

THESE DE MAGISTER

Présentée à :

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN M.B.
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Par :

M^{me} BELAL Saliha

SPECIALITE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Sur le thème :

Dégradation photocatalytique de composés organiques en utilisant différents photocatalyseurs

Soutenue publiquement le

Juillet 2010

Jury d'évaluation:

Président :	M^r Nouredine. BETTAHAR	Professeur	U.S.T.O
Examineur :	M^r Smail KACHA	Professeur	U D L.S.BEL-ABBES
Examinatrice :	M^{me} Nacéra. DALY YUCEF	Maître de conférences	U. Tlemcen
Rapporteur :	Mr Zoubir DERRICHE	Professeur	U.S.T.O
Invité:	Mr Khalil BENABOU	Maître de conférences B	U.S.T.O

Avant propos

Cette thèse a été financée par le Laboratoire de physico-chimie des Matériaux, département de chimie industrielle de l'Université des sciences et de la technologie -Mohamed Boudiaf- d'Oran (USTO-MB) à la faculté des sciences, et avant d'exposer mes travaux qui ont abouti à la rédaction de ce mémoire, je tiens à remercier les personnes qui ont permis cette réalisation.

Je tiens tous d'abord à remercier Monsieur le Professeur *DERRICHE Zoubir*, le Directeur du laboratoire de physico-chimie des matériaux, pour m'avoir permis d'intégrer un projet à l'interface entre la recherche unique et enrichissante, tant du point de vue scientifique qu'humain. Il m'a appris à dissocier les détails inutiles des données importantes, à être critique envers notre travail et celui des autres. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour m'avoir accueillie et pour avoir dirigé et orienté ce travail tout au long de sa réalisation, et pour la confiance qu'il a su me témoigner, ses conseils pratiques, techniques et scientifiques ainsi que pour son art de la multi-compétence. Je le remercie également d'avoir mis à ma disposition les outils et les appareils nécessaires à la réalisation de l'ensemble de mes expériences qui m'ont été de grande aide.

Un grand merci à Monsieur *BENABBOU Khalil*, Maître de conférences à l'université des sciences et de la technologie d'Oran, pour son soutien, nos longues discussions et son aide qu'il m'a apportée au cours de cette thèse, sans lesquels je n'aurais pu mener à bien ce travail. Qu'il soit assuré ici de mon entière gratitude pour tout ce qu'il a fait pour moi au cours de ces quatre années, pour sa permanente disponibilité, son encouragement, la pertinence de ses conseils avisés. Qu'il veuille bien accepter toute ma reconnaissance.

J'adresse ma gratitude à Monsieur *N. BETTAHAR*, Professeur à l'université des sciences et de la technologie d'Oran (USTO MB), pour sa disponibilité en acceptant de présider le jury d'évaluation de cette thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Madame *N. DALY YUCEF*, maître de conférences à l'université de Tlemcen, pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'être examinatrice de ce modeste travail et de le juger.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur *S. KACHA* pour avoir accepté de juger et de commenter ce travail.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du laboratoire (enseignants, chercheurs et techniciens) que j'ai côtoyé et qui m'ont facilité mon intégration au sein du groupe.

Je tiens à remercier personnellement Madame *Z. BOUBERKA*, pour son attention, sa gentillesse et son soutien permanent.

Je remercie également *Faiza*, la technicienne du laboratoire qui, toujours de bonne humeur est prête à rendre service.

Mes remerciements s'adressent à mes collègues, *Brahim, Fatiha, Salima, Amel, Amina, Kahina, Halima, Samia, Nacera, Aicha, Ghizlane, Ouardia, Leila, Karima* et *Houaria*. Merci pour tous les moments de détente et d'entraide qui ont fait du milieu de travail un cadre de vie agréable.

Mes remerciements s'adressent également à M^{elle} *BENAISSA Nawel* pour son assistance informatique et ses grands éclats de rire ; pour son aide et son amitié.

Je ne pourrai terminer mes remerciements sans y associer ma famille, mes parents qui ont su me donner la confiance et le soutien indispensable pour toujours progresser et aller de l'avant. Vous m'avez appris à profiter des vents favorables et à louvoyer parfois très serré lorsque nécessaire.

A mes beaux parents, sans le soutien desquels je n'aurai pu entreprendre ces études. J'adresse ma sincère gratitude à Monsieur le Professeur *TABET AOUL Mahi*, pour ses encouragements, ses fructueuses discussions et ses conseils précieux qui m'ont été de grande aide.

Je remercie tous les membres de ma famille que je n'ai pas citée et qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail.

Enfin, une pensée toute particulière à *CHEMS EDDINE*,
MERIEM,
Et, *LOKMAN*,

De m'avoir comprise, supportée, remontée et motivée pour réaliser ce manuscrit. Trouvez dans ce travail accompli, tout le respect et l'amour que je vous porte.

BELAL Saliha

Dédicace

A mon mari,

FOUAD...

...La vie, c'est l'histoire d'un train qui défie. Il y a des gares, et des wagons; dans lesquels montent ceux qui ont un ticket - un diplôme ad hoc, une connaissance, une place réservée. Bien souvent, ceux-là ne changeront plus de place, ni de ligne, jusqu'à la fin de leur vie, restant chaudement à la fenêtre du même paysage. D'autres, moins conformistes, plus exigeants, ou sans titre de transport, devront monter en marche. Pour cela, il faut courir un peu, sinon le train vous laisse sur place. Il arrive souvent qu'au début on ne trouve pas le marchepied; mais il ne faut pas s'inquiéter : le train de l'histoire ne cesse jamais de passer.

Moi, je voulais du sur-mesure. J'en ai pris, des trains! J'en ai passé, du temps dans les gares, à attendre, à changer de voie! L'essentiel fut de ne jamais rester sur le même quai trop longtemps. Pour cela j'ai pris les trains qui passaient même s'ils n'allaient pas forcément dans la direction que j'avais espérée. Plutôt bouger que de rester immobile à se lamenter. »

Extraits de : Le pôle intérieur de Jean – Louis Etienne.

Introduction

Notre planète est en grande partie recouverte d'un liquide qui fait son originalité : l'eau. Les réserves aquatiques terrestres se chiffrent à environ 14.10^{17} m^3 , dont 97,2 % sont contenus dans les mers et les océans. L'eau douce ne représente qu'une faible part de ce total (2,8%) ; on estime que la terre en contient environ $39 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ répartis dans les glaciers, les lacs, les rivières, les réserves souterraines et l'atmosphère.

Au cours de l'histoire, la disponibilité globale d'eau est restée plus ou moins constante. Il y a 2000 ans, 200 à 300 millions d'habitants sur terre utilisaient les ressources disponibles. Aujourd'hui, plus de 6,5 milliards d'êtres humains doivent se contenter de la même quantité d'eau. C'est pourquoi la matière première qui est l'eau, pendant longtemps librement disponible dans de nombreuses parties de la terre, est aujourd'hui sérieusement menacée. Lors de son utilisation, elle se charge en polluants de natures diverses (composés organiques, composés minéraux en solution, matières colloïdales et particulières, gaz dissous) et doit donc être traitée en vue de sa réutilisation ou de son rejet dans le milieu naturel.

Compte tenu de la situation actuelle de la pollution des ressources en eau, les progrès des techniques de traitement ont permis l'amélioration de la qualité de nos rejets. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des 20 dernières années, parmi lesquels les techniques d'oxydation avancée (TOA). Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires.

Bien qu'efficaces ces méthodes de traitement non destructives ne font, le plus souvent, que déplacer la pollution d'un milieu vers un autre, en plus, elles peuvent s'avérer, parfois onéreuses particulièrement pour les pays en voie de développement où le problème de l'eau est chronique.

L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO_2 et autres composés minéraux tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , etc. La photocatalyse fait partie de ces TOA. C'est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide et le rayonnement ultraviolet.

Cette méthode a déjà donné des résultats très encourageants quant à l'élimination d'un très grand nombre de molécules organiques ou métalliques contenues dans l'eau ou dans l'air. La photocatalyse a également permis de stériliser les eaux par inactivation photocatalytique de micro-organismes qui peuvent être parfois très pathogènes pour l'être humain. Pour notre pays qui dispose d'un ensoleillement quasi permanent sur toute l'année, la photocatalyse qui utilise la partie UV du spectre solaire pourrait représenter une sérieuse alternative aux techniques de dépollution non destructives.

Dans notre travail, nous nous intéressons à la pollution de l'eau par des espèces métalliques et organiques à la fois. La photocatalyse est utilisée pour éliminer un polluant d'origine métallique (les chromates) et un autre d'origine organique (le colorant procion bleu). Les deux composés sont par la suite mélangés et traités simultanément par photocatalyse.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres dont les deux premiers sont dédiés à la définition de la pollution et de son origine et à la présentation de la photocatalyse en tant que technique de dépollution émergente. Le chapitre trois est consacré à la description du matériel et aux méthodes des procédés expérimentaux ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique, le catalyseur et réacteurs photocatalytiques utilisés y seront présentés. Nous détaillerons aussi l'étude de l'adsorption du colorant procion bleu et du métal Cr^{VI} à la surface du TiO_2 et l'étude de leur dégradation.

Ce mémoire se termine par une conclusion.

Table des matières

Avant propos

Dédicace

Introduction

Chapitre I : Pollution

1. Pollution.....	01
1.1 Définition	01
1.2 Classification	01
1.2.1 Pollution physique.....	01
1.2.2 Pollution chimique.....	01
1.2.3 Pollution biologique.....	01
1.3 Origine de la pollution	01
1.3.1 Pollution domestique et urbaine.....	02
1.3.2 Pollution agricole.....	02
1.3.3 Pollution industrielle	02
2. Généralités sur les colorants.....	03
2.1 Classification.....	03
2.1.1 Classification chimique.....	04
2.1.1.1 Les colorants anthraquinoniques	04
2.1.1.2 Les colorants indigoïdes	04
2.1.1.3 Les colorants xanthènes.....	04
2.1.1.4 Les phtalocyanines.....	05
2.1.1.5 Les colorants nitrés et nitrosés.....	05
2.1.2 Classification tinctoriale.....	05
2.1.2.1 Les colorants acides ou anioniques.....	05
2.1.2.2 Les colorants basiques ou cationiques.....	05
2.1.2.3 Les colorants de cuve.....	06
2.1.2.4 Les colorants directs.....	06
2.1.2.5 Les colorants à mordants.....	06
2.1.2.6 Les colorants réactifs.....	06
2.1.2.7 Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	06
2.1.2.8 Les colorants dispersés.....	06

2.2 Le procion bleu	07
2.3 Toxicité des colorants.....	07
3. Généralités sur les métaux.....	08
3.1 Données sur le Cr ^{VI}	08
3.2 Etats d'oxydation du chrome.....	09
3.3 Utilisations du chrome.....	09
3.4 Toxicité du chrome	09
3.5 Différentes méthodes d'élimination de polluants.....	11
3.5.1 Traitement physico-chimique.....	11
3.5.2 Traitement biologique.....	11
3.5.3 Traitement par adsorption.....	11

Chapitre II : Principe De La Photocatalyse

1. La photocatalyse.....	13
1.1 Principe de la photocatalyse.....	13
1.1.1 Production de paires électron /lacune positive.....	14
1.1.2 Séparation des électrons et des lacunes.....	14
1.1.3 Réactions d'oxydation et de réduction.....	14
1.2 Paramètres influençant la photocatalyse.....	15
1.2.1 Effet de la concentration de TiO ₂ en solution.....	15
1.2.2 Effet de l'influence de la longueur d'onde.....	16
1.2.3 Effet du flux de radiation.....	16
1.2.4 Effet de la concentration initiale en polluant.....	17
1.2.5 Effet de la température.....	17
1.2.6 Effet des caractéristiques ioniques de la solution aqueuse.....	18
1.2.6.1 Effet du pH.....	18
1.2.6.2 Effet des ions inorganiques.....	18
2. Le catalyseur.....	20
2.1 Différentes formes allotropiques du dioxyde de titane.....	20
2.1.1 Le rutile.....	20
2.1.2 Anatase.....	21
2.1.3 La Brookite.....	22
3. Domaine d'application de la photocatalyse.....	23
3.1 Traitement de l'eau.....	23
4. Traitement de l'air.....	24

4.1 Aperçu bibliographique sur le traitement photocatalytique simultané de composés organique et métallique.....	24
--	----

Chapitre III : Matériel et Méthode

1. Matériel et méthode.....	27
1.1 Le procion bleu.....	27
1.2 Le Chrome hexavalent.....	28
1.3 Le dioxyde de titane.....	29
2. Adsorption des composés sur le TiO ₂	30
2.1 Effet du pH sur l'adsorption des composés sur TiO ₂	30
2.2 Cinétiques d'adsorption des espèces organiques et minérales sur TiO ₂	30
2.2.1 Dispositif d'irradiation (lampe et réacteur).....	31
2.2.2 Mesure des intensités lumineuses.....	32
2.2.3 Dégradation photocatalytique des composés organique et métallique.....	32
2.2.4 Effet de différents paramètres sur la dégradation photocatalytique des composés métallique et organique.....	33
2.2.4.1 Effet de la concentration en TiO ₂	33
2.2.4.2 Effet du pH des solutions.....	33
2.2.4.3 Effet de la concentration initiale des solutions.....	33

Chapitre IV : Résultats Et Discussion

1. Résultats et discussions.....	34
1.1 Adsorption du procion bleu sur TiO ₂ à l'obscurité.....	34
1.1.1 Application du model de Langmuir aux adsorptions de procion bleu sur TiO ₂	35
1.2 Adsorption du Cr ^{VI} sur TiO ₂ à l'obscurité.....	36
1.2.1 Application du model de Langmuir aux adsorptions de Cr ^{VI} sur TiO ₂	38
2. Adsorption du Procion Bleu sur TiO ₂ en présence de Cr ^{VI} à différents taux.....	40
3. Cinétiques d'adsorption du procion bleu et CrVI sur TiO ₂ à différents pH	42
3.1 Effet du milieu et de la concentration initiale du colorant sur la cinétique d'adsorption sur TiO ₂	42
3.2 Effet du milieu et de la concentration initiale du Cr ^{VI} sur la cinétique d'adsorption sur TiO ₂	42
4. Modélisation de la cinétique de la fixation du procion bleu et du Cr ^{VI} sur TiO ₂	44
4.1 Application du modèle de pseudo premier ordre.....	44
4.2 Application du modèle de pseudo second ordre.....	45

5. Dégradation photocatalytique du procion bleu	47
5.1 Effet de la concentration initiale du procion bleu sur sa dégradation photocatalytique	48
5.2 Effet de la concentration de TiO_2	49
5.3 Effet du milieu sur la dégradation photocatalytique du procion bleu.....	51
6. Réduction photocatalytique du Cr^{VI}	54
6.1 Effet de la concentration initiale en Cr^{VI} sur la cinétique de réduction.....	55
6.2 Effet de la concentration de TiO_2	56
7. Dégradation du mélange colorant/ métal.....	58
Conclusion	61
Références bibliographiques	63
Annexe.....	66
Références des annexes.....	71
Abstract.....	72

1. Pollution

1.1 Définition

La pollution est une dégradation du milieu naturel par des substances. Une eau polluée est une eau qui a subi, du fait de l'activité humaine, directement ou indirectement ou sous l'action d'un effet biologique ou géologique, une modification de son état ou de sa composition qui a pour conséquence de la rendre impropre à l'utilisation.

Une eau usée est définie comme étant une eau qui a subi une modification de sa composition ou de son état du fait de son utilisation. La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes vivants [1].

1.2 Classification

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories :

1.2.1 Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution atomique (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

1.2.2 Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non biodégradables.

1.2.3 Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, levures...).

1.3 Origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue trois principales catégories : Pollution domestique et urbaine, pollution agricole et pollution industrielle.

1.3.1 Pollution domestique et urbaine

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales...) et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération.

1.3.2 Pollution agricole

L'agriculture, l'élevage et l'aquaculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines.

Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais chimiques, notamment des nitrates.

1.3.3 Pollution industrielle

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser des déchets directement et pour faire refroidir leurs machines.

Ce type de pollution peut avoir un effet toxique sur les organismes vivants et nuire au pouvoir d'autoépuration de l'eau, ou causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, radioactivité, etc.).

Généralement, les différents types de pollution sont mélangés et agissent les uns sur les autres (effet synergique). En effet, un rejet n'est jamais une source unique et un égout rejette des déchets de différentes natures.

Dans notre travail, nous allons nous intéresser de plus près à la pollution causée par des déchets organiques et métalliques. Les déchets organiques seront représentés par des colorants, tandis que les déchets métalliques seront représentés par les composés chromates, réputés difficiles à neutraliser par les différents procédés de lutte contre la pollution [2].

2. Généralités sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété, résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [3].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores [4], la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Le tableau 1 classe les groupes chromophores et auxochromes par intensité décroissante.

Tableau 1. Classement par ordre décroissant de l'intensité des groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
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 ($-OR$)
Sulphure ($>C=S$)	Groupes donneurs d'électrons

2.1 Classification

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

Les colorants généralement sont constitués d'un assemblage de groupes chromophores ($-N=N-$, $-NO$ ou $-N-OH$, $=C=O$, $-C=C-$, $-NO_2$ ou $=NO-OH$, $>C=S$), auxochromes ($-NH_2$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-HO$, $-OR$, et groupes donneurs d'électrons) et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracènes, perylènes, etc.) lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison augmente. 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, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [5].

2.1.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore :

2.1.1.1 Les colorants anthraquinoniques

Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino tel celui présenté sur la figure 1.

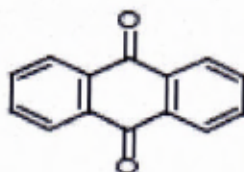


Figure 1. Colorant anthraquinonique

2.1.1.2 Les colorants indigoïdes

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

2.1.1.3 Les colorants xanthènes

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

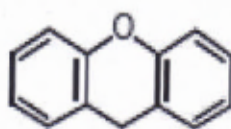


Figure 2. Colorant xanthène

2.1.1.4 Les phtalocyanines

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

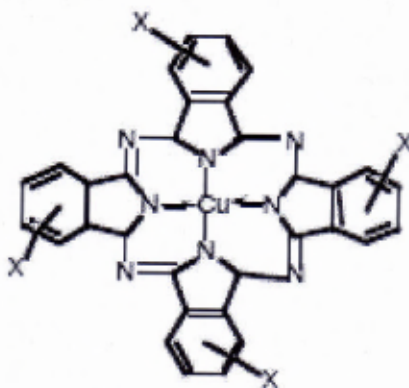


Figure 3. Phtalocyanine

2.1.1.5 Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho et d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

2.1.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes [6] :

2.1.2.1 Les colorants acides ou anioniques

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

2.1.2.2 Les colorants basiques ou cationiques

Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt

avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

2.1.2.3 Les colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Ils sont réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation.

2.1.2.4 Les colorants directs

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

2.1.2.5 Les colorants à mordants

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

2.1.2.6 Les colorants réactifs

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

2.1.2.7 Les colorants développés ou azoïques insolubles

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

2.1.2.8 Les colorants dispersés

Ils sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [1].

2.2 Toxicité des colorants

Les colorants, qui ont pour but d'améliorer l'aspect de notre vie quotidienne, présentent, cependant, pour la plupart, des dangers pour l'organisme humain, en cas de dosage excessif. Ils sont soumis à des contrôles toxicologiques rigoureux.

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eaux et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par action du vent ou par infiltration du colorant dans des nappes phréatiques.

L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque des cancers. Les amines aromatiques dérivent des hydrocarbures, servent à la fabrication des colorants employés dans l'industrie textile. Elles sont cancérigènes et comprennent une série de composés tels que :

N-phényl-1,2-Naphtylamine ; amino-4-diphényl ; benzidine, toluène diamine etc. Ces composés jouent un rôle important dans l'apparition de maladies professionnelles tel que le cancer de la vessie [7].

2.3 Le Procion bleu

Dans notre travail, nous nous intéresserons à un colorant réactif répondant au nom de procion bleu HB. Ce colorant est produit par la firme ACROS, il contient des fonctions amines et il est soluble dans l'eau, sa masse moléculaire est égale à 840,08 gr/mole. Le spectre UV – visible de ce composé révèle une absorption maximale à la longueur d'onde de 622 nm.

Sa formule moléculaire est : $C_{29}H_{17}ClN_7Na_3O_{11}S_3$, et sa structure est représentée par la figure 4:

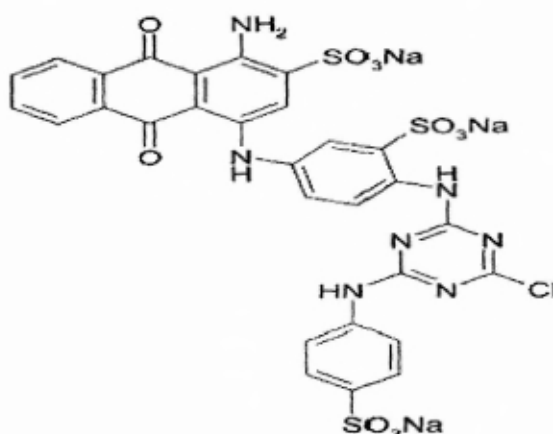


Figure 4. Structure de colorant Procion bleu

3. Généralités sur les métaux

Un métal est un élément chimique qui peut perdre des électrons pour former des cations et former des liaisons métalliques ainsi que des liaisons ioniques dans le cas des métaux alcalins. Les métaux sont un des trois groupes d'éléments distingués par leurs propriétés d'ionisation et de liaison chimique ; les deux autres sont les métalloïdes et les non-métaux.

Les métaux sont en général des solides propres et cristallins dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) ; le mercure est toutefois une exception notable puisqu'il est le seul métal à l'état liquide dans les conditions normales (25 °C sous pression atmosphérique). La plupart du temps, les métaux sont extraits sous forme minérale plus ou moins cristallisée dans leurs minerais et presque toujours combinés à un ou plusieurs autres atomes. Ils sont souvent présents à l'état naturel sous forme d'oxydes, dans des minerais : bauxite pour l'aluminium, hématite pour le fer, ilménite ou rutile pour le titane. L'ilménite, par exemple, principal minerai du titane est un oxyde mixte de titane et de fer (pourcentage des deux métaux entre 30 et 70 %). D'autres peuvent se présenter sous forme de sulfures pyrites pour le fer ou de sulfates. Certains métaux sont présents à l'état non-oxydé, comme les métaux précieux (or, platine) ou bien dans des roches d'origine météoritique (nickel-fer). On les appelle alors natifs. Ils ont toujours un nombre d'oxydation positif : ils ne forment donc que des cations.

3.1 Données sur le Cr^{VI}

Le chrome est un élément chimique de la famille des métaux de transition de numéro atomique $Z = 24$ et de symbole chimique «Cr» (figure 2). C'est un métal dur de couleur gris-acier, sa masse volumique est de $7,15 \text{ g/cm}^3$ ($T=20^\circ\text{C}$). Il est soluble dans HCl et H_2SO_4 mais pas dans HNO_3 , H_3PO_4 ou HClO_4 grâce à la formation de couches protectrices. Il résiste à l'oxydation de l'air. Il est fréquemment utilisé dans les alliages, le plaquage de chrome, et dans les céramiques. Il est présent en petite quantité dans la nature et se concentre préférentiellement dans les roches basiques, à la différence des roches siliceuses. Sa solubilité est faible vis-à-vis des phénomènes de lessivage du sol. Le chrome pur est assez peu employé dans l'industrie, mise à part pour la fabrication des aciers spéciaux (dopage pour l'obtention de caractéristiques mécaniques supérieures). En revanche, ses dérivés sont très utilisés notamment dans les industries chimiques avec les dichromates. Ces sels de chrome s'emploient comme mordants pour les teintures et comme colorants (vert de chrome, rouge de chrome, etc.). Le chrome est un élément étranger à l'eau et sa présence est liée aux rejets des ateliers de galvanoplastie. Dès lors, comme le chrome est amphotère, il peut exister dans l'eau sous plusieurs formes : l'état de cation se retrouve dans les eaux naturelles à pH acide. L'oxydation des composés chromeux étant instantanée, le chrome peut se trouver à l'état trivalent (chromites) ou hexavalent (chromates et dichromates) [8].

3.2 Etats d'oxydation du chrome

Les états d'oxydation les plus communs du chrome sont +2, +3, et +6. L'état d'oxydation +3 est le plus stable. Les états d'oxydation +4 et +5 sont relativement rares. Les composés du chrome d'état d'oxydation +6 (chrome hexavalent) comme le chlorochromate de pyridinium ou encore le dichromate de potassium sont de puissants oxydants. Le chrome dans son état d'oxydation +2 est un réducteur.

3.3 Utilisations du chrome

En métallurgie il est utilisé pour améliorer la résistance à la corrosion et à rajouter un fini brillant :

- Comme constituant d'alliage (par ex. dans l'acier inoxydable) ;
- Dans le plaquage au chrome (chromage).

Comme catalyseur dans certaines réactions d'hydrogénation, mais aussi dans plusieurs procédés tels que :

- Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre ;
- Le chrome est utilisé dans le tannage des peaux ;
- Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures.

Au début du XIX^e siècle le chromate de plomb, d'un jaune vif, bien opaque et résistant à la lumière, est utilisé comme pigment, ses couleurs vont du jaune vert au jaune orangé mais a l'inconvénient d'être toxique. En médecine, le chrome peut être utilisé contre le diabète, mais son usage est controversé [9].

3.4 Toxicité du chrome

La toxicité et l'écotoxicité des métaux dans les sols sont étroitement liées à leur caractéristiques propres (type de radioactivité, métal lourd, toxicité chimique, micro ou nanoparticules, etc.), spéciation chimique et biodisponibilité ; plus l'espèce métallique est libre et mobile, plus elle est bio-disponible et plus il y a un risque de toxicité sur les organismes vivants. En général, les ions métalliques libres (en solution) constituent la forme chimique la plus disponible pour les organismes et donc la plus susceptible d'être toxique. Cependant, d'autres espèces ou fractions de métaux peuvent être instables et mobile, et engendrer un risque pour les organismes [10].

Le chrome trivalent est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme du sucre chez l'être humain. Une déficience en chrome peut affecter le potentiel de l'insuline à réguler le niveau de sucre dans l'organisme. Le chrome n'a pas, comme les autres oligo-éléments, été trouvé dans une protéine avec une activité biologique, donc son mécanisme d'action dans la régulation du sucre reste inexpliqué.

Malgré son importance dans le métabolisme humain, le chrome peut également être toxique pour le vivant, particulièrement s'il est en excès dans un milieu. Le chrome VI a diverses conséquences sur la santé :

- Quand il est présent comme composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées ;
- Lorsqu'on le respire, il peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez. Il peut aussi provoquer :
 - Des troubles de l'estomac et ulcères ;
 - Des problèmes respiratoires ;
 - Un affaiblissement du système immunitaire;
 - Un dommage au foie et aux reins ;
 - Une altération du matériel génétique ;
 - Le cancer des poumons.

La directive RoHS^[1] européenne, interdit l'utilisation de plus de 0,1 % en poids de chrome hexavalent [11].

[1] RoHS : Signifie Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment, c'est-à-dire « restriction de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques ».

3.5 Différentes méthodes d'élimination de polluants

L'élimination des polluants organiques ou métalliques dans les eaux résiduaires se base sur l'utilisation des méthodes de traitement suivantes :

3.5.1 Traitement physico-chimique

Il comprend la neutralisation, la coagulation, la floculation aux sels métalliques et la décantation. Pour les colorants par exemple, suivant le type et la proportion des colorants insolubles utilisés, la couleur sera éliminée à raison de 50 à 90%. L'inconvénient de ce type de traitement est la production de boues assez hydrophiles et non valorisables.

3.5.2 Traitement biologique

Ce traitement est réalisé par l'action de boues activées où la décoloration est cependant faible, du fait qu'un grand nombre de colorants n'est pas biodégradable. La combinaison du traitement physico-chimique et du traitement biologique permet dans la plupart des cas d'avoir un effluent décoloré à plus de 85%.

3.5.3 Traitement par adsorption

Les adsorbants les plus utilisés sont le charbon actif, mais on emploie aussi l'alumine, les argiles, les gels de silice ou la résine spécifique.

On a recours à ce mode de traitement lorsque les traitements cités ci-dessus ne sont pas efficaces et dans certains cas pour affiner les traitements appropriés. Dans ce traitement, les colorants sont éliminés par adsorption sur un solide qui développe une surface spécifique importante, le charbon actif est souvent utilisé grâce à sa surface spécifique de l'ordre de 1000 à 2000m²/gr, mais son utilisation est coûteuse [12].

Ces méthodes qui peuvent être très efficaces pour éliminer à la fois des polluants d'origine organique ou métallique présentent l'inconvénient de transférer les composés ciblés d'un milieu (le plus souvent l'eau) vers un autre (le matériau adsorbant). De nouvelles méthodes sont de plus en plus employées dans la dépollution, il s'agit des procédés d'oxydation avancée (AOP) tels que les procédés de Fenton ou photo Fenton ou encore ozonation et photocatalyse.

Dans notre travail, c'est cette dernière technique qui sera utilisée pour éliminer de manière simultanée une pollution à la fois organique et métallique. Nous présenterons cette technique dans le chapitre qui suit.

Les techniques d'oxydation avancée (TOA) sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante.

Toutes les TOA sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles $\text{OH}^\bullet$, pour dégrader les polluants organiques.

Les techniques d'oxydation fréquemment citées dans la littérature sont les suivantes :

- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$, aussi connue sous le nom de procédé Fenton.
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-} / \text{UV}$, apparentées au procédé de Fenton.
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$, ou procédé Photo Fenton.
- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$.
- O_3 , O_3 / UV ou $\text{O}_3 / \text{Mn}^{2+} / \text{acide oxalique}$, qui sont différentes variantes du procédé d'ozonation
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
- TiO_2 / UV aussi connue sous le nom de photocatalyse hétérogène [13].

1. La photocatalyse

La photocatalyse est un procédé qui imite la photosynthèse des plantes. C'est vers la seconde moitié du XX^e siècle, qu'on a remplacé, dans les peintures, le pigment blanc de zinc par le blanc de titane. Ce dernier améliorait le pouvoir couvrant et l'aspect blanchâtre. Or, sur les peintures extérieures exposées au rayonnement UV du soleil, apparaissait un phénomène de farinage. Les propriétés du dioxyde de titane (TiO_2) venaient ainsi d'être mises en évidence : en présence d'une source lumineuse, le TiO_2 libère des radicaux libres dont l'énergie permet la réalisation de réactions d'oxydoréduction. En s'attaquant aux liaisons carbone-hydrogène, la photocatalyse permet de détruire des molécules organiques.

Afin de venir à bout de celles-ci, la recherche s'est intéressée à de nouveaux procédés qui traitent actuellement des AOP (Advanced Oxidation Processes) qui constituent un développement récent pour l'élimination de polluants résistants à d'autres méthodes de traitement plus classiques. Ces AOP regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photocatalytiques.

1.1 Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène constitue une alternative prometteuse pour le traitement des polluants organiques et métalliques, présents dans l'eau. Elle consiste à irradier un semi-conducteur, généralement le dioxyde de titane (TiO_2), à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV [14].

Electrochimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur, le dioxyde de titane (TiO_2). On peut, de manière succincte, schématiser le processus en quatre étapes successives [14]. Figure 5.

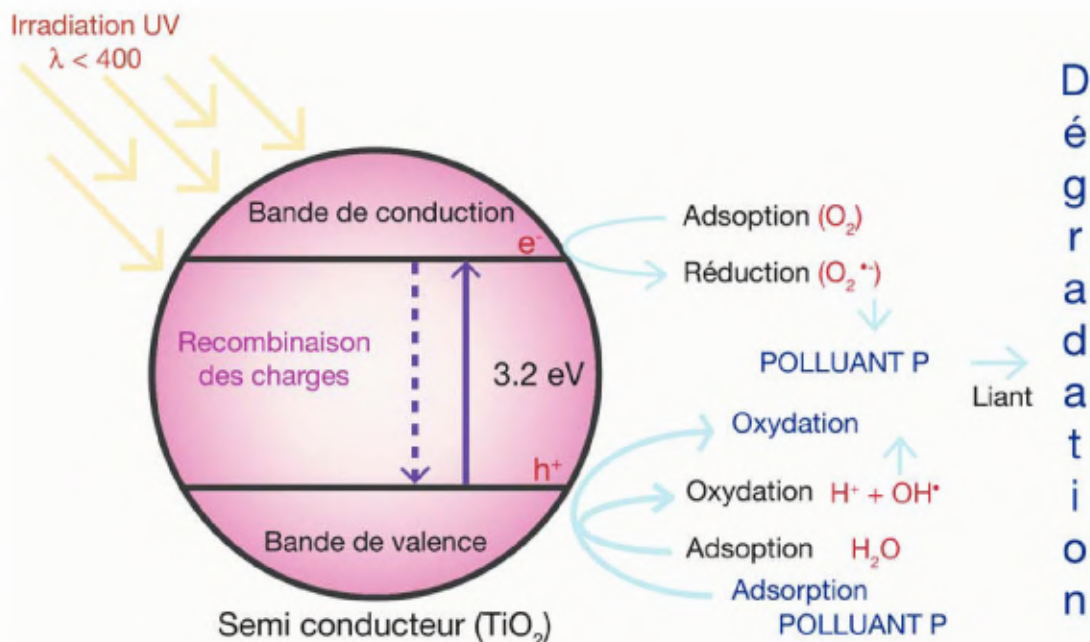
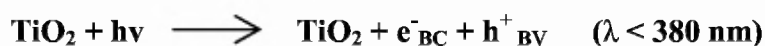


Figure 5. Principe de la photocatalyse : le processus électronique

1.1.1 Production de paires électrons /lacunes positives

Le dioxyde de titane est un semi- conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors création d'un trou positif (h⁺) au niveau de la bande de valence, et libération d'un électron (e⁻) dans la bande de conduction [15] : (équation 01).



1.1.2 Séparation des électrons et des lacunes

La durée de vie des paires (e⁻) trous (h⁺) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée ; ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires (irrégularités de structure ou molécules adsorbées) [16].

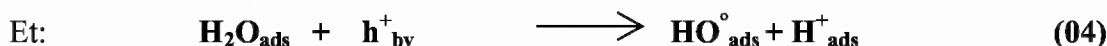
1.1.3 Réactions d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène adsorbé pour former le radical superoxyde: (équation 02).

En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène [17] décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations ou par réaction avec Ti^{3+} ou $O_2^{\cdot-}$: (équation 03).

Les trous positifs oxydent certaines espèces adsorbées susceptibles de donner des électrons comme la vapeur d'eau ou les composés organiques [18] : (équation 04).

À leur tour, les espèces générées ($OH^{\cdot}$, $O_2^{\cdot-}$, $R^{\cdot}$) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés sur la surface du semi- conducteur, jusqu'à les minéraliser: (équation 05).



1.2 Paramètres influençant la photocatalyse

Le procédé est tributaire de cinq paramètres principaux. Ces paramètres sont ceux de toutes les réactions catalytiques (adsorption, réaction en phase adsorbée, désorption) sans oublier le rôle fondamental des photons.

1.2.1 Effet de la concentration de TiO_2 en solution

La vitesse de la réaction augmente avec la concentration en phase fluide. Comme dans tous les phénomènes d'adsorption, il y a un équilibre fluide / solide et la quantité adsorbée en phase solide est fonction de la concentration en phase fluide (figure6). Quand tous les sites actifs du catalyseur sont occupés (concentration élevée en phase fluide), et si aucune autre limitation n'est induite (par exemple, par un autre facteur tel que le rayonnement), la vitesse devient maximale et constante. Dans le cas d'un réacteur fonctionnant en flux piston, avec un catalyseur supporté, les composés puis leurs métabolites s'adsorbent de proche en proche à la surface du catalyseur pour subir la réaction de photocatalyse : de ce fait, on peut obtenir la disparition du composé cible de départ et une minéralisation quasi totale à la sortie du réacteur [18].

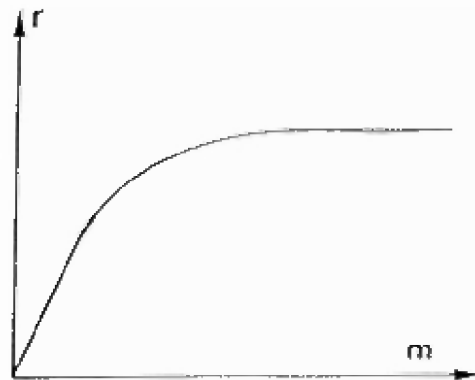


Figure 6. Variation de la vitesse de dégradation de polluant en fonction de la masse du catalyseur[18]

1.2.2 Effet de l'influence de la longueur d'onde

Il faut que l'énergie de la longueur d'onde soit suffisante pour provoquer le transfert de l'électron de la bande de valence à la bande de conduction ($\lambda < 388\text{nm}$). De ce fait, le procédé ne peut être efficace qu'avec un éclairage artificiel ou en utilisant une partie du spectre solaire [18].

La variation de la vitesse de réaction en fonction de la longueur d'onde utilisée dépend du spectre d'absorption du catalyseur comme présenté sur la figure 07.

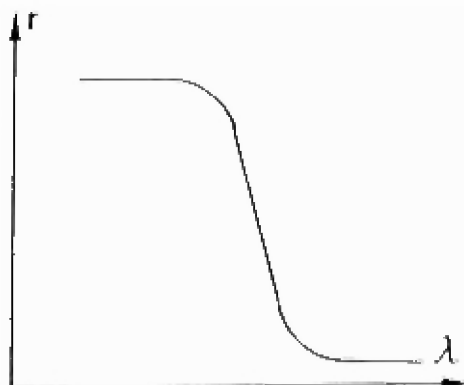


Figure 7. Evolution de la vitesse de dégradation de polluant en fonction de (λ) [18]

1.2.3 Effet du flux de radiation

La vitesse de dégradation d'un polluant est proportionnelle au flux de radiation (Φ), ce qui confirme la nature photo induite de l'activation du process catalytique [18]. Le photon est l'initiateur de la réaction photocatalytique, la vitesse augmente d'abord proportionnellement à l'énergie du rayonnement, puis proportionnellement à cette énergie à la puissance 0,5. Il y a toutefois, là aussi, une limite quand tous les sites reçoivent plus de photons que le nombre de réactions par unité de temps [18] (figure 08).

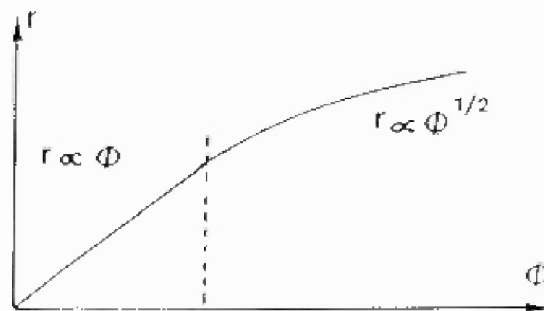


Figure 8. Variation de la vitesse de dégradation de polluant en fonction du flux lumineux [18]

1.2.4 Effet de la concentration initiale en polluant

De manière générale, la cinétique suit le modèle Langmuir-Hinshelwood, confirmant le caractère hétérogène du système. La vitesse varie proportionnellement avec le taux de recouvrement (θ) selon l'équation 06.

$$r = k\theta = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right) \quad (06)$$

Pour les solutions diluées où $C < 10^{-3}M$, le produit (KC) devient très inférieur à 1, la réaction est alors de premier ordre. Aux concentrations élevées ($> 5 \times 10^{-3}M$), le produit KC est très supérieur à 1. La vitesse de réaction est alors maximum et est d'ordre zéro.

1.2.5 Effet de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. En principe, entre 10 et 80°C, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse. En revanche, elle intervient sur l'équilibre d'adsorption et une température élevée va défavoriser l'adsorption du composé à dégrader [15] (figure 9).

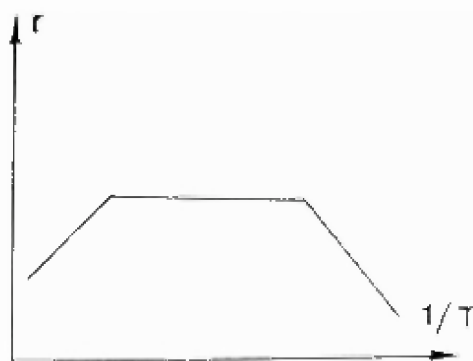
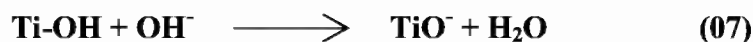


Figure 9. Variation de la vitesse de dégradation de polluant en fonction de la température [18]

1.2.6 Effet des caractéristiques ioniques de la solution aqueuse

1.2.6.1 Effet du pH

L'état électrique de la surface du TiO_2 est défini par le pH de la solution. En effet le point zéro charge (PZC) est la valeur du pH pour laquelle la surface du TiO_2 est neutre, elle est de 6,3. A $\text{pH} > 6,3$, la surface du catalyseur est négativement chargée (Equation 07).



A $\text{pH} < 6,3$ la surface du TiO_2 est positivement chargée (équation 08).



Suivant la nature du composé et son pH, sa dégradation sera plus ou moins affectée par le pH de la solution. Par exemple un composé cationique sera plus rapidement dégradé à pH basique, alors qu'un pH acide favorisera la dégradation de composés anioniques.

1.2.6.2 Effet des ions inorganiques

Le PZC du TiO_2 occupe une place importante dans l'étude de l'influence des ions inorganiques sur les dégradations photocatalytiques.

En effet, les ions proches de la surface du TiO_2 peuvent gêner l'adsorption du polluant et limiter l'action des espèces actives. Or, l'état électrique de la surface est déterminant quant au rapprochement ou à l'éloignement des ions inorganiques par rapport au TiO_2 . Ainsi, lorsque le pH est inférieur au PZC, certains anions (phosphate, sulfate et chlorure) diminuent fortement l'efficacité photocatalytique. Par contre, aucun effet négatif n'a été observé si le pH est supérieur au PZC.

Les principales étapes du processus adsorption – réaction – désorption – adsorption – réaction ; sont présentés sur la figure 10 [19]:

- Adsorption du composé à dégrader à la surface du photocatalyseur ;
- Réaction en phase adsorbée :
 - Absorption d'un photon UV par le catalyseur et création d'une paire d'oxydoréduction ;
 - Réactions par transfert d'électron.
- Désorption des produits finaux de la surface photocatalytique et leur diffusion externe dans le milieu réactionnel.

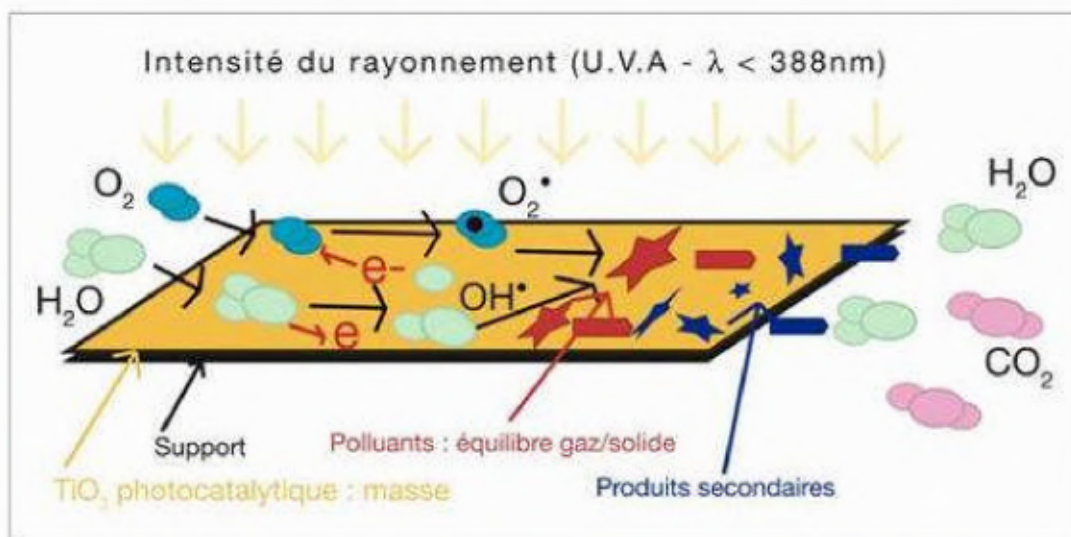


Figure 10. Processus adsorption – réaction - désorption – adsorption – réaction [16]

2. Le catalyseur

Le catalyseur est au cœur du processus. Plusieurs oxydes ou sulfures semi-conducteurs ont une largeur de «bande interdite» suffisante pour permettre la photocatalyse tels que: TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS ...etc. Toutefois, le dioxyde de titane apparaît comme le plus intéressant : il est inerte, non toxique et bon marché. De plus, il présente des caractéristiques d'oxydoréduction avantageuses : le potentiel redox élevé de la bande de valence (+3,2 eV) favorise les transferts d'électrons des substances adsorbées vers le semi-conducteur (oxydation) et le potentiel de la bande de conduction légèrement négatif (-0,1 eV) permet de réduire les protons ou l'oxygène.

L'activité photocatalytique du TiO_2 est liée à quatre paramètres principaux : la structure cristalline, la surface spécifique, la porosité et la densité de groupements OH en surface. Ces paramètres influencent la production de paires (e^-/h^+), les processus d'adsorption/désorption, ainsi que les réactions redox.

Le TiO_2 utilisé en photocatalyse se présente sous deux formes cristallines : anatase ou rutile. La première est la forme la plus active. Les deux types de cristaux bénéficient de la même structure formée d'octaèdres de TiO_6 et ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et par les distorsions de chacun d'eux. Ces différences entraînent des caractéristiques particulières, tant au niveau de la structure électronique que de leur capacité à adsorber l'oxygène.

La longueur d'onde d'irradiation est définie par la largeur de la bande interdite. Pour la forme anatase, elle est de 3,2 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde d'irradiation: $\lambda = 388 \text{ nm}$. Cette forme cristalline absorbe donc toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à celle-ci (domaine de l'UV) [16].

2.1 Différentes formes allotropiques du dioxyde de titane

L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallographiques [19]. Le TiO_2 existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous haute pression.

2.1.1 Le rutile

Le rutile, forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des individus jaunes ou noirs. Sa densité élevée (4,3) permet sa concentration dans les sables provenant de la désagrégation des roches intrusives ou métamorphiques dont il est issu, formant parfois de grands dépôts alluvionnaires exploitables industriellement. C'est de ce minéral qu'est issu le titane employé habituellement.

Le rutile cristallise dans le réseau de Bravais quadratique. Le rayon ionique de l'ion Ti^{4+} est de 74,5 pm, celui de l'ion O_2^- est de 126 pm, soit un rapport $r^+/r^- = 0,591$. Ce rapport favorise l'occupation d'un site octaédrique sur deux dans cette structure. Ceci cause naturellement une

dilatation de la structure hexagonale compacte. Par duplication translation du motif précédent, en alternant couche après couche le site octaédrique occupé, on obtient la structure quadratique des ions titane.

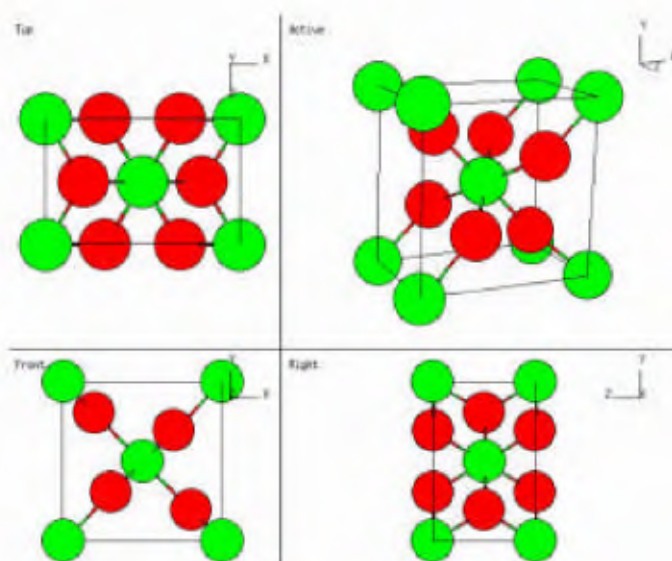


Figure 11. Maille du rutile

2.1.2 Anatase

L'anatase, qui présente une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile, est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Alors que le rutile se présente sous la forme de longs prismes, l'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres. Au-delà de 700°C, l'anatase se transforme en rutile. De tels effets de température seront utilisés par la suite pour obtenir les phases cristallines voulues. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile. Les octaèdres y soient « déformés ». La maille est représentée sur la figure 12.

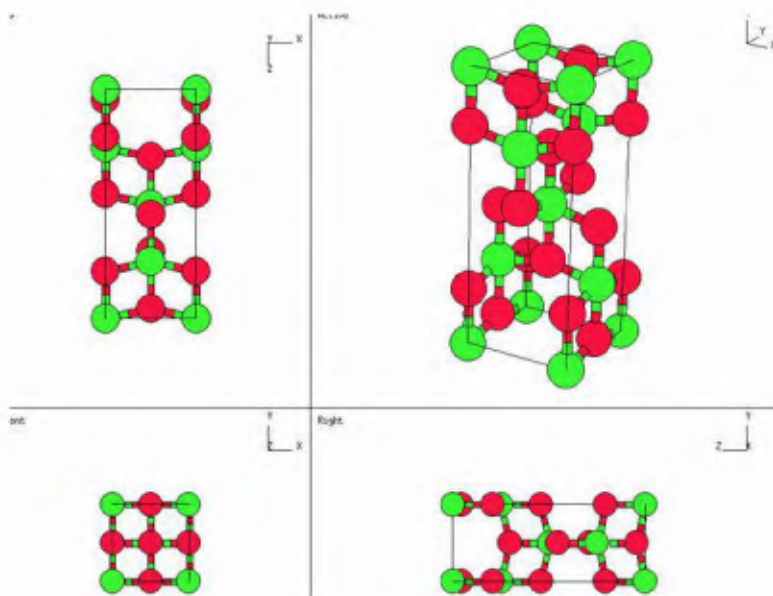


Figure 12. Maille de l'anatase

2.1.3 La brookite

Cette dernière forme allotropique du dioxyde de titane n'est pas utilisée en photocatalyse en raison de ses très faibles propriétés photoactives. Elle est de structure cristalline orthorhombique.

En photocatalyse, le catalyseur le plus utilisé est un produit commercial appelé Degussa P-25. Ce matériau est formé à 80% d'anatase et à 20% de rutil. Il présente une activité photocatalytique supérieure à l'activité de chacun de ses constituants pris à part. Sa surface spécifique est de 50 m²/g [20].

3. Domaine d'application de la photocatalyse

La photocatalyse est de nos jours utilisée dans différents domaines allant de la vie quotidienne jusqu'aux applications industrielles. Cette technique trouve des applications dans la dépollution de l'eau mais également dans le traitement de l'air. Les principales applications peuvent être résumées par la figure 13 [21].

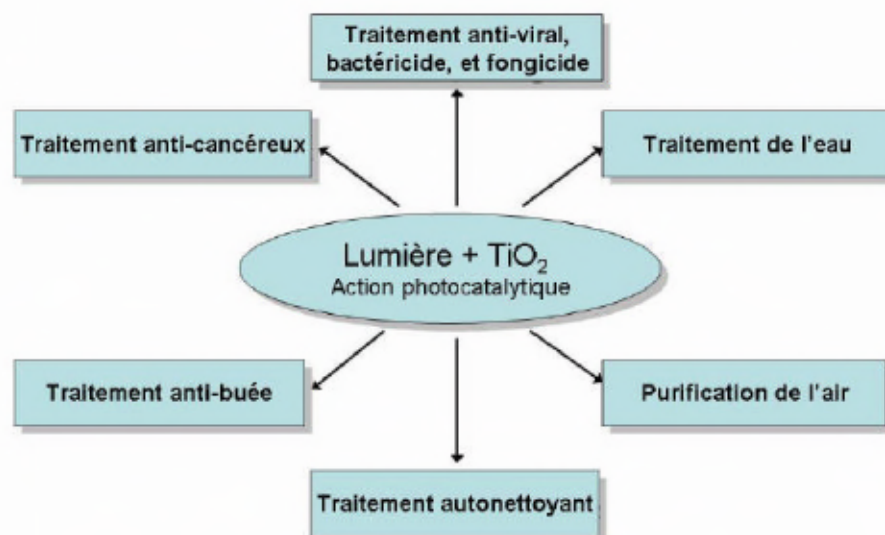


Figure 13. Applications du dioxyde de titane

3.1 Traitement de l'eau

La dépollution des eaux usées et l'assainissement des réserves d'eau potable sont aujourd'hui une préoccupation majeure. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancés AOP (Advanced Oxydation Process) apportent une solution en prouvant leur efficacité, permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Dans un contexte à fort taux d'ensoleillement comme c'est le cas de notre pays, l'utilisation des radiations solaires pour le traitement de la pollution chimique et microbienne dans l'eau serait un atout. La partie des rayonnements UV dans le spectre solaire qui est susceptible d'activer le catalyseur représente 4 -5% du spectre solaire.

La photocatalyse solaire s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable. Ce procédé est appliqué dans le cadre de ce travail à la minéralisation des solutions aqueuses contenant des composés aromatiques [22].

4. Traitement de l'air

La contamination de l'air par de nombreux composés organiques volatils (COVs) est un problème de santé publique du fait des effets toxiques sur l'organisme humain, même à très faible concentration. A l'extérieur, la pollution est causée par les transports et l'industrie (rejets toxiques, de solvants...etc.). A l'intérieur, la présence de COVs est due à des matériaux et à l'usage de produits (peinture, nettoyage ...etc.). Parmi les techniques proposées pour la réduction de la pollution de l'air intérieur et extérieur, la photocatalyse se présente comme un procédé d'oxydation avancée ayant l'avantage de minéraliser totalement la plupart des COVs [23].

Les polluants contenus dans l'air sont détruits lorsqu'ils entrent en contact avec un catalyseur, généralement le dioxyde de titane TiO_2 , activé par les rayons ultraviolets du soleil ou de l'éclairage artificiel. Le dioxyde de titane, composé inerte utilisé comme pigment dans les peintures et les cosmétiques, demeure en effet la matière première choisie par la plupart des industriels. Il participe à la réaction d'oxydo – réduction mais n'est pas consommé. Tant qu'il est en contact avec la lumière et les polluants, cette matière première reste stable et efficace [24].

Tableau 2. Les domaines d'application de la photocatalyse [16]

Domaine d'application de la photocatalyse					
Traitement de l'air			Traitement de l'eau		
Odeur	Contaminant	Désinfection	Emanation de gaz	Eaux pures	Eaux usées
Réfrigérateur	Air intérieur	Laboratoires	Lagunes	Electronique	Station d'épuration
Déjection	Caves à vin	Hôpitaux	Fosses de stockage	Pharmacie	Eaux de rejet de l'industrie
		Chambres stériles		Eaux potables	

4.1 Aperçu bibliographique sur le traitement photocatalytique simultané de composés organiques et métalliques

Plusieurs études sur la réduction et l'oxydation simultanées de composés métalliques et organiques par photocatalyse ont été menées par différents chercheurs. Ainsi cette technique d'oxydation avancée s'intéresse à la pollution par les métaux lourds dont la durée de vie est infinie [25]. Le Cr^{VI} fait partie des métaux lourds qui posent le plus de problèmes liés à la santé publique. En effet ce métal est connu pour ses grandes capacités cancérogènes, il est également impliqué dans le processus de nitrification des environnements aquatiques et est responsable d'une augmentation notable de la matière organique

dans ces milieux. De ce fait, la concentration maximum tolérée de Cr^{VI} dans l'environnement varie d'un pays à un autre, mais une limite est établie à la valeur de 0,05 ppm [26].

Le chrome peut facilement se retrouver dans l'environnement comme polluant, compte tenu de la variété de sources qui génèrent le Cr^{VI} dans les rejets aux activités de chromage, à l'industrie électronique, à la métallurgie ou encore aux industries du cuir et tanneries [27-28].

Le chrome VI se retrouve généralement dans l'environnement en présence d'autres polluants, le plus souvent des molécules organiques tels que des colorants, des pesticides ou des composés issus de l'industrie pétrolière.

Ainsi, le Cr^{VI} a été éliminé par photocatalyse (TiO_2/UV) simultanément avec le MTBE (Méthyl Tertio-Butyl Ether) [29], plusieurs paramètres physico-chimiques ont été pris en compte tels que le pH et les concentrations initiales des polluants. Cette étude a démontré que le pH acide favorise l'adsorption du Cr^{VI} sur TiO_2 à l'obscurité, alors que l'adsorption du MTBE sur le dioxyde de titane est observée en milieu neutre. Bien que les deux polluants ont été réduits (pour le chrome) et oxydé (pour le MTBE) dans les systèmes individuels ($\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{TiO}_2/\text{UV}$) et ($\text{MTBE}/\text{TiO}_2/\text{UV}$), un effet de synergie apparaît lorsque les deux espèces sont mélangées. Les vitesses d'élimination des deux polluants sont améliorées dans les systèmes mixtes ($\text{MTBE}/\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{TiO}_2/\text{UV}$).

D'autres chercheurs se sont intéressés aux mélanges Cr^{VI} /colorants [30]. Ces études ont confirmé l'effet de synergie qui apparaît lorsqu'on traite les polluants métalliques et organiques simultanément par photocatalyse. Cette synergie est expliquée par la séparation de charge efficace qui a lieu en présence de polluants de natures différentes. En effet, sous irradiation UV, le TiO_2 développe des paires trous/électrons qui peuvent très rapidement se recombiner (99% de recombinaison de charge) et inhiber de ce fait l'activité photocatalytique du dioxyde de titane. La présence de métal qui absorbe l'électron, promu de la bande de valence vers la bande de conduction du semi conducteur TiO_2 , empêche la recombinaison du trou avec l'électron, laissant le champ libre à l'espèce organique de réagir avec le trou pour donner des photoproduits issus de l'oxydation de la molécule initiale.

Plusieurs types catalyseurs ont été testés dans la réduction du Cr^{VI} [31]. Une série d'échantillons TiO_2 anatase calcinés à différentes températures (200 – 900°C) ont été impliquée dans le processus de réduction du Cr^{VI} . Les résultats obtenus avec ces matériaux ont été comparés à ceux obtenus sur TiO_2 Dégussa P25. Il apparaît que la calcination a un effet positif sur les vitesses de réduction du métal. La vitesse de réduction du Cr^{VI} est d'autant plus importante que la température de calcination du dioxyde de titane anatase est élevée, elle atteint un maximum pour l'échantillon calciné à 500°C, cette vitesse décroît par la suite pour les températures de (600 – 900°C). La vitesse de réduction du Cr^{VI} sur l'échantillon anatase calciné à 500°C est équivalente à la vitesse de dégradation photocatalytique du

métal observée sur Dégussa P25. La présence de molécules organiques tels que les acides formique, citrique ou salicylique améliore les vitesses de réduction du Cr^{VI} sur tous les catalyseurs.

Un autre catalyseur, le BiVO_4 de structure monoclinique a été testé dans l'élimination photocatalytique du Cr^{VI} [32]. Ce nouveau catalyseur, préparé selon la méthode de Kohtani et al [33] présente une grande originalité puisqu'il peut être activé dans le visible, il a été impliqué dans la photo-oxydation et la photo-réduction du phénol et du Cr^{VI} simultanément sous rayonnement visible. Il ressort de cette étude que la vitesse de photo-oxydation du phénol, lorsque les deux espèces métallique et organique coexistent, est six fois plus importante par rapport à la vitesse observée dans le système organique individuel.

Toutes les études rapportent une cinétique de réduction photocatalytique du Cr^{VI} de 1^{er} ordre ou de pseudo 1^{er} ordre.

Enfin une réduction photochimique du Cr^{VI} a été tentée par J Edward et al [34]. Ces auteurs préconisent la réduction des espèces Cr^{VI} en présence de composés organiques tels que les polyols (dans ce cas c'était le glycérol) associés à des rayonnements UVA ou solaires. La réduction du Cr^{VI} en Cr^{III} avec ce procédé est dépendante du pH, cette réaction n'a pas lieu en milieu basique, elle s'accélère en milieu acide ne contenant que de faibles concentrations de glycérol. La réaction est également dépendante des sites alcools non substitués dans la molécule du glycérol. Alors que l'on s'attendait à de meilleurs taux de réduction métallique en utilisant les rayonnements UVB, ce sont les rayonnements UVA qui donnèrent le meilleur rendement de réduction photochimique du Cr^{VI} .

Les techniques d'oxydation avancée ne se sont pas exclusivement investies dans le traitement de rejets contenant du Cr^{VI} , ces techniques ont également été utilisées dans les procédés de récupération de plusieurs autres métaux tels que le cuivre [35]. Ce dernier a été éliminé, en même temps que l'acide 2,4 dichlorophenoxyacétique en milieu aqueux, par un procédé photocatalytique/électrochimique combiné. Cette technique a démontré la possibilité de récupérer plus de 90% de cuivre contenu initialement dans la solution ainsi que la destruction de plus de 99% de la matière organique de départ. Le plomb, un autre métal lourd susceptible de se retrouver dans l'environnement est capable de grands dommages lorsqu'il dépasse les seuils tolérés, a été ciblé par les techniques d'oxydation avancées. Ce métal a été éliminé par photocatalyse TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ [36]. Les résultats obtenus présentaient des disparités en fonction des conditions expérimentales. La récupération du plomb est meilleure en utilisant un TiO_2 platiné à la place du dioxyde de titane pur, elle peut l'être également par barbotage de l'ozone dans le milieu réactionnel ou encore par addition du 2- propanol au métal en question. Plusieurs mécanismes de réduction du Pb par photocatalyse sont proposés, ils varient selon l'espèce de Pb formé en fin de processus photocatalytique.

L'objectif de ce travail est de tester la réduction d'un métal et l'oxydation d'un composé organique simultanément par un procédé photocatalytique. Le composé organique considéré est un colorant le procion bleu, le métal étudié est le Cr^{VI} .

Les études de dégradation photocatalytique sont toujours précédées par celles concernant l'adsorption des composés concernés sur le TiO_2 . Cette étape d'adsorption est généralement suivie à l'obscurité en vue d'éviter toute activation du catalyseur.

Pour nos polluants modèles (le colorant et le métal), nous étudierons l'adsorption et la dégradation de chaque polluant individuellement, avant de tester leur adsorption et dégradation photocatalytique mélangées.

1. Matériels et méthodes

1.1 Le procion bleu

Le colorant utilisé est le procion bleu, c'est un produit ACROS son poids moléculaire est de 840,09 g/mol, il est très soluble dans l'eau et son pH naturel dans l'eau bidistillée est de 5,2.

Sa formule moléculaire est : $\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{ClN}_7\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$, et sa structure est représentée par la figure 14 :

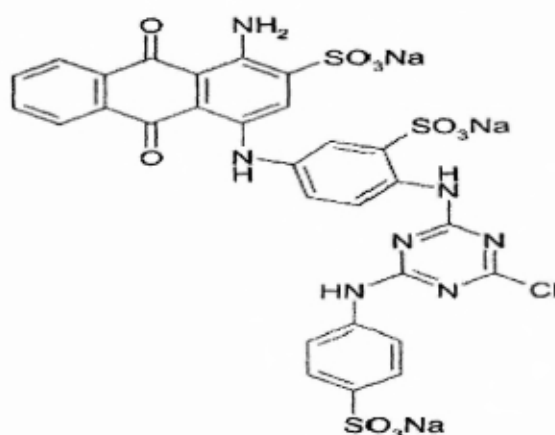


Figure 14. Structure de colorant Procion bleu

Le spectre d'absorption du procion bleu à différents pH dans le domaine UV-Vis, est donné sur la figure 15.

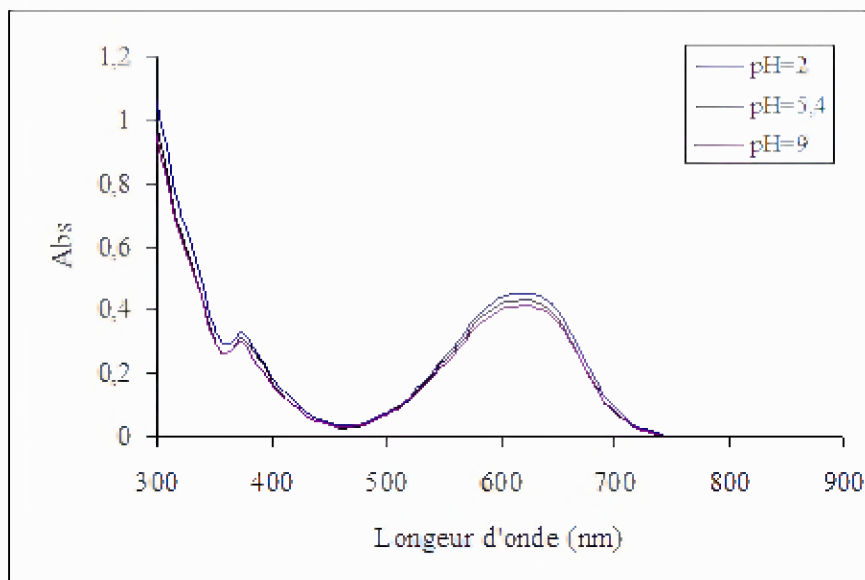


Figure 15. Spectre UV-Vis du procion bleu dans les milieux acide, basique et naturel

Le colorant présente une bande d'absorption maximale à 622 nm dans les trois milieux (acide, naturel et basique). La valeur de l'absorbance du colorant procion bleu dans le milieu acide est légèrement supérieure par rapport à celle dans le milieu naturel, elle diminue légèrement dans le milieu basique, mais la longueur d'onde d'absorption maximale est la même pour les trois milieux.

1.2 Le Chrome hexavalent

Les solutions de chrome hexavalent sont obtenues par la dissolution dans l'eau bidistillée de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$). Le poids moléculaire de ce dernier est de 294,18 g/mol, son pH naturel dans l'eau bidistillée est de 5,2. Le spectre d'adsorption du Cr^{VI} dans le domaine UV-Vis est donné par la figure 16.

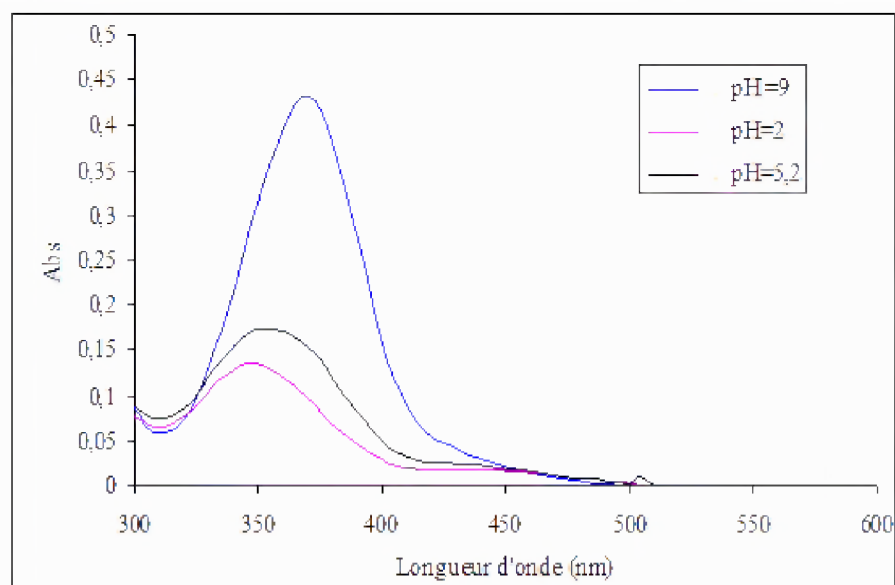


Figure16 : Spectre UV-Vis du Cr^{VI} dans les milieux acide, basique et naturel

Le bichromate de potassium présente un léger déplacement de la longueur d'absorption maximale en fonction des différents milieux. En milieu acide (pH=2) la longueur d'onde d'absorption maximum se trouve dans le domaine 345 – 350 nm, elle est centrée à 348 nm. Cette longueur d'onde se déplace vers la valeur de 352 nm en milieu naturel et vers la valeur de 370 nm en milieu basique. Pour les valeurs d'absorbance, elles sont également différentes selon le milieu considéré. L'absorbance des espèces de Cr^{VI} est maximale pour le milieu basique et minimale en milieu acide.

1.3 Le dioxyde de titane

Le matériau utilisé est le TiO_2 degussa P25. Ce matériau se présente comme un mélange de deux phases : anatase (80%) et rutile (20%). Sa surface spécifique est comprise entre 50 et 60 m^2/g . Les particules de TiO_2 se regroupent pour donner des agrégats dont la taille varie entre 20 et 30 nm. Le PZC (point zéro charge) du TiO_2 est de 6,6.

2. Adsorption des composés sur le TiO₂

La dégradation photocatalytique de composés est précédée par l'étude de l'adsorption de ces composés sur le matériau photocatalytique à l'obscurité.

Dans une série d'Erlenmeyers de 50 mL, nous introduisons les solutions de procion bleu ou celles du Cr^{VI} à des concentrations allant de 15 à 500 µmol/L et dans un volume de 40 mL. Le TiO₂ est introduit à une concentration de 2,5 g/L. l'adsorption est réalisée à température ambiante (27°C) en absence totale de lumière. Après deux heures de réaction les mélanges sont séparés par centrifugation, les surnagants contenant le procion bleu sont dosés par spectroscopie UV-Vis à la longueur d'onde $\lambda = 622\text{nm}$, tandis que ceux contenant le Cr^{VI} sont dosés à 348 nm, 352 nm ou 370 nm selon le milieu dans lequel nous travaillons. L'adsorption du procion bleu sur TiO₂ à l'obscurité est également étudiée en présence de Cr^{VI} à 15, 50 et 150 µmol/L. La quantité de composé fixée sur matériau est estimée par la relation 1 :

$$q_e = (C_i - C_e) * V / m \quad (1)$$

Où :

C_i : la concentration initiale (µmol/L),

C_e : la concentration à l'équilibre (µmol/L),

V : le volume (L),

m : la masse (gr)

2.1 Effet du pH sur l'adsorption des composés sur TiO₂

Les pH des solutions de procion bleu et de Cr^{VI} sont modifiés en utilisant l'acide chlore ou la soude. En plus d'étudier l'interaction de ces composés avec le TiO₂ à leurs pH naturels, nous avons étudié l'adsorption du procion bleu et du Cr^{VI} sur TiO₂ aux pH de 2 et de 9.

2.2 Cinétiques d'adsorption des espèces organiques et minérales sur TiO₂

Les cinétiques d'adsorption du procion bleu et du Cr^{VI} sur TiO₂ ont été étudiées. Nous avons étudié la cinétique d'adsorption du colorant et la cinétique d'adsorption du métal sur le matériau à deux concentrations différentes pour chacun des composés, ainsi que dans les milieux acides, naturels et basiques.

Dans des Erlenmeyers, des solutions de procion bleu ou de Cr^{VI} sont introduites. Le TiO₂ est incorporé à une concentration de 2,5 g/L. Le volume du colorant procion bleu est de 40 mL à deux concentrations : 50 et 100 µmol/L. le volume du Cr^{VI} est également de 40 mL avec des concentrations de 50 et 100 µmol/L.

Les résultats des cinétiques d'adsorption des deux composés sur le dioxyde de titane à l'obscurité sont exploités en testant les modèles cinétiques du premier et second ordre.

2.2.1 Dispositif d'irradiation (lampe et réacteur)

Les expériences de dégradation photocatalytique du colorant procion bleu ou du métal Cr^{VI} se déroulent dans un bécher de volume égal à 600 mL. Le volume des solutions à traiter est de 500 mL. L'homogénéisation des suspensions (colorant/ Cr^{VI})- TiO_2 est obtenue grâce à un agitateur magnétique, comme illustré sur la figure 17 qui représente le dispositif d'irradiation.

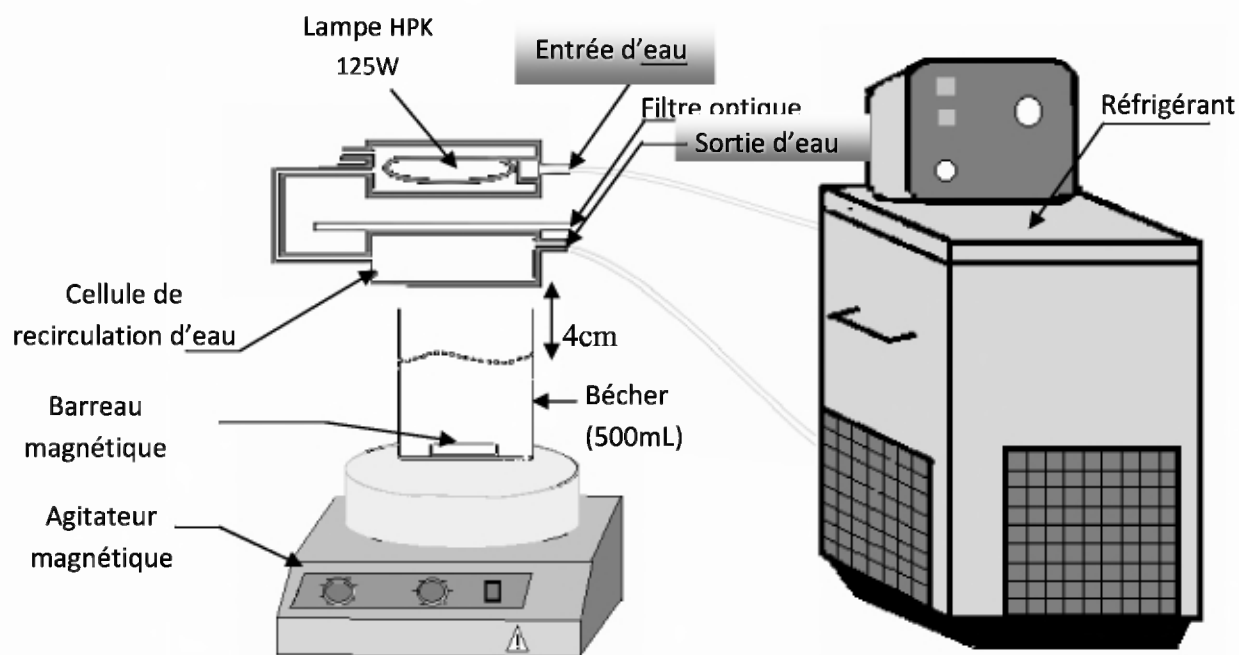


Figure 17. Dispositif d'irradiation

Les irradiations UV sont obtenues grâce à une lampe à vapeur de mercure HPK 125W, qui délivre des radiations UV dans les trois domaines : UVA, UVB et UVC. Ces trois rayonnements sont sélectionnés grâce à des filtres optiques qui sont disposés sur la cellule de circulation d'eau. Dans notre cas, nous avons utilisé le filtre pyrex pour empêcher les rayonnements UVC et permettre uniquement les rayonnements UVA et UVB. La cellule de circulation d'eau a un double rôle, celui de refroidir le montage et d'absorber les rayonnements infrarouges donnés par la lampe HPK125W.

Le réacteur est disposé au dessous de la lampe HPK 125 W, la distance qui sépare la lampe de la surface d'entrée des rayonnements dans le réacteur est de 4 cm. Le spectre d'émission de la lampe HPK est présenté sur la figure 18. Cette lampe a un domaine d'émission s'étendant entre 200 et 400 nm, elle présente une raie d'émission maximale à 365,5 nm.

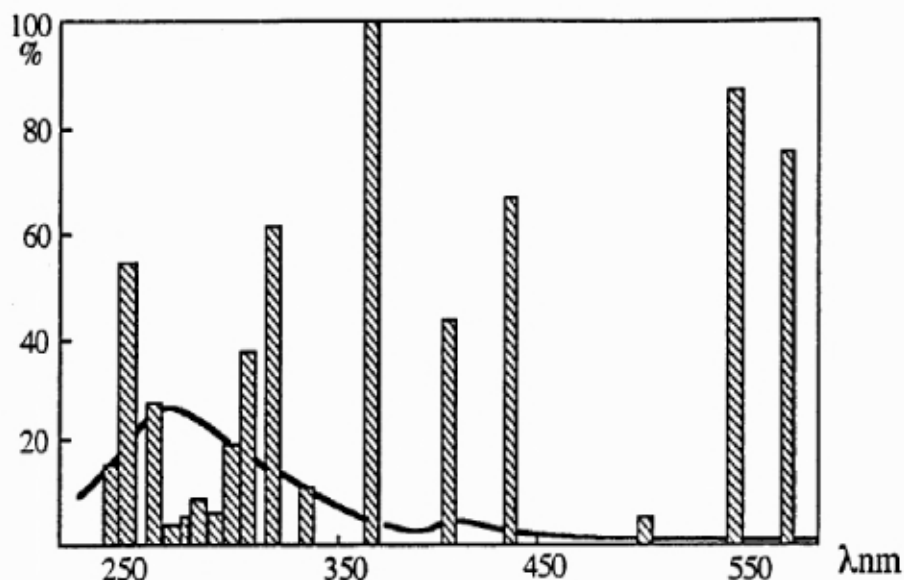


Figure 18. Raies d'émission de la lampe à vapeur de mercure HPK 125 W

2.2.2 Mesure des intensités lumineuses

L'intensité lumineuse est mesurée à l'aide d'un radiomètre, le Gentec TPM 310, équipé d'une sonde Gentec PS 310 capable de mesurer l'intensité de la lampe HPK 125W sur toute la gamme 200-600 nm. La sonde est disposée, par rapport à la source lumineuse, à la même distance séparant celle-ci de la surface d'entrée de la lumière dans le réacteur.

L'intensité lumineuse de la lampe HPK 125 W est modifiée en fonction des distances qui séparent la source lumineuse de la surface d'entrée des radiations dans le réacteur. Le tableau1 présente les valeurs de l'intensité lumineuse dans la gamme UV-A/UV-B, aux différentes distances séparant la source lumineuse de la solution organique ou métallique à traiter.

Tableau 3. Valeurs des intensités lumineuses dans le domaine UV-A/UV-B

UV-A /UV-B				
Distance lampe-solution organique/métallique (cm)	3	4	8	12
Intensité mW/cm ²	86	78	38,2	20,7

2.2.3 Dégradation photocatalytique des composés organiques et métalliques :

Les solutions du procion bleu ou de Cr^{VI} ont été préparées dans de l'eau bidistillée. Dans un bécher de volume égal à 600mL, des solutions de procion bleu ou de Cr^{VI} de volume égale à 500 mL et de concentration égale à 200μmol/L, sont introduites en présence de 2,5g/L du TiO₂. Grâce à une agitation magnétique, les mélanges solutions/TiO₂ sont homogénéisés. L'irradiation des suspensions (solution à traiter/ TiO₂) est précédée par une étape d'adsorption des composés à traiter sur le dioxyde

de titane en absence totale de lumière. Cette étape, essentielle pour établir un équilibre solution/matériau, est d'une durée de 30 minutes. Les irradiations des composés organiques ou métalliques dans le domaine UVB démarrent par la suite à une intensité égale à 78 mW/cm², sur une durée allant de 0 à 180 minutes. Les composés organique ou métallique sont d'abords irradiés chacun individuellement avant d'irradier des solutions de mélange métal/colorant. Des prélèvements d'échantillons sont effectués à intervalles réguliers, centrifugés, puis dosés en UV-visible.

2.2.4 Effet de différents paramètres sur la dégradation photocatalytique des composés métalliques et organiques

2.2.4.1 Effet de la concentration en TiO₂

En plus de la concentration de 2,5 g/L en TiO₂, Le dioxyde de titane est introduit à différentes concentrations (0,25, 0,5, 1, 1,5 3,5 g/L) dans les solutions de composés organiques ou métalliques en vue d'étudier l'effet de la quantité du catalyseur sur la dégradation photocatalytique des composés concernés.

2.2.4.2 Effet du pH des solutions

Le pH des solutions à été modifié grâce à des solutions de HCl ou NaOH, la dégradation photocatalytique des composés est comparée dans les milieux naturel, basique et acide. En plus d'étudier les solutions à leur pH naturel (pH= 5,2), les solutions de procion bleu ou de Cr^{VI} ont été acidifiées à pH = 2, puis basifiées à pH = 9.

2.2.4.3 Effet de la concentration initiale des solutions

La concentration initiale des composés à dégrader photocatalytiquement est un paramètre important qui influe sur le processus photocatalytique.

Des dégradations photocatalytiques de solutions de colorant ou de métal sont alors étudiées à différentes concentrations initiales des composés.

Pour le procion bleu, les concentrations initiales considérées ont été de 150 et 200 µmol/L en présence de 2,5 /L de TiO₂ à pH naturel, tandis que pour le Cr^{VI}, les concentrations initiales ont été de 200 et 300 µmol/L à pH naturel et en présence de 2,5 g/L de TiO₂ également.

1. Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats obtenus au cours de notre étude. Nous commencerons par présenter les résultats de l'adsorption des espèces métalliques ou organiques sur notre matériau (le TiO_2) suivie par les résultats qui se rapportent à la réduction et l'oxydation photocatalytique du métal et du composé organique.

1.1 Adsorption du procion bleu sur TiO_2 à l'obscurité

Les isothermes d'adsorption du procion bleu sur TiO_2 sont de type L1, et sont représentées sur la figure 19. Les isothermes d'adsorption présentent un palier de saturation où on a fixé la quantité maximale de colorant. A pH naturel (5,2-5,6), l'interaction procion bleu- TiO_2 à l'obscurité est relativement faible, la quantité maximale de procion bleu fixée sur TiO_2 est de 18,75 $\mu\text{mol/g}$. A pH basique (pH =9), l'interaction est encore plus faible. Pour une fixation maximale de Procion bleu sur TiO_2 analogue à celle obtenue au pH naturel, on note cette adsorption est nulle pour les faibles concentrations de colorant. L'adsorption est bien meilleure en milieu acide. En effet, la quantité maximale de procion bleu fixée sur TiO_2 est de 118 $\mu\text{mol/g}$.

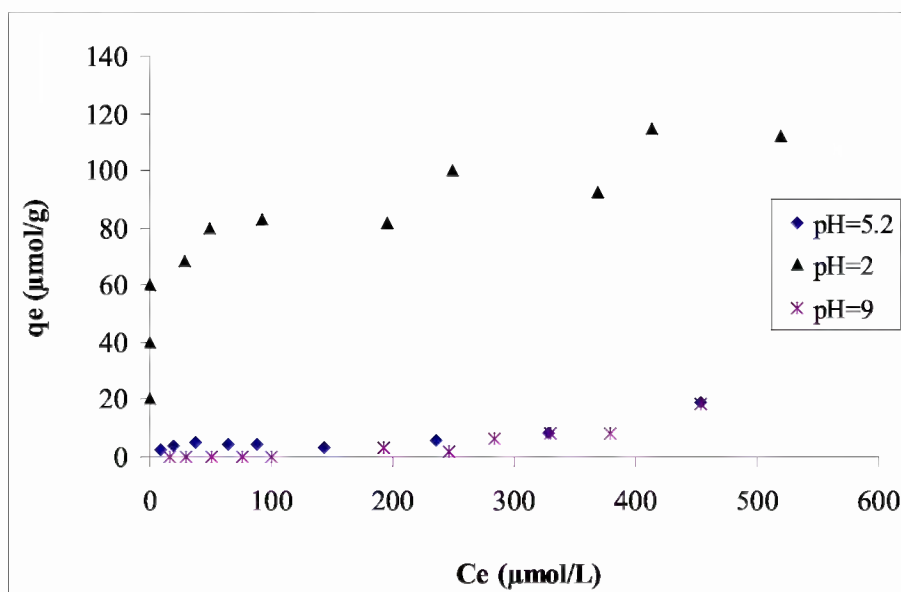


Figure 19. Adsorption de procion bleu sur TiO_2 à différents pH en absence de lumière

Au pH naturel de la molécule de procion bleu (5,2-5,6), le TiO_2 qui présente un PZC de 6,6 est légèrement chargé positivement. Les interactions entre le procion bleu et le TiO_2 sont faibles dans ces conditions. Dans le milieu acide (pH = 2 < PZC), la surface du TiO_2 devient fortement chargée positivement selon l'équation (9) :



Ce qui favorise l'interaction colorant – matériau.

Dans le milieu basique (pH=9), le TiO_2 est fortement chargé négativement selon l'équation (10) :



Ce qui diminue de manière drastique l'interaction TiO_2 – Procion bleu.

1.1.1 Application du modèle de Langmuir aux adsorptions de procion bleu sur TiO_2

Le modèle de Langmuir lors de l'adsorption de procion bleu sur TiO_2 a pour relation suivante :

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (2)$$

Où :

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_m : La capacité d'adsorption maximale.

b : Le coefficient d'adsorption à l'équilibre

Nous utiliserons la forme linéaire pour tracer l'isotherme de Langmuir relative à l'adsorption des différents composés sur TiO_2 :

$$C_e/q_e = 1/b.q_m + C_e/q_m \quad (3)$$

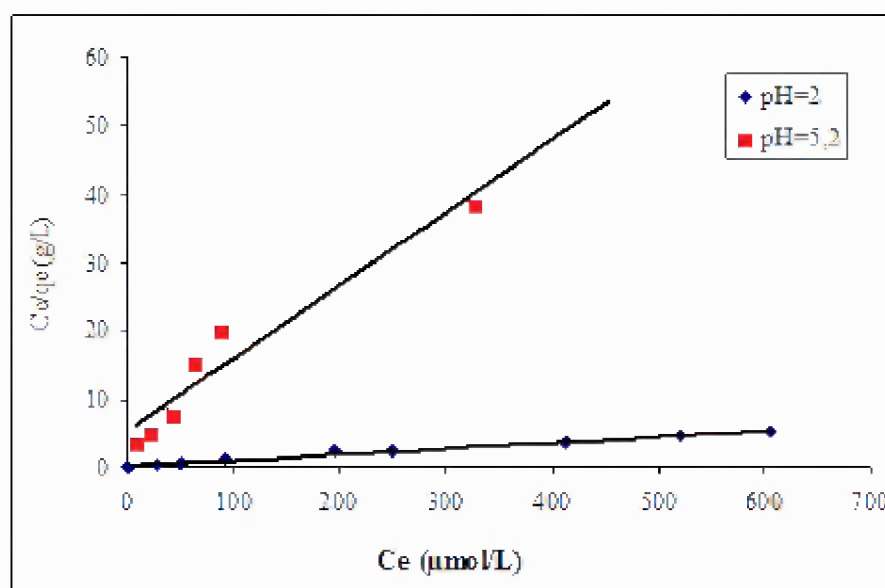


Figure 20. Application du modèle de Langmuir pour du procion bleu sur TiO_2 à l'obscurité

Le modèle de Langmuir pour l'adsorption du procion bleu sur le dioxyde de titane est représenté sur la figure 20. L'adsorption du procion bleu sur TiO_2 est forte, la surface du matériau est saturée. Les isothermes d'adsorption du procion bleu sur TiO_2 à l'obscurité sont de type L1, traduisant une forte interaction adsorbant – adsorbat. Le paramètre b pour les interactions en milieu acide est supérieur à celle en milieu naturel. Donc, le procion bleu a plus d'affinité pour TiO_2 à l'obscurité à pH acide. Le coefficient de corrélation, qui est supérieur à 0,98, confirme que le modèle de Langmuir s'applique convenablement à cette interaction.

Le paramètre «b» qui est supérieur pour le milieu acide indique une plus forte interaction dans ce milieu par comparaison avec le milieu naturel. Le tableau 4 regroupe les paramètres de Langmuir relatifs à l'interaction procion bleu-TiO₂.

Le model de Langmuir s'adapte bien à l'adsorption de colorants sur la surface du TiO₂. L'adsorption de plusieurs types de colorants sur le TiO₂ a montré la cohérence de ce modèle qui traduit la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface du catalyseur [37]. Dans notre cas les constantes d'adsorption du colorant procion bleu sur le TiO₂ sont de 46.10⁻³ L/μmol pour le milieu acide est de 20.10⁻³ L/μmol pour le milieu naturel. Cette dernière valeur est comparable à celle trouvée pour l'adsorption du rouge méthyle sur le TiO₂ (17,717.10⁻³ L/μmol) [37]. Ces valeurs sont relativement élevées par rapport à celles trouvées dans la littérature (par exemple : la constante d'adsorption du bleu de méthylène sur le TiO₂ est de 6,65.10⁻³ L/μmol, celle l'alizarine S est de 4,18.10⁻³ L/μmol). Dans le cas du rouge méthyle, ces valeurs de constantes d'adsorption élevées sont expliquées par la présence de groupements carboxyles sur les cycles benzéniques. De tels composés s'adsorbent bien sur la surface du catalyseur comme a confirmé par l'étude de l'adsorption d'isomères d'acide chlorobenzoïque sur le TiO₂ [38].

Pour le procion bleu, qui ne comporte pas de groupement carboxylique dans sa structure, les valeurs de constantes d'adsorption pourraient être expliquées par des liaisons entre l'oxygène des groupements sulfonâtes et les atomes de Ti dans notre matériau [39].

Tableau 4. Paramètres de Langmuir relatifs à l'interaction Procion bleu-TiO₂

pH	qm théo. (μmol/g)	qm exp. (μmol/g)	B	R²
2	118	117,64	0,046	0,98
5,2	18,75	8,11	0,020	0,94

Le modèle de Freundlich a également été testé par les résultats de notre adsorption, il donne des droites avec des coefficients de corrélation inférieurs à ceux obtenus pour le modèle de Langmuir.

Ces résultats, nous permettent de dire que la fixation du procion bleu sur TiO₂ suit le modèle de Langmuir.

1.2 Adsorption du Cr^{VI} sur TiO₂ à l'obscurité

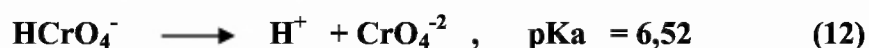
La figure 21 représente les isothermes d'adsorption du Cr^{VI} sur TiO₂ dans les milieux acides, naturels et basiques à l'obscurité. Il est à noter l'absence totale d'interaction Cr^{VI}-TiO₂ dans le milieu basique. A cette valeur de pH (pH = 9), le TiO₂ est négativement chargé comme les espèces de Cr^{VI} provoquant

une répulsion entre les deux composés. Ce résultat est en accord avec les travaux de Gimenez et al [48] qui n'observent aucune interaction Cr^{VI} - TiO_2 pour des valeurs de pH supérieures à 5.

L'interaction Cr^{VI} - TiO_2 est moyenne en milieu naturel (pH = 5,2) tandis qu'elle devient forte en milieu acide. La quantité de Cr^{VI} fixée sur TiO_2 en milieu naturel est de 27.29 $\mu\text{mol/g}$, alors qu'elle est de 87,74 $\mu\text{mol/g}$ en milieu acide.

L'isotherme d'interaction Cr^{VI} - TiO_2 en milieu naturel est de type L1, traduisant la fixation d'une molécule d'adsorbat par site d'adsorption sur le matériau et par conséquent la formation d'une monocouche de molécule de Cr^{VI} sur la surface du dioxyde de titane. L'adsorption du Cr^{VI} sur le TiO_2 , en milieu acide, présente une isotherme de type L2 où on a saturation de la surface du matériau par la formation d'une monocouche de Cr^{VI} avant la formation de multicouches aux concentrations élevées en adsorbat.

L'augmentation de la quantité de Cr^{VI} fixée à la surface du TiO_2 en milieu acide peut être expliquée par la variation de la charge de surface du TiO_2 mais également par la variation de l'état des espèces de Cr^{VI} présentes en solution en fonction du pH. Ces états peuvent être décrits par les équations (11, 12 et 13) suivantes :



Pour des valeurs de pH inférieures à 0,5, c'est l'espèce de l'acide chromique neutre H_2CrO_4 qui prédomine, alors que se sont les espèces qui portent des charges négatives (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) qui sont les plus présentes dans des solutions où le pH est supérieur à 0,5 [41]. Ces espèces négatives pourront fortement réagir avec la surface du catalyseur, particulièrement lorsque cette dernière est positivement chargée. Les constantes de distribution K_d relatives à l'adsorption du Cr^{VI} sur TiO_2 sont décroissantes du milieu acide au milieu basique en passant par le milieu neutre. Ces valeurs atteignent un maximum de 18% pour le milieu acide, 6% pour le milieu neutre et 0% pour le milieu basique.

Les résultats obtenus dans ce travail sont en accord avec les travaux de Bekbolet et al [42], Ku et al [43] et Wang et al [44] dans le même domaine.

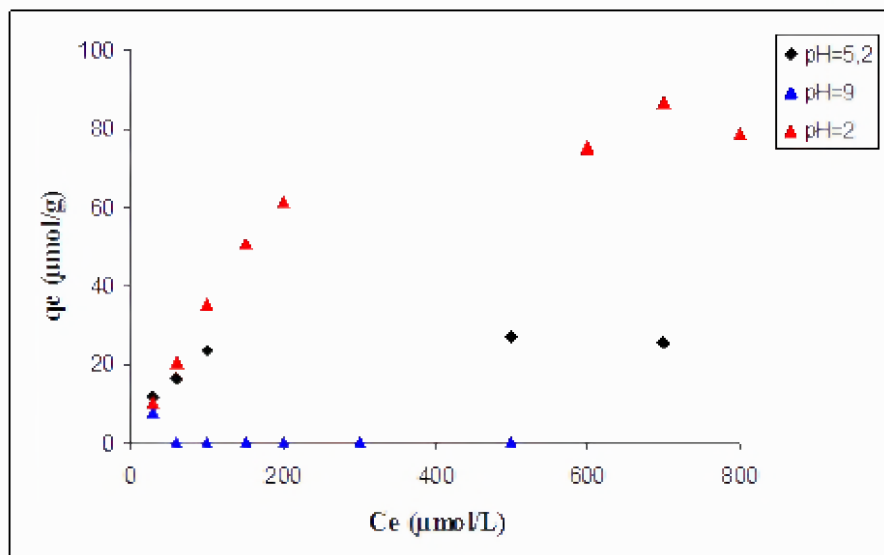


Figure 21. Adsorption du Cr^{VI} sur TiO_2 dans les milieux acide naturel et basique à l'obscurité

1.2.1 Application du modèle de Langmuir à l'adsorption de Cr^{VI} sur TiO_2

Ce modèle est appliqué pour l'adsorption du Cr^{VI} sur le TiO_2 à l'obscurité. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 22.

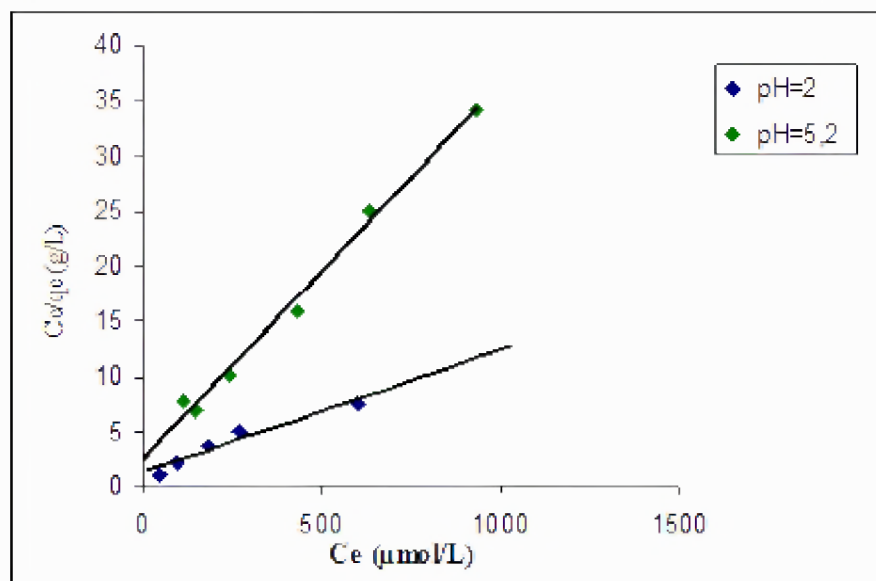


Figure 22. Modèle de Langmuir pour l'adsorption du Cr^{VI} sur TiO_2 à pH naturel et acide

Le tableau 5 regroupe les valeurs les constantes de Langmuir pour l'adsorption du Cr^{VI} sur le TiO_2 dans les deux milieux (naturel et acide).

Tableau 5. Paramètres de Langmuir pour l'interaction Cr^{VI} - TiO_2

pH	qm exp ($\mu\text{mol/g}$)	qm cal ($\mu\text{mol/g}$)	b (L/g)	R^2
2	87,71	90,90	0,038	0,9906
5,2	27,29	27,47	0,09	0,9978

Le modèle de Langmuir s'applique convenablement pour l'adsorption du Cr^{VI} sur le TiO_2 en milieu naturel (pH = 5,2). En revanche, l'adsorption en milieu acide ne semble pas suivre ce modèle à la vue des valeurs des constantes de Langmuir déduites pour le milieu acide.

Bien que les facteurs de corrélation soient proches de 1 pour les deux milieux, nous notons une irrégularité du facteur b qui renseigne sur la force d'interaction adsorbat-adsorbant. Ce facteur doit être plus important pour le milieu acide puisque la quantité de Cr^{VI} fixée sur le matériau est plus importante dans ce milieu, or nous obtenons une valeur de b dans le milieu acide inférieure à celle obtenue en milieu naturel. De plus les quantités maximales de Cr^{VI} adsorbées, calculées par le modèle de Langmuir en milieu acide, sont inférieures aux valeurs trouvées expérimentalement.

La constante d'adsorption de Langmuir, à pH naturel des composés, est plus importante pour le métal que pour le colorant, ce qui traduit une plus grande affinité TiO_2 - Cr^{VI} . D'autres études [49] ont montré la possibilité de modéliser l'adsorption du Cr^{VI} sur le mBiVO_4 par l'équation de Langmuir. Dans ce cas, les constantes d'adsorption selon le modèle de Langmuir étaient égales à $4 \pm 0,31$ L/g ; $2,2 \pm 0,21$ L/g et $0,6 \pm 0,11$ L/g pour les pH 1,5 ; 4 et 7 respectivement.

Le modèle de Freundlich a également été testé sur l'interaction Cr^{VI} - TiO_2 dans les milieux naturel et acide, les coefficients de corrélation de ce modèle qui sont inférieurs à 0,90 indiquent que le modèle de Langmuir est plus adapté à l'interaction Cr^{VI} - TiO_2 .

2. Adsorption du Procion Bleu sur TiO_2 en présence de Cr^{VI} à différents taux

L'adsorption du colorant Procion bleu sur le dioxyde de titane a été étudiée en présence de Cr^{VI} à trois concentrations 15, 50 et 150 $\mu\text{mol/L}$ en milieu naturel des deux composés.

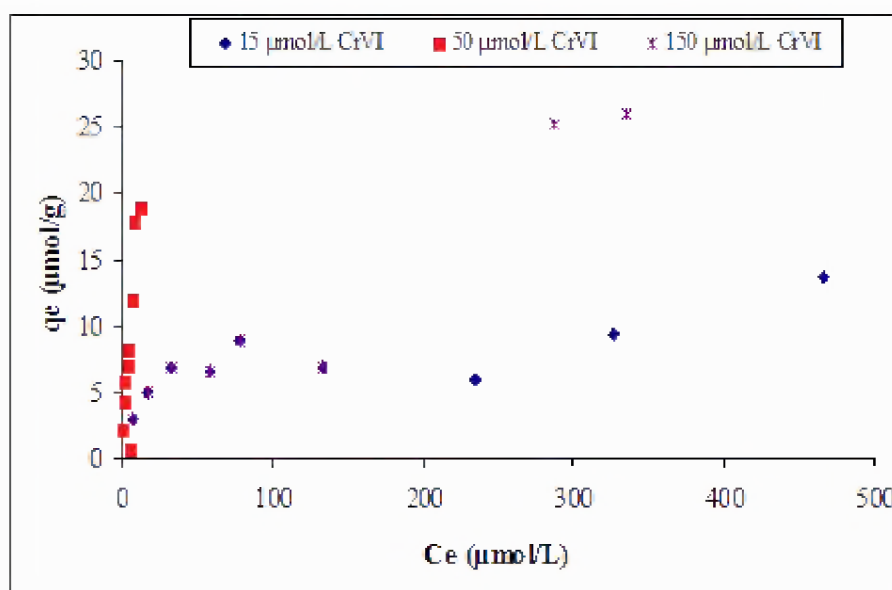


Figure 23. Adsorption du procion bleu sur TiO_2 en présence de Cr^{VI} à différents taux

Les isothermes d'adsorption du procion bleu sur TiO_2 en fonction de la quantité de Cr^{VI} introduite dans les mélanges sont d'allures différentes les unes par rapport aux autres. La présence de Cr^{VI} a un effet clair sur l'adsorption du procion bleu à la surface du dioxyde de titane. A pH naturel de la solution de colorant (5,5) et en absence de Cr^{VI} , la quantité maximale de colorant fixée sur TiO_2 est de 18,75 $\mu\text{mol/g}$. Cette valeur chute vers 13,64 $\mu\text{mol/g}$ en présence de 15 $\mu\text{mol/L}$ d'ion chromate. Ce résultat peut être expliqué par une compétition entre les deux espèces (métallique et organique) pour les sites d'adsorption sur le TiO_2 vu que les deux composés ont une adsorption du même ordre de grandeur sur le dioxyde de titane à $\text{pH} = 5,2-5,5$.

Lorsque les ions chromates sont introduits à des taux de 50 et 150 $\mu\text{mol/L}$, l'adsorption du colorant sur notre matériau est améliorée, elle passe à 18,5 $\mu\text{mol/g}$ et 26 $\mu\text{mol/g}$ respectivement. Cette amélioration peut être due à des interactions Cr^{VI} – colorant qui permettent de fixer plus de composés organiques à la surface du catalyseur. Le tableau 6 présente les valeurs de procion bleu fixées à la surface du catalyseur en fonction de la quantité de Cr^{VI} introduite dans les mélanges.

D'une manière générale et selon plusieurs études, la présence de composés organiques n'affecte que peu l'interaction $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-TiO}_2$, ceci a été observé dans le mélange MTBE/ Cr^{VI} [45] ainsi que pour les mélanges 4-chlorophénol/ Cr^{VI} [46] et acide atrolatique/ Cr^{VI} [46]. Xian et al [45] trouve un pH optimal

pour l'interaction MTBE/Cr^{VI}/TiO₂ dans l'intervalle 3-5, dans notre travail, les interactions de co-adsorption Procion bleu/Cr^{VI} sur TiO₂ ont lieu au pH = 5,5.

Tableau 6. Tableau comparatif de la quantité fixée sur TiO₂ en présence de Cr^{VI} à différents taux

Ce (μmol/l)	0	15	50	150
qm (μmol/g)	18,75	13,64	18,58	26,00

3. Cinétiques d'adsorption du procion bleu et Cr^{VI} sur TiO_2 à différents pH

3.1 Effet du milieu et de la concentration initiale du colorant sur la cinétique d'adsorption sur TiO_2

La cinétique d'adsorption du Procion bleu sur TiO_2 est rapide. Nous avons une saturation du matériau quasi instantanément en milieu acide, tandis que la saturation a lieu après seulement 15 minutes de réaction en milieu naturel. A noter que l'adsorption du colorant sur TiO_2 en milieu basique est quasiment nulle. Les cinétiques d'adsorption du procion bleu sur le dioxyde de titane sont représentées sur la figure 24.

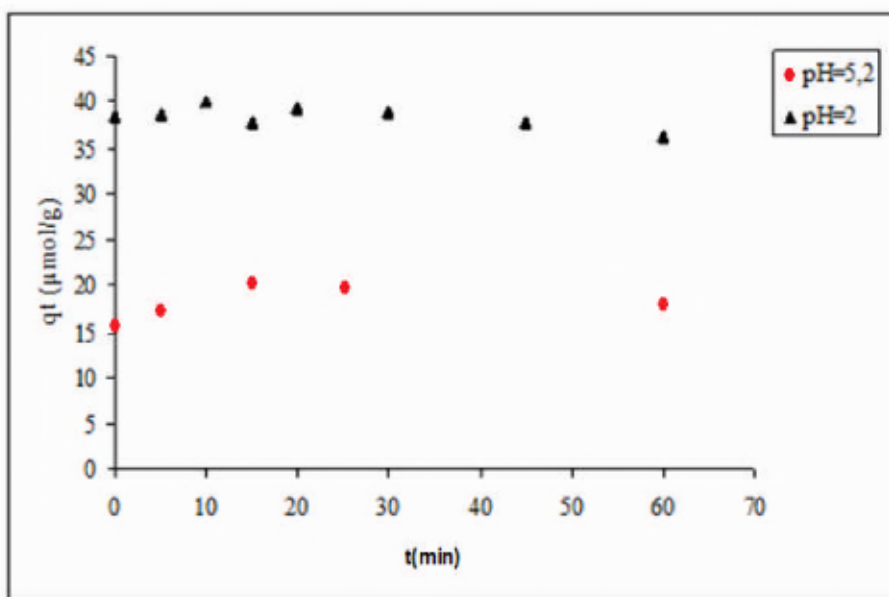


Figure 24. Cinétique d'adsorption du Procion bleu sur TiO_2 dans les milieux naturel et acide

La concentration initiale en colorant ne modifie pas le temps d'équilibre procion bleu- TiO_2 , celui-ci est toujours de 15 min. La quantité maximale de procion bleu fixée sur TiO_2 aux concentrations (100-50) $\mu\text{mol/L}$ sont respectivement 19,92 et 11,54 $\mu\text{mol/g}$. Par rapport à d'autres études, nous notons que notre colorant réagit rapidement avec la surface du TiO_2 . L'équilibre pour des colorants tels que le bleu de méthylène, l'alizarine S ou le rouge méthyle ne sont atteints qu'au bout d'une heure de réaction [38].

3.2 Effet du milieu et de la concentration initiale du Cr^{VI} sur la cinétique d'adsorption sur TiO_2

Pour le Cr^{VI} , la cinétique d'adsorption sur TiO_2 est également immédiate dans le milieu acide, alors que l'équilibre n'est atteint qu'après 15 minutes de réaction en milieu naturel. La figure 25 représente les cinétiques de fixation du Cr^{VI} dans les milieux acide et naturel. Dans une étude antérieure [45], l'équilibre Cr^{VI} - TiO_2 n'a été atteint qu'au bout de 20-30 minutes de réaction, à noter que dans ce dernier cas, les réactions se sont déroulées à pH 3 et 7.

A partir d'une concentration initiale de 50 $\mu\text{mol/L}$, il s'adsorbe un maximum de 3 $\mu\text{mol/g}$ de Cr^{VI} sur TiO_2 en milieu naturel ($\text{pH} = 5,2$), cette quantité augmente à 14 $\mu\text{mol/g}$ en milieu acide. L'adsorption du Cr^{VI} sur TiO_2 en milieu basique est quasiment nulle.

La concentration initiale en Cr^{VI} n'influe pas sur le temps d'équilibre de l'interaction $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-TiO}_2$, il est de 20 minutes pour les deux concentrations 100 et 200 $\mu\text{mol/L}$. Les quantités maximales de Cr^{VI} fixées sur TiO_2 sont de 35 et 48,94 $\mu\text{mol/L}$ respectivement pour les concentrations initiales de (100-200) $\mu\text{mol/L}$.

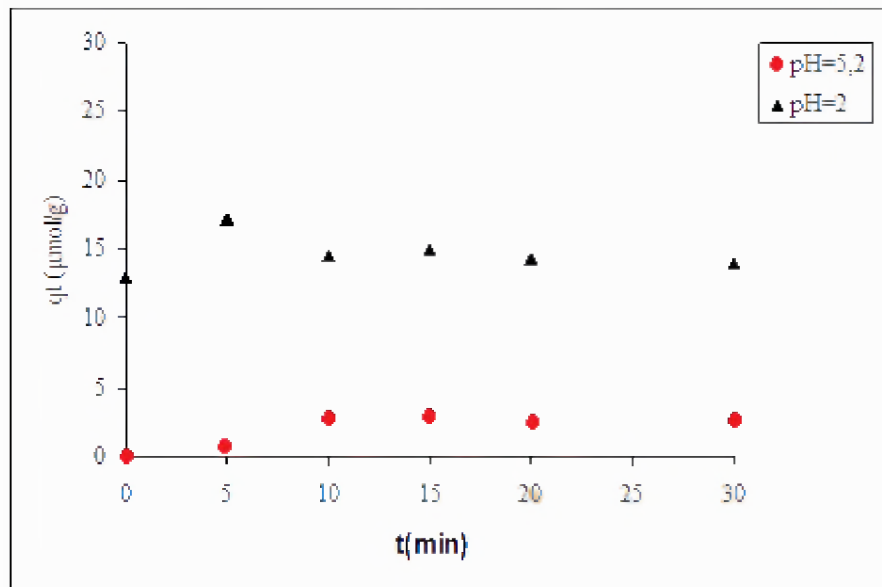


Figure 25. Cinétiques d'adsorption du Cr^{VI} sur TiO_2 en milieu naturel et acide (concentration initiale de $\text{Cr}^{\text{VI}} = 50 \mu\text{mol/L}$)

4. Modélisation de la cinétique de la fixation du procion bleu et du Cr^{VI} sur TiO_2

4.1 Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre

L'application de l'équation du pseudo premier ordre [$\log(q_e - q_t) = f(t)$] aux cinétiques d'adsorption du procion bleu ou du Cr^{VI} sur TiO_2 sont représentées sur les figures 26 et 27 respectivement, les constantes de vitesse ainsi que les coefficients de corrélation sont regroupés dans le tableau 7.

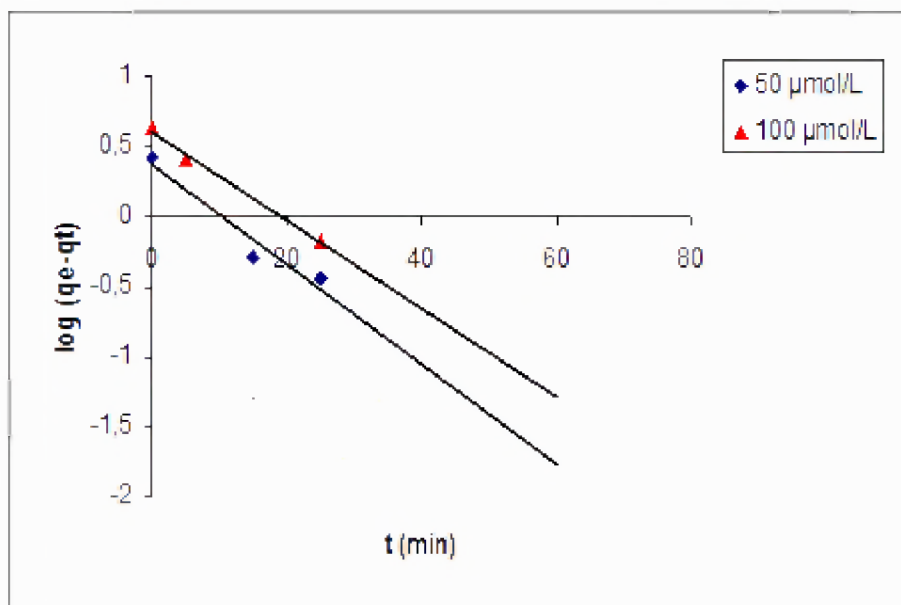


Figure 26. Cinétique du pseudo premier ordre pour la fixation du procion bleu sur TiO_2 à différentes concentrations

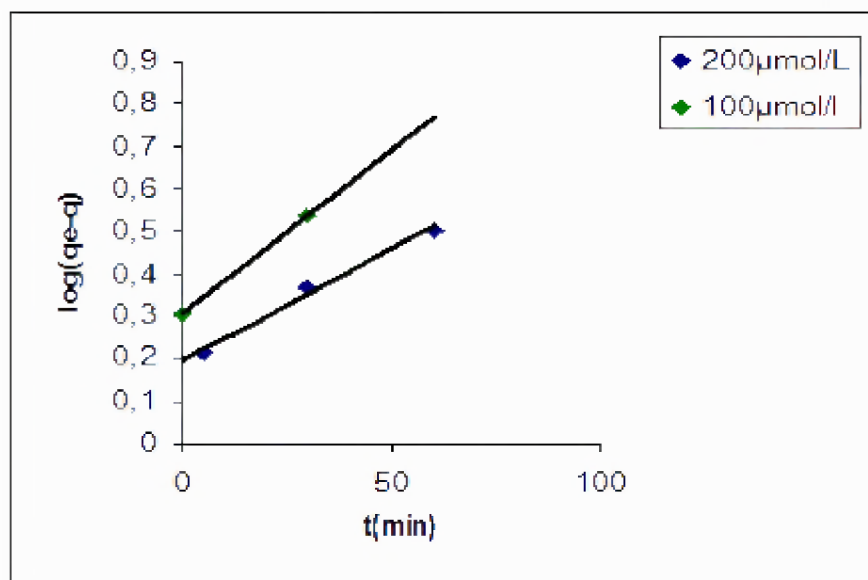


Figure 27. Cinétique du pseudo premier ordre pour la fixation du Cr^{VI} sur TiO_2 à différentes concentrations

Bien que les facteurs de corrélation des équations du modèle pseudo 1^{er} ordre pour la cinétique d'adsorption des deux composés sur le dioxyde de titane dépassent les 0,92, notre cinétique ne peut être décrite par le modèle de pseudo 1^{er} ordre puisque les constantes de vitesses ne sont pas indépendantes de la concentration initiale. De plus, les quantités de procion bleu ou de Cr^{VI} fixées sur le TiO₂ calculées par ce modèle ne correspondent pas à celles obtenues expérimentalement. Un second modèle sera donc testé, c'est celui du pseudo second ordre.

Tableau 7. Modèle du pseudo 1^{er} ordre appliqué aux cinétiques d'adsorption du procion bleu ou du Cr^{VI} sur TiO₂

	Ci $\mu\text{mol/L}$	q _{exp} ($\mu\text{mol/g}$)	q _{theo} ($\mu\text{mol/g}$)	K ₁ (min^{-1})	R ²
Procion bleu	50	11,54	1,80	0,023	0,99
	100	19,92	1,94	0,049	0,94
Cr^{VI}	100	35	1,95	0,06	0,95
	200	48,94	1,65	0,09	0,92

4.2 Application du modèle du pseudo second ordre

L'application de l'équation du pseudo second ordre [$t/qt=f(t)$] aux cinétiques d'adsorption du procion bleu ou du Cr^{VI} sur TiO₂ sont représentées sur les figures 28 et 29 respectivement, les constantes de vitesse ainsi que les coefficients de corrélation sont regroupés dans le tableau 8.

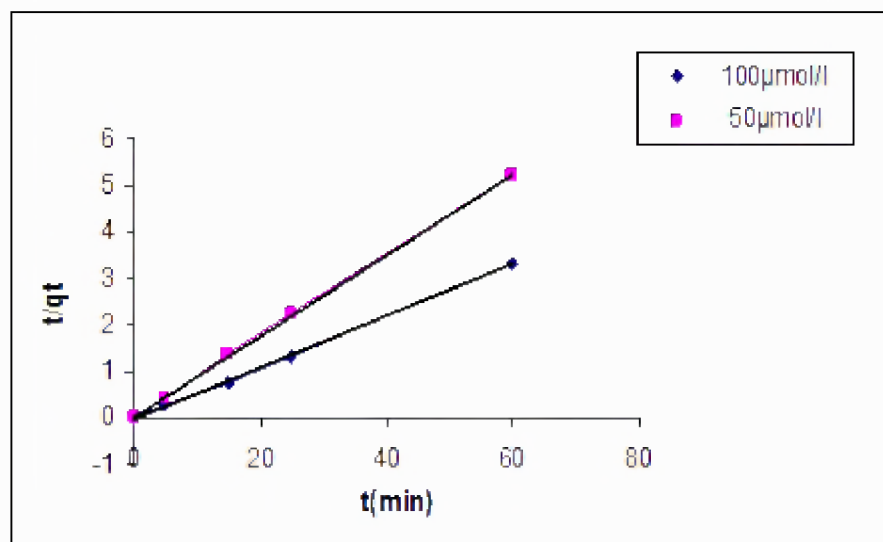


Figure28. Modèle cinétique du pseudo second ordre pour la cinétique d'adsorption du procion bleu sur TiO₂

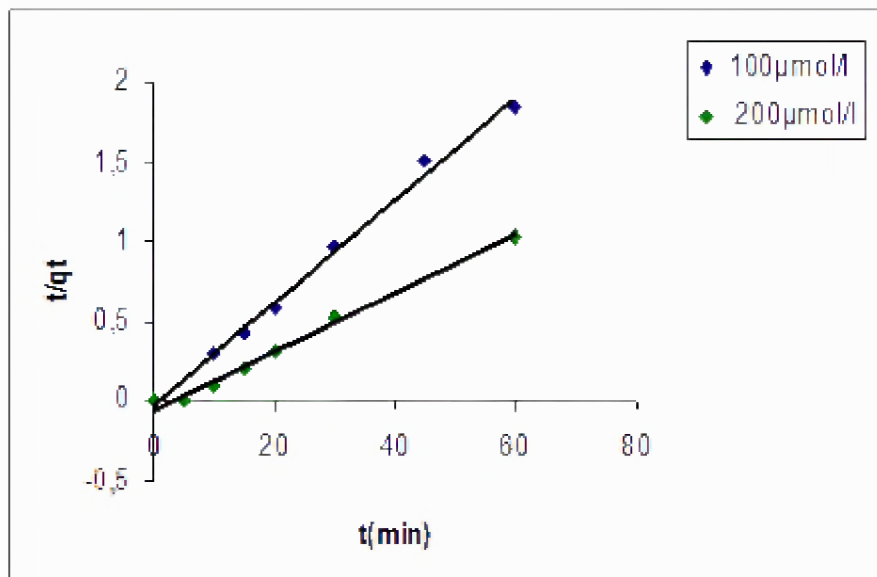


Figure 29. Modèle cinétique du pseudo second ordre pour la cinétique d'adsorption du Cr^{VI} sur TiO_2

Tableau 8. Modèle du pseudo second ordre appliqué aux cinétiques d'adsorption du procion bleu ou du Cr^{VI} sur TiO_2

	Ci $\mu\text{mol/L}$	qexp ($\mu\text{mol/g}$)	q theo ($\mu\text{mol/g}$)	$K_1 (\text{min}^{-1})$	R^2
Procion bleu	50	11,54	11,57	0,21	0,99
	100	19,92	18,08	0,10	0,99
Cr^{VI}	100	35	34,6	0,32	0,98
	200	48,94	47,94	0,21	0,98

Le modèle du pseudo second ordre semble bien s'appliquer pour les cinétiques d'adsorption du procion bleu ou du Cr^{VI} sur TiO_2 . Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,98 et il y a une bonne concordance entre les valeurs théorique et expérimentale des quantités maximales fixées des deux composés sur le matériau. Les constantes de vitesse sont supérieures pour les faibles concentrations de procion bleu ou de Cr^{VI} , ce qui implique que les interactions Procion/ Cr^{VI} - TiO_2 sont plus fortes pour les solutions diluées. Xu et al [45] déterminent une cinétique d'adsorption du Cr^{VI} sur le dioxyde de titane de pseudo premier ordre, les constantes cinétiques dans leur cas sont égales à $0,0234 \text{ min}^{-1}$ et $0,0071 \text{ min}^{-1}$ aux pH de 03 et 07 respectivement.

5. Dégradation photocatalytique du procion bleu

La dégradation photocatalytique du procion bleu, de concentration égale à 100 $\mu\text{mol/L}$, a lieu en présence de 2,5 g/L de TiO_2 , de rayonnement UV et à pH naturel du colorant (pH= 6,1). Après une étape d'adsorption à l'obscurité durant 30 minutes, le mélange procion bleu/ TiO_2 de volume égal à 500 mL est irradié avec la lampe HPK 125 W donnant des radiations dans le domaine UVA+UVB d'intensité égale à 17,51 mW/cm^2 . Le spectre UV-Vis de dégradation photocatalytique du colorant procion bleu est représenté sur la figure 30.

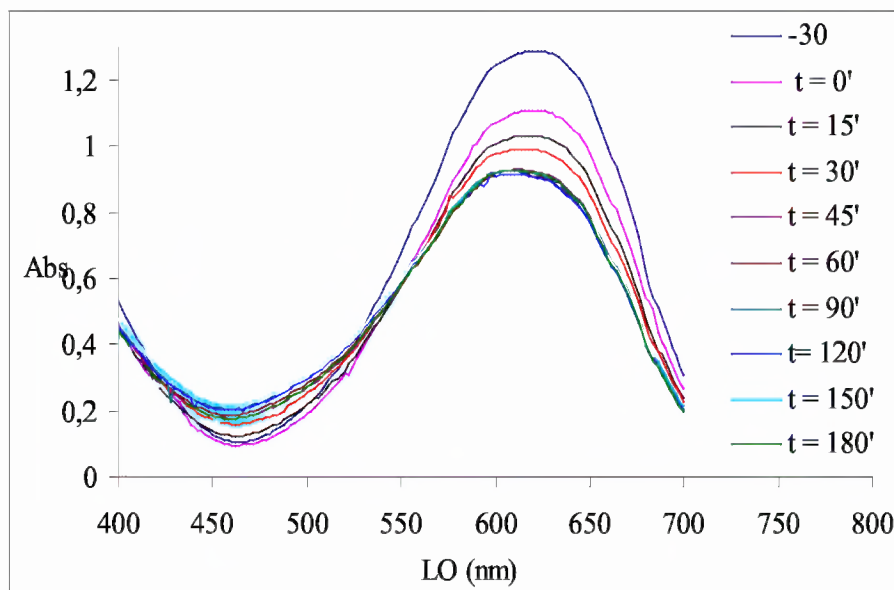


Figure 30. Spectre UV-Vis de dégradation photocatalytique du procion bleu, $C_{PB}=100\mu\text{mol/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=2,5\text{ g/L}$, $I_{\text{UVA+UVB}}=17,51\text{ mW/cm}^2$, $\text{pH}_{\text{naturel}}=\text{dégradation photocatalytique } 5,2$

La dégradation photocatalytique du procion bleu dans ces conditions a bien eu lieu. Après 180 minutes d'irradiation, l'absorbance maximale du colorant ($\lambda_{\text{max}} = 622\text{ nm}$) diminue de 17,38 % allant de la valeur de 1,11 vers la valeur de 0,917. Le pH de la solution qui était de 6,1 au début du processus diminue et devient égal à 4,9. Cette diminution est attribuée à la formation probable d'acides organiques lors de la dégradation de la molécule mère (formation de photoproduits), ces acides organiques font naturellement chuter la valeur du pH. Il s'agit principalement de la formation de l'acide sulfurique qui peut provenir des groupements sulfonates de notre colorant et à un degré moindre aux acides aliphatiques formés lors de la dégradation photocatalytique, un résultat analogue a été observé dans une étude sur la dégradation photocatalytique d'un colorant alimentaire :azo amaranth [40] Aucune apparition de nouvelles bandes d'absorption dans le domaine du visible n'est observée.

5.1 Effet de la concentration initiale du procion bleu sur sa dégradation photocatalytique

L'effet de la concentration initiale du colorant sur sa dégradation photocatalytique est étudié. Le TiO_2 est introduit, dans les solutions de colorant, à une concentration de 2,5 g/L et au pH naturel de la solution, les concentrations du colorant choisi sont de 100 et 150 $\mu\text{mol/L}$. les courbes de dégradation photocatalytique du colorant procion bleu à ces deux concentrations sont représentées sur la figure 31, les constantes de vitesse sont déterminées à partir de la relation $\ln(C_0/C_e) = f(t)$. Les résultats sont présentés sur la figure 32.

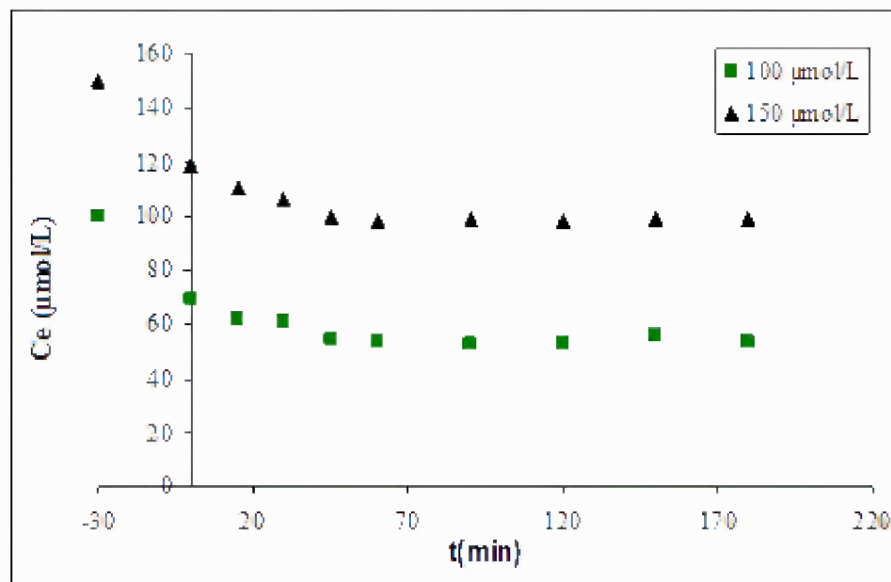


Figure 31. Effet de la concentration initiale de procion bleu sur sa dégradation photocatalytique
 $C_{\text{TiO}_2} = 2,5 \text{ g/L}$, $I_{\text{UVA}+\text{UVB}} = 17,51 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH}_{\text{nat}} = \text{dégradation photocatalytique } 5,2$

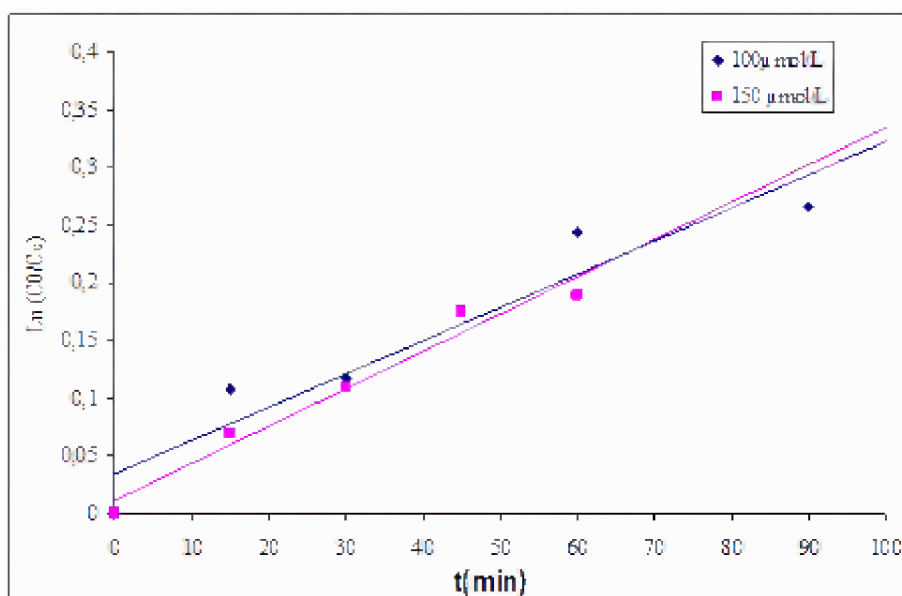


Figure 32. Variation de $\ln(C_0/C_e) = f(t)$ pour le colorant procion bleu à deux concentrations initiales

La dégradation photocatalytique du procion bleu à lieu aux deux concentrations, l'équilibre est atteint après 60 minutes de réaction. Les constantes de vitesse, déterminées de la figure 32 sont de 0,0029 et 0,0031 min⁻¹ pour les concentrations en procion bleu égales à 100 et 150 µmol/L respectivement. Les constantes de vitesses qui sont équivalentes permettent de dire que les réactions de dégradation photocatalytique du colorant sont d'ordre 1, confirmant ainsi la nature lente de cette réaction. Un résultat analogue est signalé dans la littérature [37] où la photodégradation de plusieurs colorants (bleu de méthylène, rouge méthyle, alizarine S) suit une cinétique d'ordre 1. Le tableau 9 donne un comparatif entre les valeurs de vitesses de dégradation photocatalytique initiale de notre colorant et de colorants étudiés par d'autres chercheurs [37].

Tableau 9. Comparaison entre les différentes valeurs des vitesses de dégradation photocatalytique de quelques colorants

Colorant	[Colorants] µmol/L	[TiO ₂] g/L	V suspensions mL	v (µmol/L.min)
Procion bleu	100	2,5	500	0,3
Bleu de méthylène	84,2	0,5	750	3,5
Rouge de méthyle	84,2	0,5	750	3,6
Alizarine S	84,2	0,5	750	3,01

Nous remarquons un grand écart entre les valeurs de vitesse de dégradation photocatalytique trouvées dans ce travail et celles obtenues pour les autres colorants. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ces différences : la concentration initiale du colorant, le volume des suspensions étudiées, ainsi que la concentration du catalyseur dans les suspensions.

5.2 Effet de la concentration de TiO₂

L'irradiation de la suspension procion bleu/TiO₂ par les rayonnements UVA+UVB est réalisée en présence de différentes concentrations de TiO₂ (0,25 g/L – 3,5 g/L). Les courbes de dégradation photocatalytique dans ces conditions sont représentées sur la figure 33.

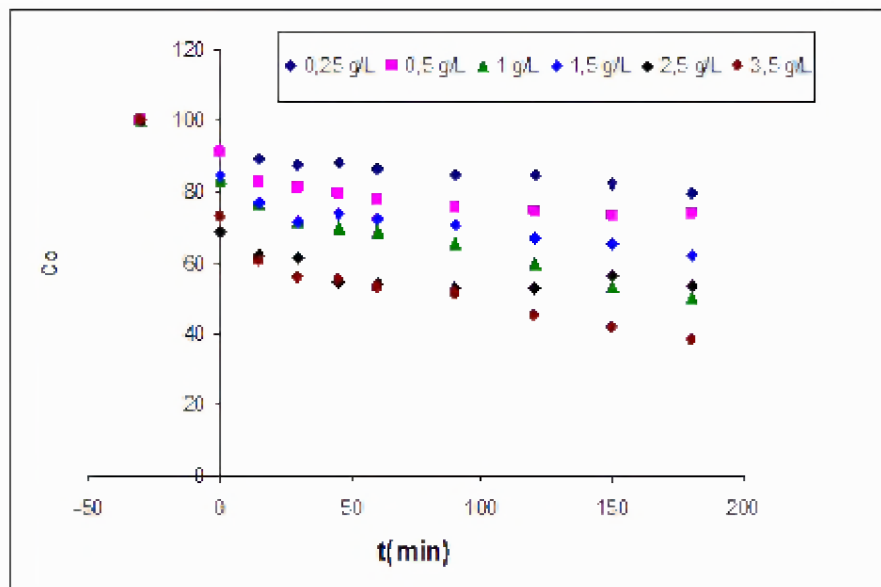


Figure 33. Dégradation photocatalytique du procion bleu en présence de TiO_2 à différentes concentrations

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation photocatalytique du procion bleu est proportionnelle à la quantité du dioxyde de titane présent en suspension. La diminution de la quantité du catalyseur dans les suspensions ralentit la dégradation photocatalytique du colorant. Ce résultat est attribué à la diminution du nombre de paires trous/électrons par diminution de la quantité de catalyseur. La réduction du nombre des paires h^+/e^- entraîne la diminution des espèces réactives de l'oxygène et donc l'activité de dégradation photocatalytique de la molécule organique. Les constantes de vitesse et vitesses de dégradation du colorant sont déduites des courbes donnant la variation de $\ln(C_0/C_e) = f(t)$, (figure 34). Elles sont regroupées dans le tableau 10 avec le pourcentage de diminution de la concentration du colorant par rapport à la concentration initiale du procion bleu.

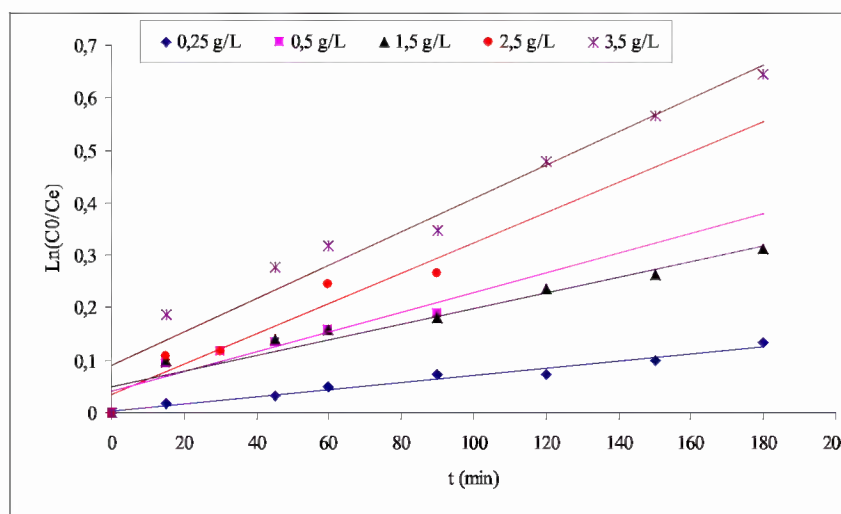


Figure34. Variation de $\ln(C_0/C_e) = f(t)$ pour la dégradation photocatalytique du colorant procion bleu en présence de TiO_2 à différentes concentrations

Le pourcentage de réduction de Ce du colorant par rapport à sa concentration initiale est le plus important en présence de 3,5 g/L de TiO_2 . La figure 35 représente la vitesse de dégradation photocatalytique du colorant en fonction de la quantité de TiO_2 mise en jeu. Cette vitesse est proportionnelle à la concentration du TiO_2 dans le domaine (0,25 – 2,5 g/L), un changement de pente est ensuite noté où la vitesse de dégradation photocatalytique commence à se stabiliser pour des concentrations en TiO_2 supérieures à 2,5 g/L. la concentration optimale en TiO_2 pour la dégradation photocatalytique du colorant procion bleu est donc égale à 2,5 g/L.

Tableau 10. Constantes de vitesse et vitesses de dégradation photocatalytique du procion bleu en fonction de la concentration du TiO_2 , % de diminution de Ce du colorant

TiO_2 g/L	K_1 (min^{-1})	r ($\mu\text{mol/L.min-1}$)	% de réduction de Ce
0,25	0,0007	0,063	12,44
0,5	0,0019	0,173	18,67
1,5	0,0015	0,127	26,83
2,5	0,0029	0,2	28,92
3,5	0,0032	0,233	47,52

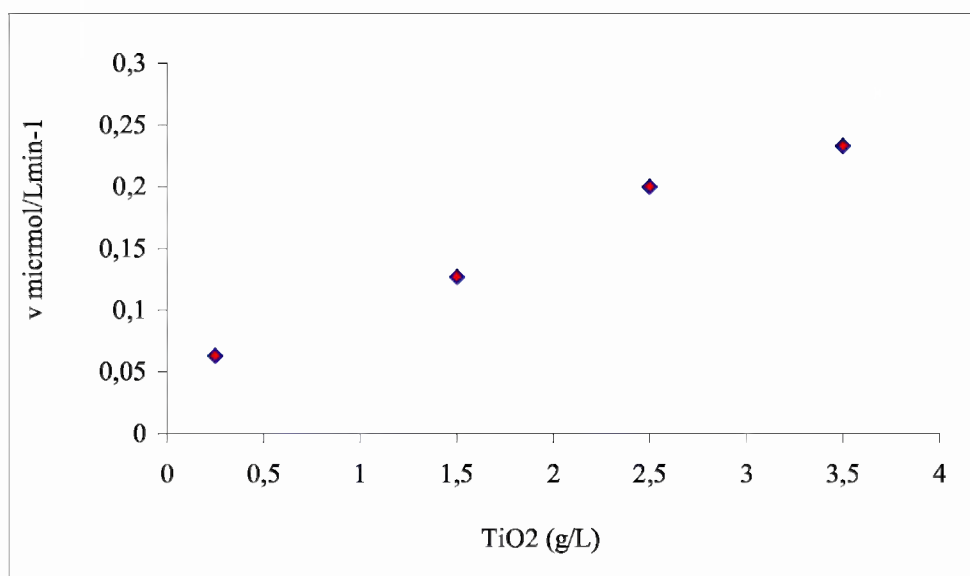


Figure 35. Evolution de la vitesse de dégradation photocatalytique du procion bleu en fonction de la quantité de TiO_2

5.3. Effet du milieu sur la dégradation photocatalytique du procion bleu.

Le colorant procion bleu concentré à 100 $\mu\text{mol/L}$ est dégradé photocatalytiquement à différents pH (acide, naturel et basique) en présence de TiO_2 à 2,5 g/L. Les résultats sont présentés sur la figure 36.

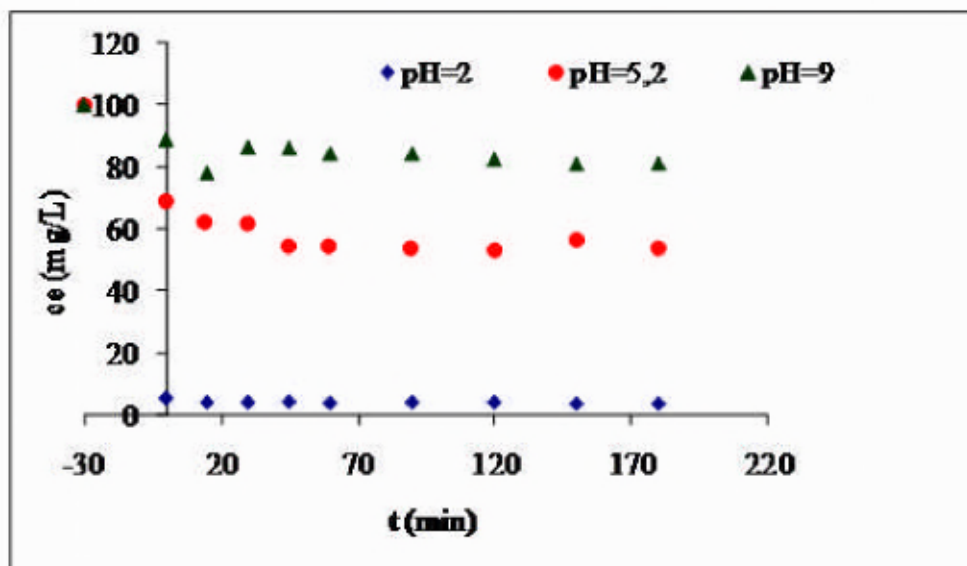


Figure 36. Dégradation photocatalytique du procion bleu à différents pH

Alors qu'une dégradation photocatalytique du colorant procion bleu a lieu à pH naturel avec une constante de vitesse égale à $0,0029 \text{ min}^{-1}$, une absence totale de dégradation photocatalytique du colorant procion bleu en milieu basique est notée. Le résultat négatif en milieu basique est attribué aux répulsions entre le matériau et la molécule à ces valeurs de pH. En effet, à pH supérieur au PZC du TiO_2 (6,6), la surface du matériau devient négativement chargée, comme la molécule, résultant en une absence d'interaction entre les deux composés. Contrairement, en milieu acide, l'interaction procion bleu - TiO_2 est très forte, résultant en une grande adsorption du colorant sur le dioxyde de titane. Dans ce cas, l'élimination du colorant procion bleu du milieu aqueux se fait principalement par processus d'adsorption (94,5%), la part de la photocatalyse étant très inférieure par rapport au premier mécanisme. D'un point de vue cinétique, nous remarquons que la constante de vitesse est équivalente dans les deux milieux acide et naturel, elle est de $0,00275 \pm 0,00025 \text{ min}^{-1}$. Ce résultat implique que les ions H^+ n'interviennent pas dans le processus d'élimination photocatalytique du procion bleu.

La vitesse de dégradation photocatalytique est définie par la relation 4 :

$$v = k\theta = \frac{kKC}{1+KC} \quad (4)$$

Qui accepte l'approximation suivante (dans le cas de solutions diluées) (relation 5):

$$v \approx kKC = k_{app}C \quad (5)$$

La constante k est la constante réelle de la vitesse, elle est fonction de plusieurs paramètres physique (le flux d'irradiation, la longueur d'onde d'irradiation, la pression d'oxygène, la température, la masse et la texture du catalyseur).

Si la présence de protons H^+ représente une étape limitante pour la vitesse de dégradation photocatalytique, alors la vitesse de dégradation devrait être fonction de la concentration en ions H^+ avec la forme mathématique suivante (relation 6) :

$$v = f(C, [H^+]) = k \cdot \theta_{H^+}$$

$$(kKC/1+KC) \theta_{H^+} \approx k \cdot K \cdot C \cdot \theta_{H^+} = k_{app} \cdot C \cdot \theta_{H^+} = k'_{app} \cdot C \cdot [H^+]^n \quad (6)$$

Où :

k'_{app} représente la constante de vitesse indépendante du pH, et n représente l'ordre cinétique partiel de la réaction fonction de la concentration en ions H^+ .

Dans notre cas, les constantes de vitesse de dégradation photocatalytique étant équivalentes en présence et en absence d'ion H^+ , nous pouvons donc dire que la présence d'ions H^+ ne constitue pas une étape limitante de la dégradation photocatalytique de notre colorant. Un résultat comparable a été trouvé pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène [50].

6. Réduction photocatalytique du Cr^{VI}

La réduction photocatalytique du Cr^{VI} de concentration égale à 100 $\mu\text{mol/L}$ et à pH acide ($\text{pH} = 2$) à lieu en présence de 2,5 g/L de TiO_2 . Après une étape d'adsorption à l'obscurité durant 30 min, le mélange $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{TiO}_2$ et irradié avec des rayonnements UVA+UVB d'intensité égale à 17,6 mW/cm^2 . La figure 37 représente la variation des spectres UV-Vis des solutions de Cr^{VI} en fonction du temps d'irradiation. La réduction photocatalytique du Cr^{VI} est visible, l'absorbance à $\lambda = 348 \text{ nm}$ diminue de 92,6 % après une heure d'irradiation photocatalytique. Ce résultat est en accord direct avec d'autres études menées sur la réduction photocatalytique du Cr^{VI} en utilisant différents semi-conducteurs tels que Cds, WO ou encore des TiO_2 modifiés [51-55].

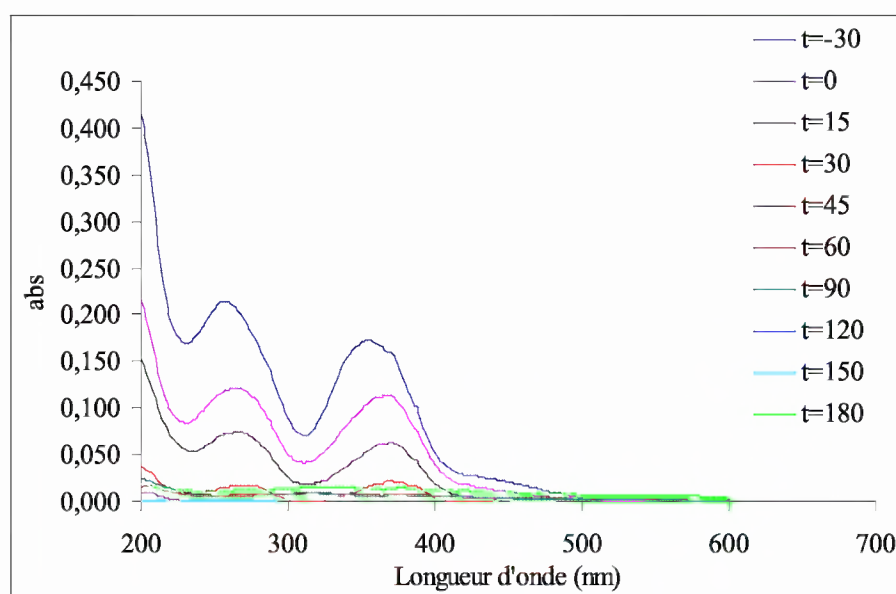


Figure 37. Spectres UV-Vis de solutions de Cr^{VI} ($C_{\text{Cr}^{\text{VI}}} 100 \mu\text{mol/L}$) réduites photocatalytiquement
 $C_{\text{TiO}_2} = 2,5 \text{ g/L}$, $I_{\text{UVA+UVB}} = 17,9 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH} = 2$

Il est à préciser qu'aucune réduction photocatalytique de Cr^{VI} n'a été observée à pH naturel ou basique de ce composé. Ce résultat peut être du à l'absence d'interaction $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-TiO}_2$ aux pH naturel et basique de solutions de Cr^{VI} . Le procédé photocatalytique semble plus efficace à réduire les espèces de Cr^{VI} en solution qu'à oxyder le composé organique procion bleu.

La réduction des espèces Cr^{VI} par photocatalyse a lieu selon le mécanisme suivant (équation 14):



Les électrons développés à la surface du TiO_2 lors de son irradiation sont utilisés par les espèces Cr^{VI} qui sont donc réduites en espèces Cr^{III} . Selon l'équation 1, cette réaction ne peut réellement avoir lieu qu'en milieu acide comme le confirme la présence des ions H^+ dans la réaction de réduction photocatalytique du Cr^{VI} .

6.1 Effet de la concentration initiale en Cr^{VI} sur la cinétique de réduction

La réduction photocatalytique du Cr^{VI} a été réalisée avec deux concentrations initiales en Cr^{VI} (200 et 300 $\mu\text{mol/L}$) en présence de TiO_2 à 2,5 g/L et à pH =2. La variation $\text{Ln}(C_0/C_e)$ en fonction du temps est représentée sur la figure 38. Les constantes de vitesse et vitesses de réaction des réductions photocatalytiques du Cr^{VI} sont déduites de ces courbes et regroupées dans le tableau 11.

Tableau 11. Constantes de vitesse et vitesses de réduction photocatalytique du Cr^{VI}

$C_i \mu\text{mol/L}$	$K_1 (\text{min}^{-1})$	$r(\mu\text{mol/L.min})$	R^2
200	0,0075	0,38	0,94
300	0,0075	0,46	0,98

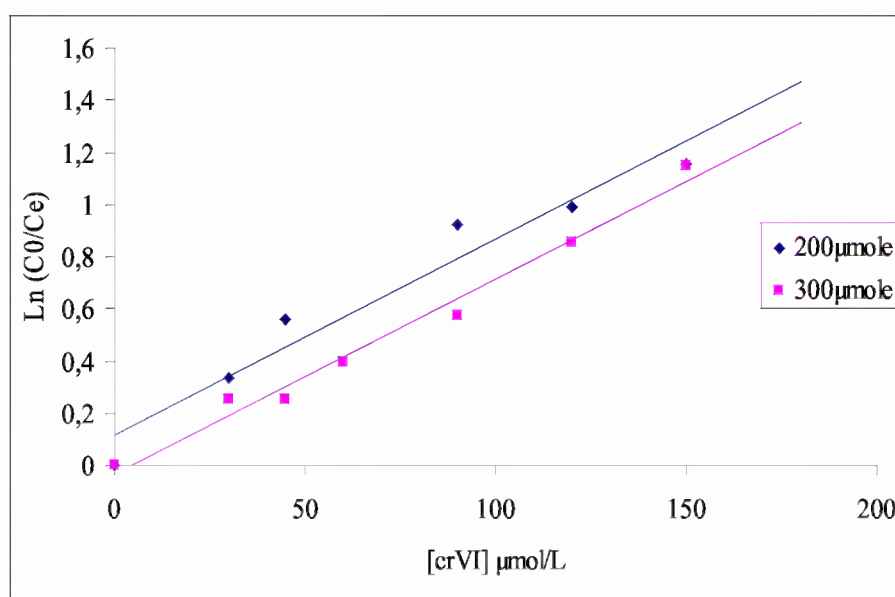


Figure 38. Cinétique de réduction photocatalytique du Cr^{VI} à différentes concentrations

Les constantes de vitesse de la réduction photocatalytique du Cr^{VI} à différentes concentrations sont identiques et sont de 0,0075 $\mu\text{mol/L.min}^{-1}$, ce qui permet de dire que cette réaction est d'ordre 1. Les vitesses initiales de réduction photocatalytique des espèces métalliques sont plus importantes pour les concentrations élevées en métal.

D'autre part, les constantes apparentes de réduction photocatalytique de Cr^{VI} dans notre travail sont comparées à celles trouvées antérieurement par d'autres chercheurs. Ces derniers trouvent des valeurs différentes les uns par rapport aux autres. Limin Wang et al [44] trouvent une constante apparente de réduction du Cr^{VI} égale à 0,00598 min^{-1} en utilisant le catalyseur Dégussa P25 à une concentration de 1g/L irradié par des rayonnements UV d'intensité égale à 20 W et dont la raie maximum se situe à 253 nm (UVC). Ku et Jung [57] trouvent une K_r de réduction du Cr par photocatalyse égale à 1,38 $\mu\text{mol/L.min}$ tandis que Lin et al [57] et S.G. Schrank et al [58] donnent des valeurs de K_r égales à 23

$\mu\text{mol/L.min}$ et $7,65 \mu\text{mol/L.min}$ respectivement. Ces valeurs diffèrent selon les conditions expérimentales de chaque travail, alors que Ku et al utilise une lampe d'intensité lumineuse égale à 15 W, les autre auteurs, travaillent avec des lampes donnant des irradiations de 250 et 150 W respectivement. Les intensités lumineuses utilisées dans ce travail sont de 17 mW/Cm^2 dans la gamme des rayonnements UVB.

6.2 Effet de la concentration de TiO_2

La réduction photocatalytique du Cr^{VI} a été étudiée en présence de TiO_2 à différentes concentrations. Le dioxyde de titane est introduit à différents taux ($0,25 - 3,5 \text{ g/L}$), dans les solutions de Cr^{VI} de concentration égales à $200 \mu\text{mol/L}$. les cinétiques de réduction du Cr^{VI} dans ces conditions sont représentées sur la figure 39.

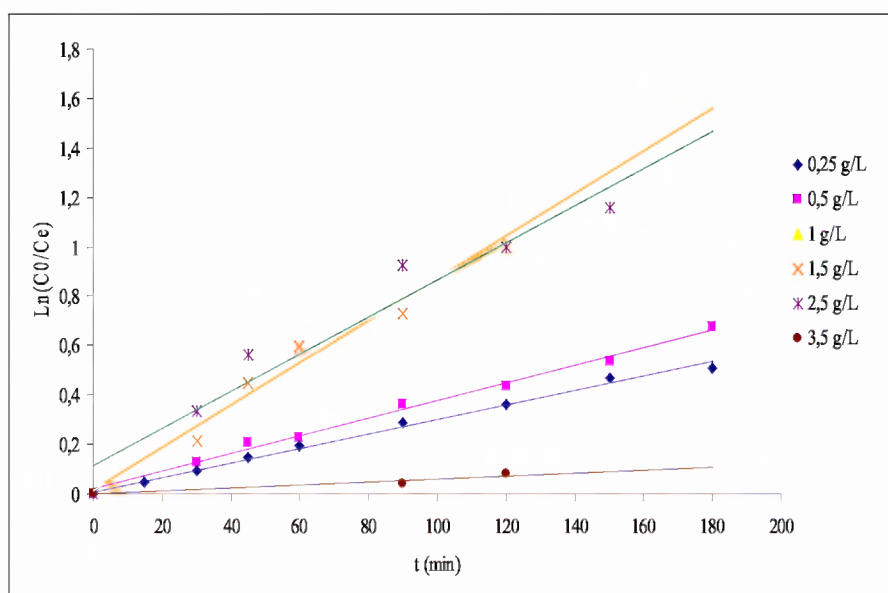


Figure 39. Cinétique de réduction photocatalytique du Cr^{VI} en présence de TiO_2 à différents taux ($0,25-3,5 \text{ g/L}$)

Les constantes de vitesse et vitesses de réduction photocatalytique sont regroupées dans le tableau 12.

Tableau 12. Constantes de vitesse et vitesses de réduction photocatalytique du Cr^{VI} en présence de TiO_2 à différents taux

TiO_2 g/L	K_1 (min^{-1})	r ($\mu\text{mol/L.min}^{-1}$)	R^2
0,25	0,0029	0,22	0,99
0,5	0,0036	0,24	0,99
1	0,0055	0,32	0,97
1,5	0,0086	0,36	0,95
2,5	0,0075	0,38	0,94
3,5	0,0006	0,021	0,91

La variation de la vitesse initiale de réduction photocatalytique du Cr^{VI} en fonction de la concentration de TiO_2 est représentée sur la figure 40.

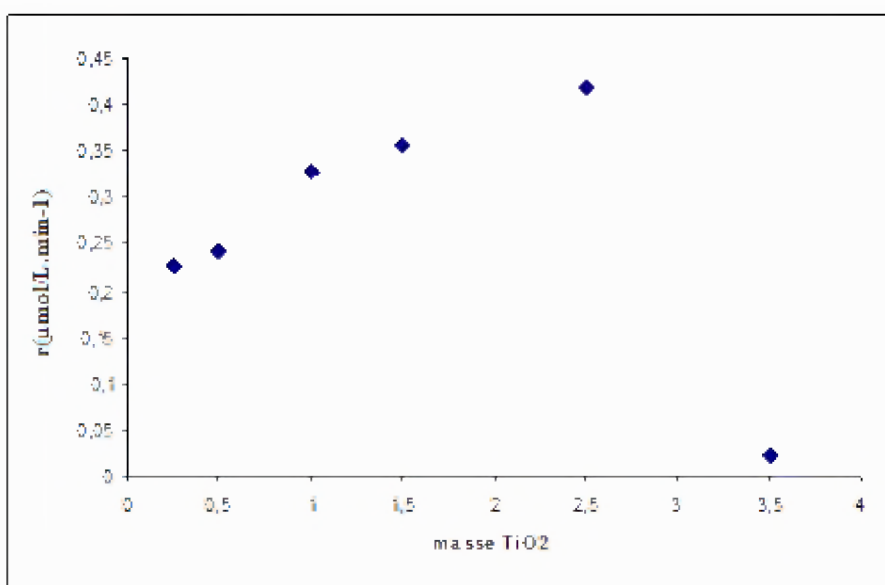


Figure 40. Variation de la vitesse de réduction photocatalytique en fonction de la concentration de TiO_2

La valeur de la vitesse de réduction photocatalytique augmente graduellement avec l'augmentation de la quantité de TiO_2 impliquée dans ce processus dans le domaine 0,25-1,5 g/L. Cette valeur atteint un palier et se stabilise pour des concentrations en TiO_2 comprises entre 1,5 et 2,5 g/L avant de chuter pour la concentration supérieure : 3,5 g/L. L'optimum en TiO_2 pour la réduction photocatalytique du Cr^{VI} se situe donc entre 1,5 et 2,5 g/L. l'excès du catalyseur joue un rôle négatif pour la réduction photocatalytique du métal, cette vitesse est 10 fois moins importante lorsque la concentration de TiO_2 varie de 0,25 à 3,5 g/L.

7. Dégradation du mélange colorant/ métal

La dégradation photocatalytique simultanée de mélange de polluants organiques et métalliques est étudiée en utilisant le colorant procion bleu à une concentration égale à 200 $\mu\text{mol/L}$, tandis que la concentration des espèces métalliques (Cr^{VI}) varie entre 15 et 100 $\mu\text{mol/L}$. La dégradation photocatalytique du mélange est réalisée en présence de TiO_2 à une concentration de 2,5 g/L. La figure 41 présente les courbes de dégradation photocatalytique du procion bleu en présence de Cr^{VI} à différentes concentrations.

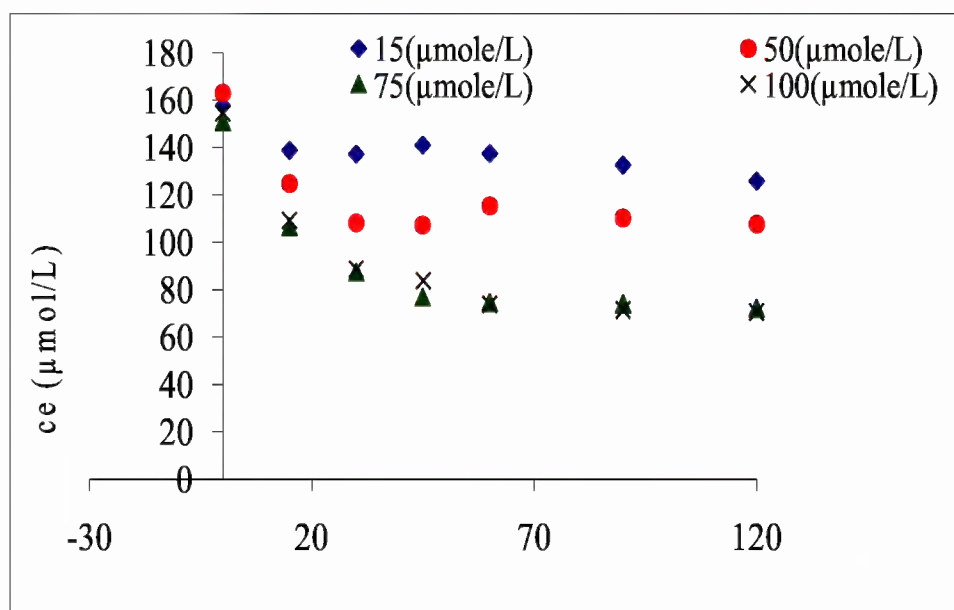


Figure 41. Dégradation photocatalytique de procion bleu en présence de Cr^{VI} à différentes concentrations et de TiO_2 à 2,5 g/L

La dégradation photocatalytique du procion bleu est améliorée en présence de Cr^{VI} . Les pourcentages d'abatement, par photocatalyse, de la concentration à l'équilibre du colorant sont présentés dans le tableau 13.

Tableau 13. Pourcentage de réduction, par photocatalyse, de la concentration à l'équilibre du colorant en présence de Cr^{VI} à différentes concentrations

$[\text{Cr}^{\text{VI}}]$ $\mu\text{mol/L}$	15	50	75	100
% d'abatement de Ce du procion bleu	20,2	34	52,17	54,37

Le pourcentage d'abatement du Ce du colorant est proportionnel à la concentration de Cr^{VI} présent dans le mélange dans l'intervalle 15-75 $\mu\text{mol/L}$ en Cr^{VI} . L'effet de la présence de métal dans le mélange se stabilise au-delà de la valeur de 75 $\mu\text{mol/L}$ en métal. En effet, le pourcentage d'abatement photocatalytique du procion bleu est équivalent en présence de 75 ou de 100 $\mu\text{mol/L}$ de Cr^{VI} .

L'évolution de la vitesse de dégradation photocatalytique du procion bleu en présence de Cr^{VI} à différents taux est représentée sur la figure 42. Nous remarquons que la vitesse de dégradation photocatalytique du composé organique est plus importante pour les concentrations croissantes en Cr^{VI} .

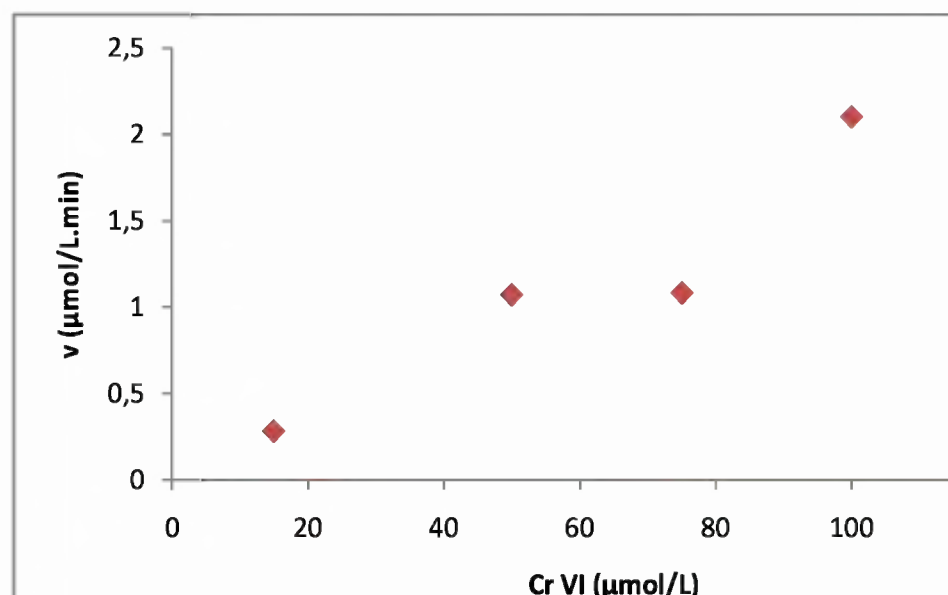


Figure 42. Evolution de la vitesse de dégradation photocatalytique du procion bleu en présence de Cr^{VI} à différentes concentrations

L'amélioration de la vitesse de dégradation photocatalytique du colorant procion bleu en présence de Cr^{VI} peut être expliquée par le rôle d'accepteur d'électrons que joue l'espèce métallique dans le mélange. Une fois irradié par les rayonnements UV, le dioxyde de titane développe des paires trou/électron qui sont à l'origine de l'activité photocatalytique directement, ou indirectement (par formation d'espèces réactive de l'oxygène). Ces trous et ces électrons ne restent pas longtemps séparés, ils se recombinent le plus souvent massivement, le taux de recombinaison de charge avoisine les 99%. La présence de métal accepteur d'électrons pourrait contribuer à empêcher la recombinaison trou électron et permettre une meilleure oxydation photocatalytique du colorant sur les trous de la bande de conduction du semi-conducteur.

D'autres études ont montré que la présence d'espèces métallique peut améliorer la vitesse d'oxydation photocatalytique de composés organiques en même temps que la présence des composés organiques peut améliorer la vitesse de réduction photocatalytique des métaux. Dans leurs travaux Xiang-Rong Xu [45] ont montré que la vitesse de dégradation photocatalytique du MTBE était plus importante en présence de concentrations croissantes de Cr^{VI} . La même remarque est à faire concernant le mélange Cr^{VI} /colorant noir Luranzol [30]. D'autres auteurs rapportent les résultats de réductions et oxydations photocatalytiques simultanées de plusieurs composés organiques en présence de Cr^{VI} [49, 59].

Dans ces différentes études, il est indiqué que la présence de composés organiques améliore la vitesse de réduction photocatalytique des espèces métalliques. Ce résultat est expliqué par le fait qu'en système individuel, le Cr^{VI} est continuellement réduit en Cr^{III} puis réoxydé par les trous dans la bande de valence du semi conducteur en Cr^{VI} . Ce phénomène crée un court-circuit qui résulte en une vitesse de réduction, de Cr^{VI} , faible [60]. En présence de composés organiques, les espèces de Cr^{III} , générées par la réduction du Cr^{VI} , seront en compétition avec les composés organiques pour les trous dans la bande de valence, ce qui va diminuer l'interaction $\text{Cr}^{\text{III}} - \text{TiO}_2 (h^+)$ et augmenter par conséquent la vitesse de réduction photocatalytique du Cr^{VI} .

Cet effet n'est pas décrit comme une simple réduction et oxydation photocatalytique simultanées de composés métallique et organique, mais comme une synergie entre les deux processus où l'augmentation des concentrations de l'un des composés contribue à améliorer la vitesse des deux processus de réduction et d'oxydation.

Conclusion

Ce travail est consacré à l'étude de l'adsorption et de la photodégradation des polluants d'origine organique, le procion bleu HB, et d'origine métallique, le Cr^{VI} , individuellement et en mélange binaire. Cette étude décrit un nouveau procédé de traitement de rejets non biodégradables qui est la photocatalyse hétérogène. Cette technique semble donner des résultats intéressants en traitement d'eau résiduaire. Elle est toutefois fortement influencée par un certain nombre de facteurs.

La première partie de ce travail, a été consacrée à l'étude des interactions polluantes métallique et/ou organique avec la surface du dioxyde de titane à l'obscurité. Les résultats dégagés de cette partie montrent que la cinétique d'adsorption ainsi que les isothermes d'adsorption des polluants sur le dioxyde de titane sont dépendantes du pH et de la concentration du polluant.

L'adsorption du Cr^{VI} sur le TiO_2 en milieu basique était nulle, elle devient moyenne en milieu naturel ($\text{pH} = 5,2$) et forte en milieu acide ($\text{pH} = 2$). A ce dernier pH, les interactions électrostatiques entre les espèces de Cr^{VI} négatives et la surface du catalyseur positive expliquent ce résultat.

L'adsorption du Cr^{VI} sur le TiO_2 était de type (L) et suivait le modèle de Langmuir au pH naturel, une déviation de ce modèle est notée pour le pH acide.

Le colorant procion bleu HB a également fortement réagi avec le matériau TiO_2 à pH acide ($\text{pH}=2$), l'interaction Procion bleu- TiO_2 en milieux naturel ($\text{pH} = 5,5$) et basique ($\text{pH} = 9$) était équivalente et faible par rapport au milieu acide. L'adsorption de ce colorant sur le TiO_2 est modélisée par l'équation de Langmuir qui traduit la formation d'une monocouche de polluant sur la surface du catalyseur. La cinétique d'adsorption des deux polluants sur le TiO_2 était d'ordre 2 traduisant une interaction polluant- matériau rapide.

La présence de Cr^{VI} dans les solutions de colorant a influencé l'adsorption de la molécule organique sur le TiO_2 . Les quantités maximales de colorant adsorbées à la surface du TiO_2 étaient plus importantes en présence de Cr^{VI} aux concentrations de 50 et 150 $\mu\text{mol/L}$. Aucune variation notable n'a été observée dans l'adsorption du colorant procion bleu en présence de 15 $\mu\text{mol/L}$.

Côté dégradation photocatalytique, les deux polluants (métallique et organique) ont été réduits et oxydé par ce procédé. Dans notre cas des rayonnements UVB d'intensité égale à 17,5 mW/cm^2 ont été associés au dioxyde de titane pour traiter les solutions de métal, de colorant et du mélange métal/colorant.

La réduction photocatalytique du Cr^{VI} a bien eu lieu, une disparition quasi-totale de la quantité initiale de Cr^{VI} est observée après 180 minutes d'irradiation. La réaction de réduction photocatalytique était d'ordre 1, traduisant une réaction plus lente que la réaction d'adsorption. La réduction photocatalytique des chromates était dépendante du pH, aucune réduction n'est observée à pH naturel ou basique. L'effet de la concentration en TiO_2 a également été étudié, il ressort que la vitesse de réduction photocatalytique des chromates est proportionnelle à la quantité de TiO_2 engagé dans le processus. La vitesse maximale de réduction photocatalytique est obtenue pour une concentration en TiO_2 égale à 2,5 g/L avant de chuter de manière drastique pour la concentration de 3,5 g/L en TiO_2 .

Le colorant procion bleu a été oxydé par photocatalyse. Une diminution de 17,4% par rapport à l'absorbance initiale du colorant est observée après 180 minutes d'irradiation. La valeur du pH du colorant chute de 6,1 à 4,9, cette variation étant attribuée à la formation d'acide (minéral et organique) lors du processus photocatalytique. L'oxydation photocatalytique du procion bleu est d'ordre 1 et est dépendante du pH, les meilleures vitesses d'oxydation photocatalytique sont obtenues pour le milieu acide. La quantité de TiO_2 impliqué dans le processus photocatalytique influe également sur la vitesse d'oxydation. Cette vitesse est proportionnelle à la quantité de catalyseur utilisé jusqu'à la valeur de 2,5 g/L en TiO_2 . Un changement de pente a lieu à partir de cette valeur ce qui explique que l'ajout de matériau au-delà de 2,5 g/L n'améliore pas de manière notable la vitesse d'oxydation photocatalytique. Le processus tend à se stabiliser pour des valeurs supérieures à 2,5 g/L en TiO_2 .

Un effet de synergie apparaît lorsque les deux polluant Cr^{VI} et procion bleu sont associés. Cet effet de synergie se traduit par l'augmentation des vitesses d'oxydation photocatalytique du colorant. Cette augmentation est proportionnelle à la concentration de Cr^{VI} présent dans le mélange et serait due au phénomène de captage des électrons par les espèces métalliques empêchant de ce fait une recombinaison de charges (trou-électron), laissant le champ libre aux composés organiques pour subir une oxydation sur les trous. Dans ce cas l'efficacité des deux processus (réduction du métal et oxydation du composé organique) devrait augmentée.

Ce travail a montré la possibilité de traiter des polluants métallique et organique simultanément, ces résultats ouvrent une voie intéressante pour le traitement des rejets de différents types avec un Procédé d'Oxydation Avancée.

Références bibliographiques

- [1] F. HARRELKAS, couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets. 221 (2008) 6 – 10.
- [2] ARSLAN, WALKER et WEATHERLEY, Solar Water Treatment: Principles and Reactors, Intercalibration of Radical Sources and Water Quality Parameters', Federal Institute for Environmental Science and Technology EAWAG. 137 – 148, 1997.
- [3] Pagga et Brown. Institut de technologies environnementales (ASTV). UMR 6008. (1986).
- [4] Witt, Organic geochemistry Cambridge University press. 29 (1876) 80.
- [5] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. jianyan, PT dye molecular structure and its chromophoric Luminescences mechanism. 15Th World Conference of Non-destructive Testing (2000) 15-21.
- [6] Encyclopaedia universalis (2003).
- [7] A.KHENIFI ,Etude de la fixation de colorant industriel Jaune supranol 4g/L sur Argile pontée au chrome ,Thèse de Magister , Université des sciences et de la technologie d'Oran (2002).
- [8] Dictionnaire encyclopédique. Copenhague, la guerre du climat (2010).
- [9] <http://www.passeportsante.net/fr/Maux/Problems/> (archive) (2009).
- [10] L. L'Herroux., S. le Roux et al. Applications to a Natural Field Treatment process in Britany Environmental Pollution. (1997) Vol97, 119-130.
- [11] [http:// www.pollution-indeapris.com](http://www.pollution-indeapris.com), (2007).
- [12] Z. BOUBERKA ,Etude du pontage mixte d'une argile de maghnia Thèse doctorat, Univ. des sciences et de la technologie d'Oran(2005).
- [13] R. HUCHON. Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports 305 (2006) 15-16.
- [14] J. C. SIMON, B. DAUBY, S. Nonet, évaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorant), (2008) 2-3.
- [15] Alain Laplanche, Dégradation Photocatalytique des Composés Organochlorés dans un Réacteur à Lit Fixe, Récents Progrès en Génie des Procédés, (2005) 92.
- [16] Hoffmann, competition between monovalent and divalent anions exchange and adsorption sites, colloides, surface A: physicochem (1995).111 – 167.
- [17] J Peral. TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications. (1997). 425 – 458.
- [18] K. BENABBOU. Dégradation photocatalytique de micro-organismes (inactivation) par une montmorillonite pontée au titane et des photosensibilateurs – comparaison avec TiO₂ ,Univ. des sciences et de la technologie d'Oran(2009).

- [19] H.LE ROUX, L. GLASSER, Transferable potentials for Ti-O system, *Journal of Materials Chemistry*, 7(5), (1997) 843-851.
- [20] T. CHARDIN, V. COISSARD, P-É. GILLE, A. MEKKI-BERRADA, F. WEYER, étude de surfaces autonettoyantes par photocatalyse. (2006 – 2007).
- [21] T. Watanabe A. Fujishima, K. Hashimoto. *TiO₂ photocatalysis : fundamentals and applications*. BKC, (1999) . A. Fujishima K. Hashimoto, H. Irie. *TiO₂ photocatalysis : a historical overview and future prospects*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 12 : 8269 – 8285, (2005).
- [22] S. Chergui. *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07* 163 (2007) 163 – 170.
- [23] M. Faure. *Caractérisation de Réacteurs Photocatalytiques Utilisés pour le Traitement de l'air*. (2008).
- [24] Fédération Française de la Photocatalyse. Dossier de presse. (2008).
- [25] D. Chen, A. Ray, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1561
- [26] M.A. Aguado, J. Giménez, S. Cervera-March, *Chem. Eng. Commun.* 104 (1991) 71.
- [27] L.B. Khalil, W.E. Mourad, M.W. Rophael, *Appl. Catal. B: Environ.* 17 (1998) 267.
- [28] J.A. Navio, G. Colón, M. Trillas, J. Peral, X. Domènech, J.J. Testa, J. Padrón, D. Rodríguez.
- [29] Xiang-Rong Xu, Hua-Bin Li, Ji-Dong Gu. *Chemosphere* 63 (2006) 254–260
- [30] S.G. Schrank, H.J. José, R.F.P.M. Moreira. *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 147 (2002) 71–76.
- [31] L. J. Wang et al. 'Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery', *Catalysis Today*, Vol. 53, pp. (1998). 51 – 59.
- [32] X. Baoping, Z. Hanxia, C. Peixiang, Q. Rongliang, Y. Xiong, *Chemosphere* 63 (2006) 956–963
- [33] S. Kohtani, , S. Makino, , A. Kudo, , K. Tokumura, , Y. Ishigaki, , T. Matsunaga, , O. Nikaido, , K. Hayakawa, , R. Nakagaki, , (2002) 660–661.
- [34] J. Edward Yurkow, J. Hong, S. Min, S. Wang. *Environmental Pollution* 117 (2002) 1–3.
- [35] J. A. Chaudhary, Susan M. Grimes, M. Hassan ; *Chemosphere* 44 (2001) 1223-1230.
- [36] L. Murrini et al. *Catal. Today* (2007), 10.1016/j.cattod.2007.06.058
- [37] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 75–90.
- [38] H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, J.M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Gen.* 114 (1998) 219.
- [39] Ghanem ZAYANI, Latifa BOUSSELMI, Ahmed GHRABI ET khemissa GHOUZI : *Environmental Pollution* (2006), 838-845.
- [40] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 183–194.
- [41] J. Kotas, Z. Stasicka, *Environ. Pollut.* 107 (2000) , 263–283.
- [42] C.S Uyguner, M. Bekbolet, 2004. *Appl. Catal. B: Environ.* 49, 267–275
- [43] Y. Ku, I.L. Jung, *Water Res.* 35, (2001) 135–142.

- [44] X. L. Wang, S. O. Pehkonen, A. K. Ray, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, (2004) 1665–1672
- [45] Xiang-Rong Xu, Hua-Bin Li, Ji-Dong Gu *Chemosphere* 63 (2006) 254–260
- [46] Fu, H.X., Lu, G.X., Li, S.B., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 114, (1998) 81–88.
- [47] Deng, B.L., Stone, A.T., *Environ. Sci. Technol.* 30, (1996) 2484–2494.
- [48] J. Giménez, M.A. Aguado, S. Cervera-March, *J. Mol. Catal. A* 105 (1996) 67.
- [49] Baoping Xie, Hanxia Zhang, Peixiang Cai, Rongliang Qiu, Ya Xiong *Chemosphere* 63 (2006) 956–963.
- [50] Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 145–157.
- [51] D. Chen, A. Ray, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1561.
- [52] L.B.Khalil, W.E.Mourad, M.W. Rophael, *Appl. Catal. B: Environ* 17 (1998) 267.
- [53] W.-Y.Lin, C.Wei, K.Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2477.
- [54] M.A. Aguado, J.Giménez, S.Cervera-March, *Chem. Eng. Commun.* 104 (1991) 71.
- [55] C.R. Chenthamarakshan, K.Rajeshwar, E.Wolfrum, *Langmuir* 16 (2000) 2715.
- [56] Y.Ku, I.-L.Jung, *Water Res.* 35 (2001) 135.
- [57] W.-Y. Lin, C. Wei, K.Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2477.
- [58] S.G. Schrank, H.J. José, R.F.P.M. Moreira *J. of Photochem. And Photobiol. A: Chemistry* 147 (2002) 71–76.
- [59] L. Wang et al., *J. Hazard. Mater.* (2007), doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.063
- [60] Siemon, U., Bahnemann, D., Testa, J.J., Rodriguez, D., Litter, M.I., Bruno, N., *A: Chem.* 148, (2002) 247–255.

Annexe 1

On appelle spectre solaire la répartition en longueurs d'ondes du rayonnement électromagnétique du Soleil, depuis les rayonnements radio jusqu'aux rayons X. On distingue en général le spectre continu, qui est sensiblement celui d'un corps noir à environ 6000°K, et le spectre de raies (en émission ou en absorption), qui contient la "signature" de tous les éléments chimiques présents dans l'atmosphère du Soleil. L'étude du spectre solaire est fondamentale pour la connaissance de la physique de notre étoile: température, mouvement, champ magnétique, composition [1].

Le soleil émet des particules, appelées photons, en très grandes quantités. C'est le rayonnement solaire. Ces flux de photons qu'on appelle également radiations ou rayons, voyagent dans l'espace à la vitesse de 300 000 km/s (c'est la vitesse de la lumière) et atteignent la terre à différentes longueurs d'ondes.

On distingue par leur longueur d'onde les différents types de rayons :

- Les rayons de longueur d'ondes très courtes (les rayons x, gamma,), extrêmement dangereux sont heureusement arrêtés dès les couches supérieures de l'atmosphère.
- Les rayons de longueur d'onde très longue (ondes radio) sont très faibles à la surface de terre [2].

Nous parvenons essentiellement :

- Région UVA (315-400 nm) —> moins nuisible —> appelée souvent lumière noire
- Région UVB (280-315 nm) est typiquement la plus destructive —> A énergie suffisante pour créer des dommages aux tissus biologique —> provoque le cancer.
- Région UVC (100 -280 nm) est complètement absorbée par l'air —> sont utilisées pour le traitement de l'eau [car le rayonnement permet de tuer les bactéries].

Tableau 1. Longueurs d'ondes en nanomètres

185 - 400	400 - 700	700 – 1100
UV	Visible	proche IR (noir)

Tableau 2. Spectroscopie UV visible [3]

Couleur	λ (nm)
Infrarouge	> 1000
Rouge	700
Orange	620
Jaune	580
Vert	530
Bleu	470
Violet	420
Ultraviolet	< 300

Annexe 2

1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est traduit par l'équation:

$$\frac{x}{m} = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

Avec

- Q : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) ;
- X : quantité de soluté adsorbée (adsorbât) (mg) ;
- m : masse d'adsorbant (g) ;
- Q₀ et b : constantes.

Cette équation est linéarisée sous la forme :

$$\frac{C_e}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

En traçant $\frac{C_e}{\frac{x}{m}} = f(C_e)$ on pourra déduire les valeurs des constantes de Langmuir; Q₀ (rag/g) (Capacité maximale d'adsorption) et b (dm³/g).

2. Modèle de Freundlich

C'est un modèle semi empirique traduisant une fixation de faibles quantités de soluté par le sorbant et la relation qui le décrit est la suivante [4]:

$$\frac{x}{m} = K \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Avec,

Q : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) ;

X : quantité de soluté adsorbée (adsorbat) (mg) ni masse d'adsorbant (g) ;

K et n : constantes qui dépendent de la température, caractérisant la substance dissoute et le sorbant.

La valeur de n est supérieure à 1 souvent voisine de 2, mais n peut prendre des valeurs allant jusqu'à 10.

La linéarisation de l'équation (3) donne:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

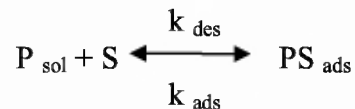
En traçant $\log \frac{x}{m} = f(\log C_e)$ on peut déterminer les valeurs des constantes K et n de Freundlich [4].

3. Modèle de Langmuir – Hinshelwood

Le modèle de Langmuir – Hinshelwood, permet de déterminer l'ordre de la réaction photocatalytique et de décrire la dépendance des vitesses en fonction des concentrations en substrats organiques ou le taux de recouvrement de la surface. Ce modèle repose sur trois hypothèses fondamentales :

- l'adsorption des espèces présentes obéit au modèle de Langmuir (surface uniforme, adsorption monocouche).
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à celle de la transformation chimique, qui est donc l'étape déterminant la vitesse de réaction.
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées.

Avant l'irradiation de la solution avec les rayonnements UV, un équilibre d'adsorption et de désorption s'établit entre la solution et la surface. Cet équilibre est la première étape importante du processus de dégradation photocatalytique. Si P est le polluant et S les sites d'adsorption, nous avons :



La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration de sites non occupés (S) et de molécules non adsorbées (P).

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} (P) (S)$$

La vitesse de désorption est proportionnelle à la concentration au nombre de sites occupés par le polluant (PS).

$$r_{\text{dés}} = k_{\text{dés}} (PS)$$

Lorsque le substrat est considéré comme étant seul dans la solution, le bilan de matière peut être établi pour les sites :

$$S_0 = (PS) + S$$

S_0 : nombre de sites total ;

Le taux de recouvrement des sites occupés par le polluant (θ), est égal au rapport entre le nombre de site occupé sur le nombre de sites total.

$$\theta = \frac{(PS)}{S_0}$$

A l'équilibre, $r_{\text{ads}} = r_{\text{dés}}$, soit K la constante d'équilibre d'adsorption, rapport entre la constante d'adsorption et la constante de désorption.

$$K = \frac{K_{\text{ads}}}{K_{\text{dés}}} = \frac{(PS)}{(P) (S)}$$

D'où:

$$\theta = \frac{K(P)}{1+K(P)}$$

Soit k la constante de vitesse de la réaction, r la vitesse de décomposition du substrat et C la concentration du substrat.

$$r = k \cdot \theta = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K C}$$

Soit:

$$r_0 = k \cdot \theta = \frac{k \cdot K \cdot C_0}{1 + K \cdot C_0}$$

Il est utile d'examiner deux extrêmes limites de concentrations.

- A faibles concentrations ($C < 10^{-3}$), $K C \ll 1$, la vitesse de la réaction est du premier ordre.
- lorsque la concentration est élevée ($C > 5 \cdot 10^{-3}$) $K C \gg 1$, la vitesse de la réaction est d'ordre zéro et maximale (figure 1).

L'obtention des constantes k (constante cinétique de la réaction) et K (constante d'adsorption), peut se déterminer par la linéarisation de $1/r_0$ en fonction de $1/C_0$.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k \cdot K} \times \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k}$$

Dans le cas de la dégradation de deux substances organiques ou plus, l'adsorption compétitive entre les composés présents dans le système est prise en considération. La relation de Langmuir- Hinshelwood peut s'écrire sous la forme suivante [5]:

$$r_x = \frac{k \cdot K_x \cdot C_x}{1 + K_x \cdot C_x + \sum k_i C_i}$$

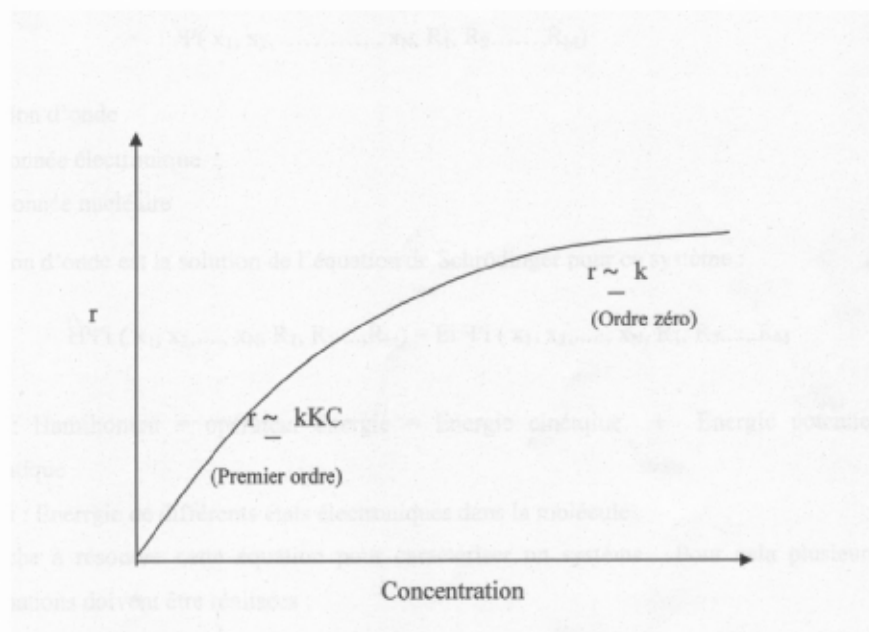


Figure 1. Variation de la vitesse en fonction de la concentration

Références bibliographiques

- [1] <http://pagesperso-orange.fr/universimmedia/soleil/lexique/spectro.htm>.
- [2] http://spectre\Le spectre solaire UV/www_soleil_info.mht.
- [3] <http://pagesperso-orange.fr/patrick.kohl/index.htm>.
- [4] CHITOUR C. E. Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide- solide Tome2 ». OPU Alger. (1992).
- [5] J. M. Hermann, Catalysis Today 53 (1999), 115-129, (Elseiver “top cited article” award (2006)).

Abstract

Heterogeneous photocatalysis is an alternative method for the removal of organic and metallic pollutants in water. The photo excitation of a semi-conductor under ultra violet (UV) irradiation entails the production of hydroxyl radicals, one of the most oxidative chemical species. Combined with solar energy this process of water detoxification is in perfect agreement with the requirement of sustainable processes development. The objective this work was to verify the efficiency of the heterogeneous photocatalysis in the treatment of aqueous solutions containing dyes and metal in mono or mixture. The photocatalyst chosen was the semiconductor TiO₂ degussa P25 and the irradiation was produced by an HPK 125 Watt .The Procion blue and the Cr^{VI} are taken as molecule models in this study. Hexavalent chromium and Procion blue are two important environmental pollutants. Simultaneous decontamination of Cr^{VI} and PB was studied by UV/TiO₂ process..The influences of pH and the concentrations of pollutants on the kinetics of the photocatalytic reactions were evaluated. Isolated tests showed that both Cr^{VI} and PB are degraded in acidic pH, according to the Langmuir–Hinshelwood kinetic model. In neutral pH, the Cr^V is not reduced, but this might be explained by the fact that Cr^{VI} is not adsorbed on TiO₂ surface. The dye is almost completely degraded by both acidic and neutral pH. Under UV irradiation, photo-induced Cr^{VI} reduction is observed in both Cr^V–TiO₂ and PB –Cr^{VI}–TiO₂, and dye oxidation is observed in both dye–TiO₂ and. procion bleu –Cr^{VI}–TiO₂. The concentration of Cr^{VI} and PB, and the pH are the main parameters influencing both reactions. In the simultaneous reduction–oxidation process, the reduction of Cr^{VI} proceeds quicker than it does in the single process, showing synergism between the oxidation and reduction reactions.

Chimie des matériaux

Keywords: Photocatalysis, titanium dioxide (TiO₂), semi-conductor, depollution , dyes (Procion blue), Hexavalent chromium Cr^{VI}, Photooxidation; Photoreduction.

Laboratoire de physico-chimie des Matériaux, département de chimie industrielle

Université des sciences et de la technologie -Mohamed Boudiaf- d'Oran

(U.S.T.O.M.B).