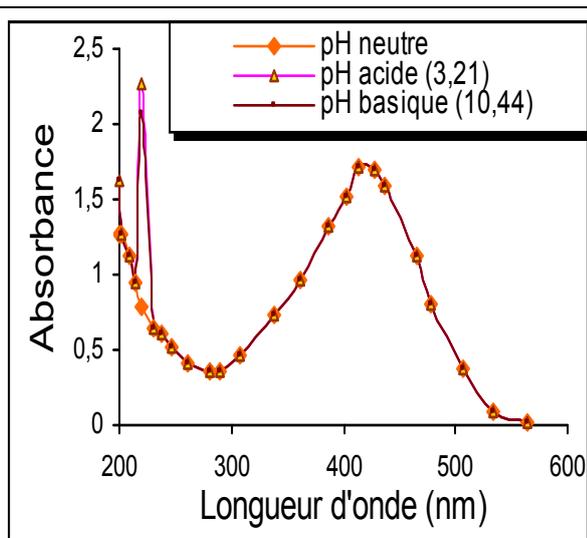
La figure 3.2 représente le spectre du Rouge Solophényle (DR) : elle montre l'existence de deux bandes dans la région de l'ultraviolet (UV) (221 nm, 280 nm), résultant de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et qui sont dues, respectivement, à la présence du benzène et du naphthalène ; ainsi, que deux bandes dans la région du Visible (372 nm, 531nm) relatives à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  et qui sont dues à la présence des groupes chromophore (N=N) ( Karkmaz *et al.*, 2004 ; Mahmoodi *et al.*, 2005; Hassanzadeh, 2006). Un pH acide ou basique n'affecte pas le spectre d'absorption de ce colorant.

### **3.2.3. Le spectre du bleu Solophényle (DB)**

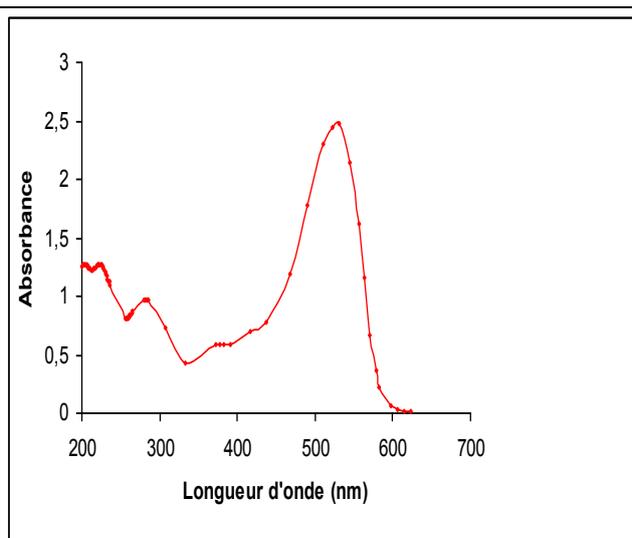
La figure 3.3 représente le spectre du colorant bleu Solophényle (DB) : elle montre l'existence de deux bandes dans la région de l'ultraviolet (UV) (258 nm, 302 nm) et une bande dans la région du visible (598 nm). Le même résultat est obtenu pour certains colorants appartenant à la même famille, en l'occurrence le Direct blue 71 (Bulut.*et al.*, 2006), possédant une bande relative à  $\lambda_{\max} = 587$  nm, le Direct blue 53 (Sobana, 2006) qui a une bande à  $\lambda_{\max} = 603$  nm et le direct blue 78 (El-Daly *et al.*, 2005) qui possède une bande à 598 nm.

**3.2.4. Le spectre du Gris Solophényle (DG)**

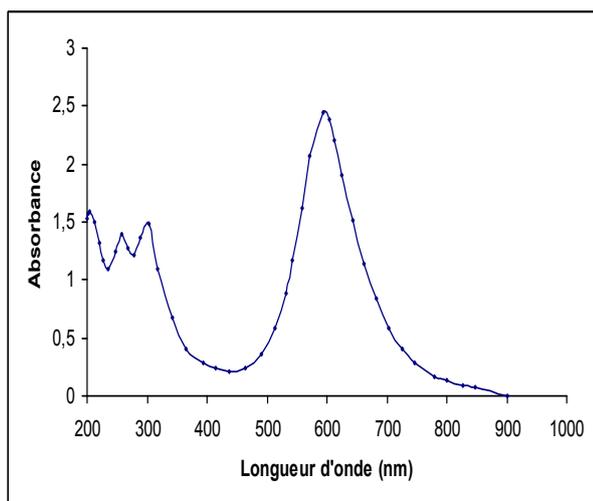
La figure 3.4 représente le spectre du colorant Gris Solophényle (DG) : elle montre l'existence d'une seule bande dans la région ultraviolette, relative à  $\lambda_{max} = 213$  nm, et trois bandes dans la région du visible, à 426, 484 et 609 nm. Le même résultat est obtenu par Silva *et al.* (2003), sur un colorant de la même famille des Solophényles, du nom commercial C.I. Direct Green 26 et qui possède une bande à 610 nm. Le direct green 28 (colorant Solophényle), dont l'absorption maximale est obtenu à 620 nm, a fait l'objet de l'étude menée par El-Daly (2005).



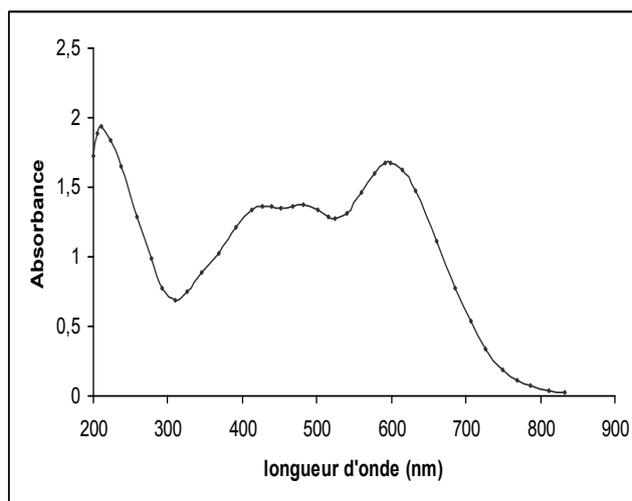
**Figure 3.1 : Spectre UV-visible de l'Orange Solophényle TGL.**



**Figure 3.2 : Spectre UV-visible du Rouge Solophényle 3BL**



**Figure 3.3 : Spectre UV-visible du Bleu Solophényle BL.**



**Figure 3.4 : Spectre UV-visible du Gris Solophényle 4GL.**

### 3.3. Adsorption des colorants sur la surface du semi-conducteur

Dans cette étude, nous présenterons l'adsorption de quatre colorants Solophényles sur différents semi conducteurs ; l'influence du temps de contact, de la concentration initiale du substrat, et du pH initial sera également examinée. La quantité de colorant adsorbée à l'équilibre a été mesurée, dans le but de tracer les isothermes d'adsorption, à 25°C, sur les différents matériaux catalytiques étudiés.

#### 3.3.1. Influence de la concentration du catalyseur sur le taux d'adsorption

Une tentative d'évaluation de l'effet de l'augmentation de la quantité de semi-conducteur, sur l'adsorption des colorants, sur la surface de celui-ci, a été réalisée, pour le colorant DR, dans un intervalle de concentrations du catalyseur (TiO<sub>2</sub> (P25), ZnO, TiO<sub>2</sub> (98%)) allant de 0.5 g/L à 3 g/L. Le passage d'une faible concentration, en semi-conducteur, à une autre plus importante, devrait en effet s'accompagner d'une augmentation du nombre de sites d'adsorption et donc d'une augmentation du taux d'adsorption.

Les résultats de l'évolution de la quantité adsorbée du colorant au cours du temps de contact, avec les trois semi-conducteurs utilisés, sont représentés sur la figure 3.5 et montrent que l'augmentation de la concentration des catalyseurs (TiO<sub>2</sub> (P25), ZnO, TiO<sub>2</sub> (98%)) de 0.5 à 1g/L entraîne une élévation du taux d'adsorption. Ce dernier tend à diminuer pour les doses supérieures à 1g/L.

Pour mieux élucider ce comportement, un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en  $\mu$  moles ( $\mu$ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante (Vinod *et al.*, 2006 ; Bouras, 2004) :

$$Q = \frac{(C_0 - C)}{m} * V \quad (\text{mg/g}) \quad (3-1)$$

Où, les paramètres suivants représentent:

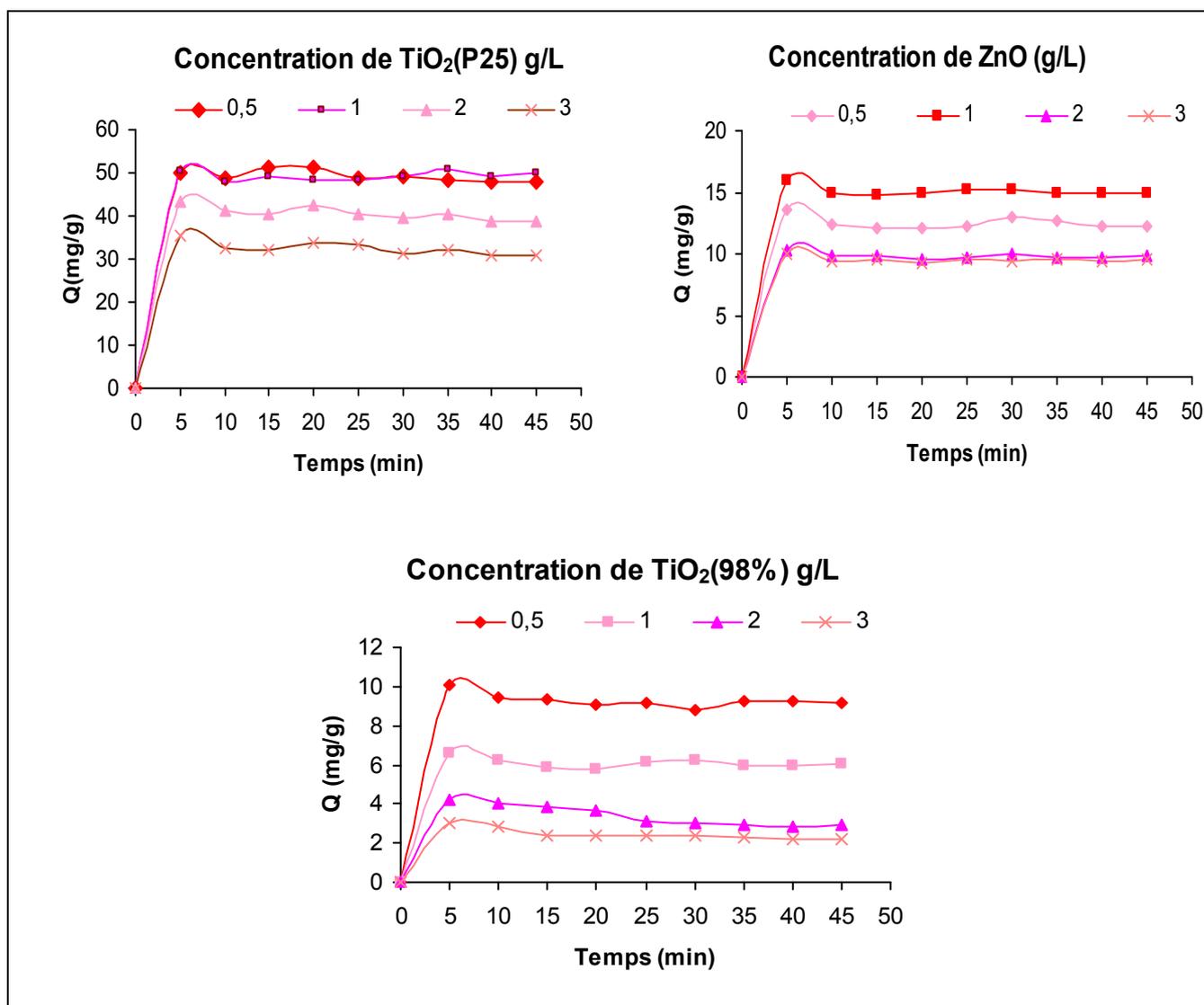
Q : Quantité du substrat par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale de l'adsorbat ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

C : Concentrations résiduelles de l'adsorbat, à l'instant t ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

V : Volume de la solution de l'adsorbat (L)

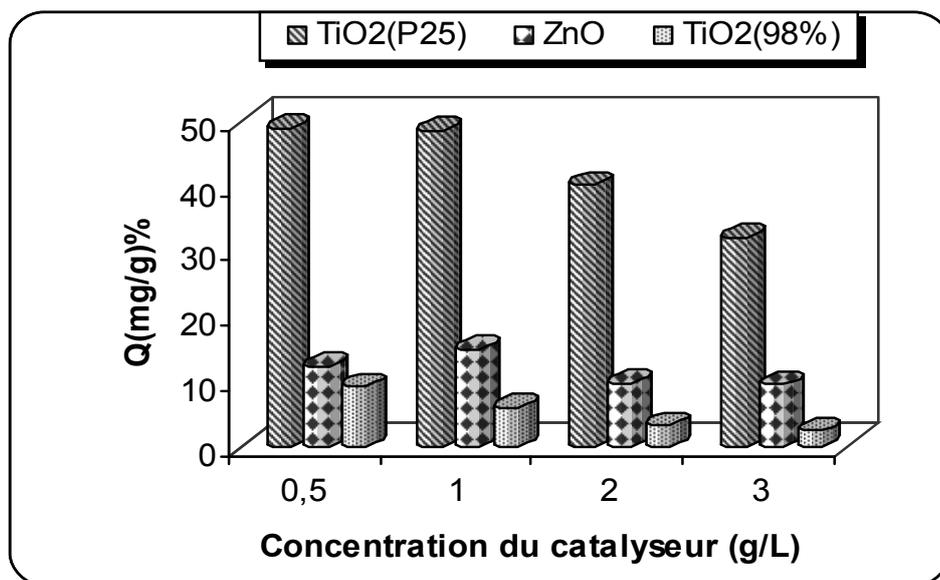
m : Masse de l'adsorbant (g).



**Figure 3.5 : Evolution de la quantité adsorbée du colorant au cours du temps de contact, pour différents semi-conducteur (Colorant DR,  $C_0 = 100\text{ppm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , pH naturel).**

La figure 3.6 révèle clairement, l'existence d'une concentration optimale de semi-conducteur, égale à 1 g/L, au-delà de laquelle il y a diminution de la capacité d'adsorption.

Cette observation, peut s'expliquer par la conjonction suivante : L'élévation de la concentration du catalyseur, jusqu'à une certaine valeur peut favoriser l'agrégation des particules, ce qui engendre une diminution du nombre de sites actifs. Dans nos conditions expérimentales, la valeur optimale, au-delà de laquelle il y a apparition du phénomène d'agglomération des particules de semi-conducteur, est trouvée égale à 1 g/L.



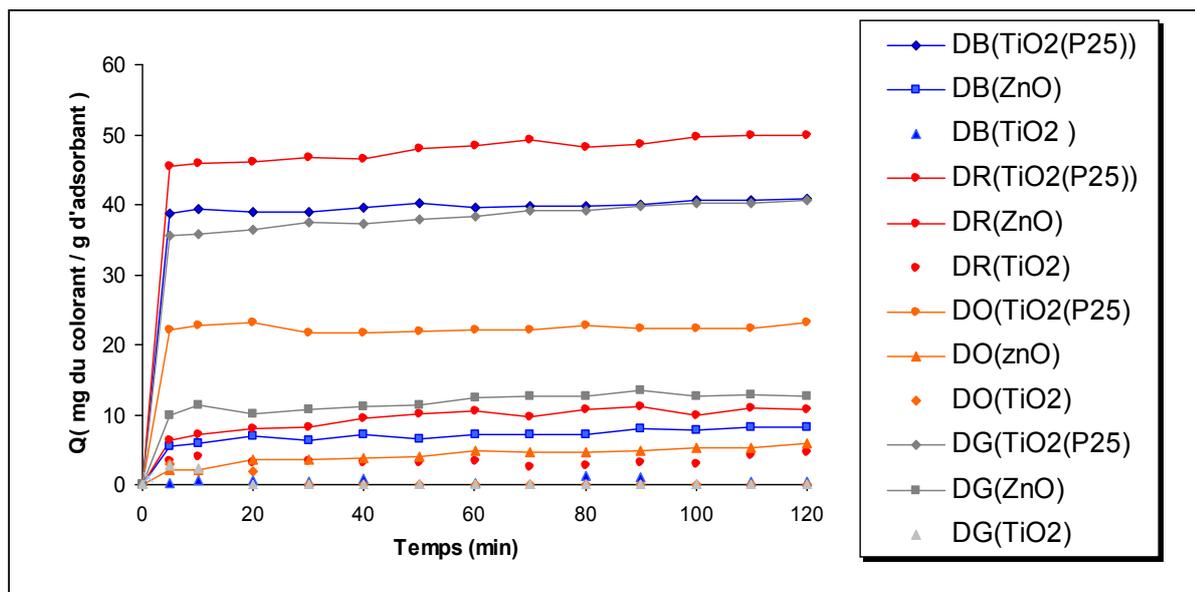
**Figure 3.6 : Variation du taux d'adsorption à l'équilibre (du colorant DR) en fonction de la concentration du catalyseur, ( $C_0 = 100\text{ppm}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ , pH naturel).**

### 3.3.2. Etude du temps de contact

L'étude de l'adsorption des colorants sur le  $\text{TiO}_2$  (P25), le  $\text{TiO}_2$  (98%) et le ZnO, sous forme de poudre, implique, de toute évidence, la détermination du temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à l'état de saturation du support par le substrat.

La procédure expérimentale consiste à mettre en contact, respectivement, une concentration de (100, 80, 60, 40, 20 ppm) (remarquons que pour une concentration de 5 ppm, l'adsorption est instantanée pour tous les colorants) de chaque colorant avec 1g/L de semi-conducteur, soit respectivement  $\text{TiO}_2$  (P25),  $\text{TiO}_2$  98% et ZnO. L'analyse par spectrophotométrie UV-visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles de chaque substrat au cours du temps (à des intervalles successifs égaux à 10 min). La détermination du temps d'équilibre pour chaque colorant, permet l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption.

Un exemple de courbes obtenues pour une concentration de 60 ppm, pour les quatre colorants Solophényles étudiés, est représenté sur la figure 3.7.



**Figure 3.7 : Quantités adsorbées en fonction du temps, pour une concentration de 60 ppm des quatre colorants, sur 1g/L de semi conducteurs (TiO<sub>2</sub> (P25), TiO<sub>2</sub> 98%, ZnO), (T= 25°C, pH neutre).**

Le temps de contact, correspondant à l'équilibre est de l'ordre de 15 minutes, pour tous les colorants. La figure 3.7 révèle une adsorption négligeable sur le TiO<sub>2</sub> 98% et faible sur le ZnO, par rapport au TiO<sub>2</sub> (P25), qui présente, en revanche, une très bonne capacité d'adsorption.

Une comparaison plus complète consiste à comparer le pourcentage des quantités adsorbées à l'équilibre (après 15 minutes) de chaque colorant, sur chaque semi-conducteur. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.3 (Annexe) et illustrés par les figures 3.8 et 3.9. Ceci nous permet d'établir un classement des trois semi-conducteurs vis-à-vis de leur capacité de rétention ; en effet, l'ordre suivant est exprimé par nos résultats expérimentaux :

$$\text{TiO}_2 (98\%) < \text{ZnO} < \text{TiO}_2 (\text{P25}).$$

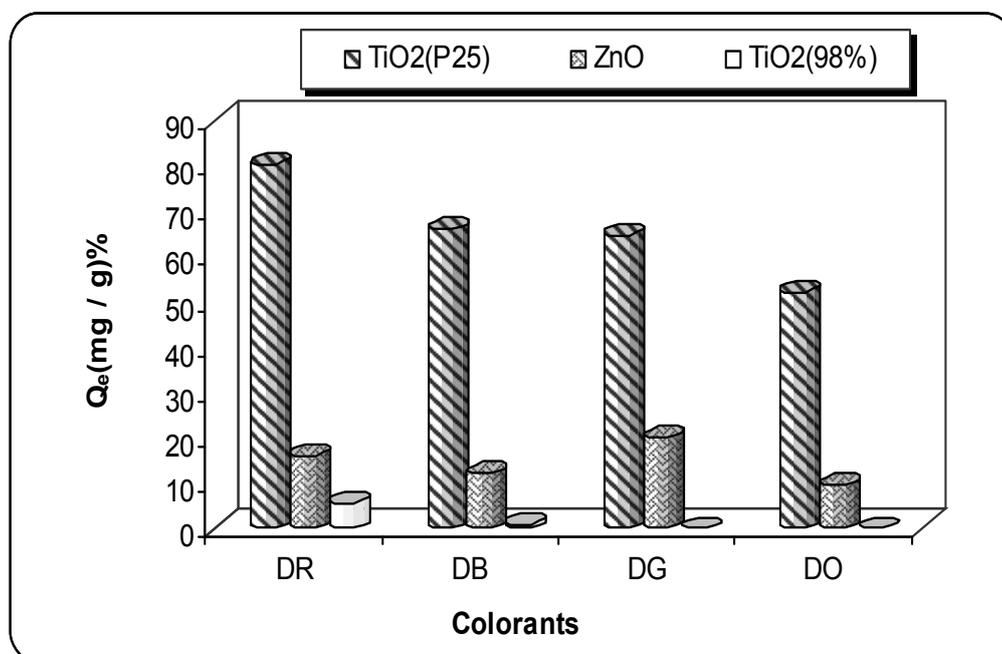
Le classement des quatre colorants Solophényles par rapport à leur capacité d'adsorption sur les deux semi-conducteurs est :

- Sur le TiO<sub>2</sub> (P25): DR > DB > DG > DO
- Sur ZnO: DG > DR > DB > DO

Le même comportement a été obtenu, pour les différentes concentrations initiales, en colorant (figure 3.9).

Il s'avère donc que le  $\text{TiO}_2$  (P25) est le meilleur adsorbant parmi les trois semi-conducteurs considérés, nous vérifierons, au chapitre suivant, s'il est aussi meilleur photocatalyseur. Si l'on se réfère aux travaux publiés dans la littérature (Ollis and AL-Ekabi, 1992), il est le semi-conducteur le plus étudié et le plus efficace du point de vue activité photocatalytique ; ceci est certainement lié à sa surface spécifique qui est la plus importante ( $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ), à la taille de ses cristallites et à d'autres propriétés intrinsèques (non révélées par la société Allemande Dégussa qui le commercialise).

Dans ce qui suit, concernant la partie adsorption, nous allons l'approfondir uniquement pour le  $\text{TiO}_2$  (P25), étant donné que les deux autres ont montré une faible capacité d'adsorption.



**Figure 3.8 : Quantités adsorbées à l'équilibre des colorants Solophényles, sur différents semi conducteurs ( $\text{TiO}_2$  (P25),  $\text{TiO}_2$  (98%), ZnO), ( $C_0= 60 \text{ ppm}$ ,  $T= 25^\circ\text{C}$ , pH naturel).**

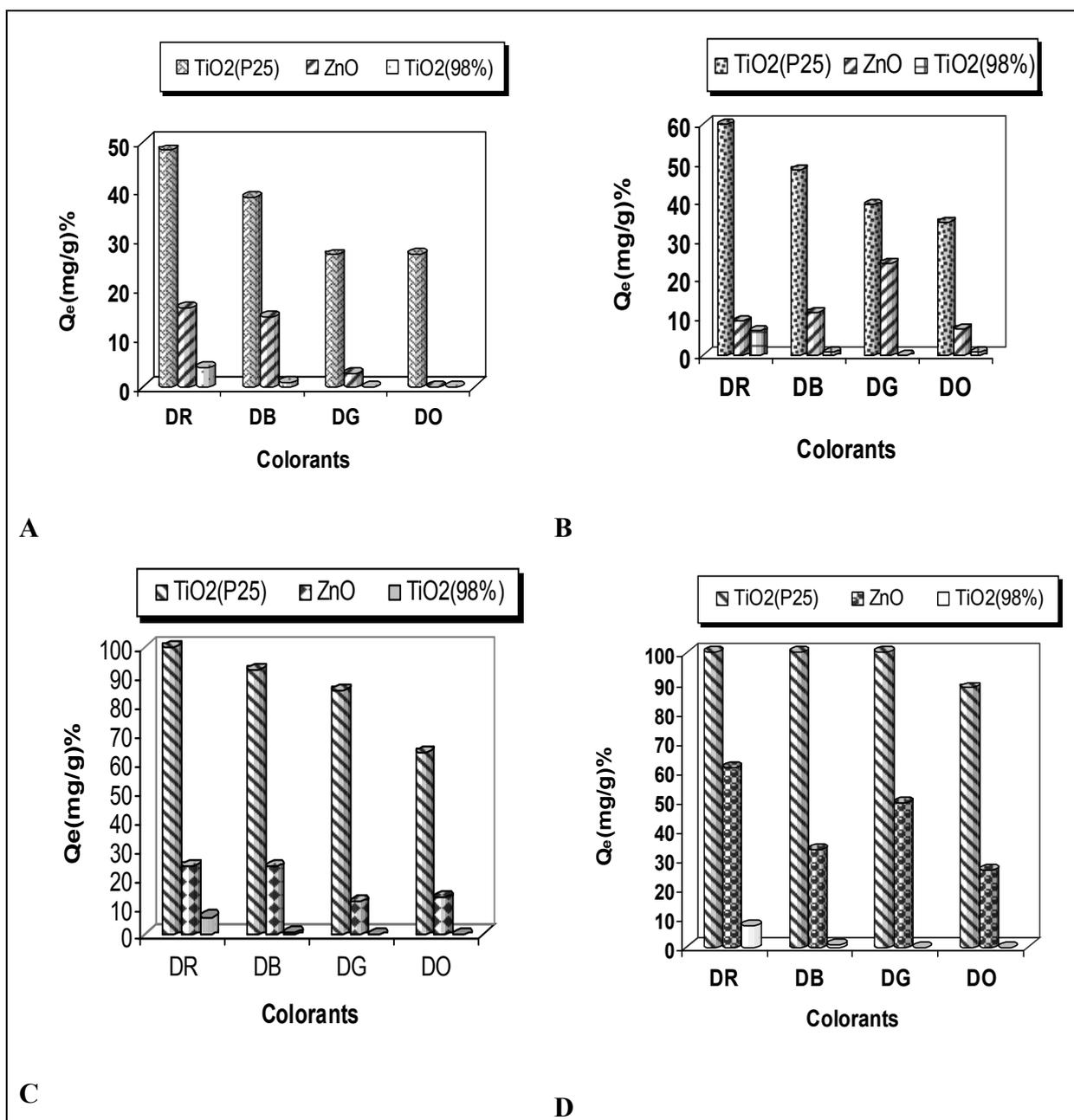


Figure 3.9. Quantités adsorbées à l'équilibre des colorants sur différents semi conducteurs (TiO<sub>2</sub>(P25), TiO<sub>2</sub>(98%), ZnO) et pour différents concentrations, A (C<sub>0</sub>= 100 ppm; B (C<sub>0</sub>= 80) ; C (C<sub>0</sub>= 40) ; D (C<sub>0</sub>= 20) ; T= 25°C, pH naturel.

3.3.3. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption

La figure 3.10 montre l'influence de la concentration initiale de chaque colorant, sur la capacité d'adsorption de celui-ci sur la surface du semi-conducteur (TiO<sub>2</sub> (P25)). Quelque soit le colorant, il y'a une adsorption très rapide, puisqu'on atteint un palier de saturation au bout de 15 min, ce dernier indique la formation d'une monocouche.

Lorsque la concentration initiale des colorants augmente, la quantité adsorbée sur la surface de TiO<sub>2</sub> (P25) augmente (en dehors du colorant DG) ; un même résultat est obtenue par d'autres auteurs (Ozcan *et al.*, 2006 ; Bulut *et al.*, 2006) sur des colorants tels que le rouge acide 14, l'acide Bleu 193 et le direct bleu 71. Cependant, un effet inverse a été constaté pour le gris (4GL).

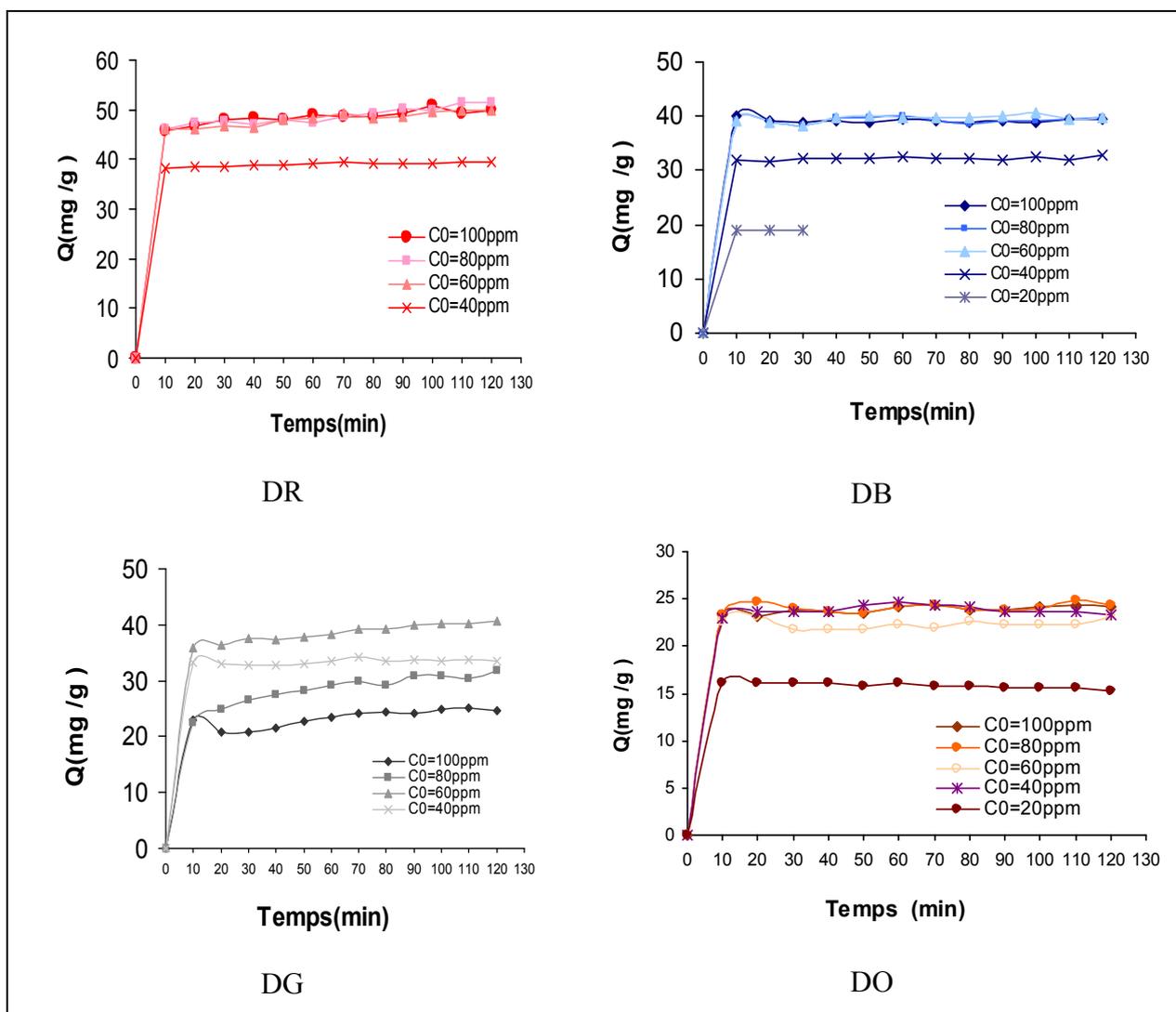
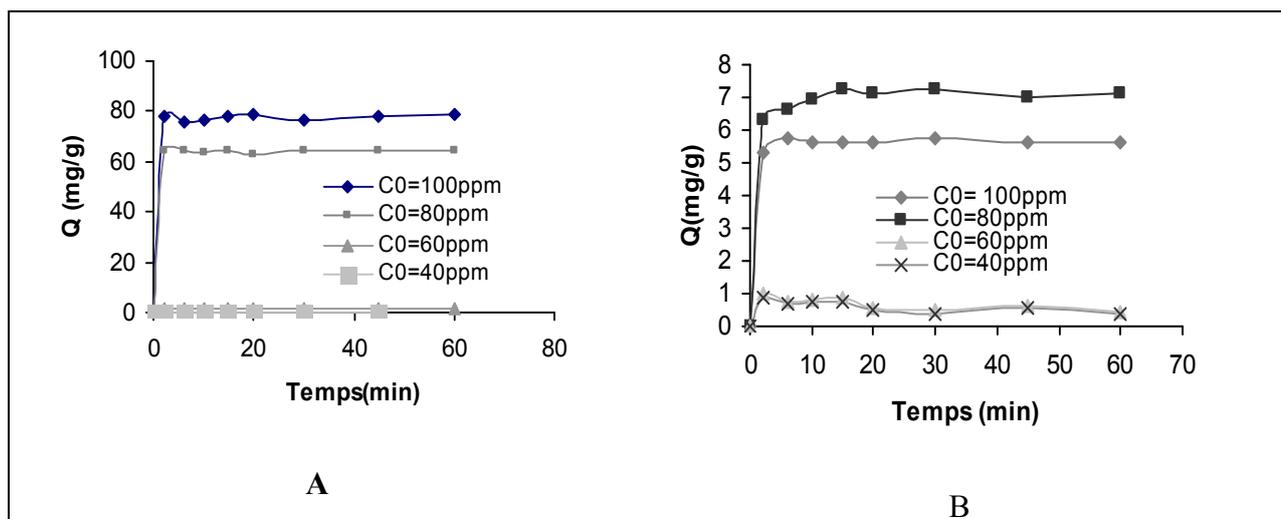


Figure 3.10: Effet de la concentration initiale des colorants sur la quantité adsorbée par 1 g/ L de TiO<sub>2</sub> (P25), (T=25°C ; pH naturel).

**Remarque :** le comportement de l'adsorption des quatre colorants vis-à-vis de  $\text{TiO}_2$  (P25) n'est pas le même, en effet :

- Dans le cas de DR, DB et DO, lorsque la concentration initiale  $C_0$  augmente, la quantité adsorbée reste constante au-delà de 40 ppm. Cette observation implique que le nombre de sites d'adsorption offert par 1g/L de  $\text{TiO}_2$  (P25) est insuffisant et que, si on augmente ce nombre par l'augmentation de la masse de l'adsorbant, la quantité adsorbée devrait augmenter ; Cependant pour une concentration donnée on ne peut augmenter indéfiniment cette masse une fois le maximum de la quantité adsorbée est atteint. De plus lorsqu'on augmente la masse de  $\text{TiO}_2$ , le phénomène d'agrégation, dont il est caractéristique à pH neutre, diminue l'aire interfaciale, donc diminuant sa capacité d'adsorption. Il a été prouvé que la masse de 1g/L est une masse optimale.

- Pour DG, un effet paradoxal est observé, globalement quand la concentration initiale augmente, la quantité adsorbée diminue pour une même masse de catalyseur, il y a probablement une désorption qui se produit. En faisant varier le pH, (voir paragraphe suivant), on observe que ce phénomène a lieu à pH neutre. En milieu acide, le colorant gris se comporte comme les autres colorants, cela est probablement dû à une répulsion entre la surface de  $\text{TiO}_2$  et la charge de la molécule ; en milieu basique, l'adsorption est très faible ceci est valable pour tous les colorants (figure 3.11). En milieu neutre, on peut dire donc qu'il y a une compétition entre l'adsorption et la désorption pour le colorant gris.



**Figure 3.11: Effet de la concentration initiale de la solution aqueuse du colorant DG, sur la quantité adsorbée sur 1 g/L de  $\text{TiO}_2$  (P25), ( $T=25^\circ\text{C}$  ; A : milieu acide ; B : milieu basique).**

### 3.3.4. Influence du pH

L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée dans des milieux de pH différents (2.95 à 11.75), en ajustant les solutions aux valeurs désirées, par HNO<sub>3</sub> (1N) et NaOH (1N), tout en gardant constantes : les concentrations en substrats , la température (25°C) et la vitesse d'agitation.

L'évolution des taux d'adsorption à l'équilibre, reportés sur la figure 3.12, en fonction du pH initial de la solution aqueuse du colorant, indique que ce dernier joue un rôle important sur la capacité d'adsorption des colorants.

Etant donné que, l'adsorption des colorants est un phénomène se déroulant à la surface du Semi-conducteur, il est établi par conséquent, que l'effet du pH est directement corrélé avec l'état électrique de la surface du semi-conducteur : en présence d'eau, les particules de TiO<sub>2</sub> sont recouvertes par des groupements hydroxydes. Cependant, si le pH varie, ces groupements OH sont capables de donner ou d'arracher des protons comme illustré sur la figure 3.13. DB

Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique.

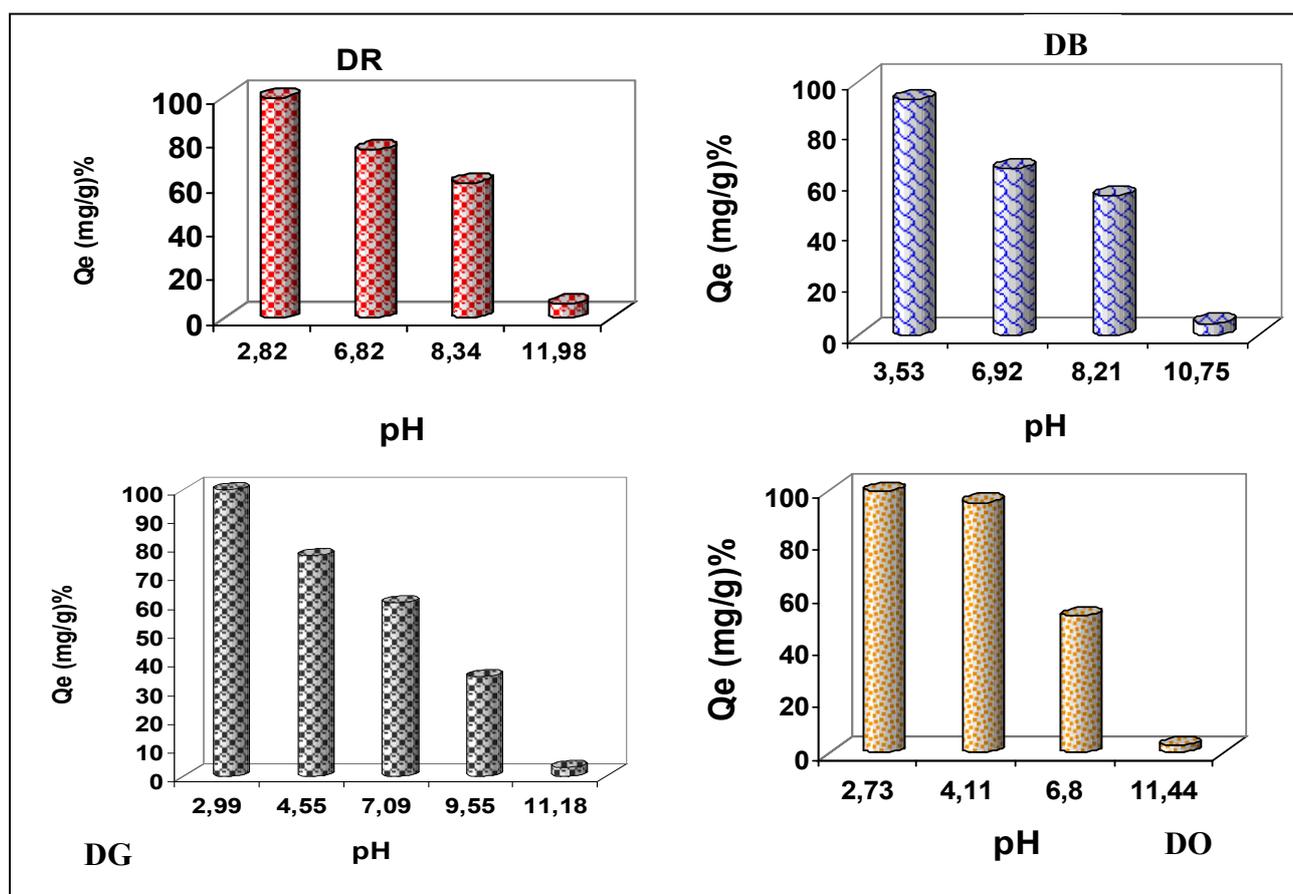


Figure 3.12 : Effet du pH initial sur le taux d'adsorption à l'équilibre

(T=25°C, C<sub>0</sub> =60ppm, TiO<sub>2</sub> (P25) (1 g/L))

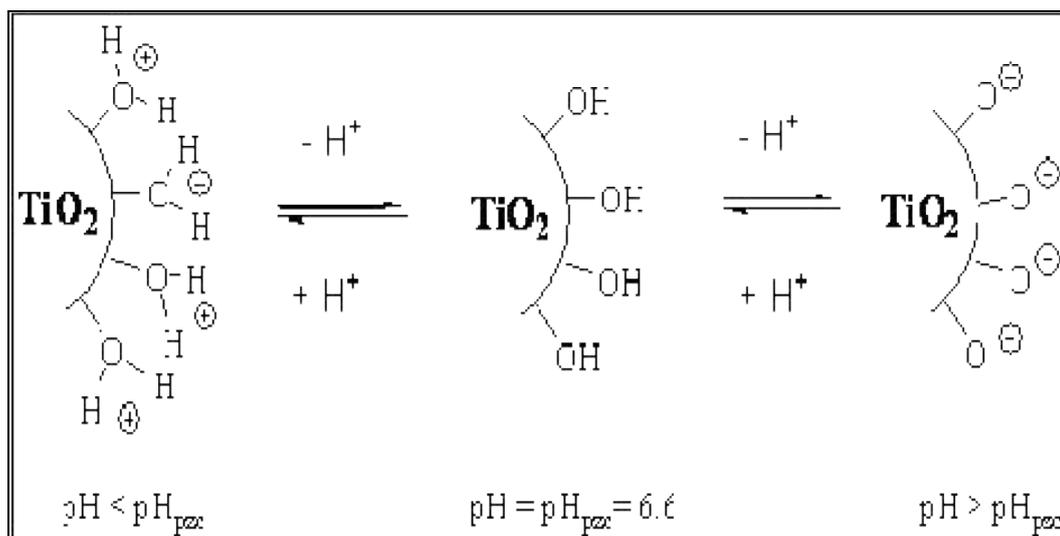


Figure 3.13 : Modification de la charge de surface du  $\text{TiO}_2$ , en fonction du pH.

► **Milieu acide ( $\text{pH} < 7$ )**

Dans cette région, la capacité d'adsorption des colorants étudiés sur le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  (P25) augmente de manière significative avec la diminution du pH. En revanche, à pH fortement acide, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre la surface de  $\text{TiO}_2$  (P25), fortement chargée positivement et la forme acide (anionique) du colorant chargé négativement. De plus le phénomène d'agglomération des particules diminue.

► **Milieu basique ( $\text{pH} > 7$ )**

La capacité d'adsorption des colorants étudiés diminue avec l'augmentation du pH ; cette diminution peut être expliquée par :

- En milieu basique, la charge du catalyseur est négative ; si le pH est supérieur au pKa du colorant, on a la forme ionisée de cette molécule ; il y a donc une répulsion électrostatique entre le catalyseur, représenté par  $\text{TiO}^-$  et la forme anionique du colorant.
- La faible adsorption des colorants à pH basique est accentuée par une compétition à l'adsorption des ions hydroxydes qui occupent les sites actifs. Un même résultat a été obtenu par d'autres auteurs (Özcan and Ozcan, 2004; Xiaohong *et al.*, 2006).

### 3.4. Etude des isothermes d'adsorptions

#### 3.4.1. Isothermes d'équilibre

L'évaluation de la quantité adsorbée, en fonction des concentrations à l'équilibre, dans le milieu liquide, pour différentes concentrations initiales des colorants, nous a permis d'obtenir des courbes représentatives des isothermes d'adsorption à l'équilibre  $Q_e = f(C_e)$  (figure 3.14) où,  $Q_e$  représente la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (dans la phase solide) rapportée à la masse de l'adsorbant et  $C_e$  désigne la concentration à l'équilibre du colorant (dans la phase liquide), à température constante.

Ces courbes représentent une distribution du polluant (le colorant), entre l'adsorbant et la solution, dans les conditions d'équilibre. Leur connaissance permet notamment de connaître la capacité maximale d'adsorption. Il est souvent possible, d'approcher ou de modéliser les valeurs expérimentales obtenues dans ces phénomènes d'adsorption, par des équations d'équilibre. Les modèles les plus communs sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

Remarquons cependant, que l'isotherme relative au colorant gris (DG) ne suit pas l'allure des isothermes classiques de Langmuir et celle de Freundlich.

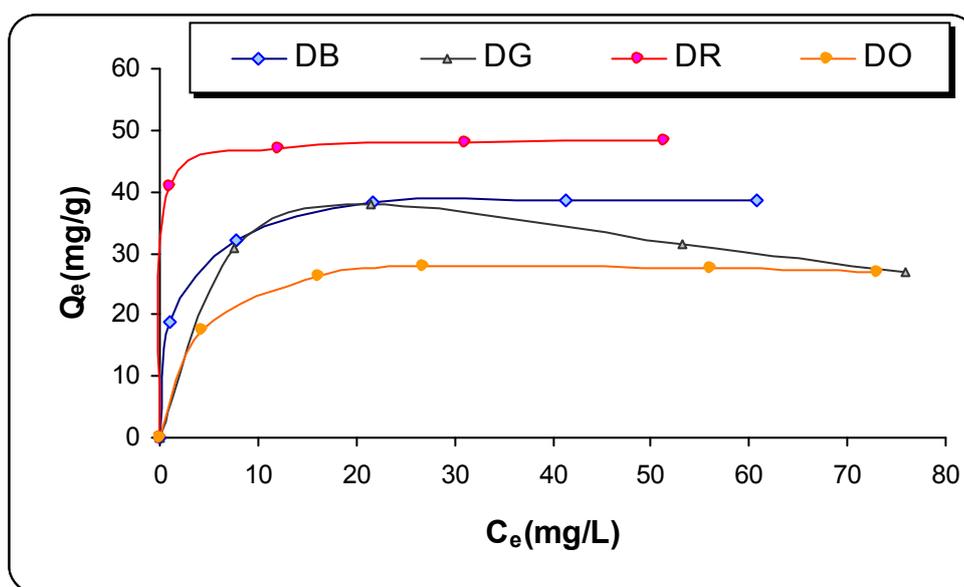


Figure 3.14: Isothermes d'adsorption des colorants (DO, DB, DR, DG) sur  $TiO_2$  (P25) ( $T=25^\circ C$  ; pH naturel).

**3.4.2. Détermination des constantes de la forme linéaire des isothermes d'adsorption sur le TiO<sub>2</sub> (P25)**

L'adsorption des colorants à différentes concentrations initiales en colorant, en présence de 1 g/L de TiO<sub>2</sub> (P25) (figure 3.10), a permis de tracer les isothermes d'adsorption à l'équilibre, pour chaque colorant (figure 3.14).

Pour vérifier le modèle d'adsorption qui pourra être adopté dans nos conditions expérimentales, on procède à la linéarisation des deux modèles communément utilisés en phénomènes d'adsorption, en l'occurrence : le modèle de Langmuir et celui de Freundlich, dont les équations ont été présentées et commentées dans le chapitre synthèse bibliographique (partie C).

Nos résultats expérimentaux (Q<sub>e</sub>, C<sub>e</sub>), adaptés aux deux équations linéaires, représentatives des deux modèles cités préalablement, donnent, dans le cas du modèle de Langmuir, des courbes linéaires à coefficient de corrélation important (R<sup>2</sup> > 0.98). Tandis que, la linéarisation correspondante au modèle de Freundlich n'est pas bien adaptée par nos résultats expérimentaux (coefficients de détermination faible) (figures 3.15 et 3.16)

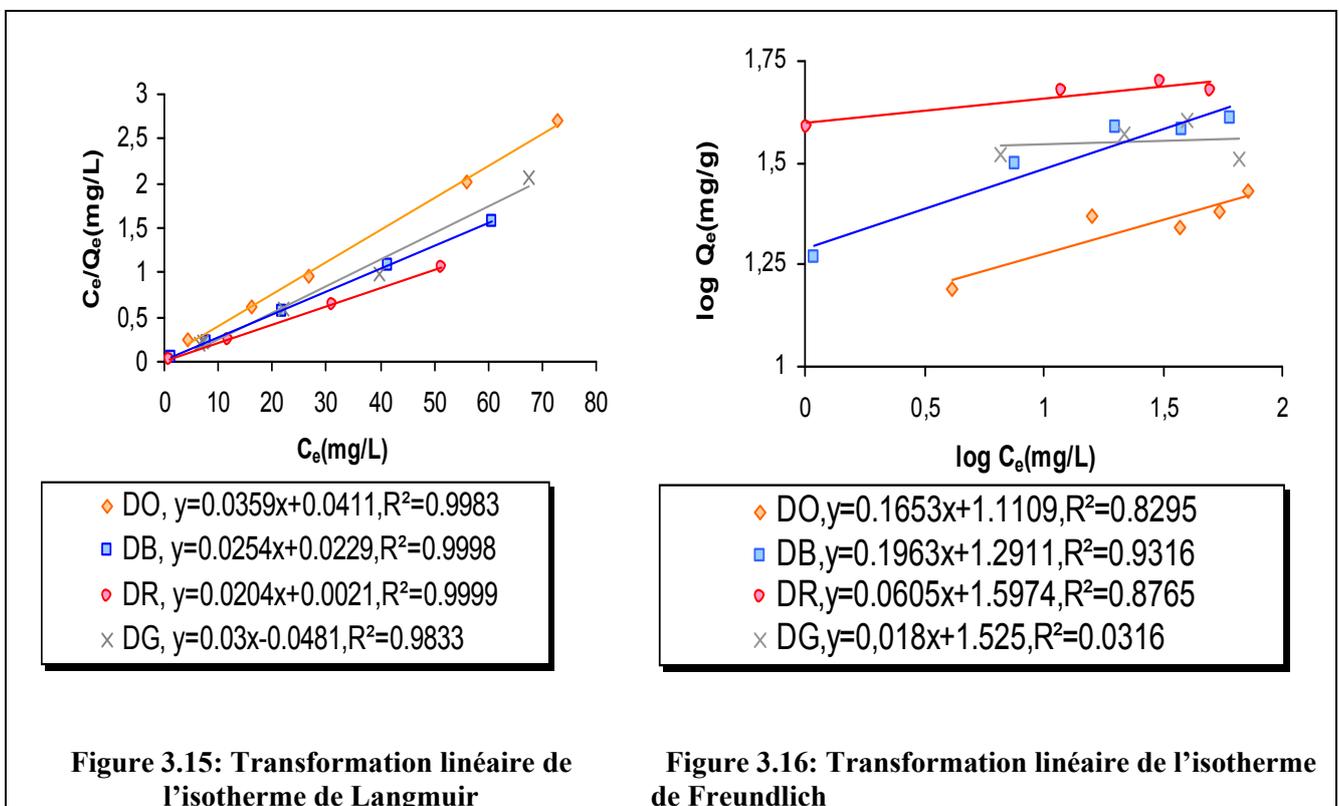


Figure 3.15: Transformation linéaire de l'isotherme de Langmuir

Figure 3.16: Transformation linéaire de l'isotherme de Freundlich

Le tableau 3.1 présente les valeurs des constantes de Langmuir ( $k_L, Q_{max}$ ) où, pour rappel,  $Q_{max}$  exprime la capacité de la monocouche de l'adsorbant (mg /g) et  $k_L$ , la constante d'adsorption de Langmuir (L/mg), et les constantes de Freundlich où ( $C_e$ ) est la concentration en colorant à l'équilibre en solution (mg/L) ,  $k_F$  est la constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de sorption de l'adsorbant et  $1 / n$  est le facteur d'hétérogénéité.

**Tableau 3.1:Constantes de la forme linéaire des isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) sur le TiO<sub>2</sub> (P25), pour les quatre colorants Solophényles.**

Le colorant	Modèles	Equation	$(k_L)(L/mg)$	$(Q_{max}(mg/g))$	$R^2$
			$(k_F) (L/g)$	$(1/n)$	
<b>DR</b>	Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} k_L} + \frac{C_e}{Q_{max}}$	0.103	49.01	0.9999
	Freundlich	$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	39.57	0.0605	0.8665
<b>DB</b>	Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} k_L} + \frac{C_e}{Q_{max}}$	0.9	39.37	0.9998
	Freundlich	$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	19.54	0.1963	0.9316
<b>DG</b>	Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} k_L} + \frac{C_e}{Q_{max}}$	-0.62	33.33	0.9833
	Freundlich	$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	33.49	0.018	0.0316
<b>DO</b>	Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} k_L} + \frac{C_e}{Q_{max}}$	1.14	28.98	0.9983
	Freundlich	$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	12.90	0.1653	0.8295

D'après les valeurs obtenues pour  $Q_{max}$ , le colorant direct rouge DR est le mieux retenu sur le TiO<sub>2</sub> (P25), sa capacité de rétention est de 49.01 mg pour un gramme de TiO<sub>2</sub> (P25), elle est égale à 39.37 , 33.33 et 28.98 pour, respectivement, les colorants DB (BL), DG (4GL), (DO (TGL), ces résultats confirment ceux déjà obtenus sur la figure 3.6.

Ces résultats, montrent que le colorant gris ne suit pas une isotherme de Langmuir (coefficient négatif pour le coefficient d'adsorption a c'est-à-dire  $k_L$ ), ni une isotherme de Freundlich (coefficient de corrélation  $R^2$  égal à 0,0316).

En ce qui concerne le facteur d'hétérogénéité ( $1/n$ ), dans tous les cas, il est plus petit que 1, confirmant une adsorption favorable. Les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$ , exprimant le degré de linéarisation montrent que le modèle de Langmuir décrit mieux les valeurs expérimentales sauf pour le colorant bleu où on observe que les deux modèles conviennent.

Le modèle de Langmuir, étant le plus satisfaisant pour DR, DB et DO, on est donc en présence d'une adsorption en monocouche, un tel résultat est observé dans les articles publiés, en ce qui concerne plusieurs colorants directs (Jain *et al.*, 2003; Lachheb *et al.*, 2002).

Pour confirmer, encore une autre fois, que le modèle de Langmuir s'adapte bien à nos résultats expérimentaux, on a calculé le terme sans dimension  $R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0}$  (3-2)

$R_L$  est défini par Hall (Vinod *et al.*, 2006 ; Boubberka *et al.*, 2006 ; Ozcan *et al.*, 2006 ; Tahir and Chen, 2006 ; Bulut *et al.*, 2006) sous le nom de facteur de séparation , dans lequel  $k_L$  est la constante de Langmuir (L/mg ) et  $C_0$  la concentration initiale (mg/L) ; ce facteur a été appliqué par ces mêmes auteurs , sur différents systèmes d'adsorption. La valeur de  $R_L$  indique la nature du processus d'adsorption :

- Défavorable pour  $R_L > 1$
- Linéaire pour  $R_L = 1$
- Favorable pour  $0 < R_L < 1$
- Irréversible pour  $R_L = 0$

Dans cette étude (tableau 3.2), la valeur de  $R_L$  indique une adsorption favorable pour les quatre colorants, sauf pour le gris qui ne suit pas le modèle de Langmuir.

Il est possible également de mesurer le coefficient de distribution  $K_d$  (L/g) qui représente le rapport entre la quantité adsorbée ( $Q_e$  en mg/g) et la concentration de la solution à l'équilibre ( $C_e$  mg/L) (Boubberka *et al.*, 2006) :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (3-3)$$

Par rapport à ce facteur, il est clair que le colorant rouge, suivi du bleu, s'adsorbent le mieux pour toutes les concentrations puis viennent ensuite, le gris et l'orange dont l'adsorption est très faible surtout aux grandes concentrations (60, 80 et 100 ppm).

Remarquons qu'en augmentant la masse du solide, on peut améliorer le rendement de l'adsorption, cependant nous verrons (chapitre suivant) qu'il existe une concentration optimale du photocatalyseur au-delà de laquelle l'activité photocatalytique peut chuter brutalement.

**Tableau 3.2: Valeurs du facteur de séparation et du coefficient de distribution, pour les quatre colorants, à des concentrations initiales variables.**

Les colorants	Concentration initiale (ppm)	Facteur de séparation $R_L$	coefficient de distribution $K_d$ (L / g)
<b>DO</b>	100	$8.69 \cdot 10^{-3}$	0.37
	80	$1.08 \cdot 10^{-2}$	0.43
	60	$1.44 \cdot 10^{-2}$	0.58
	40	$2.14 \cdot 10^{-2}$	1.49
	20	$4.20 \cdot 10^{-2}$	3.84
<b>DB</b>	100	$1.09 \cdot 10^{-2}$	0.63
	80	$1.36 \cdot 10^{-2}$	0.93
	60	$1.81 \cdot 10^{-2}$	1.96
	40	$2.70 \cdot 10^{-2}$	4.34
	20	$5.26 \cdot 10^{-2}$	17.54
<b>DR</b>	100	$08.84 \cdot 10^{-2}$	0.95
	80	$10.82 \cdot 10^{-2}$	1.58
	60	$13.92 \cdot 10^{-2}$	4.16
	40	$19.53 \cdot 10^{-2}$	41.66
<b>DG</b>	100	$-1.58 \cdot 10^{-2}$	0.48
	80	$-1.97 \cdot 10^{-2}$	1.01
	60	$-2.61 \cdot 10^{-2}$	1.72
	40	$-3.87 \cdot 10^{-2}$	4.60

### 3.5. Cinétique d'adsorption des quatre colorants

Le passage des colorants, suite au phénomène d'adsorption, de la phase aqueuse vers la phase solide, est régie par les lois de transfert de masse entre phases (Doulati *et al.*, 2007). La vitesse de transfert de matière peut être décrite, généralement, par une loi du premier ordre ou par une loi d'ordre supérieur.

Pour une cinétique de transfert du premier ordre :

$$\frac{1}{Q_t} = \left( \frac{K_{ads}}{Q_e} \right) \left( \frac{1}{t} \right) + \frac{1}{Q_e} \quad (3-4)$$

La variation de  $1/Q_t$  en fonction de  $1/t$  doit être linéaire (voir la courbe correspondante en Annexe). Les résultats de cette linéarisation sont donnés dans le tableau 3.3, où la loi est loin de la linéarité. Dans beaucoup de cas, une équation de premier ordre ne peut pas décrire amplement la cinétique d'adsorption, ce qui est notre cas.

Nous avons essayé, une cinétique de deuxième ordre :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{KQ_{max}^2} + \left( \frac{1}{Q_{max}} \right) t \quad (3-5)$$

Pour laquelle on doit porter la variation de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  (figures 3.17, 3.18).

Les coefficients de corrélation ( $R^2_1$ ), pour le modèle cinétique de premier ordre se situent entre 0,012 et 0,6 ; en revanche, ceux du modèle pseudo deuxième ordre sont tous proche de la valeur 1 (tableau 3.3). Ces résultats laissent affirmer que nos systèmes d'adsorption suivent le deuxième type de cinétique, en dehors du colorant gris pour lequel on observe une cinétique de pseudo 2<sup>ème</sup> ordre. Un résultat similaire a été obtenu pour le direct rouge 23 et le direct rouge 80 par Doulati *et al.*, (2007), le direct blue 71 par Bulut *et al.*, (2006), Acide blue 193 par Özcan *et al.*, (2004) et Acide Red 57 (AR57), Acid Blue 294 par Ozcan and Ozcan, (2004).

Le modèle cinétique précédent décrit uniquement la diffusion dans la couche limite mais non la diffusion intra particulaire. Pour mettre en évidence cette dernière, c'est-à-dire vérifier s'il y a une diffusion des molécules de l'adsorbat, à l'intérieur des pores de l'adsorbant, il faut appliquer l'équation (Bouberka *et al.*, 2006):

$$\left( Q_t = K_p t^{\frac{1}{2}} + C \right) \quad (3.6)$$

Dont le tracé graphique est donné par figure 3.19.

Les courbes représentées sur la figure 3.19, relatives aux quatre colorants, et pour une concentration initiale de 60 ppm, se composent de deux parties : une partie linéaire à partir de l'origine, suivie d'une autre non linéaire après  $t = 15$  min.

En conclusion, il n'y a pas de diffusion intra-particulaire. D'ailleurs, les semi-conducteurs n'ont pas la propriété d'être des matériaux poreux.

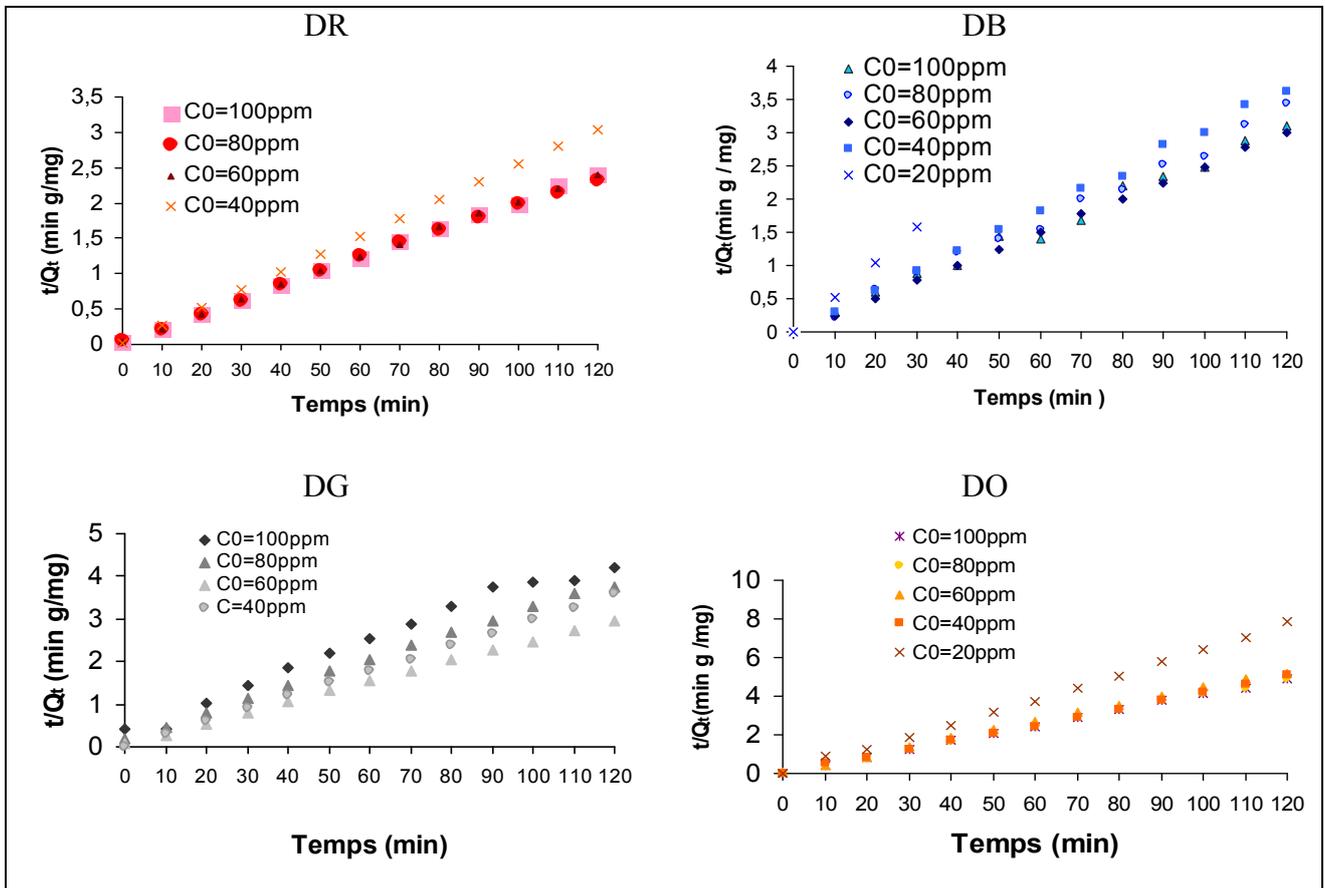


Figure 3.17: Cinétique d'adsorption des quatre colorants solophényles, sur les particules de  $\text{TiO}_2$  (P25)

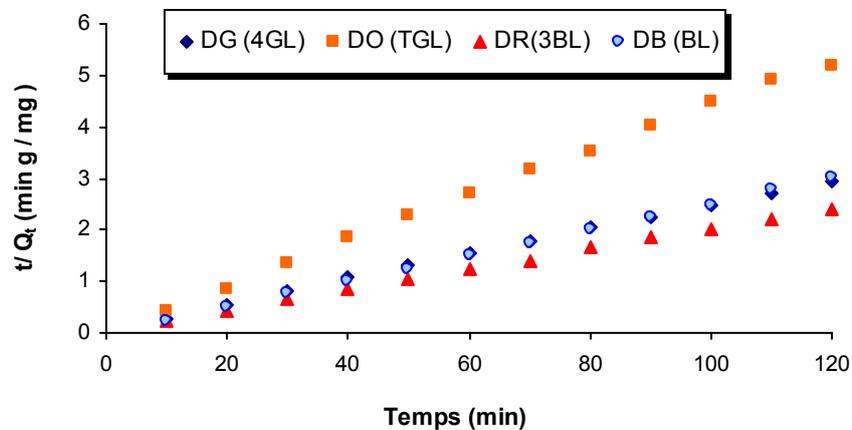


Figure 3.18: Cinétique d'adsorption des quatre colorants, pour une concentration initiale de 60 ppm sur le  $\text{TiO}_2$  (P25).

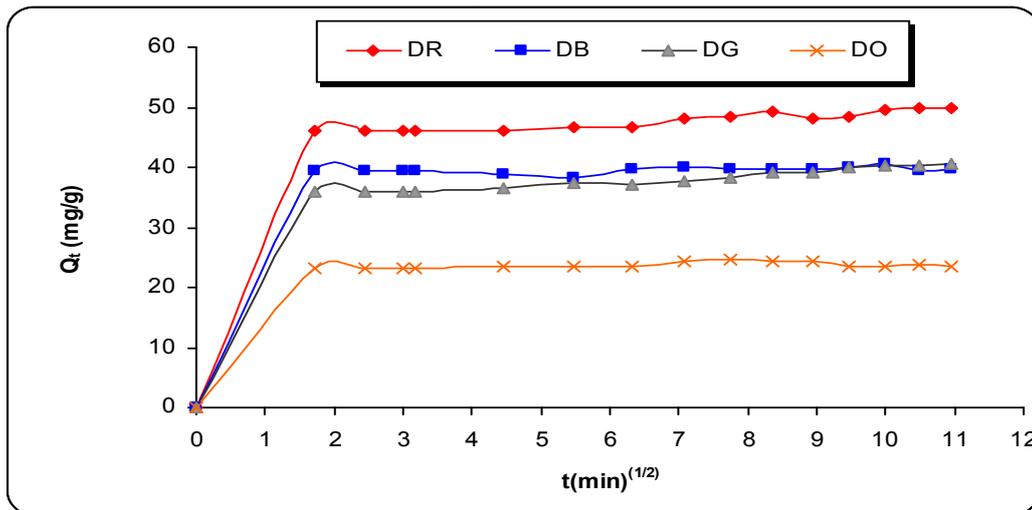


Figure.3.19: La quantité du colorant éliminé en fonction de  $t^{1/2}$  pour une concentration de 60ppm (Représentation de la diffusion intra-particulaire)

Tableau 3.3 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption des différents colorants sur le  $TiO_2$  (P25) aux diverses concentrations

Les colorants	L'expression de premier ordre				L'expression de pseudo deuxième ordre		
	$C_0$ (ppm)	$K_{ads}$	$Q_e$	$R^2$	$Q_{max}$	$K$	$R^2$
<b>DR</b>	100	4.61	50.76	0.5854	50.50	0.0112	0.9991
	80	4.63	51.02	0.381	52.08	0.0057	0.998
	60	11.11	50	0.5414	50.50	0.00859	0.9993
	40	3.57	39.37	0.5633	39.52	0.0385	1
<b>DB</b>	100	-	-	-	39.52	0.0136	0.9781
	80	-	-	-	36.10	0.0564	0.9982
	60	10.08	40.32	0.037	40	0.0791	0.9997
	40	1.3332	33.33	0.3889	32.78	0.221	0.9982
	20	-	19.23	-	19.04	0.835	1
<b>DG</b>	100	10.81	23.80	0.1787	29.41	0.0028	0.981
	80	5.73	31.54	0.9346	32.67	0.0045	0.9982
	60	2.69	40.48	0.5502	41.31	0.007	0.9991
	40	0	33.33	-	33.67	0.065	0.9997
<b>DO</b>	100	-	-	-	24.33	0.147	0.9992
	80	3.85	24.39	0.205	24.44	0.060	0.9991
	60	2.047	22.52	0.012	22.77	0.042	0.9987
	40	2.20	24.27	0.307	23.75	5.90	0.9985
	20	1.42	15.72	0.343	15.60	1.081	0.9976

### 3.6. Conclusion

- En conclusion de ce chapitre, la rétention des quatre colorants par les trois semi conducteurs, montre que le  $\text{TiO}_2$  (P25) possède une grande capacité d'adsorption, meilleure que celle des autres semi-conducteurs et qui varie dans le sens décroissant suivant:  $\text{TiO}_2$  (P25) >  $\text{ZnO}$  >  $\text{TiO}_2$  (98 %). Cette différence vis-à-vis de la rétention des colorants étudiés par ces trois semi-conducteurs peut être expliquée par une différence au niveau de l'aire spécifique qui intervient au niveau du nombre de sites d'adsorption disponibles.
- Les isothermes d'adsorption des colorants sur le  $\text{TiO}_2$  (P25) sont convenablement décrites par le modèle de Freundlich et celui de Langmuir. Ce dernier semble être le mieux adapté, cependant le comportement du colorant gris s'écarte de ces deux modèles.
- La capacité de rétention des colorants sur le  $\text{TiO}_2$  (P25) est classée dans l'ordre suivant :  $\text{DR} > \text{DB} > \text{DG} > \text{DO}$ .
- La cinétique d'adsorption des quatre colorants suit un modèle du pseudo deuxième ordre.

*CHAPITRE 4*  
*Dégradation photocatalytique des colorants*

## 4. Dégradation photocatalytique des colorants

### 4.1. Introduction

Les rejets colorés posent un problème environnemental car ils peuvent être toxiques, non biodégradables et résistants à une destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques. Pour ce type de polluants, il faut donc trouver une méthode efficace en vue de leur élimination des eaux résiduaires provenant des effluents d'industries textiles. La photocatalyse hétérogène, en vogue actuellement, apparaît comme une alternative technologique ; en effet, elle permet une destruction de polluants organiques, comme les colorants, tout en menant à une minéralisation complète (Karkmaz *et al.*, 2004).

Le procédé photocatalytique dépend principalement, des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV (puissance, longueur d'onde maximale, procédé d'irradiation) et du type de semi-conducteur, jouant le rôle de photocatalyseur (Gap et texture).

Dans ce chapitre, nous allons étudier et comparer, la dégradation par photocatalyse, de quatre colorants solophényles, utilisées par des unités de fabrication textile, situées dans la ville de Batna (Algérie) ; sur différents semi conducteurs ( $\text{TiO}_2$  (98 %), ZnO et  $\text{TiO}_2$  (Dégussa P25)) à notre disposition au laboratoire.

L'influence des paramètres suivants est examinée :

- 1- La concentration du semi-conducteur
- 2- La concentration initiale du substrat.
- 3- La forme géométrique du montage photocatalytique
- 4- Le pH initial de la solution à irradier.
- 5- La concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Un modèle cinétique de dégradation est proposé, ainsi qu'une comparaison de la dégradation photocatalytique avec certains procédés d'oxydation avancée (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ ) et celle d'une photolyse directe et enfin, un suivi de la minéralisation par la détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).

## 4.2. Etude paramétrique

Les différentes expériences composant cette partie d'étude ont été suivies et contrôlées par spectrophotométrie U.V-visible. Les absorbances maximales, correspondantes aux longueurs d'ondes (421, 531, 598, 609 nm) relatives, respectivement, aux colorants (DO, DR, DB, DG) sont dues à la couleur de la solution, aussi la variation de l'intensité de ces pics est employée pour suivre la décoloration au cours du temps. Cependant, l'absorbance maximale à (221, 258, 213 nm) des colorants (DR, DB, DG) respectivement, représente la teneur aromatique ; la diminution de l'absorbance correspondante indique donc la dégradation de la partie aromatique du colorant.

Le degré de décoloration en fonction de temps est observé en termes de changement de l'intensité de l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  des colorants, il est calculé par les expressions suivantes:

$$\text{Décoloration (\%)} = \left( \frac{A_0 - A}{A_0} \right) * 100 \quad (4-1)$$

Où,  $A_0$  est l'absorbance initiale du colorant et  $A$  est l'absorbance au temps  $t$ , à la longueur d'onde relative à l'absorbance du chromophore.

Le contrôle de nos expériences par spectrophotométrie UV-visible, incite à vérifier le comportement spectral de chaque colorant étudié lors de sa dégradation photocatalytique, d'où l'expérience suivante qui consiste en l'obtention des spectres UV-visible de chacun des quatre colorants, au cours du processus photocatalytique, sous des conditions opératoires fixées arbitrairement (Behnajady *et al.*, 2007)

### 4.2.1. Evolution spectrale des colorants

La figure 4.1 décrit l'évolution spectrale d'une solution aqueuse (60ppm) des différents colorants, lors de sa photo-oxydation UV/TiO<sub>2</sub> (P25).

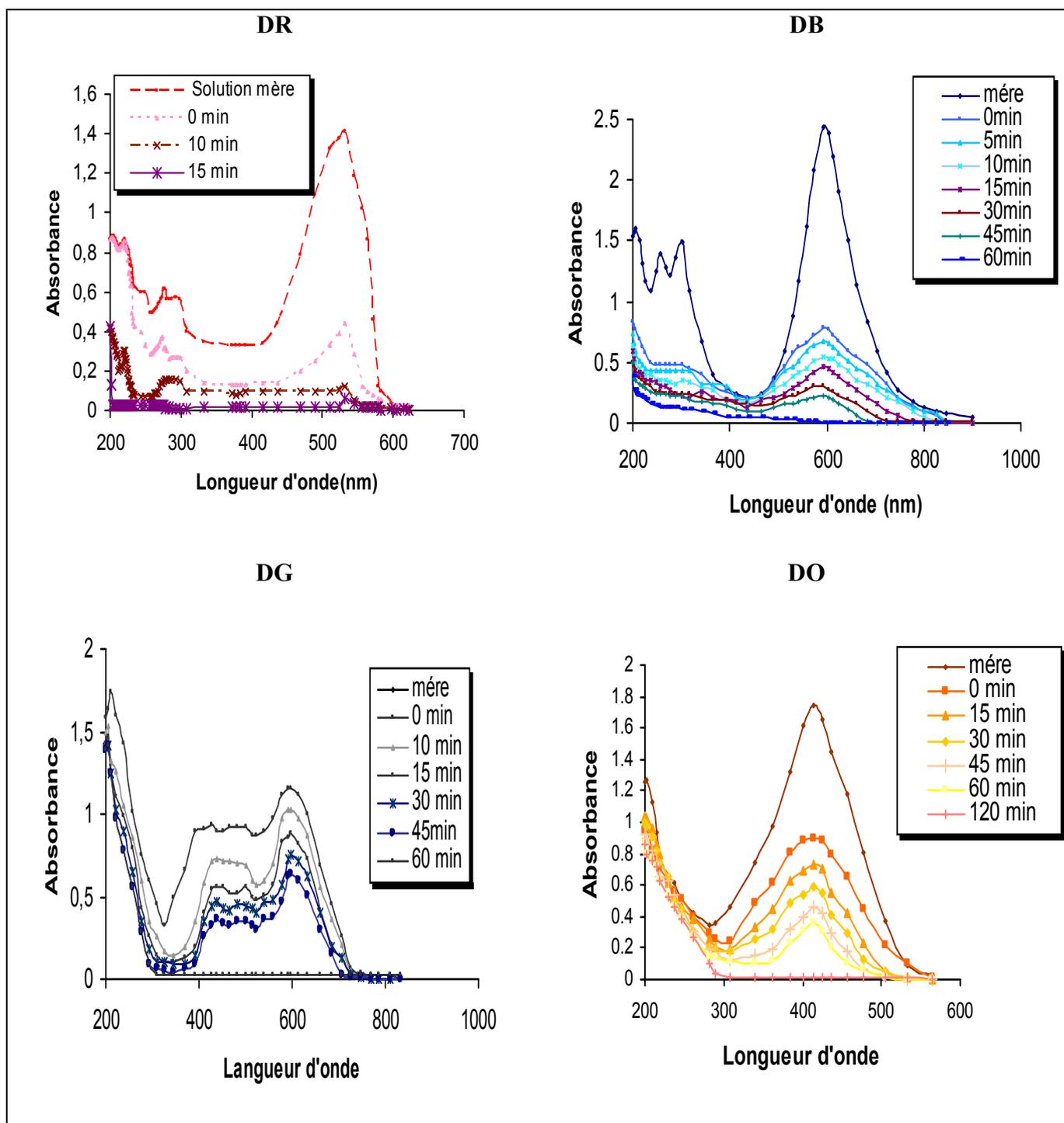


Figure 4.1 : Evolution spectrale des quatre colorants solophényles

( $C_0=60\text{ppm}$ ,  $C_{\text{TiO}_2} = 1 \text{ g/L}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$  ; pH naturel).

On constate, que ce processus est lié à la disparition progressive des bandes d'absorption qui indique, la destruction des bandes essentielles, caractérisant les transitions au niveau des cycles aromatiques et des groupements azoïques  $-\text{N}=\text{N}-$ .

La décoloration rapide de la solution, accompagnée de la décroissance de la bande d'absorption dans la région visible de l'azobenzène, confirme une élimination du groupe chromophore, et par conséquent une addition des radicaux hydroxyles sur la double liaison azoïque, comme première étape du processus de dégradation. Après rupture de la liaison -N=N-, les composés aromatiques sont attaqués par les radicaux hydroxyles formant des intermédiaires radicalaires (Zawlotzki guivarch, 2004).

#### 4.2.2. Effet de la concentration du photocatalyseur

La plupart des travaux publiés dans la littérature indiquent qu'il existe une concentration optimale du photocatalyseur, pour vérifier cela, nous avons soumis un des quatre colorants étudiés (le colorant DR), pour une concentration de 100 ppm, à une dégradation par procédé photocatalytique, tout en faisant varier la masse du photocatalyseur entre 0,5 et 3 g /L pour les trois semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub> (98 %), ZnO et TiO<sub>2</sub> (Dégussa P25)). La comparaison est évaluée en terme de vitesse initiale de disparition du colorant, calculée après 5 min, et rapportée à la concentration initiale  $C_0'$ , après adsorption et avant irradiation.

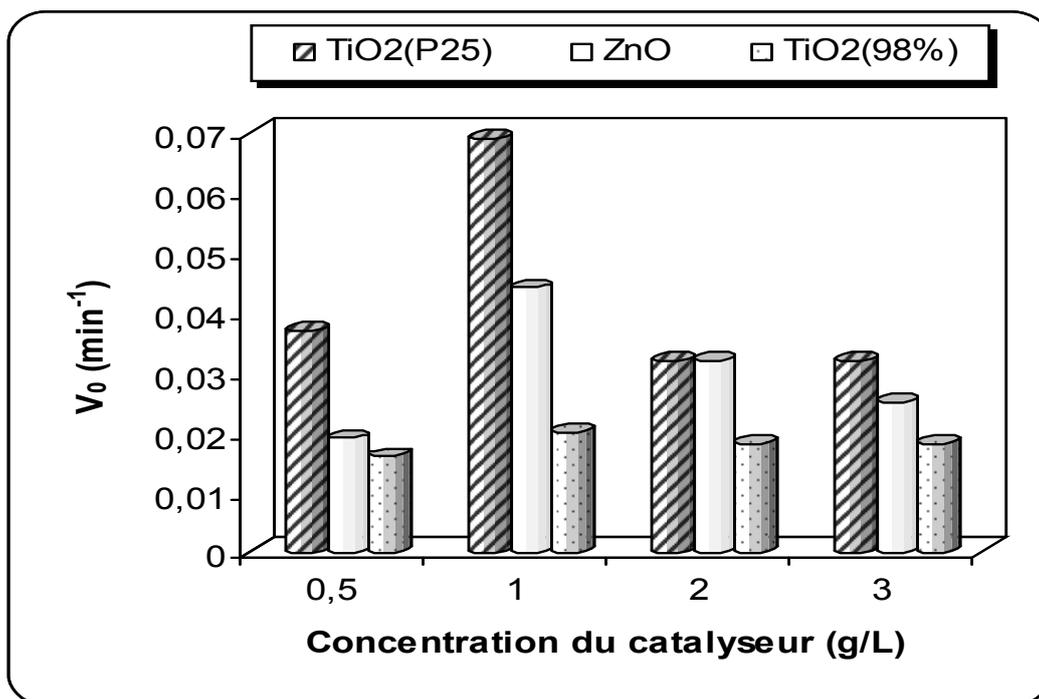
La vitesse initiale rapportée à la concentration réduite  $\left(\frac{C}{C_0'}\right)$  est exprimée comme suit :

$$V_0 = \frac{1 - \left(\frac{C}{C_0'}\right)}{(t - t_0)} \quad (\text{min}^{-1}) \quad (4-2)$$

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau 4.1 et illustrés sur la figure 4.2.

**Tableau 4.1 : Variation de la vitesse initiale en fonction de la masse du photocatalyseur (colorant DR ; pH naturel ; T= 25°C ; C<sub>0</sub>= 100 ppm)**

Concentration du catalyseur (g/L)	0.5	1	2	3
Vitesse initiale réduite de la décoloration (min <sup>-1</sup> )				
TiO <sub>2</sub> (P25)	0.037	0.069	0.032	0.032
ZnO	0.019	0.044	0.032	0.025
TiO <sub>2</sub> (98%)	0.016	0.020	0.018	0.018



**Figure 4.2 : Variation de la vitesse initiale réduite de la décoloration en fonction de la concentration de photocatalyseur (colorant DR,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $C_0 = 100\text{ ppm}$  ; pH naturel).**

Les résultats montrent que le taux de dégradation est affecté par la masse du photocatalyseur, celui-ci augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une masse en photocatalyseur égale à 1 g/L, puis diminue au-delà de cette valeur et ceci quelque soit le type de semi-conducteur ; tout en notant que les meilleurs taux, pour la concentration optimale, sont obtenus pour le  $\text{TiO}_2$  Dégussa P25 dont le rendement chute brutalement au-delà de la valeur optimale. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux publiés dans la littérature (Silva *et al.*, 2003).

- 1- L'augmentation de la masse de photocatalyseur au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié, en masquant une partie de la surface photosensible, diminuant donc l'activité photocatalytique.
- 2- L'augmentation de la concentration pour  $\text{TiO}_2$  Dégussa P25 au-delà de 1 g/L favorise l'agglomération des particules microniques, qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique (moins importante pour ZnO et  $\text{TiO}_2$  (98 %)), par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique.

Ces observations sont étayées par les résultats du tableau (4.2) où sont présentées les quantités adsorbées après équilibre d'adsorption et avant irradiation, ainsi que les constantes cinétiques apparentes  $k_{app}$  de dégradation, en fonction de la masse du photocatalyseur après irradiation. Les paramètres de la cinétique sont obtenus en raisonnant de la manière suivante :

En supposant une cinétique de premier ordre pour le processus photocatalytique du colorant DR, la vitesse initiale de décoloration peut s'écrire :

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (4-3)$$

L'intégration de l'équation (4-3) entre un temps initial ( $t = 0$  min) et un temps  $t$  quelconque donne :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \quad (4-4)$$

La constante cinétique apparente  $k_{app}$  représente la pente de la courbe linéaire obtenue, dans chaque cas de semi-conducteur (voir figures 4.1, 4.2, 4.3 en Annexe), en portant  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  en fonction du temps pour une concentration initiale égale à 100 ppm. Les coefficients de détermination ( $R^2 > 0.95$ ) de chacune de ces droites est significatif (tableau 4.2), ce qui confirme notre supposition.

Les quantités adsorbées  $Q_e$  (mg/g), avant irradiation, diminuent pour le  $TiO_2$  Dégussa P25, matérialisant ainsi la diminution de sa surface spécifique par l'agglomération importante des particules ; tandis que les valeurs des  $k_{app}$  augmentent jusqu'à 1 g/L puis diminuent pour les trois semi-conducteurs, indiquant une diminution de l'activité photocatalytique au-delà de 1g/L.

En conclusion, le taux de décoloration croît avec la concentration du photocatalyseur jusqu'à une valeur optimale, correspondante à la saturation de l'absorbance photonique du semi-conducteur pour un flux photonique donné, elle est égale à 1 g/L dans notre cas. Le même résultat (pour le colorant DR) a été obtenu par Silva *et al.* (2006) et Bizani *et al.* (2006) ; nous supposons qu'il en sera de même pour les trois autres colorants étudiés pour lesquels une concentration optimale de 1 g/L sera adoptée par la suite, comme pour le colorant DR.

**Tableau 4.2: Paramètres calculés ( $k_{app}$ ,  $Q_e$ ,  $R^2$ ) de la dégradation photocatalytique du colorant DR ( $C_0$  100 ppm), en présence de concentrations variables de semi conducteurs.**

<b>C<sub>Catalyseur</sub></b> <b>g/L</b>	<b>TiO<sub>2</sub> Dégussa P25</b>			<b>ZnO</b>			<b>TiO<sub>2</sub> (98 %)</b>		
	$Q_e$ (mg/g)	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$Q_e$ (mg/g)	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$Q_e$ (mg/g)	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>0,5</b>	48.90	0,0414	0,9983	12.38	00302	0,9690	9.20	0,0212	0,9992
<b>1</b>	48.52	0,0616	0,9954	14.96	00414	0,9998	5.93	0,0264	0,9910
<b>2</b>	40.15	0,0292	0,9928	09.78	00412	0,9895	3.23	0,0196	0,9948
<b>3</b>	31.88	0.0225	0.9958	09.46	00389	0,9928	2,38	0,0192	0,9849

#### 4.2.3. Influence de la nature du semi-conducteur sur la décoloration des différents colorants

Les figures (4.3) représente les résultats de la décoloration (exprimés en concentrations réduites  $\left(\frac{C}{C_0}\right)$  en fonction du temps) pour une concentration initiale égale à 60 ppm et après 60 mn d'irradiation.

Pour les colorants DR et DB, le semi conducteur TiO<sub>2</sub> (P25) a une activité photocatalytique plus importante, que ZnO, la différence est beaucoup plus nette par rapport à TiO<sub>2</sub> (98%) et enfin par rapport à une simple photolyse. Pour le colorant DG, une activité identique est observée pour TiO<sub>2</sub> (P25) et ZnO, très faible pour TiO<sub>2</sub> (98%). Pour le colorant DO, la dégradation par ZnO est légèrement meilleure que TiO<sub>2</sub> (P25).

Ces observations sont confirmées par les valeurs des vitesses initiales réduites présentées, graphiquement, sur la figure (4.4).

L'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> (98%) est négligeable et proche d'une photolyse pure, dans tous les cas. Les résultats de l'adsorption obtenus dans le chapitre 3, ont révélé que les colorants DR et DB s'adsorbent bien respectivement sur le TiO<sub>2</sub> (P25), les réactions de dégradation se passent donc à la surface.

Le colorant gris DG s'adsorbe aussi bien que DB sur TiO<sub>2</sub> (P25), très peu sur ZnO ; cependant, leur activité photocatalytique est comparable vis-à-vis de ce colorant, on peut supposer donc que sa dégradation se passe dans le milieu réactionnel et non à la surface ; il en est de même pour le colorant DO.

En général, ZnO présente une activité photocatalytique et des caractéristiques de semi conducteur aussi intéressantes que celle de Dégussa P25 (tableau 4.3), bien que ses capacités d'adsorption soient moindres ; cependant, le TiO<sub>2</sub> (P25) est inerte chimiquement et biologiquement, non toxique, bon marché, et surtout peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique par rapport à ZnO (Peternel *et al.*, 2007; Kansal *et al.*, 2006 ; Chakrabarti *et al.*, 2004).

**Tableau 4.3 : Position des bandes de valence et de conduction en solution aqueuse, de TiO<sub>2</sub> (anatase) et ZnO.**

	<b>Bande de valence (V vs SHE)</b>	<b>Bande de conduction (V vs SHE)</b>	<b>Largeur de la bande interdite (eV)</b>
<b>TiO<sub>2</sub> (anatase)</b>	+ 3,1	- 0,1	+ 3,2
<b>ZnO</b>	+ 3,0	- 0,2	+ 3,2

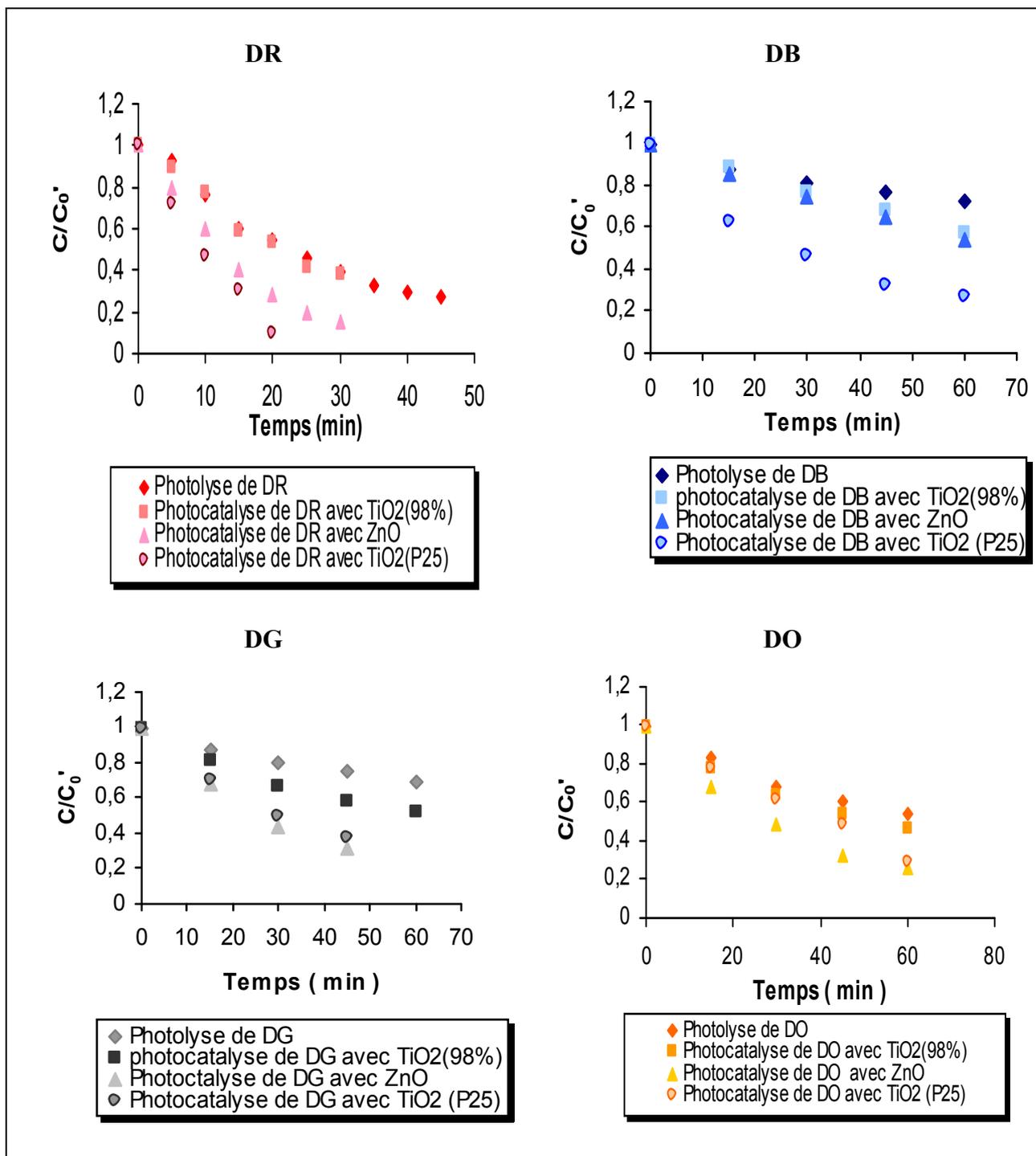
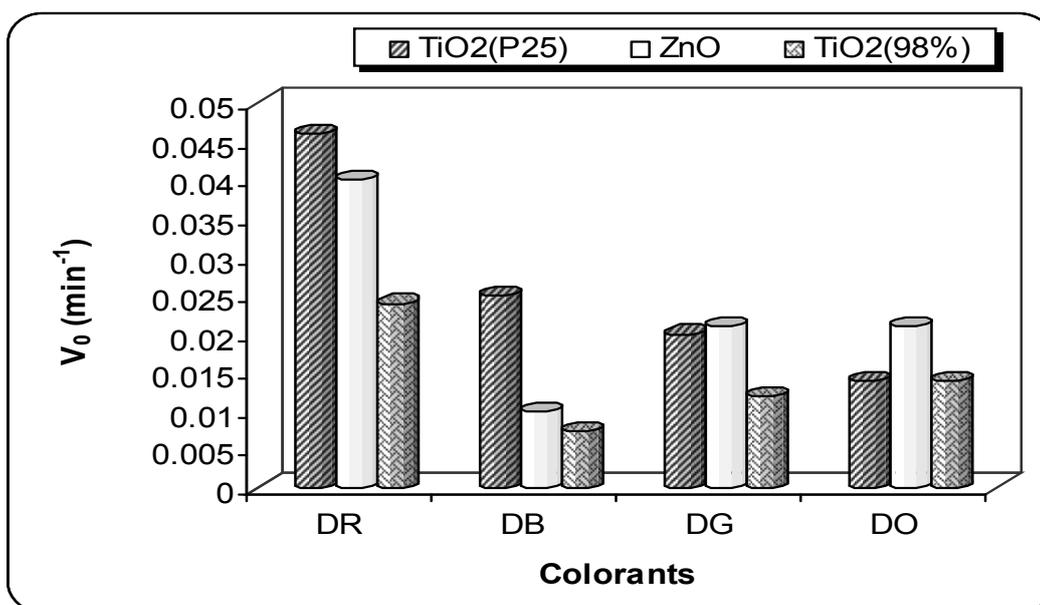


Figure 4.3 : Dégradation des colorants sur les différents types de semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> (P25), (C<sub>0</sub>=60ppm ; T=25°C ; pH naturel).



**Figure 4.4. Variation de la vitesse initiale réduite en présence des différents semi-conducteurs étudiés, pour les quatre colorants azoïques ( $C_0=60\text{ppm}$  ;  $T=25^\circ\text{C}$  ;  $1\text{ g/L}$  de catalyseur ;  $\text{pH}$  naturel).**

Suite à l'étude comparative entre les différents semi conducteurs, le  $\text{TiO}_2$  Dégussa P25 apparaît, globalement comme le photocatalyseur le plus performant, aussi le choix s'est porté sur ce dernier pour toutes les expériences qui vont suivre.

Sur le  $\text{TiO}_2$  (P25), l'efficacité de la décoloration apparaît selon l'ordre décroissant suivant: DR, DB, DG, puis DO. Il est remarquable de noter que cet ordre suit exactement celui de l'adsorption obtenue au chapitre 3 (figure 3.8). Ces résultats laissent affirmer que pour ce photocatalyseur, tout se passe à la surface contrairement à ZnO. Par ailleurs, et en ce qui concerne les colorants, si on se réfère aux résultats de la littérature, les colorants mono azoïques sont dégradés plus facilement que les diazoïques, cependant dans notre cas, l'efficacité de la décoloration du rouge direct 80 (Polyazo) est plus importante que celle du bleu direct 106 (mono azoïque ou diazoïque). Ces observations laissent aussi affirmer que la décoloration ne dépend pas seulement des groupes azoïques mais également d'autres groupements structuraux contenus dans la molécule, comme par exemple le groupement acide sulfonique pouvant favoriser la décoloration en la rendant plus rapide. On peut citer à ce propos, les résultats obtenus pour la décoloration du DG 99, qui contient deux anneaux de naphtalène et quatre anneaux de benzène (figure 4.5), et qui a été décoloré plus rapidement que le RR 198 (figure 4.6), qui contient seulement un anneau de naphtalène, deux anneaux de benzène et un anneau de triazine. (Wawrzyniak and Morawski, 2006).

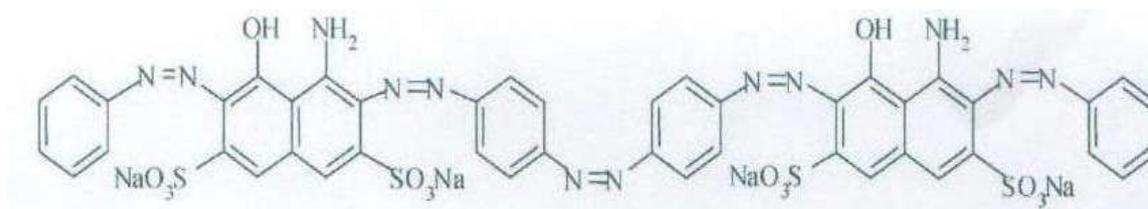


Figure 4.5 : Structure chimique du colorant DG 99.

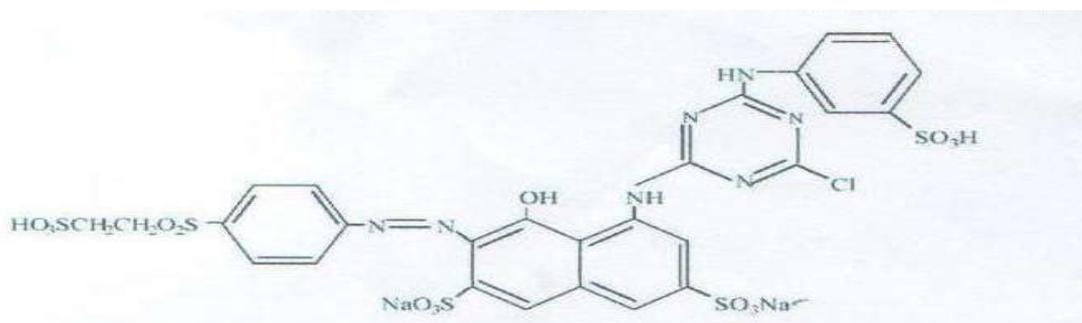


Figure 4.6 : Structure chimique du colorant RR198.

#### 4.2.4. Influence de la concentration initiale des colorants

En photocatalyse, la dégradation est fortement influencée par la concentration initiale, le processus est favorable aux faibles concentrations, c'est ce qui apparaît sur la figure 4.7. En ce qui concerne les colorants, des résultats semblables ont été rapportés pour l'oxydation photocatalytique du Méthyle Orange (MO), la Rhodamine 6G (R6G) (Kansal *et al.*, 2006), le direct bleu 53 (Sobana and Swaminathan, 2006), le réactif black 5 (Tang and Chen, 2004) et le Reactive Red 198 (Mahmoodi *et al.*, 2006).

L'influence de la concentration initiale est due aux raisons suivantes :

- 1- Quand la concentration en colorant augmente la quantité de colorant adsorbée sur la surface extérieure du catalyseur augmente, ce qui a pour effet de diminuer son activité catalytique.
- 2- L'augmentation de la concentration en colorant diminue également la longueur du chemin du champ photonique traversant la solution colorée.

3- A des concentrations élevées, les molécules du colorant peuvent absorber une quantité significative de lumière à la place du catalyseur, réduisant ainsi la production de paires  $h^+/e^-$  (Habibi *et al.*, 2007; Konstantinou and Albanis, 2004).

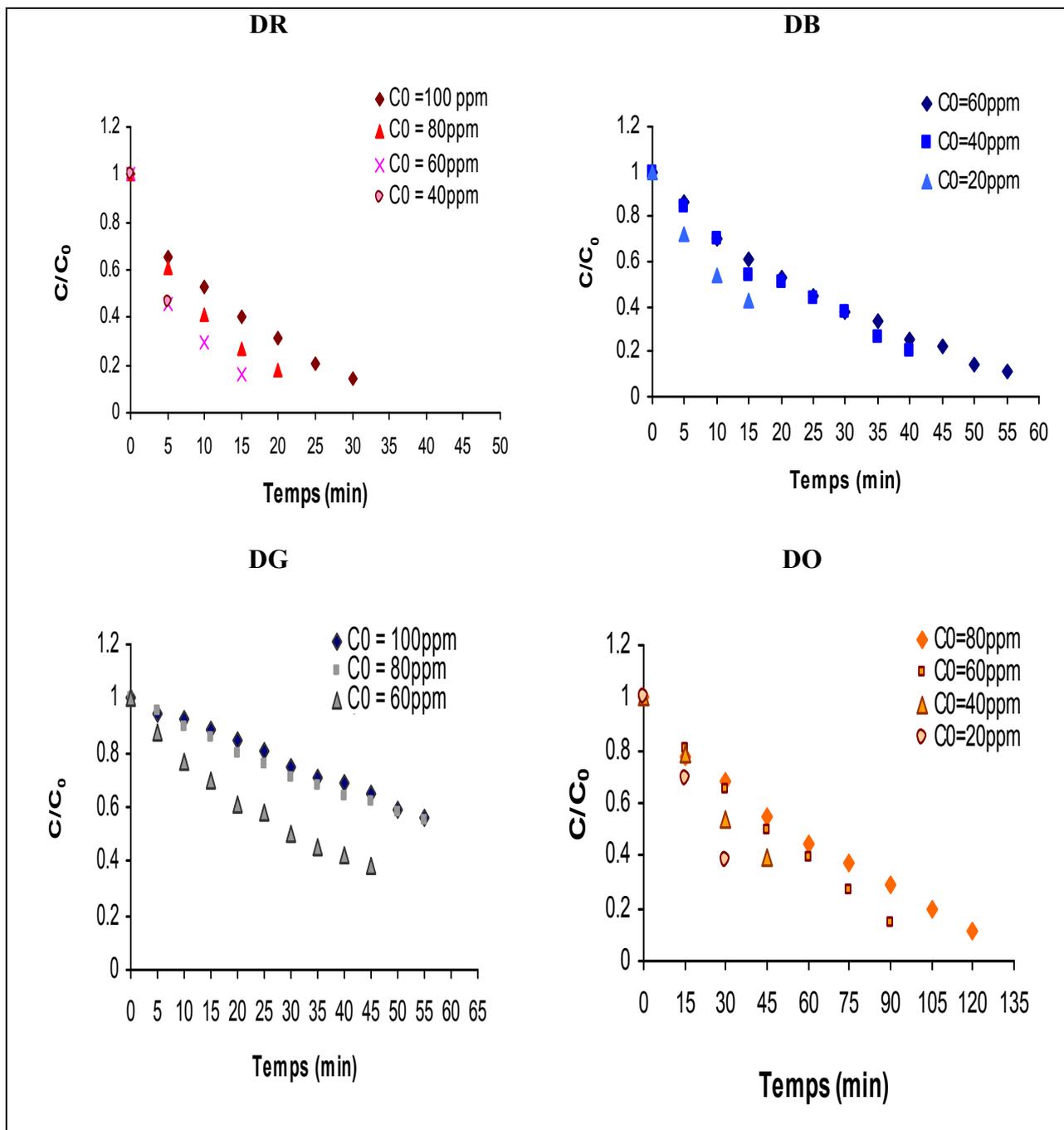


Figure 4.7. Influence de la concentration initiale des colorants sur la dégradation photocatalytique, en présence du  $TiO_2$  (P25) ( $T=25^\circ C$  ; pH naturel).

#### 4.2.5. Comparaison entre les deux montages

La vitesse initiale des quatre colorants a été comparée pour les deux montages expérimentaux réalisés au laboratoire et présentés au chapitre 2, en utilisant deux semi-conducteurs ZnO et TiO<sub>2</sub> 98%. Les vitesses initiales obtenues au bout de 15 min d'irradiation sont représentées sur les figures (4.8) et (4.9).

Dans tous les cas, le premier montage, dans lequel l'irradiation et le transfert d'oxygène se font in situ dans le réacteur photochimique, donne de meilleurs résultats par rapport au deuxième montage où la lampe est située dans l'espace annulaire du réacteur photochimique tubulaire, à l'extérieur de la solution où le transfert d'oxygène a été réalisé dans un réacteur mécaniquement agité. Par la suite, le montage 1, continuera à être le siège des expériences, dans les quelles ont été réalisées l'étude cinétique et l'étude comparative du procédé photocatalytique par rapport aux autres procédés d'oxydation avancée, ainsi que le suivi de la minéralisation des colorants solophényles par DCO.

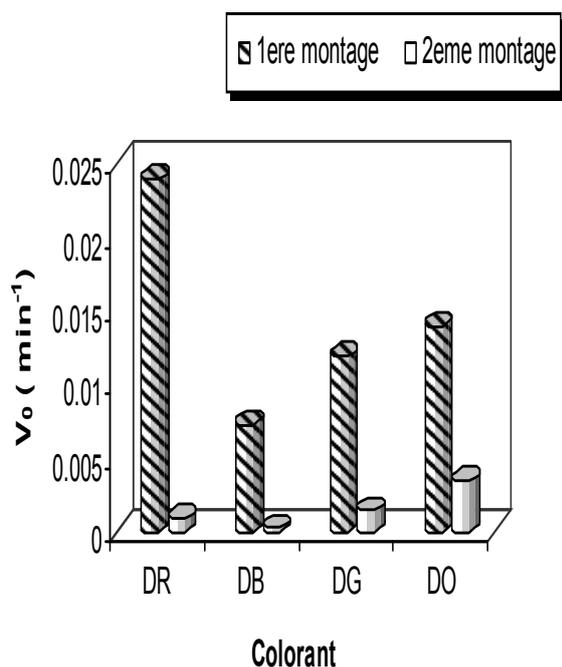


Figure 4.8. Variation de la vitesse initiale réduite de décoloration des quatre colorants, en présence de TiO<sub>2</sub> (98%) sur les deux montages

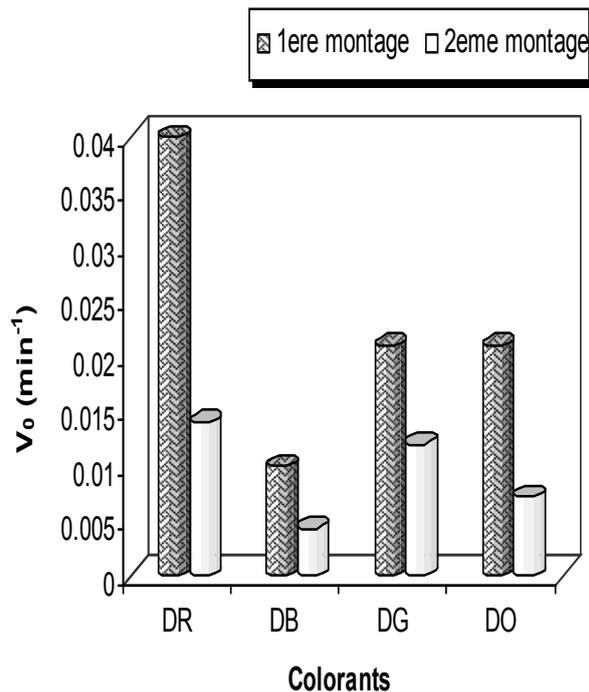


Figure 4.9. Variation de la vitesse initiale réduite de décoloration des quatre colorants, en présence de ZnO sur les deux montages

#### 4.2.6. Effet du pH

L'eau usagée des industries textiles a habituellement un éventail de valeurs de pH. Ce paramètre joue un rôle important dans les caractéristiques des rejets d'industries textile et de la génération des radicaux hydroxyles (Neppolian *et al.*, 2002).

En présence de l'eau, les particules de  $\text{TiO}_2$  sont recouvertes par des groupements hydroxydes ; cependant, si le pH varie, ces groupements -OH sont capables de donner ou d'arracher des protons comme illustré sur la figure (3.14) du chapitre 3. Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique.

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des colorants a été étudié sur une gamme de pH comprise entre 2.83 et 12. Le pH a été ajusté par addition de NaOH pour les milieux basiques et  $\text{HNO}_3$  pour les milieux acides, cependant, l'acide employé pour réguler le pH peut également être un facteur déterminant du bon déroulement du traitement. Pour vérifier ce point de vue, l'incidence de trois acides forts ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{HNO}_3$ ) sur la cinétique et le rendement du traitement, ont été bien étudiés par Zawlotzki *et al.* (2004) qui a démontré que, la dégradation et la minéralisation étaient plus rapides en présence de  $\text{NO}_3^-$  que  $\text{SO}_4^{2-}$ .

L'évolution des vitesses initiales de dégradation reportées sur la figure 4.10, en fonction du pH, indique que ce dernier, joue un rôle important dans la cinétique de dégradation des colorants. Pour les colorants (DR, DG, DO), les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus indiquent que la dégradation de ces colorants par les radicaux hydroxyles, générés par réaction photocatalytique assistée, progresse plus rapidement dans les milieux acide et basique.

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de dégradation photocatalytique de ces colorants est difficile à établir, en raison de la diversité des rôles joués par ce paramètre :

- 1- Le pH est lié à l'état d'ionisation de la surface du catalyseur (Habibi *et al.*, 2005 ; Konstantinou *et al.*, 2004) selon les réactions suivantes :



Le point de la charge zéro (pzc) du  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) est à  $\text{pH} = 6,8$ . Ainsi, la surface de  $\text{TiO}_2$  est positivement chargée, dans des milieux acides ( $\text{pH} < 6,8$ ) et négativement chargée, dans des conditions basiques ( $\text{pH} > 6,8$ ). Les changements de  $\text{pH}$  peuvent influencer ainsi l'adsorption des molécules du colorant sur la surface de  $\text{TiO}_2$ .

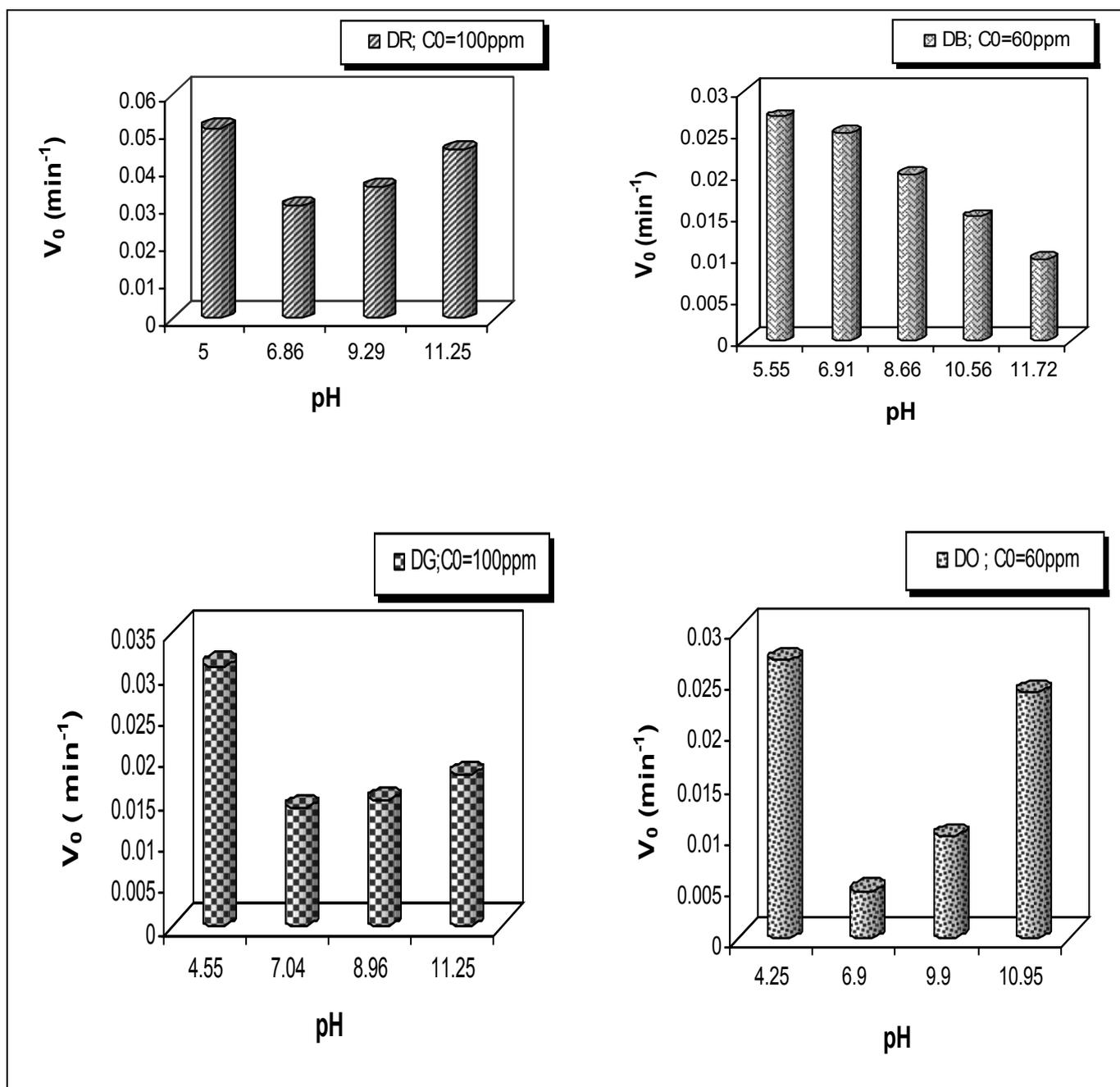
2- Dans le milieu acide, les radicaux hydroxyles peuvent être constitués par réaction entre les ions hydroxydes et les trous positifs; cependant, dans les solutions basiques, les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont plus facilement produits par oxydation d'ions hydroxydes disponibles sur la surface de  $\text{TiO}_2$ . Les principales espèces d'oxydation dans le milieu acide sont alors, les trous positifs et dans les milieux neutre et basique, elles sont représentées par les radicaux hydroxyles.

3- Il convient de noter que, dans la solution basique, il y a une répulsion Coulombienne, entre la surface chargée négativement du semi conducteur et les anions hydroxydes. Cette répulsion peut empêcher la formation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , et diminuer ainsi la photo-oxydation. Cependant dans le milieu acide, la réduction par des électrons de la bande de conduction peut jouer un rôle très important dans la dégradation des colorants due à la rupture des liens azoïques.

4- Les particules de  $\text{TiO}_2$  tendent à s'agglomérer dans les conditions d'un milieu acide et la superficie disponible pour l'adsorption du colorant et l'absorption de photons serait réduite.

Donc, l'activité photocatalytique des colorants anioniques (principalement les colorants sulfonés) tels que DR, DG, DO, atteint une valeur maximale en milieu acide et alcalin. Un même résultat a été obtenu par Habibi *et al.*, (2005) pour les colorants 3BL (DR 80) et RL (DB 160).

L'effet du  $\text{pH}$  initial est différent dans le cas du colorant DB; à un  $\text{pH} < 6,8$  (milieu acide), une forte adsorption du colorant sur les particules de  $\text{TiO}_2$  est observée (chapitre 3) et qui est due, probablement, à l'attraction électrostatique de la charge positive de  $\text{TiO}_2$  et la charge négative du colorant. Cependant, la vitesse de la photodégradation diminue avec l'augmentation du  $\text{pH}$  ( $\text{pH} > 6,8$ ) (figure 4.10); cette diminution peut être expliquée par :



**Figure 4.10 : Effet du pH initial de la solution aqueuse du colorant sur la vitesse de décoloration des quatre colorants ( $T=25^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ g/L}$  de catalyseur).**

1- La répulsion des charges entre le catalyseur représenté par  $\text{TiO}^-$  et la charge négative du colorant qui contient deux ions anioniques (Cl et S), ces variations dans le comportement de la molécule de ce colorant et dans le comportement extérieur de semi conducteur peuvent être la cause du changement du pourcentage de la dégradation du colorant. (Neppolian *et al.*, 2002, Konstantinou and Albanis, 2004).

2- Les changements dans la spécification du colorant, représentés par la protonation ou la déprotonation du colorant, peuvent changer les caractéristiques d'adsorption et l'activité d'oxydoréduction.

3- Aussi aux valeurs élevées de pH, les radicaux hydroxyles sont rapidement nettoyés et ils n'ont pas l'occasion de réagir avec le colorant. Même résultat est obtenu pour le colorant diazo (X6G) (Habibi et *al.*, 2005 ; Konstantinou and Albanis, 2004).

#### 4.2.7. Effet de $H_2O_2$ sur le système UV/ $TiO_2$ (P25)

##### 4.2.7.1. Comportement d'une solution aqueuse du colorant en présence de $H_2O_2$

Avant de commencer l'étude de la dégradation des quatre colorants par le procédé UV/ $TiO_2$ / $H_2O_2$ , il est nécessaire de vérifier d'abord les possibilités de réaction entre le peroxyde d'hydrogène (figure 4.11) et ces colorants, en absence d'irradiation et de semi-conducteur.

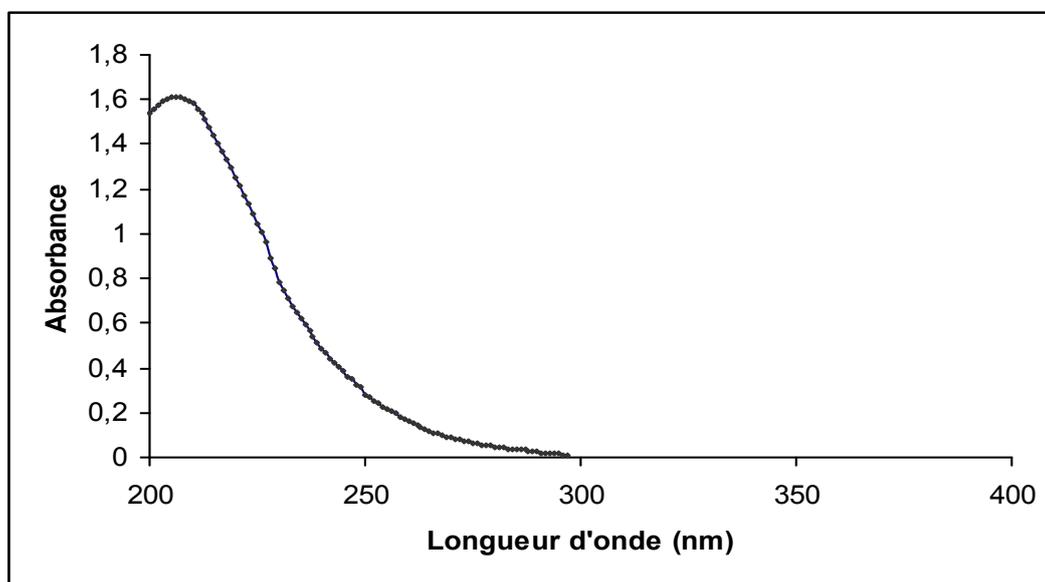
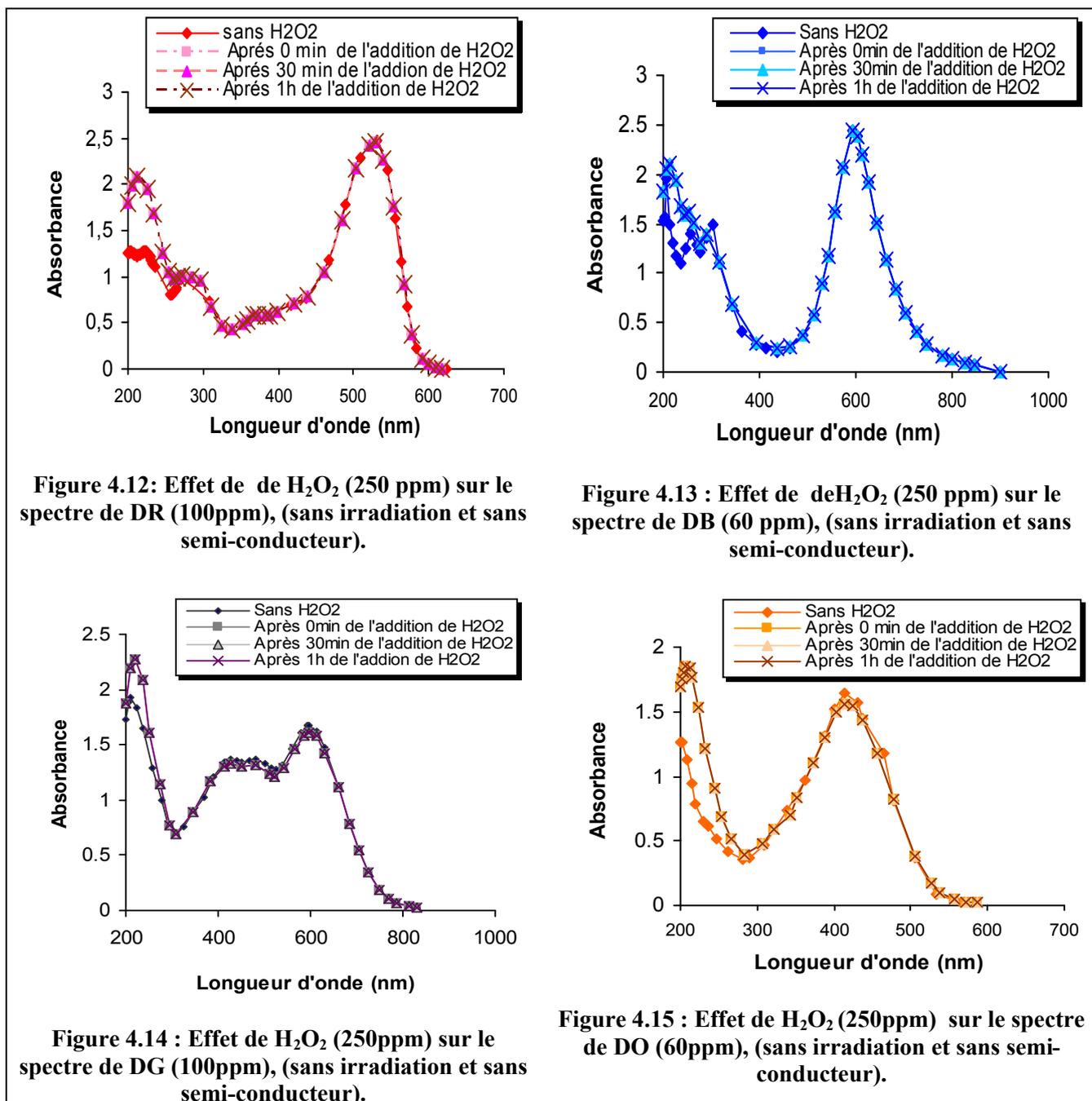


Figure 4.11 : Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de 250 ppm de  $H_2O_2$ .

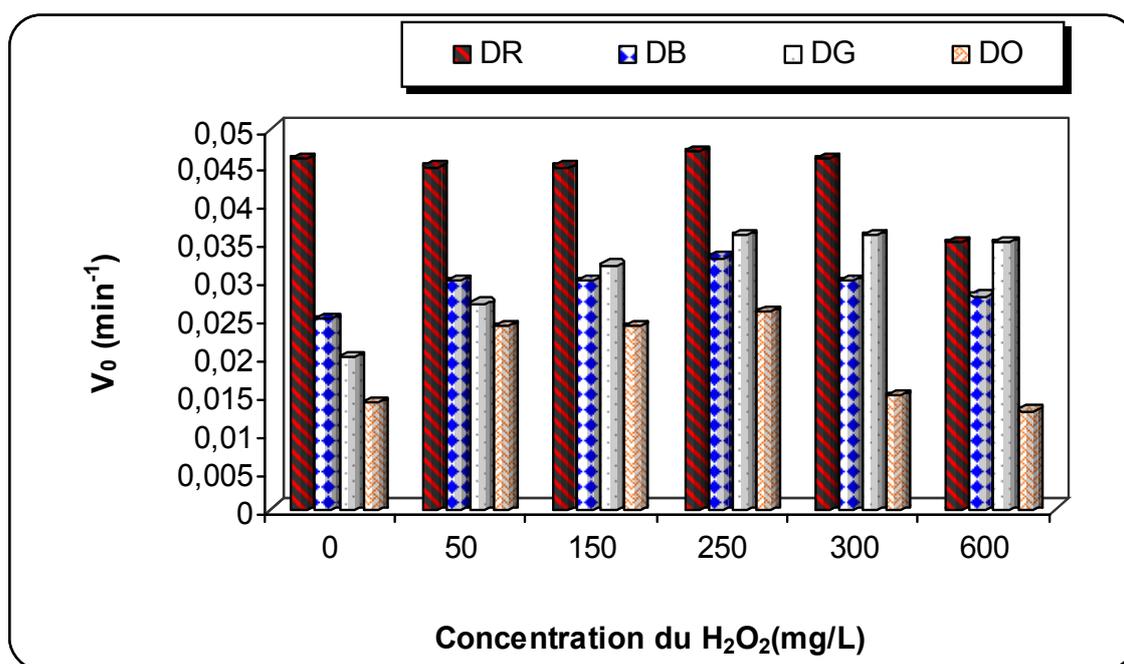
Pour ce faire, nous avons préparé des solutions contenant simultanément : une concentration fixe de ces colorants et une concentration de 250 ppm de  $H_2O_2$  ; l'évolution de la composition de ces mélanges a donc été suivie au cours du temps par des analyses spectrophotométriques.

Les résultats représentés dans les figures (4.12, 4.13, 4.14, 4.15), montrent l'apparition d'un nouveau pic, dans la zone comprise entre 200 et 300 nm. Ces faits ne pourraient donc résulter que de la sommation des spectres des deux composés du mélange ( $H_2O_2$  et colorant). Suivant ces résultats, on peut conclure que le comportement spectral de ces colorants est pratiquement insensible à la présence du peroxyde d'hydrogène.



#### 4.2.7.2. Influence de la concentration de $H_2O_2$

Comme illustré sur la figure 4.16, l'introduction de  $H_2O_2$  dans le milieu réactionnel accélère la dégradation photocatalytique des colorants, pour des concentrations de  $H_2O_2$  comprises entre 0 et 250 ppm, ensuite une diminution est notée, pouvant être appréciable à 600 ppm. Mahmoodi *et al.*, (2006) notent que le  $H_2O_2$  peut devenir un extracteur de trous et de radicaux hydroxyles à des concentrations élevées.



**Figure 4.16 : Effet de  $H_2O_2$  sur la vitesse de décoloration des quatre colorants ( $C_0 = 60$  ppm,  $C_{TiO_2(P25)} = 1$  g/L,  $T = 25^\circ\text{C}$  ; pH naturel).**

L'augmentation du taux de décoloration est due à :

- 1- L'oxygène, accepteur primaire des électrons de la bande de conduction avec, par conséquent, formation de radical superoxyde (Eq 4-7). Le  $H_2O_2$  peut compenser le manque d' $O_2$  et jouer un rôle d'un extracteur externe d'électrons selon l'équation (4-8). Il peut emprisonner l'électron de la bande de conduction et empêcher la recombinaison électron-trou pour produire des radicaux hydroxyles.



2- Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut subir également une photolyse et produire ainsi, des radicaux hydroxyles (Eq(4-9)) :



3- Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  réagit également avec l'anion superoxyde et forme le  $\text{OH}^*$  (Eq. (4-10)) :



La diminution de la vitesse de décoloration pour des concentrations plus élevées de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est due à :

1- Les molécules excessives de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nettoient les  $\text{OH}^*$ , qui sont produits par la photo décomposition directe du  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou la photo oxydation de  $\text{OH}^-$  par  $h^+$ . La réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le radical  $\text{OH}^*$  forme le radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2^*$ . Ce dernier est beaucoup moins réactif et ne contribue pas à la dégradation oxydante du colorant (Eqs. 4-11 et 4-12).



2- Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est également un extracteur puissant de trou ( $h^+$ ). Il peut réagir avec des trous pour produire l'oxygène et des protons (Eq. 4-13) (Muruganandham, 2006 ; Chu *et al.*, 2007 ; Coleman *et al.*, 2007 ; Hachem *et al.*, 2001; Hung *et al.*, 2005).



Le peroxyde d'hydrogène possède différents effets sur la décomposition photocatalytique du colorant, selon sa concentration et sa nature réductrice. À la concentration optimale, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente le taux de formation de radicaux hydroxyles de deux manières :

- 1- La réduction de  $H_2O_2$  à la bande de conduction produirait des radicaux hydroxyles.
- 2- La décomposition de  $H_2O_2$  par illumination produirait également les radicaux hydroxyles.

En général, on a rapporté que le rôle du  $H_2O_2$  dans la dégradation photocatalytique des contaminants organiques est encore peu clair et a des effets positifs ou négatifs selon les propriétés de rayonnement (c.-à-d. longueur d'onde, intensité), le pH de la solution, les propriétés physicochimiques du contaminant, le type du catalyseur et de l'oxydant. Il est donc nécessaire de considérer tous ces paramètres dans un système  $H_2O_2/UV/$  photo catalyseur. (Coleman *et al.*, 2007)

### 4.3. Etude cinétique

L'établissement d'une cinétique, relative à un mécanisme réactionnel, se base d'une manière globale sur l'étude de l'effet de la concentration initiale du substrat sur le taux de réaction. Dans notre cas, une étude préalable (paragraphe 4.2.4) de l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant en milieu aqueux, sur le taux de décoloration des solutions aqueuses des colorants, en présence d'une certaine concentration de semi-conducteur, nous a permis d'établir l'approche cinétique suivante :

#### 4.3.1. Validation du modèle cinétique de Langmuir Hinshelwood

La cinétique d'oxydation photocatalytique de nombreux composés organiques a été modélisée par l'équation de Langmuir Hinshelwood. Ce modèle a été développé par Turchi et Ollis (1990) (Habibi *et al.*, 2005 ; Silva *et al.*, 2003 ; Sobana and Swaminathan, 2006 ; Behnajady *et al.*, 2007) et exprimé par l'équation suivante :

$$V = -\frac{dC}{dt} = \left( \frac{k_{LH} k_{ads} C}{1 + k_{ads} C} \right) = k_{app} C \quad (4-14)$$

Où  $k_{LH}$  : Constante du taux de réaction de Langmuir-Hinshelwood ( $mg \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ ),

$k_{ads}$  : Coefficient d'adsorption du réactif sur les semi conducteurs ( $mg \cdot L^{-1}$ )<sup>-1</sup>,

$C$  : Concentration du corps dissous (en  $mg \cdot L^{-1}$ ) à l'instant  $t$ ,

$k_{app}$  : Constante apparente de vitesse de réaction ( $min^{-1}$ )

La fonction  $\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{C}\right)$  doit être vérifiée durant le déroulement du procédé photocatalytique, entre autre pour la concentration initiale  $C'_0$  (après adsorption), relative au temps initiale de ce procédé.

Nous pouvons écrire alors :

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = \left( \frac{k_{LH} k_{ads} C'_0}{1 + k_{ads} C'_0} \right) = k_{app} C'_0 \quad (4-15)$$

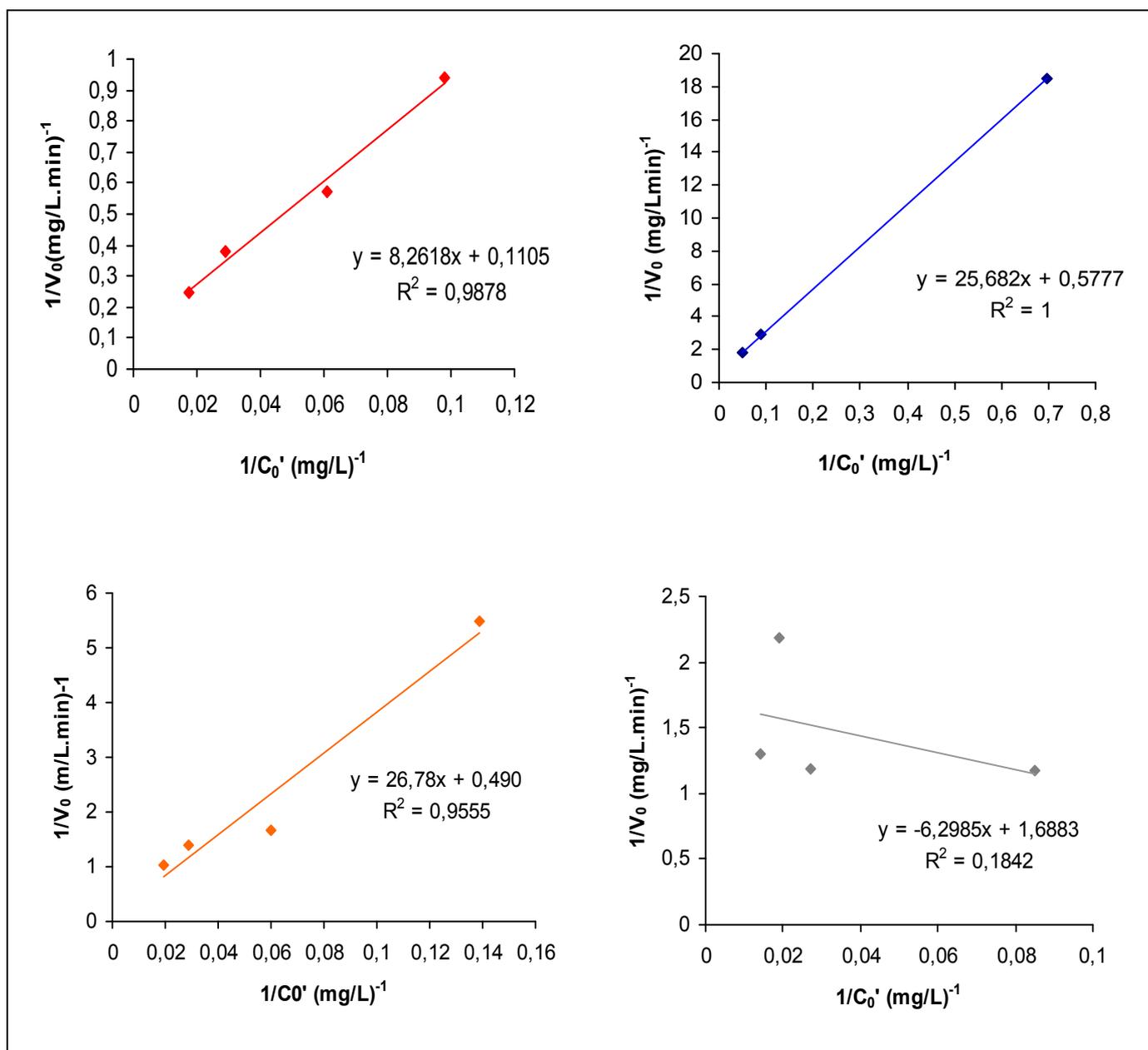
$$\frac{1}{V_0} = \frac{1 + k_{ads} C'_0}{k_{LH} k_{ads} C'_0} \Rightarrow \frac{1}{k_{LH}} + \frac{1}{k_{ads} k_{LH} C'_0} \quad (4-16)$$

$V_0$  est déterminée par la pente de la tangente à la courbe au point initiale ( $C'_0, t_0$ ); ou bien en déterminant la variation de la concentration résiduelle ( $C_{5min} - C'_0$ ) au cours des premières cinq minutes du processus photocatalytique.

La linéarité du tracé de  $\frac{1}{V_0}$  en fonction de  $\frac{1}{C'_0}$  (figure 4.17), pour tous les concentrations initiales, et tous les colorants, permet de vérifier le modèle cinétique de Langmuir Hinshelwood. La pente de la droite obtenue, est équivalente à  $(1/k_{LH} k_{ads})$  et son ordonnée à l'origine donne  $(1/k_{LH})$ , d'où les valeurs de  $k_{LH}$  et de  $k_{ads}$ , indiquées dans le tableau (4.4) :

**Tableau 4.4 : paramètres de Langmuir-Hinshelwood pour les quatre colorants Solophényles.**

	$k_{LH} (\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$k_{ads} (\text{mg L}^{-1})^{-1}$
<b>DR</b>	9.049	0.0133
<b>DB</b>	1.73	0.0225
<b>DO</b>	2.04	0.0183
<b>DG</b>	0.59	-0.268



**Figure 4.17 : Variation de l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la concentration initiale des quatre colorants ( $\text{TiO}_2$  (P25) (1 g/L),  $T=25^\circ\text{C}$  ; pH naturel)**

D'après le résultat obtenu pour chaque colorant, le modèle de Langmuir-Hinshelwood est confirmé dans chaque cas, excepté celui du Gris Solophényle (DG), où la linéarisation du modèle n'est pas adaptée à nos données expérimentales.

En intégrant l'équation (4-14), entre un instant initial ( $t = 0$  min) et un instant  $t$  quelconque, on obtient la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0'}{C}\right) + k_{\text{ads}}(C_0' - C) = k_{\text{LH}}k_{\text{ads}}t \quad (4-17)$$

Avec  $C_0'$  la concentration initiale du colorant après adsorption

$$\ln\left(\frac{C_0'}{C}\right) + k_{\text{ads}}(C_0' - C) = k_{\text{LH}}k_{\text{ads}}t \Rightarrow \frac{1}{k_{\text{LH}}k_{\text{ads}}} \ln\left(\frac{C_0'}{C}\right) + \frac{1}{k_{\text{LH}}}(C_0' - C) = t$$

On pose :

$$A = \frac{1}{k_{\text{LH}}k_{\text{ads}}} \ln\left(\frac{C_0'}{C}\right) + \frac{1}{k_{\text{LH}}}(C_0' - C) = t \quad (4-18)$$

Les paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood  $k_{\text{LH}}$  et  $k_{\text{ads}}$  regroupés dans le tableau (4.4) ont été obtenus en raisonnant sur des valeurs de la vitesse initiale, relatives aux valeurs initiales du temps et de la concentration. Pour confirmer que ces paramètres peuvent être adaptés quelque soit  $C$ , c'est-à-dire durant toute la période dans laquelle s'est déroulé le procédé photocatalytique, autrement dit que le modèle de langmuir Hinshelwood est vérifié pour toute les concentrations au cours du temps, en portant  $A$  en fonction de  $t$  (Equation (4-19), les points doivent être linéaires et se distribuer autour de la première bissectrice

Les courbes obtenues, à partir des valeurs expérimentales sont représentées sur les figures (4.18, 4.19, 4.20)

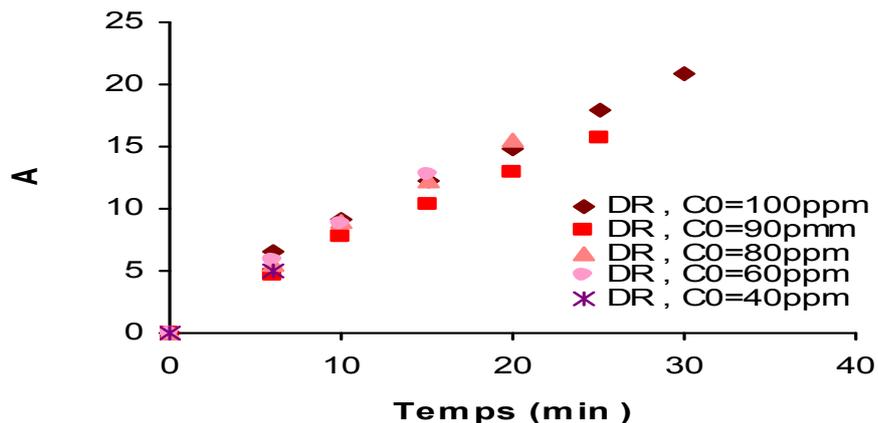


Figure 4.18 : Variation de A en fonction du temps, pour le colorant DR

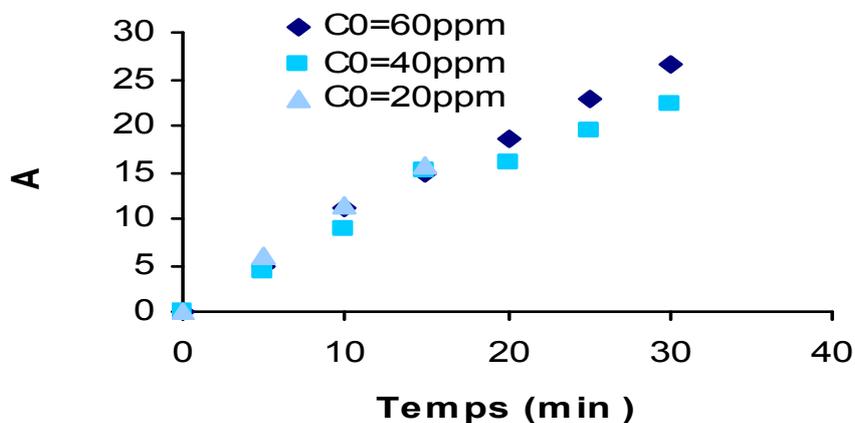


Figure 4.19 : Variation de A en fonction du temps, pour le colorant DB

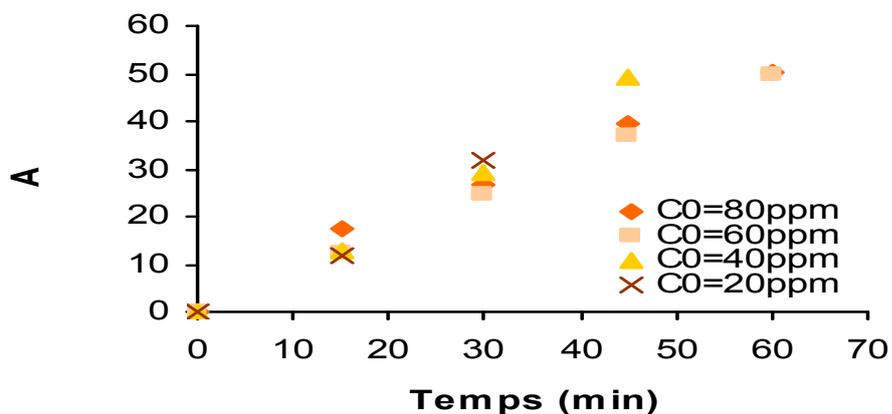


Figure 4.20 : Variation de A en fonction du temps, pour le colorant DO

Les coefficients de corrélation calculés entre les données expérimentales et le modèle (tableau (4.5)) sont relativement bons. On peut considérer que la décoloration suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood pour les trois colorants.

**Tableau 4.5 : Coefficients de corrélation des courbes linéaires représentatives des variations de A en fonction de temps.**

Colorant	Concentration initiale (ppm)	Coefficients de corrélation R <sup>2</sup>
<b>DR</b>	100	0.9674
	80	0.991
	60	0.9891
	40	0.98
	20	1
<b>DB</b>	60	0.9933
	40	0.9729
	20	0.9926
<b>DO</b>	80	0.9719
	60	0.9612
	40	0.8715
	20	0.9622

D'après ces résultats, on conclut que la dégradation des colorants (DR, DO, DB) sur le TiO<sub>2</sub> (P25) suit la cinétique de Langmuir-Hinshelwood, ce qui n'est pas le cas pour le DG.

#### **4.3.2. Comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales**

D'après la figure (4.3) qui décrit l'évolution de la concentration réduite de chacun des colorants (DR, DB, DO) (60ppm) lors de leur dégradation photocatalytique par UV /TiO<sub>2</sub> (P25) ; on observe que la décoloration de la solution est atteinte au bout de (20, 75, 120 min), respectivement. Les figures (4.21, 4.22, 4.23) représentent la comparaison entre la variation de la concentration en fonction de temps obtenue expérimentalement et celle calculée par application de l'équation (4-18). Le temps expérimental, correspondant à une décoloration totale (disparition totale des liaisons -N=N-, dans le milieu réactionnel) est déterminé par extrapolation des courbes expérimentales

jusqu'à une valeur d'ordonnée nulle ( $C \approx 0$  mg/L). Tandis que, le temps théorique est calculée en supposant une valeur nulle de la concentration résiduelle ( $C \approx 0$  mg/L) et en déterminant par application de l'équation (4-18) le temps correspondant. Les résultats obtenus dans les deux cas sont regroupés dans le tableau 4.6. La comparaison des deux temps confirme que la décoloration totale du milieu ne dépend pas de la disparition du pic.

**Tableau 4.6 : comparaison entre les temps théorique et expérimental, relatifs à une décoloration totale, dans les deux cas.**

Colorants	DR			DB			DO		
	$t_{\text{Theo}}$ (min)	$t_{\text{Exp}}$ (min)		$t_{\text{Theo}}$ (min)	$t_{\text{Exp}}$ (min)		$t_{\text{Theo}}$ (min)	$t_{\text{Exp}}$ (min)	
$C_0$ (ppm)		$t_{\text{Exp}}$ (extra)	$t$ Exp(Pic)		$t_{\text{Exp}}$ (extra)	$t_{\text{Exp}}$ (Pic)		$t_{\text{Exp}}$ (extra)	$t_{\text{Exp}}$ (Pic)
<b>100</b>	71.29	60	35	–	–	–	–	–	–
<b>80</b>	63.69	63	25	–	–	–	252.62	260	135
<b>60</b>	45.65	45	20	156.41	156.41	100	234.37	240	120
<b>40</b>	40.46	40	15	135.49	135.49	85	145.37	145	70
<b>20</b>	–	–	–	130.79	130.79	25	120.15	120	40

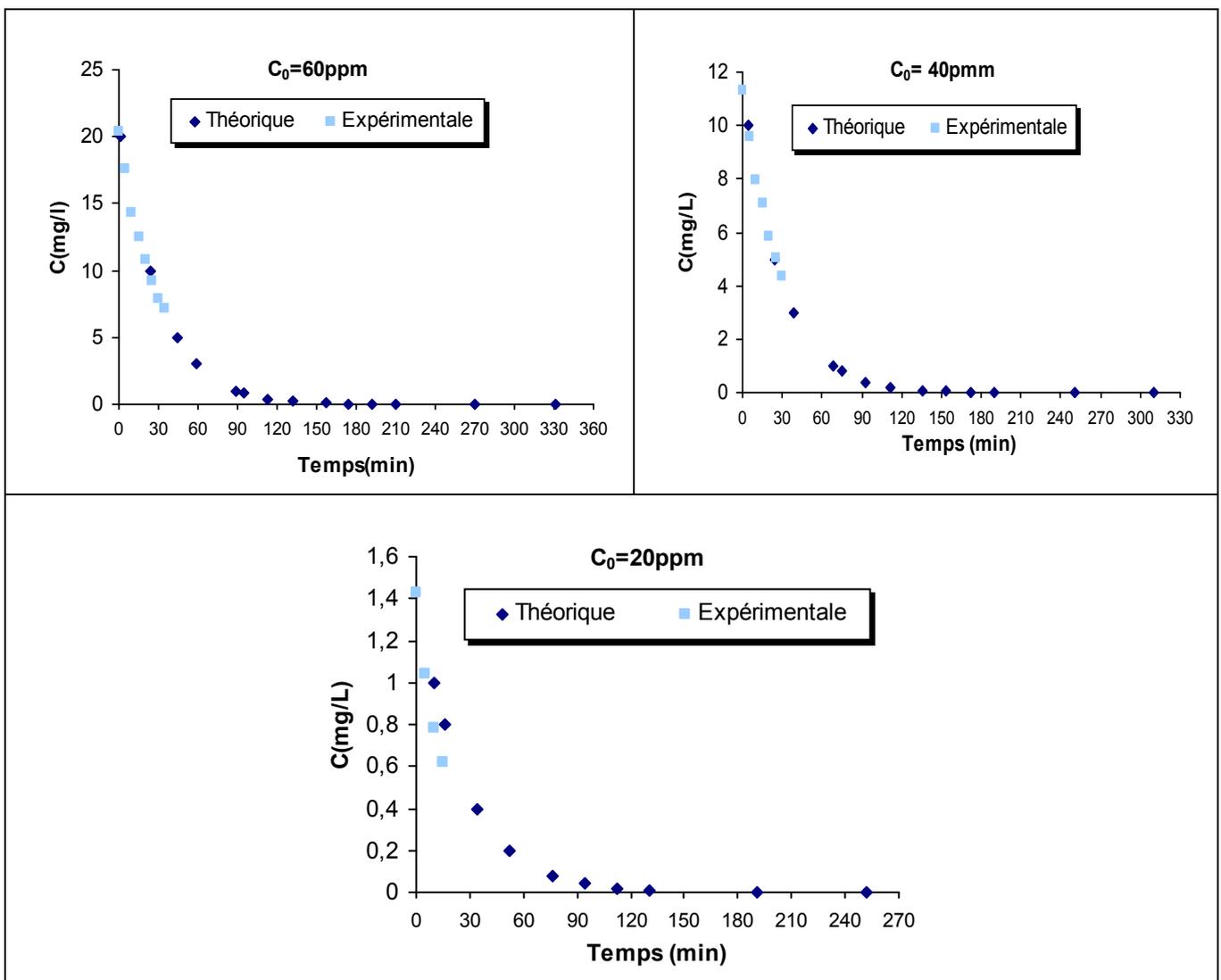


Figure 4.21 : Variation de la concentration résiduelle du colorant, en fonction du temps, pour le colorant DB ( $T=25^\circ\text{C}$ , pH naturel,  $1\text{g/L TiO}_2$  (P25))

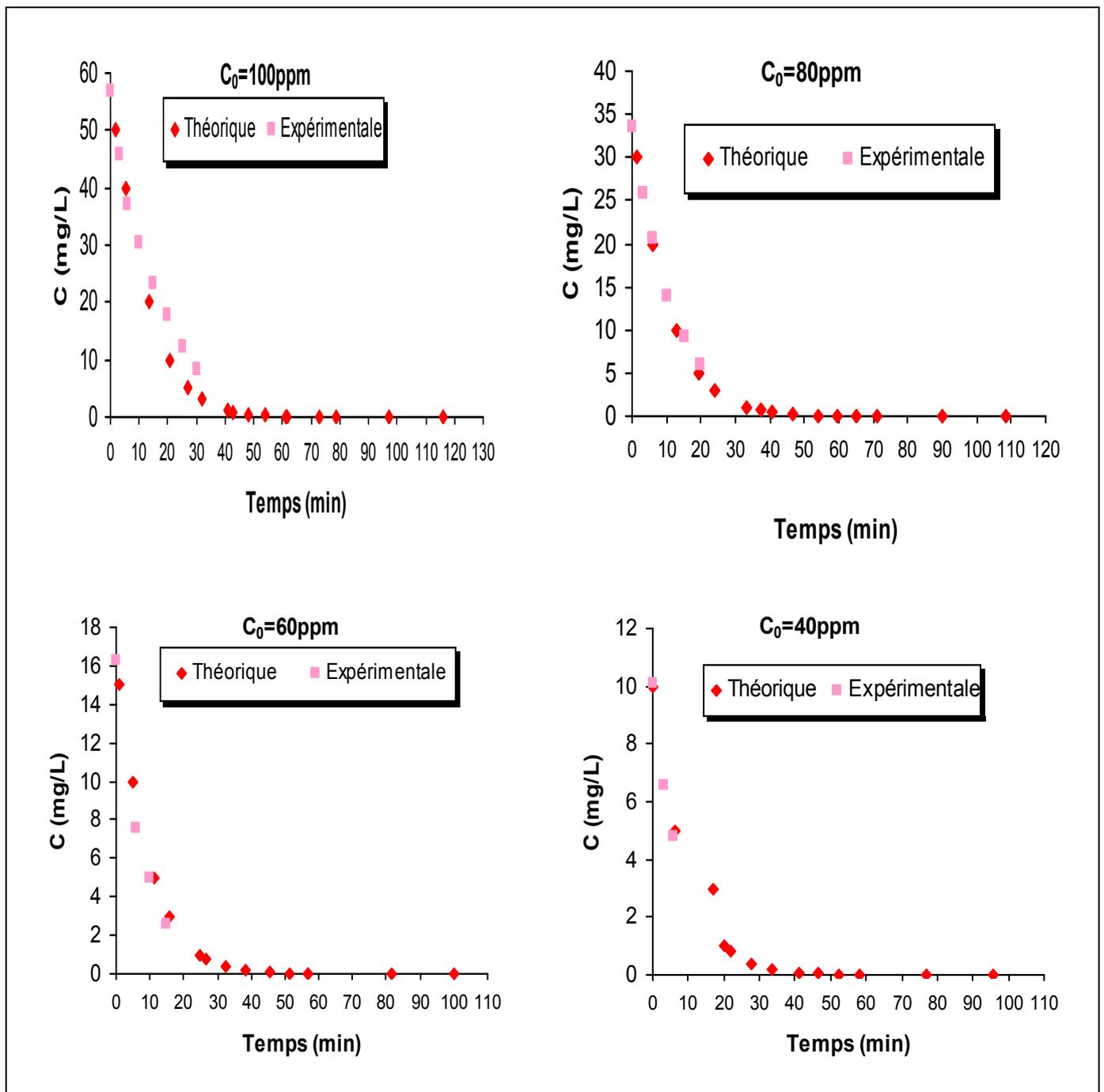


Figure 4.22 : Variation de la concentration résiduelle du colorant, en fonction du temps, pour le colorant DR ( $T=25^{\circ}\text{C}$  ; pH naturel,  $1\text{g/L TiO}_2$  (P25)).

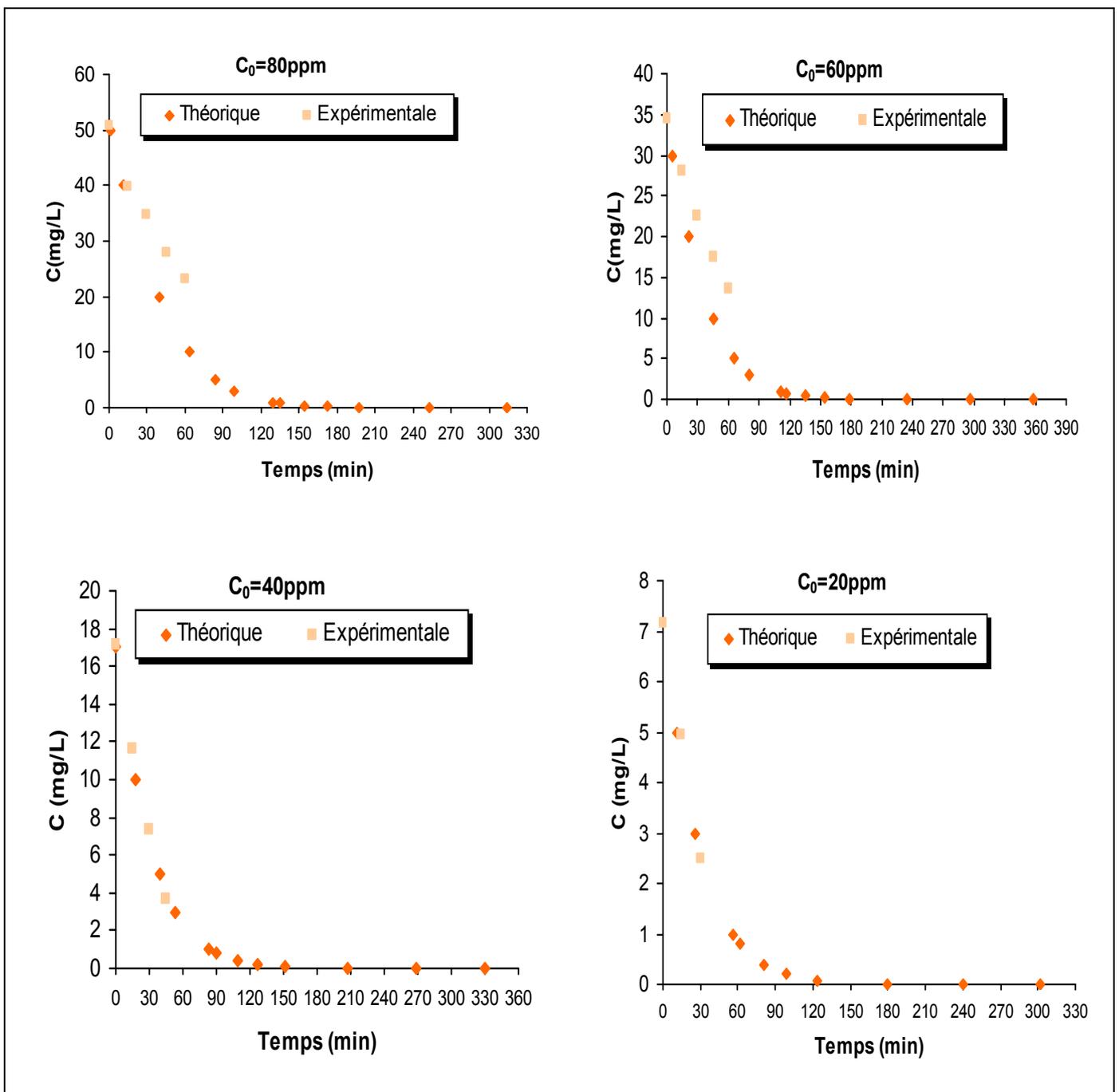


Figure 4.23 : Variation de la concentration résiduelle du colorant, en fonction du temps, pour le colorant DO ( $T=25^\circ\text{C}$  ; pH naturel,  $1\text{g/L TiO}_2$  (P25)).

D'après les figures (4.21, 4.22, 4.23), on remarque que les courbes théoriques sont comparables aux courbes expérimentales.

D'autre part les courbes théoriques permettent de déterminer la disparition totale du colorant (à  $C \approx 0$ ), en effet expérimentalement, la disparition de la couleur de la solution n'implique pas la disparition totale du colorant, car, il est observé que bien que la couleur disparaisse de la solution le catalyseur reste coloré et que pour qu'il devienne incolore, il faut laisser la réaction se poursuivre.

On conclut que la disparition du pic n'indique pas la disparition de la couleur dans le milieu; ce qui confirme que la réaction se fait à la surface du catalyseur et non pas dans le milieu.

Donc pour déterminer le temps final de la réaction, il faut extrapoler les courbes expérimentales à  $C \approx 0$ , ou mieux encore calculer ce temps en  $C \approx 0$  dans l'équation (4-18).

#### 4.4. Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancée

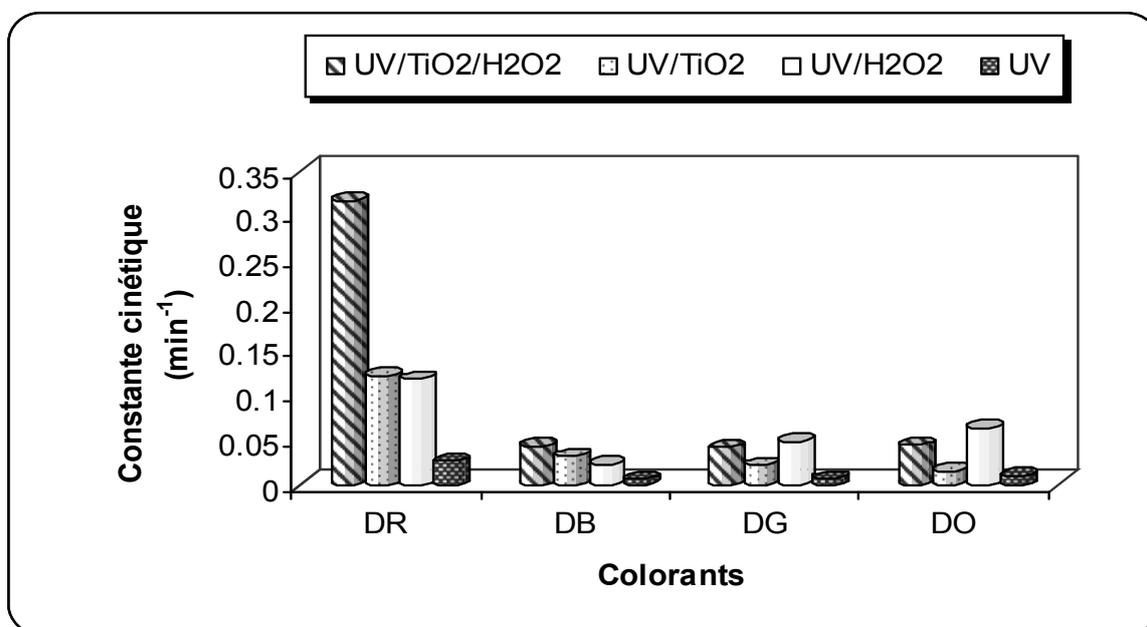
Des essais de dégradation des quatre colorants solophényles ont été menés dans des systèmes faisant partie des procédés d'oxydation avancée (POA), en l'occurrence : UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV, en maintenant constants les paramètres opératoires communs, tels que : T (25°C), le pH initial (pH normal), la pression atmosphérique et enfin la vitesse d'agitation de la solution aqueuse du colorant. La détermination de la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  (équation 4-5) (tableau 4.7) nous permet d'établir une comparaison entre les vitesses de dégradation des quatre colorants, dans le cas du processus photocatalytique (UV/TiO<sub>2</sub>) et celle atteinte dans le cas des autres procédés. Cette comparaison purement qualitative (figure 4.24) mériterait d'être plus approfondie, cependant

Des observations importantes peuvent être retenues dont les plus importantes sont :

- 1- Comparativement à la photolyse directe, les procédés UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (milieu homogène) et UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> (milieu hétérogène), sont plus efficaces.
- 2- Les colorants ne se comportent pas de la même façon devant tous les procédés, en effet, pour DR et DB : UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/TiO<sub>2</sub> > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV, pour DG UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/TiO<sub>2</sub> > UV, tandis que pour DO : UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/TiO<sub>2</sub> > UV, ce dernier résultat peut être expliqué par l'importance relative du poids moléculaire d'un colorant, ou par la présence de certaines entités, au sein de la molécule du colorant, qui influent sur la formation des radicaux OH<sup>•</sup>. Cette influence peut être due, soit à l'absorption d'une partie de la lumière par la solution colorée, soit à la résistance de ces entités à leur réaction vis-à-vis des radicaux OH<sup>•</sup>. Donc pour chaque type de colorant il faut adapter le système qui lui convient.

**Tableau 4.7: Constantes cinétiques apparentes des processus de dégradation des colorants (60ppm), (250ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, T=25°C ; pH naturel).**

Colorant	UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		UV/TiO <sub>2</sub>		UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		UV	
	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>DR</b>	0.3180	0.9927	0.1214	0.9987	0.1179	0.9821	0.0264	0.9581
<b>DB</b>	0.0472	0.9924	0.0317	0.9972	0.0229	0.9981	0.0057	0.9511
<b>DG</b>	0.0506	0.9730	0.0217	0.9966	0.0477	0.9817	0.0063	0.9745
<b>DO</b>	0.0441	0.9573	0.0150	0.9955	0.0639	0.9902	0.0105	0.9768



**Figure 4. 24 : Comparaison entre les différents processus, pour une concentration initiale des colorants (60ppm) et (250ppm) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (T=25°C ; pH naturel).**

#### 4.5. Minéralisation des colorants

Afin de compléter l'étude sur la dégradation des colorants directs (DR et DB), le processus de minéralisation a été suivi par la demande chimique en oxygène (DCO), cette dernière a été mesurée en fonction du temps d'irradiation.

Les valeurs de la DCO mesurées pour ces solutions colorées et les courbes linéaires qui représentent la variation de  $\ln(DCO_0/DCO)$  en fonction du temps sont reportées sur la figure 4.25. On constate que la minéralisation suit une cinétique de premier ordre pour DR ; pour DB, elle est très lente.

La comparaison entre les constantes des vitesses de minéralisation de DR et DB ( $0.0149, 0.0023 \text{ min}^{-1}$ ) avec celle de dégradation ( $0.1214, 0.0317 \text{ min}^{-1}$ ) respectivement, confirme que le colorant le mieux dégradé est le mieux minéralisé.

La décroissance lente des taux de DCO en fonction du temps, confirme la formation de produits intermédiaires incolores, au cours de la dégradation des colorants DR et DB, surtout pour le colorant DB; aussi une étude sur la recherche des intermédiaires réactionnels ainsi que le suivi de leur apparition et leur disparition doit faire une suite à ce travail, cependant il faut noter que le colorant rouge DR s'adapte très bien à une dégradation photocatalytique (Habibi *et al.*, 2005)

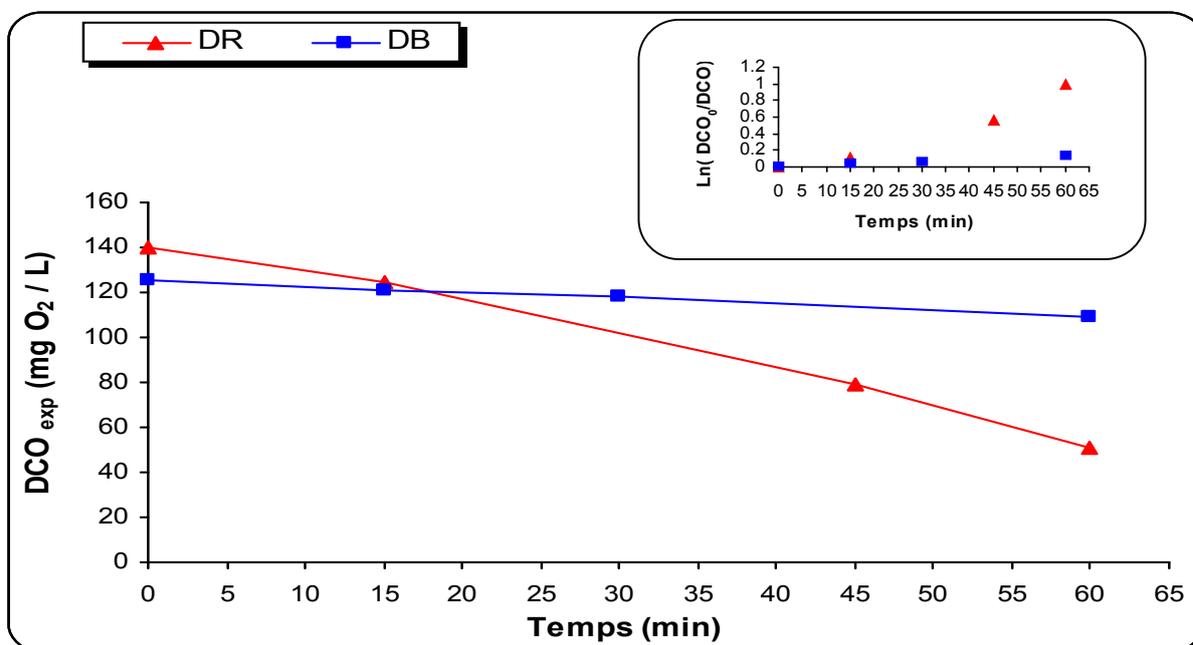


Figure 4.25 : Evolution temporelle de la DCO, lors de la dégradation des colorants DR et DB (T = 25 °C, pH normal, 1 g/L de TiO<sub>2</sub>, C<sub>0</sub> = 60 ppm)

## 4.6. CONCLUSION

Les résultats présentés dans ce chapitre, ont montré que la décoloration des solutions aqueuses des colorants azoïques, liée à la dégradation de la molécule initiale de colorant, était possible par procédé photocatalytique. Les essais menés sur ces colorants ont démontré que le procédé était plus efficace avec le  $\text{TiO}_2$  (P25).

L'efficacité du procédé peut également être augmentée par ajout d'un oxydant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dans la solution, qui permet d'accélérer la dégradation et d'obtenir des rendements plus élevés, lorsque cette concentration augmente de 50 à 250 ppm.

En dehors du colorant DG, la cinétique de dégradation suit le modèle de Langmuir Hinshelwood, les constantes de l'équation de Langmuir Hinshelwood déterminées avec les vitesses initiales sont valables pour toutes les concentrations mesurées au cours du temps.

Les analyses DCO faites sur les colorants directs, ont démontré que la solution pouvait être minéralisée. Cette diminution du taux de DCO est due à l'action des radicaux combinés à l'oxygène sur la molécule initiale mais également sur ses sous produits d'oxydation. On peut affirmer que la décoloration de la solution est due à la disparition des groupes chromophores des molécules des colorants.

En conclusion, les résultats exposés dans cette partie ont démontré d'une part, que les colorants azoïques pouvaient être dégradés et minéralisés par le procédé photocatalytique pour de larges gammes de concentrations en substrat, et d'autre part que les performances du procédé photocatalytique pouvaient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux dont les principaux étant le pH, la concentration initiale du colorant et la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## *CONCLUSION GENERALE*

### CONCLUSION GENERALE

Le travail réalisé au cours de cette mémoire s'inscrit dans le cadre d'un thème de recherche, intéressant la dépollution des eaux résiduaires chargées en colorants direct, par un procédé d'oxydation avancée à savoir la photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub>; cette technique est basée sur la génération in situ des radicaux hydroxyles et représente une alternative très prometteuse; vu que les colorants azoïques sont des substances toxiques sur lesquelles les procédés de traitement classique n'ont parfois aucun effet.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance des molécules étudiées et du procédé photocatalytique. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale comportant deux grandes parties: L'adsorption des colorants sur les photocatalyseurs et leur dégradation photocatalytique en milieu aqueux.

#### Première partie : Adsorption

Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption, étape très importante dans le procédé photocatalytique, ont montré que les capacités d'adsorption sur les semi conducteurs (TiO<sub>2</sub> (P25), ZnO, TiO<sub>2</sub> 98%) diffèrent selon la nature de chacun. L'ordre d'adsorbabilité varie dans le sens décroissant suivant: TiO<sub>2</sub> (P25) > ZnO > TiO<sub>2</sub> (98%).

Parmi les trois semi-conducteurs, seul le TiO<sub>2</sub> (P25) présente une corrélation entre sa capacité d'adsorption et sa capacité de dégradation, il n'en n'est pas de même pour ZnO, sa capacité d'adsorption est moindre par rapport à TiO<sub>2</sub> (P25), en revanche sa capacité de dégradation est comparable, pour le troisième semi-conducteur, il est difficile de se prononcer dans la mesure où il présente une capacité d'adsorption et de dégradation négligeables.

En conclusion, ce que l'on peut supposer pour les deux photocatalyseurs actifs c'est-à-dire TiO<sub>2</sub> (P25) et ZnO, pour le premier les réactions de dégradations se passent à la surface entre le substrat adsorbé et les radicaux hydroxyles générés tandis que pour le deuxième les réactions se passent non pas à la surface mais dans le milieu liquide, autrement dit les radicaux OH<sup>•</sup> générés à la surface diffusent vers le milieu liquide puis réagissent avec le substrat qui s'adsorbe très peu.

## CONCLUSION GENERALE

Du point de vue cinétique, la rétention des colorants sur le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  (P25) est très rapide durant les premières minutes de contact, l'équilibre est atteint au bout de 15 minutes, pour les quatre colorants.

Les isothermes d'adsorption des colorants directs sur le  $\text{TiO}_2$  (P25) sont convenablement décrites par les équations de Freundlich et de Langmuir ; cependant, les résultats obtenus ont démontré que le modèle de Langmuir est mieux adapté.

### Deuxième partie : Photocatalyse

Une comparaison des cinétiques de dégradation des quatre colorants considérés sur les trois semi conducteurs a permis de montrer que  $\text{TiO}_2$  (P25) et ZnO donne des performances comparables, en revanche,  $\text{TiO}_2$  commercialisé par la société Prolabo s'est avéré très peu actif.

Une comparaison entre la capacité de rétention des colorants sur la surface de  $\text{TiO}_2$  (P25) et leur taux de dégradation a donné le même ordre  $\text{DR} > \text{DB} > \text{DG} > \text{DO}$ , aussi, en présence de  $\text{TiO}_2$  (P25), le colorant le mieux adsorbé est le mieux dégradé

La comparaison des performances du système (UV/  $\text{TiO}_2$  (P25)) pour des pH variant entre 2.83 et 12, a donné l'ordre suivant pour (DR, DO, DG)  $\text{pH acide} > \text{pH basique} > \text{pH neutre}$ . En revanche pour le colorant DB la photodégradabilité photocatalytique décroît au fur et à mesure que le pH augmente  $\text{pH acide} > \text{pH neutre} > \text{pH basique}$ .

L'étude expérimentale a permis de démontrer que le procédé UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  était plus efficace pour les colorants (DR, DB, DG). En effet, l'addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  accélère la dégradation et la minéralisation, par augmentation de la vitesse de production des radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$ . Nous avons démontré que la concentration optimale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de 250 ppm, dans nos conditions expérimentales.

L'étude cinétique réalisée sur les colorants azoïques, en présence de  $\text{TiO}_2$  (P25) a démontré que les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

La comparaison de différents systèmes d'oxydations en présence de rayonnements UV : UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2$ , UV a permis de vérifier les résultats suivants : Les colorants ne se comportent pas de la même façon devant tous les procédés, en effet, pour DR et DB : UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  > UV/ $\text{TiO}_2$  > UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  > UV, tandis que pour DG et DO : UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  > UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  >

UV/TiO<sub>2</sub> > UV, ce dernier résultat peut être expliqué par l'importance relative du poids moléculaire d'un colorant, ou par la présence de certaines entités, au sein de la molécule du colorant, qui influent sur la formation des radicaux OH<sup>•</sup>. Cette influence peut être due, soit à l'absorption d'une partie de la lumière par la solution colorée, soit à la résistance de ces entités à leur réaction vis-à-vis des radicaux OH<sup>•</sup>. Donc pour chaque type de colorant il faut adapter le système qui lui convient.

En conclusion, la génération in situ du réactif de photocatalyse constitue, d'un point de vue écologique et économique, un avantage significatif comparé aux procédés classiques de traitement des eaux. L'application du procédé de photocatalyse, a démontré son efficacité pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants azoïques, pouvant atteindre des taux de minéralisation très importants. Ce travail mérite d'être approfondi par l'identification pour chaque colorant des intermédiaires réactionnels.

*REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

## Références bibliographiques

Bae J.-S., Freeman H.S, "Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*", *J. Dyes and Pigments* **73**, 126-132, (2007).

Bailleux C., "Elimination de traces de polluants gazeux de l'air par photo catalyse", (2003).

Beckman-C, "La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules", (1999).

Behnajady M.A., Modirshahla N., Daneshvar N., Rabbani M., "Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO<sub>2</sub> on glass plates", *J. Chemical Engineering Journal* **127**, 167–176, (2007).

Bekkouche.S, Bouhelassa. M., Hadj.N., Meghlaoui F.Z."Study of adsorption of phenol on titane oxide ". *Desalination*. **166**, 355-362, (2004)

Beydoun D, "Development of a novel magnetic photocatalyst preparation, characterisation and implication for organic degradation in aqueous systems", thèse doctorat; University of new south wales, (2000).

Bizani E., Fytianos K., Poullos I, Tsiridis V. , "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", *J.Hazardous Materials* **136**, 85–94, (2006).

Bouberka Z., Khenifi A., Benderdouche N., Derriche Z , "Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite" , *J. Hazardous Materials* **B133**, 154–161, (2006) .

Boukhenoufa.A, "Contribution a l'étude de la dégradation photocatalytique d'un tensioactif anionique ( NaDBS) dans une suspension aqueuse de particule de TiO<sub>2</sub>", (1998).

Bouras.O, "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation ; Université de limoges", thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).

Braun A.M., Maurette M.T., Olivero E., "Technologie photochimique", J. Ed Preses polytechniqueromand, (1986).

Bulut Y., Numan G, Haluk A, "Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells" , *J. Hazardous Materials*, (2006).

Cardona S.P, "coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects", thèse doctorat; Universidad del Valle, Cali, Colombie, (2001).

Chakrabarti .S, BinanyK.Dutta, "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst", *J. hazardous materials* **B112**, 269-278, (2004).

Chaplins Yannick, "Oxydation photocatalytique des composés organique volatils", thèse de doctorat ; Université de Montréal, (2000).

Chitoure S.E., "Chimie des surfaces introduction a la catalyse" ,2<sup>ème</sup> adition, (1981).

## Références bibliographiques

- Chitoure S.E., "Chimie physique des phénomènes de surface", (1979).
- Chu W., Choy W.K., So T.Y., "The effect of solution pH and peroxide in the TiO<sub>2</sub>-induced photocatalysis of chlorinated aniline", *J. Hazardous Materials* **141**, 86–91, (2007).
- Coleman. H.M., Vimonses V., Leslie G., Amal R., "Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO<sub>2</sub> based photocatalytic and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes", *J. Hazardous Materials*, (2007).
- Crepy M.N., "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- Doulati A. F. , Badii Kh. , Yousefi L .N., Mahmoodi N.M., Arami M., Shafaei S.Z., Mirhabibi A.R, "Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent", *J. Dyes and Pigments* **73**, 178-185 , (2007) .
- Edelahi M. C, " Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées", thèse de Doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- El-Daly H.A., Abdel-Fattah M. Habib\*, Mostafa A. Borhan El-Din, "Kinetic investigation of the oxidative decolorization of Direct Green 28 and Direct Blue 78 by hydrogen peroxide", *J. Dyes and Pigments* **66**, 161-170, (2005)
- Faÿ .S, "L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires ", thèse de doctorat, (2003).
- Fdil. F, " Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales ", thèse de doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- Flotron V, "La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires", thèse de doctorat; Institut national agronomique Paris Grignon, (2004).
- Fujishima A, Xintong Z, "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches ", *C. R. Chimie* **9**, 750–760, (2006).
- Gomella C et Henri G" Le traitement des eux de distribution ", collection des cours de l'école chez soi, préface par Marc Neveux ,éditions eyrolles 61, boulevard saint-Germain – Paris -V<sup>e</sup> , (1973)
- Guenais S, "Contribution de la catalyse hétérogène dénitrations d'effluents radioactifs par l'acide formique (aspects mécanistiques) ", thèse de doctorat – Université de France, (2001).
- Hadj Salah .N, Bouhelassa. M., Bekkouche. S., A.BOULTIF "Study of photocatalytic degradation of phenol ". *Desalination*, **166**, 347-354, (2004)

## Références bibliographiques

- Habibi M. H, Talebian N, Jong-Ha Choi, "The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films", *J. Dyes and Pigments* **73**, 103e110, (2007).
- Habibi M. H., Ali Hassanzadeh, Shahla Mahdavi, "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions", *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **172**, 89-96, (2005).
- Hachem.C,F.Bocquillon,O.Zahraa,M.Bouchy, "Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process", *J. Dyes and pigments* **49**, 117-125, (2001).
- Hasnat M.A., Siddiquey, A. ; Nuruddin.A, "Comparative photocatalytic studies of degradation of a cationic and anionic dye", *J. Dyes and pigments* **66**, 185-188, (2005)
- Hassanzadeh A, IsfahaniA.Z, Habibi M.H476, "Molecular exciton theory calculations based on experimental results for Solophenyl red 3BL azo dye–surfactants interactions", *Spectrochimica Acta Part A* **64**, 464, (2006).
- Huchon R, "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote", thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).
- Hung-Yee Shu., Ming-Chin Chang, "Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process", *J. Hazardous Materials B125*, 96–101. (2005).
- Jacques - E. Moser, "PHOTOCHIMIE I", Ecole polytechnique fédérale de Lausanne section de chimie et de génie chimique, (2005).
- Jain A.K., Gupta V.K., Bhatnagar A., Suhas, " Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of accepted 14", *J. Hazardous Materials B101*, 31–42, (2003).
- Kankou M.O, "Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie – Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides ", thèse de doctorat; Université de limoges discipline : chimie et microbiologie de l'eau, (2004).
- Kansal S.K, Singh M., Sud D., "Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts", *J. Hazardous Materials*, (2006).
- Karkmaz M., Puzenat E., Guillard C., Herrmann J.M., "Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen", *Applied Catalysis B: Environmental* **51**, 183–194, (2004).
- Kenfack S, "Helio-photo-fenton enhancement of the biodegradability of biorecalcitrant wastewater: physico-chemical and technical aspects", thèse doctorat, (2006).
- Konstantinou I.K, Albanis T.A., "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review ", *Applied Catalysis B: Environmental* **49**, 1–14, (2004).

## Références bibliographiques

- Kuo S.H, "Decomposition of dyes by titanium dioxide thin films prepared by sol gel method", thèse doctorat; University of China, (2004).
- Lachheb H., Puzenat E, Ammar H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann J.M, "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania", *Applied Catalysis B: Environmental* **39**, 75–90, (2002).
- Lapertot. M, "A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process", thèse doctorat; University of Dijon, (2006).
- Li Y, Jinping Liu, Zhijie Jia, "Morphological control and photodegradation behavior of rutile TiO<sub>2</sub> prepared by a low-temperature process", *Materials Letters* **60**, 1753–1757, (2006).
- Mahmoodi N.M, Arami Mokhtar; Nargess Y.L , Nooshin S.T, "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst", *Chemical Engineering Journal* **112**, 191–196, (2005) .
- Mahmoodi N.M. Arami M, Yousefi L. N, Kamaladin G, Faramaz D. A, "Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **290**, 125–131, (2006).
- Mahmoodi N.M., Arami M, Nargess Yousefi Limaee, "Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO<sub>2</sub> photoreactor: Bench scale study", *J. Hazardous Materials* **B133**, 113–118, (2006).
- Meinck F., H.Stooff ,H.Kohlschutter, "Les eaux résiduaires industrielles" traduction par André Gasser, préface de René Colas deuxième édition entièrement refondue, Masson, (1977).
- Messina P. V., Pablo C. Schulz, "Adsorption of reactive dyes on titania–silica mesoporous materials Paula Available online", *J. Colloid and Interface Science* **299**, 305–320, (2006).
- Miguel R, "Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement", thèse doctorat; University of Barcelona, (2003).
- Moreau S, "Expert groupe Air Liquide - Adsorption et adsorbants ", relu par Hélène Soyer (professeur agrégée à l'ENS), (2003).
- Morhain C, "Principaux résultats concernant ZnO", (extraits du rapport d'activité intermédiaire, (Copyright ©1996-2006 CRHEA) (2004)
- Murillo M, "Caractérisation de l'effet d'un traitement au peroxyde d'hydrogène sur un boue application à la réduction de la production de boue aramésation ", thèse de doctorat; L'institut national des sciences appliquées de Toulouse, (2004).

## Références bibliographiques

- Muruganandham M., Swaminathan M., "TiO<sub>2</sub>–UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters", *J. Hazardous Materials* **B135**, 78–86, (2006).
- Musseau G, "La photo catalyse: une méthode de dépollution des eaux ", I.U.T de Nantes Institut des Matériaux Jean Rouxel, (1999).
- Neppolian B., Choi H. C., Shankar M. V., Banumathi Arabindoo , Murugesan V., "Semiconductor-assisted photodégradation of textile dye, reactive red 2 by ZnO in aqueous solution" , Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management, (2002)
- Ollis.D.F, H.Al- Ekabi, "Photocatalytic purification and treatment of water and air", Trace metals in the environment 3, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo, (1993).
- Ozcan A, Mine E. Oncu, Ozcan A.S, "Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite Available online", *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **277**, 90–97, (2006).
- Özcan A. S, Özcan A., "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite", *J. Colloid and Interface Science* **276**, 39–46, (2004).
- Özcan A.S., Bilge Erdem, Adnan Özcan, "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite", *J. Colloid and Interface Science* **280**, 44–54, (2004).
- Ozerov I., Bulgakov A.V, Nelson D., Castell R., Sentis M. , Marine W. Nano-, "Ablation de ZnO par laser UV (193 nm) : Nano-agrégats en phase gazeuse ", (2000).
- Perrin R, pierre S.J., "Chimie industrielle " 2<sup>ème</sup> édition, (1999).
- Peternel I T., Natalija K, Ana M. L, Hrvoje M.K, "Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution", *J. Hazardous Materials*, (2007).
- Pierre.M " Mesure de la demande chimique en oxygène dans l'au de mer", (1972).
- Piscopo A, " traitement de l'eau par photocatalyse ", thèse de doctorat.
- Rawajfih Z, Najwa N, "Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite", *J. Colloid and Interface Science* **298**, 39–49, (2006).
- Santailler J.L, Guy Chichignoud, Bernard F, Feuillet G, François L, Claude C, Gérard B, MauriceC, Alain B., "Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art. ", Journée thématique INP Grenoble – Minatec Cristallogenèse Haute Température: Application aux semiconducteurs grand Gap., (2007).
- Scheyer A, "Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie", thèse de doctorat ; Université Louis Pasteur de Strasbourg, (2004).

## Références bibliographiques

- Silva C.G, Joaquim Lu'ys Faria, "Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation", *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **155**, 133–143, (2003).
- Silva C.G, Wendong W, Joaquim L.F., "Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation" , *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* , (2006).
- Slasli.M.A, "Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale " , thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel, (2002).
- Sobana N., Swaminathan M., "Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53", *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2006).
- Swamy.J "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*", thèse doctorat ; University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- Tahir S.S., Naseem Rauf, "Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay", *J. Chemosphere* **63**, 1842–1848, (2006).
- Tang C., Chen V. , "The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO<sub>2</sub>/UV in an annular photoreactor" , *J. Water Research* **38**, 2775–2781, (2004).
- Van der Zee F.P, "Anaerobic azo dye reduction", thèse doctorat; Wageningen University, the Netherlands, (2002).
- Vasanth K. K., Subanandam K., Ramamurthi V. , Sivanesan S., "College of Technology", Anna University, in Chennai - India. *Solid Liquid Adsorption for Wastewater Treatment: Principle Design and Operation* February, (2004).
- Vinod K. G, Dinesh Mohan , Vipin K. Saini ., "Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral", *J. Colloid and Interface Science* **298**, 79–86, (2006).
- Wawrzyniak B., Morawski A.W., "Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new TiO<sub>2</sub> photocatalyst containing nitrogen", *J. Applied Catalysis B: Environmental* **62**, 150–158, (2006)
- Xiao Shen, Pederson M R. ,Jin-Cheng Zheng , Davenport JW. , Muckerman J T. , Allen P.B., "Electronic Structure of ZnO nanowire", University, Stony Brook, (2006).
- Xiaohong Yin, Xin F, F Zhang, S Wang, G Zhang , "Kinetic Study on Photocatalytic Degradation of 4BS Azo Dye Over TiO<sub>2</sub> in Slurry", *environmental et engineering science*, (2006).
- Yang L.P., Liu Z.Y., "Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy", *Energy Conversion and Management* **48**, 882–889, (2007).
- Yong Tao, Chang-Yu Wu \*, David W. "Mazyck Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration", (2006).
- Zawlotzki guivarch. E, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques" , thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, ( 2004).
- Zille.A,"Laccase Reactions for Textile Applications " , thèse Doctorat ; University do Minho Escola of Engenharia , ( 2005).

# *ANNEXE*

## ANNEXE

### Chapitre 2

**Tableau.2.1 : Caractéristiques de la lampe à vapeur de mercure à moyenne pression HPK 125 Philips**

Puissance électrique (W)	Longueur de l'arc (m)	$\lambda$ (nm)	Flux énergétique (W)	Excitation énergétique (W.m <sup>2</sup> )
125	0.03	254	2.5	2411
		366	5.5	4919
		436	3.5	3376
		546	4.4	4244

### Chapitre 3

**Tableau.3.1: La quantité adsorbée du colorant au cours du temps de contact, pour différents concentration des semi-conducteur (Colorant DR, C<sub>0</sub> =100ppm, T=25°C, pH naturel).**

Temps (min)		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
	Concentration de catalyseur (g/L)	la quantité adsorbée du colorant (mg/g)									
<b>TiO<sub>2</sub>(P25)</b>	0.5	0	50.01	48.95	51.11	51.08	48.85	49.25	48.41	47.85	48.01
	1	0	50.22	47.9	49	48.5	48.5	49.15	50.88	49.19	50
	2	0	43.25	41.15	40.25	42.52	40.36	39.58	40.25	38.95	38.56
	3	0	35.52	32.51	32.25	33.65	33.25	31.45	31.88	30.98	30.99
<b>ZnO</b>	0.5	0	13.58	12.38	12.16	12.11	12.2	13.01	12.65	12.2	12.25
	1	0	16.02	14.96	14.85	14.95	15.21	15.21	14.96	14.98	14.87
	2	0	10.25	9.78	9.89	9.56	9.75	9.98	9.65	9.75	9.87
	3	0	10.01	9.46	9.56	9.23	9.5	9.33	9.58	9.42	9.55
<b>TiO<sub>2</sub>(98%)</b>	0.5	0	10.05	9.45	9.32	9.09	9.12	8.82	9.25	9.24	9.12
	1	0	6.58	6.23	5.83	5.77	6.13	6.23	5.93	5.98	6.03
	2	0	4.25	4.02	3.89	3.63	3.16	3	2.89	2.83	2.89
	3	0	3.05	2.85	2.39	2.42	2.38	2.34	2.25	2.19	2.2

**Tableau.3.2: Le taux d'adsorption du colorant DR en fonction de la concentration de différents catalyseurs, (C<sub>0</sub> =100ppm, T=25°C, pH naturel).**

Concentration de catalyseur (g/L)	0.5	1	2	3
	taux d'adsorption %			
<b>TiO<sub>2</sub>(P25)</b>	48.90	48.52	40.15	32.11
<b>ZnO</b>	12.38	14.96	09.78	09.46
<b>TiO<sub>2</sub>(98%)</b>	09.20	5.93	03.23	02.38

*ANNEXE*

**Tableau.3.3: Le pourcentage des quantités adsorbées sur les différents semi conducteurs à l'équilibre de TiO<sub>2</sub> (P25), TiO<sub>2</sub>98% et ZnO 1g/L, T= 25°C, pH naturel.**

semi conducteurs		La quantités adsorbée %		
		TiO <sub>2</sub> (P25)	ZnO	TiO <sub>2</sub> (98%)
Colorant	Concentration (ppm)			
<b>DR</b>	100	48.26	16.16	04.04
	80	59.96	8.86	6.33
	60	78.40	16.14	5.62
	40	100	24	6.25
	20	100	61	7.35
<b>DB</b>	100	38.64	14.25	0.98
	80	48.23	11.25	0.77
	60	63.88	12.18	0.77
	40	80.65	23.56	0.77
	20	100	33	0.98
<b>DG</b>	100	27	2.77	0
	80	39.13	23.93	0
	60	63.16	20.02	0
	40	77.05	11.62	0
	20	100	49	0
<b>DO</b>	100	27.01	0.01	0
	80	34.55	6.95	0
	60	46.53	9.48	0
	40	66.07	12.87	0
	20	88.05	25.9	0

**Tableau.3.4: Les paramètres d'équilibre d'adsorption des colorants (DO, DB, DR, DG) de TiO<sub>2</sub> (P25), (T=25°C ; pH naturel).**

Concentration des colorants (ppm)		100	80	60	40	20	0
<b>DR</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/l)</b>	51.4	31.09	11.98	1.01	0	0
	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	48.52	47.97	47.04	40.71	0	0
<b>DB</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/l)</b>	60.77	41.41	21.66	7.73	1.09	0
	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	38.64	38.59	38.33	32.26	18.88	0
<b>DG</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/l)</b>	75.95	53.28	21.54	7.62	0	0
	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	27	31.31	37.9	30.82	0	0
<b>DO</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/l)</b>	72.99	56.09	26.86	16.17	4.236	0
	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	27.01	27.64	27.921	26.43	17.61	0

ANNEXE

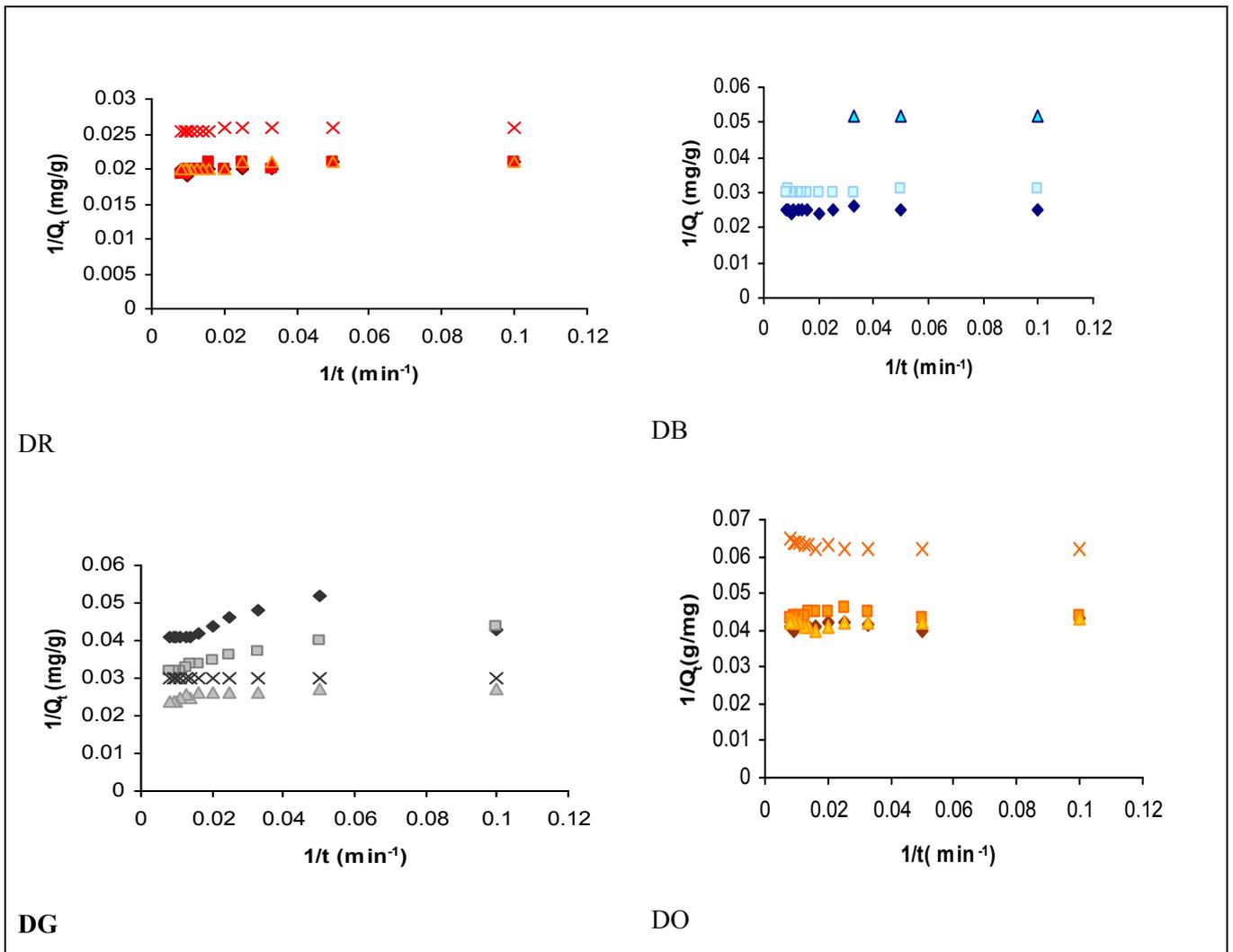


Figure.3.1: Variation de  $Q_t$  en fonction de  $1/t$  pour les quatre colorants sur les particules de  $TiO_2$  (P25)

Chapitre 4

Tableau. 4.1: Les vitesses initiales réduites en fonction de la masse de photocatalyseur (colorant DR) ; pH naturel ; T= 25°C ;  $C_0= 100ppm$

Masse du catalyseur (g/L)	0.5	1	2	3
	<b>Vitesse réduite de la décoloration (min<sup>-1</sup>)</b>			
$TiO_2$ (P25)	0.037	0.069	0.032	0.032
ZnO	0.019	0.044	0.032	0.025
$TiO_2$ (98%)	0.016	0.020	0.018	0.018

## ANNEXE

**Tableau .4.2: Les vitesses initiales réduites ;  $C_0= 60\text{ppm}$  ;  $T=25^\circ$  ; pH naturel ; 1g/L de catalyseur.**

Les colorants	Vitesses initiales réduites en ( $\text{min}^{-1}$ )		
	TiO <sub>2</sub> (P25)	ZnO	TiO <sub>2</sub> (98%)
<b>DR</b>	0.046	0.040	0.024
<b>DB</b>	0.025	0.010	0.007
<b>DG</b>	0.020	0.021	0.012
<b>DO</b>	0.014	0.021	0.014

**Tableau .4.3: La vitesses initiales réduites des quatre colorants en fonction du pH (1g/L;  $T=25^\circ\text{C}$ ).**

Concentration initiale des colorants	Vitesses initiales réduites en ( $\text{min}^{-1}$ )				
pH	5	6.86	9.29	11.25	
DR (100ppm)	0.051	0.039	0.03	0.045	
pH	5.55	6.91	8.66	10.56	11.72
DB (60ppm)	0.027	0.025	0.02	0.0149	0.00967
pH	4.55	7.04	8.96	11.25	
DG (100ppm)	0.031	0.014	0.015	0.018	
pH	4.25	6.9	9.9	10.95	
DO (60ppm)	0.027	0.0046	0.01	0.024	

**Tableau .4.4: L'effet de la présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la vitesse initiale réduite de la décoloration, pour les différents colorants.**

Concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	0	50	150	250	300	600
Colorants (60ppm)	Vitesse réduite de la décoloration ( $\text{min}^{-1}$ )					
<b>DR</b>	0.046	0.045	0.045	0.047	0.046	0.035
<b>DB</b>	0.025	0.030	0.030	0.032	0.030	0.028
<b>DG</b>	0.020	0.027	0.032	0.036	0.036	0.035
<b>DO</b>	0.014	0.024	0.024	0.026	0.015	0.013

## ANNEXE

**Tableau .4.5: La vitesse réduite de la décoloration en présence de ZnO et TiO<sub>2</sub> (98%) avec les deux montages**

colorants	Vitesse réduite de la décoloration en présence de ZnO (min <sup>-1</sup> )		Vitesse réduite de la décoloration en présence de TiO <sub>2</sub> (98%) (min <sup>-1</sup> )	
	1 <sup>ere</sup> montage	2 <sup>eme</sup> montage	1 <sup>ere</sup> montage	2 <sup>eme</sup> montage
<b>DR</b>	0.014	0.04	0.00094	0.024
<b>DB</b>	0.004	0.01	0.00027	0.007
<b>DG</b>	0.012	0.021	0.015	0.012
<b>DO</b>	0.007	0.021	0.0035	0.014

ANNEXE

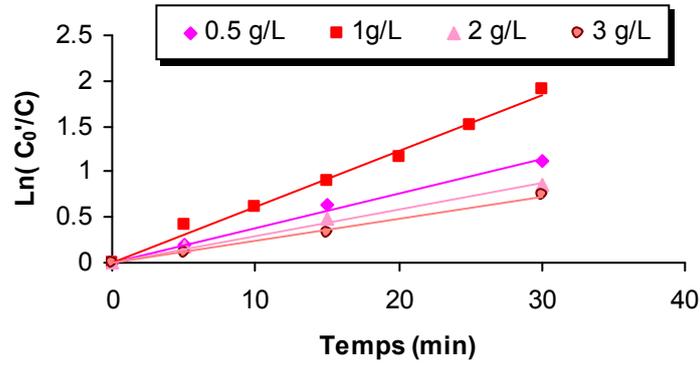


Figure. 4.1: Effet de la concentration du catalyseur  $\text{TiO}_2$  (P25) sur la cinétique (pH naturel;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $C_0=100\text{ppm}$ )

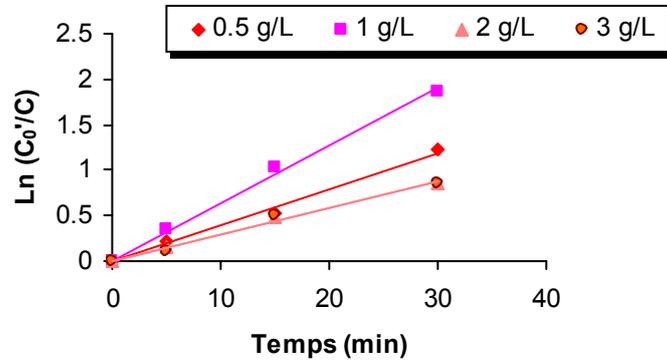


Figure. 4.2: Effet de la concentration du catalyseur  $\text{ZnO}$  sur la cinétique (pH naturel;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $C_0=100\text{ppm}$ )

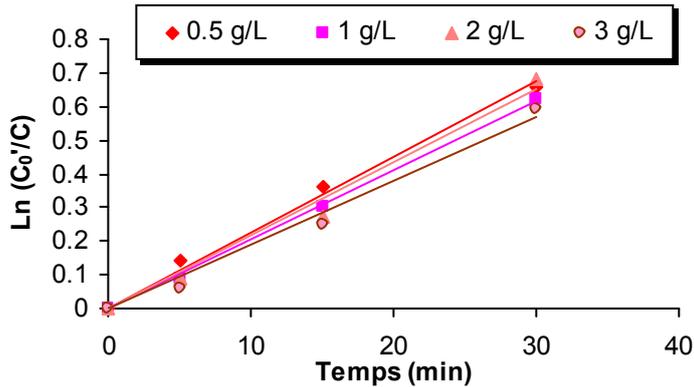


Figure. 4.3: Effet de la concentration du catalyseur  $\text{TiO}_2$  (98%) sur la cinétique (pH naturel;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $C_0=100\text{ppm}$ )

## RESUME

Cette étude a pour but d'évaluer l'efficacité et l'applicabilité d'un nouveau procédé d'oxydation avancée, appelé (photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub>), pour le traitement d'eaux polluées par des colorants directs (direct rouge 3BL (DR), direct brilliant blue BL (DB), direct green 4GL (DG), direct orange TGL (DO)), utilisés par les fabriques de textile de Batna en Algérie

L'adsorption des colorants sur trois semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub> (P25), ZnO, TiO<sub>2</sub> 98%) , montre que le TiO<sub>2</sub> (P25) possède une grande capacité d'adsorption, meilleur que celle des autres semi-conducteurs, l'ordre d'adsorbabilité varie dans le sens décroissant suivant: TiO<sub>2</sub> (P25) > ZnO > TiO<sub>2</sub> (98%). La capacité de rétention des quatre colorants sur le meilleur adsorbant à savoir TiO<sub>2</sub> (P25) est classée dans l'ordre suivant : DR>DB>DG>DO. Les isothermes d'adsorption des colorants sur le TiO<sub>2</sub> (P25) sont bien décrites par l'isotherme de Langmuir, avec une cinétique d'ordre deux.

Par ailleurs, les résultats d'une dégradation photocatalytiques par les différents semi-conducteur, à pH naturel, a donné les résultats suivants : TiO<sub>2</sub> (P25) et ZnO donnent des rendements comparables et appréciables, TiO<sub>2</sub> (98%) par contre s'avère très peu actif.

Pour le TiO<sub>2</sub> (P25), il a été mis en évidence que la cinétique de dégradation et les rendements de minéralisation des colorants pouvaient être significativement augmentés, par une optimisation des différents paramètres expérimentaux (pH initial, concentration du semi-conducteur, concentration initiale du polluant, concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Pour le colorant DR, les analyses DCO au cours de la dégradation ont démontré que les taux de minéralisation par le procédé de photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sont importants.

Enfin, la comparaison de la photocatalyse UV/TiO<sub>2</sub> à d'autres procédés d'oxydation avancés UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a révélé que le phénomène de photocatalyse peut être amélioré en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , c'est-à-dire en utilisant le procédé UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Mots-clés** : photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub>, procédé d'oxydation avancée, traitement des eaux, radicaux hydroxyles, colorants synthétiques, colorants directs.

## ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تحديد فعالية و تطبيق طرق الأكسدة المتقدمة (التحفيز الضوئي الغير متجانس) باستعمال ثلاثة أنواع من انصاف النواقل ( $\text{TiO}_2$  (P25),  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  (98%) في إزالة الألوان الازوكية(الصولوفينية) التالية ( الأحمر, الأزرق, البرتقالي والرمادي) من المياه الصرفة لمصنع النسيج بباتنة.

### 1-

نظرا لأهمية الدور الذي تلعبه عملية الادمصاص في عملية التحفيز الضوئي الغير متجانس, تمت دراسة عملية ادمصاص الصبغيات الأربعة على مختلف أشباه الموصلات, فكانت النتائج كالتالي  
- بينت التجارب أن  $\text{TiO}_2$  (P25) له قدرة كبيرة على ادمصاص الألوان مقارنة مع  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  (98%) و هو على الترتيب التالي  $\text{TiO}_2$  (P25) >  $\text{ZnO}$  >  $\text{TiO}_2$  (98%)

- إن ترتيب سهولة احتباس الصبغيات الأربعة على سطح أحسن ناقل  $\text{TiO}_2$  (P25) كان كالتالي  
 $\text{DR} > \text{DB} > \text{DO} > \text{DG}$

- تردد فعالية الادمصاص على سطح  $\text{TiO}_2$  (P25) مع انخفاض pH  
- تم وصف ادمصاص الصبغيات على سطح  $\text{TiO}_2$  (P25) بتمثيل فغندلش و لنغمير, فكان هذا الأخير أكثر فعالية , أما بالنسبة لحركية التفاعل فكانت من الدرجة الثانية .

### 2-

أكدت دراسة حركية التفكيك بالتحفيز الضوئي فعالية هذه الطريقة التي تعتمد أساسا على التشكيل الأني لجذور  $\text{HO}^\bullet$  الغير اختيارية و الفعالة جدا. تتأثر هذه العملية بعدة عوامل منها (تركيز الملوث , تركيز و نوع المحفز, pH .....)

-تزداد فعالية التفكيك بالتحفيز الضوئي بانخفاض تركيز الملوث.

- تزداد فعالية التفكيك بالتحفيز الضوئي في الوسط الحمضي و القاعدي بالنسبة للصبغيات  $\text{DR}$ ,  $\text{DO}$ ,  $\text{DG}$  , والوسط الحمضي بالنسبة للصبغي  $\text{DB}$

- يساهم وجود  $\text{H}_2\text{O}_2$  بتراكيز تتراوح بين 50 و 250ppm في زيادة فعالية التفكيك بالتحفيز الضوئي, كما يعمل أيضا على عرقلة هذه العملية إذا ازداد تركيزه فوق 600ppm

- إن حركية التفاعل بالنسبة للصبغيات  $\text{DR}$ ,  $\text{DO}$ ,  $\text{DB}$  تخضع إلى معادلة لنغمير و هنشلوود.

- إن المقارنة بين مختلف عمليات التفكيك الضوئي المباشر و عمليات الأكسدة المتقدمة بينت فعالية النظام

$\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  بالنسبة للصبغيات  $\text{DR}$ ,  $\text{DB}$ , و النظام  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  بالنسبة للون  $\text{DO}$  .

التحفيز الضوئي , عمليات الأكسدة المتقدمة, الامصاص UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , TiO<sub>2</sub> (P25) , ZnO ,TiO<sub>2</sub>(98%)  
UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>