

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

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N^o d'ordre :
Série :

MEMOIRE

PRESENTE EN VU DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

MAGISTER EN CHIMIE

Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse.

Option : Chimie physique et analytique

Par

BELHADJ HAMZA

Devant le jury :

Président	: Mr. DJEBBAR Kamel	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur	: Mr. SEHILI Tahar	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Examineur	: Mr. BOUCHOUL Abdelkader	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Examineur	: Mme. DEBBACHE Nadra	MC	Université Mentouri-Constantine

Soutenance prévue le 13 janvier 2011

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri de Constantine, sous la Direction de Monsieur T.SEHILI, Professeur à l'Université de Constantine.

Que Monsieur T.SEHILI, Professeur à l'Université de Constantine et directeur de mon mémoire accepte l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir accepté de diriger ce travail, qu'il soit assuré de mon entière gratitude pour son aide précieuse et sa disponibilité et qu'il trouve ici mon estime pour sa grande personne ainsi que mon profond respect.

Je remercie vivement Monsieur K. DJEBBAR, Professeur à l'Université de Constantine, qui me fait l'honneur de présider ce jury et d'examiner ce mémoire.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance à Monsieur A. BOUCHOUL, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Il m'est agréable d'associer à ces remerciements Madame N.DEBBACHE maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres du laboratoire LSTE pour leur sympathie qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

Enfin, un grand merci à mes parents, à tous mes professeurs, à tous mes collègues et amis.

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents

Tous les membres de ma famille

Tous mes Professeurs

Tous mes collègues

Tous mes amis

Tous ceux qui me sont chers.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. PRINCIPE DE LA PHOTOCIMIE	3
I.1.1. Absorption de la lumière.....	3
I.1.2. Transitions électroniques, états excités.....	3
I.1.3. Processus de désactivation des molécules.....	4
I.1.4. Transfert d'énergie.....	5
I.1.4.1. Mécanisme de Dexter.....	5
I.1.4.2. Mécanisme de Förster.....	6
I.1.5. Réaction photochimiques de désactivation.....	6
I.1.6. Rendement quantique d'un processus photochimique.....	8
I.2. LE RAYONNEMENT UV	8
I.2.1. Spectre UV.....	8
I.2.2. Application industrielles.....	10
I.2.3. Sources lumineuses.....	10
I.3. LES POLLUANTS ORGANIQUES	13
I.3.1. Les Colorants.....	13
I.3.2. Les Phénols.....	14
I.3.3. Leurs impacts environnementaux.....	14
I.4. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE	14
I.4.1. Introduction.....	14
I.4.2. Génération des radicaux $\bullet\text{OH}$	15
I.4.2.1. Réactivité des radicaux $\bullet\text{OH}$	15
I.4.2.2. Mode d'action des radicaux hydroxyles.....	15
• Par abstraction d'un atome d'hydrogène.....	15
• Par addition électrophile sur la double liaison.....	16
• Par transfert d'électrons.....	16
I.4.2.3. Constante de vitesse de réaction.....	16
I.4.3. Photolyse directe.....	17
I.4.4. Couplage UV/H ₂ O ₂	18
I.4.4.1. Formation du radical hydroxyle.....	19

I.4.5.	Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$).....	20
I.4.6.	Le procédé photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$).....	20
I.4.7.	la photocatalyse hétérogène	22
I.4.7.1.	Introduction.....	22
I.4.7.2.	Catalyse.....	22
I.4.7.3.	Dioxyde de titane.....	23
I.4.7.4.	Principe de la photocatalyse.....	24
I.4.7.5.	Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	25
I.5.	TRANSFORMATION PHOTOINDUITE (PHOTOSENSIBILISATION) ..	26
I.5.1.	Introduction.....	26
I.5.2.	La photosensibilisation.....	26
I.5.3.	Propriétés idéales d'un photosensibilisateur.....	27
I.5.4.	Généralités sur les mécanismes de photosensibilisation.....	28
I.5.4.1.	Mécanisme de production d'oxygène singulet.....	29
I.5.5.	L'oxygène singulet.....	29
I.5.5.1.	Etats électronique de l'oxygène.....	30
I.5.5.2.	Propriétés.....	31
I.5.5.3.	Application.....	32
I.6.	LA PHOTOCATALYSE SUR QUELQUES HETEROJONCTIONS A	
BASE DE TiO_2	33
I.6.1.	Introduction.....	33
I.6.2.	Dioxyde de titane au domaine visible.....	33
I.6.3.	Dopage du dioxyde de titane.....	34
I.6.4.	L'association avec un colorant absorbant dans le visible.....	36
I.6.4.1.	Augmentation l'efficacité de l'excitation photonique.....	37
I.6.4.2.	Mécanisme de transfert d'électrons.....	38
I.7.	RESULTATS ANTERIEURS RELATIFS A LA PHOTODEGRADAT-	
ION DU PHENOL EN SOLUTION AQUEUSE	40
I.7.1.	Introduction.....	40
I.7.2.	La photolyse directe du phénol.....	40
I.7.3.	Dégradation photocatalytique du phénol.....	41
I.7.4.	La biodégradation du phénol.....	42

I.7.5. Mécanisme réactionnel.....	42
I.7.5.1. Photocatalyse par TiO ₂	42
I.7.5.2. Photooxydation par l'oxygène singulet.....	44

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Réactifs et solvants.....	47
II.2. Préparation des solutions.....	47
II.3. Dispositif d'irradiation.....	48
II.3.1. Irradiation à 254 nm.....	48
II.3.2. Irradiation polychromatique entre 300 et 450 nm.....	49
II.3.3. Irradiation monochromatique à 365 nm.....	50
II.4. Méthodes d'analyse.....	51
II.4.1 Méthode spectroscopique.....	51
II.4.2 Méthode chromatographique.....	51

CHAPITRE III : ETUDE DU ROSE DE BENGALE EN SOLUTION AQUEUSE

III.1. Propriétés physico-chimique du rose de Bengale.....	53
III.1.1. Spectre d'absorption UV-Visible.....	53
III.1.2. Influence du pH.....	54
III.2. Phototransformation du rose de Bengale en solution aqueuse.....	55
III.2.1. Phototransformation directe du rose de Bengale à 254 nm.....	55
III.2.1.1. Photolyse direct à 254 nm.....	55
• Evolution des spectres UV-Visible.....	55
• Etude la cinétique.....	56
III.2.1.2. Effet de la concentration initiale du rose de Bengale.....	57
III.2.1.3. Influence du flux lumineux.....	59
III.2.1.4. Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	60
III.2.2. Phototransformation du RB par couplage H₂O₂ / UV.....	61
III.2.2.1. Oxydation thermique par H ₂ O ₂	61
III.2.2.2. Oxydation du rose de Bengale par couplage H ₂ O ₂ / UV.....	63
III.2.2.3. Influence de la concentration en H ₂ O ₂	64
III.2.2.4. Influence de l'ajout du tertiobutanol.....	67
III.3. Conclusion.....	68

CHAPITRE IV : TRANSFORMATION PHOTOCATALYTIQUE DU ROSE DE BENGALE

IV.1. La photocatalyse sur l'hématite	69
IV.1.1. Adsorption du rose de Bengale sur l'hématite.....	69
IV.1.2. Influence de L'hématite sur la transformation du rose de Bengale.....	70
IV.2. La photocatalyse sur le dioxyde de Titane	71
IV.2.1. Adsorption du rose de Bengale sur le dioxyde de Titane.....	71
IV.2.2. Phototransformation catalytique du rose de Bengale.....	72
IV.2.2.1. Evolution des spectres UV-Visible.....	72
IV.2.2.2. Etude la cinétique.....	73
IV.2.3. Influence de la concentration en TiO ₂	75
IV.2.4. Influence de la concentration du rose de Bengale.....	75
IV.2.4.1. Etude cinétique.....	76
IV.2.4.2. Etude du modèle Langmuir – Hinshelwood.....	78
IV.3. Conclusion	80

CHAPITRE V : ETUDE DU COMPORTEMENT DU PHENOL EN SOLUTION AQUEUSE

V.1. Propriétés physico-chimique du phénol.....	81
V.2. Comportement du phénol en solution aqueuse.....	81
V.2.1. Propriétés spectrophotométrique du phénol.....	81
V.2.2. Détermination du pKa.....	83
V.3. Phototransformation directe du phénol.....	84
V.3.1. Etude comparative de la photolyse du phénol à 254 nm et 365 nm.....	84

CHAPITRE VI : OXYDATION DU PHENOL PHOTOSENSIBILISÉE PAR LE ROSE DE BENGALE

VI.1. Production de l'oxygène singulet par le rose de Bengale.....	86
VI.2. Etude thermique du mélange phénol-rose Bengale à l'obscurité.....	87
VI.3. Photooxydation du phénol par RB.....	88
VI.3.1. Etude la cinétique du phénol.....	89
VI.3.2. Mécanisme réactionnel.....	89
VI.3.3. Etude la cinétique du rose de Bengale.....	90
VI.4. Conclusion.....	91

CHAPITRE VII : PHOTODEGRADATION DU PHENOL PAR RB/TiO₂	
VII.1. Oxydation du phénol par mélange du rose de Bengale et TiO₂	92
VII.1.1. Etude spectrophotométrique	93
VII.1.2. Mécanisme réactionnel	94
VII.1.3. Etude cinétique	95
VII.2. Influence de la concentration en TiO₂	97
VII.3. Etude comparative de la photodégradation du phénol par différents procédés ..	100
VII.4. Conclusion	101
CONCLUSION GENERALE	102
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	104

Introduction générale

Introduction

La protection de l'environnement et plus particulièrement le développement durable, est l'un des enjeux majeurs du XXI^e siècle, les médias en font à ce titre un de leurs sujets les plus récurrents. La chimie verte, concept proposé il y a une dizaine d'années par Anastas et Warner[1], est une réponse de la communauté des chimistes pour essayer de minimiser l'impact des produits chimiques et procédés sur l'environnement et pour contrecarrer l'image négative qu'exerce la chimie dans l'esprit des populations. Parmi les douze principes fondateurs, on retrouve la limitation des quantités de solvants utilisés, les synthèses chimiques moins nocives, l'amélioration des rendements énergétiques, l'utilisation de matière première renouvelable et la catalyse.

Dans certains cas, l'activation nécessaire à la réaction chimique peut-être réalisée par de la lumière, c'est le domaine de la photochimie. Cette branche de la chimie relative aux effets chimiques de la lumière recouvre un vaste domaine dont ce manuscrit ne fait qu'explorer une faible partie, celle de l'oxydation photoinduite. Ce type de réaction peut avoir lieu selon trois modes différents :

- La photocatalyse
- La photosensibilisation
- L'oxydation par photolyse non sensibilisée.

Les deux premières techniques sont caractérisées notamment par la formation d'espèces réactives de l'oxygène, telles que le radical anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), le radical hydroxyle ($\bullet OH$) et l'oxygène singulet (1O_2), entraînant à leur tour les réactions d'oxydation. Malgré leur importance incontestable, le radical hydroxyle et l'oxygène singulet ne peuvent cependant assurer qu'une part minime de la dégradation des polluants dans les eaux superficielles. Le radical hydroxyle réagit de manière très efficace avec la quasi-totalité des substances organiques mais il est présent en concentrations si faibles qu'une exposition de plusieurs mois serait nécessaire à une dégradation appréciable. L'oxygène singulet est quant à lui plus largement présent mais ne réagit qu'avec un nombre très limité de polluants.

Nous ne traiterons pas ici la dernière méthode qui ne fait pas appel à un catalyseur ou à un sensibilisateur, mais à la rupture directe de liaisons par absorption de photons de courte longueur d'onde et à la réaction des radicaux formés avec l'oxygène dans son état fondamental.

Fait intéressant, la dégradation des phénols substitués (contenus par ex. dans les matières plastiques, les colorants, les médicaments et les pesticides) qui se produit dans les eaux superficielles en conditions d'ensoleillement est beaucoup plus rapide que celle que l'on pourrait attendre de l'action du radical hydroxyle et de l'oxygène singulet seuls. Il apparaît d'autre part que les phénols riches en électrons et facilement oxydables sont plus facilement dégradés que les phénols pauvres en électrons et difficilement oxydables [2]. Nous supposons donc que d'autres espèces hautement réactives interviennent dans la dégradation des phénols et qu'il doit s'agir de molécules excitées à l'état triplet appartenant à la matière organique dissoute [2].

L'objectif de ce travail a été subdivisé en sept chapitres

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui présentera brièvement les aspects essentiels de la photochimie en général, ainsi que des rappels sur les notions de photocatalyse et de photosensibilisation par l'oxygène singulet.

Le second chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique, les catalyseurs et réacteurs photocatalytiques utilisés y seront présentés.

Les chapitres III-IV détailleront l'étude de la photodégradation du rose de Bengale (RB), qui est choisi comme un modèle de molécules sensibilisatrices appartenant à la classe des colorants xanthénique par procédé d'oxydation avancée en milieu homogène (H_2O_2/UV) et hétérogène (TiO_2 , l'hématite), pour mieux comprendre la transformation du rose de Bengale en milieux aqueux.

Le chapitre V est consacré à l'étude du comportement du phénol en solution aqueuse.

Le chapitre VI sera consacré à l'étude de la dégradation du phénol par le rose de Bengale à $300\text{ nm} < \lambda_{irr} < 450\text{ nm}$. Nous allons présenter brièvement le principe de mécanisme de la génération de l'oxygène singulet.

Enfin, le chapitre VII traite un autre type de dégradation photocatalytique du phénol par le mélange TiO_2 -rose de Bengale. Il sera caractérisé en terme d'efficacité cinétique de dégradation du rose de Bengale au cours de cette étude.

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1- Principe de la photochimie

I-1-1- Absorption de la lumière

La photochimie étudie les transformations chimiques des molécules sous l'action de la lumière. D'une manière plus précise, elle regroupe les travaux dont la finalité est de déterminer la nature des états excités réactifs des molécules obtenues par absorption de la lumière, notamment ceux qui conduisent à des produits différents des réactifs irradiés et d'établir les mécanismes selon lesquels s'opèrent les réarrangements intra et intermoléculaires initiés par le rayonnement. Selon la théorie quantique de Planck, l'absorption d'énergie se fait par étapes, chaque étape ou transition correspond à l'absorption d'un « quantum » d'énergie (photon). L'énergie de ce quantum, E , est donnée par l'équation de Planck : $E = h\nu$, où h est la constante de Planck et ν la fréquence de la radiation absorbée. L'énergie minimale requise pour une excitation électronique d'une molécule organique est environ 30-40 kcal/mole et correspond ainsi à la « lumière rouge » (700-800 nm). L'énergie maximale communément employée par un photochimiste est environ égale à 140 kcal/mole et correspond à l'ultraviolet (~ 200 nm). Les radiations de $\lambda > 800$ nm sont généralement trop peu énergétiques pour une transition électronique, alors que celles de $\lambda < 200$ nm sont trop énergétiques et correspondent à des énergies de dissociation des molécules.

I-1-2- Transitions électroniques, états excités.

Un état électroniquement excité d'une molécule est un état résultant d'une transition électronique, cette dernière étant le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire à une autre orbitale. Pour la plupart des molécules organiques dans leur état fondamental, tous les électrons ont leurs spins appariés : un tel état est appelé état singulet. Au cours de la transition électronique, la règle de conservation de spin de Wigner nécessite une conservation du moment global de spin du système : l'état excité sera donc un état singulet. La règle de Wigner peut être violée : par une interaction spin-orbite, l'électron peut renverser son spin au cours de la transition : on obtient un état triplet.

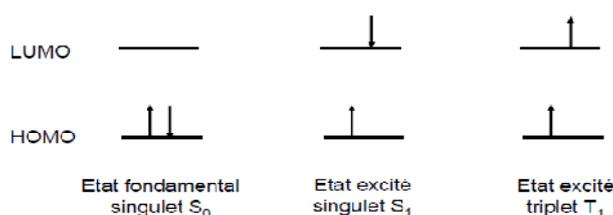


Figure I.1 : Représentation des états électroniques moléculaires singulet et triplet.

Rappelons que les termes singulet et triplet proviennent de la multiplicité des raies correspondantes en spectroscopie. Un singulet a un moment résultant de spin nul ($S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$), sa multiplicité est $(2S + 1) = 1$; un triplet a un moment résultant de spin égal à 1 ($S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$), sa multiplicité est donc de 3.

I-1-3- Processus de désactivation des molécules

Une molécule dans un état excité peut se désactiver à travers des processus radiatifs ou non radiatifs. Les processus radiatifs sont accompagnés par l'émission d'un photon et sont appelés luminescence. Au cours du processus de *fluorescence*, l'émission se produit entre deux états singulet. La durée de vie de l'état singulet est très courte, 10^{-9} à 10^{-5} s ; le temps de décroissance de l'intensité de fluorescence sera du même ordre de grandeur. Si l'émission se produit entre deux états de multiplicité différente (triplet vers singulet), elle est appelée *phosphorescence*. La désactivation par phosphorescence est interdite par les règles de sélection et est donc relativement lente de l'ordre de 10^{-6} à 1 s. A température ambiante, la phosphorescence est en général un processus très défavorisé, car la désactivation de l'état triplet se fait, de préférence, par un processus collisionnel. Pour pouvoir l'observer, il faut effectuer des mesures à très basse température pour diminuer considérablement le nombre de collisions : on opère en général à la température de l'azote liquide (77 K).

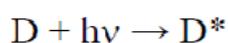
Quand une molécule retourne d'un état singulet excité S_1 à l'état fondamental S_0 , sans émettre de radiation, toute l'énergie d'excitation est transformée en chaleur. Ce processus est appelé *conversion interne* et se fait dans un temps d'autant plus court que la différence énergétique entre l'état fondamental et l'état excité est faible. On a tout d'abord transition non radiative vers un niveau vibrationnellement excité de l'état fondamental (10^{-8} à 10^{-9} s), isoénergétique de l'état S_1 , puis relaxation vibrationnelle (10^{-12} à 10^{-10} s) dans l'état fondamental. Notons qu'en phase liquide, la *relaxation vibrationnelle* intervient lorsque la molécule perd son excès d'énergie vibrationnelle par collision avec le solvant ou d'autres molécules de soluté.

Le mécanisme du *croisement intersystème* est le suivant : tout d'abord couplage entre l'état S_1 excité vibrationnellement et l'état vibrationnel isoénergétique de l'état triplet, puis relaxation vibrationnelle jusqu'à l'état vibrationnel zéro de l'état triplet. La conversion intersystème est donc une conversion interne avec changement de spin et est interdite par la règle de Wigner. Cette transition est plus lente que la conversion interne. Notons que la transition triplet-singulet étant interdite, le retour à l'état fondamental se fait sur un temps plus

long. Ainsi, la durée de vie de l'état triplet sera beaucoup plus grande que celle de l'état singulet excité, 10^{-4} à 10 s.

I-1-4- Transfert d'énergie

Le transfert d'énergie, entre une molécule excitée « donneur » D^* et une molécule « accepteur » A, est un processus bi-moléculaire de désactivation du donneur. Si on considère la désactivation de D^* par A, on parlera de l'« inhibition » de D^* par A (ou *quenching*); si on considère l'excitation de A par D^* , on parlera de photosensibilisation : mais il s'agit du même processus avec pour mécanisme général :



Un transfert d'énergie peut se produire quelles que soient la nature et la multiplicité des états D^* et A, à condition toutefois que l'énergie de D^* soit supérieure à celle de A^* et que le transfert d'énergie soit plus rapide que la durée de vie de D^* . Le transfert d'énergie se fait avec conservation du spin. Après le transfert, le donneur retournera toujours à l'état fondamental. L'accepteur A peut être soit une molécule à l'état fondamental (c'est le cas général), soit une molécule déjà excitée.

Il existe plusieurs types de transfert d'énergie selon la distance qui sépare la molécule de donneur de celle de l'accepteur (transfert radiatif, transfert non radiatif) ; certains mécanismes sont en outre spécifiques aux transferts en phase liquide et d'autres aux transferts en phase solide. Nous nous intéresserons aux transferts d'énergie non radiatifs par le mécanisme de Dexter et de Förster. Ces transferts d'énergie nécessitent une certaine interaction entre les molécules impliquées.

I-1-4-1- Mécanisme de Dexter.

Ce transfert d'énergie par échange d'électrons nécessite que D^* et A soient très rapprochés pour qu'il y ait un recouvrement spatial des orbitales. Comme illustré dans la figure (I.2), D^* transfère un électron vers la LUMO de A et, simultanément, A transfère un électron de son HOMO vers l'orbitale correspondante de D, ainsi aucun ion n'est détecté comme intermédiaire :

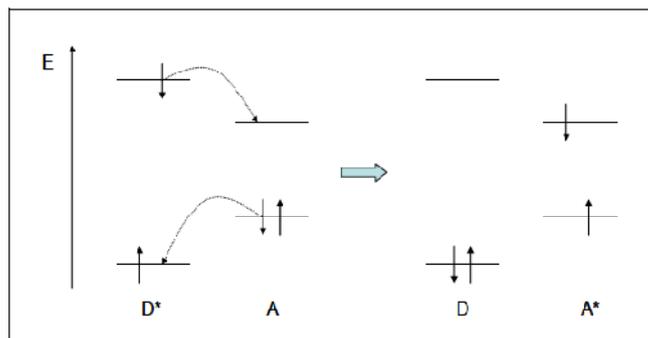


Figure I.2 : Mécanisme du transfert d'énergie selon Dexter [3].

I-1-4-2- Mécanisme de Förster.

Ce transfert d'énergie, dit coulombique, est dominé par une interaction dipôle – dipôle sur de longues distances, pouvant atteindre les 100 Å. Ces interactions perturbent les structures électroniques du donneur et de l'accepteur. Elles sont transmises par le champ électromagnétique de D^* et A, où l'oscillation du dipôle de transition en D^* induit une oscillation du dipôle de transition en A :

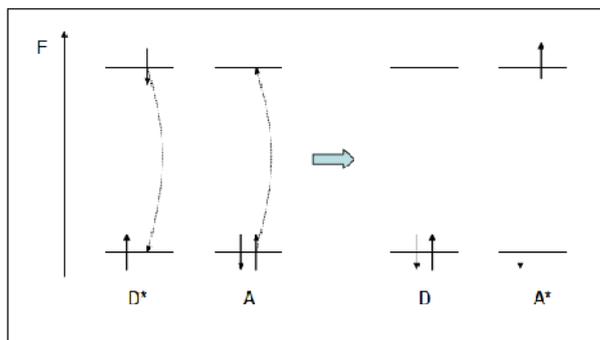


Figure I.3 : Mécanisme de transfert d'énergie selon Förster [4].

I-1-5- Réaction photochimiques de désactivation de molécules excitées

La réaction chimique est une autre voie de désactivation de l'état excité d'une molécule. Ces réactions sont souvent différentes de celle qui apparaît à partir de l'état fondamental, parce que la molécule possède des propriétés différentes dans les deux états. Très souvent les liaisons sont plus faibles à l'état excité, et par conséquent plus prônes à une transformation. Certaines réactions qui sont difficiles, voire impossibles à réaliser par des voies classiques, peuvent se produire par voie photochimique. Ces réactions peuvent dépendre de la multiplicité de l'état excité et les mécanismes impliqués sont souvent mal compris.

On peut classer les réactions de l'état excité en deux grandes catégories : réaction intra et inter moléculaires.

La première catégorie (réaction intramoléculaire) comporte :

- ♦ La photofragmentation.
- ♦ La photodissociation.
- ♦ La photoisomérisation.
- ♦ Les réarrangements.

Les réactions intermoléculaires rassemblent :

- ♦ la photoaddition.
- ♦ la photosubstitution.
- ♦ la photoréduction.
- ♦ La photooxydation.

Tous les processus cités précédemment sont représentés sur le diagramme de *JABLONSKY* [5].

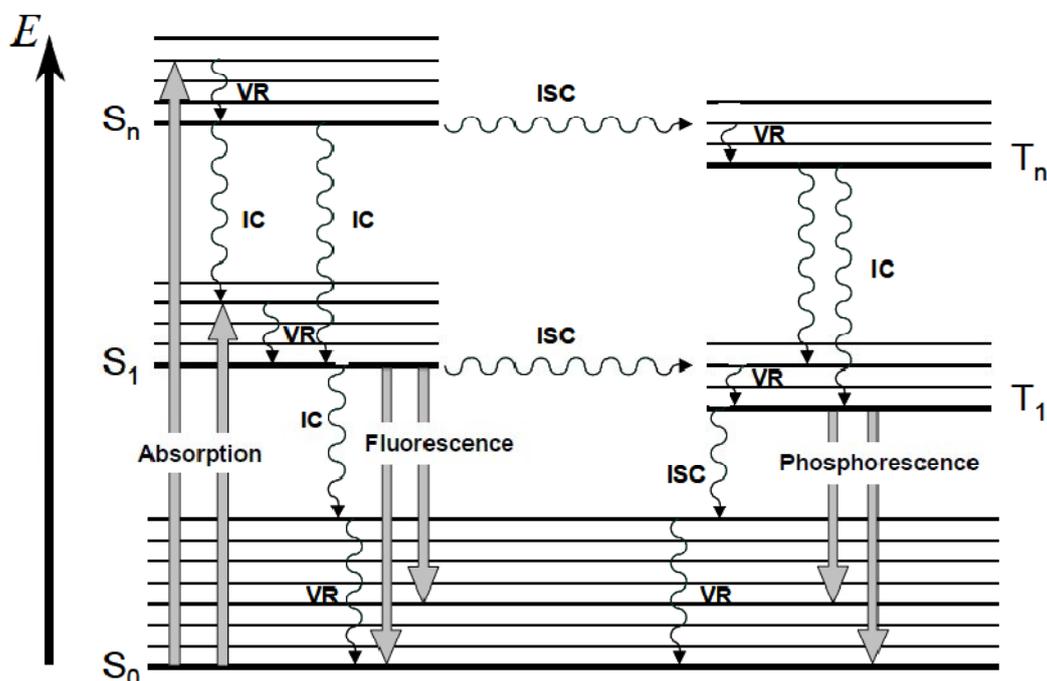


Figure I.4 : Diagramme de JABLONSKY.

R.V : Relaxation vibrationnelle.

C. I : Conversion interne.

C.I.S : conversion intersystème.

I.1.6. Rendement quantique d'un processus photochimique

L'efficacité d'un processus initié par un photon est exprimé par le rendement quantique, qui est le rapport de molécules ayant réagi photochimiquement pendant un temps au nombre de photon absorbés par le système pendant le même temps. Ce rendement est exprimé par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{\text{Nombre de molécules réagissant au cours du processus}}{\text{Nombre de photon absorbés dans le même temps}}$$

En toute rigueur, le rendement quantique doit être défini pour une irradiation monochromatique. Le rendement quantique ainsi définie peut donc dépendre de la longueur d'onde d'excitation ainsi que du flux photonique incident.

Dans la pratique, le rendement quantique d'une réaction s'exprime par le rapport entre le nombre de molécules consommées pendant un temps t et le nombre de photons absorbés pendant ce même temps. La connaissance de la valeur du rendement quantique nous aide à comprendre le mécanisme des réactions photochimiques :

Si $\Phi = 1$ alors, chaque photon absorbé conduit à une transformation.

Si $\Phi < 1$ alors, d'autre processus de désactivation sont en compétition avec la réaction photochimique.

Si $\Phi > 1$ alors, une réaction en chaîne peut se produire à partir d'un produit primaire puisqu'un photon ne peut exciter qu'une molécule.

I.2. Le rayonnement UV

I.2.1. Spectre UV

Le rayonnement qui nous parvient du soleil est émis par sa surface extérieure dont la température est d'environ 5800 K. A une telle température, 40% de l'énergie est émise dans le domaine visible, c'est-à-dire dans une gamme de longueur d'onde allant de 0,4 μm (violet-bleu) à 0,8 μm (rouge). Le rayonnement infrarouge représente 55% du rayonnement solaire total émis par le soleil et les 5% restant du rayonnement sont émis à l'opposé du domaine visible, à des longueurs d'onde plus petites que celles du violet (l'ultraviolet) [6].

Les rayonnements ultra-violets (UV) vont de 10 à 400 nm. Cependant, il faut distinguer les **UV proches et lointains (200-400 nm)** des **UV extrêmes (10-200 nm)**. Quand on considère les effets du rayonnement UV sur la santé humaine, la gamme des rayons UV est souvent subdivisée en trois créneaux, définissant chacun un type d'ultraviolets. Les frontières entre ces

créneaux, bien sûr, ont une certaine continuité et ne se limitent pas à des chiffres uniques ; on peut cependant en proposer des limites conventionnelles, telles que celles auxquelles se réfère l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) [7].

Les **UV-A** correspondent aux longueurs d'onde allant de **315 à 400 nm**. Ils représentent **95% des ultraviolets solaires** parvenant à la surface de la Terre. Le danger que représente ce type d'UV n'apparaît pas forcément d'emblée, car leur action, lente et cumulative, n'est perceptible qu'à long terme.

Les **UV-B** correspondent aux longueurs d'onde allant de **280 à 315 nm**. Ils représentent **5% des UV solaires** parvenant à la surface de la Terre. Contrairement aux UV-A, leurs effets s'observent déjà à court terme, puisque ce sont eux qui provoquent l'apparition des coups de soleil (en association, peut-être, avec les infrarouges). Mais il existe aussi pour ce type d'ultraviolets, comme pour les UV-A, une action cumulative qui présente des risques à long terme. D'autre part, les UV-B sont partiellement absorbés par l'ozone.

Les **UV-C** correspondent aux longueurs d'onde allant de **200 à 280 nm**. Ce sont les ultraviolets les plus agressifs ; mais ils sont en principe absorbés totalement à haute altitude, dès qu'ils traversent les régions les plus élevées de la couche d'ozone, et cela même si la concentration en ozone dans ces régions est faible.

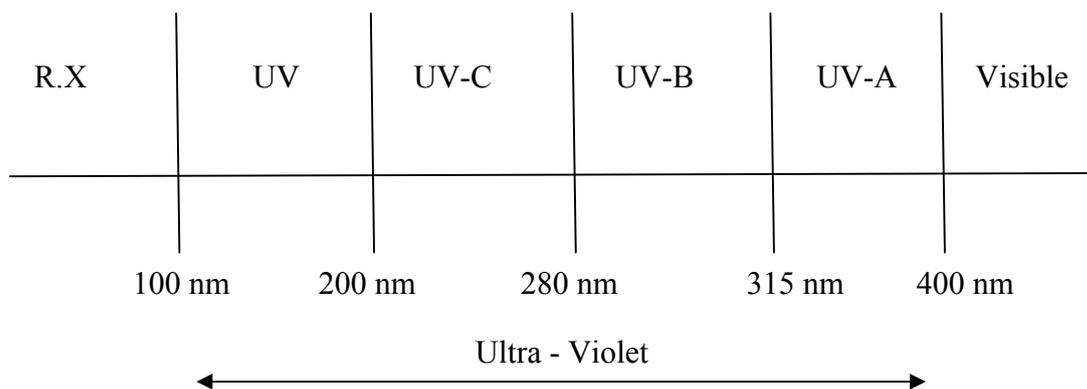


Figure I.5 : Spectre des rayons UV.

I.2.2. Application industrielles

Le rayonnement UV est utilisé dans de nombreux secteurs industriels. Parmi les applications, nous pouvons citer [5,8] :

- Les procédés de synthèse chimique faisant appel à la coloration et la sulfochloration des hydrocarbures paraffiniques, la photo-nitrosation, la photo-oxymation, la photo-polymérisation.
- **Le traitement des eaux :**

Le rayonnement UV est capable de dégrader par photolyse les composés organiques qui absorbent à des longueurs d'onde inférieures à 350 nm. La combinaison du rayonnement UV avec un oxydant comme l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène (procédés O₃/UV, H₂O₂/UV) [9], ou avec le dioxyde de titane (TiO₂/UV) permet de dégrader des composés photostables ou d'augmenter la vitesse d'oxydation [10].

- **La désinfection de l'eau :**

L'effet germicide des radiations UV est principalement basé sur la décomposition de certaines macromolécules biologiques. La désinfection de l'eau par UV est efficace lorsque les germes pathogènes reçoivent en tout point du courant d'eau traversant la chambre de désinfection la dose nécessaire nulle, il convient d'inactiver la totalité des germes photogènes présents dans l'eau à potabiliser [11].

- La polymérisation de colles et de vernis (industrielle du bois).
- La désodorisation.
- La désinfection de l'air.
- La stérilisation dans les industries agro-alimentaires, pharmaceutiques dans les hopitaux...
- La photothérapie.

I.2.3. Sources lumineuses

La production de la lumière est liée au phénomène de luminescence d'atome ou de molécules excitées. L'émission de radiations lumineuses résulte des transitions électroniques des états excités dans le matériau luminescent. Les sources lumineuses peuvent être différenciées suivant la méthode de création des états excités dans le matériau lumineux :

- Dans les lampes à arc, un gaz est activé par décharge électronique entre deux électrodes. Les atomes de gaz sont excités par collision avec les électrons libres.
- Dans les lampes à incandescence, un filament (par exemple du tungstène) est porté à haute température par un courant électrique. L'énergie d'excitation est fournie sous forme de chaleur.
- Dans les lampes à tube fluorescent, la décharge électrique dans le gaz fournit l'énergie nécessaire à l'excitation d'un composé fluorescent déposé sur les parois du tube.
- Les lasers sont des sources lumineuses très spéciales. Alors que toutes les sources citées précédemment, émettent dans toutes les directions une lumière non cohérente, l'effet laser, qui est basé sur le phénomène d'émission stimulée, permet de produire un faisceau de lumières cohérent, filiforme, de très forte intensité et de direction parfaitement définie [12].

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

Il en résulte que le choix de la source lumineuse dépend de :

- La coïncidence entre le spectre d'absorption du réactif et le spectre d'émission de la source.
- Le flux photonique émis par la source dans le domaine spectral utilisé.
- La géométrie de la source qui est étroitement liée à la géométrie du réacteur.

L'utilisation de différentes sources d'irradiation engendre des variations notables dans les données relatives à la photodégradation des molécules organiques. Ainsi, il a été démontré que la cinétique de dégradation et la formation des photoproduits dépendent non seulement de l'intensité de la source lumineuse, mais également de son domaine de longueur d'onde.

La plupart des lampes utilisées en photochimie sont des lampes à vapeur de mercure qui sont des lampes à arc et qui présentent entre elles des différences importantes (puissance, spectre d'émission); l'intensité relative des différentes raies émises dépend de la pression de mercure dans la lampe. Trois types de lampes à vapeur de mercure peuvent être distingués :

- ♦ Lampes à vapeur de mercure basse pression
- ♦ Lampes à vapeur de mercure moyenne pression
- ♦ Lampes à vapeur de mercure haute pression

Dans les laboratoires, les lampes à vapeur de mercure basse pression, émettant à des courtes longueurs d'onde (de l'ordre de 254 nm), sont utilisées et permettent [13]:

- ✓ d'accélérer la vitesse de photodégradation d'une molécule,
- ✓ de déterminer le rendement quantique à cette longueur d'onde.

Néanmoins, il reste impossible dans ces conditions d'extrapoler les résultats à l'environnement puisque la longueur d'onde peut avoir un effet :

- ✓ sur le mécanisme de dégradation et ainsi sur les photoproduits formés,
- ✓ sur la distribution des photoproduits,
- ✓ sur la cinétique de dégradation,

Notons aussi, que pour s'approcher des conditions environnementales, l'utilisation de lampes munie d'arc de xénon et d'un filtre sélectionnant le domaine de longueur d'onde supérieur à 290 nm uniquement est préconisée [14].

I.3. Les polluants organiques

I.3.1. Les Colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [15]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau (I-1) [16].

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

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

Les colorants sont répartis en différentes familles selon la nature chimique des chromophores présents. Parmi ces familles, on peut citer les colorants azoïques, qui présentent une large gamme de couleurs et sont très utilisés, les colorants anthraquinoïques, les colorants de la famille du triphénylméthane, les colorants indigoïdes.

I.3.2. Les Phénols

Le terme « phénol » regroupe un ensemble de molécules benzéniques hydroxylées diversement substituées et de ses homologues supérieurs (methylphénols(crésols), diméthylphénols(xylénols), nitrophénols, chlorophénols, etc.).

Les phénols sont des substances organiques très répandues dans notre environnement et présentent une toxicité élevée pour de nombreuses espèces. Les principales sources d'émission de phénol et de crésols dans la troposphère sont les rejets automobiles, la combustion du bois et les rejets industriels. Mais ils sont aussi trouvés dans l'atmosphère de manière plus discrète par la fabrication et l'utilisation de produits chimiques comme les résines, les désinfectants, les insecticides ou fongicides. Les phénols et crésols sont aussi formés dans l'atmosphère par des réactions photochimiques d'alkylbenzène en phase gazeuse [17].

I.3.3. Leurs impacts environnementaux

La pollution des eaux par les composés organiques est un problème qui se pose fréquemment à nos jours, les colorants et les phénols sont relativement persistants et récalcitrants à la biodégradation et beaucoup plus difficiles à dégrader que des nombreux autres contaminants organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.4. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

I.4.1. Introduction

Sur le plan environnemental : les procédés d'oxydation avancée (POA) se présentent aujourd'hui comme une alternative aux méthodes classiques devenues inefficaces pour éliminer des polluants organiques persistants. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyle $\bullet\text{OH}$. Une variété de techniques de traitement efficaces pour les composés organiques en solution aqueuse a été proposée dans la littérature : la photolyse directe, l'irradiation d'UV en présence de H_2O_2 , le réactif de Fenton et le TiO_2 comme photocatalyseurs.

I.4.2. GÉNÉRATION DES RADICAUX \bullet OH

I.4.2.1. Réactivité des radicaux \bullet OH

Une fois produit en milieu homogène (photolyse de H_2O_2 à 254 nm), ou en milieu hétérogène (activation d'un semi conducteur : le TiO_2 par un rayonnement à 365 nm). Le radical hydroxyle (\bullet OH) est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est le plus élevé $E^\circ [\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2] = 2,8 \text{ V}$ Tableau (I.2). C'est pourquoi l'oxydation par \bullet OH a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancée.

Tableau I.2 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau.

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
$\text{HO}\bullet$	2,8
$^1\text{O}_2$	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
$\text{HO}_2\bullet$	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

I.4.2.2. Mode d'action des radicaux hydroxyle

Le radical hydroxyle \bullet OH est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux se caractérisent par leur grande réactivité et leur faible sélectivité ; ils peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par 3 mécanismes différents :

➤ **Par abstraction d'un atome d'hydrogène :**

Le radical \bullet OH réagit sur ces substances par arrachement d'un atome d'hydrogène. Cette réaction conduit à la formation d'un radical $\text{R}\bullet$ et d'une molécule d'eau ; elle est considérée comme l'étape cinétiquement limitante :



La réactivité de ces composés est liée à certains facteurs comme l'effet inducteur et l'effet de résonance, donc à la position de l'atome d'hydrogène par rapport à un groupement actif comme (OH, COOH, NH₂ etc...). A ce titre *ANBAR et coll* [18] ont observé que les alcools ont une vitesse de réaction avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ plus élevée qu'avec les ions carboxylates.

➤ **Par addition électrophile sur la double liaison :**

Dans ce cas, le radical $\bullet\text{OH}$ réagit sur le cycle aromatique comme un substituant électrophile en s'additionnant sur les doubles liaisons ; ce qui conduit donc à la formation du radical hydroxycyclohexadienyle [19].



Cette réaction conduit à la formation d'un composé hydroxylé. C'est aussi une substitution électrophile aromatique [18]. En présence de substituent, l'attaque des radicaux $\bullet\text{OH}$ se produit de préférence sur les sites *ortho* ou *para* et faiblement sur les sites *méta* [20]. De plus, cette réactivité varie selon le caractère donneur de ces substituants. Ainsi, en présence de groupements donneurs d'électrons, l'attaque des radicaux $\bullet\text{OH}$ se produit en grande majorité sur le site *para*.

➤ **Par transfert d'électrons :**

Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique [16]. Donc, il y a formation des ions de très grande valence ou formation d'un atome ou radical libre si l'ion mono-négatif est oxydé [22].



I.4.2.3. Constante de vitesse de réaction:

Les constantes cinétiques de réaction de radicaux $\bullet\text{OH}$ sur les substrats organiques ont été estimées à partir des expériences de radiolyse pulsée (génération de radicaux $\bullet\text{OH}$) par la méthode de cinétique compétitive. Elles varient de $5 \cdot 10^6$ à 10^{10} L .mol⁻¹.s⁻¹ à température ambiante [21-22] Tableau (I.3).

Tableau I.3 : Constantes cinétiques de réaction hydroxyles sur quelques composés organiques aromatiques et aliphatiques.

Composé	Constante cinétique $M^{-1}.s^{-1}$	Composé	Constante cinétique $M^{-1}.s^{-1}$
Acide formique	$1,3 \times 10^8$	Benzène	$7,8 \times 10^9$
Acide acétique	$9,2 \text{ à } 23 \times 10^6$	Phénol	$6,6 \text{ à } 14 \times 10^9$
Méthanol	$9,7 \times 10^8$	Chlorobenzène	$4,5 \text{ à } 10 \times 10^9$
Chloroforme	$5 \text{ à } 14 \times 10^6$	Nitrobenzène	$3,9 \times 10^9$
Dichlorométhane	$5,8 \times 10^7$	Benzaldéhyde	$4,4 \times 10^9$
Trichloréthylène	$4 \text{ à } 4,3 \times 10^9$	Acide benzoïque	$4,3 \times 10^9$

D'après ce tableau on constate que :

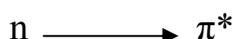
- Les constantes de vitesse obtenues avec les substances aliphatiques insaturées sont plus élevées que celles obtenues avec les substances aliphatiques saturées.
- Les constantes de vitesse des substances saturées sont plus faibles que celles des substances aromatiques.
- Les constantes de vitesse sont un peu plus élevées en présence des substituants donneurs (-OH, -NH₂, -Cl) qu'en présence de substituants attracteurs (-COOH, NO₂⁻) pour les substances aromatiques.

I.4.3. Photolyse directe

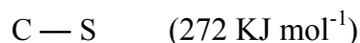
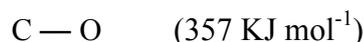
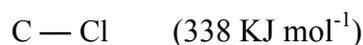
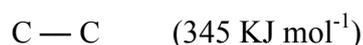
La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour le traitement de certains colorants. En effet, de par leur caractère aromatique, les colorants absorbent la lumière du soleil dans le visible et dans la région UV. Par la suite, ils peuvent être rapidement dégradés par photolyse.

L'irradiation en milieux aqueux d'un composé organique dans le domaine de son spectre d'absorption peut conduire à une réaction chimique qui procède par deux voies principales :

- Soit par le transfert d'un électron d'une orbitale moléculaire dans une autre énergétiquement plus élevée (600 à 300 KJ mole⁻¹) pour provoquer diverses transitions électroniques :



- Soit par la rupture des liaisons simples telles que :



La vitesse de photodégradation des composés organiques dépend principalement de l'intensité de la lumière absorbée, du coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde d'excitation, et du rendement quantique de la réaction.

I.4.4. Couplage UV / H₂O₂

Le procédé d'irradiation par rayonnement ultra-violet (notamment UV_{254nm}) peut dégrader certains composés (dits « photolysables »), mais présente une faible capacité de minéralisation et par conséquent, une forte probabilité de formation de sous-produits ou composés intermédiaires.

Une voie d'amélioration de l'efficacité de ce procédé consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène dans le milieu. En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyle à des vitesses et concentrations contrôlables.

I.4.4.1. Formation du radical hydroxyle

L'énergie des photons aux longueurs d'onde de 200 à 280 nm est suffisamment élevée pour provoquer la décomposition de H₂O₂ en radicaux hydroxyle, à raison de deux moles de •OH formées par photon absorbé [23-24].



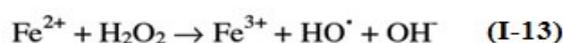
Cette production efficace et rapide de radicaux hydroxyle permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques (en particulier des composés peu photolysables comme le nitro-4 phénol et l'acide succinique) est donc l'oxydation par les radicaux •OH. Ainsi, la vitesse d'oxydation chimique du contaminant est cinétiquement limitée par la formation des radicaux hydroxyle. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène.

I.4.5. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)

Fenton décrit à la fin du 19^e siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [25]. Par la suite, d'autres travaux ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} appelée alors «réactif de Fenton», constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [26]. Ce n'est que plus tard que Haber et Weiss [27] ont mis en évidence la formation du radical hydroxyle comme responsable de l'oxydation des différentes molécules organiques. Ce dernier est formé en milieu acide selon la réaction ci-dessous :



D'autres mécanismes, communément admis peuvent avoir lieu lors d'une réaction de fenton :



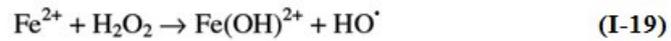
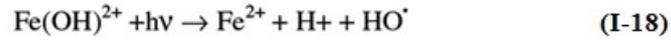
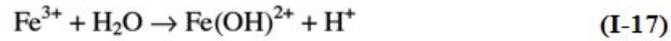
Pour des valeurs de pH comprises entre 0 et 3, les Équation I-13 et Équation I-15 sont prédominantes pour un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ égal à 1/2. Lorsque ce rapport augmente, l'Équation I-14 est favorisée [28].

Le principal désavantage du procédé Fenton est la nécessité de maintenir le pH acide (pH < 3 à 4), sinon les ions fer III précipitent sous forme hydroxyde.

I.4.6. Le procédé photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$)

Dans le cas du réactif de Fenton, les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation [29]. Cette amélioration résulte d'une régénération photoinduite du fer ferreux et l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle.

Dans les conditions optimales de pH (pH : 3-4), l'ion fer (III) se trouve en grande partie sous forme $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région $250 < \lambda < 400$ nm nettement mieux que l'ion Fe^{3+} . La réduction photochimique de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ en solution aqueuse permet de produire des $^\bullet\text{OH}$ supplémentaires d'une part, de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+} d'autre part :



La vitesse de photoréduction de Fe (III) ainsi que la vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo-réactivité.

L'ensemble des études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement photo-Fenton dépend de plusieurs paramètres notamment les concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 ainsi que l'intensité lumineuse. La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 présents dans le mélange réactionnel [30]. Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que H_2O_2 ait complètement réagi.

I.4.7. La photocatalyse hétérogène

I.4.7.1. Introduction

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

Différentes applications spécifiques à la photocatalyse existent :

- application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...).
- purification et potabilisation de l'eau.
- élimination des odeurs.
- détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel.
- décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

I.4.7.2. Catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si celui-ci est un solide, il est capable alors de créer des intermédiaires actifs d'un type différent les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface). La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface. La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

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

proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

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

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

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

Transfert des produits quittant le catalyseur.

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

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

I.4.7.3. Dioxyde de titane

Parmi une grande variété de semi-conducteurs, le dioxyde de titane TiO_2 est à l'heure actuelle le photocatalyseur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, de sa non toxicité et son prix de revient relativement bas.

Le TiO_2 existe sous trois formes cristallines: anatase, rutile et brookite. L'anatase et le rutile sont les formes les plus utilisées vue leur grande efficacité dans le traitement des eaux usées.

Les succès dans l'utilisation du TiO_2 résident dans les faits suivants :

- ✓ car thermiquement stable, le processus se produit dans les conditions ambiantes,
- ✓ la photocyclisation des intermédiaires est minimisée ou complètement évitée,
- ✓ la minéralisation des substrats est toujours complète jusqu'à l'obtention du CO_2 [31].

- ✓ peu coûteux,
- ✓ moins polluant,
- ✓ peut être fixé sur des supports convenables.

I.4.7.4. Principe de la photocatalyse

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. Le processus est présenté sur la figure (I-6).

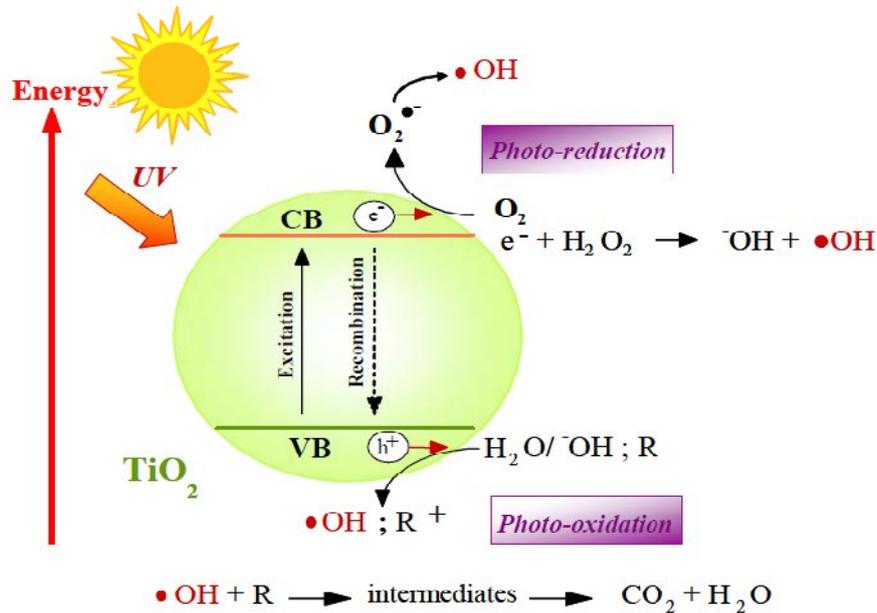
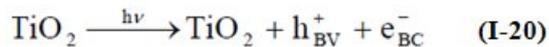
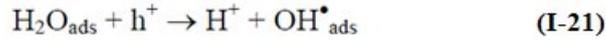


Figure I.6 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

Un électron passe de la bande de valence vers la bande de conduction créant le couple électron-trou positive qui migre à la surface de la particule du semi-conducteur où des réactions d'oxydoréductions auront lieu.



Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et des produits organiques R eux aussi adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions sont présentées à l'aide des réactions (I- 21) à (I- 23) pour former alors des radicaux hydroxyle $\bullet\text{OH}$ et R^\bullet (d'après [32]) :



Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes [33]. Cette réaction (I-24) 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 trou/électron, cette réaction est très rapide, de l'ordre de la picoseconde [34] :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [35].

I.4.7.5. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène par le TiO_2 est influencée par un grand nombre de facteurs. Ainsi, pour obtenir une bonne activité photocatalytique il est nécessaire de travailler dans les conditions suivantes :

- en présence d'accepteurs d'électrons tels que O_2 ou H_2O_2 pour diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. La recombinaison des charges est également diminuée en présence d'ions métalliques en solution.
- être en milieu acide ou basique pour que le TiO_2 ait une charge de surface (en fonction du polluant à détruire). Cette charge permet d'augmenter et aussi de diminuer l'adsorption des polluants sur le catalyseur.
- la concentration en catalyseur doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluants mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement.

I.5. TRANSFORMATION PHOTOINDUITE (PHOTOSENSIBILISATION)

I.5.1. Introduction

La transformation photochimique est l'une des principales voies de dégradation des polluants organiques non-hydrolysables et peu biodégradables. Cette voie réactionnelle peut être de deux types : on parle de phototransformation « ou photolyse directe » si le polluant absorbe lui-même les radiations solaires et de phototransformation photoinduite « ou photosensibilisée » lorsque les polluants n'absorbent pas la lumière solaire. Leur phototransformation peut être sensibilisée ou induite par excitation d'autres espèces chromophores : composé photosensibilisateur, acides humique et ions nitrates et nitrites qui peuvent conduire à la formation d'espèces réactives capables de transformer les polluants organiques.

I.5.2. La photosensibilisation

La photosensibilisation peut être définie comme un processus au cours duquel l'activation par la lumière d'un chromophore (le photosensibilisateur) va modifier chimiquement une molécule différente (le substrat). Idéalement, le photosensibilisateur devrait jouer un rôle de catalyseur : il devrait se régénérer suite à son interaction avec le substrat et ne devrait pas interférer avec l'issue de la réaction. En photobiologie et en photomédecine, la terminologie « action photodynamiques » est réservée aux réactions de photosensibilisation consommant de l'oxygène moléculaire [36].

Plusieurs composés organiques, ou inorganiques peuvent jouer le rôle de photosensibilisateur. Le composé sensibilisateur peut être une cétone, un colorant, un pigment, ou des combinaisons de ceux-ci. les colorants coumariniques (par exemple des cétocoumarines comme la Coumarine), les colorants xanthéniques (par exemple le Rose Bengale et la Rhodamine, la fluorescéine, l'éosine,), les colorants acridiniques, les colorants thiazoliques, les colorants thiaziniques (par exemple le Bleu de méthylène et le Violet de Méthylène), les colorants oxaziniques (par exemple le Bleu basique et le Chlorure de Bleu de Nil), les colorants aziniques (par exemple l'Orange de méthyle) et des porphyrines (hématoporphyrine) et les phthalocyanines [37] Figure (I.7).

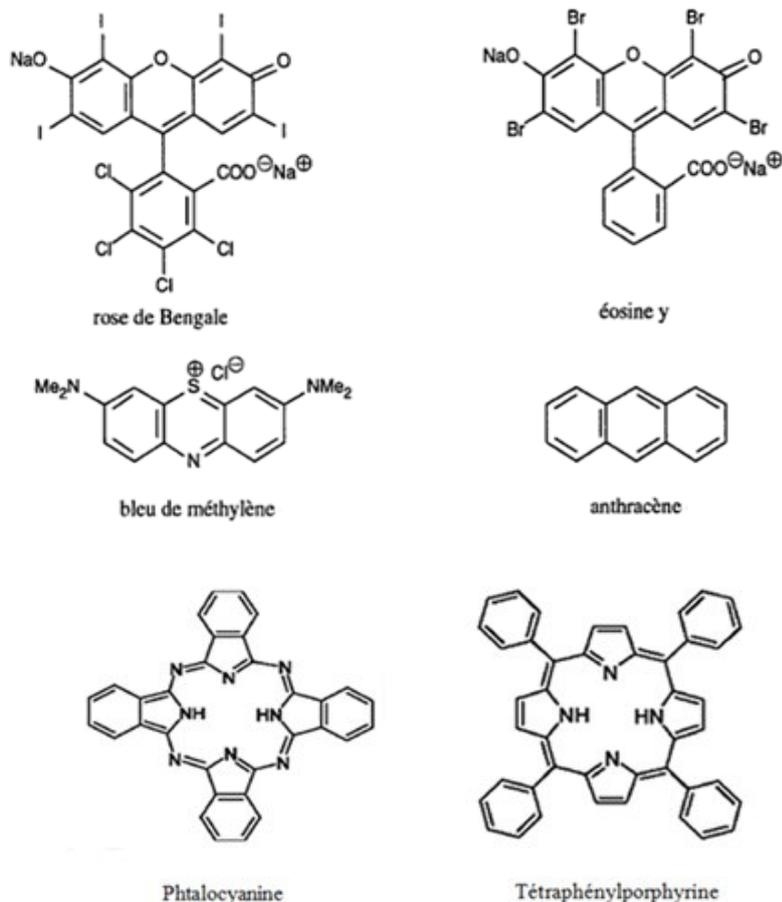


Figure I.7 : Structures des colorants photosensibilisateurs.

I.5.3. Propriétés idéales d'un photosensibilisateur

Les propriétés idéales d'un photosensibilisateur [38] :

- Toxicité du photosensibilisateur à l'obscurité nulle ou faible,
- Bonne sélectivité tumorale, clairance rapide de façon à limiter la photosensibilisation des tissus sains,
- Composition constante, de préférence pure et facile à synthétiser,
- Rendement quantique en état triplet élevé,
- Absorption dans la région rouge du spectre de la lumière visible permettant d'augmenter la profondeur d'irradiation.

I.5.4. Généralités sur les mécanismes de photosensibilisation

Les mécanismes de photosensibilisation sont initiés par l'absorption de lumière par un photosensibilisateur (P), qui, sous l'effet de cette irradiation, passe à un état excité (P*). En présence d'oxygène, deux réactions dites de type I et II, faisant intervenir le photosensibilisateur à l'état excité, entrent en compétition. Selon la définition établie par Foote [39], le mécanisme de type I implique l'interaction directe du photosensibilisateur à l'état excité avec le substrat (S) alors que, dans un processus de type II, le photosensibilisateur à l'état excité réagit d'abord avec l'oxygène moléculaire pour former des espèces réactives de l'oxygène susceptibles d'initier d'autres réactions Figure (I.8).

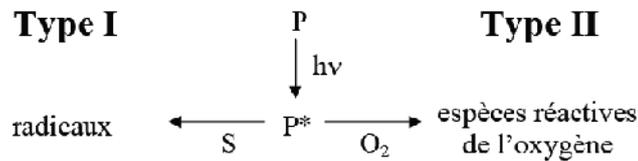
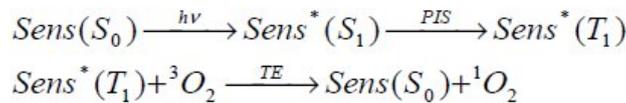


Figure I.8 : Les réactions photochimiques de type I et II de photosensibilisateur.

I.5.4.1. Mécanisme de production de l'oxygène singulet

La photosensibilisation commence par l'absorption d'un photon par un sensibilisateur (noté *Sens*), qui passe alors d'un état fondamental singulet (S_0) à un état excité triplet (T_1) par passage intersystème (*PIS*). Ensuite, le sensibilisateur excité (T_1) active l'oxygène par un transfert d'énergie (*TE*), le faisant passer d'un état fondamental triplet (3O_2) à un état excité singulet (1O_2) [40]. Cette réaction de photosensibilisation peut alors se résumer par les équations suivantes :



Les états excités du sensibilisateur peuvent également perdre leur énergie par des processus radiatifs ou non. Ainsi l'état excité singulet (S_1) peut revenir à l'état fondamental (S_0) par désactivation fluorescente (F1) ou par conversion interne (CI) tandis que l'état excité triplet (T_1) se désactive par phosphorescence (Ph) ou par passage intersystème (PIS). Figure (I.9).

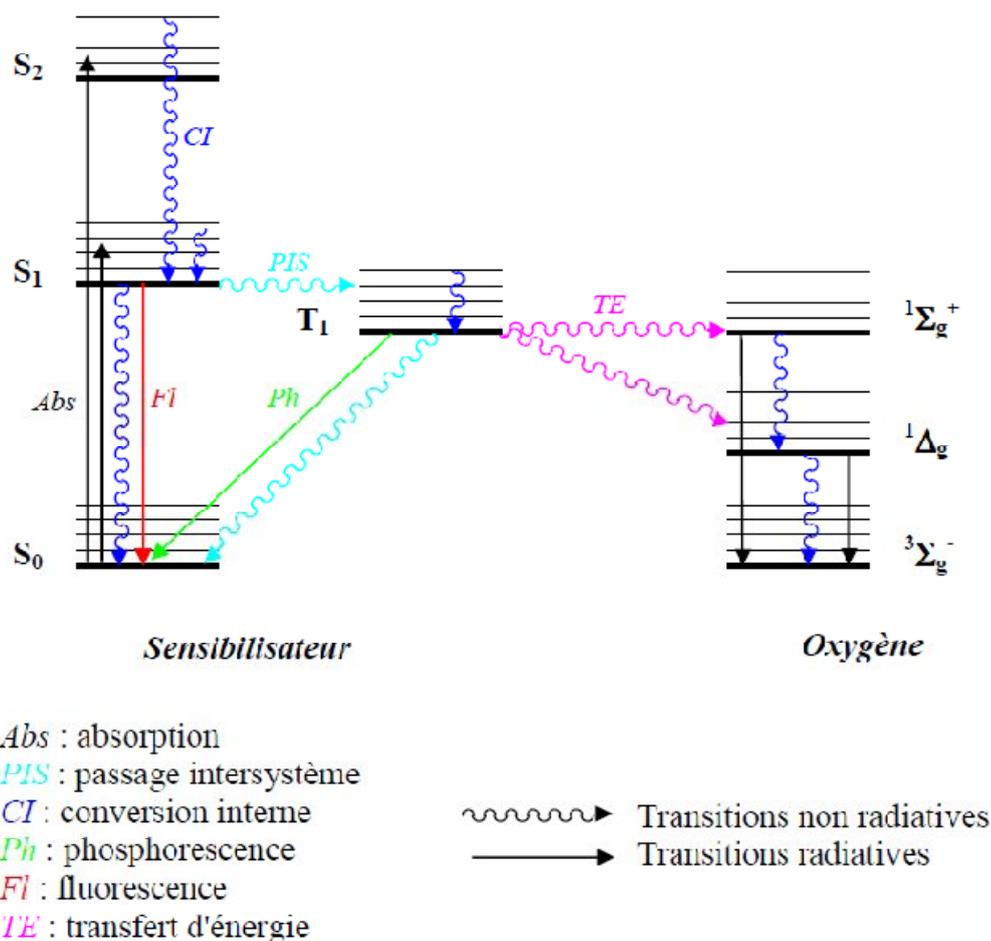


Figure I.9 : Production d'oxygène singulet par photosensibilisation.

I.5.5. L'oxygène singulet

C'est en 1867 que Fritzsche rapporte pour la première fois la réaction de l'oxygène singulet lorsqu'il observe la formation d'un précipité dans une solution de 2,3-benzanthracène exposée à la lumière et à l'oxygène [41]. À ce moment, la nature du réactif et du produit est encore inconnue et la réaction ne provoquera que peu d'intérêt jusqu'aux travaux de Dufraisse et Windaus 60 ans plus tard. La structure de l'oxygène singulet restera le sujet de débat jusqu'à ce que Foote établisse sans équivoque son identité en 1968 [42]. L'importance des réactions de l'oxygène singulet a depuis été reconnue en biochimie, chimie organique, chimie alimentaire et chimie environnementale et en médecine [43]. Outre son rôle dans les réactions de photo-oxydation, l'oxygène conduit également à la désexcitation des états excités par collision, inhibant la luminescence (phénomène d'inhibition) de diverses molécules organiques [44].

I.5.5.1. Etats électroniques de l'oxygène

La molécule d'oxygène O_2 possède 12 électrons : quand toutes les orbitales liantes et non liantes sont occupées, il reste deux électrons qu'il faut placer dans les orbitales antiliantes de plus basse énergie (π_x^* et π_y^*). Dans l'état fondamental, un de ces électrons occupe l'orbitale π_x^* et l'autre orbitale π_y^* ; leurs spins sont parallèles : ceci minimise l'interaction électrostatique et donne un état fondamental triplet, symbolisé par $^3\Sigma_g^-$. Figure (I.10).

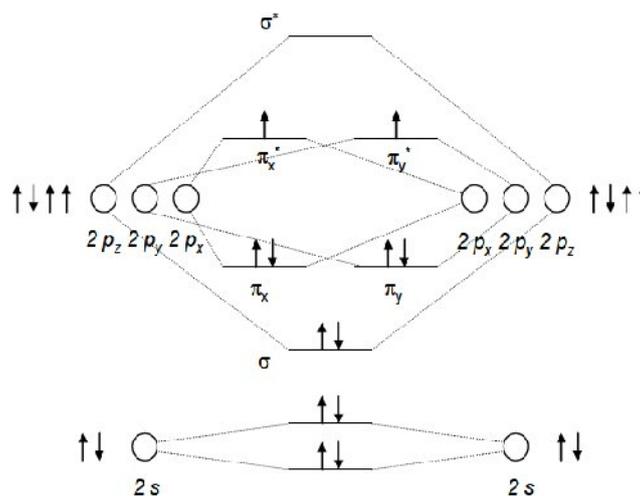


Figure I.10 : Diagramme électronique de l'oxygène à l'état fondamental ($^3\Sigma_g^-$).

En raison du caractère triplet de son état fondamental, l'oxygène non excité est paramagnétique et sa présence facilite les processus impliquant un changement de multiplicité. Les deux premiers états excités de l'oxygène sont des états singulet dont les énergies sont $22,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $37,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour les états $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$ respectivement [45]. Les transitions $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ et $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ étant interdites, l'état excité $^1\Sigma_g^+$ possède un très court temps de demi-vie de 10^{-12} secondes. Il se transforme en solution en l'état $^1\Delta_g$ qui possède une durée de demi-vie plus longue de 10^{-3} à 10^{-6} seconde. Ce dernier (1O_2), étant plus stable, est utilisé dans la plupart des réactions de photooxydation.

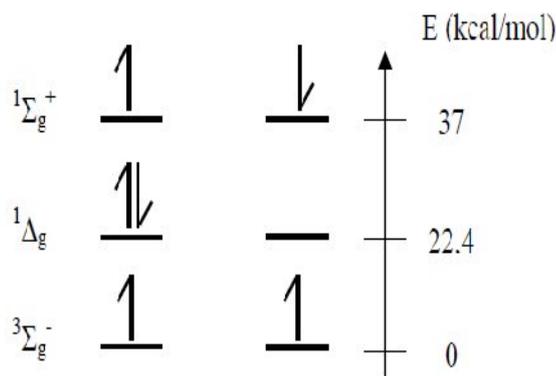


Figure I.11 : Les plus hautes orbitales moléculaires occupées de l'oxygène dans ses états triplet et singulet.

I.5.5.2. Propriétés

L'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) est une espèce chimique excitée de l'oxygène qui prend naissance lors de réactions photodynamiques. Sa durée de vie est courte, de l'ordre de quelque 10^{-6} secondes, mais c'est une espèce particulièrement réactive. Sa présence dans le milieu réactionnel conduit essentiellement à des réactions d'oxydation de substrat.

Wilkinson et *coll* [46] ont publié une volumineuse compilation des constantes de décroissance de $^1\Delta_g$ selon les milieux solvants, ce sont les solvants de fréquence vibrationnelle les plus élevées qui permettront la disparition la plus rapide de $^1\Delta_g$. L'eau est ainsi un très mauvais solvant pour la formation de l'oxygène singulet. Sa durée de vie y est 20 à 100 fois inférieure à celle dans le chloroforme par exemple, Tableau (I.4).

Tableau I.4 : Les durées de vie de l'oxygène singulet en fonction du solvant [5-46].

Solvant	Durée de vie (μs)
Eau	3,3 à 7
Acétone	34 à 65
Acétonitrile	54 à 59
Benzène	25 à 32
Chloroforme	160 à 265
Hexafluorobenzène	9400
Méthanol	9.5

L'oxygène singulet est une molécule très réactive, il existe par conséquent beaucoup de molécules (quencher) capables de désactiver (réaction de quenching) [47-48].

L'oxygène singulet est capable d'oxyder, sans catalyse, diverses molécules biologiquement importantes. Quatre types de réactions intéressent les biochimistes et biologistes [49]:

- Les cycloadditions [4+2] (Diels-Alder)
- les ène réactions (réactions de Schenck)
- les cycloadditions [2 + 2]
- les cycloadditions 1,4

I.5.5.3. Application

Les sensibilisateurs d'oxygène singulet jouent un rôle prépondérant dans de nombreux processus de photooxydation naturels, comme la photodégradation des polymères, la purification des eaux, etc. Leur emploi comme source d'oxygène singulet s'étend aussi bien à des réactions à l'échelle préparative que pour des utilisations médicales (photothérapie du cancer).

Dans l'environnement, c'est surtout l'oxydation photochimique ou photosensibilisée qui peut concourir à la transformation des hydrocarbures exposés à la lumière solaire dont le rayonnement ultraviolet excite certaines molécules. Plusieurs mécanismes réactionnels peuvent être impliqués :

- 1) activation de l'oxygène moléculaire par une molécule de sensibilisateur excitée, produisant de l'oxygène singulet qui réagit avec une molécule d'hydrocarbure pour former un hydroperoxyde qui se décompose lui-même en radicaux initiateurs de chaînes sous l'effet de radiation UV ; un exemple de sensibilisateur est le bleu de méthylène;
- 2) réaction photochimique d'un sensibilisateur avec l'oxygène moléculaire, produisant des radicaux oxydés qui initient l'oxydation radicalaire en chaîne d'un hydrocarbure ; un exemple de sensibilisateur est le 1-naphtol ;
- 3) excitation d'une molécule de sensibilisateur et réaction avec une molécule d'hydrocarbure pour former des radicaux qui réagissent avec l'oxygène moléculaire pour former des radicaux oxygénés initiateurs de chaînes ; un exemple de sensibilisateur est le xanthane qui peut initier l'oxydation de paraffine.

I.6. LA PHOTOCATALYSE SUR QUELQUES HETEROJONCTIONS A BASE DE TiO₂

I.6.1. Introduction

La photocatalyse hétérogène avec TiO₂ sous l'action de la lumière solaire est une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées et pour la potabilisation de l'eau. Cependant l'efficacité globale du TiO₂ est limitée à la région de l'Ultraviolet ($\lambda < 400$ nm), qui ne représente que 4% de l'énergie solaire arrivant à la surface de la terre. Ainsi, l'élargissement du spectre d'absorption du TiO₂ vers le visible est devenu un déficit capital dans la recherche sur les photocatalyseurs et est l'objectif principal de ce travail.

I.6.2. Dioxyde de titane au domaine visible

Le TiO₂ est un très bon catalyseur pour l'application en photocatalyse ; cependant la largeur de sa bande interdite (3,2 eV) exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 380 nm. Ce domaine représente une faible partie (entre 3 et 4%) du spectre solaire comme présenté dans la figure (I.12). Ceci limite significativement l'utilisation de la lumière solaire comme source d'irradiation (ou d'activation) en photocatalyse.

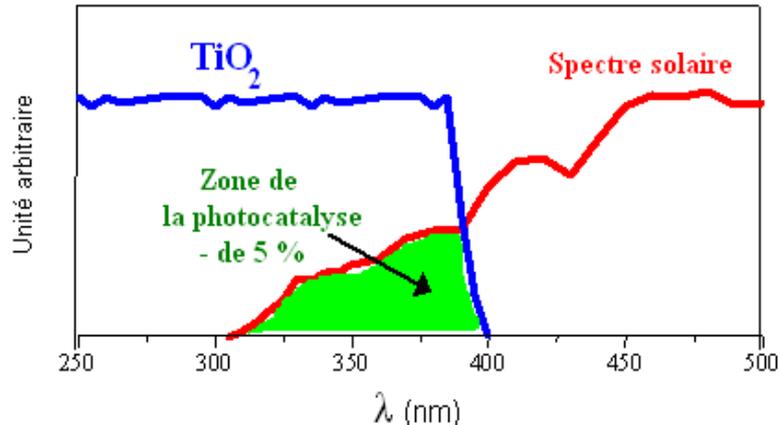


Figure I.12 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO₂ [50].

Cependant, le TiO₂ présente deux problèmes majeurs : **i)** Sa bande interdite relativement grande (3,2 eV) fait de lui un matériau inadapté pour une exploitation maximale du spectre solaire ou l'émission maximale se situe à 1.6 eV. **ii)** un faible rendement quantique de conversion de la lumière dû à un fort taux de recombinaison des charges (électron et trou). Trois stratégies de modification des propriétés physiques (bande interdite, transfert de charges) de TiO₂ sont à notre avis très prometteuses, elles concernent :

- ✓ le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux pour élargir la gamme d'absorption vers le visible [51-57].
- ✓ l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) pour limiter la recombinaison des charges.
- ✓ La sensibilisation de TiO_2 par des colorants ou par la formation de jonction.

1.6.3. Dopage du dioxyde de titane

Le procédé de photocatalyse utilisant le TiO_2 est limité principalement par le fait que le catalyseur absorbe très peu dans le domaine visible ainsi que par la recombinaison rapide des paires électron-trou positifs après que celles-ci aient été créées [52]. Pour remédier à cela, de nombreux chercheurs ont envisagé la possibilité de doper le TiO_2 afin de modifier ses propriétés.

➤ **Elargissement de l'absorption au domaine visible :**

L'association au TiO_2 de semi-conducteurs possédant une bande interdite plus petite permet d'élargir le domaine d'absorption au visible. Ainsi, en phase liquide, la dégradation du phénol, du 2-chlorophenol et du pentachlorophenol a été observée pour des longueurs d'onde λ supérieures à 406 nm en présence de $CdS-TiO_2$ [53]. Le couplage de WO_x ($x = 2-3$) avec le TiO_2 permet la destruction du bleu de méthylène pour λ supérieure à 400 nm [54]. Par ailleurs, l'association de deux semi-conducteurs, ou plus, permet également de diminuer la recombinaison des charges du fait que celles-ci ont la possibilité de passer d'un semi-conducteur à l'autre.

Bessekhouad et coll [55], ont montré que les hétérojonctions CuO/TiO_2 , Bi_2O_3/TiO_2 et $ZnMn_2O_4/TiO_2$, sont capables d'absorber dans la lumière visible (respectivement, jusqu'à 650, 460 et 1000 nm) et d'avoir une bonne activité photocatalytique. Des études antérieures [53-56] ont montré que le système CdS/TiO_2 est efficace dans le cas de la photodégradation des solutions aqueuses de phénols et chlorophénols. En effet, ces composés exposés aux irradiations de longueur d'onde $\lambda = 320$ nm, sont dégradés en présence de TiO_2 seul, CdS seul et de la jonction CdS/TiO_2 . Mais dans la lumière visible ($\lambda > 406$ nm), le TiO_2 est inactif et la vitesse de dégradation des composés phénoliques est doublée pour la jonction CdS/TiO_2 . Ce dernier est plus efficace dans le visible.

Une autre solution pour étendre le domaine d'absorption implique le dopage des matériaux par différents ions afin d'introduire des états d'énergie intermédiaires dans la bande interdite, ce qui permet d'étendre le spectre d'absorption au spectre visible (**Tableau I.5**).

L'incorporation d'une petite quantité de ces métaux (0,1 à 5 % en masse) provoque un réarrangement des niveaux d'énergie de la bande de valence et de celle de conduction, aboutissant finalement à une diminution de l'énergie de la bande interdite. Il en résulte un déplacement de l'absorption vers le domaine visible. Dvoranová et *coll.* [57] ont ainsi observé que le TiO₂ dopé avec du chrome Cr (III), du manganèse Mn (II) ou du cobalt Co (II) (0,2 à 1% en masse) absorbait beaucoup plus dans le visible que le TiO₂ Degussa P25 pur.

Tableau I.5 : Différents ions utilisés pour le dopage de n-TiO₂.

Dopants	Références
Al, Sr, Ga, Eu, B	[58]
Al, V, Cu, Y, Ta, Nb, Mo, Ni, Pb, Ni, Cr, Zn, Cd	[59]
Li, Zn, Cd, Ce, Co, Cr, Fe, Al, Mn, Pt	[60]
Ag, Au, Pt	[61]
Ru	[62]

➤ **Diminution de la recombinaison des paires électron/trou positif**

Afin de diminuer la recombinaison des paires électron-trou positif et augmenter ainsi l'activité du TiO₂ dans le proche UV, la possibilité d'incorporer des métaux de transitions ou des métaux nobles ou simplement de les déposer à sa surface a été étudiée. L'idée a été avancée selon laquelle ces métaux réagissent avec les charges e⁻ et h⁺, diminuant ainsi la vitesse de recombinaison. De plus, les particules de métaux se trouvant à la surface peuvent servir d'anode et de cathode augmentant ainsi le transfert des charges vers la surface (Yang et *coll.*, 2002) [63].

Par exemple, Ranjit et Viswanathan [64] ont montré que l'incorporation de 1,8 % en masse de Fe (III) dans du TiO₂ obtenu par la méthode sol-gel augmentait l'activité photocatalytique de ce dernier. F.B. Li et X.Z. Li (2002) [65] ont établi que 0,75% en masse de platine (Pt) devait être déposé sur le TiO₂ (sol-gel) afin de garantir une plus grande dégradation du bleu de méthylène en phase liquide. Zhang et *coll.* (1998) ont trouvé que du platine (Pt) déposé sur Nb⁵⁺-TiO₂ augmentait la dégradation photocatalytique du chloroforme [66].

➤ **Diminution de la transformation de l'anatase en rutile :**

L'obtention de TiO_2 par la méthode sol-gel nécessite une étape de calcination qui peut provoquer la transformation plus ou moins rapide de la phase anatase en phase rutile. Or on rappelle que c'est la phase anatase qui est la plus active pour la dégradation photocatalytique. Il a été observé que l'incorporation de terres rares telles que le lanthane [67] ou de silicates [68] dans le gel avant que celui-ci ne soit calciné, permettait de ralentir le processus de transformation et donc d'obtenir un catalyseur plus actif.

I.6.4. L'association ou le couplage avec un colorant absorbant dans le visible

Dans l'oxydation photocatalytique, TiO_2 doit être irradié et excité dans une énergie UV, d'autre part, le colorant photosensible excité (la lumière visible) est capable d'injecter un électron à sa bande de conduction de TiO_2 ce qui conduit à l'oxydation photosensibilisée. Des chromophores très différents peuvent être utilisés pour photosensibiliser des semi-conducteurs. Parmi ceux-ci, on trouve des dérivés polyaromatiques (A, B, C1-3) [69-70], des anthraquinones (D, E) [69], des rhodamines (F)[55], des éosines (G)[71], des porphyrines (H) [72], ainsi que des phthalocyanines [73] et des dérivés de la chlorophylle [74].Figure (I.13).

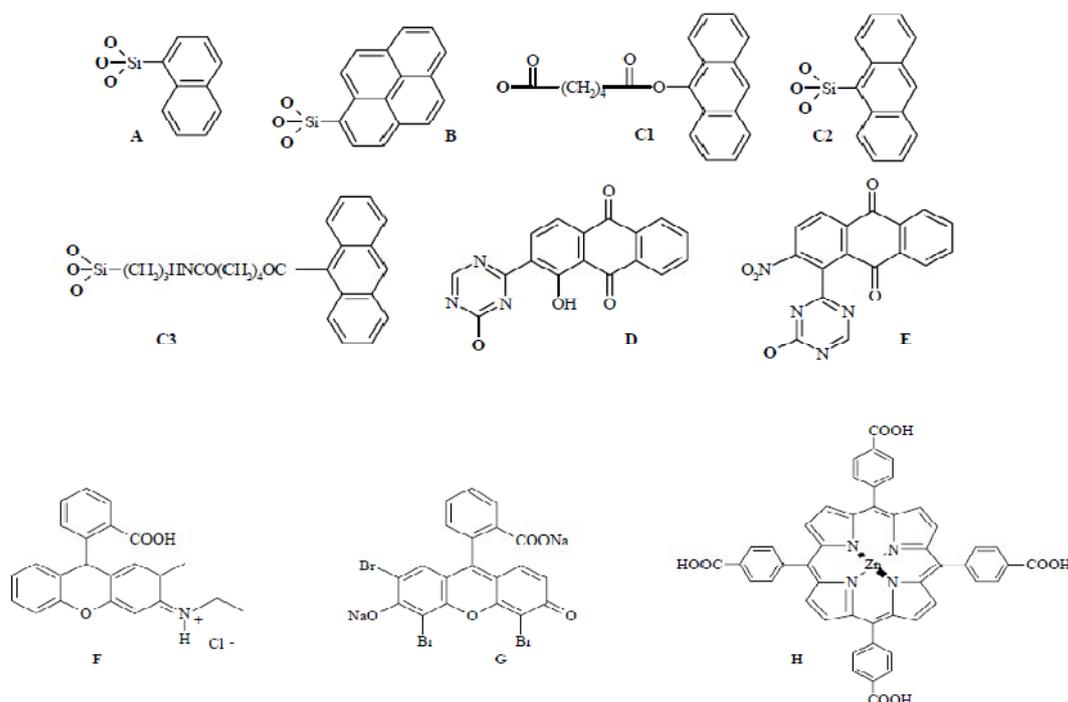


Figure I.13 : colorant ou chromophores utilisés dans la photosensibilisation d'oxydes semiconducteurs.

Chaque colorant est défini par ses bandes d'absorption spectrales et les coefficients molaires d'absorption (ϵ) correspondants. Une telle diversité de colorants s'explique par la nécessité d'optimiser, d'une part, l'absorption du chromophore pour qu'elle soit la plus large possible dans la gamme du spectre solaire et d'autre part, d'accroître ϵ , permettant ainsi une plus grande absorption des photons traversant le matériau photosensibilisé.

I.6.4.1. Augmentation l'efficacité de l'excitation photonique

L'association ou le couplage avec un colorant absorbant dans le visible, il est possible d'augmenter l'efficacité de l'excitation photonique avec l'utilisation d'un colorant ou sensibilisateur chimisorbé ou physisorbé à la surface du semi-conducteur. C'est aussi un moyen d'élargir la gamme de longueur d'onde d'irradiation du sensibilisateur dont l'excitation est suivie d'un transfert de charge vers le semi-conducteur, produisant ainsi la forme oxydée du sensibilisateur et un électron de conduction [75].

N.serpone, E. borgarello et M. Gratzel sont les premiers à avoir mis en évidence le transfert d'électrons entre particules et à l'avoir rapidement appliqué à l'amélioration des processus de réductions sur TiO_2 [75]. Ce phénomène peut aussi être appliqué par des processus de photooxydation.

Plusieurs chercheurs ont axé leurs investigations sur l'amélioration de l'activité photocatalytique dans le visible par des colorants sensibilisateurs Tableau (I.6).

Tableau I.6 : Exemples de sensibilisation de quelques semi-conducteurs par sensibilisateur à la lumière visible.

Sensibilisateurs \ Substrats	Références
Rose Bengale \ ZnO	[76]
Rose Bengale \ TiO_2	[77]
Ru (bpy)_3^{2+} \ $\text{TiO}_2, \text{SnO}_2$	[78]
Eosine Y \ ZnO	[79]
Rhodamine B \ $\text{SnO}_2, \text{TiO}_2$	[55]
Eosine Y, Phloxine B, Erythrosine, Rose bengal, metal tetraphenyl-porphyrine \ ZnO, TiO_2	[80]
Méthyle Viologen \ CdS	[81]
Rose Bengale \ CdS, ZnO, TiO_2	[82]

I.6.4.2. Mécanisme de transfert d'électrons

Il est possible de substituer le colorant organique par un semi-conducteur à bande interdite réduite susceptible d'agir comme sensibilisateur [83]. Le système est formé alors d'une jonction entre deux semi-conducteurs. Dans cette configuration un certain nombre d'avantages sont obtenus par rapport à l'utilisation de colorant organique [84-85] :

1. Force motrice d'injection d'électrons peut être optimisée à travers l'effet de confinement ;
2. Le sensibilisateur idéal (gap de 1.5 eV) peut être plus facilement obtenu par un semi-conducteur à bande gap réduit.

L'utilisation de deux semi-conducteurs en jonction avec des bandes de conduction et de valence à des niveaux d'énergies différents est considérée actuellement comme une bonne conception d'électrode pour permettre d'une part d'améliorer la séparation des charges et d'autre part d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges pour accroître l'efficacité du transfert de charges interraciales vers le substrat adsorbé. Pour un transfert d'électrons efficace entre un semi-conducteur (considéré comme photosensibilisateur) et TiO_2 , la bande de conduction de TiO_2 doit être plus anodique que la bande correspondante du sensibilisateur.

Sous une irradiation de la lumière visible, seul le sensibilisateur est excité. Les électrons générés dans sa bande de conduction sont injectés dans la bande de conduction du TiO_2 (non activé). Si la bande de valence du sensibilisateur est plus cathodique que la bande de valence de TiO_2 , alors les trous générés restent dans le sensibilisateur et ne peuvent migrer vers TiO_2 . Ces conditions thermodynamiques favorisent le phénomène d'injection d'électrons. Une illustration de transfert d'électrons entre deux particules est représentée sur la figure (I.14).

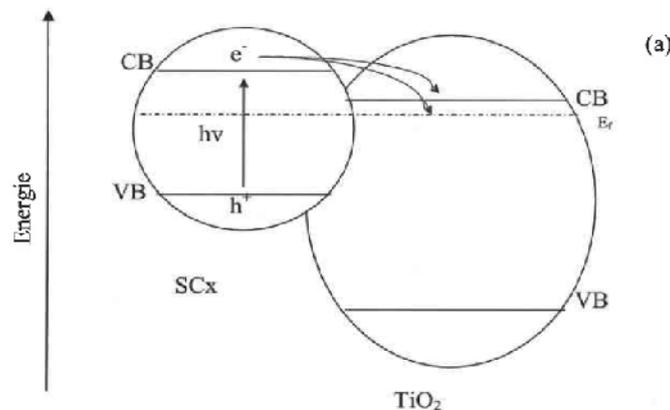


Figure I.14 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre un semi-conducteur réduit et TiO_2 en jonction sous lumière.

Quand le système est sous irradiation UV-Visible, les deux semi-conducteurs sont excités. Les électrons sont injectés du sensibilisateur vers TiO_2 comme dans le cas d'une excitation par la lumière visible. Il en résulte alors une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction de TiO_2 , car à l'injection d'électrons par le sensibilisateur s'ajoute les électrons générés naturellement par TiO_2 . L'interface TiO_2 / électrolyte est par conséquent très riche en électrons. Les trous générés dans la bande de valence de TiO_2 sont transférés vers la bande de valence du sensibilisateur. A ces derniers s'ajoute les trous générés naturellement par le sensibilisateur. Il en résulte également une grande concentration en trous à l'interface photosensibilisateur / électrolyte, Figure (I.15).

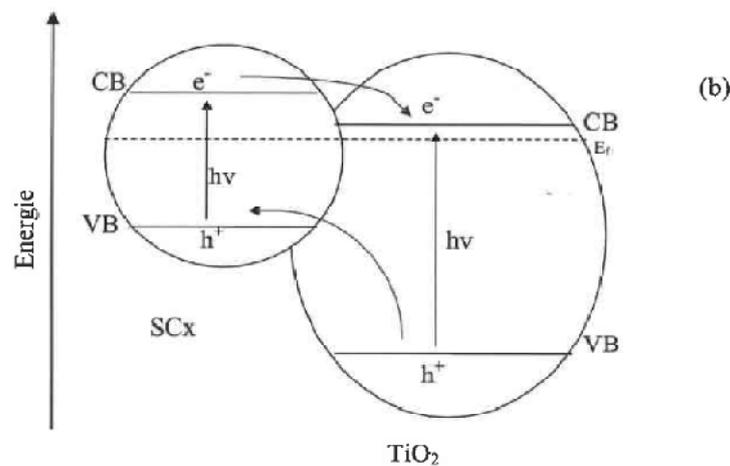


Figure I.15 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre un semi-conducteur réduit et TiO_2 en jonction sous lumière UV – visible.

Précisions :

Les processus que nous décrivons se produisent dans le cas où les bandes d'énergies des deux semi-conducteurs sont idéalement positionnées les unes par rapport aux autres et que les processus de recombinaison sont négligeables. Dans la réalité, différentes configurations de positionnement de bandes d'énergie peuvent être envisagées et les pertes de charges par recombinaison peuvent être relativement importantes.

I.7. RESULTATS ANTERIEURS RELATIFS A LA PHOTODEGRADATION DU PHENOL EN SOLUTION

I.7.1. Introduction

Le phénol réagit comme un acide faible dans l'eau, mais, en raison de son pK_a élevé (9,99), on ne s'attend pas à ce qu'il se dissocie dans la gamme du pH que l'on observe ordinairement dans le milieu naturel. Le phénol peut participer à de nombreux processus qui entraîneront sa disparition, notamment la biodégradation, la photooxydation, la photolyse et la volatilisation.

I.7.2. La photolyse directe du phénol

La photolyse du phénol a été étudiée dès 1966 [86]. L'irradiation d'une solution relativement concentrée de phénol ($2 \cdot 10^{-2} M$) à 253,7 nm, en milieu aéré ou désoxygéné conduit à la formation de nombreux produits, dont principalement des dimères et des produits d'hydroxylation, en l'occurrence l'*ortho* et le *para* dihydroxybenzène. La diminution de la concentration initiale ($C_0 = 2 \cdot 10^{-3} M$) favorise la formation des derniers composés cités, qui deviennent alors majoritaires. Les trimères et les produits trihydroxylés n'ont pas été détectés dans le milieu réactionnel.

Le mécanisme réactionnel qui a été proposé fait intervenir le radical phénoxy - qui a été généré et identifié dans des expériences de photolyse par éclair [87-88] - comme première étape de la transformation du phénol. Il a été ainsi attribué un rôle important à l'électron hydraté.

L'oxygène ne semble jouer aucun rôle, du moins dans les premières étapes de la photodégradation des phénols, puisqu'essentiellement les mêmes photoproduits ont été identifiés en milieu oxygéné et en milieu inerte, sous azote.

Aux deux valeurs extrêmes du pH (pH=1 et pH=14), la vitesse de dégradation du phénol augmente et s'accompagne de la formation d'une plus grande quantité de produits polymériques.

Par contre, l'irradiation d'une solution de phénol ($1,06 \cdot 10^{-4} M$) dans l'ultraviolet proche de la lumière solaire ($297 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$), conduit à la formation de la benzoquinone comme un seul intermédiaire détecté. La constante de vitesse de disparition du phénol, ainsi déterminée, est de $6,86 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ [89].

GUITTONEAU et coll. [90], ont obtenu une constante de disparition du phénol lors de la photolyse d'une solution $10^{-4} M$ à 253,7 nm, de $1,05 \text{ h}^{-1}$.

Le phénol, présentant un maximum d'absorption à 271 nm ($\epsilon_{271} = 2,19.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) [91], réagit plus vite dans le cas de l'irradiation à 235,7 nm qu'à des longueurs d'onde supérieures à 294 nm, ce qui explique la différence des résultats obtenus par les auteurs cités précédemment.

I.7.3. Dégradation photocatalytique du phénol

Depuis les premières expériences de photocatalyse en oxydation ménagée il y a plus de trente cinq ans à Lyon [92], de nombreuses équipes ont étudié la dégradation d'une grande quantité de composés organiques dans l'eau. La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée [93-94], car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique.

Le mécanisme de dégradation du phénol peut varier suivant la concentration initiale de ce composé. Dans une gamme de concentration inférieure à 100 mg/L, le mécanisme privilégié est l'attaque par les radicaux $\bullet\text{OH}$ et l'hydroxylation du cycle comme première étape de la dégradation [95-96]. Pour des concentrations très élevées, supérieures à 1g/L, la surface de TiO_2 est plus largement couverte par le phénol adsorbé et moins de photons parviennent à activer la surface du catalyseur. Le mécanisme de destruction du phénol par génération de radicaux hydroxyle et hydroxylations successives devient alors minoritaire. Cependant le phénol est tout de même dégradé par la formation de composés peroxydés à la surface du catalyseur [96].

En règle générale, la cinétique de dégradation photocatalytique d'un composé aromatique est influencée par le nombre, la nature électronique et dans certains cas par la position des substituants. Mentionnons le cas de l'hydroquinone et du catéchol, car ils sont détectés comme intermédiaires de dégradation du phénol dans notre étude. La plupart du temps, les positions *para*, *ortho* ou *meta* des substituants $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$ ou $-\text{COOH}$ n'influencent pas les vitesses de dégradation photocatalytique des composés aromatiques qui les portent, excepté pour la famille des dihydroxybenzènes, à laquelle appartiennent le catéchol (1,2-dihydroxybenzène) et l'hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène) ainsi que le résorcinol (1,3-dihydroxybenzène). Dans ce cas, la vitesse de dégradation photocatalytique décroît dans l'ordre résorcinol > hydroquinone > catéchol.

I.7.4. La biodégradation du phénol

La biodégradation est un processus majeur d'élimination du phénol présent dans les eaux de surface [97], pourvu que la concentration ne soit pas suffisamment élevée pour inhiber significativement ce processus [98] (ATSDR, 1989). Ananyeva *et coll.* ont fait observer que le phénol n'est pas persistant dans l'eau et qu'il est totalement biodégradé en environ 70 h [99]. On pense que sa demi-vie est de 55 h dans l'eau [100]. Dans les eaux de surface éclairées par le soleil, le phénol réagit généralement avec les radicaux hydroxyle et peroxyde ainsi que l'oxygène singulet [101]. On signale une demi-vie de 100 h dans l'hypothèse d'une réaction avec le radical hydroxyle et de 19,2 h dans celle d'une réaction avec le radical peroxyde [102]. Dans les eaux estuariennes, la photolyse est un processus mineur de transformation, particulièrement l'été, lorsque prédomine la biodégradation [97]. La demi-vie du phénol due à sa volatilisation des eaux de surface est de 3,2 mois [103]. La demi-vie estimative du phénol dans les eaux souterraines varie de 12 à 168 h [104]. De nombreux facteurs influent sur le potentiel de contamination des eaux souterraines, notamment la profondeur, le type de sol, ainsi que l'abondance des microbes [105-106].

I.7.5. Mécanisme réactionnel

I.7.5.1. Photocatalyse par TiO₂

Les mécanismes de dégradation photocatalytique du phénol ont été étudiés et en grande partie élucidés. Sobczynski *et coll.* [107] proposent un mécanisme de photodégradation du phénol en présence de TiO₂ (anatase à 99,9%, Aldrich), donné par la figure (I.16).

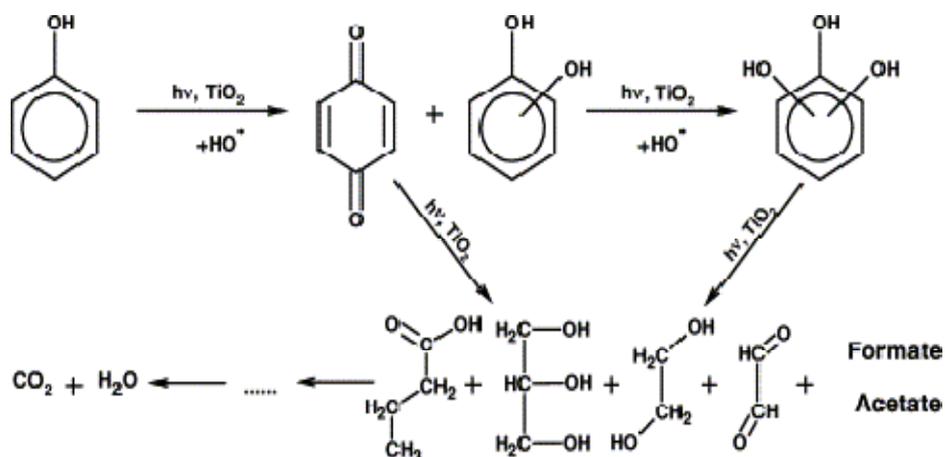


Figure I.16 : Mécanisme de dégradation photocatalytique du phénol sur TiO₂ [107].

D'autres schémas réactionnels [108-109] prenant en compte d'autres intermédiaires, ont été proposés par différents auteurs. Sobczynski et *coll.* [107] proposent un mécanisme de dégradation du phénol jusqu'à sa minéralisation Figure (I.16). Les intermédiaires aromatiques détectés sont le catéchol, l'hydroquinone, la p-benzoquinone et le résorcinol. Quatre acides aliphatiques ont aussi été identifiés en plus de la présence d'acides formique et acétique. Les auteurs n'ont pas recherché de composés polycycliques issus de la polymérisation d'intermédiaires aromatiques hydroxylés. En revanche, Peiró et *coll.*, décrivent les premiers intermédiaires réactionnels aromatiques, obtenus lors de la dégradation du phénol à pH=3 avec TiO₂ Degussa P25 [109]. Parmi ces intermédiaires analysés à un taux de conversion de 33%, figurent de nombreux composés aromatiques issus de l'attaque du phénol par les radicaux $\bullet\text{OH}$: hydroquinone, benzoquinone, catéchol, mais aussi plusieurs composés bicycliques formés par polymérisation des intermédiaires aromatiques, rendue possible lorsque la concentration initiale en phénol est assez élevée (0,01 mol.L⁻¹, soit environ 1000 ppm). Les acides carboxyliques, sous-produits secondaires issus de la dégradation des aromatiques, n'ont pas été recherchés. Alemany et *coll.*, ont pour leur part effectué la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant des microsphères de silice enduites de TiO₂ [108]. Les premiers intermédiaires détectés sont l'hydroquinone, la benzoquinone et l'acide maléique. Les sous-produits secondaires détectés après un temps de dégradation plus important sont l'acide acétique et l'acide formique.

Selon les auteurs, le nombre d'intermédiaires détectés et la complexité du mécanisme de dégradation proposé varient mais le schéma général reste le même : hydroxylation du phénol, formation d'hydroquinone, de benzoquinone et de catéchol, polymérisation possible pour former des polyaromatiques (si la concentration initiale est élevée), dégradations successives pour former des acides carboxyliques simples (maléique, acétique, formique) puis minéralisation en CO₂ et H₂O. Par contre, aucun des auteurs n'a évalué l'impact d'un changement de catalyseur sur le mécanisme réactionnel et les intermédiaires formés.

I.7.5.2. Photooxydation par l'oxygène singlet

Les produits de réaction de l'oxygène singlet avec phénol, identifiés à partir de chromatogramme liquide ont été : p-benzoquinone (en abrégé BQ), hydroquinone (HQ), Figure (I.17).

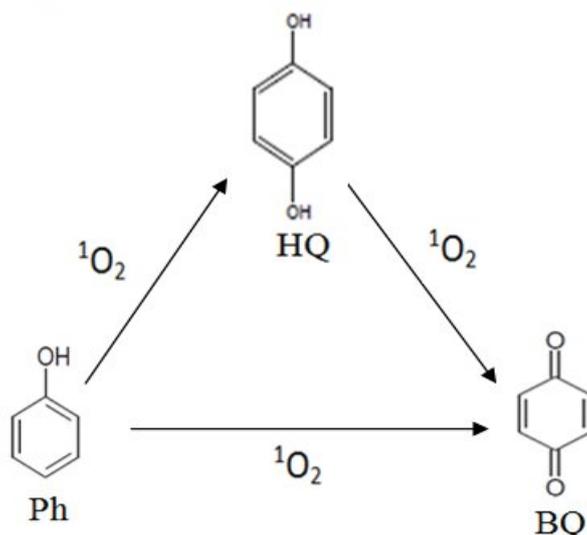


Figure I.17 : Photooxydation du phénol par l'oxygène singlet.

Certains phénols ne fournissent pas d'adduits mais désactivent l'oxygène singlet efficacement. On pense que des exciplexes peuvent conduire à la formation de paires d'ions / radicaux et à la formation d'anions superoxydes O_2^- (Figure I.18).

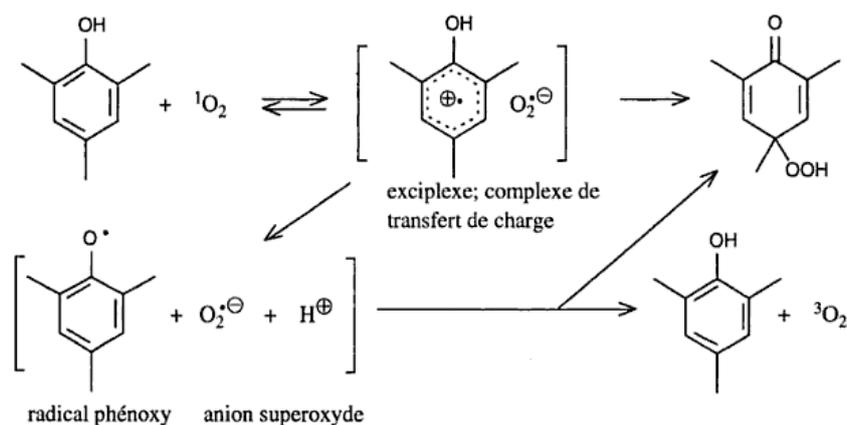


Figure I.18 : Désactivation de l'oxygène singlet par le phénol.

D'autres schémas réactionnels, ont été proposés par différents auteurs sur le processus de photo-oxydation du phénol par l'oxygène singulet, la formation de produit hydroperoxycyclohexadienone par transfert d'électrons photoinduites comme une alternative à cycloaddition [4+2] [110] Figure (I.19). L'hydroperoxycyclo-hexadienone se décompose facilement, il en résulte le p-benzoquinone. Au cours de la photo-oxydation la solution initialement incolore se transforme en brun foncé. Le spectre d'absorption UV-Visibles d'une solution colorée brune présente une bande principale à 245 nm correspondant au p-benzoquinone.

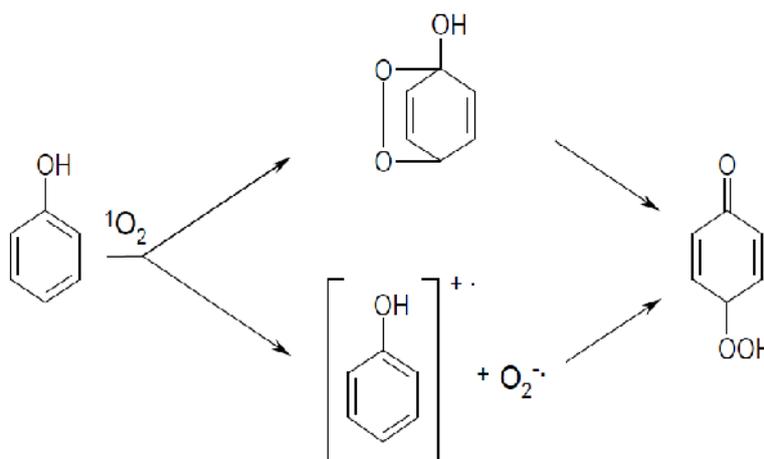


Figure I.19 : Photo-oxydation du phénol par l'oxygène singulet.

Il a été démontré que la photo-oxydation du phénol produit plus efficacement au niveau supérieur de pH [111]. Par conséquent, la réaction se produit en solution aqueuse à pH 13 ou, dans certains cas, à pH 10 dans la consommation d'environ 3,5 mol d'oxygène pour 1 mole de phénol.

Le p-benzoquinone formé par la réaction de 1 mole de phénol et 1 mol d'oxygène singulet a été constaté comme intermédiaire **Figure (I.20)**. La consommation supplémentaire de 1 mol d'oxygène singulet et 1,5 mol de l'oxygène triplet dans une réaction simple résulte de la formation des acides carboxyliques (acide maléique ou fumarique) et de carbonate. La participation d'oxygène singulet dans la réaction est essentielle car aucune réaction ne se produit sans irradiation.

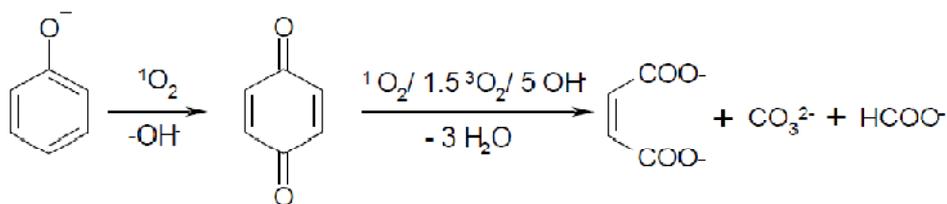


Figure I.20 : La photo-oxydation de l'anion phénolate conduit des acides carboxyliques et à la formation des carbonates.

Pour la minéralisation totale du phénol, il faudrait 7 moles d'oxygène. La photo-oxydation du phénol est caractérisée par plusieurs étapes consécutives et donc par cinétiques complexes.



Par conséquent, une minéralisation totale de 0,36 mmol de phénol (la quantité de phénol qui a été utilisé pendant l'expérience de photo-oxydation) exige 2,52 mmol d'oxygène.

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Réactifs et solvants

Nous avons utilisé les produits commerciaux suivants :

- Rose de Bengale, Fluka chimie AG, CH-9470 Buchs
- Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), Labosi, 30%
- Acide chlorhydrique (HCl), Merk, 25%
- Hydroxyde de sodium (NaOH), Carlo Erba, 98%
- Tertiobutanol, Prolabo, >99%
- phénol, Reidel-de Haën, 99,5 %

Pour l'analyse des produits

- Acétonitrile, qualité chromatographique, Carlo Erba Reagenti.
- Eau bidistillée et filtrée.

Le semi-conducteur utilisé est le bioxyde de titane (TiO₂) de type commercial « Degussa P25 ». Sa structure cristalline est constituée de 80% d'anatase et 20% de rutile. Il présente une surface massique d'environ 55 m².g⁻¹ et une masse volumique $\rho = 3,85 \text{ g.m}^{-3}$.

II.2. Préparation des solutions

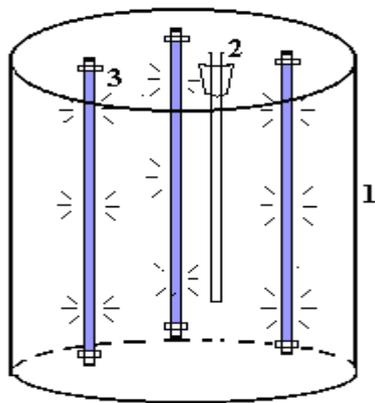
Les solutions du colorant ont été préparées par dissolution dans l'eau bidistillée. Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA » équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH=4, pH=7 ou pH=10).

Dans les essais de photocatalyse hétérogène, préalablement à toute irradiation, la suspension est agitée pendant 15 minutes à l'obscurité afin de permettre l'établissement de l'équilibre d'adsorption du colorant sur le semi-conducteur TiO₂. Les échantillons prélevés sont filtrés sur filtre Millipore (0,45 µm de diamètre) pour éliminer les particules du photocatalyseur.

II.3. Dispositif d'irradiation

II.3.1 Irradiation à 254 nm

Le dispositif utilisé pour les irradiations de solutions homogènes à 254 nm consiste en une enceinte métallique à base cylindrique équipée de trois lampes UV à vapeur de mercure basse pression d'une puissance de 30 W chacune, émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm. Les lampes, fixées le long de la paroi de l'enceinte, entourent le réacteur qui est placé au centre. D'une longueur de 40 cm et d'un diamètre intérieur de 2 cm, ce dernier est un tube en quartz présentant donc une bonne transmittance au rayonnement UV. Il est rempli à environ la moitié de sa capacité avec 80 ml de la solution à irradier.



1. Enceinte cylindrique.
2. Réacteur en quartz.
3. Lampe 30 W.

Figure II.1 : Dispositif d'irradiation à 254 nm.

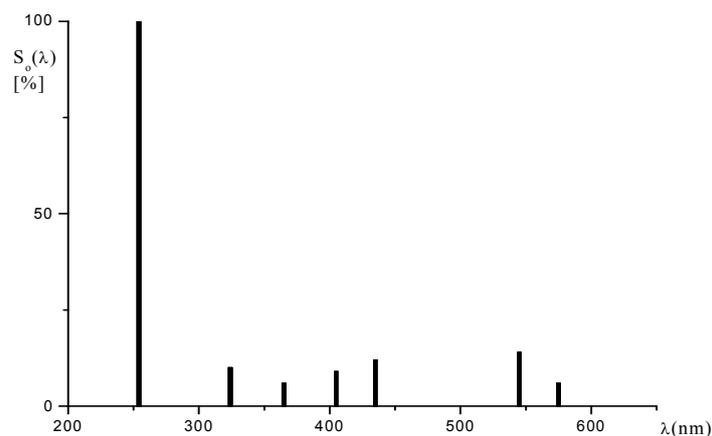
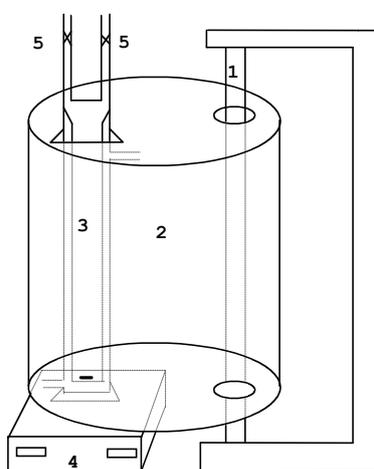


Figure II.2 : Spectre d'émission d'une lampe émettant à 254 nm.

II.3.2 Irradiation polychromatique entre 300 et 450 nm

Ce système d'irradiation, utilisé lors de la photocatalyse, est constitué d'un tube fluorescent « Philips TLAD 15 W/05 » placé à l'endroit de l'un des axes focaux d'un cylindre métallique à base elliptique figure (II-3). Le spectre d'émission de cette lampe, présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande de 50 nm à mi-hauteur figure (II-4).

Le réacteur en pyrex à double enveloppe, permettant une circulation d'eau, est placé selon 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. Nous avons donc travaillé avec un réacteur dont le volume est supérieur au volume de la solution irradiée. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.



- 1- Lampe.
- 2- Cylindre à base elliptique.
- 3- Réacteur en pyrex.
- 4- Agitateur magnétique.
- 5- Robinet de remplissage.

Figure II.3 : Dispositif d'irradiation entre 300 et 450 nm.

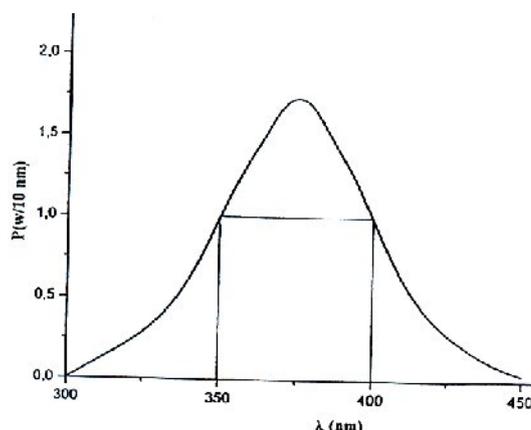
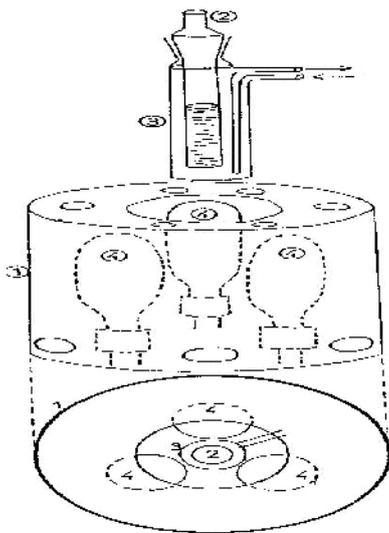


Figure II.4 : Spectre d'émission entre 300 et 450 nm.

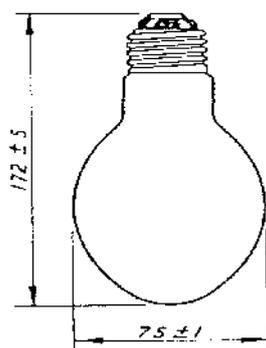
II.3.3 Irradiation monochromatique à 365 nm

Les irradiations à 365 nm ont été effectuées à l'aide d'un dispositif équipé de trois lampes de 125 W type Philips HP125, entouré d'un miroir cylindrique. L'émission de ces lampes à vapeur de mercure moyenne pression, est filtrée par un globe noir qui laisse passer principalement la raie à 365 nm (environ 85% de l'énergie) et de façon mineur, les raies situées à 334 nm (environ 7% de l'énergie) et à 313 nm (2% de l'énergie). Le réacteur en pyrex, muni d'une chemise de refroidissement par eau, est placé dans l'axe de système.

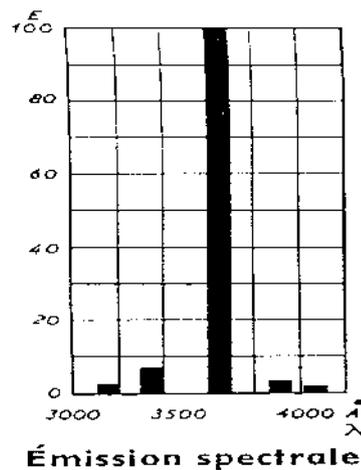


- 1- Miroir cylindrique
- 2- Réacteur
- 3- Chemise de refroidissement
- 4- Lampes HP W125

Figure II.5 : Dispositif d'irradiation à 365 nm monochromatique.



Dimensions
de la lampe
HPW 125 W



Émission spectrale

Figure II.6 : Spectre d'émission de la lampe.

II.4. Méthodes d'analyse

II.4.1 Méthode spectroscopique :

- Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre Unicam de type « Helios » informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

II.4.2 Méthode chromatographique :

- Chromatographie liquide à haute performance HPLC

La Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) est une technique qui permet de séparer les composants d'un mélange afin de les identifier et de les quantifier.

Un appareil HPLC se compose des éléments suivants : des réservoirs de phase mobile, des dispositifs de pompage, un injecteur, une colonne, un détecteur et une unité d'acquisition et de traitement des données.

Analyse des composés phénoliques et de leurs sous produits de dégradation :

L'analyse par HPLC des composés phénoliques étudiés et de leurs produits de dégradation a été réalisée sur un système HPLC de type SHIMADZU.

Lors des analyses chromatographiques du phénol, l'éluant utilisé en volume est 80 % en eau et 20 % en acetonitrile. La détection a été réalisée au moyen de spectrophotomètre ultraviolet à longueur d'onde variable. La longueur d'onde de détection est fixée à 269 nm. Ce détecteur a permis d'étudier qualitativement et quantitativement l'évolution de la concentration des réactifs et de principaux intermédiaires.

- **Le système HPLC est équipé de :**

- **Pompe pour phase mobile**

Le système HPLC comporte deux pompes model LC 8A pour forcer le passage de la phase mobile à travers la colonne. Ce passage se traduit, en amont de l'injecteur, par une pression élevée qui dépend du débit, de la viscosité de la phase mobile et de la taille des grains de la phase stationnaire.

➤ **Injecteur**

L'injection doit se faire en un temps très bref afin de perturber le moins possible le régime dynamique établi dans la colonne et le détecteur. L'échantillon, en solution, est introduit avec une seringue dans un petit volume tubulaire appelé boucle. Dans la position injection, l'échantillon, gardé dans la boucle à pression atmosphérique, est inséré dans le flux de phase mobile.

➤ **Colonne**

La colonne utilisée est de type NUCLEOSIL 100-5 C18. Le débit utilisé dans la colonne est de 1 ml/min et le système est contrôlé par un logiciel « Class VP5 ».

➤ **Détecteur spectrophotométrique**

Un détecteur ultraviolet à longueur d'onde variable « model SPD-M10A VP à barrettes diode » mesure en permanence l'absorbance de la phase mobile à la sortie de colonne, à une ou plusieurs longueurs d'onde dans l'UV-Visible. Pour pouvoir repérer les composés présents, la phase mobile ne doit pas, ou très peu, absorber dans le domaine étudié.

Chapitre III

*ETUDE DU ROSE DE BENGAL EN
SOLUTION AQUEUSE*

III. ETUDE DU ROSE DE BENGALE EN SOLUTION AQUEUSE

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de la photodégradation d'un colorant xanthénique, le rose de Bengale, dans un milieu homogène par photolyse directe UV à 254 nm et 365 nm et en présence de H₂O₂/UV. L'influence de nombreux facteurs tels que, la concentration initiale de polluants, le pH, l'ajout de H₂O₂ et des alcools dans le milieu homogène a été examinée.

III.1. Propriétés physico-chimiques du rose de Bengale

Sur le tableau (III.1) sont enregistrés quelques propriétés physico-chimiques du rose de Bengale.

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques du rose de Bengale.

Propriétés	Formule
<ul style="list-style-type: none"> Formule : C₂₀H₂O₅I₄Cl₂Na₂ M = 1017,65 g.mol⁻¹ Solubilité dans l'eau 36 % Solubilité dans l'éthanol 7,5 % pK_a = 3,75 	<p>Rose Bengal</p>

III.1.1. Spectre d'absorption UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du rose de Bengale (20 ppm) à pH libre=5.8, présente trois bandes, une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé à 540 nm avec un $\epsilon_{540} = 59800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et deux bandes d'absorption plus faible situés à 260 nm et à 308 nm. La bande UV est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et la bande visible qui est la plus intense est due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ (λ_{max} 540nm). Cette dernière est responsable de la coloration rouge qui caractérise le rose de Bengale à cette valeur du pH figure (III.1).

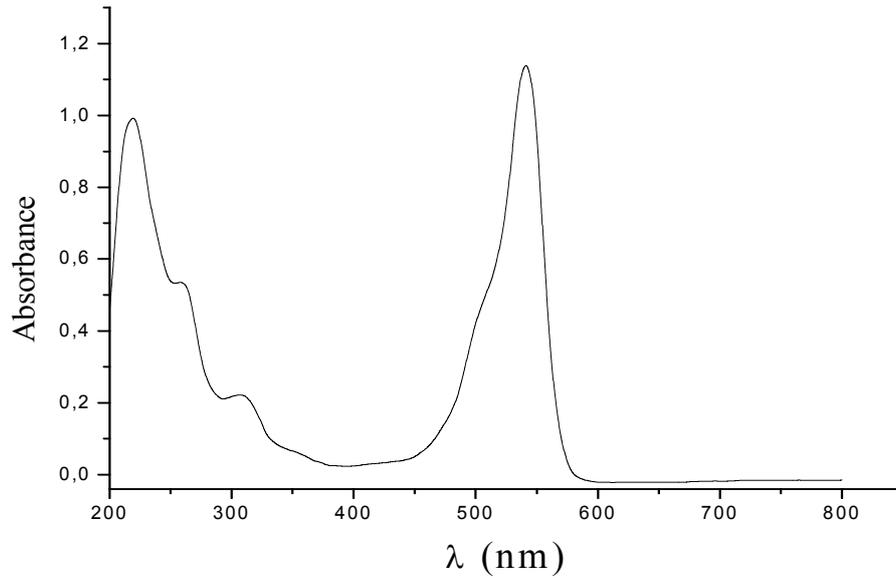


Figure III.1 : Spectre UV-Visible du rose de Bengale (20 ppm) en solution aqueuse.

III.1.2. Influence du pH

Sur la figure (III.2), nous pouvons observer l'évolution du spectre d'absorption d'une solution rose de Bengale (20 ppm) en fonction de différentes valeurs de pH.

À pH_{libre} , le rose de Bengale existe sous forme d'anions [112] qui absorbent le rayonnement dans la longueur d'onde allant de 450 à 600 nm avec un maximum à 540 nm. En milieu acide on remarque que le spectre d'absorption UV-Visible du rose de Bengale sous la forme moléculaire présente une diminution de la bande principale située à 540 nm. Dans une solution plus acide ($\text{pH}=2$), le rose de Bengale n'absorbe pas du tout sur une bande caractéristique, cela signifie que le rose de Bengale est non dissocié, ($\text{pK}_a=3,75$) [113].

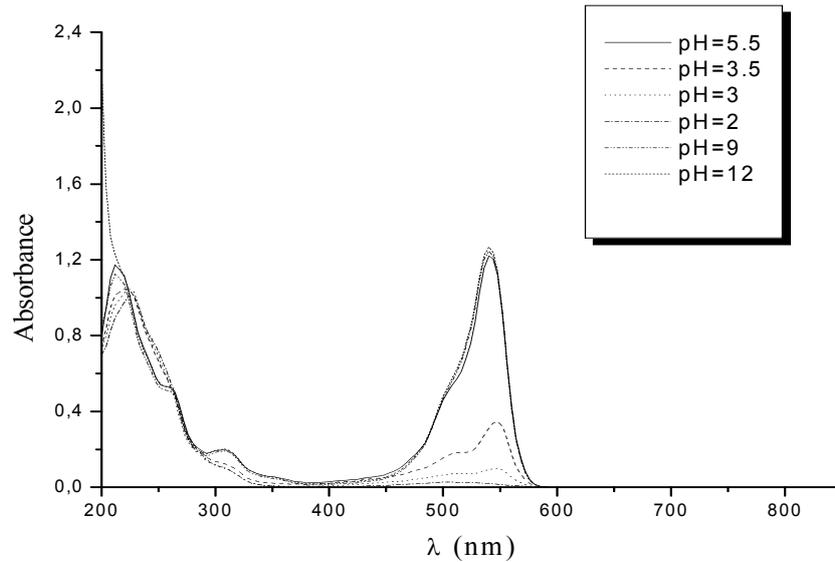


Figure III.2 : Evolution du spectre UV-Visible du rose de Bengale (20 ppm) à différentes valeurs du pH.

III.2. Phototransformation du rose de Bengale en solution aqueuse

Les expériences de photolyse directe UV du rose de Bengale à 254 nm, ont été effectuées en réacteur statique tubulaire, sans agitation et sous éclairage externe par une lampe germicide émettant un flux photonique incident.

III.2.1. Phototransformation directe du rose de Bengale à 254 nm

III.2.1.1. Photolyse directe à 254 nm

L'irradiation à 254 nm a été effectuée en milieu aqueux avec une concentration initiale égale à 20 ppm. Le pH mesuré initialement est égal à 5,8. Cette valeur de pH est supérieure au pK_a du rose de Bengale, ce qui indique qu'on est en présence de la forme anionique de ce dernier.

- **Evolution des spectres UV-Visible**

Lorsqu'une solution du rose de Bengale est irradiée à 254 nm, on observe la décoloration progressive de la solution, ce qui se traduit par la diminution de l'intensité de la bande d'absorption centrée sur 540 nm avec un point isobestique ce qui confirme de phototransformation vers 330 nm figure (III.3).

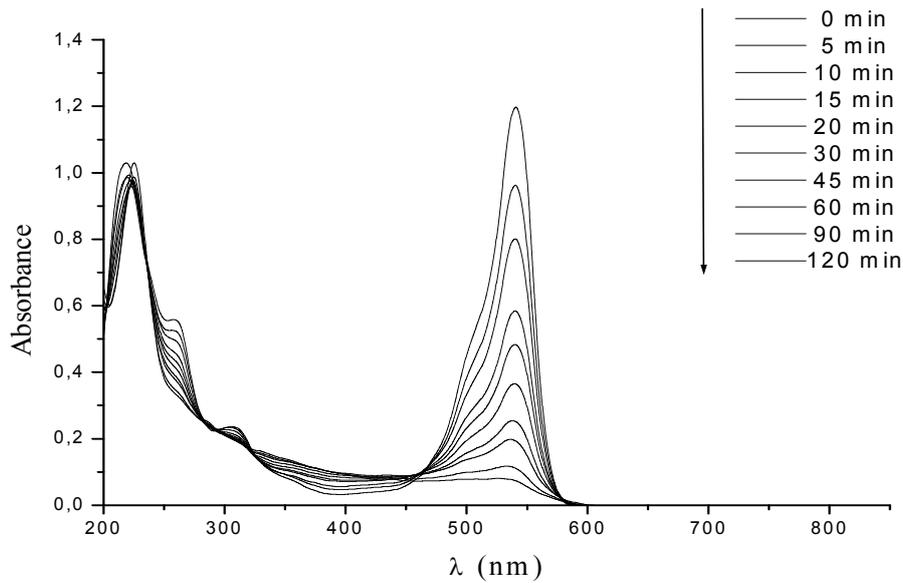


Figure III.3 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution du rose de Bengale (20 ppm) irradiée à 254nm ; pH =5,8.

- **Etude cinétique**

Il apparaît sur la figure (III.4) que le rose de Bengale, présent initialement à 20 ppm, se dégrade à 96 % au bout de 150 minutes d'irradiation. La décroissance de la concentration présente une allure exponentielle avec des variations linéaires de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (insertion de la figure), ce qui indique que la phototransformation suit une cinétique d'ordre apparent 1 ($C = C_0 \cdot e^{-kt}$). La constante de vitesse k qui correspond à la pente de la droite représentant les variations de $\ln C_0/C$ en fonction de temps, est égale à $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

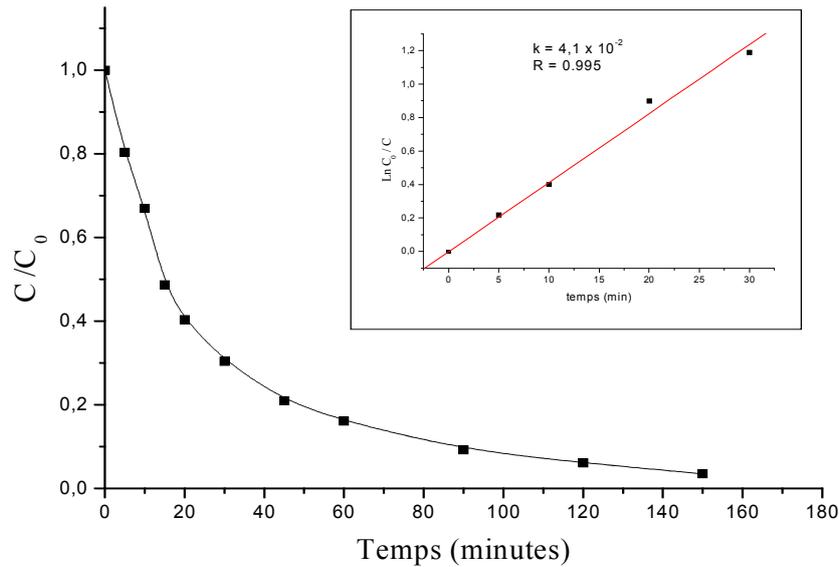


Figure III.4 : Cinétique de disparition du rose de Bengale (20 ppm) en solution aqueuse
 $pH = 5, 8; \lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$.

III.2.1.2. Effet de la concentration initiale du rose de Bengale

Les expériences de photolyse directe UV à 254 nm ont été effectuées en milieu dilué et sans agitation. L'examen de la figure (III.5) montre l'évolution cinétique du processus de dégradation du colorant RB pour différentes concentrations en fonction du temps d'irradiation. L'effet de la concentration du rose de Bengale sur la cinétique de dégradation a été étudié dans l'intervalle de concentration 10 ppm à 50 ppm.

Les résultats montrent que la vitesse de décoloration du colorant rose de Bengale à 50 ppm est moins importante que celle des solutions à 30 ppm et 10 ppm. Ces résultats obtenus permettent de déduire que le rose de Bengale devient très photolysable lorsqu'il est irradié à 254 nm pour les solutions diluées. En fait, plus la concentration initiale du colorant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long.

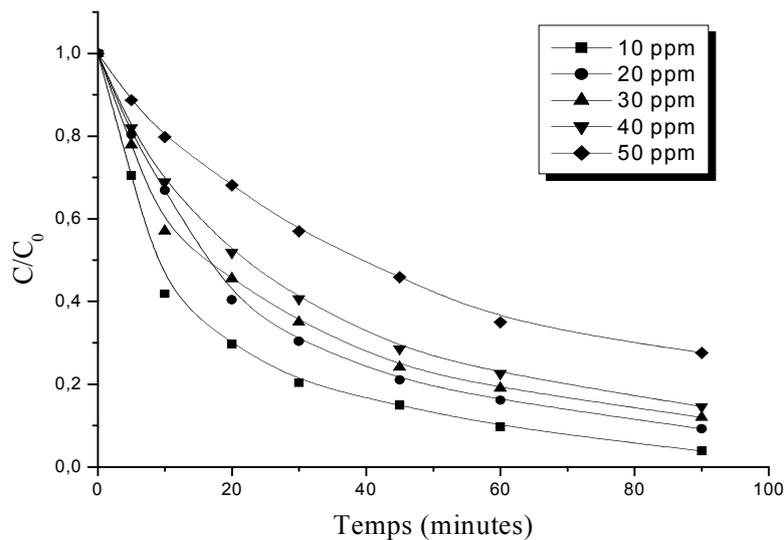


Figure III.5 : Cinétique de disparition par photolyse directe du rose de Bengale à différentes concentrations initiales ; $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$.

L'étude cinétique montre que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1 se reporter à la figure (III.6). Et dont les constantes cinétiques apparentes sont consignées dans le tableau (III.2).

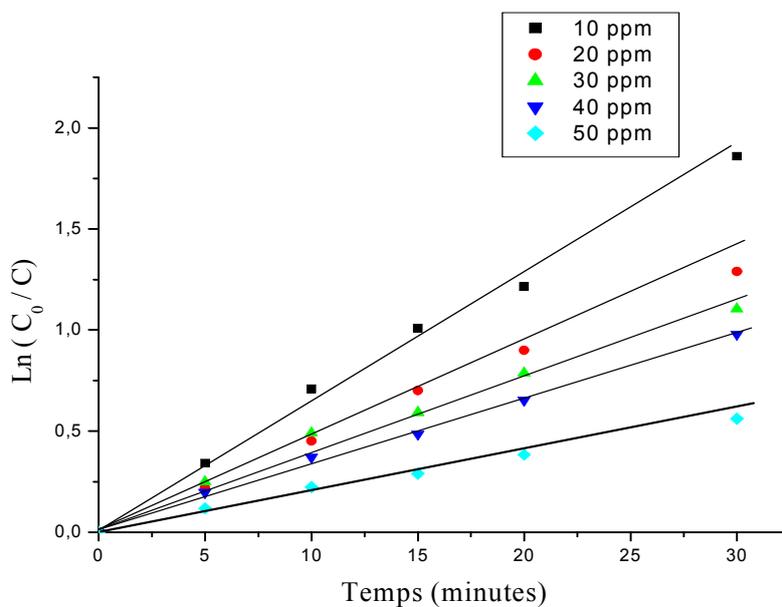


Figure III.6 : Etude cinétique du processus de décoloration du rose de Bengale par photolyse directe à 254 nm.

Les constantes cinétiques apparentes du rose de Bengale par photolyse directe diminuent avec l'augmentation de la concentration du colorant. Cela signifie que les vitesses initiales varient également dans le sens inverse de la dose en colorant.

Tableau III.2 : Constante cinétiques apparentes du rose de Bengale par photolyse directe UV à 254 nm.

Concentration du colorant (ppm)	Constante apparente (min^{-1})	Coefficient de corrélation (R)
10	$5,79 \cdot 10^{-2}$	0,9840
20	$4,12 \cdot 10^{-2}$	0,9959
30	$3,46 \cdot 10^{-2}$	0,9870
40	$2,97 \cdot 10^{-2}$	0,9947
50	$1,78 \cdot 10^{-2}$	0,9967

III.2.1.3. Influence du flux lumineux

Notre dispositif expérimental consiste en une enceinte d'irradiation pouvant adapter une, deux ou trois lampes comme sources lumineuses externes. Cette caractéristique a été exploitée pour examiner l'effet de l'intensité du flux photonique incident (I_0) sur la décoloration du rose de Bengale (20 ppm). Pour cela, on a procédé à l'irradiation de ce colorant d'abord par une lampe puis simultanément par 2 et 3 lampes.

La figure (III.7) montre que lorsqu'on irradie la solution, le colorant rose de Bengale est totalement éliminé pour les trois différentes intensités du flux lumineux. Le temps nécessaire pour l'élimination totale dépend de l'intensité du flux photonique. En outre, plus l'intensité initiale du flux lumineux est importante, plus la vitesse de décoloration augmente, plus le temps nécessaire à sa disparition est court, en effet, le taux de disparition du RB avec 3 lampes soit 3 fois supérieur qu'avec une seule lampe. Ce résultat est probablement dû à une saturation dans l'absorption de la lumière par les molécules du rose de Bengale.

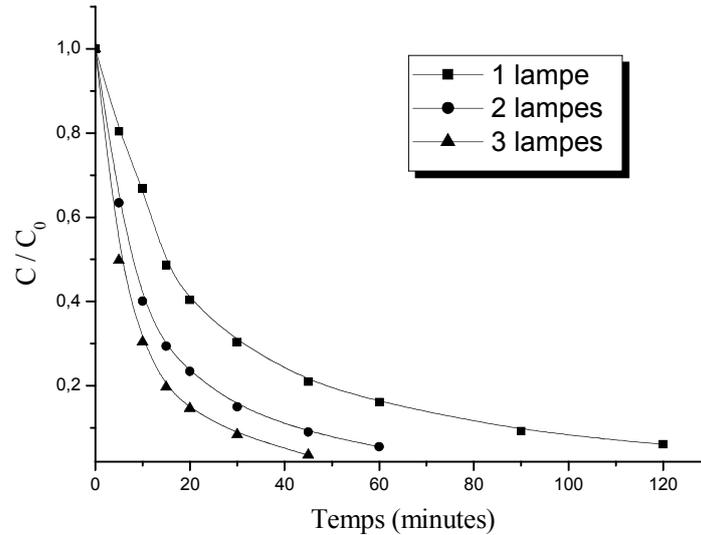


Figure III.7 : Influence de l'intensité du flux lumineux sur la cinétique de disparition du rose de Bengale (20 ppm) à 254 nm.

III.2.1.4. Influence de la longueur d'onde d'irradiation

L'étude de ce paramètre est effectuée sur trois types de lampe, la première est une lampe à vapeur de mercure basse pression d'une puissance de 30 W émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm, la deuxième est une lampe polychromatique qui émet dans un large domaine compris entre 300 et 450 nm avec une intensité de 15 W et la troisième est une lampe noire émettant principalement à 365 nm avec une intensité de 125 W.

La figure (III.8) montre que la dégradation du RB exposé à une irradiation à 365 nm qu'elle soit monochromatique ou polychromatique est plus lente qu'à 254 nm. Ce fait pourrait être attribué au flux photonique incident émis par irradiation à 254 nm, plus énergétique comparativement à celui émis à 365 nm et au coefficient d'absorption molaire ($\epsilon_{254\text{nm}} > \epsilon_{365\text{nm}}$).

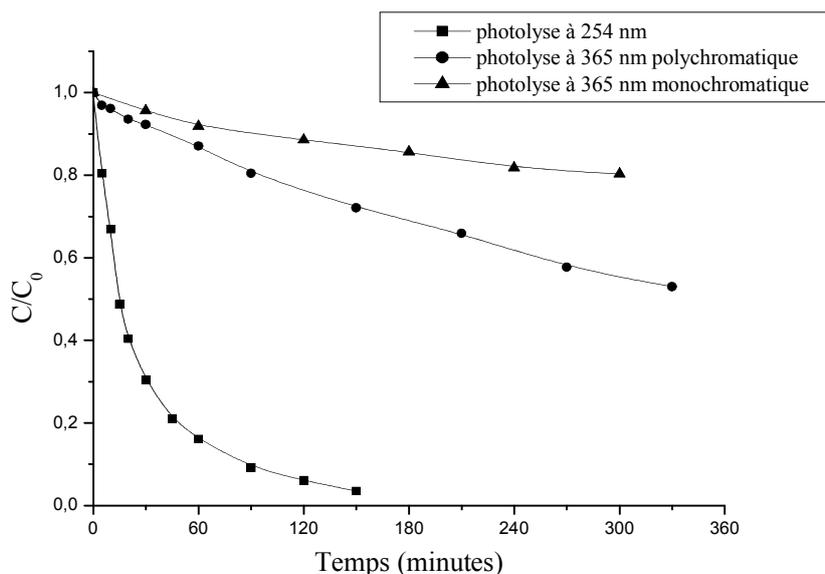


Figure III.8 : Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la cinétique de disparition du rose de Bengale (20 ppm) par photolyse directe.

III.2.2. Phototransformation par couplage H₂O₂ / UV

III.2.2.1. Oxydation thermique par H₂O₂

Avant de commencer l'étude de la dégradation du rose de Bengale par H₂O₂/UV, il est nécessaire de vérifier les possibilités de réaction d'oxydation pouvant se produire entre le colorant et le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité.

Pour ce faire, nous avons préparé différentes solutions contenant une concentration fixe du colorant RB (20 ppm) et différentes concentrations en H₂O₂, allant de 10⁻⁴ M jusqu'à 10⁻¹ M. L'évolution thermique d'un mélange constitué par 20 ppm (RB) et de 10⁻⁴ M H₂O₂ a été suivie au cours du temps par balayage spectroscopique dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm. Les résultats présentés en figure (III.9) montrent que le spectre de notre substrat n'a subi aucune variation principalement sur le plan structural où l'on n'a observé aucune apparition de nouvelle bande.

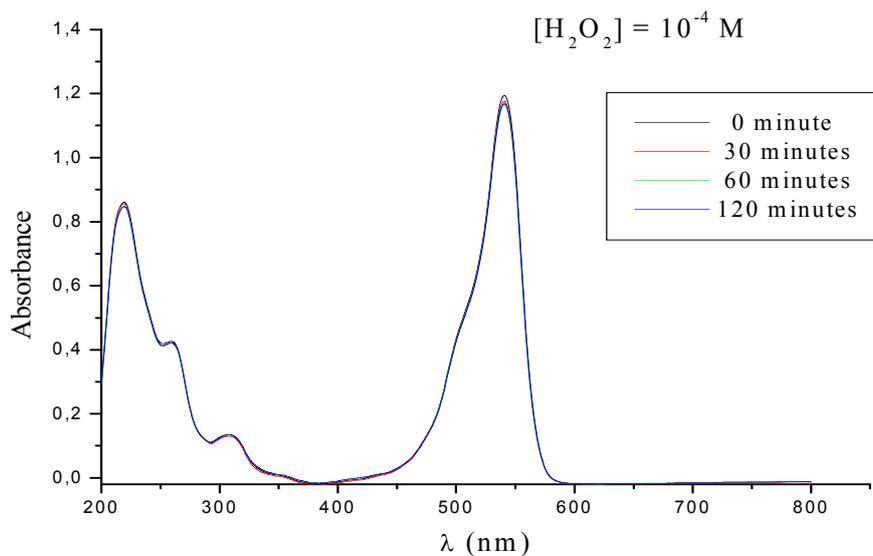


Figure III.9 : Evolution thermique du mélange : rose de Bengale (20 ppm)-H₂O₂ (10⁻⁴ M).

Cependant, pour des concentrations plus élevées en H₂O₂ (10⁻² et 10⁻¹ M) figure (III.10), nous avons remarqué d'une part un changement sur le spectre global du mélange, notamment dans la zone comprise entre 200 et 350 nm, marquée par la disparition des bandes situées à 260 et 308 nm. D'autre part, nous n'avons remarqué aucune diminution de l'absorbance de la bande la plus intense ($\lambda = 540$ nm). Ces faits, peuvent donc être attribués en premier lieu à la somme des deux spectres du colorant et du peroxyde d'hydrogène et en second lieu à une probable oxydation partielle du colorant pour les concentrations fortes en peroxyde d'hydrogène.

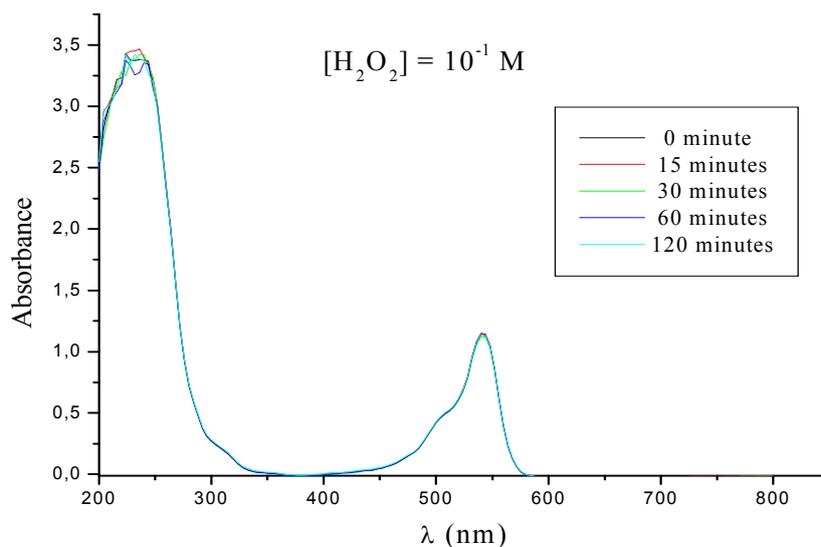


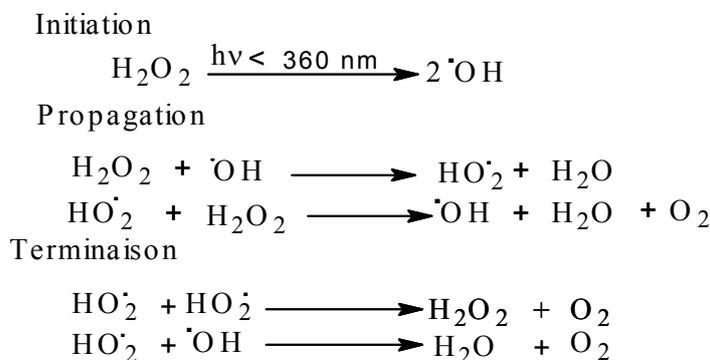
Figure III.10 : Evolution thermique du mélange : rose de Bengale (20 ppm)-H₂O₂ (10⁻¹ M).

III.2.2.2. Oxydation du rose de Bengale par couplage H₂O₂ / UV

- Evolution spectrale

La figure (III.11), décrit l'évolution spectrale d'une solution du rose de Bengale (20 ppm) lors de sa photooxydation par H₂O₂ ([H₂O₂]=10⁻³ M) à 254 nm. Nous constatons que la décoloration est atteinte au bout de 30 minutes et elle est plus rapide que celle obtenue par photolyse directe à cette même longueur d'onde.

L'irradiation d'une solution de peroxyde d'hydrogène diluée à 254 nm conduit à la formation des radicaux hydroxyle par scission homolytique de la liaison O-O. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires dont les étapes sont les suivantes [114] :



Les espèces radicalaires les plus réactives sont les radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), ce qui conduit à la disparition progressive de la bande la plus intense.

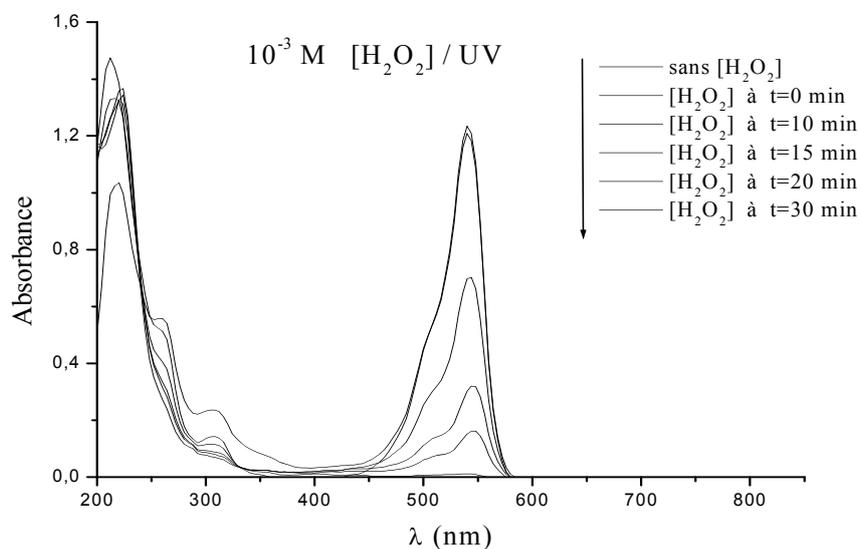


Figure III.11 : Evolution spectrale du processus de décoloration du rose de Bengale (20 ppm)- H_2O_2 (10^{-3}M) à 254 nm.

III.2.2.3. Influence de la concentration en H_2O_2

La dégradation du colorant rose de Bengale (20 ppm) a été suivie en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène allant de 10^{-4} à 10^{-1} M. (figure III.12).

La figure III.12 montre que l'addition de H_2O_2 accélère la dégradation du rose de Bengale. Elle est dégradée totalement après 18 minutes d'irradiation en présence de 10^{-1}M de H_2O_2 .

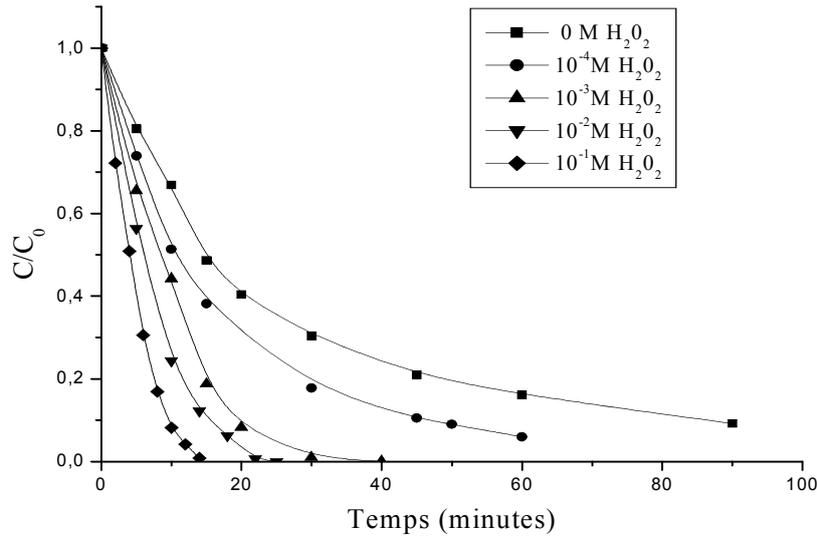


Figure III.12 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la phototransformation d'une solution rose de Bengale (20 ppm) à 254 nm.

Les résultats obtenus permettent de déduire que le rose de Bengale devient très photolysable lorsque les concentrations en H_2O_2 augmentent. On observe que les valeurs des paramètres telles que : $t_{50\%}$, $t_{70\%}$ et $t_{90\%}$ augmentent sensiblement. Ces temps deviennent très petits pour les concentrations les plus élevées ; voir le tableau (III.3).

Tableau III.3 : Valeurs des paramètres $t_{50\%}$, $t_{70\%}$, $t_{90\%}$ caractérisant le processus de décoloration du colorant à différentes concentrations H_2O_2 .

$[H_2O_2]_0$ M	$t_{50\%}$ (minutes)	$t_{70\%}$ (minutes)	$t_{90\%}$ (minutes)
10^{-4}	11,12	21,41	45,54
10^{-3}	8,61	12,88	19,69
10^{-2}	6,10	9,61	15,18
10^{-1}	4,09	6,10	9,41

Dans le domaine des concentrations initiales de H_2O_2 utilisées dans ces expériences, le phénomène d'auto-inhibition n'a pas été observé. Il n'est pas cependant exclu qu'il apparaisse à des concentrations plus élevées comme il a été rapporté dans le cas d'autres colorants [115].

• **Étude cinétique**

Comme montré précédemment, le rose de Bengale (RB) est un composé photolysable à 254 nm. En présence de H₂O₂, l'équation cinétique globale comprend en fait deux composantes, la photolyse directe et la dégradation par les radicaux hydroxyle formés :

$$\frac{-d[\text{RB}]}{dt} = -\frac{d[\text{RB}]}{dt} h + \frac{-d[\text{RB}]}{dt} \text{ radicaux hydroxyle}$$

L'oxydation par les radicaux hydroxyle est théoriquement représentée par une loi cinétique du second ordre global mais, comme la concentration en peroxyde d'hydrogène est en excès, on peut considérer la concentration à l'équilibre en radicaux $\cdot\text{OH}$ comme une constante. Par suite l'expression cinétique de l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ peut être assimilée à une loi de pseudo-premier ordre.

$$\ln \frac{[\text{RB}]}{[\text{RB}]_0} = -k' \cdot t \quad \text{avec } k' = k [\cdot\text{OH}] \quad \text{et } [\cdot\text{OH}] = \text{cte}$$

L'équation cinétique globale devient donc :

$$\ln \frac{[\text{RB}]}{[\text{RB}]_0} = -(k_1 + k_2 [\text{H}_2\text{O}_2]) \cdot t = -k' \cdot t$$

L'application de cette simple loi du premier ordre aux résultats sur l'oxydation du colorant (rose de Bengale) par différentes concentrations de H₂O₂ à 254 nm conduit à une application très correcte, comme montre la figure (III.13) ci-dessous.

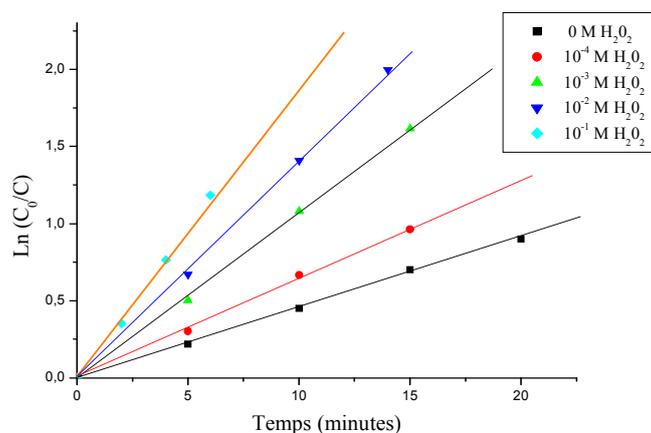


Figure III.13 : Etude cinétique du processus de décoloration du rose de Bengale (20 ppm) par différentes concentration H₂O₂.

Le tableau (III.4) donne les valeurs des constantes apparentes pour des concentrations initiales en H₂O₂ comprises entre 10⁻⁴ et 10⁻¹ mol.L⁻¹.

Tableau III.4 : Constantes cinétiques apparentes du rose de Bengale par couplage H₂O₂ / UV.

[H ₂ O ₂] ₀ M	Constante apparente (min ⁻¹)	Coefficient de corrélation (R ²)
0	4,12 .10 ⁻²	0.9959
10 ⁻⁴	6,46 .10 ⁻²	0.9982
10 ⁻³	10,73 .10 ⁻²	0.9991
10 ⁻²	14,15 .10 ⁻²	0.9993
10 ⁻¹	19,41 .10 ⁻²	0.9977

III.2.2.4. Influence de l'ajout du tertiobutanol

Des solutions du rose de Bengale (20 ppm) ont été irradiées en présence de peroxyde d'hydrogène (10⁻² M) en ajoutant de petites quantités (3% et 5%) du tertiobutanol utilisé comme piège à radical hydroxyle. La figure (III.14) montre que la vitesse initiale de la disparition du RB diminue avec l'augmentation de la concentration du tertiobutanol. Effectivement après 15 minutes d'irradiation, 44 % et 27 % du rose de Bengale disparaissent respectivement avec des proportions de 3 % et 5 % de tertiobutanol alors qu'en absence d'inhibiteur, la disparition est de 88 % pour le même temps d'irradiation, ce qui confirme que l'efficacité du système oxydant H₂O₂/UV qui génèrent les radicaux •OH est diminuée par la présence de tertiobutanol.

Le taux de l'effet inhibition maximale est calculé par l'équation :

$$\text{Taux d'inhibition maximale} = \frac{(\quad) - (\quad)}{(\quad)} \times 100 = 70 \%$$

(v₀)_{max} : vitesse initiale maximale (0 % de tertiobutanol)

(v₀)_{min} : vitesse initiale minimale (5 % de tertiobutanol)

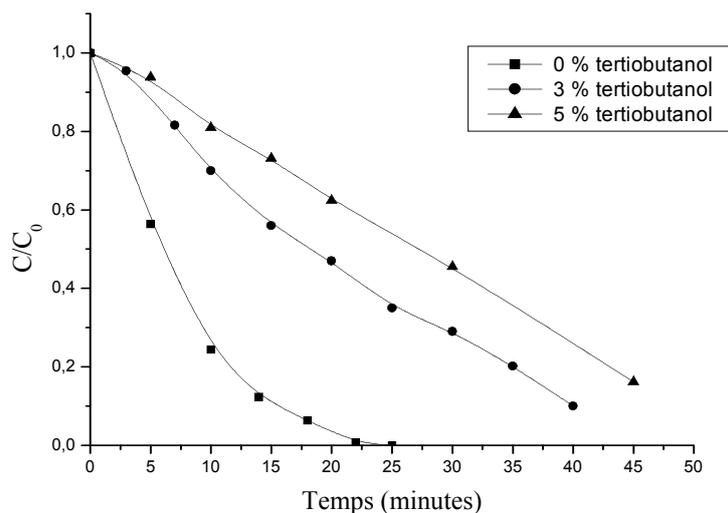


Figure III.14 : Influence du tertiobutanol sur la cinétique de phototransformation du rose de Bengale (20 ppm) en présence de H_2O_2 (10^{-2} M).

III.3. Conclusion

Cette étude a eu pour but d'étudier l'efficacité du système de photolyse directe du rose de Bengale à 254 nm et en présence de H_2O_2 . La disparition observée est certainement due à l'absorbance de la molécule au-delà de 254 nm. Cependant, la dégradation d'un colorant par photolyse directe ne dépend pas seulement de son spectre d'absorption mais aussi du rendement quantique du processus. L'efficacité du système de photolyse dépend d'un certain nombre des paramètres comme la concentration initiale du substrat et l'intensité du flux lumineux pour un réacteur donné. Comme avec l'autre système, l'oxydation par couplage H_2O_2 / UV fait intervenir des entités radicalaires telles que les radicaux hydroxyle $\bullet OH$.

Nous pouvons résumer les résultats obtenus sur la dégradation du rose de Bengale par le procédé H_2O_2 /UV comme suit :

- ✓ Le couplage H_2O_2 /UV est nettement plus efficace que la photolyse directe pour dégrader le rose de Bengale.
- ✓ La vitesse de dégradation du rose de Bengale augmente avec la concentration de H_2O_2 utilisée grâce à une production plus importante des radicaux oxydants.
- ✓ La concentration initiale optimale de H_2O_2 est 10^{-3} M pour la décoloration important d'une solution de 20 ppm du RB.
- ✓ L'efficacité du système H_2O_2 /UV peut être fortement diminuée par la présence de piège à radicaux (tertiobutanol) dans le milieu réactionnel.

Chapitre IV

TRANSFORMATION PHOTOCATALYTIQUE

DU ROSE DE BENGAL

IV. TRANSFORMATION PHOTOCATALYTIQUE DU ROSE DE BENGALE

Le travail présenté dans cette partie porte sur l'oxydation photocatalytique du sensibilisateur (rose de Bengale) en présence du catalyseur naturel (hématite) et d'un semi-conducteur (TiO_2). Cette étude a pour but d'examiner la cinétique de dégradation du colorant sensibilisateur en fonction du temps d'irradiation et aussi d'examiner l'influence de quelques paramètres physico- chimiques sur la transformation photocatalytique du RB en présence du catalyseur.

IV.1. La photocatalyse sur l'hématite

IV.1.1. Adsorption du rose de Bengale sur l'hématite

Avant de procéder à l'étude photocatalytique de la décoloration du RB par l'hématite / UV, nous avons jugé utile de vérifier d'abord, la capacité d'adsorption de l'hématite vis-à-vis du substrat en l'absence de rayonnement UV. Pour ce faire, nous avons suivi l'évolution de ce processus pour un temps de 120 minutes et pour les conditions expérimentales suivantes: $[\text{RB}] = 20 \text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 9$ et $[\text{hématite}] = 1 \text{ g/L}$ ($r = 250 \text{ tours/minutes}$).

Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du RB sur l'hématite a été négligeable (taux d'adsorption 5%) pour ce temps de réaction figure (IV.1). Ceci va donc nous permettre de bien situer l'efficacité propre du système l'hématite / UV.

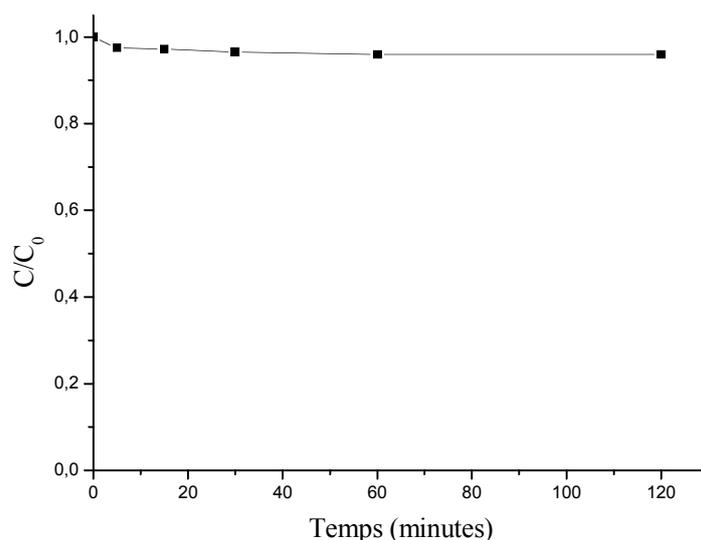


Figure IV.1 : Adsorption du RB (20 ppm) sur l'hématite (1g/L) à pH= 9.

IV.1.2. Influence de L'hématite sur la transformation du rose de Bengale

Une solution contenant le rose de Bengale (20 ppm) et l'hématite (1 g.L^{-1}) à $\text{pH}=9$ a été irradiée en lumière monochromatique à 365 nm (**Figure IV.2**) et en lumière polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$) (**Figure IV.3**). Comme il apparaît sur ces figures, l'ajout de l'hématite inhibe nettement la dégradation dans les deux cas le taux de dégradation étant réduit de 66%.

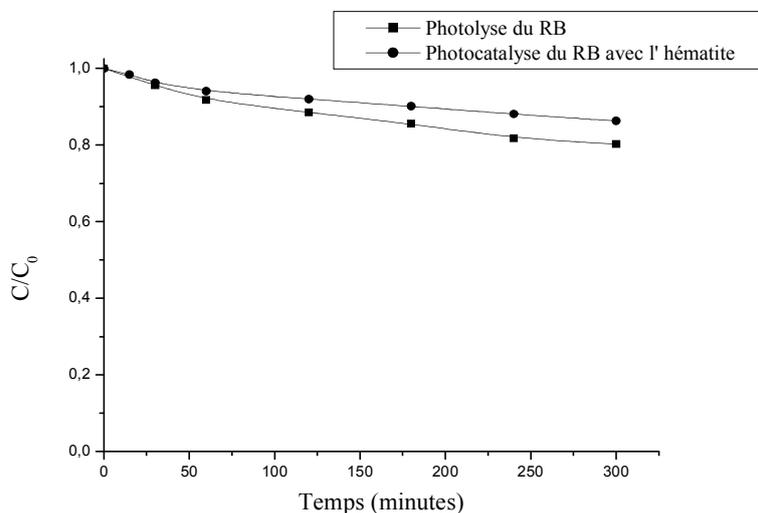


Figure IV.2 : Influence de l'hématite sur le processus de décoloration ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$, $\text{pH}=9$).

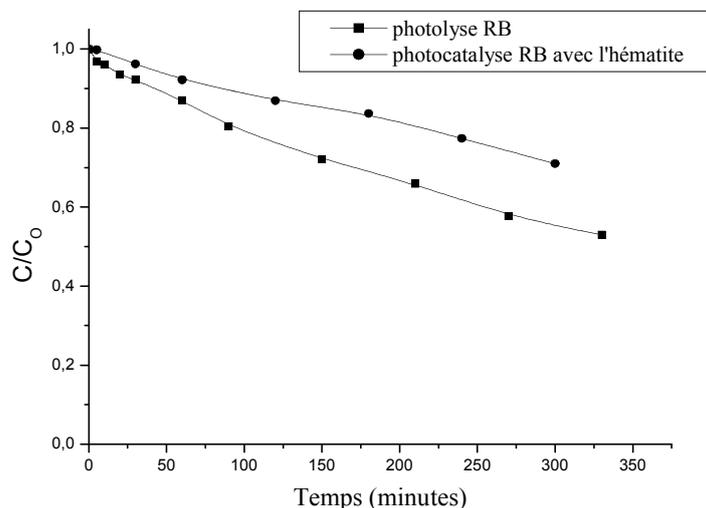


Figure IV.3 : Influence de l'hématite sur le processus de décoloration ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450$, $\text{pH}=9$).

La différence de réactivité du RB vis-à-vis de ces différentes sources de lumière s'explique essentiellement par les différences d'absorptivité. En présence de l'hématite la

vitesse initiale de la disparition du rose de Bengale diminue régulièrement au cours de l'irradiation. Effectivement après 300 minutes d'irradiation en présence de 1g.L^{-1} de l'hématite, 30% et 13.5% disparaissent respectivement dans la longueur d'onde polychromatique ($300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$) et monochromatique ($\lambda = 365\text{ nm}$). Par contre en absence de l'hématite la disparition du RB est égale à 45% dans la longueur d'onde polychromatique et de 20 % de disparition du RB dans la longueur d'onde monochromatique. Le taux d'inhibition maximale à différentes sources de lumière est égal à 33 %. Cela signifie que l'effet d'inhibition peut être par :

- L'aggrégation des particules de l'hématite entraînant la diminution du nombre des sites actifs de surface.
- L'augmentation de l'opacité et la diffusion de la lumière des particules de l'hématite conduisant à la diminution du passage de l'irradiation à travers l'échantillon.

$$\text{Taux d'inhibition maximale} = \frac{(\quad) - (\quad)}{(\quad)} \times 100 = 33 \%$$

$(T_{RB})_{\max}$: Taux de disparition maximale (sans l'hématite)

$(T_{RB})_{\min}$: Taux de disparition minimale (présence de l'hématite)

IV.2. La photocatalyse sur le dioxyde de Titane

IV.2.1. Adsorption du rose de Bengale sur le dioxyde de Titane

Avant de procéder à l'étude photocatalytique de la décoloration du RB par TiO_2 / UV , nous avons jugé utile de vérifier d'abord, la capacité d'adsorption du TiO_2 vis-à-vis du substrat en absence de rayonnement UV. Pour ce faire, nous avons suivi l'évolution de ce processus pour un temps de 60 minutes et pour les conditions expérimentales suivantes: $[\text{RB}] = 20\text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$ et $[\text{TiO}_2] = 1\text{g/L}$ ($r = 250\text{ tours/minutes}$).

Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du RB sur le TiO_2 Degussa P25 a été faible pour ce temps de réaction. Il a été estimé à environ 8 %. Figure (IV.4). Ceci va donc nous permettre de bien situer l'efficacité propre du système TiO_2 / UV .

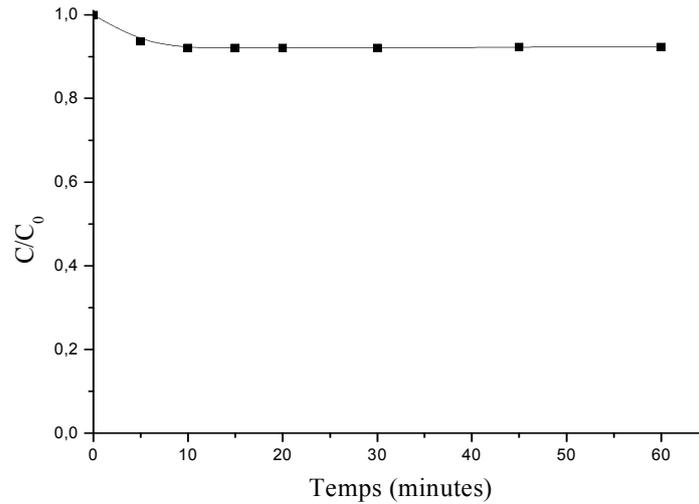


Figure IV.4 : Adsorption du RB (20 ppm) sur le TiO₂ (1g.L⁻¹) Degussa, P25.

IV.2.2. Phototransformation catalytique du rose de Bengale

IV.2.2.1. Evolution des spectres UV-Visible

L'irradiation UV d'une solution du RB (20 ppm) dans l'eau ultra-pure renfermant une suspension des particules de TiO₂ (P25) (1g.L⁻¹) et irradiée avec une lampe émettant principalement à 365 nm dans les conditions opératoires de pH et de température, conduit à la diminution progressive des deux bandes d'absorption principales du substrat comme le montre la figure (IV.5).

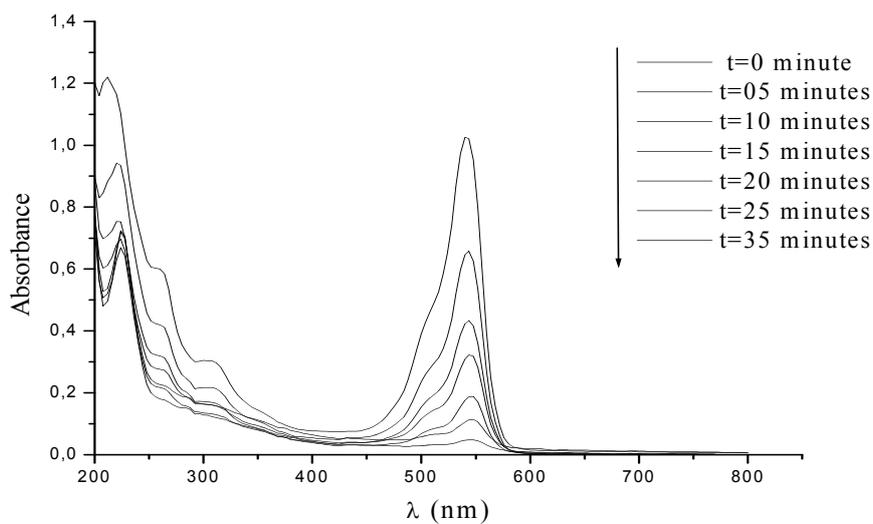


Figure IV.5 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution du rose de Bengale (20 ppm) irradiée à 365nm en présence de 1g.L⁻¹ TiO₂ (P25); pH =6.

IV.2.2.2. Etude cinétique

L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique du rose de Bengale a été réalisée après un temps d'agitation à l'obscurité pendant 20 minutes. La figure (IV.6) montre que la photolyse directe d'une solution RB (20 ppm) en absence de TiO_2 a conduit à une disparition inférieure à 11,5 % au bout de 120 minutes, ce qui explique que le RB n'absorbe pratiquement pas à 365 nm. Il devient très difficilement photolysable, dans ce cas on peut négliger l'excitation du rose de Bengale à 365 nm.

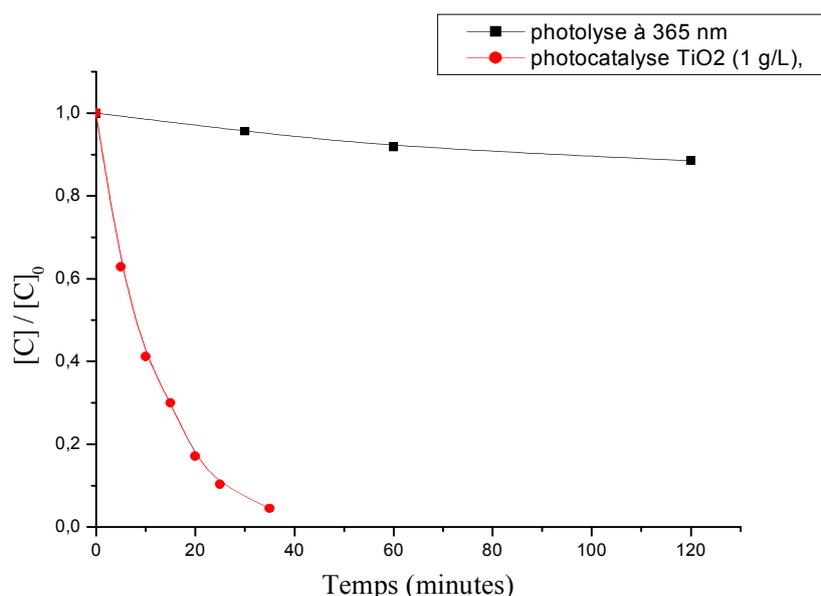


Figure IV.6 : *Processus de décoloration du RB par la photolyse directe (365 nm) et par TiO_2 /UV ($[\text{TiO}_2] = 1\text{gL}^{-1}$, $\lambda_{irr} = 365\text{ nm}$ et $\text{pH}=6$).*

Lorsqu'on utilise le semi-conducteur TiO_2 , la décoloration du rose de Bengale est beaucoup plus rapide avec un taux de disparition d'environ 95% au bout de 35 minutes. Cette disparition est due à la formation des radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) plus réactifs, moins sélectifs et qui attaquent le colorant rose de Bengale.

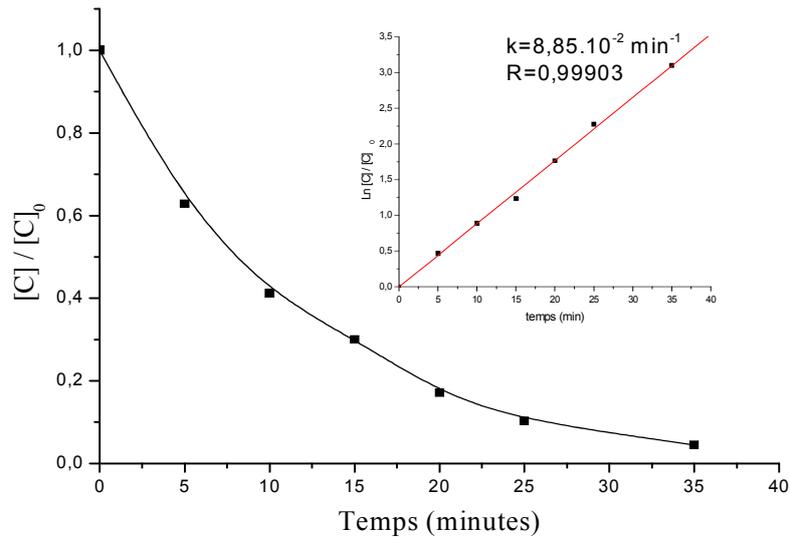


Figure IV.7 : Cinétique de disparition du rose de Bengale 20 ppm en présence de TiO_2 ($1g.L^{-1}$), $pH = 6$, $\lambda_{irr}=365 nm$.

Selon la figure (IV.7), il apparaît clairement que la dégradation du colorant rose de Bengale en présence de TiO_2 suit une cinétique d'ordre 1 pour une concentration de 20 ppm du substrat à dégrader.

Les variations de la concentration du substrat peuvent être donc exprimées par la relation :

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = -k_{app} \cdot t$$

Soit :

$$C = C_0 \cdot \exp (-k_{app} \cdot t)$$

Où :

C : la concentration du substrat à l'instant t ($mol.L^{-1}$)

C_0 : la concentration initiale du substrat ($mol.L^{-1}$)

k_{app} : la constante de vitesse apparente (min^{-1})

La valeur de k déterminée est égale à $8,85 \times 10^{-2} min^{-1}$.

t : le temps d'irradiation (min)

IV.2.3. Influence de la concentration en TiO₂

L'influence de la concentration de TiO₂ sur la photodégradation du RB a été étudiée dans l'intervalle 0,5 à 2 g.L⁻¹ a concentration initiale du RB est de 20 ppm. Cette étude a montré que la concentration optimale de TiO₂ Degussa (P25) pour notre réacteur est de 1g.L⁻¹. Figure (IV.8).

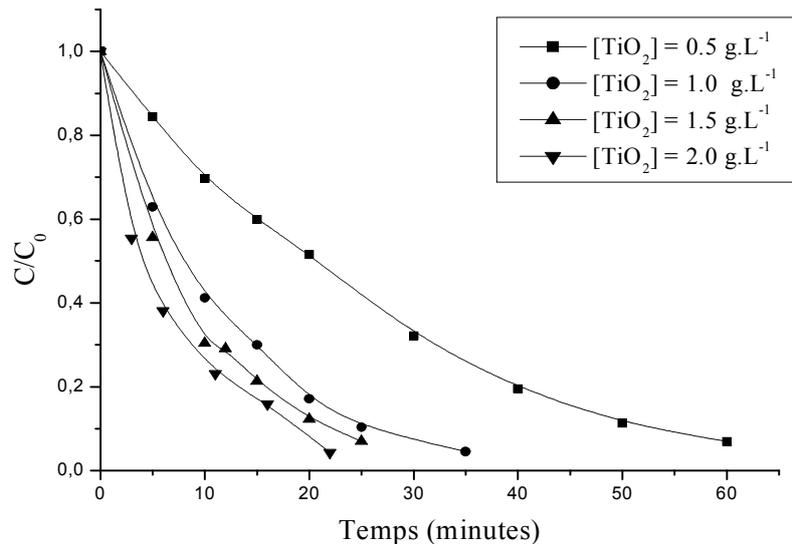


Figure IV.8 : Influence de la concentration en TiO₂ sur la dégradation photocatalytique du RB (20 ppm).

On a pu voir que plus la concentration en TiO₂ est importante, plus l'efficacité (rapport des pourcentages de dégradation à un temps donné d'irradiation) est importante.

IV.2.4. Influence de la concentration du rose de Bengale

L'effet de la concentration du rose de Bengale sur la cinétique de dégradation a été étudié dans l'intervalle de la concentration 10 à 50 ppm et dans des suspensions de 1 g.L⁻¹ de TiO₂ degussa P25. La figure (IV.9) présente l'évolution des cinétiques de disparition du RB à différentes concentrations en présence de 1 g.L⁻¹ de TiO₂, à pH naturel, en fonction du temps. On constate que l'élimination du colorant est plus rapide pour les concentrations les plus faibles.

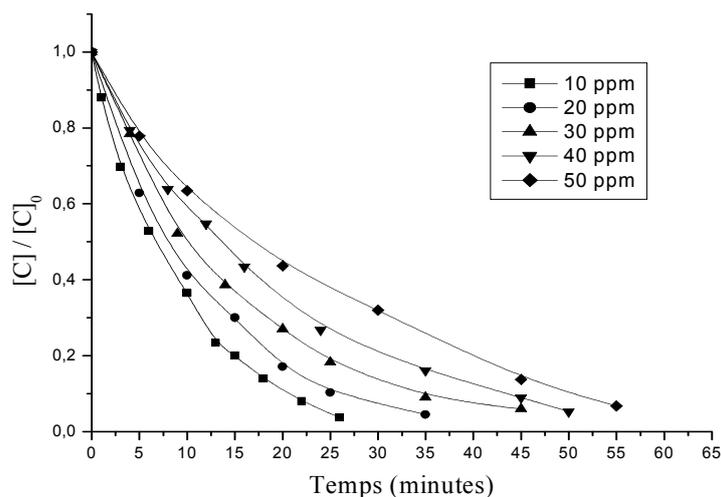


Figure IV.9 : Effet de la concentration initiale du rose de Bengale sur la cinétique de la photodégradation, TiO_2 degussa P25 (1 g.L^{-1}).

La figure montre que la cinétique de dégradation du colorant RB est plus rapide pour les concentrations les plus faibles. Ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées ($\bullet OH$, h^+).

IV.2.4.1. Etude cinétique

La figure IV.10 montre qu'une loi cinétique simplifiée de pseudo-premier ordre s'applique correctement sur toute la durée de la réaction, même pour des concentrations initiales importantes (50 ppm).

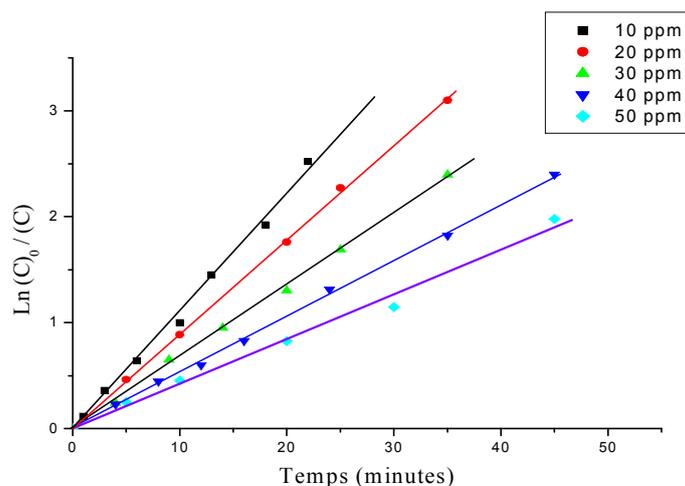


Figure IV.10 : Cinétique de disparition du RB à différentes concentrations initiales en présence de TiO_2 (1 g.L^{-1}), $\lambda_{irr} = 365\text{ nm}$.

Selon le tableau (IV.1), la constante de vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration du substrat augmente. Cela est attribué à la quantité des $\bullet\text{OH}$ qui n'augmente pas à la surface de TiO_2 car la concentration de ce dernier est constante ($[\text{TiO}_2]=1 \text{ g.L}^{-1}$) et peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires [116-117].

Tableau IV.1 : Constantes de vitesse apparente de dégradation du rose de Bengale par Photocatalyse, ($[\text{TiO}_2] = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{RB}]_0 = 10 \text{ à } 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

Concentration du RB (mg.L^{-1})	Constante apparente (min^{-1})	Coefficient de corrélation (R)
10	$11,03 \cdot 10^{-2}$	0.9987
20	$8,91 \cdot 10^{-2}$	0.9997
30	$6,54 \cdot 10^{-2}$	0.9975
40	$5,30 \cdot 10^{-2}$	0.9994
50	$4,24 \cdot 10^{-2}$	0.9955

La figure (IV.11) montre que la vitesse initiale de dégradation augmente lorsque la concentration initiale du rose de Bengale augmente, ce qui indique que l'augmentation de la concentration améliore l'efficacité globale du processus en favorisant le contact des molécules du substrat avec les espèces photogénérées, permettant ainsi à une plus grande fraction de ces dernières de réagir avec le substrat.

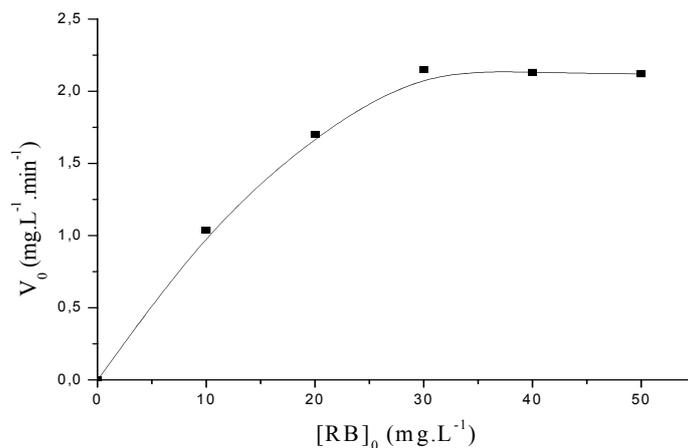


Figure IV.11 : Variation de la vitesse initiale de disparition du rose de Bengale avec la concentration initiale en présence de TiO_2 (1 g.L^{-1}).

Au-delà de la valeur de concentration 30 ppm (RB), l'effet accélérateur s'atténue et l'on tend manifestement vers une vitesse maximale dans cette zone. Plusieurs explications de ce comportement peuvent être envisagées. Premièrement, il est possible que la photogénération des trous h^+ et/ou des radicaux $\bullet OH$ à la surface du catalyseur soit réduite à cause du recouvrement des sites actifs par le colorant. Une autre explication, ce fait s'explique par une plus faible participation des photons à mesure que la couleur de la solution devient plus intense (c'est-à-dire plus concentrée) et donc par une faible activation de TiO_2 (c'est-à-dire une faible production des radicaux $\bullet OH$).

IV.2.4.2. Etude du modèle Langmuir – Hinshelwood

Le tracé de $1/V_0$ en fonction de $1/C_0$ est une droite (**Figure IV.12**), ce qui confirme que transformation photocatalysée du rose de Bengale est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

En conséquent, on peut écrire la vitesse de décomposition du rose de Bengale par la relation :

$$= \frac{[]}{1 + []} = \frac{1}{1 + }$$

Avec : ($C_0 = [RB]_0$)

k = constante de vitesse de décomposition du RB.

K = constante d'adsorption du RB sur le TiO_2 .

Il est alors possible de représenter l'inverse de V_0 en fonction de l'inverse de C_0 d'après la relation suivante :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$$

La valeur de la constante de vitesse k n'a pas de signification absolue puisqu'elle dépend des conditions expérimentales.

L'expression représentant — en fonction de — obéit effectivement à la relation de Langmuir en supposant que la compétition d'adsorption entre le substrat et l'eau sur les particules du semi-conducteur est négligeable.

L'isotherme de Langmuir nécessite trois hypothèses :

- La surface doit être uniforme.
- Les molécules adsorbées forment une monocouche sur les particules du semi-conducteur.
- L'équilibre d'adsorption en phase liquide est comparable à celui en phase gazeuse.

Cette dernière hypothèse a été controversée par Cunningham [118].

La droite représentant — en fonction de — a — comme pente et l'ordonnée à l'origine.

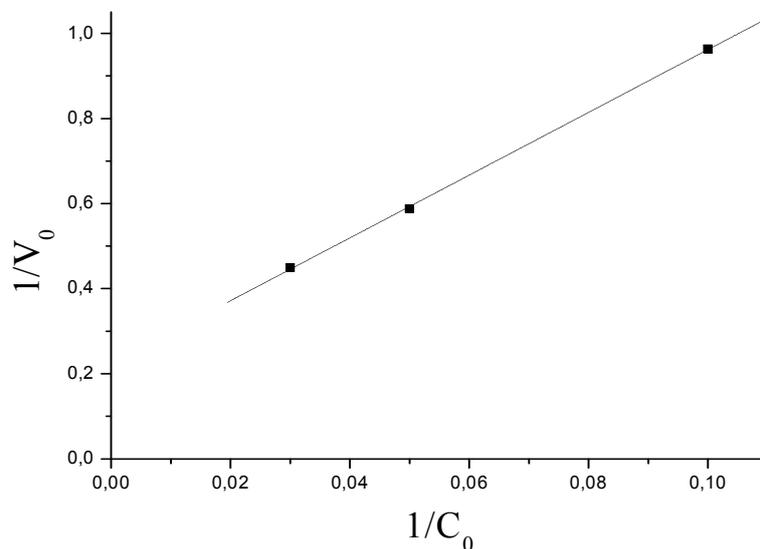


Figure IV.12 : Application du modèle de L-H à la cinétique de disparition du rose de Bengale.

Par ailleurs et pour nos conditions opératoires, le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit avec succès la dépendance de la vitesse de réaction sur la concentration initiale du substrat, indiquant que malgré l'adsorption faible du RB à la surface du catalyseur (< 8%), celle-ci joue un rôle important dans le processus photocatalytique. [119-117].

L'extrapolation de la droite — en fonction de — permet d'obtenir la valeur de k constante de vitesse de réaction du RB. La mesure de la pente permet de calculer la constante d'adsorption du rose de Bengale sur le semi-conducteur.

$$k = 0,2247 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \quad ; \quad K = 32,8 \text{ mg}^{-1} .\text{L}$$

Ces résultats indiquent que la dégradation photocatalytique du RB a lieu principalement à la surface du semi-conducteur. Cependant, d'autres chercheurs ont reporté que la réaction peut avoir lieu non seulement à la surface du semi-conducteur mais aussi dans la solution [120].

L'isotherme de Langmuir-Hinshelwood décrit donc convenablement la photocatalyse du RB. Cependant, Il est à noter que la valeur de la constante de vitesse (k) n'a pas de signification absolue puisqu'elle dépend des conditions opératoires, en particulier de la géométrie du réacteur et des conditions d'irradiation.

IV.3. Conclusion

- L'adsorption du RB sur l'hématite (1g.L^{-1}) est plus faible (taux d'adsorption 5%).
- l'ajout de l'hématite inhibe nettement la dégradation, le taux de dégradation étant réduit de 66%.
- La photocatalyse par TiO_2 est un procédé plus efficace pour élimination du rose de Bengale.
- La concentration optimale se situe à 1g de TiO_2 par litre de solution.
- L'adsorption du RB en présence de 1g.L^{-1} a été estimée à 8 %.
- La disparition du rose de Bengale sur le TiO_2 suit une cinétique de pseudo premier ordre
- la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale du rose de Bengale.
- Le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit avec succès la dépendance de la vitesse de réaction sur la concentration initiale du substrat.

Chapitre V

*ETUDE DU COMPORTEMENT DU
PHENOL EN SOLUTION AQUEUSE*

V. ETUDE DU COMPORTEMENT DU PHENOL EN SOLUTION AQUEUSE

V.1. Propriétés physico-chimique du phénol

Le phénol utilisé est fourni par Reidel-de Haën, sa pureté est de 99,5%. C'est un composé aromatique ayant une masse molaire de 94 g/mol. Il a été choisi comme polluant organique modèle car il contient un cycle aromatique et une fonction –OH comme de nombreux polluants organiques des eaux mais conserve une structure relativement simple.

Sur le tableau (V.1) est enregistré quelques propriétés physico-chimiques du phénol [121-122-123].

Tableau V.1 : *Propriétés physico-chimiques du phénol*

Propriété	Grandeur
Point de fusion (°C)	41
Point d'ébullition (°C)	182
Tension de vapeur (Pa)	47
pKa	9,9
Solubilité dans l'eau (mg/L)	88 360

V.2. Comportement du phénol en solution aqueuse

V.2.1. Propriétés spectrophotométriques du phénol

Le spectre UV-Visible du phénol à pH expérimentale (pH=6,1) est représenté sur la Figure (V.1).

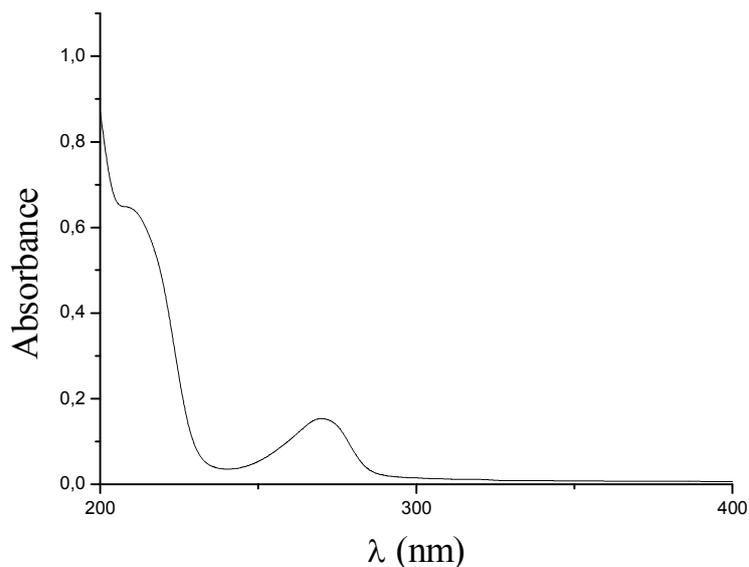


Figure V.1 : Spectre UV-Visible du phénol ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en solution aqueuse à $\text{pH} = 6,1$.

Il présente un maximum d'absorption à $\lambda = 269 \text{ nm}$ avec un $\epsilon_{269} = 1740 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Pour des valeurs du pH supérieures au pKa du phénol, l'allure du spectre UV-Visible du substrat change, ceci est dû à la forme anionique qui est prédominante.

Le spectre d'absorption de la forme anionique comme le montre la figure (V.2), présente deux bandes : l'une à 236 nm et l'autre à 288 nm, il y a eu un déplacement de bande de 19 nm.

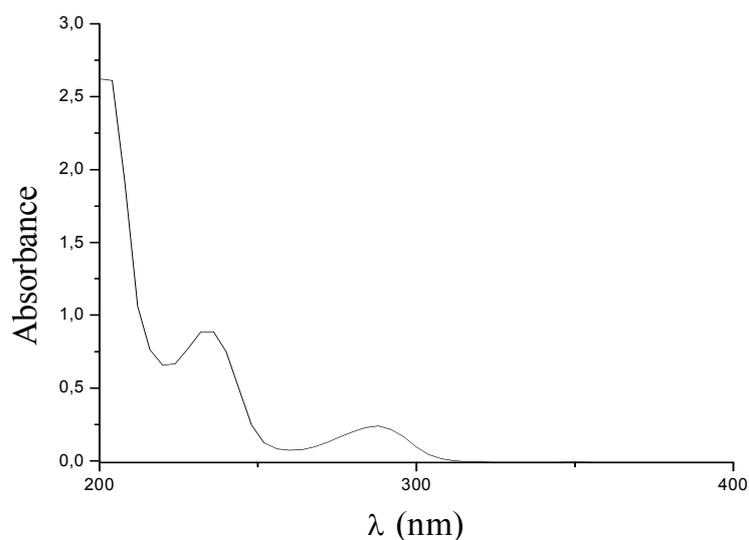


Figure V.2 : Spectre UV-Visible du phénol (10^{-4} M) en solution aqueuse à $\text{pH} = 12$.

Tableau V.2 : Propriétés spectrophotométriques du phénol

composé	pKa	Forme moléculaire		Forme anionique	
		λ max (nm)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ max (nm)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
phénol	9,9	269	1740	288	2420

V.2.2. Détermination du pKa

Pour déterminer le pKa du phénol, nous avons enregistré le spectre d'une solution (10^{-4} M) à plusieurs pH compris entre 1 et 12. Par suite, nous avons tracé la densité optique (DO) en fonction du pH, Figure (V.3).

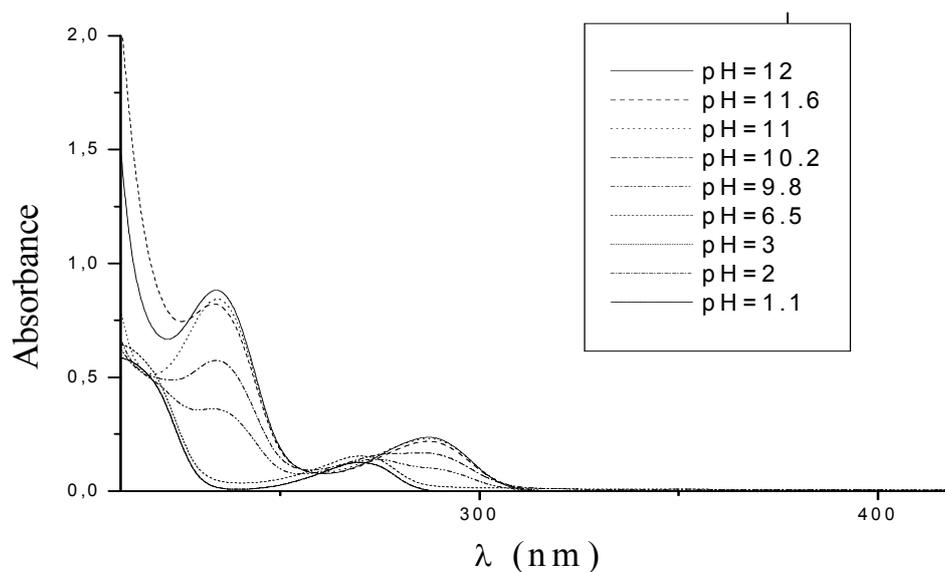


Figure V.3 : Evolution du spectre UV-Visible du phénol (10^{-4} mol.L⁻¹) à différentes valeurs du pH.

D'après les résultats reportés dans la Figure (V.4), la valeur du pKa déterminée graphiquement est égale à 9,8 ; elle est obtenue en suivant les absorbances à 269 nm et 288 nm en fonction du pH. Ce résultat est en parfait accord avec celui donné par la littérature.

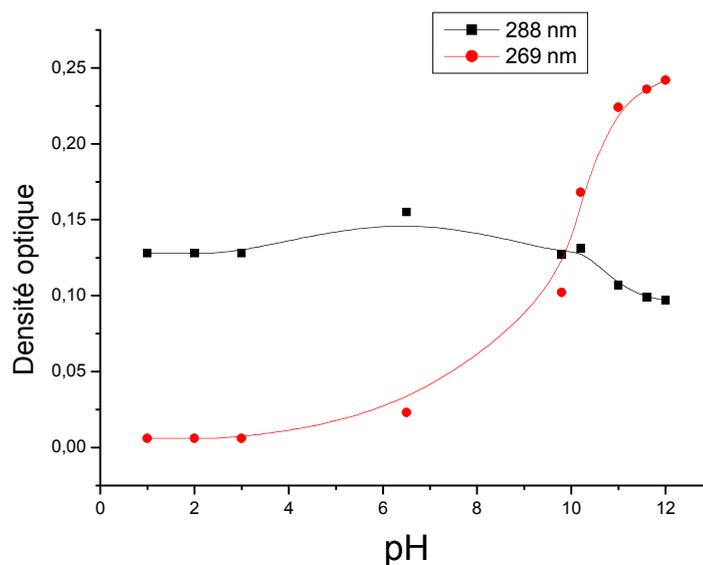


Figure V.4 : Variation de l'absorbance à 269 nm et 288 nm en fonction du pH.

V.3. Phototransformation directe du phénol

La phototransformation directe du phénol dans l'environnement est difficile, puisque ce composé absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 290 nm alors que le spectre solaire est formé de radiations de longueurs d'onde supérieures à 290 nm.

V.3.1. Etude comparative de la photolyse du phénol à 254 nm et 365 nm

L'irradiation à différentes longueurs d'onde a été effectuée en milieu aqueux avec une concentration initiale égale à 10^{-4} mol.L⁻¹. Le pH mesuré initialement est égal à 6,2. Cette valeur de pH est inférieure au pKa du phénol, ce qui indique qu'on est présence de la forme moléculaire de cette dernière figure (V.5).

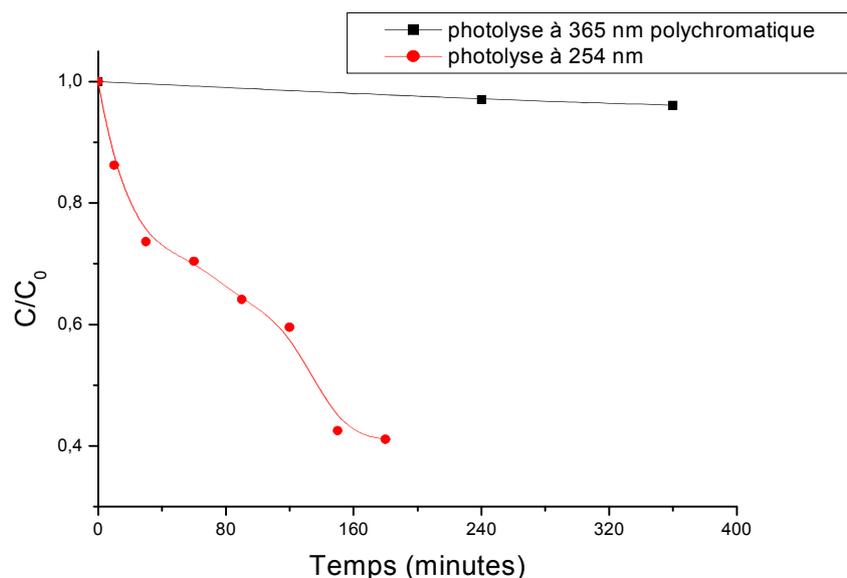


Figure V.5 : Cinétique de disparition du phénol en photolyse directe à $\lambda=254\text{ nm}$ et ($300\text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450\text{ nm}$).

La figure montre que la dégradation du phénol est plus rapide. Cela est dû à la forte d'absorption du phénol à 254 nm. Comme le phénol n'absorbe pratiquement pas à 365 nm, il est difficile d'imaginer que cette lumière soit responsable de sa phototransformation. La seule explication qui reste cependant est que la lampe utilisée est polychromatique. Son spectre lumineux est entre 300 et 450 nm avec une largeur de bande de 50 nm. L'absorbance du phénol à cette dernière longueur d'onde, bien que faible, peut expliquer la faible disparition du substrat.

Chapitre VI

OXYDATION DU PHENOL

PHOTOSENSIBILISÉE PAR LE ROSE

DE BENGALÉ

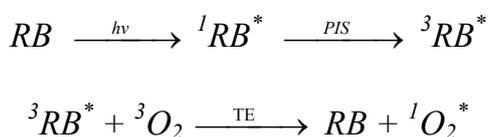
VI. OXYDATION DU PHENOL PHOTOSENSIBILISÉE PAR LE ROSE DE BENGAL

La présente invention de nouvelles applications de la photochimie concerne des colorants sensibilisateurs avec lesquelles vont réagir des molécules organiques sous l'action d'un rayonnement lumineux en présence d'oxygène et générer des formes d'espèces très réactives de l'oxygène (oxygène singulet, anion superoxyde). Les sensibilisateurs d'oxygène singulet jouent un rôle prépondérant dans de nombreux processus de photooxydation naturels comme l'oxydation de divers composés organiques et inorganiques [124].

VI.1. Production de l'oxygène singulet par le rose de Bengale

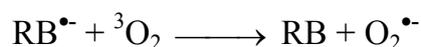
L'oxygène singulet peut être obtenu par excitation d'un colorant xanthénique comme le rose de Bengale [125]. Westhead et *coll.*, ont classé le rose de Bengale comme un photosensibilisateur [126] avec un rendement de transfert $S_1 \longrightarrow T_1$ est élevé ($\phi = 0.75$ dans l'eau) [127]. L'énergie de son état triplet ($E_T = 39,4 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) [128] n'est pas trop élevée par rapport à celle des deux états excités de l'oxygène singulet ($22,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ pour $^1\Delta_g$ et $37,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ pour $^1\Sigma_g^+$) ce qui permet un transfert relativement sélectif sur l'oxygène.

Le mécanisme commence par l'absorption d'un photon par un sensibilisateur rose de Bengale (RB), qui passe alors d'un état fondamental singulet excité ($^1RB^*$) par conversion interne (IC). Le plus souvent ($^1RB^*$) rejoint un état triplet de plus faible énergie ($^3RB^*$) par passage intersystème (PIS). Ensuite, le sensibilisateur excité ($^3RB^*$) active l'oxygène par un transfert d'énergie (TE) le faisant passer d'un état fondamental triplet (3O_2) à un état excité singulet (1O_2). Cette réaction de photosensibilisation peut alors se résumer par les équations suivantes [129] :



Le rose de Bengale, à l'état fondamental, est alors ainsi de nouveau disponible pour l'absorption d'un autre photon. Par conséquent, celui-ci agit comme un catalyseur qui transfère l'énergie lumineuse aux molécules de dioxygène générant ainsi des espèces très réactives.

En fonction de sa structure et de son potentiel d'oxydoréduction, l'espèce $\text{RB}^{\bullet-}$ peut réagir avec l'oxygène à l'état fondamental pour former le radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$. Srinivasan et *coll*, ont pour la première fois obtenue le radical anion superoxyde par le rose de Bengale [130].



L'énergie absorbée sous irradiation par le sensibilisateur, ne sert pas seulement à la production d'oxygène singulet, mais peut aussi être dissipée sous forme de chaleur (conversion interne ou croisement intersystème) ou émise sous forme lumineuse. En présence de l'oxygène, le triplet du sensibilisateur peut également lui transférer un électron ce qui conduit à la formation de l'anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Tous ces processus entrent en concurrence avec la production d'oxygène singulet et sont plus ou moins favorisés suivant l'environnement et l'état d'agrégation du sensibilisateur.

VI.2. Etude thermique du mélange phénol-rose Bengale à l'obscurité

Avant de commencer l'étude du processus d'oxydation du phénol par rose de Bengale (RB)/UV, il est nécessaire de vérifier les possibilités de réaction d'oxydation pouvant se produire entre le phénol et le rose de Bengale, en l'absence de rayonnement UV. Les résultats reportés en figure (VI.1), montrent que le spectre de notre substrat n'a subi aucune variation, principalement sur le plan structural où nous n'avons observé aucune apparition de nouvelles bandes (donc pas de formation de nouveaux produits).

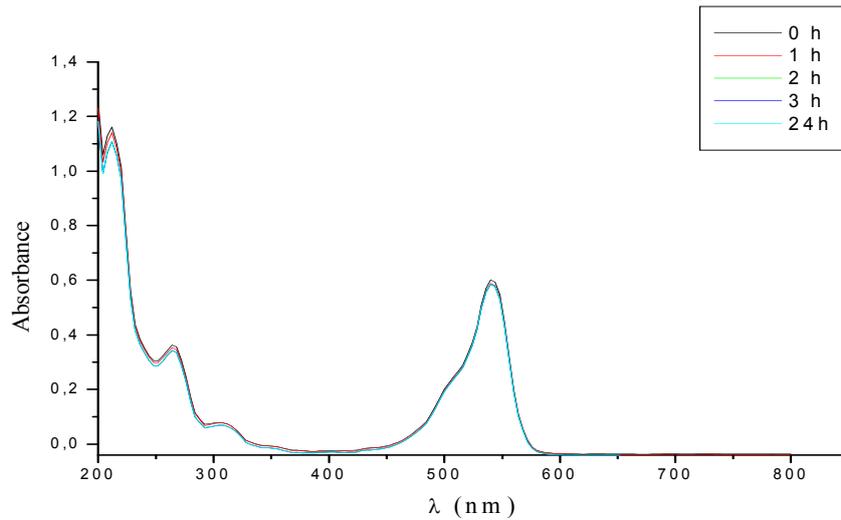


Figure VI.1 : Evolution thermique du mélange : phénol ($10^{-4}M$) avec rose de Bengale (10 ppm).

VI.3. Photooxydation du phénol par le rose de Bengale

Nous avons irradié une solution du phénol ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de 10 ppm du RB avec une lampe fluorescente émettant une lumière polychromatique de longueur d'onde comprise entre 300 nm et 450 nm. Les irradiations ont été effectuées à pH naturel de la solution (pH=6,1) et à température ambiante. L'irradiation d'une solution conduit à la disparition progressive du substrat Figure (VI.2).

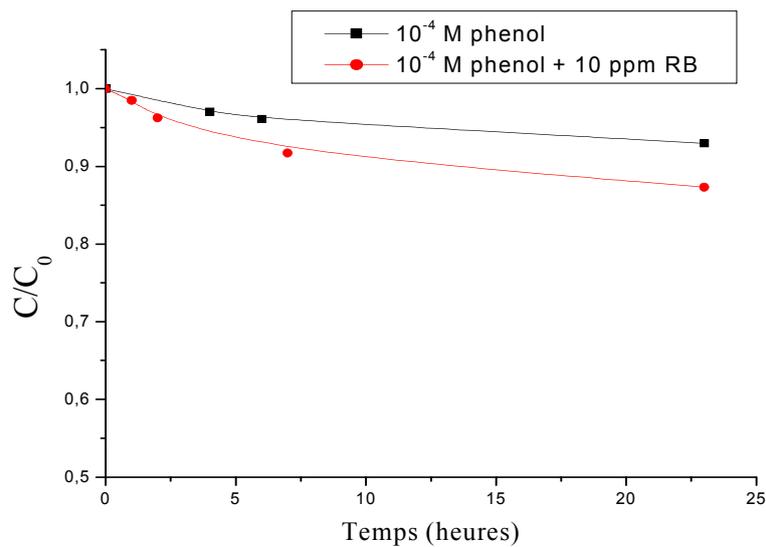


Figure VI.2 : Cinétique de dégradation du phénol ($10^{-4} M$) en présence du rose de Bengale (10 ppm).

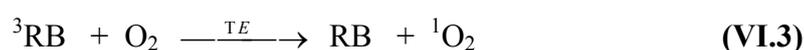
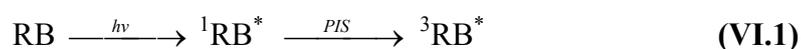
VI.3.1. Etude la cinétique du phénol

La figure (VI.2) montre que la cinétique de disparition du phénol en présence du rose de Bengale est moins efficace, le taux d'oxydation d'environ 12,7 % au bout 23 heures. Ce faible taux de dégradation du phénol est dû principalement à la :

- La diminution de la concentration de l'oxygène dans le milieu réactionnel s'accompagne d'une diminution de la vitesse de formation de $^1\text{O}_2$ et donc de la vitesse de disparition du substrat.
- Désactivation de l'oxygène singulet (Quenching) résultante d'une compétition entre différente réaction [131].
- l'oxygène conduit également à la désexcitation des états excités par collision, inhibant la luminescence (phénomène d'inhibition) de diverses molécules organiques [132].
- L'oxygène singulet peut également réagir avec le RB à l'état fondamental pour former des produits d'oxydation, (phénomène de photoblanchiment ou de photomodification).
- Dans une solution aqueuse, le temps de demi vie de l'oxygène singulet est réduit approximativement à 2 ns, puisque l'énergie d'étirement de la liaison oxygène hydrogène O-H dans une eau est à peu près égale à l'énergie nécessaire pour exciter l'oxygène. L'énergie est donc dissipée comme chaleur par les mouvements d'étirement et les vibrations des molécules d'eau.

VI.3.2. Mécanisme réactionnel

Les interactions de l'oxygène singulet dans une solution aqueuse ont été largement étudiées [133-134], comme il est indiqué sur les équations suivantes :



Sous l'effet de l'irradiation lumineuse ($h\nu$), le rose de Bengale (RB) passe d'un état fondamental à un état excité singulet ($^1\text{RB}^*$) par conversion interne (IC). Le $^1\text{RB}^*$ peut être désactivé par la fluorescence (réaction VI.2) ou excité triplet ($^3\text{RB}^*$) par passage intersystème (PIS) (réaction VI.1).

L'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) est généré par un transfert d'énergie effectué depuis le rose de Bengale à l'état triplet ($^3\text{RB}^*$) vers l'oxygène moléculaire (réaction VI.3). Il se désactive par interaction avec le solvant k_d (désexcitation non radiative) (réaction VI.4) [134] ou inhibition par le phénol (P) (inhibition non réactive) (réaction VI.6) ou par le sensibilisateur (RB) (réaction VI.5) ou oxydation du phénol (réaction VI.7).

VI.3.3. Etude la cinétique du rose de Bengale

Intéressons-nous maintenant à la cinétique de disparition du rose de Bengale au cours de l'oxydation du phénol à $\text{pH}_{\text{libre}} = 6.1$, figure (VI.3).

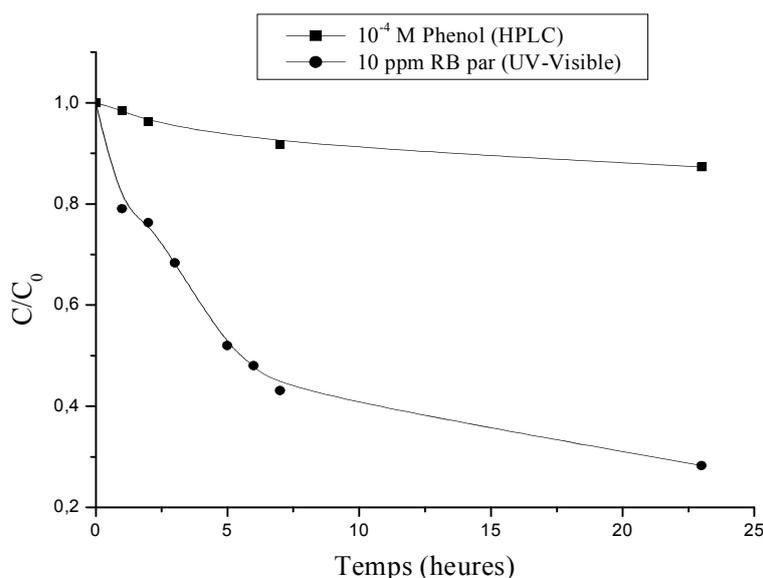


Figure VI.3 : Cinétique de disparition d'un mélange phénol ($10^{-4} M$) et rose de Bengale (10 ppm) en solution aqueuse ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$).

La figure VI.3 montre qu'au bout de 23 heures d'irradiation, le taux de disparition du rose de Bengale est égal 72%, ce qui explique que le photosensibilisateur (rose de Bengale) subit une dégradation progressive au cours de l'irradiation (photoblanchiment) qui se traduit par une diminution de leur capacité à absorber la lumière [135].

Le processus de photoblanchiment correspond à une oxydation du rose de Bengale à l'état fondamental. La dégradation du rose de Bengale peut être induite par des espèces réactives de l'oxygène autres que l'oxygène singulet, comme l'anion superoxyde, produites au cours de l'irradiation [130]. Cependant, l'oxygène singulet joue un rôle prépondérant dans le photoblanchiment du rose de Bengale. La diminution de la concentration du colorant sensibilisateur par photoblanchiment s'accompagne d'une diminution de la consommation photochimique en oxygène au cours de l'irradiation [134].

Il a été rapporté par un grand nombre d'auteurs que la combinaison du sensibilisateur /substrat avec un rayonnement UV en milieu aqueux, n'est pas facile à réaliser dans la mesure où les conditions opératoires ne sont pas les mêmes, notamment le réacteur, l'intensité de la lumière et la vitesse d'agitation en plus de la qualité de l'eau utilisée.

VI.4. Conclusion

La cinétique de dégradation du phénol par le rose de Bengale est moins efficace avec un taux de disparition d'environ 12,7 % pendant un long temps d'irradiation (23 h). La disparition du rose de Bengale au cours de l'oxydation du phénol est égale 72%. En effet les variations de plusieurs paramètres au cours du traitement telles que : la concentration de l'oxygène moléculaire et l'impact de différents types de quenchers sur l'oxygène singulet, ainsi que les propriétés du rose de Bengale font de l'oxydation du substrat très difficile à maîtriser.

Chapitre VII

PHOTODEGRADATION DU PHENOL

PAR ROSE DE BENGAL / TiO₂

VII. PHOTODEGRADATION DU PHENOL PAR ROSE DE BENGALE/TiO₂

VII.1. Oxydation du phénol par mélange du rose de Bengale et TiO₂

Afin d'étudier l'effet de la présence de dioxyde de titane sur la dégradation photocatalytique du phénol en ajoutant de petite quantité du colorant sensibilisateur (rose de Bengale). L'adsorption du mélange sur la surface de TiO₂ n'est pas observée dans nos conditions expérimentales. L'irradiation d'une solution aqueuse de phénol (10⁻⁴ M) en présence de (40 ppm) TiO₂ et (10 ppm) RB par une lampe émettant à 300 nm < λ_{irr} < 450 nm à pH = 6 conduit à la disparition progressive du substrat figure (VII .1).

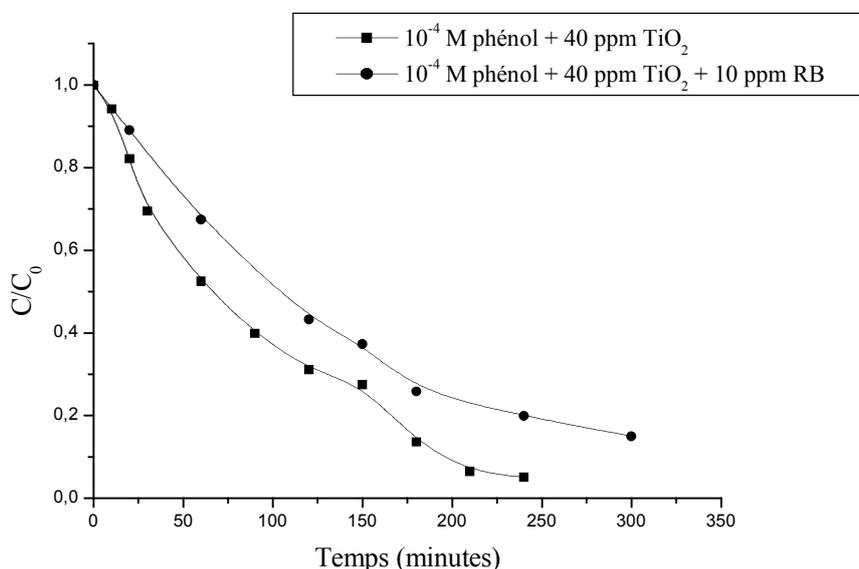


Figure VII.1 : Influence du RB sur la disparition du phénol en présence de TiO₂

à 300 nm < λ_{irr} < 450 nm.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation du phénol est plus rapide en présence de TiO₂. Ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées (•OH, h⁺) dans une solution aqueuse. Par contre la diminution de la vitesse de dégradation en présence de colorant (RB) peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires d'une part, et d'autre part par les espèces générées oxydantes (•OH, O₂•⁻) qui peuvent réagir avec rose Bengale adsorbé à la surface du dioxyde de titane.

VII.1.1. Etude spectrophotométrique

L'irradiation d'une solution aqueuse contenant du phénol (10^{-4} M) et le rose de Bengale (10 ppm) en présence de dioxyde de titane (40 ppm) par une lampe émettant à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ à pH=6, conduit à la disparition progressive du mélange. L'évolution spectrale du processus de dégradation du mélange, a été suivie par un balayage spectrophotométrique entre 200 et 800 nm et pour différents temps de réaction figure (VII .2).

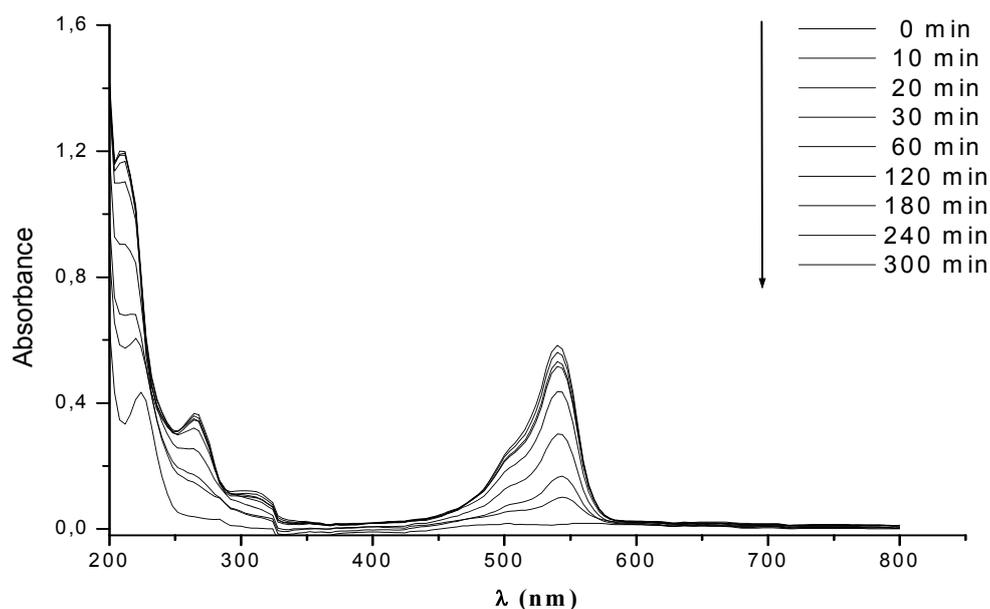


Figure VII .2 : Evolution spectrale du processus de dégradation du mélange du phénol (10^{-4} M), rose de Bengale (10 ppm) et (40 ppm) TiO_2 à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$.

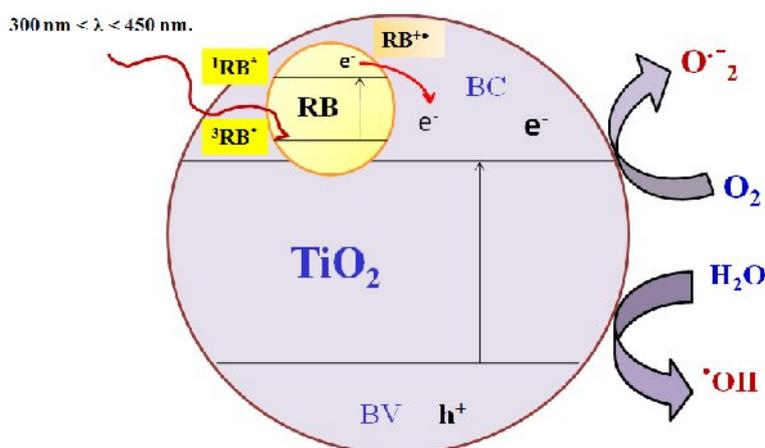
La figure VII .2 montre que la densité optique du phénol et du rose de Bengale en présence de TiO_2 est diminuée progressivement à la longueur d'onde : $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450$. Cette disparition peut être expliquée par la génération en continu des radicaux actifs ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$, $\text{R}\cdot$) produits par la photocatalyse de TiO_2 sensibilisée par le rose de Bengale. Comme il est montré sur le mécanisme suivant.

VII.1.2. Mécanisme réactionnel

La photosensibilisation de TiO₂ est fréquemment observée dans le cas de la dégradation de colorant. Après la génération des paires (e⁻/h⁺) par absorption des photons sur le TiO₂ selon la (réaction VII.1). L'excitation sous irradiation UV des molécules du colorant rose de Bengale, conduit à la formation d'un colorant sous deux formes d'état d'excitation : singulet¹(RB)^{*} ou /et triplet³(RB)^{*}, (réaction VII.2) [129].



En effet, le potentiel d'oxydation du colorant rose Bengale excité est localisé à -1,29 V pour ¹RB^{*} et à -0,92 V pour ³RB^{*} [135], est plus élevé que celui de la bande de conduction de TiO₂ (-0,5 V vs NHE). Les conditions thermodynamiques pour une injection effective d'électrons de RB vers TiO₂ sont respectées, dans ce cas les molécules du colorant injectent des électrons sur la bande de la conduction de TiO₂. Le rose de Bengale (RB) perd un électron et est converti en radical cationique (RB^{+•}), (réaction VII.3) [136], ou converti en radical anionique et génère les trous dans la bande de valence de TiO₂, (réaction VII.4) [137].



Les électrons naturellement générés sur le TiO₂ s'ajoutent aux électrons qui générés par le sensibilisateur. Il en résulte également une grande concentration en électrons à l'interface colorant /catalyseur.

En solution aqueuse, l'eau est un principal piègeur des trous. La réaction de photooxydation met en jeu H₂O et les trous générés par l'irradiation, (réaction VII.5).



D'autres espèces oxydantes, telles que des espèces O₂ adsorbées à la surface du photocatalyseur peuvent servir d'accepteurs d'électrons. Ce dernier est transformé en radical superoxyde anionique (O₂^{•-}) puis en [•]OH, ce qui représente une forme additionnelle des radicaux contribuant à la dégradation de produit organique.



L'excitation du triplet (³RB^{*}) active l'oxygène moléculaire par un transfert d'énergie le faisant passer d'un état fondamental triplet (³O₂) à un état excité singulet (¹O₂^{*}), (réaction VII.9).



VII.1.3. Etude cinétique

Les solutions sont irradiées et le suivi de la décoloration du rose Bengale est effectué par spectrophotométrie. Par contre la disparition du phénol est suivie par HPLC. Sur le plan cinétique, la figure (VII .3) montre que la cinétique de disparition du rose de Bengale et du phénol est presque la même. Cela signifie que la dégradation se fait simultanément par les espèces oxydantes, notamment les radicaux hydroxyle ([•]OH), qui sont caractérisés par leur grande réactivité et non sélectivité.

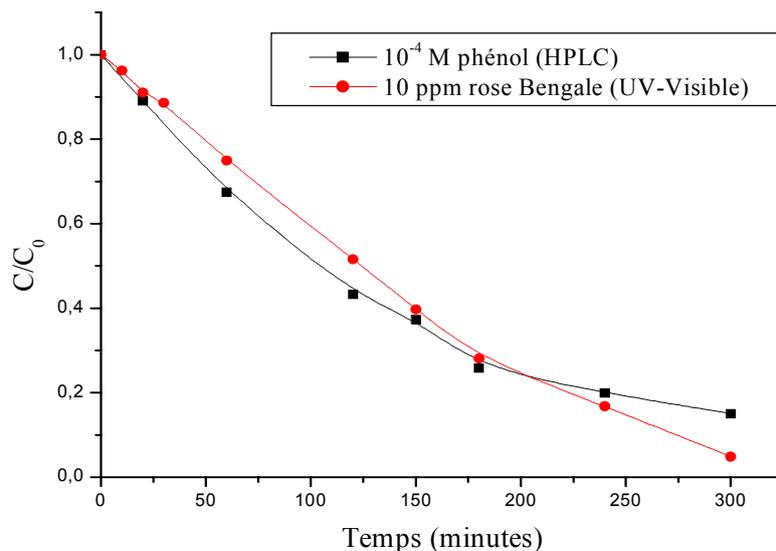


Figure VII.3 : Cinétique de disparition du rose de Bengale et du phénol en présence de 40 ppm de TiO_2 , ($300\text{ nm} < \lambda_{irr} < 450\text{ nm}$).

L'étude cinétique du phénol figure (VII.4) a montrée que 85 % du phénol disparaît en 5 heures d'irradiation. L'insertion de la figure ($\ln C/C_0 = f(t)$) montre que la vitesse de disparition peut être décrite par une loi cinétique d'ordre 1 avec une constante cinétique apparent $k = 6,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

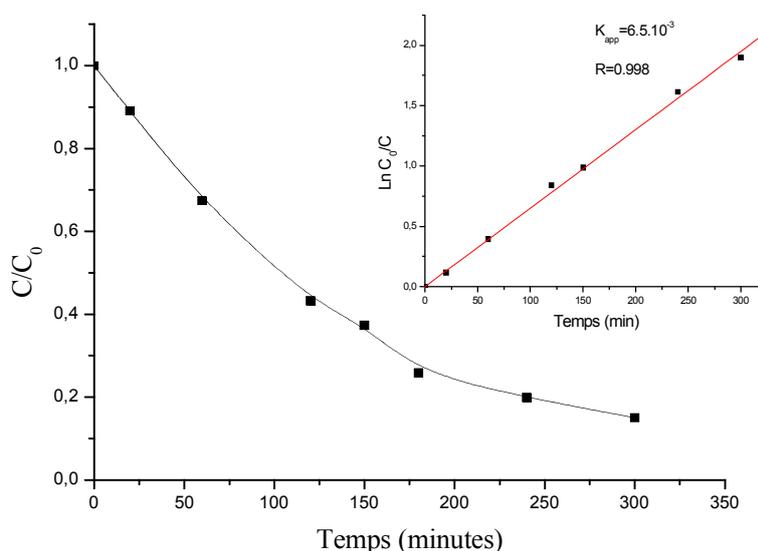


Figure VII.4 : Cinétique de disparition du phénol ($10^{-4}M$) en présence de du RB (10 ppm) et TiO_2 (40 ppm) à $pH = 6$.

VII.2. Influence de la concentration en TiO₂

- Sur la disparition du rose de Bengale

Dans une solution aqueuse, le mélange de 10⁻⁴ M de phénol et 10 ppm de rose de Bengale à pH=6 et contenant différentes concentrations de TiO₂, ont été irradiés avec une lampe polychromatique. L'effet photocatalytique de dégradation du rose de Bengale apparaît très nettement sur la figure (VII .5). Les résultats obtenus permettent de déduire que le rose de Bengale se décolore plus lorsque les doses en semi-conducteur augmentent.

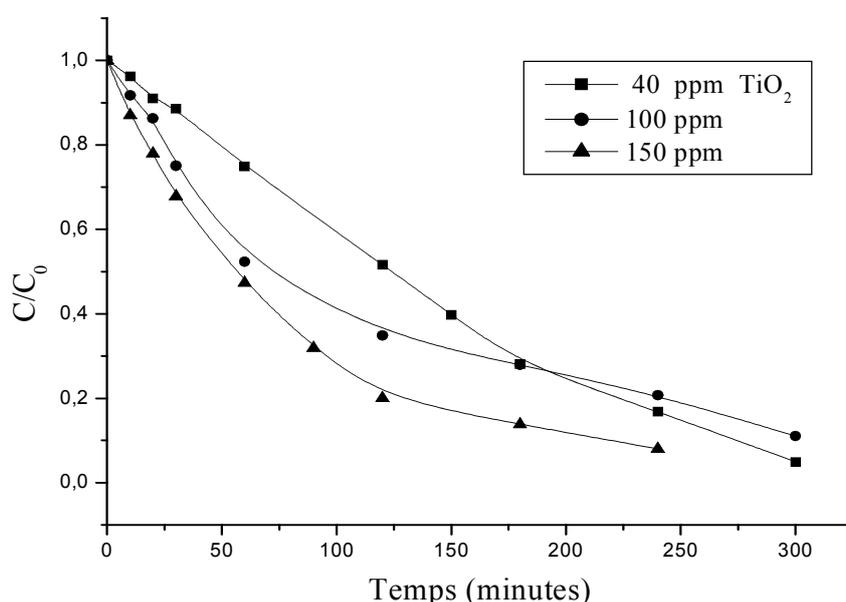
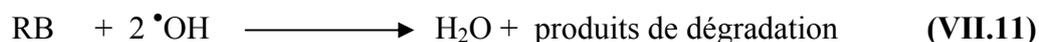


Figure VII .5 : Influence de la concentration initiale de TiO₂ sur la cinétique de disparition du RB (10 ppm), ($300\text{ nm} < \lambda_{irr} < 450\text{ nm}$).

Lorsque le TiO₂ augmente, les électrons sont injectés avec une grande efficacité du transfert des électrons vers la bande de conduction de TiO₂, ils contribuent aussi à l'augmentation des radicaux cationiques du rose de Bengale (RB^{*+}) selon la (reaction VII.3). L'accumulation des électrons sur la bande de conduction de TiO₂ conduit à la formation des radicaux hydroxyle ([•]OH) qui vont dégrader le rose de Bengale (réaction VII.11).

Le cation radicalaire ($\text{RB}^{\bullet+}$) réagit par la suite avec les ions hydroxyle selon la réaction (VII.10) ou interagit efficacement avec les espèces oxydantes : $\text{O}_2^{\bullet-}$ ou $\bullet\text{OH}$, (réaction VII.12), donc la dégradation du colorant est de ce fait amorcée.



• Sur la disparition du phénol

L'effet de la quantité de TiO_2 sur la vitesse de dégradation du phénol est représenté sur la (Figure VII .6).

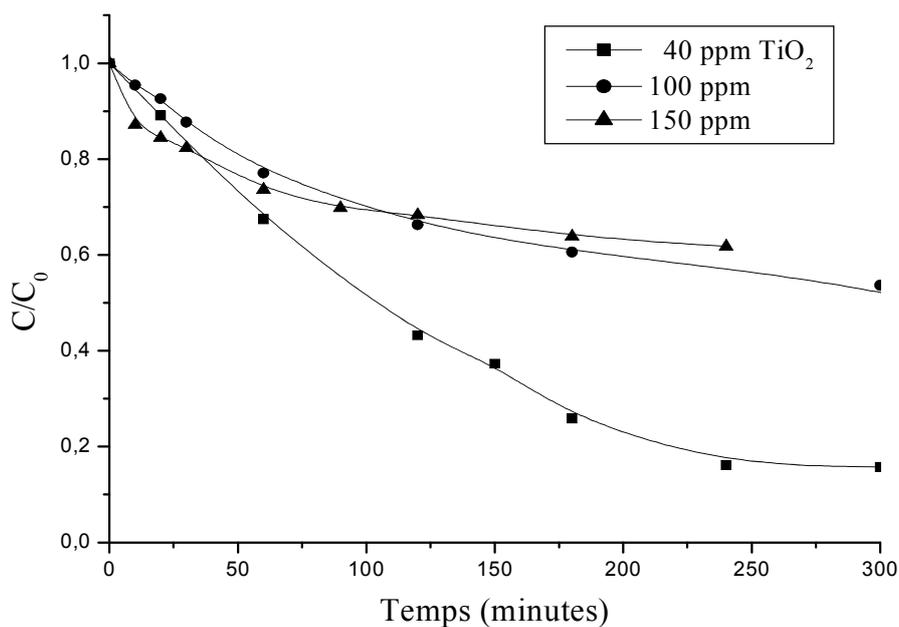


Figure VII .6 : Influence de la concentration de TiO_2 sur la cinétique de disparition du phénol ($10^{-4}M$), ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$).

La vitesse de dégradation du phénol diminue quand la concentration en TiO_2 augmente. En effet, par exemple le taux de dégradation du phénol en présence d'une concentration de 40 ppm de TiO_2 est deux fois plus grande que celle de 150 ppm de TiO_2 . Les raisons de la diminution du taux de dégradation sont : **(i)** L'augmentation des particules de TiO_2 dans le milieu favorisent des générations plus fort des radicaux cationiques du rose de Bengale ($\text{RB}^{\bullet+}$) qui piègeait les radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) selon la réaction **(VII.12)**, **(ii)** par la compétition avec les produits de la réaction aussi bien pour les sites d'adsorption du semi-conducteur que pour les espèces réactives photogénérées dans le milieu réactionnel.

La photocatalyse dans le système combiné (phénol-rose de Bengale- TiO_2), est donc une méthode adaptée à la dégradation du phénol en très faible concentration de TiO_2 en solution aqueuse.

Il est possible que dans ces conditions, le rose de Bengale induit une dissipation des charges créées par TiO_2 et par recombinaison des électrons et des trous et diminue par conséquent la quantité de radicaux susceptibles de réagir.

VII.3. Etude comparative de la photodégradation du phénol par différents procédés

Nous avons mené une étude comparative entre les différents procédés, la figure (VII .7) montre que la photodégradation du phénol en présence de TiO_2 seul est plus efficace qu'en présence du RB- TiO_2 . Le taux de disparition du substrat est estimé à 95% lorsqu'on utilise TiO_2 seul et à seulement 83% lorsqu'on ajoute du rose de Bengale.

L'irradiation du phénol par la lampe polychromatique à la longueur d'onde comprise entre 300 et 450 nm, conduit à la disparition presque négligeable. L'ajout de 10 ppm du rose de Bengale au système phénol/UV, améliore sensiblement la dégradation du substrat par l'oxygène singulet, mais il reste faible par rapport au système photocatalyse.

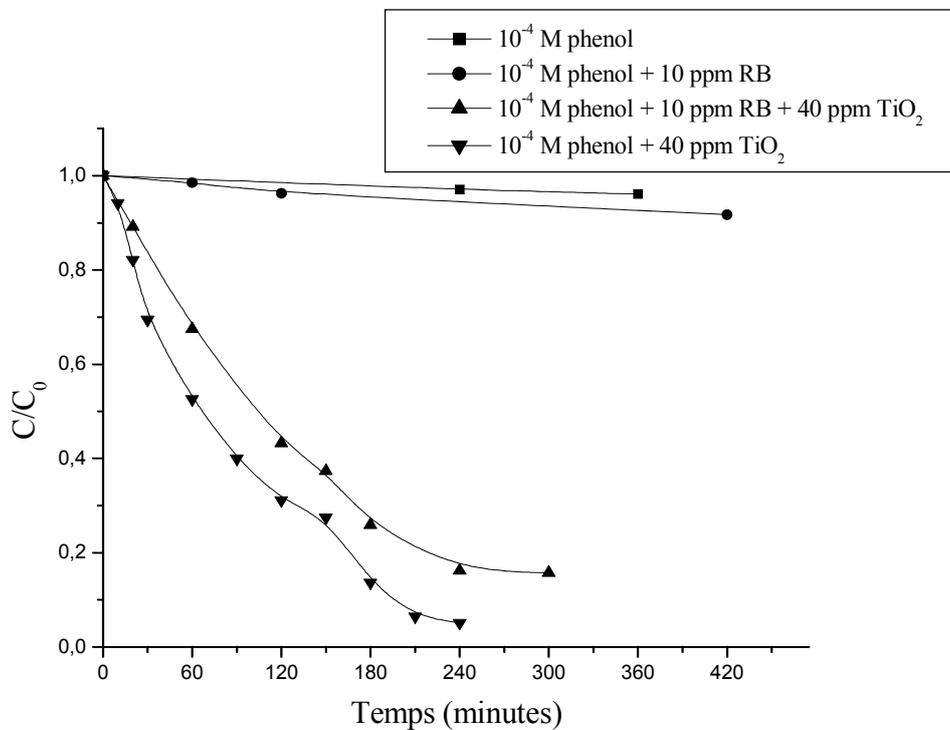


Figure VII .7 : Comparaison de disparition du phénol par différents procédés, ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$).

VII.4. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer que :

- Dans le système combiné (phénol- RB-TiO₂ / UV), la disparition du phénol est plus rapide par rapport au système (phénol-RB). Cependant, cette efficacité reste inférieure à celle observée pour TiO₂ seul.
- L'excitation photochimique du rose de Bengale et le TiO₂ dans une solution à longueur d'onde ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$), conduit au transfert d'électrons générés par excitation du rose de Bengale vers la bande de la conduction de TiO₂.
- L'effet de la concentration de TiO₂ sur les cinétiques du rose de Bengale et du phénol montre que la dégradation du phénol est inversement proportionnelle avec la dégradation du rose de Bengale.
- La vitesse de disparition du RB s'accroît avec l'augmentation de la concentration en TiO₂, mais le surdosage n'est pas nécessaire pour l'amélioration de la dégradation du phénol car l'augmentation des particules de TiO₂ dans le milieu favorisent des générations plus fort des radicaux cationique du rose de Bengale (RB^{•+}) qui va piéger les radicaux hydroxyle (•OH).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail de ce mémoire a pour but d'étudier la phototransformation du colorant photosensible (rose de Bengale) en milieu aqueux, d'une part par photolyse directe UV à 254 nm et d'autre part par un procédé d'oxydation avancée : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV .

L'efficacité du système de photolyse directe du rose de Bengale dépend d'un certain nombre des paramètres, comme la concentration initiale du substrat, l'intensité du flux lumineux et la longueur d'onde d'irradiation. La disparition du rose de Bengale est plus influencée par ce dernier paramètre. Les résultats obtenus permettent de déduire que le rose de Bengale devient très photolysable lorsqu'il est irradié à 254 nm.

La vitesse de décoloration du colorant RB à 50 mg.L^{-1} est moins importante que celle à 30 mg.L^{-1} et 20 mg.L^{-1} . En fait, plus la concentration en colorant est forte moins la décoloration est importante. La photolyse du RB est accélérée par une augmentation du flux photonique incident. En revanche, des temps d'irradiation plus longs sont nécessaires pour l'élimination du RB par irradiation dans l'UV.

Les résultats obtenus ont démontré que l'efficacité des systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a été nettement supérieure comparativement à celle de la photolyse directe UV. L'influence des paramètres comme la concentration en H_2O_2 a permis d'augmenter sensiblement l'efficacité du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. L'efficacité du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ peut être fortement diminuée par la présence de pièges à radicaux (tertiobutanol) dans le milieu réactionnel.

La photocatalyse est un procédé efficace d'élimination du rose de Bengale. La concentration optimale se situe à 1g de TiO_2 par litre de solution avec un taux d'adsorption qui a été estimé à 8% ce qui confirme à une constante d'adsorption $K = 32,8 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L}$. La vitesse de disparition du RB s'accroît avec l'augmentation de la concentration en TiO_2 . La disparition du substrat suit une cinétique de pseudo premier ordre et la constante de vitesse est inversement proportionnellement à la concentration initiale du rose de Bengale. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition photocatalytique de ce colorant.

L'excitation du rose de Bengale à ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$) est conduite par transfert d'énergie, il y a réaction entre le rose de Bengale dans son état triplet (${}^3\text{RB}^*$) et l'oxygène moléculaire (${}^3\text{O}_2$), pour aboutir à l'oxygène singulet (${}^1\text{O}_2$). Ce dernier est une molécule très réactive qui permet l'oxydation du phénol.

La cinétique de dégradation du phénol par l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) est moins efficace avec un taux de disparition d'environ 12,7 % pendant un long temps d'irradiation (23 heures). La disparition du rose de Bengale au cours de l'oxydation du phénol est égale 72%. En effet les variations des plusieurs paramètres au cours du traitement tels que : la concentration de l'oxygène moléculaire, l'impact de différents types de quenchers sur l'oxygène singulet, ainsi que les propriétés du rose de Bengale font de l'oxydation du substrat très difficile à maîtriser.

Lorsqu'on utilise le semi-conducteur TiO_2 (1g.L^{-1}), la dégradation du phénol est beaucoup plus rapide avec un taux de disparition d'environ 95%. Cette disparition est due à la formation des radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), plus réactifs et moins sélectifs, qui attaquent le substrat. Par contre l'hématite (Fe_2O_3) (1g.L^{-1}) inhibe nettement la dégradation du rose de Bengale

L'excitation photochimique du rose de Bengale et le TiO_2 dans une solution aqueuse à longueur d'onde ($300\text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450\text{ nm}$), conduit au transfert d'électrons générés par excitation du rose de Bengale vers la bande de la conduction de TiO_2 .

Dans le système combiné (phénol-rose de Bengale- TiO_2) / UV, la disparition du phénol est plus efficace par rapport au système (phénol-rose de Bengale) / UV. Cependant, cette efficacité reste inférieure à celle observée pour TiO_2 / UV seul.

La vitesse de disparition du RB s'accroît avec l'augmentation de la concentration en TiO_2 , mais le surdosage n'est pas nécessaire pour l'amélioration de la dégradation du phénol car l'augmentation des particules de TiO_2 dans le milieu favorisent des générations plus fortes des radicaux cationiques du rose de Bengale ($\text{RB}^{\bullet+}$) qui piègeaient les radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Anastas and J. Warner, New York, (1998).
- [2] Canonica S., Jans U., Stemmler K., Hoigné J. *Environmental Science & Technology* (1995), 29, 1822–1831,
- [3] D. L. Dexter., *J. Chem. Phys.* (1953), 21, 836.
- [4] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* (1959), 27, 7.
- [5] A.M. Braun, M.T. Marurette et E. Oliveros ; « Technologie Photochimique ». Presses polytechniques Romandes, (1986).
- [6] http://audience.cerma.archi.fr/cerma/pageweb/theorie/solaire/rayont_solaire.html.
- [7] http://www.who.int/uv/uv_and_health/fr/
- [8] R. Perrin et J.P.Scharf ; « Chimie industrielle (2) », Edition MASSON (1993).
- [9] S.Guittona ; Thèse de doctorat, Univ. de Poitiers n° 243 (1989).
- [10] W.H.Glaze, J.F. Kenneke et J.L. Ferry ; *Environ. Sci. Technol.*, (1993), 27, 177-184.
- [11] M. Ferrere ; « Industrie et Nuisances », (1989), 100, 45-47.
- [12] M. Mousseron-Canet et J.C.Mani ; « Photochimie et réaction Moléculaire », Edition Dunod Paris (1969).
- [13] Durant G., Abad J. L., Sanchez-Baeza F. et Messeguer A., *J. Agric. Food Chem.*, 42, (1994), 814-821.
- [14] Yager J. E. et Yue C.D., *J. Environ. toxicol. chem.*, (1988), 7, 1003-1011.
- [15] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October (2000), Rome.
- [16] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [17] Volkammer, R., Klotz, B., Barnes, I., Imamura, T., Wirtz, K., Washida, N., Becker, K.H. and Platt, U., OH-initiated oxidation of benzene: I. Phenol formation under atmospheric conditions. *Chem. Phys.* (2002), 4, 1598-1610.
- [18] Anbar M., Meyerstein D. and Néta P., *J. Phy. Chem.*, (1966), 70, n° 8, 2260-2262.
- [19] Dorfman L. M., Taub L. A., and Buhler R. E., *J. Phy. Chem.*, (1962), 36, n° 11, 3051-3061.
- [20] Cerceck B. and Ebert M., *Adv. Chem. Ser.*, (1968), 81,210.

- [21] Haag R.W and David Yao C.C. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ Sci Technol*, (1992), 26, 1005-1013.
- [22] Mazellier P. et Bolte M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, (2000); 132, 1-2.
- [23] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. (1993) – Photochemical processes for water treatment – *Chem. Rev.* 93, 671–698.
- [24] Venkatadri R., Peters R.W. (1993) – Chemical oxidation technologies; *Waste Hazard Mater.* 10, 107–149.
- [25] H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc.* (1894), 65 899-910.
- [26] J.B. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres, *Chemosphere*; (2001), 45 85-90.
- [27] F. Haber, J. Weiss, *Proc. Roy. Soc.* (1934), A. 134 332-351.
- [28] Coque Y., “Proposition d'outils d'optimisation de procédé d'oxydation avancée (POA) par UV/H₂O₂”, Thèse de l'université de Pau, (2002).
- [29] Pulgarin C and Kiwi J. Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. *Chimia*, (1996), 50, 50.
- [30] S.F. Kang, C.H. Liao, H.P. Hung, *J. hazard. Mat.* (1999), 65 317-333.
- [31] Pelizzetti E., Borgarello M., Minero C., Pramauro E., Borgarello E. et Serpone N., *J. Chemosphere*, (1988) 17, 499-510.
- [32] Yamazaki, S.; Matsunaga, S.; Hori, K. *Water Research* (2001), 35, 1022.
- [33] Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. *Chemical Physics Letters* (1991), 187, 73.
- [34] Piscopo, A. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, (2002).
- [35] Rothenberg, G.; Moser, J.; Gratzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. *Journal of American Chemical Society* (1985), 107, 8054.
- [36] Von Tappeiner, H. Zur Kenntnis der lichtwirkenden (fluoreszierenden) stoffe. *Dtsch Med Wochenschr* (1904); 8:265-269.
- [37] Foote CS, Ching TY. Chemistry of singlet oxygen. XXI. Kinetics of bilirubin photooxygenation. *J. Am Chem Soc.* (1975); 97: 6209-14.
- [38] Bonnett, R., White, R.D., Winfield, U.-J. & Berenbaum, M. J. *Biochem.* (1989); 261:277-280.

- [39] Foote, C.S. Definition of type I and type II photosensitized oxydation. *Photochem Photobiol A: Chemistry*, (1991); 54:659.
- [40] E. L. Clennan ; *Tetrahedron* (1991), 47, 1343-1382.
- [41] W. Adam, M. Prein, *Acc. Chem. Res.* (1996), 29, 275.
- [42] C. S. Foote, S. Wexlar, W. Ando, R. Higgins, *J. Am. Chem. Soc.* (1968), 90, 975.
- [43] P. Poulet, R. Chabrier, T. Schunck, *J. Opt.* (1997), 28, 252.
- [44] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin / Cummings, (1978), Menlo Park.
- [45] D. R. Kearns, *Chem. Rev.* (1971), 71, 395.
- [46] Wilkinson F, Helman WP, Ross AB. Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation. *J Phys Chem.* (1995); Ref. Data 24: 663-1021.
- [47] Beutner S, Bloedorn B, Hoffmann T, Martin HD. Synthetic singlet oxygen quenchers. *Methods Enzymol.* (2000); 319: 226-41.
- [48] Schweitzer C, Schmidt R. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen. *Chem Rev.* (2003); 103: 1685-757.
- [49] Foote CS, Clennan EL. Properties and reactions of singlet dioxygen. In: *Active oxygen in chemistry*. CS Foote, JS Valentine, A Greenberg and JF Liebman, eds. Blackie Academic & Professional, (1995), pp. 105-140.
- [50] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chemical Review* (1993), 93, 341-357.
- [51] K. Wilke, H. D. Breuer, *J. Photochem. Photobio A: Chemistry*, (1999) 121, 49-53.
- [52] M. Ni, M. K.H. Leung, D. Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Ren. Sust. Ener. Rev.*, (2005).
- [53] Serpone N., Maruthamuthu P., Picha P., Pelizzetti E., HIDAHA H., Exploiting the interparticule electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1995), 85 247-255.
- [54] X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yang, W.K. Ge, Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, (2001), 141, 209-217.

- [55] Bessekhoud Y., Robert D., Weber J.-V., - Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂, heterojonctions. *Catalysis Today*, 101, (2005) 315-321.
- [56] R. Flood, B. Enright, M. Allen, S. Barry, A. Dalton, H. Doyle, D. Tynan and D. Ftzrmaurice, *Sol. Energt Mater. Sol. Cells*, (1995) 39 83.
- [57] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M. A. Malati, Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, *Appl. Catal. B : Env.*, 37 (2002) 91-105.
- [58] J. Augstsvski, J .Hinden and C. Stalder, *J. Electrochem Soc.*, (1977) 124, 1063.
- [59] J. F. houlihan, D. B.Armitage, T. Hoovler, D. Bonaquist and L. N. Mulley, *Mater. Res.Bull.*, (1978), 13, 2007.
- [60] V.Brezova, A. Blazcova, L. Karpinsky, J. Groskova, B. Havlinova, V. Jorik, M. Ceppan, *J. Photochem. Photobio. A :Chemistry*, (1997) 109, 177.
- [61] J-W. Yoon,T. Sasaki, N. Koshizaki and E.Traversa, *Scripta mater.*, (2001) 44,1865.
- [62] T. Ohno, F. Tanigawa,K . FujiharaoS . Izumi, M. Matsumura J, . *Photochem.P hotobio. A : Chemistry*, (1999) 127, 107 .
- [63] P. Yang, C. Lu, N. Hua, Y. Du, Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ et Eu³⁺ ions for photocatalysis, *Materials Letters*, (2002) 57, 794-801.
- [64] K. T. Ranjit and B. Viswanathan, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, (1997) 108 (1) 79-84.
- [65] F.B. Li et X.Z. Li, 2002, The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst, *Chemosphere*, (2002) 48, 1103-1111.
- [66] S. Zhang, N. Fujii, Y. Nosaka, The dispersion effect of TiO₂ loaded over ZSM-5 zeolite, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, (1998) 129, 219-224.
- [67] J. Liqiang, S. Xiaojung, X. Baifu, W. Baiqi, C. Weimin, F. Honggang, The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity, *J. of Solid State Chem.*, (2004) 177, 3375-3382.
- [68] P. Ávila, B. Sanchez, A. I. Cardona, M. Rebollar, R. Candal, Influence of the methods of TiO₂ incorporation in monolithic catalysts for the photocatalytic destruction of chlorinated hydrocarbons in gas phase, *Catal. Today*, (2002) 76, 271-278.
- [69] M.A. Fox, F. J. Nobs, T. A. Voynick, *J. Am. Chem. Soc.*, (1980), 102, 4037.
- [70] V. K. Prashant, *J. Phys. Chem.*, (1989), 93, 859.
- [71] M. A. Ryan, E. C. Fitzgerald, M. T. Spitler, *J. Phys. Chem.*, (1989), 93, 6150.

- [72] R. Dabestani, A. J. Bard, A. Bard, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, (1988), 92, 1872.
- [73] F.R.F. Fan, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), 101, 6139.
- [74] V. K. Prashant, J. P. Chauvet, R. W. Fessenden, *J. Appl. Chem.*, (1986), 90, 1389.
- [75] N. Sepone, E. Borgarello and M. Gratzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 32.
- [76] M. Matsumura, Y. Nomura and H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1977), 50, 2535.
- [77] M. T. Spiliter and M. Calvin, *J. Phys. Chem.*, (1977) 65, 4294.
- [78] S. Anderson, E.C. Constable, M.P. Dare-Edwards, J.B. Goode nough, A. Hammett, K, R. Seddon and R.D. Wright, *Nature*, (1979) 280, 571.
- [79] T. Iwasaki, S . Oda,T. S awada and K . Honda, *Ibid.*, (1980), 84; 2800.
- [80] M. Matsumara, K. Mitsuda, N. Yoshizawa and H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, (1981) 54 692.
- [81] J. R. Whit and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, (1985) 89, 1947.
- [82] M. Matsumara, S. Mitsudaira, H. Tsubomura, M. Takata and H. Yanajida, *Int. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, (1980) 19, 415.
- [83] H. Gerisher and M . J. Lubke, *Electroanal. Chem.*, (1986), 204, 225.
- [84] R. Vogel, K. Pohl and H. Weller, *Chem. Phys. Lett.*, (1990) 174, 241.
- [85] R. Vogel, P. Hoyer and H. Weller, *J. Phys. Chem.*, (1994) 98, 3183.
- [86] H.I. Joschek et S.I. Miller ; *J. Am. Chem. Soc.*, (1966)., 88, n° 14, 3272-3281.
- [87] (a) L.I. Grossweiner et W.A. Mulac ; *Radition Res.*, (1959), 10, 515;
(b) E.F.Zwicker et L.I. Grossweiner, *J. Chem. Phys.* (1961), 34, 1417.
- [88] (a) G. Dobson et L.I. Grossweiner; *Trans. Faraday Soc.*, (1965) 61, 708.
(b) H.I. Joschek et L.I. Grossweiner, *J. Am Chem. Soc.* , (1966), 88, 3261.
- [89] D. Guillaume ; Thèse de doctorat, Univ. de Rennes I, UER Ecole Nationale supérieure de chimie n° 418 (1989).
- [90] S. Guittoneau, J. DE Laat, M. Dore, J.P. Duguet et C. Bonnel ; *Environ. Technol. Letters*, (1988), 9, 1115-1128.
- [91] H. Kawaguchi ; *Chemosphere*, (1992), 24, 12, 1707-1712.

- [92] M. Formenti, F. Juillet, S. J. Teichner, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, tome 270 (1970), 138-141.
- [93] D. Chen, A.K. Ray, Applied Catalysis B: *Environmental*, Volume 23, Issues 2-3, (1999), 143-157.
- [94] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, *Journal of catalysis volume 167, Issue 1*, (1997), 25-32.
- [95] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chemical Review 93*, (1993), 341-357.
- [96] J. Araña, E. Tello Rendón, J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, O. González Díaz and J. Pérez Peña, Applied Catalysis B: *Environmental*, Volume 30, Issues 1-2, (2001), 26, 1-10.
- [97] Hwang, H., R.E. Hodson et R.F. Lee. « Degradation of phenol and chlorophenols by sunlight and microbes in estuarine water. » *Environ. Sci. Technol.* (1986). 20: 1004–1007.
- [98] ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*). Department of Health and Human Services, Atlanta (Georgie), 111 p. (1989). (PB90- 181249/AS).
- [99] Ananyeva, N.D., N.N. Naumova, J. Rogers et W.C. Steen. Dans: J.L. Schnoor (éd.), Fate of pesticides and chemicals in the environment. Ch. 17. John Wiley & Sons, Inc., New York (N.Y.), p. 275–294. (1992).
- [100] Mackay, D., W.-Y. Shiu et K.-C. Ma. (1995). Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume IV. Lewis Publishers of CRC Press Inc., Boca Raton (Floride).
- [101] Scully, F.E., Jr. et J. Hoigné. *Chemosphere* (1987), 16: 681–694.
- [102] Howard, P.H. Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Volume 1. (Floride), 476 p. (1989)
- [103] U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). Hazardous Substances Databank (HSDB): Phenol; (1990).
- [104] Howard, P., R. Boethling, W. Jarvis, W. Meylan et E. Michalenko. (1991). Handbook of environmental degradation rates. Lewis Publishers, Boca Raton (Floride).
- [105] Aelion, C.M., C.M. Swindoll et F.K. Pfaender. (1987). *Appl. Environ. Microbiol.* 53: 2212-2217.
- [106] (International Programme on Chemical Safety/Programme international sur la sécurité des substances chimiques). Environmental Health Criteria 161: Phenol. Organisation mondiale de la santé, Genève. p 151, (1994).

- [107] Sobczynski , E. Duczmal, W. Zmudzinski, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 213, Issue 2, (2004)*, 225-230.
- [108] L.J. Alemany, M.A. Bañares, E. Pardo, F. Martin, M. Galán-Fereres, J.M. Blasco, *Applied Catalysis B: Environmental (1997)* 13 289-297.
- [109] M. Peiró, J. A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech, *Applied Catalysis B: Environmental (2001)*, 30, 359-373.
- [110] Gerdes, R.; Wöhrle, D.; Spiller, Schneider, W., Schnurpfeil, G.; Schulz-Ekloff, G.; *Photochem. Photobiol. (1997)*, 111, 65-74.
- [111] Gerdes, R.; Bartels, O.; Schneider, G.; Wöhrle, D.; Schulz-Ekloff, G.; *Polym. Adv. Technol. (2001)*, 12, 152-160.
- [112] Lambert, C.R., Kochevar, I.E., Electron transfer quenching of the rose Bengal triplet state. *Photochem. Photobiol. (1997)*. 66 (1), 15–25.
- [113] Neckers, D.C.,. Rose bengal. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem. (1989)*; 47, 1–29.
- [114] F. Haber et R. Willstater, *Ber. Deutch Chem.*, (1931) 64, 2884.
- [115] Muruganandham M., Swaminathan M., *J. Dyes Pigments, (2005)* 68.
- [116] Ollis D. F., Pelizzetti E. et Serpone N., *Photolysis Fundamentals and Applications*, eds. John. Wiley and sons (Toronto, Canada), Chapter 18, 603-637, (1989).
- [117] Pramauro. E, Vincenti. M., *J. Environ. Sci. Technol, (1993)* 27, 1790-1795,.
- [118] Cunningham J. et Srijaranai S., *J. Photochem. Photobiol.*, (1991), 58, 361-371.
- [119] Heredia J. B.,Torregrosa J., Dominguez J., Peres J., *J., Hazardous Materials, (2001)* 83, 255-264.
- [120] Turchi CS., Ollis DF., *J. Catal.*, (1990), 122, 178-192,.
- [121] Verschueren, K. *Handbook of environmental data on organic chemicals*. 2^e éd. Van Nostrand Reinhold Company, NewYork (N.Y.), p 983. (1983).
- [122] Dean, J. *Lange's handbook of chemistry*. 13^e éd. McGraw-Hill, New York (N.Y.) (1985).
- [123] Blackman, G.E., M.H. Parke et G. Garton. « The physiological activity of substituted phenols. I. Relationship between chemical structure and physiological activity » *Arch. Biochem. Biophys. (1955)*. 54: 55–71.
- [124] Larson, R.A., Marley, K.A., Singlet oxygen in the environment. In: Boule, P. (Ed.), *Environmental Photochemistry, vol. 2. (1999)*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 123–137.

- [125] J. Rigaudy, *Actualité chimique*, avril (1974) (4), p 7.
- [126] Westhead, E. W., *Biochemistry*, (1965) 4, 2139.
- [127] Redmond, R. W.; Gamlin, J. N. *Photochem. Photobiol.* (1999), 70, 391.
- [128] D.R. Kearns et R.W. Chambers, *Photochem. Photobiol.*, (1969), 10, 218
- [129] H. Kautsky, *Trans. Faraday Soc.*, (1939), 35, 216.
- [130] V. S. Srinivasan, D. Podolski, N. Westrick, and D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* (1978), 100, 6513.
- [131] Schweitzer C, Schmidt R. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen. *Chem Rev.* (2003); 103: 1685-757.
- [132] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin / Cummings, , Menlo Park (1978).
- [133] María C. Palumbo and Norman A. García « *Toxicological and Environmental Chemistry* », Vol. 29, (1990) pp. 85-94
- [134] J. P. Dalle, R. Magous et M. Mousseron-Canet. Inhibition de l'oxygène singulet. ; *Photoradiation and Photobiology.* (1972). Vol. 15. pp. 411-419.
- [135] Shen, T., Zhao, Z. G., Yu, Q. et al., Photosensitized reduction of benail by heteroatom-containing anthracene, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, (1989), 47: 203—212.
- [136] LI Xiangzhong., ZHAO Wei., ZHAO Jincai., Visible light-sensitized semiconductor photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol., *science in china (Series B)* August (2002) Vol. 45 N° 4.
- [137] Gary A. Epling , Chitsan Lin., Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO₂ and visible light., *Chemosphere.*, (2002) 46, 561–570.

Résumé

Ce travail a pour objectif l'étude du comportement photochimique du colorant photosensibilisateur (rose de Bengale) par différents procédés d'oxydation avancée en milieu aqueux.

La photolyse directe du RB à 254 nm est plus rapide que celle du RB à 365 nm. Le procédé par couplage (H_2O_2 / UV) a montré une grande efficacité d'élimination du rose de Bengale grâce à l'action de la lumière sur la photo-réactivité à la fois du RB et du H_2O_2 . La transformation du RB présente une cinétique d'ordre 1.

La dégradation photocatalytique du rose de Bengale a été étudiée à 365 nm en utilisant le TiO_2 Degussa P25 et l'hématite. L'effet de la concentration du photocatalyseur sur la cinétique de disparition du rose de Bengale a été étudié à différentes concentrations de TiO_2 (0 à 2 g/l) et à différentes concentrations de colorant pour mieux comprendre la cinétique et la capacité de rétention du rose de Bengale.

D'autre part la photodégradation du phénol a été étudiée dans des systèmes produisant des radicaux hydroxyle et de l'oxygène singulet en présence de particules de TiO_2 Degussa P25, de photosensibilisateur (rose de Bengale) et dans un système combiné (rose de Bengale- TiO_2) en présence de la lumière polychromatique entre 300 et 450 nm.

Lorsqu'on utilise le semi-conducteur TiO_2 (1g.L^{-1}), la dégradation du phénol est beaucoup plus rapide avec un taux de disparition d'environ 95%. Cette disparition est due à la formation des radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) plus réactifs et moins sélectif qui attaquent le substrat.

L'illumination du rose de Bengale ($\lambda_{\text{irr}} > 365\text{nm}$) qui se présente en solution aqueuse à pH naturel est une voie de production des radicaux $^1\text{O}_2$ et de dégradation du phénol. Cette dégradation est une réaction susceptible d'avoir lieu dans l'environnement.

Dans le système combiné (phénol-rose de Bengale- TiO_2) / UV, la disparition du phénol est plus efficace par rapport au système (phénol-rose de Bengale) / UV. Cependant, cette efficacité reste inférieure à celle observée pour TiO_2 / UV seul.

Mots clés : Rose de Bengale, Photolyse directe, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Photocatalyse, TiO_2 , Excitation, Oxygène singulet, Phénol, Solution aqueuse.

Abstract

This work has for objective of the photochemical behavior of the dye photosensitizer (Rose Bengal) by various process of oxidation advanced in environment aqueous.

The direct photolysis of the RB in 254 nm and 365 nm was observed that the RB in 254 nm is photolysis more quickly than in 365 nm. The process by coupling (H₂O₂/UV) showed the biggest efficiency of elimination of RB, the action of the light on the photo-reactivity of RB and H₂O₂, the kinetics study shows that this transformation can be described by kinetics of order 1.

The photocatalytic degradation of rose Bengal was studied in 365 nm by using the TiO₂ degussa P25 and the hematite. The effect of the concentration of the photocatalyst on the kinetics of disappearance of RB was studied in various concentration of TiO₂ from 0 to 2 g/L and various concentration of dye to understand better the capacity and kinetics of retention the rose Bengal.

On the other hand, the photodegradation of the phenol was studied in systems producing radical hydroxyl and singlet oxygen, in the presence of TiO₂, the photosensitizing (Rose Bengal) and the combined system (Rose Bengal-TiO₂) in the presence of light polychromatic between 300 and 450 nm.

When we use the semiconductor TiO₂ (1g.L⁻¹), the degradation of the phenol is much faster, with a rate of disappearance about 95 %. This disappearance due to the formation of the hydroxyl radicals (•OH) more reagent and less selective, which attacks the substrat.

Irradiations of rose Bengal in $\lambda > 365\text{nm}$, which appears in aqueous solution in pH nature, is a way of production of the radicals ¹O₂ and of degradation of the phenol. This degradation is a reaction susceptible to take place in the environment.

In the combined system (phenol-rose Bengale-TiO₂) / UV, the disappearance of the phenol is more effective with compared to the system (phenol-rose Bengal) / UV. However, this efficacy is lower than that observed for TiO₂ / UV only.

Keywords: Rose Bengal, Direct photolysis, H₂O₂/UV, Photocatalysis, TiO₂, Irradiations, Singlet oxygen, Phenol, Aqueous solution.