

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

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

*N° d'ordre :*  
*Série :*

## MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN CHIMIE  
OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE, PHYSIQUE ET ENVIRONNEMENT

# Etude de la photodécomposition de colorants industriels par le TiO<sub>2</sub> en solution aqueuse

Par

**Amel ALOUI**

Ingénieur d'état en chimie industrielle option : Génie chimique.

Soutenu le :.../.../2010

Devant le jury :

Président :	A.BOULKAMEH	Prof.	Université Mentouri de Constantine
Rapporteur :	A.ZERTAL	Prof.	Université Mentouri de Constantine
Examineurs :	M.MALOUKI	M.C.	Université Mentouri de Constantine
	W.KAABAR	M.C.	Université Mentouri de Constantine

## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de la cristallographie, équipe de la réhabilitation des écosystèmes et développement durable (REDD) de l'Université Mentouri de Constantine et dans les laboratoires 1 et 2 au troisième étage du nouveau bloc de recherche cis à Chaab-Erssas.

Je remercie très vivement Madame Rachida ASABA, Professeur au département de chimie de l'Université Mentouri - Constantine et directrice du LREDD pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir permis que les portes me soient toujours ouvertes pour réaliser ce travail de thèse.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur Abdennour ZERTAL, Professeur au département de chimie de l'Université Mentouri - Constantine pour les conseils et l'aide qu'il m'a apporté au cours de cette thèse sans lesquels je n'aurais pu mener à bien ce travail. Qu'il soit assuré ici de mon entière gratitude pour tout ce qu'il a fait pour moi au cours de cette année que j'ai passé au sein de son équipe et aussi pour ses qualités humaines, sa patience, ces compétences, et sa façon de parvenir à intégrer une étudiante de chimie industrielle dans un environnement des chimistes.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Abdelaziz Boulkamh, Professeur au département de chimie de l'Université Mentouri - Constantine pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Moulay Abderrahmane Malouki, Maître de Conférences au département de chimie de l'Université Mentouri-Constantine d'avoir bien voulu siéger à ce jury.

Je suis très honorée de la présence à ce jury de Madame Ouahiba KAABAR, Professeur au département de chimie de l'Université Mentouri – Constantine ; quelle trouve ici le témoignage de ma reconnaissance et l'expression de mes remerciements sincères.

Je remercie très chaleureusement M<sup>elle</sup> Nouzha Bouziane, doctorante et membre de l'équipe, pour toute l'aide qu'elle m'a apportée lors de mes expériences. Merci pour ses conseils qui ont contribué au bon avancement de mes travaux.

Merci à M<sup>me</sup> Mouna Hamlaoui, doctorante et membre de l'équipe, pour l'aide et le coup de pouce qu'elle m'a donné pendant le démarrage de cette thèse.

Je tiens quand même à donner une mention spéciale à mon amie Fatiha Khadraoui pour m'avoir suivi durant toute la durée de recherche.

Enfin, au-delà du laboratoire, il y a la vie quotidienne, mon mari, mon fils Ikbel, la famille, les amies surtout Zahia Bouroubi, Ibtissem Bousenoubra, Wassila Raméche, Afaf et Fayrouz, les connaissances, qui ont tous joué, chacun à leur niveau un rôle important et qui ont rendu cette période vraiment inoubliable.

---

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
<b>I. Principes et généralités sur la photocatalyse</b>	3
<b>I.1 La photocatalyse</b>	3
I.1.1 Définitions	3
I.1.2 Mécanisme	3
I.1.3 Paramètres influençant l'activité photo catalytique	5
I.1.3.1 La surface spécifique	5
I.1.3.2 Le pH de la solution	6
I.1.3.3 La concentration initiale en polluant- Modèle de Langmuir - Hinshelwood	6
I.1.3.4 Le flux lumineux	8
I.1.3.5 La température	8
I.1.3.6 Le rendement quantique	8
I.1.3.7 La cristallinité du catalyseur	9
I.1.4 Catalyseur en suspension - catalyseur supporté	10
<b>I.2 Applications</b>	11
I.2.1 Avantages de la photocatalyse	11
I.2.2 Applications photocatalytiques courantes	12
<b>II. Colorants</b>	13
<b>II.1 Introduction</b>	13
<b>II.2 Historique des colorants</b>	14
2.1 Les colorants naturels	14
2.2 Les colorants synthétiques	14
2.3 Classification des colorants textiles	15
2.3.1 Classification chimique	15
a) Colorants azoïques	15
b) Colorants anthraquinoniques	17
c) Colorants indigoïdes	17
d) Colorants xanthène	17
e) Les phtalocyanines	18
f) Colorants nitrés et nitrosés	18
2.3.2 Classification tinctoriale	18
a) Les colorants acides ou anioniques	18
b) Les colorants basiques ou cationiques	19
c) Les colorants de cuve	19

---

<i>d) Les colorants directs</i>	19
<i>e) Les colorants à mordants</i>	19
<i>f) Les colorants réactifs</i>	20
<i>g) Les colorants développés ou azoïques insolubles</i>	20
<i>h) Les colorants dispersés</i>	20
<b>II.3 Toxicité</b>	21
<b>II.4 Photodégradation des colorants azoïques</b>	21
<b>Conclusion</b>	25
<b>Chapitre 2: Techniques expérimentales</b>	
<b>Introduction</b>	26
<b>2.1 Produits utilisés</b>	26
2.1.1 Substrat	26
2.1.2 Semi-conducteurs	26
2.1.3 Réactifs	26
<b>2.2 Dispositifs expérimentaux</b>	27
2.2.1 Dispositif d'irradiation	27
<i>a) Irradiation polychromatique</i>	27
<i>b) Irradiation en lumière solaire</i>	29
<b>2.3 Préparation des solutions</b>	29
<b>2.4. Méthodes d'analyse</b>	29
2.4.1 Spectrophotométrie d'absorption UV visible	29
2.4.1.1 Loi de Beer –Lambert	29
2.4.2 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	31
2.4.3 pH-métrie	31
2.4.4 Eau utilisée	31
<b>Chapitre 3 : photolyse directe du colorant FB 184 par rayonnement solaire et artificiel</b>	
<b>Introduction</b>	32
<b>3.1 Spectre d'adsorption UV-visible</b>	32
<b>3.2 Irradiation en lumière solaire et à 365 nm</b>	33
<b>3.2.1 Irradiation en lumière solaire</b>	33
3.2.1.1 <i>Effet de la concentration du substrat (été 2009)</i>	33
3.2.1.2 <i>Effet de pH (juillet 2010)</i>	35
3.2.1.3 <i>Dégradation de FB 184 durant les autres saisons de l'année</i>	37

---

a) <i>Effet de la concentration du substrat</i>	37
b) <i>Effet du pH initial</i>	39
<b>3.2.2 Irradiation artificielle</b>	41
<b>Conclusion</b>	42
<b>Chapitre 4: Transformation photocatalytique du colorant rouge cibacron</b>	
<b>4. 1. Introduction</b>	43
<b>4.2. Adsorption sur le bioxyde de titane</b>	43
<b>4.3. Equilibre d'adsorption</b>	45
<b>4.4. Transformation photocatalytique</b>	45
4.4.1. <i>Etude préliminaire</i>	45
4.4.2. <i>Evolution du spectre UV-visible</i>	47
4.4.2.1. <i>Etude cinétique</i>	48
<b>4.5. Variation du pH au cours de la dégradation</b>	49
<b>4.6. Paramètres affectant la photodégradation</b>	50
4.6.1. <i>Effet e la concentration initiale de TiO<sub>2</sub></i>	50
4.6.2. <i>Influence de la concentration initiale de FB 184</i>	52
4.6.3. <i>Influence de pH</i>	55
4.6.4. <i>Influence du flux lumineux</i>	57
4.6.5. <i>Influence des anions inorganiques en solution</i>	58
a) <i>Effet des chlorures</i>	59
b) <i>Ajout des phosphates</i>	60
c) <i>Ajout des sulfates</i>	61
d) <i>Effet des nitrates</i>	62
4.6.6 <i>Effet de l'addition d'un accepteur d'électron</i>	63
a) <i>Ajout de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</i>	63
b) <i>Addition des persulfates de sodium</i>	65
c) <i>Ajout des bromates de potassium</i>	67
4.6.7 <i>Ajout des piègeurs</i>	69
a) <i>Influence des alcools</i>	69

---

<i>b) Effet des hydrogénocarbonates et des carbonates</i>	70
<i>4.6.8 Effet de la nature du semi-conducteur</i>	72
<b>Conclusion</b>	75
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	76
<b>REFERENCES</b>	79

# INTRODUCTION GENERALE

## INTRODUCTION GENERALE

L'eau couvre les deux tiers de la terre dont elle a façonné la surface, déterminé le climat et conditionné l'évolution. Elle représente une masse colossale de  $1.5 \cdot 10^{15}$  Kt dont 97.4 % se trouvent mobilisées dans les océans.

Les eaux superficielles des lacs et des cours d'eau représentent une des fractions accessibles aux besoins de l'homme. Depuis plusieurs décennies, de nombreux phénomènes, liés à l'activité humaine, concourent à multiplier ces besoins et à compliquer leur gestion ; accroissement démographique et urbanisation, développement industriel etc.

La pollution des eaux est devenue une réalité incontestable ; à la pollution biologique classique des cours d'eau liée pour l'essentiel aux rejets urbains, s'est ajoutée une pollution industrielle qui n'a cessé de croître et de se diversifier depuis le siècle dernier pour représenter de nos jours, un des aspects les plus déterminants de la dégradation du milieu naturel.

En Algérie, on assiste depuis le boom industriel des années 70 et l'urbanisation active qu'il a entraînée, à une pollution importante et croissante des cours d'eau, aggravée par l'absence de traitement des rejets urbains et industriels.

L'industrie textile est l'une des cibles favorites des mouvements écologistes qui lui rapprochent d'être particulièrement dangereuse pour l'environnement aquatique. Il est vrai qu'actuellement 700.000 tonnes de composés organiques sont produites annuellement et plus de 100.000 différents types de colorants sont disponibles sur le marché. Les colorants azoïques constituent l'une des plus grandes classes des colorants textiles.

Le traitement des eaux usées a recours à plusieurs méthodes pour éliminer les colorants présents dans la phase liquide. Parmi celles-ci, figurent l'oxydation thermique et catalytique avec récupération possible de chaleur, l'adsorption sur charbon actif, la séparation par membrane, les technologies à plasma ainsi que le traitement biologique par boues activées. Toutefois, certains composés récalcitrants ou faiblement biodégradables, résistent à ces techniques classiques d'élimination. Ceci a conduit la communauté de recherche à l'échelle internationale à développer d'autres procédés de substitution plus efficaces, peu énergivores et économiquement

abordables. Les techniques photochimiques, en particulier la photocatalyse, représentent une alternative d'oxydation de polluants organiques contenus en faibles quantités dans l'eau.

L'objectif de ce travail est de contribuer à l'étude d'un procédé de dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque réactif, à savoir le rouge cibacron FB 184, à l'échelle de laboratoire en phase liquide et en présence de fines particules d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>).

Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de la photocatalyse, les divers paramètres affectant ce procédé ainsi que l'historique sur les colorants et ces classifications. Nous rapportons aussi une synthèse bibliographique des études effectuées sur le colorant rouge cibacron FB 184 par plusieurs procédés.

Le deuxième chapitre concerne la description détaillée des méthodes expérimentales mises en œuvre pour la réalisation de cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à la photolyse directe du colorant étudié par le rayonnement solaire et artificiel en faisant varier la concentration du substrat ainsi que le pH dans des périodes distinctes.

Le quatre chapitre est réservé à l'étude photocatalytique, appliquée à notre colorant. Nous examinerons l'influence d'un certain nombre de facteurs opératoires sur la cinétique de dégradation. Les paramètres retenus sont : la concentration du catalyseur, la concentration initiale du colorant, l'effet de pH, la nature de photocatalyseur, l'intensité lumineuse émise par la lampe. La variation du pH au cours du déroulement de la réaction est examinée pour une concentration donnée. L'impact de certains anions fréquemment présents dans les effluents et susceptibles d'influer sur le phénomène photocatalytique a été également étudié.

Enfin, nous terminerons ce document par une conclusion générale où nous rappellerons les différents résultats obtenus et proposerons aussi des suggestions concernant nos futures orientations de recherche afin d'aboutir à de meilleurs résultats et une meilleure compréhension du phénomène.

# CHAPITRE 1

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

## I. PRINCIPE ET GÉNÉRALITÉS SUR LA PHOTOCATALYSE

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs, oxydes métalliques, à large bande du gap, sous l'influence des travaux de Fujishima et Honda [1].

Vers le milieu des années 80 l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photocatalytique.

En 1977, Frank et Bard [2] étaient les premiers à examiner les possibilités qu'offre le bioxyde de titane pour décomposer le cyanure dans l'eau et ont, de ce fait, suscité l'intérêt de son utilisation pour des applications environnementales.

Un des enjeux de ce début de millénaire est la gestion de l'eau et de l'air. La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution.

On présentera dans ce chapitre les principes de la photocatalyse, les matériaux utilisés et plus particulièrement le dioxyde de titane, ainsi que les applications actuellement développées avec ce photocatalyseur.

### I.1 La Photocatalyse

#### I.1.1 Définitions

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930 [3-8].

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de **photoexcitation** initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé **photoréaction catalysée**. Si la **photoexcitation** initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de **photoréaction sensibilisée**. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur **photocatalyseur** ou à un semi-conducteur photosensibilisateur [9].

#### I.1.2 Mécanisme

Pendant les trois dernières décennies, la photocatalyse hétérogène est passée des réactions douces en milieux gazeux et liquides, à une oxydation totale et à une dégradation de divers composés organiques et polluants dans l'eau ou dans l'air humide. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de

longueur d'onde inférieure à son gap. En prenant comme exemple  $\text{TiO}_2$ , le processus photocatalytique est présenté sur la figure I-1.

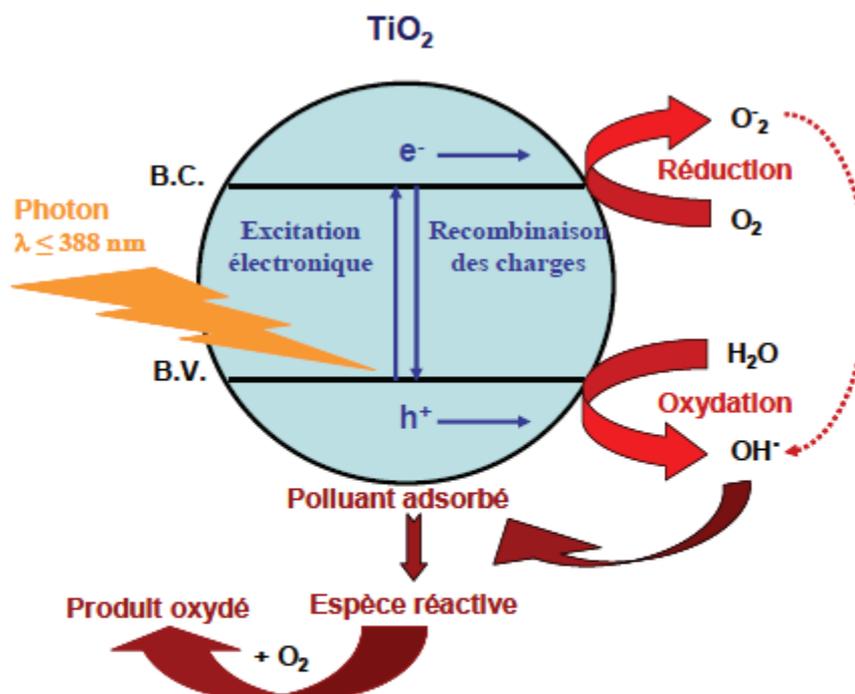


Figure I-1 : Processus photocatalytique  
Excitation d'une particule de semi-conducteur d'après [10,11].

Lors de l'excitation du  $\text{TiO}_2$ , un électron passe alors de la **bande de valence** (B.V.) à la **bande de conduction** (B.C.), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou positif ( $h^+$ ), et un site de réduction : un électron ( $e^-$ ).

Ce qui peut s'écrire dans ce cas :



Les trous  $h^+$  réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $\text{OH}^-$  adsorbés et des produits organiques R qui sont, à leur tour, adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Ces différentes réactions sont présentées à l'aide des réactions I- 2 à I- 4 pour former alors des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{R}^\bullet$  (d'après [12]) :



Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes [13]. Cette réaction (I- 5) est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :

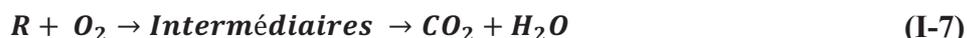


En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison  $\text{e}^-/\text{h}^+$ , cette réaction est très rapide. Elle est de l'ordre de la picoseconde [9] :



Cette réaction explique également l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [14]. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. En effet, il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [15].

En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique R, peut s'écrire :



Il faut donc être conscient qu'il y a la formation de produits intermédiaires de dégradation, qui, même à l'état de traces, peuvent se révéler dangereux pour l'homme et son environnement. Les applications sont à envisager de préférence dans des milieux aérés.

### I-1-3 Paramètres affectant l'activité photocatalytique

#### I.1.3.1 *La surface spécifique*

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans en changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les  $\text{e}^-$  et les  $\text{h}^+$  avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires  $\text{e}^-/\text{h}^+$ . Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante [9,16].

### I.1.3.2 *Le pH de la solution*

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du photocatalyseur. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Charge Nulle. Par exemple, le PCN de TiO<sub>2</sub> est situé autour de 6-7 (en unités de pH). Dans le cas de la poudre P25 (DEGUSSA), qui est à l'heure actuelle, la plus utilisée en photocatalyse expérimentale, il se situe autour de 6,5. Avant et après ce PCN, la surface hydroxylée de l'oxyde est alors chargée:



Dans ces conditions, si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur dégradation sera très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du photocatalyseur diminuant ainsi la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur.

### I.1.3.3 *La concentration initiale en polluant Modèle de Langmuir-Hinshelwood*

Pour une faible concentration initiale en polluant, l'expression de la vitesse de photominéralisation de ce polluant organique suit la loi cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) que nous allons décrire ultérieurement. Cependant, plusieurs cas sont tout d'abord à envisager au préalable :

- ✓ la réaction se produit entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant,
- ✓ la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé,
- ✓ la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution,
- ✓ la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Pour les études cinétiques, on ne peut pas déterminer si le processus se produit à la surface du catalyseur ou bien en solution. L'isotherme de L-H a été utilisée en premier dans la modélisation. Il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont "relatifs". Ils servent à décrire la vitesse de dégradation d'un composé, mais ils n'ont pas vraiment de réalité physique. Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur.

Dans ces conditions, on peut définir deux situations extrêmes pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur :

- (a) le polluant et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur,  
 (b) le réactif et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes types de sites actifs du catalyseur.

Si l'on applique le modèle de L-H, la vitesse de réaction,  $v$ , est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant,  $\theta_x$ . Dans les deux cas, l'expression que l'on obtient s'écrit:

$$\text{Cas (a)} \quad v = - \frac{dC}{dt} = K_r \theta_x = \frac{K_r K C}{1 + K C + K_s C_s} \quad (\text{I-10})$$

$$\text{Cas (b)} \quad v = - \frac{dC}{dt} = K_r \theta_x = \frac{K_r K C}{1 + K C} \quad (\text{I-11})$$

Avec :

$K_r$  : constante de vitesse de la réaction ;

$K$  : constante d'adsorption du réactif,

$C$  : concentration au temps  $t$  ;

$K_s$  : constante d'adsorption du solvant,

$C_s$  : concentration du solvant (si le solvant est de l'eau  $C_s \approx 55,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Comme  $C_s \gg C$ , on peut alors considérer  $C_s$  quasiment constante, et que la partie de la surface recouverte par l'eau est toujours identique. On peut alors intégrer les équations I- 10 et I- 11 et l'on obtient :

$$\text{Cas (a)} \quad \ln \left( \frac{C_0}{C} \right) + \frac{K}{1 + K_s C_s} (C_0 - C) = \frac{K K_r}{1 + K_s C_s} t \quad (\text{I-12})$$

$$\text{Cas (b)} \quad \ln \left( \frac{C_0}{C} \right) + k (C_0 - C) = k k_r t \quad (\text{I-13})$$

Où,  $C_0$  est la concentration initiale. Si l'on considère une concentration initiale,  $C_0$ , très faible, les équations peuvent être réduites en une équation de cinétique de premier ordre :

$$\ln \left( \frac{C_0}{C} \right) = K' t \quad (\text{I-14})$$

$K'$  étant la constante de vitesse apparente.

Ainsi, si l'on trace  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer la constante de vitesse apparente  $K'$ . La détermination de  $k_r$  et  $K$  nécessite donc la dégradation du substrat à différentes concentrations  $C_0$ .

#### I.1.3.4 *Le flux lumineux*

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 à 0,5 [17-19]. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées ( $e^-$ ,  $h^+$  et  $OH^\bullet$ ) [20]. D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0, indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse [21,22]. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs supportés, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système [9].

#### I.1.3.5 *La température*

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques  $J \cdot mol^{-1}$ ) pour une gamme de températures comprises entre 20 °C et 50 °C. Cependant, à très faible température (entre -40 °C et 0 °C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. À l'inverse, à plus haute température, entre 70 °C et 80 °C, pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80 °C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [9].

#### I.1.3.6 *Le rendement quantique $\phi$*

En photochimie, le terme **rendement quantique**, est utilisé pour évaluer les résultats obtenus et comparer les différentes conditions expérimentales.  $\phi$  est défini comme le rapport entre le nombre de molécules qui ont réagi,  $\Delta n$ , et la quantité de photons absorbés par le système  $N_a$  [23]:

$$\phi = \frac{\Delta n}{N_a} \quad \text{(I-15)}$$

En pratique, la quantité de photons absorbés par le catalyseur est très difficile à déterminer.

Pour la calculer, il faudrait que l'on soit capable pour chaque expérience :

- ✓ d'évaluer l'absorption de la lumière d'un mélange réactif très complexe qui change de composition au cours de la réaction,
- ✓ de déterminer le flux de photons qui arrive à la surface du catalyseur,
- ✓ d'estimer la part de photons qui sont absorbés et diffusés.

#### 1.1.3.7 *La cristallinité du catalyseur*

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend fortement du mode de préparation du  $\text{TiO}_2$  et des conditions expérimentales [16, 24]. La différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile, les deux principales formes cristallines de  $\text{TiO}_2$ , est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile [25] ; la vitesse étant beaucoup plus grande pour le rutile, l'anatase est considérée comme la forme la plus active [26]. La recombinaison joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions comme on l'a vu précédemment. Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases, et plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent être considérés:

- ✓ la surface hydroxylée du catalyseur est le paramètre le plus important [27] car les groupements hydroxyles sont essentiels dans le mécanisme de photodégradation. La présence de groupements hydroxyles à la surface du  $\text{TiO}_2$  favorise l'adsorption de  $\text{O}_2$  qui est réductible par capture d'électrons photoproduits ;
- ✓ la taille des particules est un autre paramètre important [28] ;
- ✓ la surface spécifique du catalyseur : elle est inversement proportionnelle à la taille des particules et joue un rôle important dans les interactions catalyseur/polluants. Il a été montré que plus la surface spécifique est grande, plus les polluants peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur et peuvent réagir rapidement avec les radicaux hydroxyles formés à la surface du  $\text{TiO}_2$ .

**Tableau I.1 : Caractéristique physico-chimiques du TiO<sub>2</sub> Degussa P25 et des TiO<sub>2</sub> Millenium**

Aspect général	P 25	PC 50	PC 100	PC 105	PC 500
Taille des particules (cristallites) (nm)	30	20 - 30	15 - 25	15 - 25	5 - 10
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	55	45 ± 5	80<s<100	75<s<95	>250
Anatase (% en poids)	70 - 80	> 99	> 99	> 99	> 99
pH (10 % en poids)	3 - 4	2,5 - 4,5	1,5 - 3,5	3,5 - 5,5	5 - 7,5

Le TiO<sub>2</sub> Degussa P25 est le standard de l'activité photocatalytique. Il est produit à haute température (<1200°C) par hydrolyse de TiCl<sub>4</sub> en présence d'hydrogène et d'oxygène. Le TiO<sub>2</sub> ainsi formé, est traité à l'état de vapeur afin d'éliminer le HCl formé. La pureté résultante est de 99,5% en TiO<sub>2</sub> et la forme cristalline est un mélange anatase/rutile en proportions respectives de 70 : 30. Le Degussa P25 se caractérise par une surface spécifique de 50 ± 15 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et un diamètre de particule de 21 nm, en plus des propriétés cités ci-dessous :

- ✓ Il est thermiquement stable.
- ✓ La photocyclisation des intermédiaires est minimisée ou complètement évitée.
- ✓ La minéralisation des substrats est toujours complète jusqu'à l'obtention du CO<sub>2</sub>.
- ✓ Peu coûteux.
- ✓ Moins polluant.
- ✓ Peut être fixé sur des supports convenables.
- ✓ Peut être excité par la lumière solaire, pouvant absorber de 2 à 5% de l'intensité totale du rayonnement solaire.

#### I-1-4 CATALYSEUR EN SUSPENSION - CATALYSEUR SUPPORTÉ

Pour une utilisation en purification de l'eau ou des gaz, le photocatalyseur (TiO<sub>2</sub>) peut être utilisé soit en suspension soit supporté [20]. Dans le dernier cas, le catalyseur peut être déposé sur une plaque de verre, des fibres de verre ou d'autres types de supports comme par exemple le ciment, la brique, le sable...

L'utilisation du TiO<sub>2</sub> en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO<sub>2</sub>.

La taille des particules de TiO<sub>2</sub> utilisées en suspension étant de l'ordre de 50 nm, le coût induit par la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. En effet,

l'économie obtenue par l'utilisation d'énergie solaire ne compense pas les surcoûts occasionnés par la filtration du catalyseur. La décantation pourrait être une solution mais cela suppose l'utilisation d'énormes réservoirs pour le stockage de la suspension et une utilisation différée de l'eau traitée. Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Différents réacteurs à photocatalyseur supporté peuvent être envisagés. Le seul problème majeur est de bien fixer le film du photocatalyseur sur le support choisi afin d'éviter l'arrachement et la mise en suspension de ces particules.

Généralement, l'activité des différents catalyseurs est comparée à la vitesse d'oxydation par unité de masse de photocatalyseur. La poudre de TiO<sub>2</sub> commerciale P25 (Degussa) est généralement utilisée comme standard de comparaison en suspension comme par exemple dans la dégradation photocatalytique d'herbicides dans l'eau [30], acétonitrile [31], ou d'acide humique en solution saline [32]. Mais, à notre connaissance, il n'existe que très peu de données sur la poudre P25 supportée.

## **I.2 APPLICATIONS**

### **I.2.1 Avantages de la photocatalyse**

La protection de l'environnement requiert en particulier la purification des effluents, notamment, des eaux usées, la purification de l'air pour la santé et/ou le confort (élimination d'odeurs ou de gaz dangereux) et la protection d'objets exposés aux intempéries. La photocatalyse présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement utilisées pour le traitement de l'eau et de l'air (précipitation, adsorption sur charbon actif, réduction sélective non catalytique, électro-filtrage, etc.). En effet, elle peut être réalisée à la température ambiante, elle ne nécessite pas l'ajout d'agents chimiques oxydants (O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et permet l'utilisation de l'énergie solaire directe ou de l'éclairage artificiel dans certaines conditions. Elle permet aussi de répondre à certaines exigences dans des conditions économes en énergie (lampes UV, lumière solaire ou artificielle, présence d'air humide).

Le dioxyde de titane, stable, non toxique, bon marché, que l'on peut utiliser 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) semble particulièrement attractif.

### **I.2.2 Applications photocatalytiques courantes**

Il existe de nombreux exemples d'applications environnementales de la photocatalyse qui sont déjà ou sont sur le point d'être industrialisées. C'est au Japon que l'on trouve une concrétisation de la plupart de ces applications. Les champs d'application vont du revêtement d'objet ou d'édifices en plein air (verres, glaces, vitrage, éclairage, bétons,...) par une couche submicronique (donc invisible) de  $\text{TiO}_2$  ce qui rend ces objets "auto-nettoyants", ils concernent aussi de nombreuses applications à l'intérieur des bâtiments, s'appuyant sur l'utilisation d'éclairage artificiel ayant une partie de leur spectre d'émission dans l'UV. Typiquement, une lampe à fluorescence émet un rayonnement UV de  $0,4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une lampe à incandescence une puissance de  $0,07 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  [11].

Récemment des dispositifs pour la pollution intérieure, comme dans des bâtiments, dans les véhicules de transport et les tunnels, ont été développés, car les gens passent près de 90% environ de leur temps dans des milieux confinés (bureau, maison, transport en commun) [45]. Il existe depuis 2003 un dispositif qui permet de traiter des gros volumes, si les gaz polluants sont solubles dans l'eau, ou encore un système mis au point pour capter et détruire les odeurs par photocatalyse, à l'aide d'un papier enrobé de  $\text{TiO}_2$  [46, 47].

### **I.2.3 Autres applications de la photoactivité**

Il existe un phénomène appelé "super-hydrophilie" qui a été mis en évidence sur  $\text{TiO}_2$  [11, 16, 48]. Peu de matériaux ont un angle de contact inférieur à 10 degrés, avec comme exception quelques matériaux adsorbant l'eau et qui ont été activés par des tensioactifs ou d'autres agents amphiphiles. Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau et on parle de "super-hydrophilie". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or quand la surface du  $\text{TiO}_2$  est exposée à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement. Après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient "super-hydrophile". Ce caractère particulier peut être obtenu pendant un ou deux jours. Ce type de photocatalyseur est le seul connu possédant une propriété super hydrophile semi permanente. Cette propriété est utilisée pour réaliser des miroirs anti-buée que l'on peut utiliser par exemple dans des salles de bain.

Une découverte importante est à mettre au compte de l'équipe de Michael Graetzel, avec l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  en photovoltaïque [49].

## II- COLORANTS

### II-1 Introduction

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués.

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés **chromophores**.

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les **auxochromes**, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ . Les **auxochromes** sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants.

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur mode d'application sur les substrats ou leur structure chimique.

La seconde classification est fondée sur la nature du groupe d'atomes responsables de la coloration du composé, c'est-à-dire sur la nature du chromophore.

Parmi les principales familles distinguées par le classement, on a effectué notre recherche sur les colorants azoïques, ces colorants représentent environ 50% de la production mondiale des substances colorantes et ils ont un domaine d'application très large [50].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité décroissante dans le tableau II.2.

## II-2 HISTORIQUE DES COLORANTS

### 2.1 Les colorants naturels

La célèbre grotte de Lascaux et ses peintures vieilles de 17 000 ans témoignent d'un usage très ancien des colorants naturels. Les premiers utilisés sont le noir de charbonne et l'oxyde de fer rouge.

**Tableau II.2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.**

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxy (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkyl (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

En France, jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, on cultive dans le Midi et en Alsace de la garance dont la racine fournit une substance colorante rouge.

Autres exemples : des feuilles de l'indigotier, on extrait un colorant bleu violacé : une espèce mexicaine de cochenilles (insectes) permet d'obtenir un rouge carmin.

### 2.2 Les colorants synthétiques

Le bleu et le vert égyptien sont les premiers colorants synthétiques. Le bleu égyptien, déjà utilisé 2 500 ans avant notre ère, est obtenu en chauffant entre 900 °C et 1100°C un mélange contenant du calcium, du cuivre et du silicium. Le vert égyptien est obtenu dans des conditions semblables, avec les mêmes ingrédients, mais dans des proportions différentes.

La distillation du goudron, réalisée à partir de 1840, permet d'obtenir les matières premières (benzène, naphthalène) nécessaires à la fabrication des colorants. La palette de couleurs utilisée par les teinturiers s'élargit alors considérablement.

L'aniline dont l'oxydation produit le pourpre d'aniline est synthétisé par W.H.Perkin en 1856 alors qu'il cherchait à fabriquer de la quinine.

La naissance de la chimie moderne au milieu du XIX<sup>e</sup> du siècle et l'apparition de l'industrie chimique sont à l'origine du développement de la fabrication des colorants synthétiques [51].

### Quelques dates importantes

- ✓ Egypte ancienne : utilisation de colorants naturels : coloration avec de la garance (rouge), de l'indigo et de la pourpre.
- ✓ Amérique précolombienne : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.
- ✓ 16<sup>ème</sup> siècle : utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale).
- ✓ 19<sup>ème</sup> siècle : les colorants sont systématiquement étudiés chimiquement.
- ✓ 1834 : F.F.Runge isole l'aniline à partir du goudron de houille. (l'aniline est à la base de la fabrication de certains colorants).
- ✓ 1862 : P.Griess synthétise les premiers colorants azotés (par diazotation).
- ✓ 1869 : synthèse de l'alizarine (colorant rouge) par G.Graebe et G.Liebermann.
- ✓ 1876 : H.Karo obtient le premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène).
- ✓ 1878 : Synthèse totale de l'indigo par A.De Bayer [52].

## 2.3 Classification des colorants textiles

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc).

### 2.3.1 Classification chimique

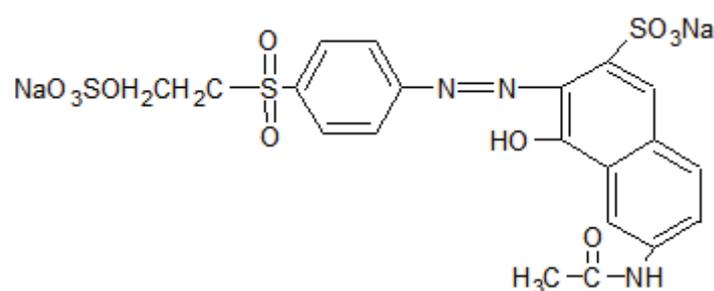
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau II.2).

#### *a) Colorants azoïques*

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ , mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés d'une façon très simple attirèrent l'attention sur les azoïques, intérêt qui ne c'est nullement ralenti depuis. Les colorants azoïques constituent la

famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Bauer *et al*) [53] que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents (Bauer *et al*) [53].

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Pagga et Brown) [54].



**Figure 2.1** : Colorant azoïque Reactive Orange 16 (C.I.17757) [55].

### Propriétés physico-chimiques

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

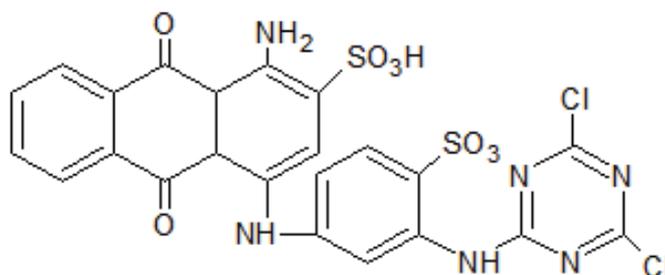
L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amine ou phénol a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

est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

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

b) Colorants anthraquinoniques

Ils sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.



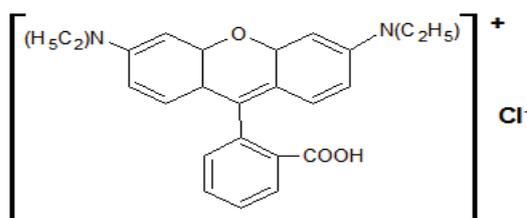
**Figure 2.2** Structure du Reactive Blue 4 (C.I.61205) [55].

c) Colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

d) Colorants xanthe

Dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Ce type de colorant peu être utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



**Figure 2.3** : Structure du Basic Violet 10 (C.I.45.170) [55].

e) *Les phtalocyanines*

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

f) *Colorants nitrés et nitrosés*

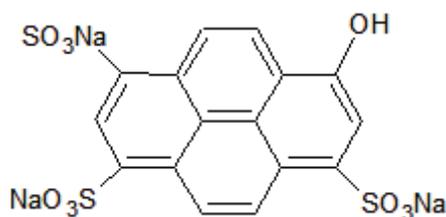
Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

### 2.3.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (Encyclopaedia universalis, 2003).

a) *Les colorants acides ou anioniques*

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



**Figure 2.5:** Structure D&C Green 8(C.I. Acid Green9) [55].

b) Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

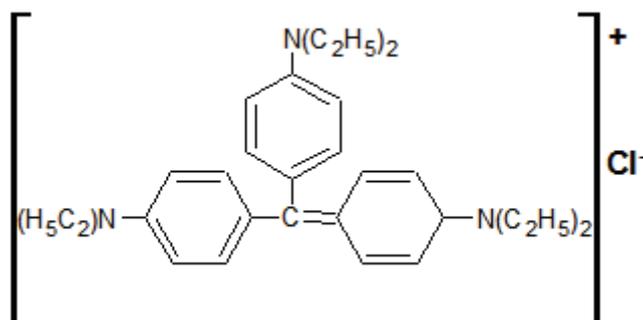


Figure 2.6 : Structure du Basic Violet 4 (C.I.42.600) [55]

c) Les colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leurs co-dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation *in-situ* du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

d) Les colorants directs

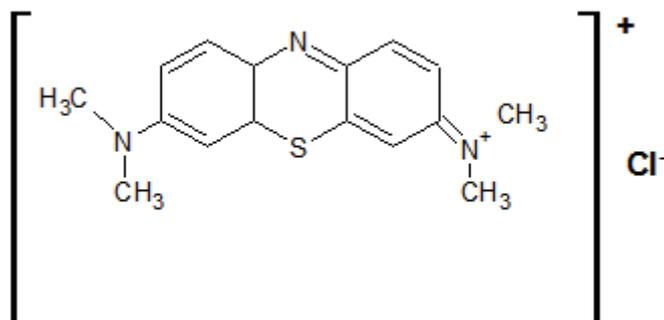
Ils contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, ce qui peut être lié à la structure plane de leur molécule.

e) Les colorants à mordants

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

f) Les colorants réactifs

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



**Figure 2.7 :** Structure du Bleu de Methylene (C.I. 52015) [55].

g) Les colorants développés ou azoïques insolubles

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

h) Les colorants dispersés

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

### II.3 Toxicité

Une étude effectuée sur le recoupement des  $DL_{50}$  avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (Zollinger) [56]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies (Danish EPA) [57].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Rehn) [58]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (IARC [59] et Danish EPA [57]).

A titre d'exemple, l'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme (Danish EPA et al ) [57] et ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés aminés (IARC) [59]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P 450, Zollinger) [56] des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène (IARC [59]; EPA) [57]).

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ( $-NO_2$ ) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [57], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 g/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

### II.4 Photodégradation des colorants azoïques

La littérature fait état de plusieurs études relatives à la photodégradation des colorants textiles en général, et les colorants azoïques en particulier. Mais, à notre connaissance, le colorant rouge cibacron FB 184, qui fait l'objet de ce travail, n'a pas été très abordé par les chercheurs. Cependant, et après une recherche bibliographique minutieuse, on a pu avoir quelques données intéressantes.

Parmi ces recherches on peut citer les travaux de **Poulios, J (2004) [60]** et son équipe sur l'étude comparative relative au processus de dégradation photocatalytique de FB 184 par les semi-conducteurs TiO<sub>2</sub> P25, TiO<sub>2</sub> UV 100 et ZnO. Il est à noter que, dans ces travaux, les solutions ont été exposées au rayonnement solaire et à la lumière artificielle. Les résultats obtenus ont conduit aux remarques suivantes :

- ✓ La décoloration était rapide, moins de 60 minutes d'irradiation et elle était encore plus rapide en présence du TiO<sub>2</sub> P25 sous irradiation artificielle.
- ✓ Dans tous les cas, la vitesse de disparition du colorant suit une cinétique d'ordre un.
- ✓ Un modèle cinétique basé sur l'équation de Langmuir - Hinshelwood a été proposé.
- ✓ Une minéralisation quasi-totale du colorant a été atteinte au bout d'une durée allant de 1 à 2 heures. Il est à noter que la réduction du carbone organique en solution a été suivie par un analyseur de carbone organique totale (TOC Shimadzu Analyseur 5000).
- ✓ La combinaison TiO<sub>2</sub> P25/lumière artificielle semble être le moyen de dégradation le plus efficace.

Dans un autre travail, **Anastasios Sakalis [61]** et coll ont étudié quatre colorants azoïques sulfonés : le réactif orange 91, le réactif rouge 184, le réactif bleu 182 et le réactif noir 5, en appliquant une nouvelle technique électrochimique dans le traitement des eaux usées provenant de l'industrie de textile. Le processus électrochimique a été suivi par la mesure des absorbances UV-Visible, ainsi que les valeurs de COD.

Ils ont constaté que le taux de décoloration est très élevée (99.9%) à pH libre, avec une légère augmentation de température et une diminution significative dans le COD.

L'analyse des quatre colorants azoïques a été effectuée par la chromatographie liquide à haute performance à pairs d'ions ou ils ont pu séparer les impuretés existantes dans les colorants originaux. Par contre, les produits finaux ont été identifiés et quantifiés à l'aide de la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. Les résultats de ces analyses ont montré que, en plus de la formation des produits aromatiques, la majorité des produits obtenus correspond à des sels inorganiques simples.

**W.Y.Kwok (2002) [62]** et son groupe ont réalisé une étude assez théorique, basée sur des formules mathématiques développées, afin de prédire les conditions naturelles adéquates pouvant conduire à une meilleur disparition de la pollution provenant de l'industrie textile et par conséquent à réduire l'impact de cette pollutions sur l'environnement.

Dans leur études, ces chercheurs ont tenu compte de certains paramètres d'évaluation de la pollution tels que : la demande chimique en oxygène (DCO) et l'azote total Kjeldahl ATK. Ils se sont également basé sur des données caractéristiques des colorants réactifs telles que : le taux d'alcool, la profondeur d'ombre du colorant, le poids du tissu, ainsi que d'autres informations apportées par le fournisseur notamment la fixation de la teinture sur le tissu.

Parmi les colorants étudiés, on note la présence du rouge cibacron FB 184.

La capacité de prédire le degré de pollution sera très utile pour le coloriste lors de la sélection des colorants, cette dernière sera basée sur les propriétés environnementales, aussi il sera bénéfique de connaître à l'avance l'impact de ces produits sur le processus de coloration.

Dans un autre travail sur sept colorants réactifs comprenant le rouge cibacron FB 184, **O.Marmagne (1996) [64]** et coll ont pu déterminer la DCO et la DBO<sub>5</sub> des échantillons, de ces colorants, suite à un traitement utilisant différents procédés de traitement, à savoir la floculation-coagulation, la filtration sur membranes, l'adsorption sur le charbon actif et l'ozonation. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant II.2.

**Tableau II.2 : Résultats obtenus à partir des différents procédés du colorant FB 184.**

(COD *initial* = 850)

<i>Procédé</i>		<i>% COD</i>	<i>% Décoloration</i>
• <i>Floculation-coagulation</i>		23,4	22,6
• <i>Traitement Par membranes</i>	<i>microfiltration</i>	0,6	6,7
	<i>ultrafiltration</i>	80,9	96,2
	<i>nanofiltration</i>	89,4	98,3
• <i>Traitement par charbon actif</i>		69,4	77,6
• <i>Ozonation</i> <i>mg.L<sup>-1</sup></i>	40,7	24,3	83,2
	82,2	85,2	99,7

D'après ces résultats, la filtration sur membrane et l'ozonation semblent être les meilleurs procédés d'éliminations des colorants étudiés. Il est à noter, qu'une efficacité moindre a été constatée, dans le cas de ces colorants, avec le traitement biologique et avec la coagulation-floculation.

✓ **Zayani Ghanem et coll (2002) [65]** ont réalisé une étude photocatalytique, en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension, sur le jaune cibacron FN-2R qui est un colorant azoïque sulfoné contenant une triazine fluorée. Là encore, la décoloration totale de la solution est rapide, 99% d'abattement au bout d'une demi-heure d'irradiation. Par contre, la réaction suit une cinétique d'ordre zéro. La photodégradation du colorant génère des sulfates, des nitrates et des ammoniums.

### **Conclusion**

Après avoir présenté les principes généraux de la photocatalyse, et les facteurs influençant la cinétique de photodégradation, nous avons montré l'intérêt de l'utilisation du TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur ainsi que les limitations pour son utilisation en lumière solaire.

Il existe cependant des moyens pour déplacer sa photoactivité vers la lumière visible par ajout de dopants à base d'ions de métaux de transition.

L'utilisation de la photocatalyse pour le traitement de l'eau et de l'air est une technique très prometteuse qui fait l'objet de nombreuses recherches. Cette technique semble aussi bien adaptée à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour la désodorisation ou la désinfection que pour des applications extérieures. Toutefois, il apparaît qu'elle n'est industriellement rentable qu'à partir du moment où le catalyseur est supporté, en évitant ainsi des étapes supplémentaires pour la récupération du photocatalyseur dans le traitement d'effluents liquides.

# CHAPITRE 2

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## INTRODUCTION

Dans le but d'éviter la redondance, nous avons choisi de regrouper les réactifs et les méthodes expérimentales mises en œuvre dans cette étude en un chapitre.

Nous avons présenté en premier lieu le matériel, lampes et dispositifs d'irradiation, utilisés pour la photodégradation du substrat et en deuxième lieu, les techniques permettant son analyse.

### 2.1 Produits utilisés

#### 2.1.1 Substrat

Le colorant Rouge réactif Cibacron FB 184 nous a été délivré par le complexe de l'industrie Textile de Chaâb-Ersas (Constantine), ces caractéristiques sont :

- Masse moléculaire  $855 \text{ g.mol}^{-1}$
- $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$
- Soluble dans l'eau
- pH= 6.86 (pour une solution  $10^{-4} \text{ M}$ )

#### 2.1.2 Semi-conducteurs

- Bioxide de titane ( $\text{TiO}_2$ ) Degussa P25
- Bioxide de titane ( $\text{TiO}_2$ ) Millenium Tiona PC50, PC105, PC500.

La société Millenium Inorganic garde une certaine confidentialité sur les structures de ces produits.

#### 2.1.3 Réactifs

- |   |  |
|---|--|
| ➤ Acétate d'ammonium ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )      | Merck ( $M=77,08 \text{ g.mol}^{-1}$ )       |
| ➤ Acide chlorhydrique (HCl)                               | Prolabo (37%, $M=36,46 \text{ g.mol}^{-1}$ ) |
| ➤ Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )            | Merck (95%-97%, $d=1,84$ )                   |
| ➤ Bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ )              | Panreac (99,5%)                              |
| ➤ Bromate de potassium ( $\text{KBrO}_3$ )                | Merck ( $M=167,01 \text{ g.mol}^{-1}$ )      |
| ➤ Carbonate de sodium anhydre( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) | Merck ( $M=105,99 \text{ g.mol}^{-1}$ )      |

➤ Chlorure de sodium (NaOH)	Merck pro-Analysis
➤ Ethanol	Prolabo (98%)
➤ Méthanol (pour HPLC)	Carlo Erba
➤ Nitrate d'ammonium( $\text{NO}_3\text{NH}_4$ )	Rectapur (99 %)
➤ Oxyde de zinc	Fluka Chemika (>99 %)
➤ Peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	Labosi (30%)
➤ Persulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )	Prolabo (99 %)
➤ Phosphate de sodium( $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ )	Merck (99 % $M=358,40\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
➤ Sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	Merck (99%)

## 2.2 Dispositifs expérimentaux

### 2.2.1 Dispositif d'irradiation

#### a) Irradiation polychromatique ( $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$ )

##### ◆ Dispositif à une Lampe :

Dans ce cas, le dispositif utilisé est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, sur l'un des deux axes focaux, un tube fluorescent de type « Sylvania F15 W BL 350 » (figure 2.1). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm. Le réacteur, en pyrex, muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placé sur l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. L'homogénéité de la solution est assurée par une agitation magnétique.

##### ◆ Dispositif à une ou plusieurs lampes :

Les irradiations ont été effectuées à 365 nm à l'aide d'un dispositif équipé d'une, deux ou trois lampes type « Sylvania F 15 W BL 350 », entouré d'un miroir cylindrique et placé sur une plaque d'agitation (figure 2.2). Le réacteur en pyrex, muni d'une chemise de refroidissement par eau, est placé dans l'axe du système.

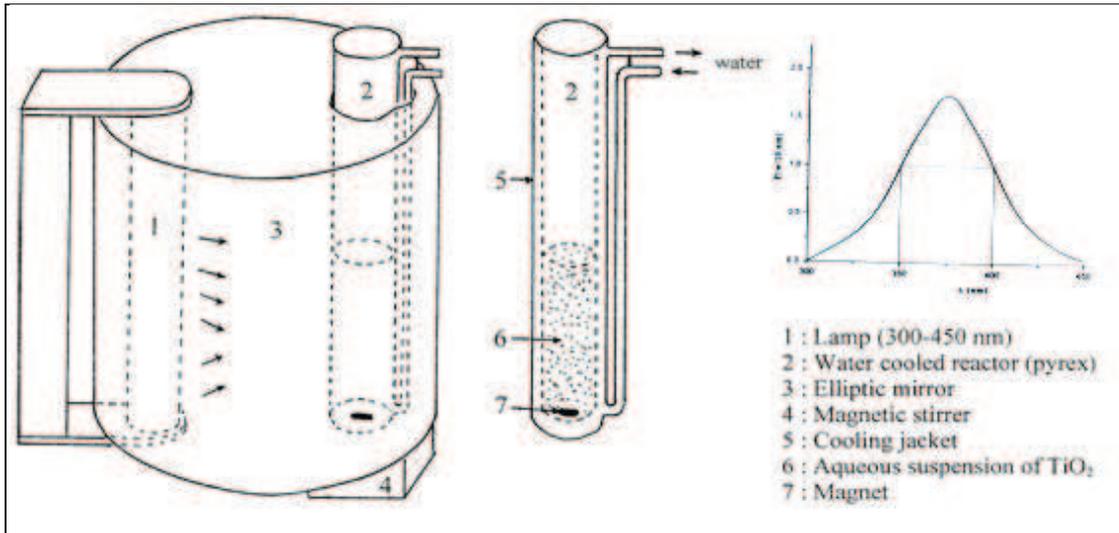


Figure 2.1 : Dispositif d'irradiation polychromatique ( $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$ )

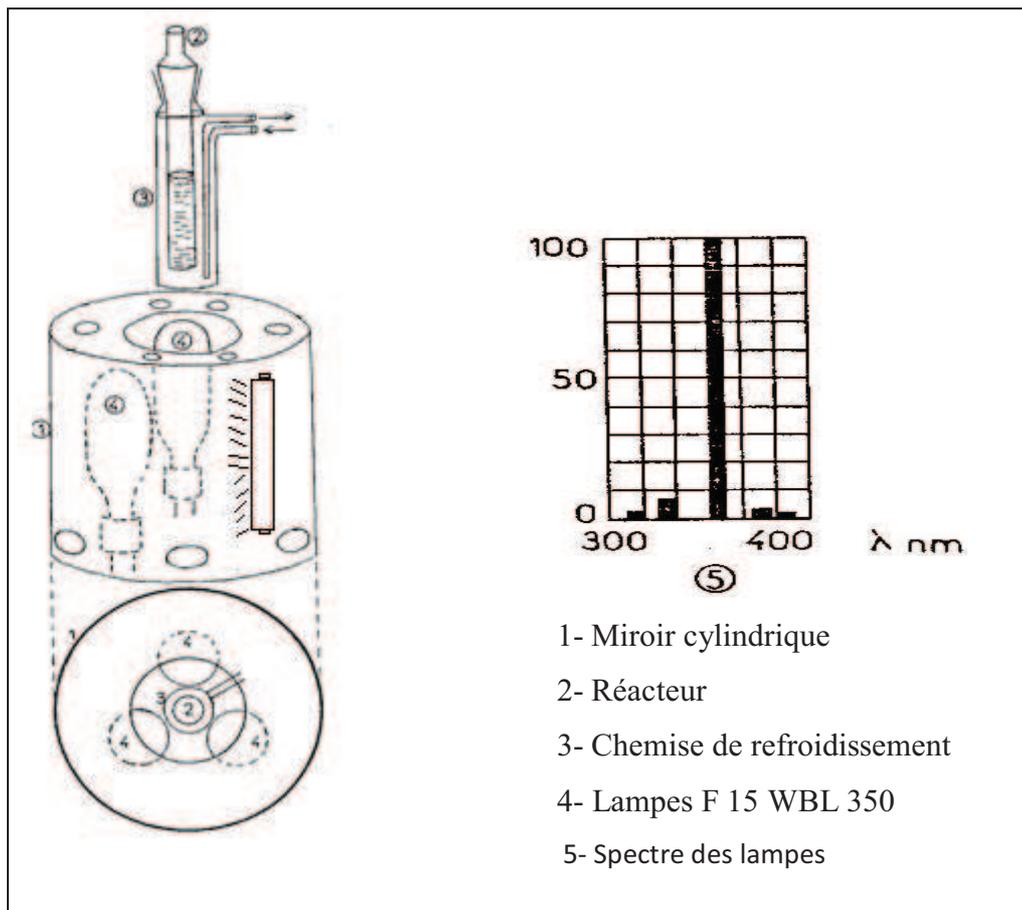


Figure 2.2 : Dispositif d'irradiation monochromatique (à 365 nm)

*b) Irradiation en lumière solaire*

Les solutions ont été exposées à la lumière solaire durant les mois juillet 2009, octobre-novembre 2009, janvier-février 2010, mars 2010 et juillet 2010 à Constantine (environ 600 m d'altitude). Des tubes à essai, posés horizontalement sur le sol étaient remplis au tiers de leur volume, de façon à présenter une surface de contact suffisante au rayonnement solaire.

**2.3. Préparation des solutions**

Les solutions à irradier ont été préparées par dissolution de quantités déterminées du colorant dans l'eau déionisée à pH libre (pH= 6,86) sous agitation magnétique.

Dans les essais de photocatalyse hétérogène, préalablement à toute irradiation, la poudre fine de TiO<sub>2</sub> est agitée pendant 20 minutes à l'obscurité afin de permettre l'établissement de l'équilibre d'adsorption du colorant sur le semi-conducteur. Les échantillons prélevés sont filtrés sur filtre Millipore (0,45 mm de diamètre) pour éliminer les particules du photocatalyseur.

**2.4. Méthodes d'analyse***2.4.1 Spectrophotométrie d'absorption UV visible*

L'évolution spectrale et les mesures de la densité optique des solutions du colorant, à différents temps de réaction ont été suivies par le spectrophotomètre Optizen 3220UV piloté par un ordinateur avec une interface software Optizen View 2005. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Le principe de cet appareil est basé sur la loi de Beer-Lambert.

*2.4.1.1 Loi de Beer –Lambert*

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

$$E = hc / \lambda \text{ (J.photon}^{-1}\text{)} \quad \text{(II.1)}$$

$h$  : constante de Planck :  $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1} \cdot \text{photon}^{-1}$

$c$  : vitesse de la lumière :  $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

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

Cette relation montre que les radiations UV produisent une énergie élevée dans le domaine spectral compris entre 200 et 400 nm. Une radiation est considérée comme flux de photons (ou flux photonique). Quand un flux photonique incident  $I_0$  ( $\text{Einstein.s}^{-1}$ ) traverse un milieu réactionnel, une partie de ce flux est absorbée ( $I_a$ ), une partie est réfléchi ( $I_r$ ) et une partie est transmise ( $I_t$ ).

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad (\text{II.2})$$

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

$$\alpha = I_a / I_0 \quad (\text{II.3})$$

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

$$T = I_t / I_0 \quad R = I_r / I_0 \quad (\text{II.4})$$

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

$$T = I_t / I_0 = 10^{-\epsilon lc} = 10^{-DO} \quad (\text{II.5})$$

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

$l$  : épaisseur irradié ou trajet optique (cm)

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

DO : densité optique

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

### *2.4.2 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)*

Une injection de la solution de colorant ( $10^{-4}$  M) a été effectuée sur un chromatographe de type Agilent 1100 series équipé d'une pompe fonctionnant en deux modes (isocratique et gradient d'élution), d'un passeur d'échantillon automatique, d'un détecteur UV-Visible à barrette de diode et d'une colonne de type Zorbax SB-C18 (3,5  $\mu$ m, 4.5x150 mm). La phase mobile est constituée de méthanol / eau dans une proportion 80/20 (v/v) , débit est de 1 mL/min et longueur d'onde de détection est de 540 nm.

### *2.4.3 pH-métrie*

Le pH des différentes solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire modèle « standard ». L'étalonnage a été effectué par des solutions tampons commerciales de pH 4-7 et 7-10.

Le pH des solutions a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide perchlorique, l'acide chlorhydrique et la soude.

### *2.4.4 Eau utilisée*

Les solutions ont été préparées dans de l'eau déionisée obtenue à partir d'un système de dés ionisation type LAB Medica modèle Elga.

# CHAPITRE 3

PHOTOLYSE DIRECTE DU COLORANT FB 184  
PAR RAYONNEMENT SOLAIRE ET ARTIFICIEL

## Introduction

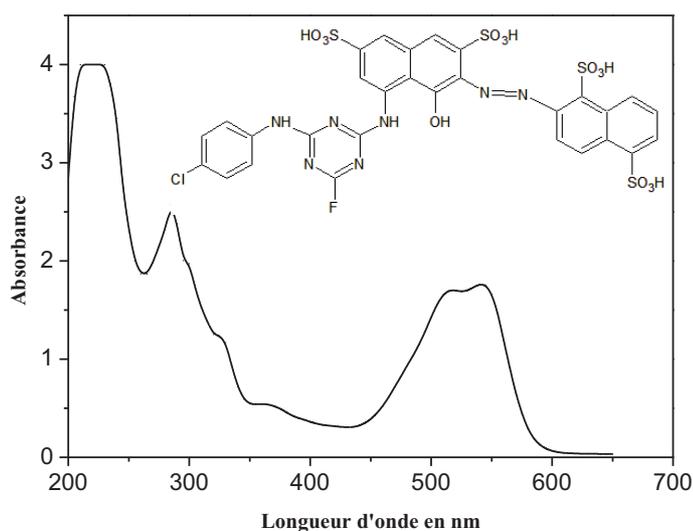
Pour bien cerner l'acte photocatalytique, plusieurs études consacrées à la dégradation de composés organiques ont insisté sur l'évaluation de l'effet de chacun des composés du système photocatalytique, à savoir le  $\text{TiO}_2$  et la lumière UV dans un milieu aéré. Les auteurs ont constaté que la présence simultanée de  $\text{TiO}_2$ , la lumière et l'oxygène est indispensable au déroulement d'une réaction photocatalytique (H.Hidaka, et coll) ([32]).

Pour vérifier cela, nous avons effectué une série d'expériences de dégradation du colorant rouge cibacron FB-184 en absence de  $\text{TiO}_2$  une fois par l'irradiation en lumière solaire et une autre fois par l'irradiation artificielle en faisant varier la concentration du colorant ainsi que le pH initial des solutions.

Avant d'entamer les étapes citées auparavant, nous avons voulu acquérir des données de base permettant de prévoir le comportement photochimique de ce colorant dans l'environnement.

### 3.1 Spectre d'adsorption UV-visible

La figure 3.1 représente le spectre du rouge cibacron FB 184 ( $10^{-4}\text{M}$ ) en solution aqueuse à pH libre (6,86).



**Figure 3.1 :** Spectre d'absorption UV- visible de FB 184 ( $10^{-4}\text{M}$ ) à pH libre

La figure 3.1 illustre clairement l'existence de deux bandes principales d'intensités variables, localisées respectivement à 234 nm ( $\epsilon = 32220 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et 540 nm ( $18830 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

La bande UV est due principalement à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des doubles liaisons des deux cycles benzénique et triazinique, alors que la bande visible, caractérisant le substrat par la couleur rouge, et qui est la plus intense, est le résultat de la conjugaison de ces liaisons dans les deux cycles naphthéniques avec la liaison monoazoïque.

Par ailleurs, l'enregistrement du spectre à différents pH, que ce soit en milieu acide (pH=1,11) ou en milieu basique (pH= 10,73), n'a pas affecté le spectre d'absorption de ce colorant. Donc, aucun changement significatif n'a été observé sur la couleur et les positions des bandes. En tenant compte de la présence des fonctions chimiques caractéristiques, à savoir  $-\text{SO}_3\text{H}$  et  $-\text{OH}$ , sur la molécule, on s'attendait à voir au moins une légère variation du spectre en fonction du pH du milieu. Ceci peut être expliqué par le fait que la molécule contient aussi des liaisons insaturées conjuguées qui agissent de façon à ce que l'absorbance total de la solution reste pratiquement là même durant le changement du pH.

## 3.2 Irradiation en lumière solaire et artificielle à 365 nm

### 3.2.1 Irradiation en lumière solaire

Afin de se rapprocher des conditions naturelles, des solutions aqueuses en colorant FB 184 à différentes concentrations ( $10^{-5} \text{ M}$ ,  $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  et  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) ont été exposées à la lumière solaire à des périodes distinctes étalées sur plus d'une année : de juillet 2009 au juillet 2010. Dans ces essais, nous avons fait également varier le pH du milieu.

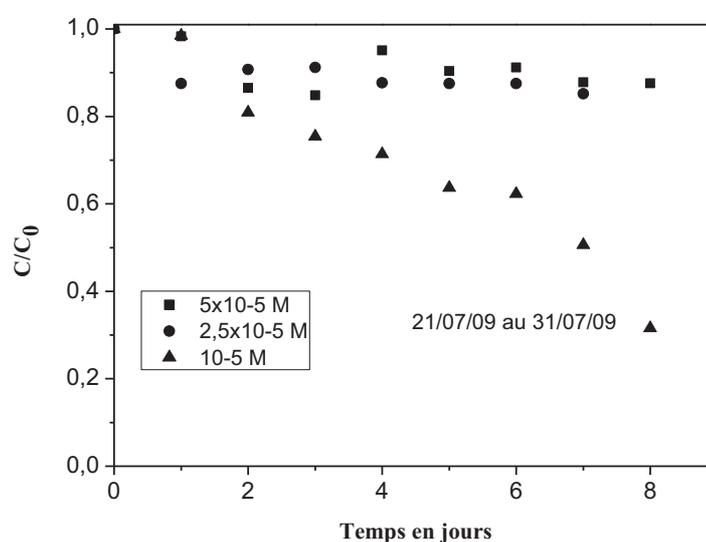
Des prélèvements réguliers ont été faits et ont permis de comparer la disparition de FB 184 à diverses saisons et à divers milieux de pH. Dans tous les cas, l'accent est mis sur la cinétique de dégradation du colorant.

#### 3.2.1.1 Effet de la concentration du substrat (été 2009)

Des solutions de FB 184 ( $10^{-5} \text{ M}$ ,  $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  et  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), à pH libre, ont été exposées à la lumière solaire du 21 au 31 juillet 2009. L'évolution de la décoloration de la solution est suivie en mesurant au cours du temps l'absorbance à 540 nm.

Les résultats rapportés dans la **figure 3.2** montrent que la solution à faible concentration, c'est-à-dire  $10^{-5}$  M, absorbe fortement les irradiations solaires dès les premières heures de contact, un rendement très élevé, d'environ 70 %, de la décoloration est ainsi obtenu après 8 jours d'irradiation.

Quant aux deux autres solutions,  $2,5 \times 10^{-5}$  et  $5 \times 10^{-5}$  M, avec un comportement photochimique très similaire, si elles sont moins sensibles au flux lumineux et par conséquent présentant une vitesse de décoloration plus faible, elles conduisent cependant, à un taux de disparition du colorant de 12 % seulement après 8 jours de contact à la lumière du jour, soit 6 fois moins que celui obtenu avec la solution à plus faible concentration.



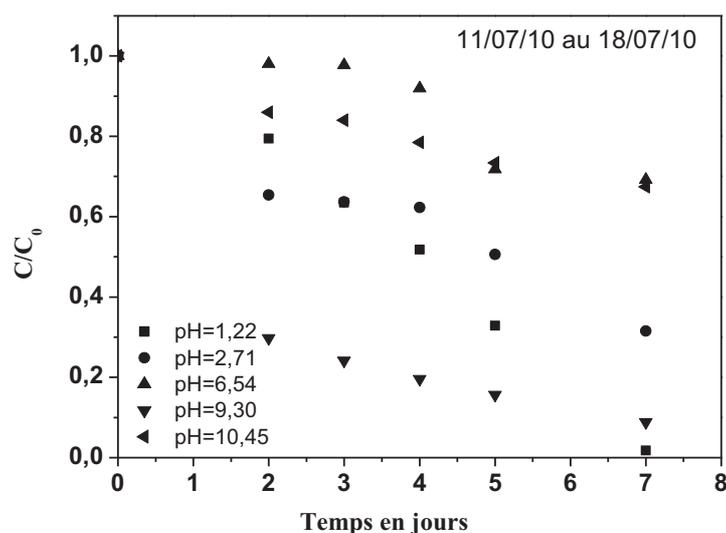
**Figure 3.2 :** Effet de concentration sur la cinétique de dégradation du colorant FB 184 par rayonnement solaire ( $\text{pH} = 6,87$ )

La dilution des solutions de FB 184 semble donc favoriser la décoloration sous irradiation solaire. Ceci est certainement dû à une meilleure diffusion de la lumière dans les milieux dilués. En effet, une couleur intense, traduisant une concentration élevée, engendre le plus souvent un phénomène d'écran qui peut constituer les molécules à la surface des solutions. Cependant, l'intensité des irradiations solaires est également un paramètre à tenir en compte dans l'interprétation de ces résultats.

### 3.2.1.2 Effet de pH (juillet 2010)

Dans cette étude, en plus de l'effet de concentration, nous avons voulu étudier l'effet du pH sur la disparition du substrat irradié, en sachant que le spectre d'absorption molécule n'est pas très sensible aux variations du pH.

Ainsi, des solutions de FB 184 ( $5 \times 10^{-5}$  M) à différents pH, ajout de  $H_2SO_4$  ou  $KOH$ , ont été exposées à la lumière solaire du 11 au 18 juillet 2010. L'évolution au cours du temps de la teneur en colorant est représentée sur la figure 3.3.



**Figure 3.3 :** Cinétique de disparition de FB 184 ( $5 \times 10^{-5}$  M) sous irradiation solaire à différents pH (été).

La première remarque à enregistrer est que la variation de la concentration du substrat dépend fortement du pH initial :

- En milieu très acide (pH= 1,22), la décoloration de la solution suit une cinétique qui décroît régulièrement, c'est ce qu'on appelle le régime photolytique. La solution est pratiquement décolorée au bout de 7 jours d'exposition à la lumière,
- Dans le cas de la solution moins acide (pH=2,71), la dégradation en fonction du temps est légèrement plus rapide durant le premier jour d'irradiation. Par la suite, la réaction change de cinétique et devient plus lente. Ceci est certainement dû à la formation de sous produit qui, dans ce milieu, influent significativement sur l'absorption de la lumière par le colorant.
- En ce qui concerne l'irradiation en milieu caractérisé par un pH libre, la courbe de décoloration témoigne clairement de la présence d'un phénomène d'auto-photosensibilisation ; la réaction très lente durant les premiers trois jours devient plus

rapide par la suite. Ce phénomène est souvent cité par les chercheurs travaillant sur des molécules absorbant moins que les sous produits de transformation aux mêmes longueurs d'onde d'irradiation. C'est aussi le cas des sous produits ayant des caractéristiques photosensibilisatrices tels que les produits organiques possédant des groupements carbonyle.

- Par ailleurs, la décoloration de la solution en milieu basique (pH =9,30) est de loin la plus rapide. On note cependant, un changement de la vitesse de réaction après le premier jour d'irradiation. Ceci est vraisemblablement le résultat, là encore, de l'apparition des sous produits de la phototransformation. Dans ces conditions, un taux de 90 % de décoloration est obtenu au bout de 7 jours d'exposition au rayonnement solaire.
- Enfin, la dégradation de FB 184 obéit à une cinétique presque linéaire quand l'irradiation est réalisée à pH =10,45. Le taux de disparition reste cependant relativement faible par comparaison à celui obtenu à pH 9,30 ; 37 % d'abattement après 7 jours de contact avec la lumière du jour.

Ces résultats montrent clairement l'influence du pH du milieu sur la décoloration de FB 184 sous irradiation solaire. Ils témoignent également du rôle joué par les intermédiaires formés au cours de la réaction. Malheureusement, il nous a pas été possible d'effectuer des analyses poussées notamment ceux concernant l'identification des produits de dégradation de la molécule mère.

Du point de vue pratique et dans le cas d'une pollution des eaux par ce type de colorants, il est évident que la réaction de décoloration sera certainement affecté non seulement par l'acidité du milieu, mais aussi par les espèces chromophores présentes dans les milieux naturelles tels que les ions nitrate, ferreux, ferrique...

D'autre part et compte tenu du fait que ces expériences on été réalisées durant la saison d'été, c'est-à-dire l'utilisation d'intensités d'irradiation très intenses, nous avons jugé utile d'effectuer les mêmes essais durant les autres saisons de l'année afin de bien étudier le comportement photochimique de la molécule en fonction de la variation de l'ensoleillement solaire. Il est bien évident que durant cette étude comparative, nous nous sommes intéressés à l'effet de la concentration du colorant et au pH initial des solutions irradiées.

### 3.2.1.3 Dégradation de FB 184 durant les autres saisons de l'année

Dans ce cas, les expérimentations sont effectuées suivant la méthodologie décrite précédemment et les conditions sont explicitées dans le tableau III.1 ci-dessous.

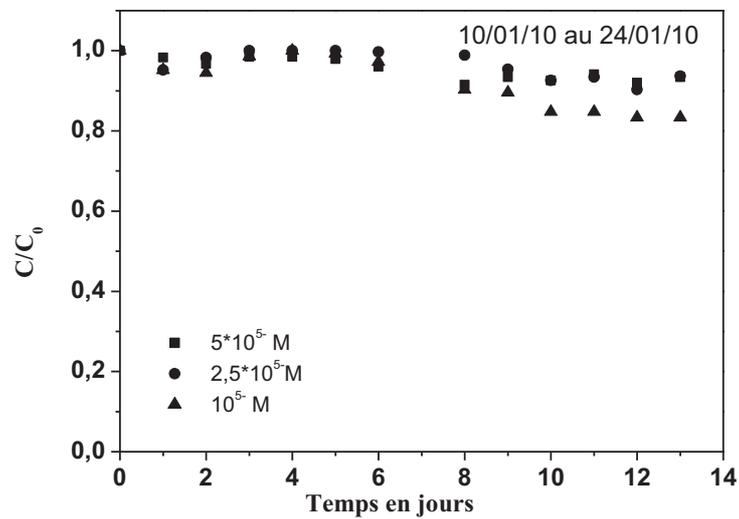
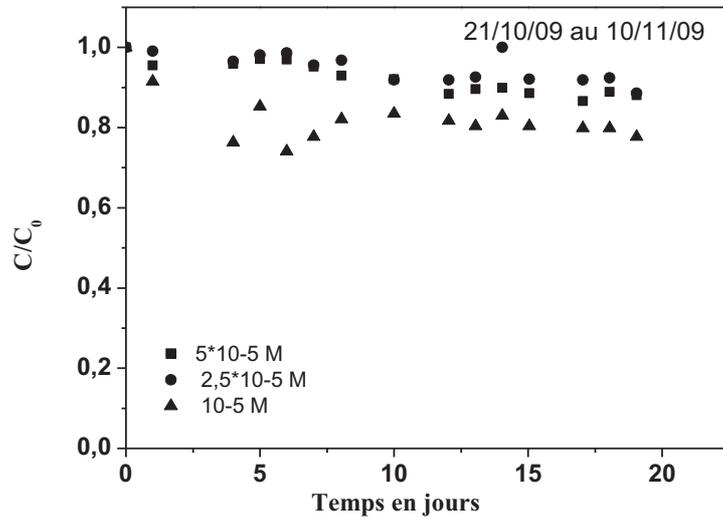
Tableau III.1 : Irradiation solaire de FB 184 dans différentes conditions

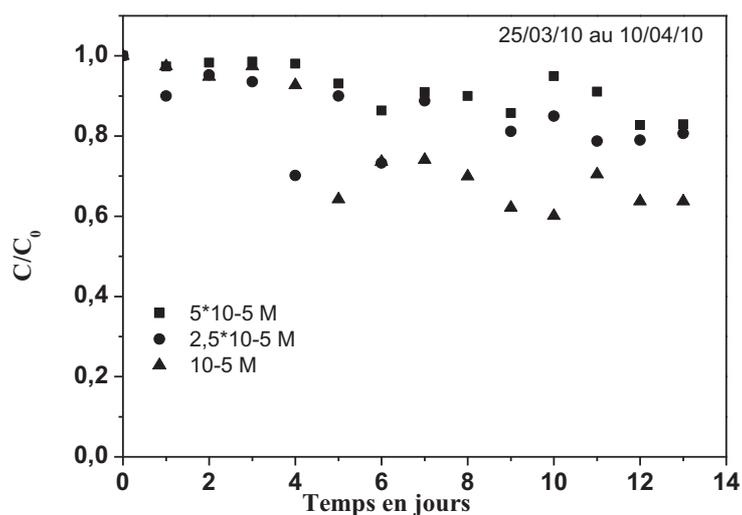
Saison	Effet du pH ( $C_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ )		Effet de la concentration pH libre ( $\approx 6,9$ )	
	Date d'irradiation	pH	Date d'irradiation	Concentration
Automne 2009	du 9 au 28 novembre	1,11- 3,02 - 6,85 9,30 - 11,02	du 21 octobre au 5 novembre	$5.10^{-5}$ $2,5.10^{-5}$ $10^{-5}$
Hiver 2010	du 31 janvier au 14 février	1,14 - 2,81 -6,76 9,30 - 11,2	du 10 au 26 janvier	$5.10^{-5}$ $2,5.10^{-5}$ $10^{-5}$
Printemps 2010	Du 2 au 14 juin	1,21 - 6,86 - 8,90 - 10,96	du 25 mars au 10 avril	$5.10^{-5}$ $2,5.10^{-5}$ $10^{-5}$

#### a) Effet de la concentration du substrat

Les courbes de disparition obtenues lors de l'exposition au rayonnement solaire de différentes concentrations du colorant, de  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  à  $10^{-5} \text{ M}$ , sont représentées sur la figure 3.4.

- D'une manière générale, les courbes de cette figure mettent en évidence une réactivité du colorant beaucoup plus inférieure à celle obtenue durant l'été 2010. En effet, si on prend l'exemple de la dose  $10^{-5} \text{ M}$ , le taux de décoloration le plus élevé correspondant, 36 %, enregistré en mars 2010 ne représente que la moitié de celui obtenu durant la période estivale. Ceci est certainement attribué à la diminution de l'intensité d'irradiation.
- La deuxième remarque qu'on peut noter et que, là encore, la solution diluée est celle qui présente la durée de vie la plus courte du point de vue coloration, quelque soit la saison d'irradiation.

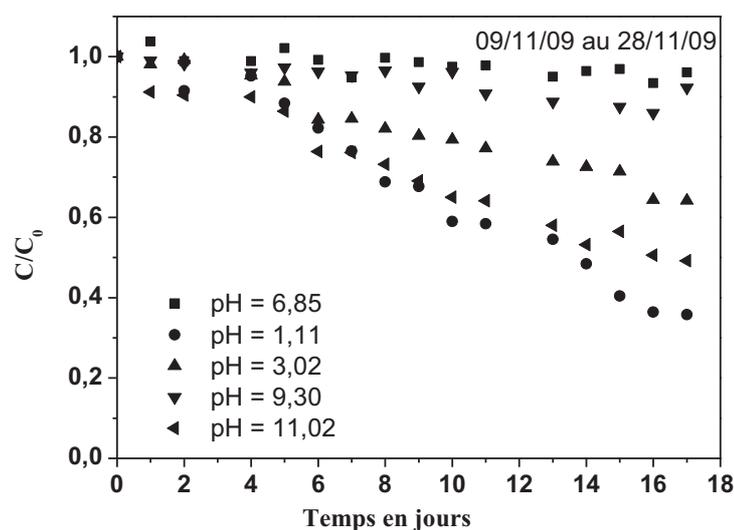


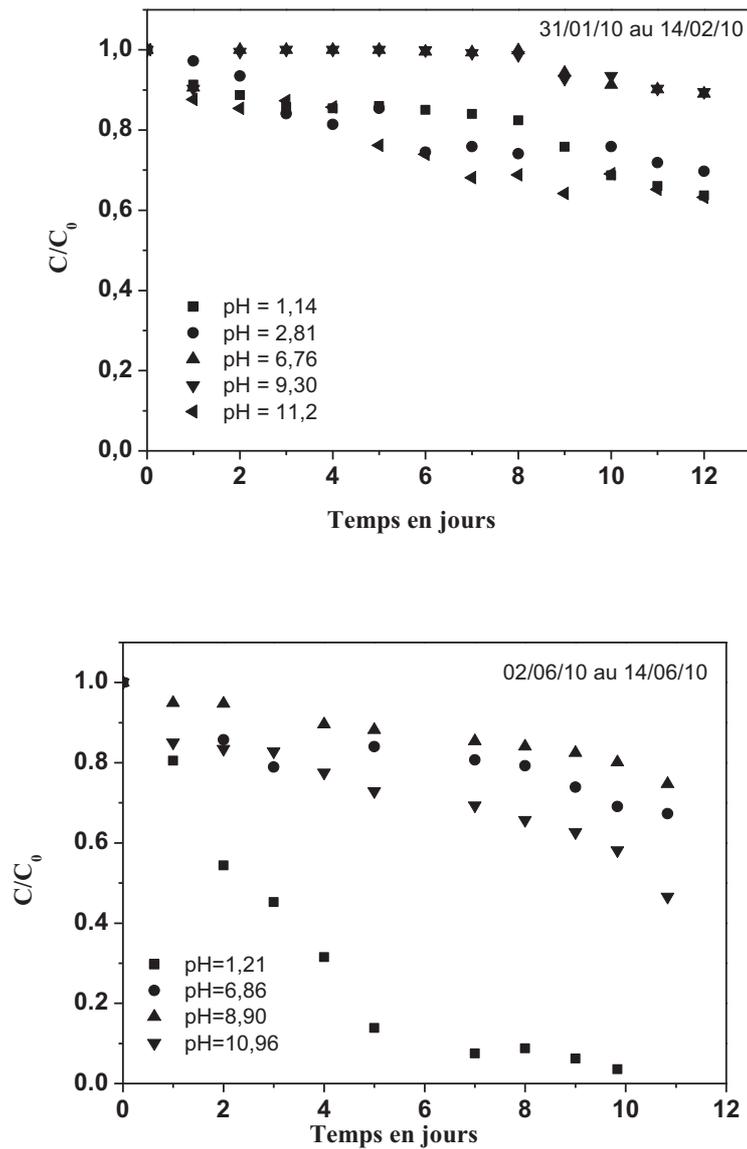


**Figure 3.4 :** Cinétique de dégradation, par rayonnement solaire, du colorant FB 184 à différentes concentrations et à pH libre.

**b) Effet du pH initial**

La phototransformation du colorant étudié a été effectuée en milieu dilué ( $C_0=5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) à différents pH. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.5.





**Figure 3.5 :** Cinétique de disparition de FB 184 ( $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) sous la lumière solaire à différents pH.

Les résultats, tant en ce qui concerne l'influence du pH que l'impact de la différence de saisons, présentent des analogies avec ceux obtenu précédemment durant la période estivale. aux résultats observés lors de la phototransformation de FB 184 sous différentes formes sauf que, dans ce cas l'écart entre le taux de disparition enregistrés durant l'été et le printemps est moins important.

Il est à noter, que durant le mois de mars 2010, la vitesse de disparition de la solution très acide (pH =1,21) est la plus rapide : une décoloration pratiquement totale au bout de 10 jours d'illumination, ce qui confirme la réactivité de la forme moléculaire.

En conséquence et dans le cas d'un rejet volontaire ou accidentel de ce colorant dans les milieux aquatiques, il est donc certain, d'après nos détermination cinétiques, qu'une pollution par ces produits est susceptible de se produire du moment que leur persistance dans ces milieux est démontrée durant les saisons d'automne, printemps et hiver.

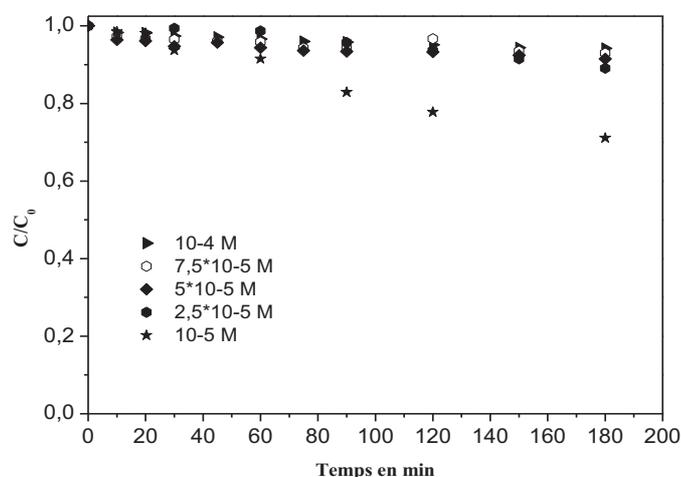
Par ailleurs, le problème durant les saisons d'été devra prendre une autre ampleur. Il s'agirait des sous produits de dégradation compte tenu de la décoloration très significatif de FB 184 et sur les quels on a malheureusement pas assez d'informations, notamment leur toxicité et leur persistance.

### 3.2.2 Irradiation artificielle

Une solution aqueuse de FB 184 a été irradiée à pH = 6.76 et à 365 nm dans le dispositif décrit précédemment (voir §2.2.2).

Bien que le colorant FB 184 n'absorbe pas à cette longueur d'onde (365 nm), nous avons jugé intéressant de l'exposer à cette longueur d'onde afin de se rapprocher des conditions naturelles et aussi d'entamer l'étude de sa transformation photocatalytique.

Les résultats obtenus, figure 3.6, montrent clairement la faible dégradation enregistrée quelque soit la concentration de la solution. Ainsi, le taux de disparition n'est que de 30 % seulement pour la plus faible concentration ( $10^{-5}$  M).



**Figure 3.6 :** Cinétique de disparition de FB 184 à différentes concentrations en photolyse directe,  $\lambda_{irr}=365$  nm, pH =6,76 et à température ambiante.

## **Conclusion**

Lors de la photolyse du FB 184 en lumière artificielle, la dégradation du substrat n'est influencée ni par le changement de concentration, ni par la variation du pH initial des solutions irradiées.

Une réactivité photochimique différente est observée lors de l'exposition en lumière solaire dans les conditions considérées.

Les courbes de disparition du substrat ont mis en évidence la disparition rapide de FB 184 durant la saison d'été. Ce résultat logique était prévu puisque le flux photonique reçu par les solutions est plus intense en été par rapport à celui des autres saisons de l'année.

# CHAPITRE 4

## TRANSFORMATION PHOTOCATALYTIQUE DU COLORANT ROUGE CIBACRON

#### 4. 1. Introduction

L'approche photocatalytique, mettant en jeu un rayonnement lumineux et un semi-conducteur présente une voie d'étude primordiale pour l'élimination des micropolluants organiques en général et des colorants en particulier. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à démontrer l'efficacité et l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$ , en l'occurrence le Degussa P25 dans l'élimination du FB 184.

L'ajout d'une poudre fine de  $\text{TiO}_2$  degussa P25 dans une solution aqueuse de FB 184, irradiée avec une lampe émettant principalement à 365 nm et à pH libre assure une dégradation maximale du colorant rouge cibacron.

L'étude cinétique a mis en évidence l'évaluation de l'ordre, de la vitesse et de la constante cinétique de disparition du substrat, ainsi que le modèle adapté pour l'élimination du colorant FB 184.

Plusieurs paramètres ont été étudiés dans le but de cerner le phénomène de photodégradation de FB 184 entre autres : la concentration initiale du substrat, la concentration du  $\text{TiO}_2$ , le pH, le flux photonique et la nature du catalyseur.

Une attention particulière a été portée sur l'effet des inhibiteurs (chlorures, sulfates, nitrates et phosphates), des oxydants ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , persulfates et bromates) et des piègeurs de radicaux (alcools, carbonates et bicarbonates).

#### 4.2. Adsorption sur le bioxyde de titane

En photocatalyse, le substrat organique diffuse d'abord vers la surface du semi-conducteur sur laquelle il est adsorbé puis oxydé soit par les trous positifs soit par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  produits dans le milieu. Selon les données bibliographiques, l'oxydation par les  $\text{OH}^\bullet$  est la voie majoritaire dans la plupart des cas étudiés. Quatre cas sont alors possibles :

- La réaction aura lieu entre deux substances adsorbées : polluant et radical ;
- La réaction se produira entre un radical en solution et le polluant adsorbé ;
- La réaction se produira entre un radical à la surface et le polluant ;
- La réaction se produira entre deux espèces en solution : polluant et radical.

Au cours de l'adsorption sur  $\text{TiO}_2$ , d'autres entités efficaces peuvent également se produire et servir par la suite dans la photodégradation du polluant.

Le taux d'adsorption à l'équilibre du colorant rouge cibacron FB 184 a été déterminé à partir d'une solution de colorant ( $10^{-4}$  M) renfermant  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) par spectrophotométrie, à 365 nm

Il est à noter également que dans ces conditions le taux d'adsorption  $\tau$  est de 4 %. Cette valeur est très faible et permet de conclure que le colorant ne s'adsorbe pratiquement pas sur les particules du photocatalyseur en absence de la lumière. Cependant et afin d'avoir un ordre de grandeur du nombre de molécules adsorbées  $n$  sur les sites de  $\text{TiO}_2$  (nombre de molécules/par unité de surface), nous avons procédé au calcul suivant :

Sachant que la concentration  $c$  de la solution en colorant est de  $10^{-4}$  M et que le  $\text{TiO}_2$  utilisé, avec  $m = 1$  g/l, est caractérisé par une surface massique  $\rho$  de  $55\text{ m}^2/\text{g}$  d'où, le nombre  $N$  sera donnée par la relation simple :

$$n = c.\tau.N/\rho.m \quad (\text{IV.a})$$

En tenant compte des conditions opératoires, l'application numérique conduit à une valeur  $n = 0,044$  molécules.

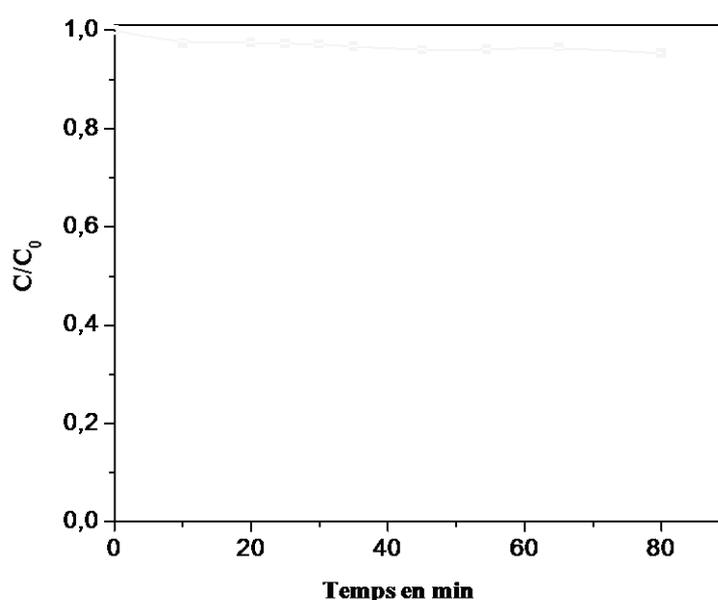
En terme d'adsorption, il apparait clairement donc que le Degussa P25 ne peut être considéré comme un adsorbant efficace par comparaison au charbon actif et autres supports caractérisés par des capacités de rétention très élevée.

Cependant, les taux d'adsorption varient également en fonction du type de molécules étudiés et peuvent atteindre des valeurs très élevés. C'est le cas par exemple du MCPA (Zertal et al.) [76].

### 4.3. Equilibre d'adsorption

L'expérience a été faite en absence de la lumière. Les prélèvements ont été réalisés à différents temps de contact, sur une solution ( $10^{-4}$ M) du rouge cibacron FB184 en présence de  $\text{TiO}_2$  P25 ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) dont les particules ont été maintenues en suspension par agitation magnétique, à pH 6,86 et à température ambiante,

La figure (4.1) montre que l'équilibre d'adsorption, estimé à 4 %, est pratiquement atteint au bout de 20 minutes d'agitation.



**Figure 4.1 :** Adsorption du rouge cibacron FB 184 sur le  $\text{TiO}_2$  P25  
Condition :  $C_0 = 10^{-4}$ M,  $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$  et pH libre.

### 4.4. Transformation photocatalytique

#### 4.4.1. Etude préliminaire

L'analyse du colorant FB 184 a été effectuée sur un chromatographe HPLC dont les conditions opératoires sont :

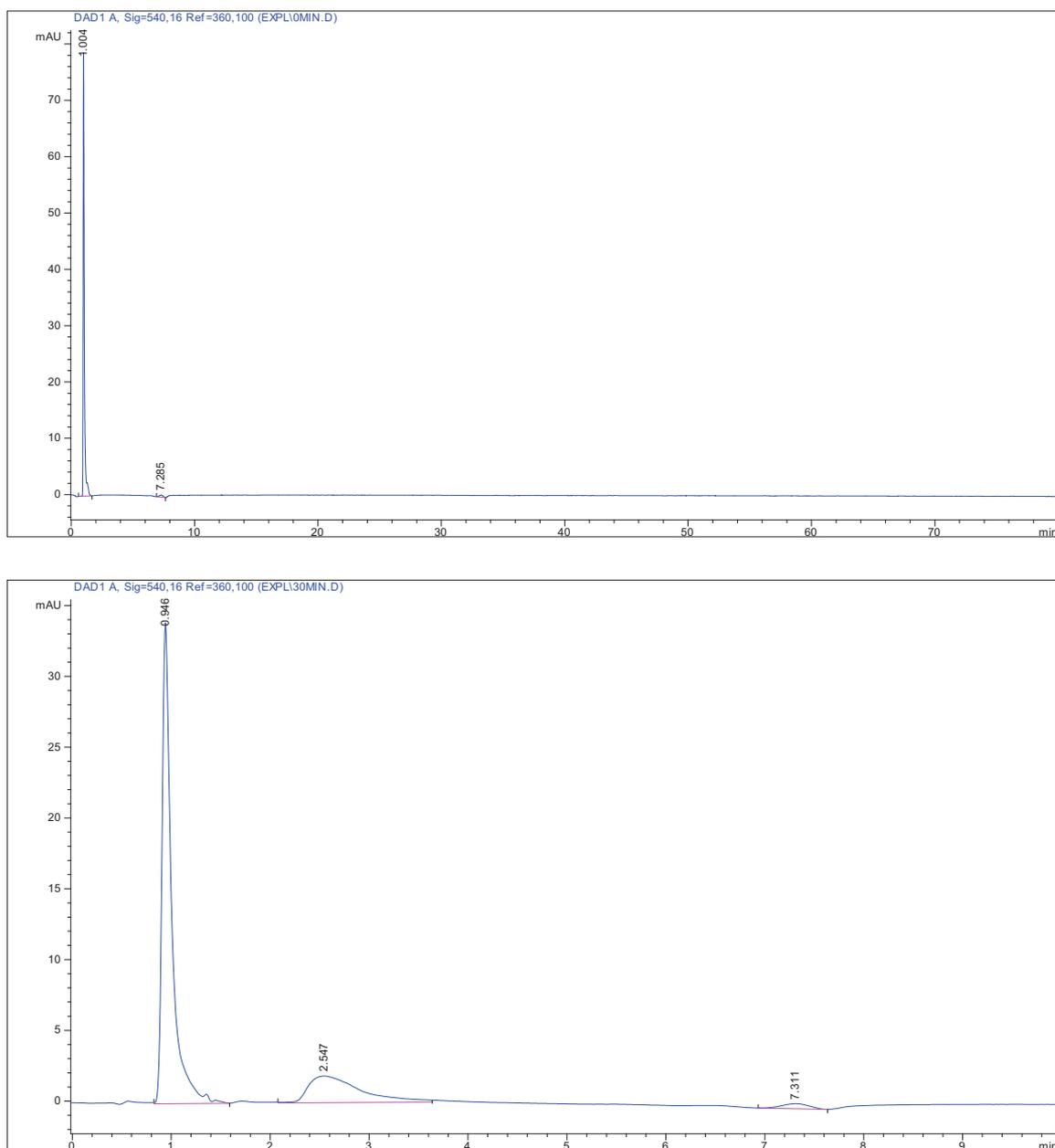
Colonne : Zorbax C18 ( $4.6 \times 150$ mm).

Phase mobile : Méthanol / eau dans une proportion 80/20 (v/v).

Débit d'élution : 1ml/min.

Longueur d'onde : 540 nm.

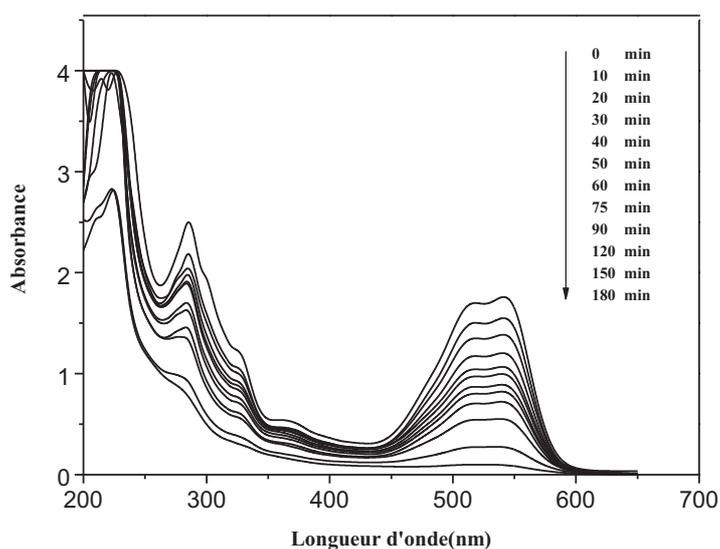
Malheureusement, on n'a pas pu cerner les conditions optimales car le chromatographe n'était pas à notre disposition. C'est la raison pour laquelle nous avons laissé tomber l'analyse du substrat et les sous produits de décoloration pour se contenter des analyses spectrophotométriques.



**Figure 4.2** Chromatogramme (HPLC) du rouge cibacron ( $10^{-4}$ M) à ( $t=0$  min) et après 30 min de réaction

## 4.4.2. Evolution du spectre UV-visible

L'irradiation de la solution ( $10^{-4}$  M) du colorant rouge cibacron FB 184 par une lampe modèle Sylvania F15 W.BL.350, à pH libre, en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ), la température de la solution étant maintenue constante, mène à une décoloration progressive de la solution et par conséquent à une diminution de l'intensité de la bande d'adsorption centrée sur 540 nm (figure 4.5). Aucune apparition d'une nouvelle bande n'a été observée. Ceci indique clairement que la lumière émise par la lampe et la quantité de  $\text{TiO}_2$  rajoutée induisent la photodégradation de ce colorant.



**Figure 4.4 :** Evolution du spectre d'adsorption UV-Visible du FB 184. Condition :  $C_0=10^{-4}$  M  $[\text{TiO}_2]=1\text{g.L}^{-1}$ , pH =6.87, longueur d'irradiation à 365 nm.

La décoloration presque complète du colorant au bout de trois heures d'irradiation ne signifie en aucun cas que toute la matière organique a disparu, même si le spectre UV-visible n'indique aucune bande caractéristique. En effet, des molécules simples, après ouverture des cycles benzénique et naphthalique, peuvent encore exister dans le milieu et il faut un temps un peu plus long pour atteindre leur minéralisation totale.

Par conséquent, il est recommandé d'utiliser d'autres méthodes analytiques telles que la chromatographie liquide, gazeuse ou ionique dans le cas où les études auront pour objectif l'élucidation des mécanismes réactionnels.

4.4.2.1. Etude cinétique

Lorsqu'une solution aérée de FB 184 ( $10^{-4}$  M) est irradiée, à pH libre, par une lumière artificielle émettant à 365 nm, on observe la décoloration progressive de la solution, qui traduit ainsi la diminution de la concentration du rouge cibacron FB 184 dans le milieu.

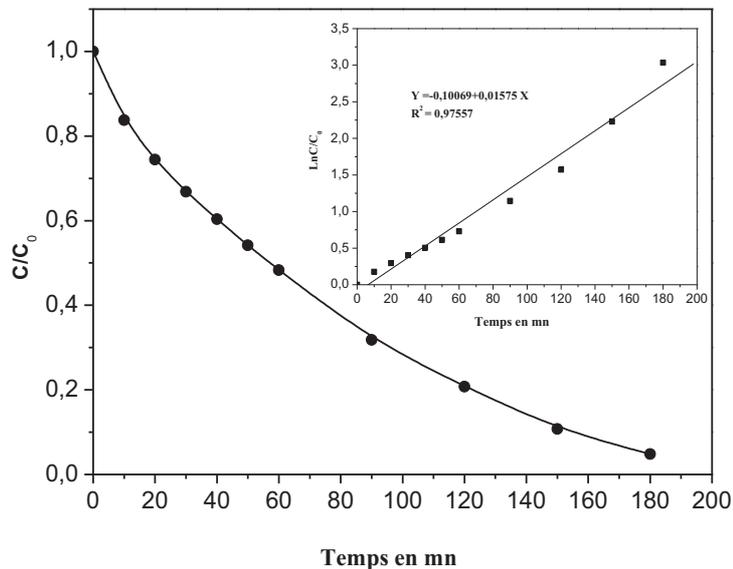
Les résultats obtenus ont également montré que le substrat se dégrade quasi-totalement (95 %) au bout de 180 min d'irradiation et que la décoloration de la solution obéit à une loi cinétique du premier ordre : la vitesse est proportionnelle à la concentration du réactif. La valeur de la constante de vitesse expérimentale est alors calculée selon l'équation :

$$C = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad \text{(IV.b)}$$

Ou encore, à partir de la linéarisation de cette équation, qui conduit à une relation plus simple :

$$\ln(C_0/C) = k \cdot t \quad \text{(IV.c)}$$

La valeur de k, dans nos conditions expérimentales, est de  $0,01575 \text{ mn}^{-1}$  (Insertion figure 4.5), soit  $2,63 \times 10^{-4}$  en unité international (sec).



**Figure 4.5:** Cinétique de la dégradation photocatalytique du rouge cibacron FB 184 sur le  $\text{TiO}_2$  P25. Condition :  $C_0 = 10^{-4}$  M,  $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  et pH libre.

Cette valeur permet de déduire deux autres paramètres d'intérêt majeur. Il s'agit de la vitesse initiale ( $V_0$ ) avec laquelle le colorant se dégrade et le temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) correspondant. Ce dernier peut être obtenu par la relation  $t_{1/2} = (\ln 2)/k$ .

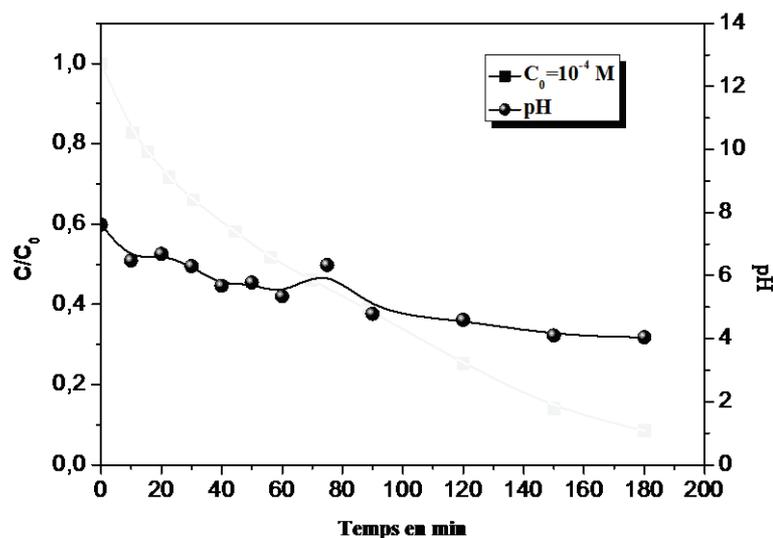
Dans notre cas, le colorant disparaît avec une vitesse initiale égale à  $1,63 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$  et un temps de demi vie de 42,30 min.

Dans une notre expérience et dans les mêmes conditions opératoires, une élimination totale du colorant rouge cibacron FB 184 est constatée au bout de 5 heures d'exposition aux irradiations UV.

**Remarque :** La valeur de la constante de vitesse et la vitesse initiale ainsi calculées n'ont aucune signification puisque ces deux paramètres dépendent fortement de plusieurs paramètres, notamment les dimensions du réacteur. Cependant, ces valeurs permettent de réaliser des études comparatives ou des modélisations cinétiques.

#### 4.5. Variation du pH au cours de la dégradation

Lors de la transformation photocatalytique du rouge cibacron FB 184, nous avons constaté une diminution très significative du pH (figure 4.6.).



**Figure 4.6 :** Variation du pH au cours de la photodégradation du FB 184  
Condition :  $C_0=10^{-4}M$ ,  $[TiO_2]=1g \cdot L^{-1}$ , à 365 nm.

Il est à noter que cette variation du pH a été déterminée par la lecture sur un pH-mètre standard.

La courbe de la figure (4.6) montre clairement la diminution progressive du pH de 6,86 à 4 après 3 heures de réaction, soit un taux de réduction de 42 %.

La baisse du pH indique la formation de composés organiques acides comme produits intermédiaires de dégradation du rouge cibacron, dont probablement des acides de courtes chaînes carboniques tels que, l'acide oxalique, formique, acétique...

Le pH a tendance à se stabiliser 120 minutes d'irradiation. Cette stabilisation se produit lorsque les concentrations des photoproduits responsables de l'abaissement du pH atteignent des valeurs stationnaires. En général, les concentrations des photoproduits se stabilisent lorsque la vitesse de leur formation devient égale à la vitesse de leur disparition. Les concentrations finissent par diminuer et s'annuler pour des temps plus long.

Dans ce contexte, plusieurs chercheurs ont signalé la formation des composés acides lors de la dégradation photocatalytique de colorants textiles [61].

#### **4.6. Paramètres affectant la photo dégradation**

Pour mieux comprendre le phénomène de la photodégradation du colorant azoïque rouge cibacron FB 184 en utilisant le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  P25, nous avons étudié l'influence de plusieurs facteurs entre autres : la concentration du photocatalyseur, la concentration initiale du substrat, la valeur de pH, l'intensité lumineuse et enfin les ions inorganiques.

##### *4.6 .1. Effet de la concentration initiale de $\text{TiO}_2$*

Afin de déterminer la masse nécessaire et suffisante de photocatalyseur pour avoir un maximum d'absorbance de photons incidents, nous avons réalisé une série d'expériences avec une concentration constante de colorant rouge cibacron FB 184 ( $10^{-4}$  M) en faisant varier la masse du catalyseur utilisé Degussa P25 de 0,25g/l à 4g/l en suspension, à pH libre et à température ambiante.

L'effet photocatalytique apparaît très nettement sur la figure (4.7) où l'on observe que, dans cette gamme de concentrations de  $\text{TiO}_2$ , l'ordre cinétique apparent n'est respecté par toutes les cinétiques de disparition du colorant FB 184.

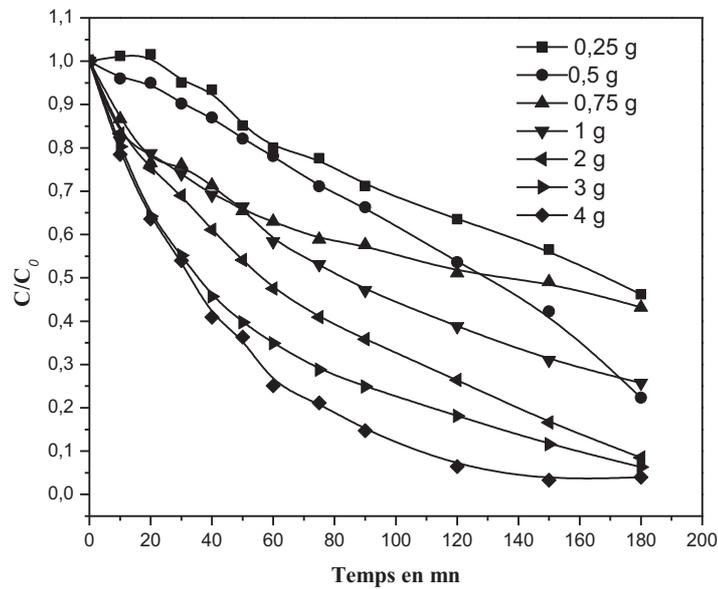


Figure 4.7 : Photodégradation de FB 184 ( $10^{-4}$  M) en présence de différents types de  $\text{TiO}_2$ , à pH libre et à température ambiante.

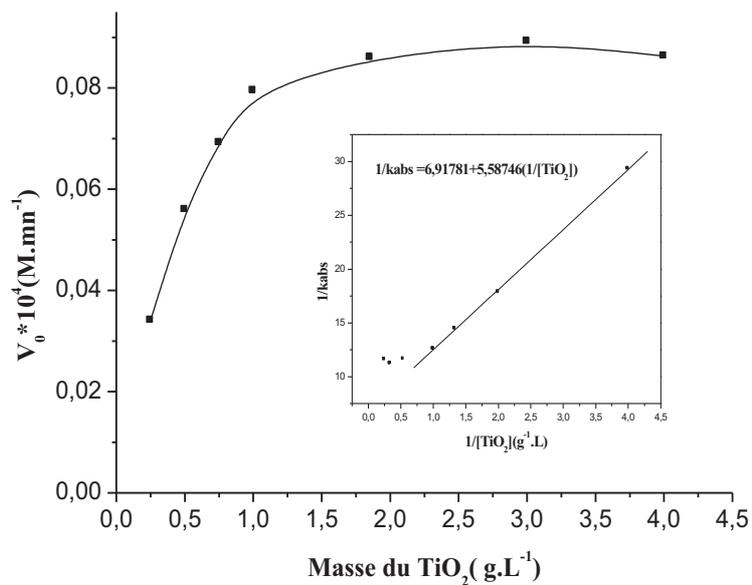


Figure 4.8 : Variation de  $V_0$  à différentes concentration de  $\text{TiO}_2$  (Insertion : Linéarisation de la cinétique de disparition)

En apparence l'augmentation de la concentration du photocatalyseur devrait conduire à une augmentation du nombre de sites actifs mais nos constatations expérimentales sont en désaccord avec ce qui était prévu. Ce résultat a été également observé par plusieurs auteurs. Il a été attribué à différents phénomènes :

- L'augmentation de la concentration au-delà d'une certaine valeur favorise l'agrégation des particules du catalyseur et par suite diminue leur surface spécifique photocatalytique.
- D'autre part, l'augmentation de cette concentration au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié à cause de la dispersion de la lumière.

Dans notre cas, la concentration de 1g/l a été considérée comme une concentration optimale et a été retenue dans les essais ultérieurs de dégradation photocatalytique du colorant rouge cibacron.

Par ailleurs, un effet écran s'est produit avec la grande concentration en TiO<sub>2</sub>. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche la solution d'être illuminée. De plus la taille des particules joue également sur l'opacité de la solution [60].

#### *4.6.2. Influence de la concentration initiale de FB 184*

Au cours des 20 dernières années, de nombreuses tentatives ont été réalisées pour évaluer les paramètres cinétiques concernant les réactions de photodégradation. Plus encore, les chercheurs ont développé et proposé des modèles cinétiques notamment quant la concentration initial du composé organique varie dans une gamme bien déterminée.

Actuellement, le modèle cinétique de Langmuir – Hinshelwood (L-H) et le plus utilisé pour décrire les réactions de transformation photocatalytique des micropolluants organiques.

Pour le traitement des données à partir de ce modèle, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur et l'équation régissant l'évolution de la concentration en fonction du temps peut alors s'écrire :

$$\ln(C_0/C) = k't \quad \text{(IV.d)}$$

Et la vitesse est donnée par l'équation :

$$V = -dC/dt = k\theta = kKC/(1 + KC) \quad (\text{IV.e})$$

$$\text{Soit } V_0 = - (dC_0)/dt = k_{obs}C_0 = kKC_0/(1 + KC_0) \quad (\text{IV.f})$$

$\theta$  : est le taux de recouvrement des sites occupés par le substrat organique

$K$ : est la constante d'adsorption de Langmiur-Hinshelwood.

$k$ : est la constante de la réaction à la surface.

$C_0$  : est la concentration initiale du colorant FB 184.

La représentation graphique de  $1/k_{obs}$  en fonction de  $C_0$  est une droite qui confirme le modèle (L-H).

$$1/k_{obs} = 1/kK + C_0/k \quad (\text{IV.g})$$

$1/k$  : représente la pente de cette droite.

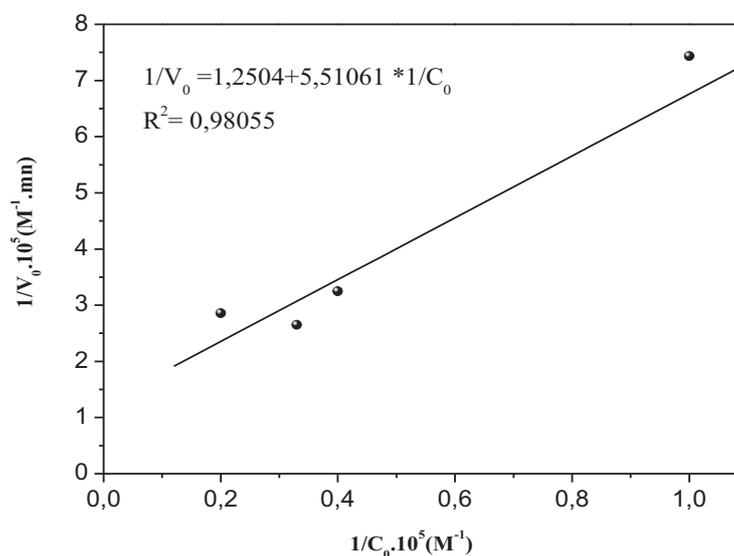
$1/kK$  : est l'ordonnée à l'origine.

Afin de vérifier ce modèle, notre étude a été menée sur des concentrations du colorant FB 184 allant de  $10^{-5}$  M à  $10^{-4}$  M en présence d'une suspension de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ , à pH libre et à température ambiante. Les solutions obtenues ont été irradiées avec la même lampe émettant principalement à 365 nm.

Toutes les cinétiques de disparition obtenues ont obéi à l'ordre un et pour pouvoir exploiter les résultats expérimentaux nous avons déterminé la constante de vitesse de la réaction de photodégradation pour chaque solution.

Cependant, lors de la représentation des vitesses  $V_0$  en fonction des concentrations  $C_0$ , nous avons constaté que le domaine de linéarité n'est valable que pour les faibles valeurs de  $C_0$ ; les deux teneurs  $10^{-4}$  et  $7,5 \times 10^{-5}$  M en FB 184 semblent avoir un comportement différent, la coloration correspondante est vraisemblablement plus intense, ceci devrait poser le problème de la diffusion des rayonnements et par conséquent leur absorption par les particules de  $\text{TiO}_2$  sera diminuée. Par conséquent il y'aura moins de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  dans le milieu réactionnel.

Nous nous sommes donc contentés de la représentation des autres concentrations. La figure (4.9) représente donc  $1/V_0 = f(1/C_0)$  pour les autres concentrations.



**Figure 4.9 :** Modélisation de la cinétique de dégradation de FB 184 (Modèle Langmiur-Hinshelwood).

Les valeurs de la constante de vitesse apparente, de la vitesse initiale et le temps de demi-réaction de chaque concentration sont regroupées dans le tableau (4.1) :

**Tableau 4.1 :** Constantes de vitesse, la vitesse initiale et le temps de demi-vie de chaque concentration initiale.

$C_0 \times 10^5 \text{ M}$	$k \text{ (mn}^{-1}\text{)}$	$V_0 \times 10^5 \text{ (M}\cdot\text{mn}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (mn)}$	$R^2$
1	0,14534	0,14534	4,74749	0.98067
2,5	0,13414	0,30775	5,14388	0.98510
3	0,08442	0,37666	8,17342	0.97242
5	0.07591	0,37955	9,08971	0.95898

Dans nos conditions opératoires, les valeurs de  $K$  et  $k$  sont  $13519 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $k = 1.0888 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{mn}^{-1}$  respectivement.

Ce résultat confirme que la photodégradation du colorant étudié a lieu principalement à la surface du photocatalyseur  $\text{TiO}_2$ , ce qui n'exclut pas son déroulement dans le milieu aqueux. Enfin, il est à noter là encore que la valeur de  $k$  n'a pas de signification absolue puisqu'elle dépend des conditions expérimentales.

#### *4.6.3. Influence de pH*

La littérature s'accorde à dire que la valeur du pH est de loin le facteur le plus influant dans le processus de photocatalytique UV/ $\text{TiO}_2$ . Pour ces raisons des expériences ont été réalisées afin de trouver la valeur optimale du pH, correspondant au meilleur rendement de décoloration.

Une série d'expériences a donc été réalisée sur des solutions du colorant rouge FB 184 ( $10^{-4}$  M) avec différents pH (1,21 - 2,73 - 5,07 - 6,87 - 9,20 et 11,03). Bien sûr, les autres paramètres ont été maintenus fixes.

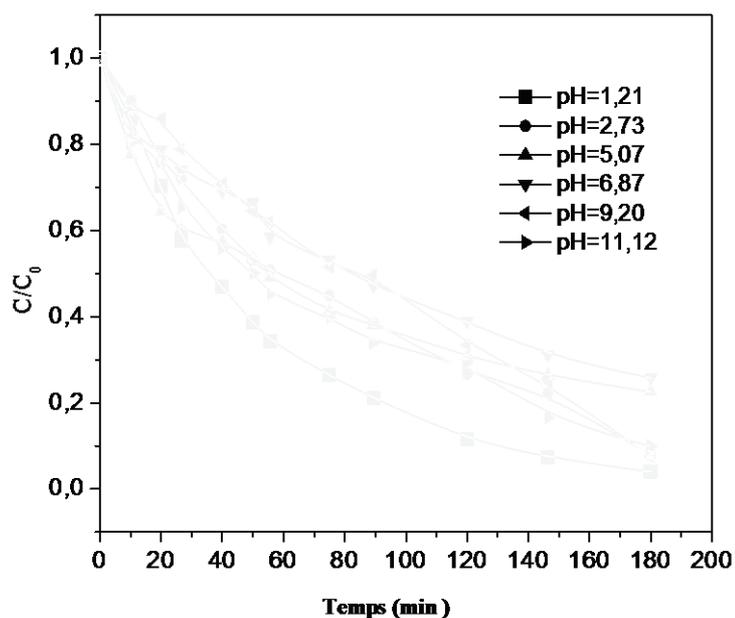
Le pH initial des solutions irradiées est ajusté par ajout de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1N) ou de KOH (1N).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (4.10).

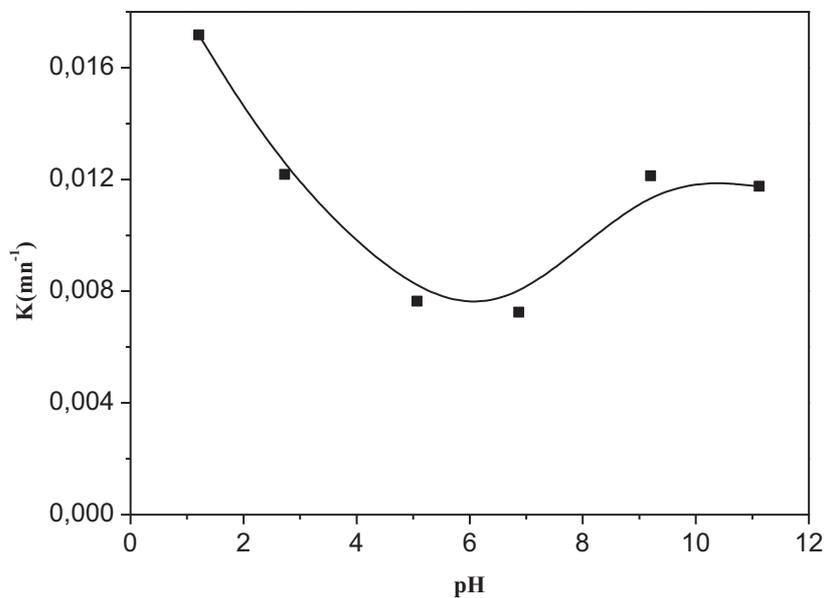
L'examen des différentes courbes de cette figure indique clairement l'influence du pH sur l'évolution de la décoloration de FB 184. De plus, on constate que la cinétique de dégradation est d'ordre apparent un est respectée quelque soit le pH initial.

Enfin, la solution très acide (pH=1,21) est de loin celle qui présente la cinétique de dégradation la plus rapide.

Afin de mieux visualiser l'influence de ce paramètre sur le cours de la réaction de décoloration, nous avons représenté la constante de vitesse en fonction du pH (figure 4.11).



**Figure 4.10 :** Cinétique de dégradation du FB 184 à différents pH  
 Condition :  $C_0=10^{-4}$  M,  $[TiO_2]=1$  g.L<sup>-1</sup> et à température ambiante.



**Figure 4.11 :** Effet du pH initial sur la vitesse de réaction

La figure (4.11) montre la dépendance de la vitesse de réaction en fonction du pH initial du milieu réactionnel. Nous pouvons définir trois domaines :

- Dans un premier domaine (à gauche,  $\text{pH} < 7$ ), la vitesse diminue avec la décroissance du pH. Dans cette intervalle, la surface de  $\text{TiO}_2$  étant chargée positivement ( $\text{pH}_{\text{pzc}}=6,5$ ). La forme moléculaire du colorant semble donc présenter une meilleure disparition, du moment que les molécules sont très proches de la surface active du semiconducteur.
- Dans un deuxième domaine (aux alentours de  $\text{pH} = 6,5$ ), nous observons un petit palier traduisant une cinétique de décoloration quasiment stationnaire. Ce domaine est situé donc autour du point de charge zéro de  $\text{TiO}_2$ .
- Dans un dernier domaine (à droite,  $\text{pH} > 7$ ), la vitesse croit avec le pH, malgré la charge négative caractérisant le  $\text{TiO}_2$  dans cette gamme de pH. On s'attendait à voir un phénomène inverse en tenant compte des forces de répulsion. La grande réactivité pourrait être expliquée par le fait que les ions hydroxyle sont les ions majoritaires et engendrent donc plus de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par la réaction :

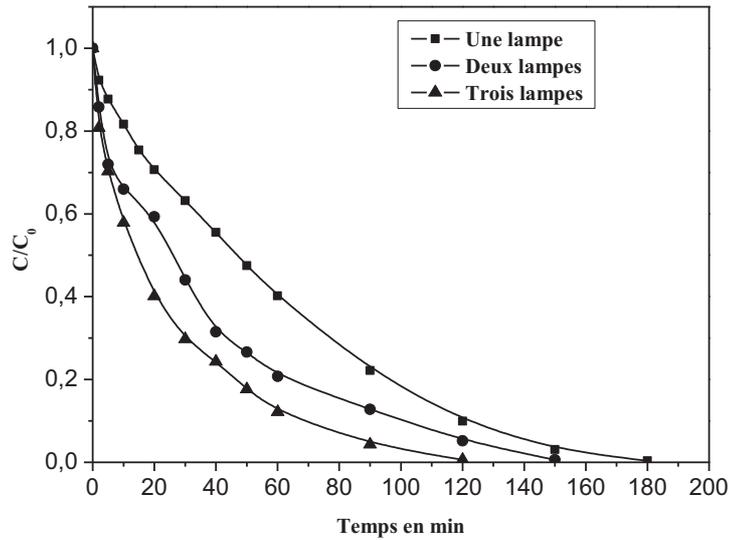


#### 4.6.4. Influence du flux lumineux

Le type du dispositif expérimental étant cylindrique, nous avons pu fixer, en respectant la symétrie du système, trois lampes entourant le réacteur tubulaire en pyrex. Cette enceinte nous a permis d'examiner l'effet de l'intensité du flux photonique incident ( $I_0$ ) sur la décoloration du FB 184 ( $10^{-4}\text{M}$ ). Pour cette raison, il suffit de procéder à l'irradiation de ce colorant, par une lampe, puis 2 lampes et ensuite 3 lampes simultanément.

La figure (4.12) traduit l'évolution de la vitesse initiale de dégradation de FB 184 en fonction du nombre de lampes.

D'après les trois courbes de cette figure, l'augmentation de l'intensité d'émission accélère donc la vitesse de disparition du colorant et diminue par conséquent les temps correspondant à 50% et 90% de disparition. Ceci pourrait certainement être attribué à un apport appréciable en flux photonique incident (tableau 4.2).



**Figure 4.12 :** Influence de l'intensité lumineuse ;  $C_0=10^{-4}M$ ,  $TiO_2$  ( $1g.L^{-1}$ ), à pH libre et température ambiante.

**Tableau 4.2:** Influence de l'intensité lumineuse. Calcul des constantes de vitesse, des temps correspondant à  $t_{50\%}$  et  $t_{90\%}$ , et les coefficients de corrélation.

	<b>K (<math>mn^{-1}</math>)</b>	<b>T<sub>50%</sub></b>	<b>T<sub>90%</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Une lampe</b>	0.01004	60	120	0.97977
<b>Deux lampes</b>	0.02468	30	90	0.98501
<b>Trois lampes</b>	0.03425	18	60	0.97365

#### 4.6.5. Influence des anions inorganiques en solution

Les analyses physicochimiques des eaux ont souvent révélé la présence des ions  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  et  $HPO_3^-$  avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent ainsi que du site où sont effectués les prélèvements [62].

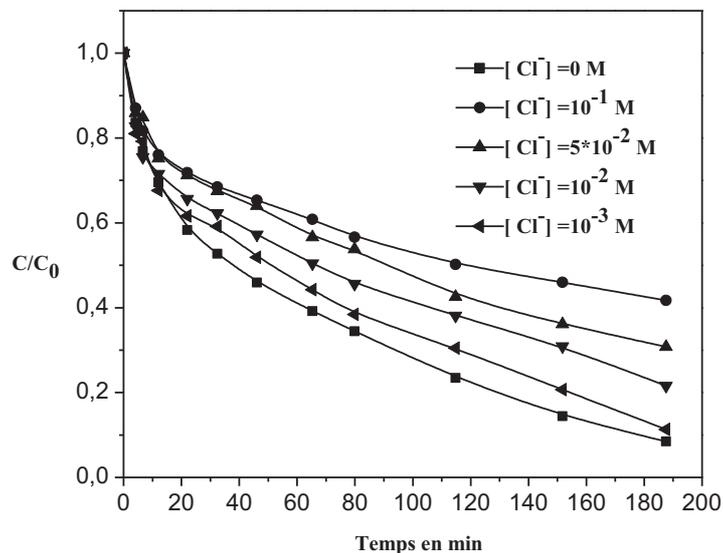
Il en ressort que la présence des ions précités (chlorures, sulfates et nitrates) peut affecter sérieusement la cinétique de photodégradation du polluant. L'effet inhibiteur ou accélérateur peut croître lorsque la concentration de ces ions augmente.

Pour mettre en évidence cet effet, nous avons réalisé une série d'expériences de dégradation du colorant rouge cibacron FB 184 en variant la concentration de  $10^{-3}$  mol/l à  $10^{-1}$  mol/l pour chaque ion.

Les conditions opératoires sont analogues à celles établies préalablement ( $10^{-4}$  mol/l de la solution avec une suspension de 1g/l de  $TiO_2$ , à pH libre et à température ambiante).

a) *Effet des chlorures*

La présence du chlorure de sodium à différentes concentrations dans un mélange de FB 184 et de  $TiO_2$  révèle la diminution progressive de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la concentration du chlorure de sodium (figure 4.13).



**Figure 4. 13 :** Effet des chlorures sur la photodégradation de FB 184 ( $10^{-4}M$ ) en présence de  $TiO_2$  ( $1\text{ g.L}^{-1}$ ), à  $pH=6.87$  et la température ambiante.

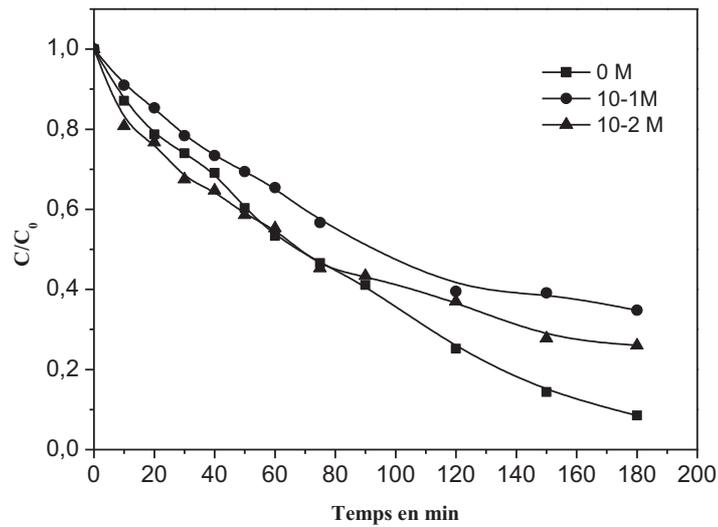
Les chlorures inhibent donc fortement la cinétique de dégradation de FB 184. Des résultats analogues ont été mis en évidence précédemment par plusieurs chercheurs. Il a été rapporté que ces ions piègent des espèces radicalaires oxydantes, autres que les radicaux hydroxyles [63] :



*b) Ajout des phosphates*

La dégradation photocatalytique de FB 184 a été également étudiée en présence de différentes concentrations de phosphate de sodium.

Nous relatons sur la figure (4.14) les résultats obtenus pour les deux doses d'ions phosphate utilisées.



**Figure 4.14** : Effet des phosphates sur la photodégradation de FB 184 (10<sup>-4</sup>M) en présence de TiO<sub>2</sub> (1 g.L<sup>-1</sup>), à pH=6.87 et à température ambiante.

Comme le laisse prévoir les courbes représentant l'évolution de la décoloration, la présence de ces ions inhibent significativement l'activité des radicaux OH•.

L'action des phosphates réside dans le fait que leur présence dans le milieu conduit à la formation de radicaux moins puissants que les radicaux hydroxyles selon la réaction suivante :



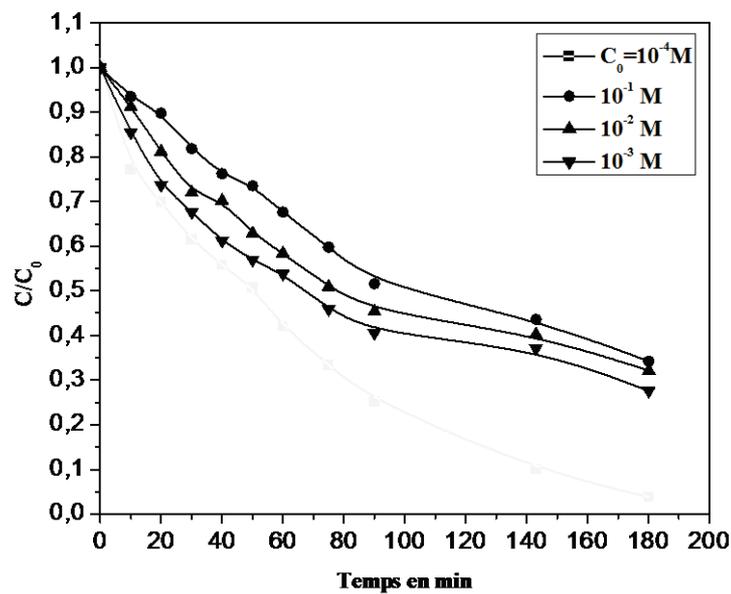
Autrement dit, les ions phosphate piègent les radicaux hydroxyles pour conduire à de nouveaux radicaux beaucoup moins puissants que OH• et engendrent par conséquent une diminution très nette de la vitesse de disparition du polluant.

Une forte inhibition de l'ordre de 32 % causée par les ions phosphates a été rapportée par Alnuaimi [67].

*c) Ajout des sulfates*

De la même manière que précédemment, nous avons irradié des solutions de FB 184 ( $10^{-4}$  M) contenant différentes doses d'ions sulfate en présence de 1 g/l de  $\text{TiO}_2$ .

La figure (4.15) montre les résultats obtenus. Nous constatons, là également, un effet inhibiteur de ces ions sur la réaction de disparition du colorant.



**Figure 4. 15 :** Effet des sulfates sur la photodégradation de FB 184 ( $10^{-4}$  M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ).

De nombreux chercheurs s'accordent pour dire que les ions sulfate peuvent être immédiatement adsorbés à la surface de  $\text{TiO}_2$ , entraînant ainsi sa désactivation partielle. Par la suite, ces ions réagissent avec les trous positifs comme suit [68] :

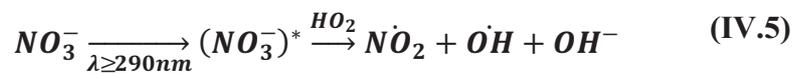


*d) Effet des nitrates*

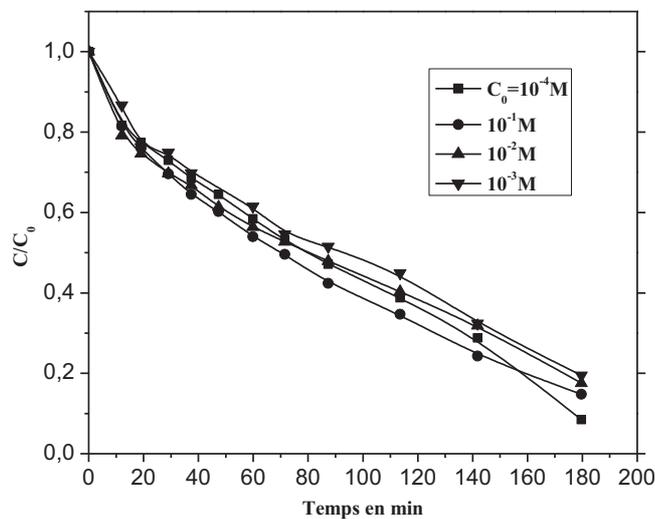
La dégradation photocatalytique du colorant rouge cibacron a été aussi étudiée en présence de différentes concentrations de nitrate d'ammonium.

Les résultats obtenus (figure 4.16) montrent que la cinétique de photodécomposition est très peu sensible à la concentration en ion nitrate sauf pour une faible concentration de ces ions ou on constate une légère accélération de la vitesse de dégradation du colorant.

Selon lucas Vaz et al [69] ; ces ions génèrent des radicaux OH<sup>•</sup> en présence de la lumière solaire selon la réaction suivante :



Les espèces OH<sup>•</sup> photogénérées réagissent par la suite avec le colorant conduisant à la décoloration ainsi que la minéralisation complète.



**Figure 4. 16 :** Effet des nitrates sur la photodégradation de FB 184(10<sup>-4</sup>M) en présence de TiO<sub>2</sub> (1 g.L<sup>-1</sup>).

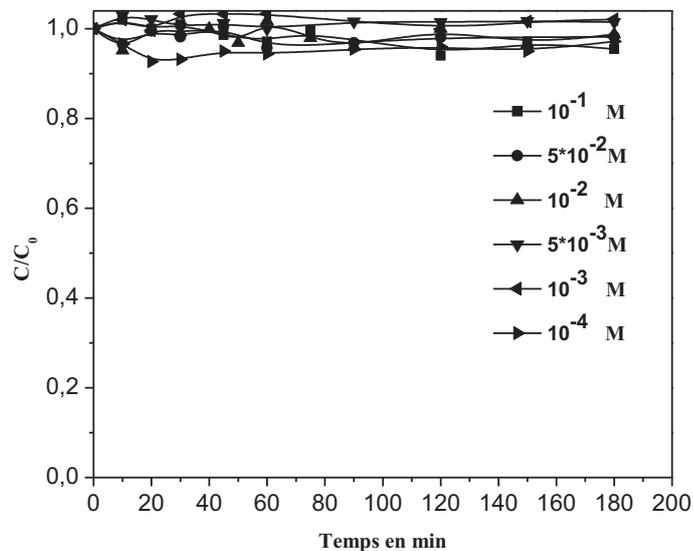
#### 4.6.6 Effet de l'addition d'un accepteur d'électron

Pour mettre en évidence le rôle des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) dans la photodégradation du FB184 d'une part et la recombinaison trou-électron ( $\text{h}^+/\text{e}^-$ ) d'autre part nous avons réalisé des tests photocatalytiques en présence des oxydants :  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $\text{BrO}_3^-$  considérés comme des sources génératrices de ces radicaux [70].

##### a) Ajout du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

L'oxydation de composés organiques en solution aqueuse par photolyse du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) a fait l'objet d'un certain nombre de travaux au cours des dernières années [71]. Cette étude a montré que la concentration du  $\text{H}_2\text{O}_2$  reste pratiquement constante lors de la dégradation du FB 184.

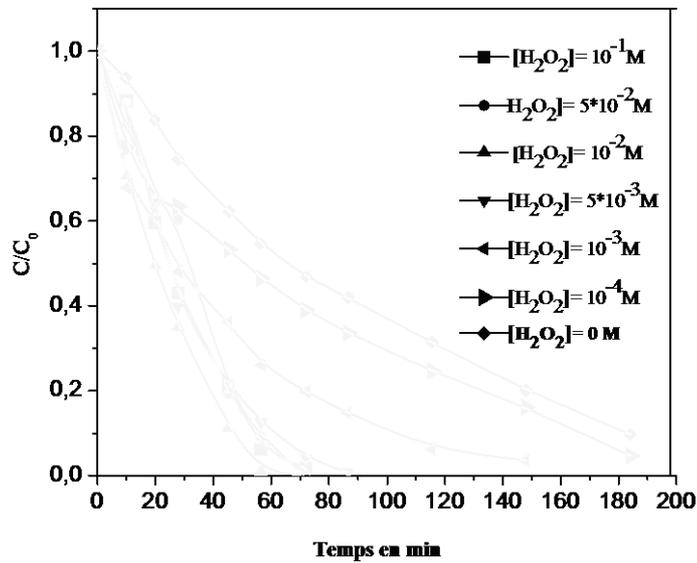
Dans notre cas, on a d'abord testé l'effet du peroxyde d'hydrogène sur le colorant à l'obscurité. Aucun effet thermique significatif n'a été enregistré (figure 4. 17).



**Figure 4. 17 :** Effet thermique de  $\text{H}_2\text{O}_2$

L'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  dans la dégradation du colorant FB 184 est étudiée en faisant varier le rapport  $R = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / C_0$  entre 1 et 1000 avec  $C_0 = 10^{-4}$  M,  $[\text{TiO}_2] = 1$  g/l et en irradiant à 365 nm.

La figure (4.17) illustre l'évolution de la cinétique de dégradation du colorant FB 184. L'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en photocatalyse hétérogène accélère la vitesse initiale de disparition du FB 184 qui atteint un maximum, pour diminuer lorsque la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente.



**Figure 4.18 :** Effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la photocatalyse de FB 184(10<sup>-4</sup>M), [TiO<sub>2</sub>]=1g.L<sup>-1</sup>, à pH = 6,86 et irradié à 365nm.

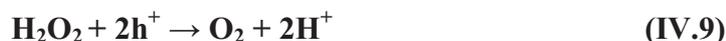
Cet accroissement de vitesse peut être attribué à une augmentation de la concentration des radicaux OH<sup>•</sup> à la surface de TiO<sub>2</sub>, suite à la capture, par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, des électrons photogénérés et par conséquent à une diminution de la recombinaison e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>.

Pour de grandes concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les réactions suivantes se produisent [72] :



A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> exerce un effet négatif sur la photodégradation du FB 184 (effet d'auto-inhibition). En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles (OH<sup>•</sup>) et hydroperoxydes (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) nécessaires à la phototransformation des molécules organiques.

On peut conclure que l'ajout d'un accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron :



L'emploi de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme oxydant apporte, en comparaison avec d'autres méthodes chimiques ou photochimiques, de nombreux avantages, entre autres : La disponibilité commerciale de l'oxydant, sa stabilité thermique et son stockage in situ, ainsi que sa solubilité infinie dans l'eau. De plus, lorsqu'il est associé avec un gaz, il ne pose pas de problème de transfert de masse.

Malgré ces avantages, on a également, et à titre comparatif, testé d'autres oxydants tels que les persulfates de sodium et les bromates de potassium.

*b) Addition de persulfate de sodium*

Le persulfate appartient à la famille des peroxydes. C'est un oxydant plus fort que  $\text{H}_2\text{O}_2$  puisque leur potentiels standards sont respectivement : 2,01 V et 1,77V.

Le persulfate capte deux électrons pour donner les ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) selon la réaction suivante :



L'association du persulfate à une solution aqueuse du colorant FB 184 ( $10^{-4}\text{M}$ ) à l'obscurité nous a permis de relever une légère diminution de la concentration du colorant dans le milieu (figure 4.19). Il est très clair que la dégradation du colorant étudié est très lente ou presque négligeable. Elle n'est que de 3 % au bout de trois heures de contact pour une dose appliquée de  $10^{-2}$  M en persulfate.

En revanche, les résultats de l'irradiation à 365 nm de la solution FB 184 ( $10^{-4}\text{M}$ ) en présence de persulfate à  $10^{-2}\text{M}$  et  $10^{-3}$  nous ont conduits à conclure que le procédé

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{UV}/\text{TiO}_2$  est nettement plus efficace (figure 4.20).

D'autres chercheurs ont signalé cette efficacité qui croît considérablement avec l'augmentation de la concentration de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  introduite initialement ; mais atteint rapidement une limite comme dans le cas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . On parle alors d'un effet d'auto-inhibition pour des

concentrations élevées. L'auto-inhibition peut s'expliquer donc par une importance accrue des réactions de piégeage du radical-anion  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ .

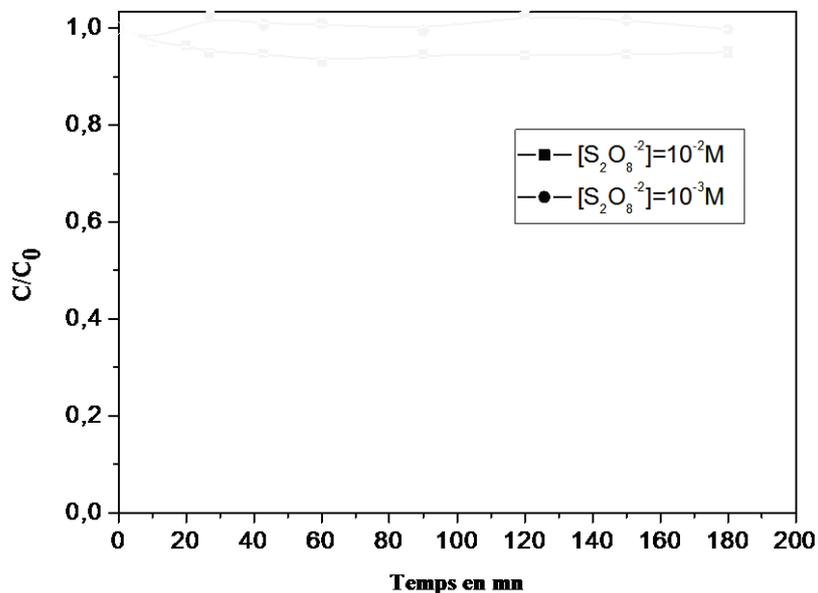


Figure 4.19 : Effet thermique des persulfates

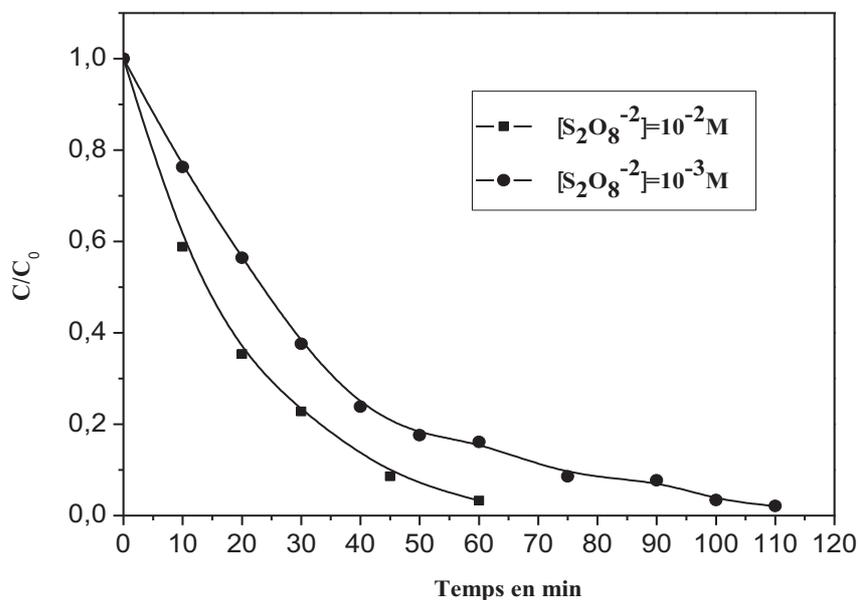
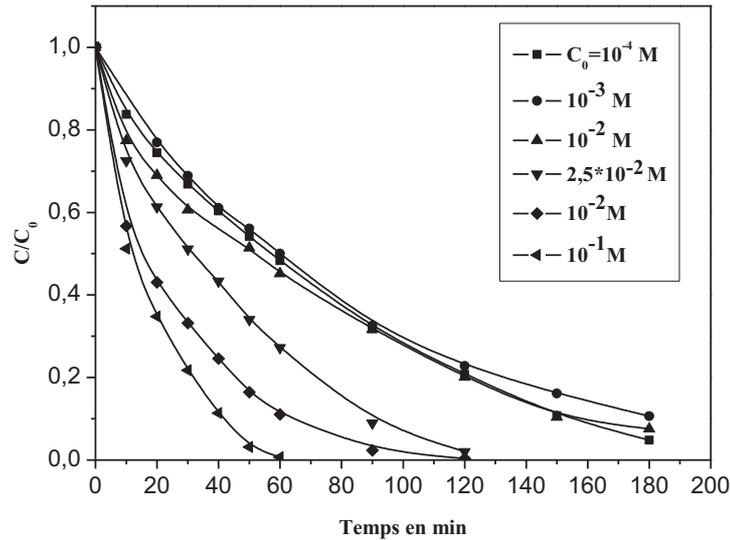


Figure 4.20 : Effet des persulfates sur la photodégradation de FB 184 ( $10^{-4} \text{ M}$ ),  
 $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ , pH libre, à 365 nm.

c) Ajout des bromates de potassium

L'irradiation du mélange FB 184 ( $10^{-4}$  M) bromate de potassium à différentes concentrations allant de  $10^{-3}$  M à  $10^{-1}$  M/  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ), entraîne une augmentation rapide du taux de disparition du colorant FB 184 (figure 4.21).



**Figure 4.21 :** Effet des bromates sur la dégradation de FB 184 en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ), à pH libre et à température ambiante.

Cette disparition remarquable du colorant est la conjugaison de deux mécanismes réactionnels différents :

➤ La réduction des ions  $\text{BrO}_3^-$  par les électrons de la bande de conduction du semi-conducteur ne conduit pas directement à la régénération, in situ de radicaux  $\text{OH}^\cdot$ , mais à la formation d'autres radicaux et agents oxydants très réactifs tels que :  $\text{BrO}_2^\cdot$  et  $\text{HOBr}$  [77] selon les deux réactions suivantes :



➤ Dans le cas des concentrations faibles en  $\text{KBrO}_3$ , on constate une légère amélioration de l'efficacité engendrée par la présence de cet oxydant, qui est traduit par superposition presque total des courbes de dégradation de FB 184. Ceci peut être expliqué soit par le

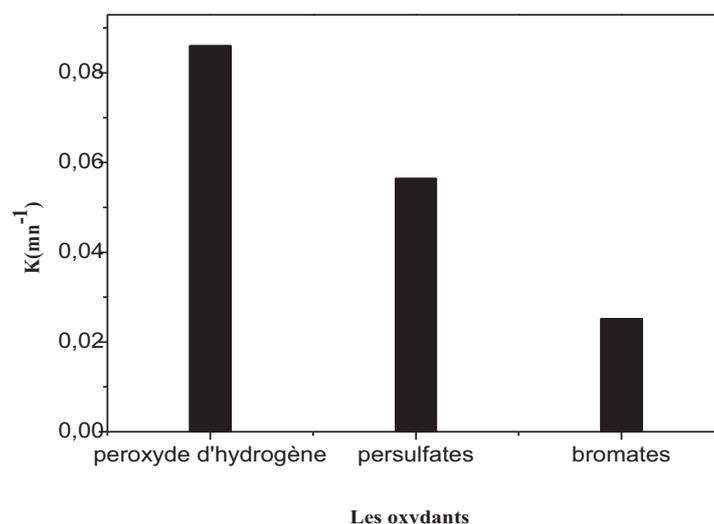
piégeage des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et des trous positifs par les ions bromate comme c'est le cas avec les ions chlorures, nitrates, etc, soit par l'effet écran de ces ions par rapport à l'irradiation des particules de  $\text{TiO}_2$ , soit encore par l'adsorption des ions  $\text{Br}^-$  issus de la décomposition des bromates sur la surface de  $\text{TiO}_2$  affectant ainsi l'activité photocatalytique de ce dernier.

Enfin, l'effet de l'addition des ions bromate au mélange réactionnel semble dépendre aussi de la structure moléculaire du substrat étudié. En effet, il a été rapporté par certains chercheurs un phénomène inverse ; c'est-à-dire on rajoutant les bromates dans le milieu la vitesse de réaction diminue.

Conclusion : Dans notre cas, il est préférable de travailler en présence d'accepteurs d'électrons tels que  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $\text{BrO}_3^-$  afin de diminuer la recombinaison trou /électron et perfectionner ainsi le processus photocatalytique et obtenir une meilleur élimination du FB 184.

### Comparaison entre les trois oxydants

Dans l'histogramme de la figure (4.22), nous comparons l'efficacité des différents oxydants utilisés pour l'élimination du FB 184 ( $10^{-4}$  M), en solution aqueuse.



**Figure 4.22 :** Comparaison de l'efficacité des trois oxydants utilisés dans la photocatalyse.

Nous avons établie cette comparaison en se basant sur le calcul du taux de décoloration achevée après 50 minutes de réaction, ce qui revient à comparer les constantes de vitesse. Les valeurs retenues sont celles qui correspondent à la concentration  $10^{-2}$  M pour chaque oxydant.

Nous constatons que la vitesse de disparition de FB 184 est plus rapide en ajoutant dans le milieu réactionnel du peroxyde d'hydrogène, puis les persulfates et en dernier les bromates. L'ordre d'efficacité est donc le suivant :



#### 4.6.7 Ajout des piègeurs

##### a) Influence des alcools

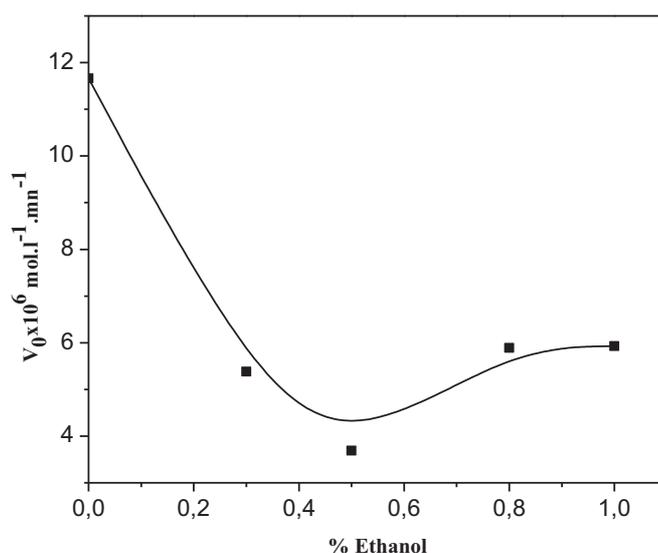
Il est bien connu que les alcools agissent comme pièges pour les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  lors des transformations se produisant en milieu homogène et hétérogène, associées ou non au rayonnement. Ils permettent, ainsi, de confirmer le rôle joué par ces entités dans le processus d'oxydation. Les données bibliographiques indiquent que le choix est porté généralement sur l'éthanol et l'isopropanol, en raison de leur forte réactivité vis-à-vis des radicaux hydroxyles (constantes de vitesse élevées de l'ordre de  $1,5 \times 10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) évaluées par Klopffer et al et leur non interférence avec la lumière incidente (ils n'absorbent pas au-delà de 260 nm) [73].

Afin d'étudier la contribution particulière de la voie radicalaire par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , nous avons irradié du rouge cibacron FB 184 en présence d'éthanol.

La figure (4.23) montre que l'addition de quantités variables d'éthanol à la solution de colorant en présence de  $\text{TiO}_2$  P25, inhibe la transformation photocatalytique.

Une chute de 66,5% de l'activité photocatalytique est observée pour une solution contenant 0,8% d'éthanol. Au-delà de cette quantité la vitesse initiale  $V_0$  demeure pratiquement constante.

En tenant compte de la réactivité de l'éthanol avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , on peut considérer que la disparition du colorant FB 184 se produit aussi selon un autre chemin réactionnel, faisant intervenir les trous  $\text{h}^+$  photogénérés à la surface de  $\text{TiO}_2$ .



**Figure 4.23 :** Inhibition de la photodégradation de FB 184 par l'éthanol.

L'apparition d'un palier après un pourcentage de 0,8 indique qu'il est probable qu'un taux de recouvrement maximum de ce substrat soit atteint pour une certaine quantité d'éthanol. En conséquence l'augmentation de teneur de ce dernier n'a aucun effet sur la vitesse initiale de disparition du colorant FB 184.

*b) Effet des hydrogénocarbonates et des carbonates*

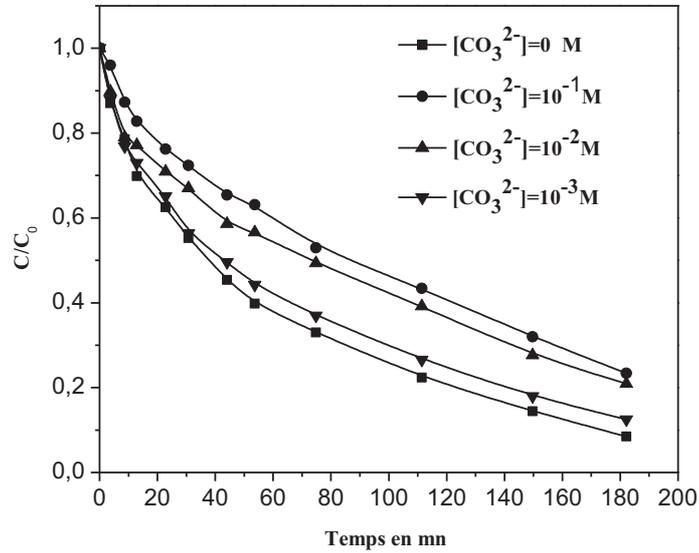
Les figures (4.24) et (4.25) montrent l'effet inhibiteur des ions carbonate et bicarbonate sur la décoloration de FB 184.

L'examen des deux figures montre une différence très significative entre l'inhibition par les deux réactifs.

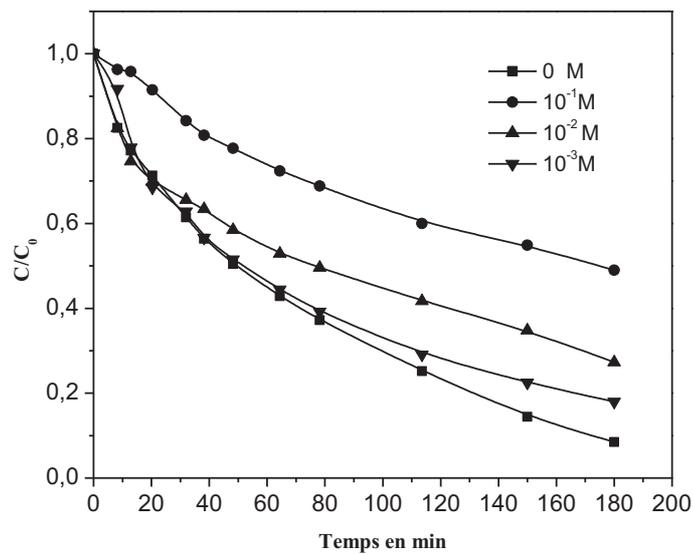
Comme dans le cas des chlorures, les ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  réagissent avec les radicaux hydroxyles et conduire ainsi à la formation de l'anion radical correspondant : l'anion radical carbonate ( $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ) [78].



Bien que le radical carbonate soit lui-même un oxydant, son potentiel d'oxydation est par contre beaucoup plus inférieur à celui du radical hydroxyle. C'est donc un oxydant peu efficace mais qui peut être utile pour la dégradation sélective de mélanges de polluants.



**Figure 4.24 :** Effet des carbonates sur la photodégradation de FB184 ( $10^{-4} \text{ M}$ ),  $[TiO_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ , à  $\text{pH} = 6.87$  et à température ambiante.



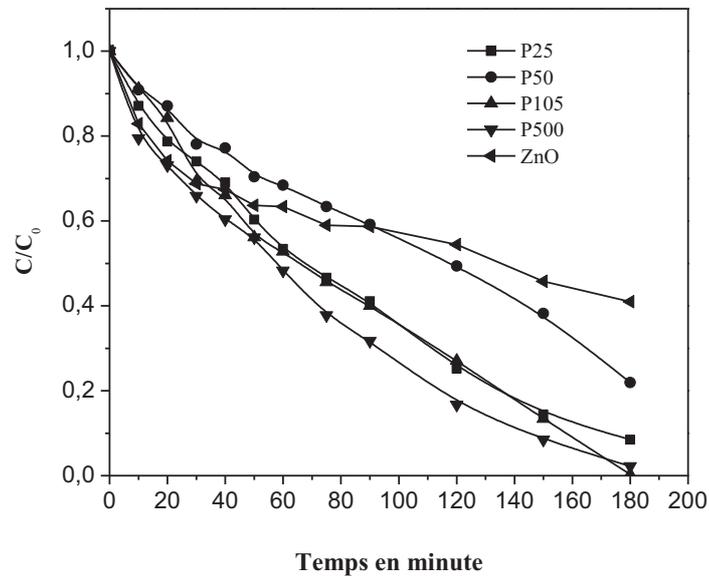
**Figure 4.25 :** Effet des bicarbonates sur la photodégradation de FB 184 ( $10^{-4} \text{ M}$ ),  $[TiO_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$  et à pH libre.

Il est à noter enfin que certains auteurs expliquent cet effet d'inhibition par le blocage des sites actifs du catalyseur  $TiO_2$  par les carbonates et les bicarbonates [74, 75].

#### 4.6.8 Effet de la nature du semi-conducteur

Afin de comparer l'activité photocatalytique des différents semi-conducteur testés sur la dégradation du colorant rouge cibacron FB 184, une série d'essai a été menée dans les mêmes conditions opératoires ( $C_0 = 10^{-4}M$ , à pH libre et à température ambiante) en présence de  $1\text{ g.L}^{-1}$  de chaque catalyseur (P25 Dégussa, PC500, P100, P105, P50 et ZnO).

La figure (4.26) représente les cinétiques de photodégradation du colorant FB 184 par les différents catalyseurs.



**Figure 4.26** : Photodégradation de FB 184 ( $10^{-4}M$ ) en présence de différents types de catalyseurs, à pH et à température ambiante.

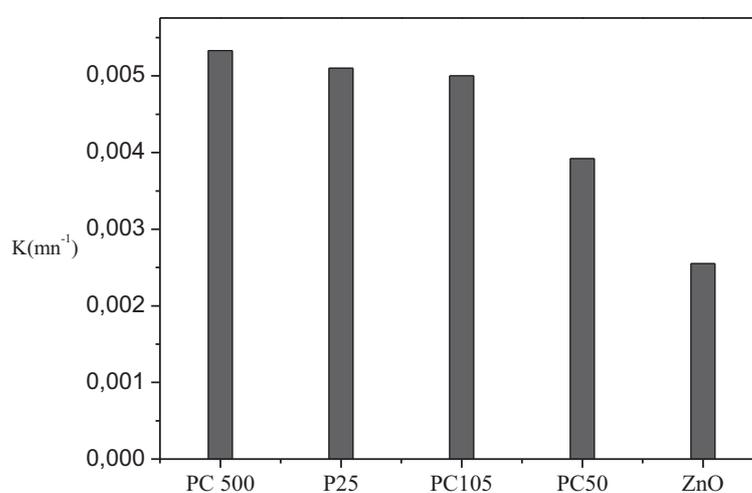
Nous avons constaté que l'ordre un de la cinétique de dégradation du colorant est respecté pour le dégussa P25 ainsi que pour les  $TiO_2$  type Millenium.

En revanche, le photocatalyseur ZnO n'a pas l'allure d'une cinétique exponentielle, de plus sa vitesse de dégradation est la plus lente. Ce résultat contredit celui obtenu par Poulouis et coll [60] qui ont montré qu'en appliquant le ZnO,  $TiO_2$  P25 et  $TiO_2UV$  100 sur une solution du colorant étudié (FB 184), on abouti à une meilleure activité photocatalytique avec

ZnO après le TiO<sub>2</sub> P25. Le seul inconvénient cité par ces auteurs, concernant ce catalyseur, est la photo-corrosion de ZnO dans le milieu acide.

Cette grande divergence des résultats est probablement due à la différence de concentration du substrat utilisée pendant l'expérience.

Dans nos conditions opératoires, les résultats obtenus montrent clairement que le TiO<sub>2</sub> PC500 a la plus importante activité photocatalytique pour la dégradation du colorant rouge cibacron FB 184 (figure 4.27).



**Figure 4.27** : Comparaison de l'efficacité des différents catalyseurs.

Pour les deux catalyseurs PC105 et PC25, nous constatons que leur cinétique est similaire. Enfin, le PC50 semble être le moins efficace de la série.

Ces résultats confirment que l'activité photocatalytique est influée non seulement par la surface spécifique mais également par d'autres facteurs tels que :

- La structure,
- L'état de surface,
- La recombinaison électron-trou positif.

De nombreux auteurs ont réalisé des essais sur la dégradation de quelques molécules organiques en présence de différents types de TiO<sub>2</sub>. L'ordre de réactivité des PC Millennium

semble dépendre également de la nature de la molécule organique étudiée (Zertal et coll ; Bouziane et coll) [76,77].

## Conclusion

En conclusion de ce chapitre, il convient de rappeler que si la dégradation photocatalytique du colorant FB 184 étudié est très efficace, la réaction est cependant fonction de plusieurs paramètres qu'il faut en tenir compte dans le cas d'une application de cette méthode dans le traitement des eaux de rejet de l'industrie du textile.

Cependant les résultats de cette étude mettent en exergue les conclusions fondamentales suivantes :

- La photocatalyse hétérogène a été plus efficace que la photolyse directe dans le processus de la décoloration du FB 184 à 365 nm.
- La disparition de FB 184 obéit à une cinétique d'ordre un et la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale.
- La modélisation du système étudié est adaptée au modèle Langmiur-Hinshewood dans la gamme des concentrations allant de  $10^{-5}$  à  $7,5 \times 10^{-5}$  M. Ce modèle nous a permis de déterminer les deux constantes : la constante d'adsorption et la constante de la réaction à la surface de  $\text{TiO}_2$ .
- L'augmentation de la concentration de  $\text{TiO}_2$  augmente la vitesse de disparition jusqu'à un seuil ( $1 \text{g.L}^{-1}$ ) qui est la dose optimal.
- La constante de vitesse augmente avec l'augmentation du flux photonique.
- L'élimination du FB 184 a été plus efficace par le  $\text{TiO}_2$  PC 500, ceci est dû à sa surface spécifique élevée et à la recombinaison  $e^-/h^+$  moins importante que celle de  $\text{TiO}_2$  P25.
- L'ajout des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  inhibent l'activité photocatalytique et chaque ion le fait avec son degré.
- L'addition des capteurs d'électrons tels que :  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $\text{BrO}_3^-$  accélèrent la vitesse de dégradation de FB 184 jusqu'à une valeur limite où l'effet auto-inhibiteur est observé.
- L'ajout des alcools et les bicarbonates (carbonates) piègent les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  de telle façon qu'une chute de 66.5% de l'activité photocatalytique est observée avec les alcools, ce qui veut dire que la dégradation photocatalytique du colorant provient également d'autres entités radicalaires en plus des trous positifs.

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail constitue une contribution à l'élimination par photocatalyse d'un colorant dont les eaux usées industrielles sont souvent chargées. Pour illustrer cette étude, un colorant modèle a été choisi, il s'agit du rouge cibacron FB 184.

Un montage a été réalisé au laboratoire, le dispositif a montré qu'il est possible d'éliminer un tel polluant de cette façon. En effet, au bout de cinq heures d'irradiation, tout le colorant disparaît du milieu réactionnel.

Auparavant, une étude bibliographique nous a permis de faire un inventaire sur les colorants industriels et surtout les colorants azoïques. Elle nous a permis également de présenter quelques travaux de la littérature sur le colorant choisi traité par les différentes techniques.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement photochimique du colorant rouge cibacron dans différentes conditions d'irradiation en faisant varier une fois la concentration du polluant et une autre fois le pH de la solution initiale.

Lors de la photolyse du FB 184 en lumière artificielle aucun changement n'a été observé sur la cinétique de dégradation du substrat, soit en variant la concentration, soit en variant le pH de la solution.

Mais lors de l'exposition du FB 184 au rayonnement solaire une réactivité photochimique différente est observée dans les deux conditions citées auparavant.

L'étude paramétrique montre que l'augmentation de la concentration du photocatalyseur entraîne une élévation de la vitesse de la réaction mais il y a une valeur optimale égale à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  au-delà de laquelle un effet inverse se manifeste. Une diminution de la concentration initiale de polluant favorise la vitesse de réaction, cet effet est d'autant plus apparent que cette concentration augmente.

Un suivi du pH du milieu réactionnel pendant le déroulement de la réaction a révélé que le milieu de plus en plus acide et atteint une valeur limite égale à 4,10 ce qui nous amène à affirmer qu'il y a formation de produits intermédiaires acides, cependant une étude plus poussée pour caractériser ces photoproduits devrait être

réalisée car ce travail a été axé surtout sur la décoloration et la photodégradation du polluant.

L'augmentation du flux photonique permet une dégradation plus rapide du colorant FB 184. Une étude comparative de la dégradation du substrat en présence de différents semi-conducteurs révèle que le PC500 est plus efficace que le P25 (pris comme référence) et cela revient d'une part à l'augmentation de la surface spécifique et d'autre part à la diminution de la recombinaison des électrons /trous positifs.

Une inhibition considérable a été observée en ajoutant les ions couramment présents dans les eaux. Mais la présence des oxydants améliore le procédé photocatalytique.

Le mécanisme d'oxydation passe d'une manière générale par le biais des radicaux hydroxyles sans oublier les autres espèces (trous positifs par exemple).

Lors de notre étude, nous avons suivi la variation de la concentration de FB 184 par analyse spectrophotométrique UV. Cependant ce moyen analytique ne permet que de suivre l'ouverture du cycle benzénique durant la réaction (transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) traduit par la décoloration de la solution aussi, l'identification des produit intermédiaires de la réaction par chromatographie en phase liquide (HPLC) est nécessaire.

L'objectif recherché dans toute réaction de dégradation photocatalytique est la minéralisation totale de la matière organique, or, il peut arriver que les produits intermédiaires formés soient plus toxiques que le polluant initial. Pour s'assurer de cela, un suivi de l'évolution de la consommation d'oxygène ou bien un contrôle du taux de formation de  $\text{CO}_2$  (COT mètre) durant la réaction est nécessaire pour confirmer une dégradation complète.

D'autres perspectives peuvent être envisagées, comme la conception de réacteurs utilisant l'énergie solaire, source lumineuse gratuite.

La grande quantité, le coût de photocatalyseur et la filtration des solutions pour un tel processus posent le problème de sa récupération, aussi plusieurs chercheurs ont essayé de le fixer sur différents supports. Cependant, cette solution n'est pas dépourvue de problèmes qui doivent être résolus avant de passer à l'échelle

industrielle, en effet une partie de la structure poreuse du catalyseur est perdue lors de son traitement thermique pour sa fixation. En plus, les agglomérats de  $\text{TiO}_2$  ne résistent pas très longtemps à l'abrasion créée par des fortes turbulences et on retrouve rapidement de très fines particules dans le milieu liquide ce qui reposerait de nouveau les mêmes problèmes pour sa séparation.

En définitive, la modélisation et l'optimisation d'un procédé photocatalytique est très difficile pour pouvoir établir un modèle théorique complet d'un réacteur photochimique prenant à la fois la source lumineuse, la nature et l'aspect du photocatalyseur, la cinétique de la réaction et enfin l'absorption de la lumière.

# REFERENCES

## REFERENCES

- [1] Fujishima, A.; Konda, K. *Nature* **1972**, *37*, 238.
- [2] Frank, S. N.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1484.
- [3] Parmon, V.; Emeline, A. V.; Serpone, N. *International Journal of Photoenergy* **2002**, *4*.
- [4] Suppan, P. *Chemistry and Light*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1994**; *5*.
- [5] Braslavsky, S. E.; Houk, K. N. *Pure Appl. Chem* **1988**, *60*, 1055.
- [6] Verhoven, J. W. *Pure Appl. Chem* **1996**, *68*, 2223.
- [7] Serpone, N.; Salinaro, A. *Pure Appl. Chem* **1999**, *71*, 303.
- [8] Mills, A.; Hunte, S. L. *Journal of Photochemistry and Photobiology* **1997**, *108*, 1.
- [9] Piscopo, A. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, **2002**.
- [10] Malati, M. A. *Environmental Technology* **1995**, 1093.
- [11] *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, fundamentals and applications*; Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T., Eds.; BKC, Inc.: Tokyo, **2001**, pp 176.
- [12] Yamazaki, S.; Matsunaga, S.; Hori, K. *Water Research* **2001**, *35*, 1022.
- [13] Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. *Chemical Physics Letters* **1991**, *187*, 73.
- [14] Inel, Y.; Okte, A. N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *96*, 175.
- [15] Rothenberg, G.; Moser, J.; Gratzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. *Journal of American Chemical Society* **1985**, *107*, 8054.
- [16] Kaneko, M.; Okura, I. *Photocatalysis - Science and Technology*; Kodansha and Springer: Tokyo and New York, **2002**.
- [17] Ollis, D. F. *Solar-assisted photocatalysis for water purification : issues, data, questions, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Kluwer Academic Publishers, **1991**.
- [18] Blazkova, A.; Csolleova, I.; Brezova, V. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **1998**, *113*, 251.
- [19] Herrmann, J.-M. *Catalysis Today* **1995**, *24*, 157.
- [20] Modestov, A. D.; Lev, O. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **1998**, *112*, 261.
- [21] Chang, H. T.; Wu, N.-M.; Zhu, F. *Water Research* **2000**, *34*, 407.
- [22] Chen, D.; Li, F.; Ray, A. K. *Catalysis Today* **2001**, *66*, 475.

- [23] Emeline, A. V.; Ryabchuk, V. K.; Serpone, N. *Journal of Physical Chemistry* **1999**, *103*, 1316.
- [24] Gao, L.; Zhang, Q. *Scripta Materialia* **2001**, *44*, 1195.
- [25] Schindler, K. M.; Kunst, M. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 8222.
- [26] Hsien, Y-H.; Chang, C.-F.; Chen Y.-H.; Cheng, S. *Applied catalysis* **2001**, *31*, 241.
- [27] Znaidi, L.; Seraphimova, R.; Bocquet, J. F.; Colbeau-Justin, C.; Pommier, C. *Materials Research Bulletin* **2001**, *36*, 811.
- [28] Zhang, Z.; Wang, C.-C.; Zakaria, R.; Ying, J. Y. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10871
- [29] Tamura, H.; Katayama, N.; Futuichi, R. *Environmental Science and Technology* **1996**, *30*, 1198.
- [30] Haque, M. M.; Muneer, M. *Journal of Environmental Management* **2003**, *69*, 169.
- [31] Augugliaro, V.; Bianco Prevot, A.; Caceres Vazquez, J.; Garcia-Lopez, E.; Irico, A.; Loddo, V.; Malato Rodriguez, S.; Marci, G.; Palmisano, L.; Pramauro, E. *Advances in Environmental Research* **2004**, *8*, 329.
- [32] Al-Rasheed, R.; Cardin, D. J. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *246*, 39.
- [33] Parra Cardona, S. P. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Thèse, EPFL, **2001**.
- [34] Pal, B.; Sharon, M.; Nogami, G. *Materials Chemistry and Physics* **1999**, *59*, 254.
- [35] Jeon, M. S.; Yoon, W. S.; Joo, H.; Lee, T. K.; Lee, H. *Applied Surface Science* **2000**, *165*, 209.
- [36] Tang, J.; Zou, Z.; Yin, J.; Ye, J. *Chemical Physics Letters* **2003**, *382*, 175.
- [37] <http://www.the-infoshop.com>.
- [38] Blake, D. M.; Maness, P. C.; Huang, Z.; Jacoby, W. A. *Separation and Purification Methods* **1999**, *28*, 1.
- [39] Rajeshwar, K. *Journal of Applied Electrochemistry* **1995**, *25*, 1067.
- [40] Ohmori, A.; Shoyama, H.; Matsusaka, S.; Ohashi, K.; Moriya, K.; Li, C. J. *Proceedings of the 1st international Thermal Spray* **2000**, 317.
- [41] Lafont, U. Oxydes de titane mésoporeux: synthèse, caractérisation et modification de surface, Thèse de l'Université Montpellier II, **2003**.
- [42] Anpo, M. In *Green Chemistry*; Tundo, P., Anastas, P., Eds.; Oxford University Press, **2000**.

- [43] Zang, L.; Macyk, W.; Lange, C.; Maier, W. F.; Antonius, C.; Meissner, D.; Kisch, H. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 379.
- [44] Shah, S. I.; Huang, C. P.; Chen, J. G.; Doren, D.; Barteau, M. *Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis*; Nanoscale Science and Engineering, **2003**, Arlington, Virginia.
- [45] Ao, C. H.; Lee, S. C.; Mak, C. L.; Chan, L. Y. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *42*, 119.
- [46] N°1009. La lampe à éteindre les mauvaises odeurs. In *Science & Vie*, Octobre **2001**.
- [47] Pichat, P.; Disdier, J.; Hoang-Van, C.; Mas, D.; Goutailler, G.; Gaysse, C. *Catalysis Today* **2000**, *63*, 363.
- [48] Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Advanced Materials* **1998**, *2*, 135.
- [49] O'Regan, B.; Graetzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-838
- [50] Othmer K., "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol.5, John Wiley and Sons, **1975** et Encyclopédie Encarta **2005**.
- [51] Abraham E.N., "Dyes and Their Intermediates", Edward Arnold Ed., **1987**.
- [52] Venkataraman K., "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol.III. John Wiley and Sons, New York, **1987**. Encyclopédie Encarta **2005**
- [53] Pagga U., BROWN D. The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, **1986**, *15*, 4, 479-491.
- [54] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, **2000**.
- [55] K. Rajeshwara, M.E. Osugib, W. Chanmanee, C.R. Chenthamarakshana, M.V.B. Zanonib, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayera *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **9**, **2008**, 171-192.
- [56] H. Zollinger, *Color chemistry, Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH, **1987**.
- [57] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. *Photochem. Photobiol. A: chem.* **140**, **2001**, 87-92.
- [58] Rehn L. Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. *Arch. Klin Chir.*, **1895**, *50*, 588.
- [59] IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. "Some industrial chemicals and dyestuffs", Lyon, France, **1982**, 29.
- [60] J. POULIOS<sup>1</sup>, A. Papatthaniou<sup>2</sup>, E. Ntarakas<sup>2</sup>, H. Xatziefangelou

---

Laboratoire de Chimie Physique, Département de chimie, University of Thessaloniki, 54124, **2004**.

[61] A.Sakalis, D.Ansorgova, M. Holc, A. Pavel Jander et A. Voulgaropoulos. *Interne.J.Entourez.Anal.Chem.*84, numéro 11, pp 875-888. 15 septembre **2004**.

[62] Wang.Y,*Journal of physical chemistry*,95,1119-1124, **1991**.

[63] Ghanem.ZAYANI, Latifa.BOUSSELMY, Ahmed.GHRABI et Khemissa.GHOZZI *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management 7-10 January 2002*, Tunis (EPCOWM'2002), p.838-845.

[64] J. Aguado, R.V.Grieken,M.J.Lopez-Marugan, *Catal. Today*75, **2002**, 95

[65] H.Y.Chen et al ,*J.Photochem.Photobiol.A : Chem.* 108, **1997**, 37.

[66] S.Qourzal,et al ,*C.R Chimie* 10, **2007**, 1187-1194.

[67] M.M. Alnuaimi, Rauf M.A., Ashraf S.S., *J.Dyes and pigment*, 72, 3, 367-371, **2007**.

[68] G.K.C.Low,S.R.McEvoy, R.W.Matthews, *Environ. Sci.Technol.*25, **1991**, 460

[69] J.L.Lucas Vaz, *Ann.Chim.Sci.Master* 25, **2000**, 143.

[70] R. Borrello, C. Minero, E. Pramauro, E. Pelizzeti, N.Serpone, H. Hidaka *Environ. Toxicol. Chem* 8, **1989**, 997.

[71] F.J.Benitez, J.L.Acero, F.J.Red, C.Maya, *J.Chem. Technol. Biotechnol.* 79, **2004**, 987

[72]B.Neppolian.S.R.Kanel,H.C.Choi.M.V.Shankar.B.Arabindoo.V.Murugesan.*Int.J.Photoenergy* 5, **2003**, 45 et Y.Wang,C.S.Hong, *WaterRes.*33, **1999**, 2031

[73] W.Baghriche, Contribution de méthodes destructives et non destructives à l'élimination de deux colorants (bleu de méthylène et rouge congo) en solution aqueuse, thèse de magister, Constantine, **2005**.

[74] G.K.C.Low, S.R.Mc Evoy , R.W.Matthews, *Environ.Sci, Technol.* 25, **1991**, 460.

[75] J.L.Lucas Vaz, A.Boussaou, Y.Ait-Ichou, M.Petit-Ramel, *Analisis* 26, **1998**, 83.

[76] A.Zertal, M.Jacquet.M., B.Lavédrine, T.Sehili, *J.Chemosphere*, 58, 1431-1437,**2005**.

[77] N.Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, thèse de magister, Constantine, **2007**.

[78] G.V.Buxton et all., J.Phys.Chem, 17, 12,513-886 , **1988**.

## RESUME

Cette étude est une contribution au traitement des eaux usées provenant de l'industrie de textile. L'élimination du colorant azoïque rouge cibacron FB 184 a été réalisée à l'échelle de laboratoire.

La photolyse directe du FB 184 par la lumière artificielle à 365 nm demeure très lente, mais l'irradiation de ce colorant par le rayonnement solaire apporte une dégradation considérable dans les périodes distinctes, et dans les conditions choisies de concentration et de pH.

Le processus photocatalytique d'une solution aqueuse de FB 184 mélangée par une suspension de particules de  $\text{TiO}_2$  a montré que son élimination est très efficace par ce procédé.

Cette efficacité de dégradation de FB 184 dépend fortement de la concentration du photocatalyseur, la concentration du substrat, le pH initial, l'ajout des ions inorganiques, le flux photonique, ainsi que la nature des photocatalyseurs.

L'oxydation de FB 184 est majoritairement accomplie par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ .

Le modèle de Langmuir- Hinshwood a été bien adapté pour décrire les cinétiques de phototransformation.

**Mots clés :** UV, photolyse, photocatalyse, rouge cibacron FB 184,  $\text{TiO}_2$ , photodégradation.

## **ABSTRACT**

This study is a contribution to the treatment of wastewater from textile industry. Removal of azo dye Cibacron Red FB 184 was carried out at laboratory scale.

Direct photolysis of FB 184 by artificial light at 365 nm remains very slow, but irradiation of the dye by solar radiation makes a considerable deterioration in separate periods, and the selected conditions of concentration and pH.

The photocatalytic process of an aqueous solution of FB 184 mixed with a suspension of TiO<sub>2</sub> particles showed that its elimination is very effective method.

The influence of some operating parameters on the degradation rate of FB 184 was studied, the parameters chosen are: the concentration of the photocatalyst, the substrate concentration, initial pH, the addition of inorganic ions, the photon flux and the nature of the photocatalysts.

The addition of trapping agents such as alcohols strongly inhibits the degradation rate of the FB 184, which explains that the photodecomposition is mainly due to OH<sup>·</sup>.

On the other hand the addition of an acceptor as: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> and BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> accelerate this speed.

Finally, the Langmuir-Hinshelwood model has been tested on our experimental results.

**Keywords:** UV, photolysis, photocatalysis, Cibacron Red FB 184, TiO<sub>2</sub>, photodegradation.