

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf »

Faculté des Sciences

USTO - MB

Département de chimie

Spécialité : genie des procédées

Mixtes

Option : Matériaux

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par

BELMEKKI Ibrahim

Désinfection Photocatalytique de l'eau

Date de soutenance : 14 juillet 2010.

Président	KAMECHE Mostéfa	Professeur	USTO
Rapporteur	DERRICHE Zoubir	Professeur	USTO
Examineurs	FEDAG Ahmed	MCA Mostaganem	Univ de

	DALI-Youcef Nacéra	MCA	Univ de Tlemcen
Co-encadreur	BENABBOU A. Khalil	MCB	USTO

Année Universitaire 2009-2010

Remerciements

Quoique cette thèse représente une très grande satisfaction personnelle, il demeure important d'exprimer mes remerciements à tous ceux et celles qui de façon directe ou indirecte m'ont aidé à réaliser ce travail.

J'adresse tout d'abord mes remerciements au Prof. Monsieur DERRICHE Zoubir qui a dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la grande attention mais aussi pour la confiance qu'il m'a accordée pendant toute la durée de ma formation, il a fait preuve à la fois d'une grande patience et d'un esprit critique rigoureux, et le support matériel que j'ai bénéficiés pendant toute ma formation.

Je tiens à remercier personnellement Mr BENABBOU Khalil, où il trouve ici ma gratitude pour avoir bien voulu codiriger ce travail malgré son emploi du temps très surchargé, sans lequel je n'aurais pas pu réaliser ce manuscrit.

J'adresse ma gratitude au professeur Monsieur KAMECHE Mostefa pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Je remercie également Madame DALI Youcef Nacéra pour avoir accepté de juger ce travail et participer au jury de la thèse.

Je tiens à remercier Monsieur FEDAG, de l'honneur qu'il me fait en jugeant ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi aux nombreuses personnes avec lesquelles j'ai collaboré et plus particulièrement la technicienne Faiza pour son aide et sa disponibilité à tout moment.

A tous mes amis, collègues de laboratoire et personnel de la Faculté des Sciences, j'aimerais également vous offrir mon amicale reconnaissance pour votre présence, gentillesse et appui qui ont su égayer ces années de travail.

La réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien moral et affectif d'êtres chers. Je remercie donc tous les membres de ma famille qui ont su, et parfois péniblement, me comprendre dans les moments les plus difficiles.

Je remercie mes parents pour leur appui et leur dévotion durant toutes ces années pour que j'acquière une bonne éducation et une bonne formation académique.

SOMMAIRE

Introduction Générale	
1	

Chapitre I *Généralités sur la photocatalyse*

<i>I-1.</i>	
<i>Introduction</i>	
3	
I-2 La catalyse.....	4
I-3 La photocatalyse.....	4
I-3-1 Principe.....	5

I-4 Le catalyseur.....	7
I-4-1 Le rutile.....	8
I-4-2 L'anatase.....	8
I-4-3 Activité photocatalytique.....	9
I-4-4 Quelques modes de préparation de TiO_2	9
I-4-5 Photocatalyseur supporté	10
I-5 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	11
I-5-1 Influence du pH	11
I-5-2 Influence de la concentration en catalyseur.....	11
I-5-3 Influence de la concentration initiale du polluant.....	12
I-5-4 Influence de la température	13
I-5-5 Effet du flux de radiation.....	13
I-6 Développement et application	14

Chapitre II *Les espèces humique*

II-1.	
Introduction.....	19
II-2 Le sol et la matière organique.....	19
II-2-1 Le sol.....	19
II-2-2 La matière organique.....	20
II-3 Définition et nature des substances humiques.....	21
II-4 Les sources de substances humiques	21
II-4-1 Les substances humiques naturelles	22
II-4-2 Les substances humiques artificielles	22
II-5 caractérisations chimique et structurale des substances humiques.....	23
II-5-1 Composition des substances humiques	23
II-5-2 Structure des substances humiques.....	27
II-5-3 Propriétés des substances humiques(SH).....	30
II-6 Capacité des substances humique à former des complexes avec les métaux.....	30
II-6-1 Les éléments traces métalliques dans les sols	30
II-6-2 Le cuivre.....	30
II-6-3 Hétérogénéités des systèmes Cu ²⁺ – acide humique.....	31
II-7 Etude bibliographique sur la dégradation photocatalytique des espèces humique.....	32

Chapitre III *matériel et méthodes expérimentales*

III-1- Matériaux utilisé dans cette étude.....	37
III-1.1 Le catalyseur TiO_2	37
III-1.2 Préparation des solutions d'acide humique.....	37
III-1.3 Evolution du pH des solutions d'acide humique	37
III-1.4 Balayage des solutions d'acide humique en UV-Visible.....	38
III-1.5 Spectre IR de l'acide humique.....	39
III-2. Procédures expérimentales.....	40
III-2. 1 Adsorption de l'acide humique sur TiO_2	40
III-2.2 Effet de la température sur l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2	40
III-2.3 Effet de la présence de cuivre sur l'adsorption	40

III-2.4 Dispositif d'irradiation.....	40
III-2.5 Mesure des intensités lumineuses.....	41

Chapitre IV *résultats et discussion*

Introduction.....	44
IV-1 Adsorption.....	44
IV-1-1 Analyse Infra Rouge.....	46
IV-1-2 Modele de Langmuir et de Freundlich.....	47
IV-1-3 Effet de la température sur l'adsorption de l'acide humique sur TiO ₂	48

IV-1-4 Effet de la présence de métaux sur l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2	49
IV-1-5 Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 en présence de Cu.....	50
IV-1-6 Effet du contre ion du cuivre.....	53
IV-1-7 Cinétique d'adsorption de l'acide humique sur TiO_2	57
IV-1-8 Modélisation de la cinétique de la fixation de l'acide humique sur le dioxyde de titane.....	57
IV-1-9 Effet du PH sur la cinétique d'adsorption de l'acide humique.....	60
IV-2 Interaction acide humique – rayonnements.....	62
IV-2-1 Dégradation de l'acide humique par photocatalyse(UVB).....	62
IV-2-1-1 Effet de la concentration initiale de l'acide humique sur sa dégradation photocatalytique.....	63
IV-2-1-2 Effet de la masse de TiO_2 sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique.....	65
IV-2-1-3 Effet de l'intensité lumineuse sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique.....	68
IV-2-1-4 Effet de l'ion métallique sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique.....	70
IV-2-1-5 Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique.....	72
IV-2-2 Dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence des rayonnements UVC.....	74
IV-2-2-1 Effet de la concentration initiale de l'acide humique sur sa dégradation photocatalytique avec le system UVC/ TiO_2	76

IV-2-2-2 Comparaison de l'efficacité de dégradation de l'acide humique par les différents procédés (photolytique et photocatalytique).....	78
IV-2-2-3 Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique avec le système UVC/TiO ₂	81
IV-2-2-4 Effet du cuivre sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique avec le système TiO ₂ /UVC.....	82

Conclusion

Conclusion générale.....	85
--------------------------	----

Introduction générale

Les espèces humiques sont des composés ubiquitaires qui se retrouvent dans tous les sols et eaux naturelles. Leur présence est déterminante quant à la solubilisation et le transport des métaux et à l'interaction avec les fractions minérales. Ces composés constituent la partie prédominante de la matrice organique dans les sols, les sédiments, et dans l'eau. Les substances humiques composent environ 25% de tout le carbone organique (C.O) sur terre et 50% du carbone organique dans les océans et les eaux douces. Bien que très importants pour le bon fonctionnement de l'écosystème, ces composés sont à l'origine de la formation de composés trihalométhanes (THMs) hautement toxique et cancérigène. Ces derniers apparaissent lors de la chloration de l'eau en vue d'éliminer les microorganismes.

La chloration de l'eau demeure jusqu'à aujourd'hui la technique de désinfection la plus fiable, elle présente toutefois certain nombre d'inconvénients, le plus important étant : la formation de

composés trihalométanes (THMs) par suite de la réaction entre le chlore et la matière organique contenue dans l'eau.

De nouveaux procédés de stérilisation de l'eau voient alors le jour, tels l'ozonisation ou le traitement par UV-C. Si ces deux dernières techniques apparaissent comme réalisables dans les pays développés, elles le sont beaucoup moins dans les pays en développement, le coût de réalisation étant l'un des principaux obstacles. La désinfection solaire, qui fait partie des Procédés d'Oxydation Avancée (POAs), pourrait être une sérieuse alternative à la chloration dans ces pays où, justement, l'énergie solaire est abondante (ex : les pays du Maghreb). Ces Procédés d'Oxydation Avancée présentent l'avantage d'éliminer les composés organiques contenus dans l'eau en même temps que les microorganismes pouvant être pathogènes

Dans cette étude, nous suivons la dégradation de l'acide humique par le processus d'oxydation avancée (POA) qui est la photocatalyse.

Cette technique émergente qui tient une place de plus en plus importante au sein des POAs permet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques et se réalise à température ambiante sous pression atmosphérique.

La photocatalyse associant un semi-conducteur (généralement TiO_2) aux rayonnements UV(A,B,C) pourrait être utilisée pour décontaminer et désinfecter l'eau. Le photocatalyseur

pourrait être activé par les rayonnements solaires dont le spectre contient entre 3 et 5% de rayonnements UVA.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité du traitement photocatalytique dans la désinfection de l'eau. La pollution par l'acide humique est simulée par la solubilisation de cette macromolécule dans l'eau distillée.

L'effet de plusieurs paramètres physico-chimique sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique de l'acide humique est examiné. Ainsi, l'adsorption de cette macromolécule sur le dioxyde de titane est étudiée, en fonction de la température et de la présence de métaux tels que le cuivre.

La dégradation photocatalytique proprement dite de l'acide humique est étudiée en fonction du pH du milieu, de la gamme de rayonnements UVB ou UVC et en fonction de l'intensité de ces irradiations.

Notre travail comprend quatre chapitres, les deux premiers étant consacrés aux revues bibliographiques sur la technique photocatalytique et les propriétés des espèces humiques respectivement. Une troisième partie présente les matières et le matériel utilisé ainsi que les techniques expérimentales suivies pour la mise en œuvre de nos expériences.

La quatrième partie est consacrée aux résultats obtenus et leur interprétation avec leur comparaison aux travaux analogues, antérieurs. Ce travail sera clôturé par une conclusion.

CHAPITRE I

I-1 Introduction

Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables. De nombreux articles scientifiques traitent actuellement des POAs (Advanced Oxidation Processes) qui constituent un développement récent pour l'élimination de polluants résistants à d'autres techniques de traitement plus classiques.

Ces techniques de dépollution sont classées dans deux grandes catégories :

- Les procédés récupératifs (absorption, adsorption, condensation),
- Les procédés destructifs (oxydation thermique ou catalytique, épuration biologique, plasma froid, photocatalyse oxydation par l'ozone, chloration...) [1].

La photocatalyse fait partie des procédés d'oxydation avancée, elle est développée depuis plusieurs années. Son efficacité résulte d'une oxydation par voie radicalaire initiée par l'attaque d'une entité radicalaire très réactive générée dans le milieu (le radical hydroxyle, $\text{OH}^\bullet$). En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone, ou du processus Photo-Fenton, qui ont largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques.

Les molécules organiques sont soit transformées en sous produits d'état d'oxydation plus avancé que les composés d'origine ou complètement minéralisées en CO_2 , H_2O , Cl^- , NO_3^-

Ces technologies semblent donner des résultats intéressants dans le traitement de polluants gazeux, (tel que l'élimination de composés organiques volatils). Beaucoup de recherches ont également été menées sur l'application de ces méthodes dans le traitement de l'eau, où les techniques POAs viendraient, en fin de processus, d'épuration compléter les procédés habituels de traitement (tels que l'adsorption ou la précipitation).

Les performances de la photocatalyse sont dépendantes de plusieurs facteurs. Parmi ceux-ci, la littérature pointe spécialement le pH, le type d'UV (UV-A, UV-B ou UV-C), la puissance de la lampe, le type de catalyseur (nature et structure cristallographique) ainsi que la forme sous laquelle il est utilisé (poudre, dépôt sur plaque, ...).

I-2 La catalyse

Un catalyseur est un intermédiaire chimique ayant la propriété d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible. Selon la nature du catalyseur, solide ou liquide, on distingue la catalyse hétérogène ou la catalyse homogène respectivement. En fin de processus, le catalyseur se retrouve, en principe, inaltéré.

Un cycle catalytique comporte cinq étapes [2]:

- 1- Transfert des réactifs vers la surface du solide,
- 2- Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur,
- 3- Réaction entre réactifs adsorbés à la surface,
- 4- Désorption des polluants de la surface catalytique,
- 5- Transfert des produits finals dans la phase fluide.

I-3 La photocatalyse

A la différence de la catalyse, en photocatalyse le catalyseur est activé par un rayonnement UV conduisant à des photoréactions (figure I-1). Si le processus de photoexcitation initiale a lieu sur une molécule adsorbée, il est nommé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale se produit sur le catalyseur, qui par la suite réagit avec la molécule adsorbée, on est en présence d'une photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse repose sur l'utilisation d'un

semi-conducteur photocatalyseur ou un

semiconducteur photosensibilisateur.

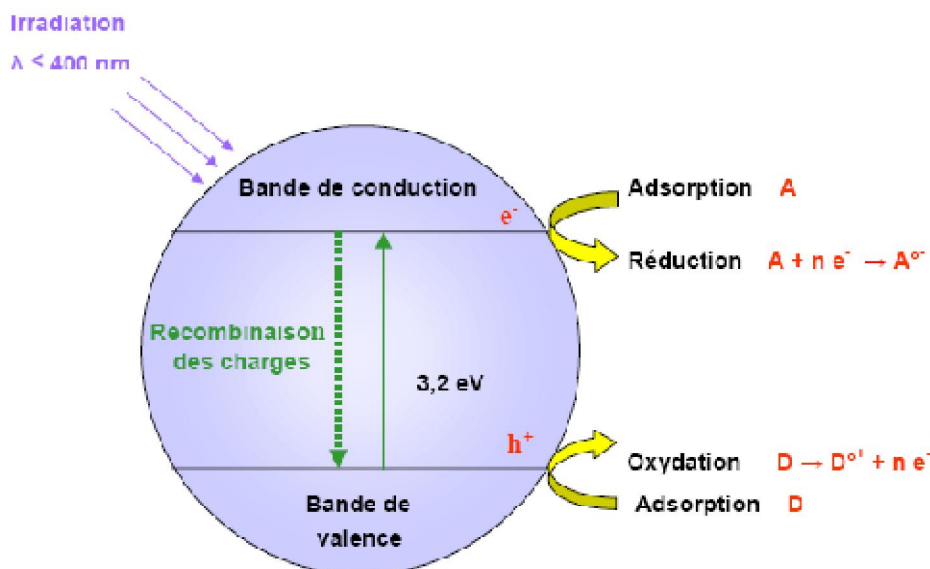


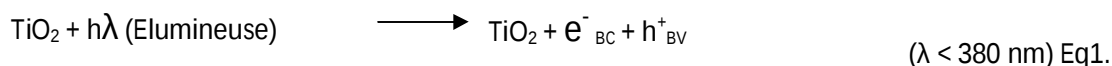
Figure I-1 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec un semi-conducteur.

I-3-1 Principe

La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur, généralement du 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.

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 :

a) production de paires électron / trou : le dioxyde de titane est un semiconducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380 \text{ nm}$). Ainsi, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou h^+) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e^-) dans la bande de conduction (Equation 1).



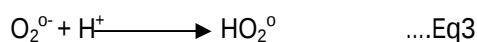
b) séparation des électrons et des trous : la durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Cette réaction peut être limitée grâce à l'oxygène moléculaire adsorbé sur le catalyseur. En captant les électrons, l'oxygène moléculaire forme l'anion super oxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) [3], ou encore sa forme protonée, le radical hydroperoxyde (HO_2°).

c) 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.

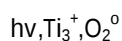
D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes (Equation 2):

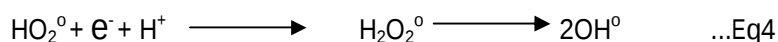


En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde (Equation 3) puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti^{3+} ou $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Equation 4):



Et



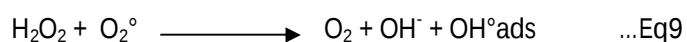
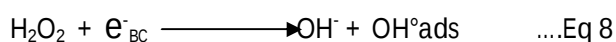


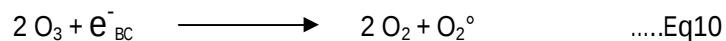
D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R° en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (Equations 5, 6, 7):



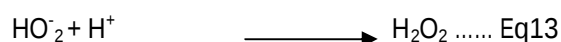
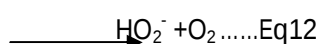
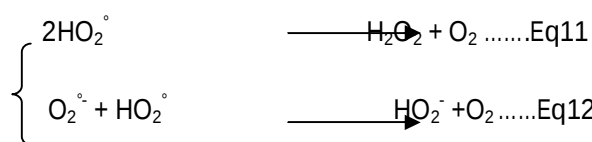
d) dégradation des molécules organiques : à leur tour, les radicaux générés (OH° , O_2° , R°) sont très oxydants et peuvent décomposer d'autres polluants (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone.

La réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de ce procédé. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour diminuer le taux de recombinaison de charge et donc augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semiconducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux OH° (Equations 8, 9, 10).

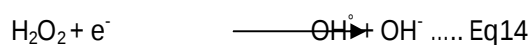




Il est également possible de générer le peroxyde d'hydrogène lors de réactions photocatalytiques, (Equations 11, 12, 13).



Cependant, le H_2O_2 formé se décompose rapidement à la surface du catalyseur pour donner lieu à des radicaux $\text{OH}^\bullet$ selon les équations 14 et 15:



I-4 Le catalyseur

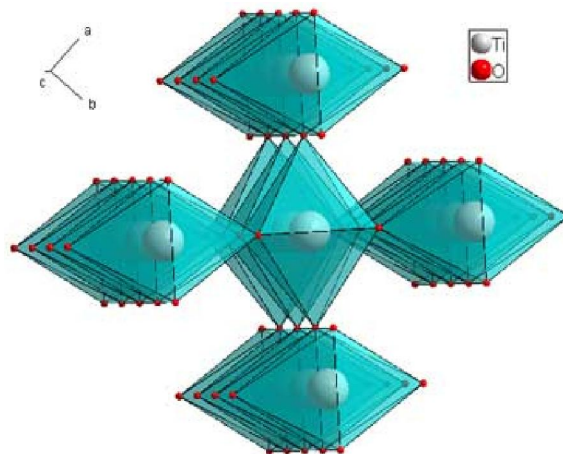
La photocatalyse emploie le dioxyde de titane comme catalyseur principal dans les opérations de dépollution. L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallographiques [5]. L'oxyde le plus faible est TiO . Il appartient à la grande famille des oxydes $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. Le plus grand oxyde est TiO_2 , Il est considéré comme le pigment blanc le plus performant grâce à son indice de réfraction élevé (2,48 à 2,89).

Le TiO_2 existe sous plusieurs variétés allotropiques : l'anatase [6], le rutile [7], la brookite [8], le $\text{TiO}_2(\text{B})$ [9], le TiO_2 II (type $\alpha\text{-PbO}_2$) [10], la hollandite ($\text{TiO}_2(\text{H})$) [11] et le type Ramsdellite ($\text{TiO}_2(\text{R})$) [12], les deux premières sont néanmoins les plus importantes.

I-4-1 Le rutile

Le rutile, forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, C'est un minéral tétragonal, appartenant au groupe d'espace ($P4/mnm$), ayant pour paramètres de maille $a = 4,593 \text{ \AA}$, $c = 2,959 \text{ \AA}$. Sa densité mesurée égale à 4,230.

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 la structure suivante : les ions O_2^- s'organisent selon une structure hexagonale compacte, et les ions Ti^{4+} occupent un site octaédrique sur deux dans cette structure. Ceci cause naturellement une dilatation de la structure hexagonale compacte [13]. Chaque octaèdre partage deux arêtes opposées avec deux octaèdres adjacents pour former des chaînes infinies se développant selon l'axe C (figure I-2).



Figurel-2 : Structure du cristal du rutile.

I-4-2 L'anatase

L'anatase est de structure tétraédrique allongée [14] avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, appartenant au groupe d'espace ($I4_1amd$), ayant pour paramètres de maille $a=3,7852 \text{ \AA}$ et $b=9,5139 \text{ \AA}$.

Sa structure (figure I-3) résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdre TiO_6 reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne en zigzag selon l'axe (a). Ces chaînes reliées à leur tour entre elles par les sommets, selon l'axe (b), forment une couche dans le plan (001). Le réseau tridimensionnel est lui formé par l'association des couches adjacentes selon l'axe (c) par la mise en commun des arêtes.

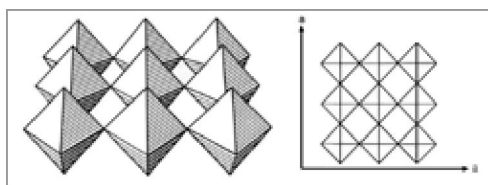


Figure I-3 : Structure de l'anatase.

I-4-3 Activité photocatalytique

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 réaction redox [15].

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une forte activité photocatalytique, l'anatase et le rutile. Le gap de la bande interdite pour l'anatase est de 3,23 eV et tandis qu'il est de 3,02 eV pour le rutile. L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Ceci peut être expliqué par le fait que le potentiel de la bande de conduction de l'anatase est plus négatif que celui du rutile, permettant ainsi à l'oxygène de s'adsorber et de se réduire plus facilement sur l'anatase. Les recombinaisons (e^-/h^+) sont donc réduites rendant par conséquent l'anatase plus performant [3].

I-4-4 Quelques modes de préparation de TiO_2

Différentes voies de synthèse ont été développées pour obtenir des échantillons TiO_2 d'aire spécifique plus importante. Parmi ces méthodes on cite le procédé sol-gel, le procédé hydrothermal ou encore la voie solvothermale [16-17].

Le procédé sol-gel consiste à calciner des gels obtenus par hydrolyse contrôlée d'alkoxydes $[\text{Ti}(\text{OEt})_4, \text{Ti}(\text{OPr})_4, \text{Ti}(\text{OBu})_4]$ solubilisés dans l'alcool. Ce procédé dépend de la température, du pH, du solvant et de la durée de réaction. Au final, cette méthode permet d'obtenir des poudres formées d'anatase pur ou de mélange anatase/rutile.

Le procédé hydrothermal a pour principe de traiter sous pression et à température modérée un alkoxyde de titane dans un solvant hydro-organique. Kominamai et al ont synthétisé de l'anatase d'aire spécifique égale à $156 \text{ m}^2/\text{g}$ par hydrolyse du $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ dans le toluène à 300°C [18].

Enfin, la méthode solvothermale consiste à décomposer un alkoxyde de titane dans un solvant anhydre. Kang et al [17], ont obtenu de l'anatase de surface spécifique égale à $122 \text{ m}^2/\text{g}$ en autoclavant une solution de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ dans le butane-1,4-diol (300°C , 40 bar, 1 h).

Des échantillons de TiO_2 avec une surface spécifique importante et une porosité homogène ont été également développés en incorporant du carbone dans la structure du dioxyde de titane [19], l'échantillon contenant 1% de carbone en poids semble être le plus performant.

I-4-5 Photocatalyseur supporté

Le TiO_2 peut être utilisé sous forme de poudre, de grains ou déposé sur des supports à base de fibre de verre, cellulose... L'utilisation sous forme de poudre permet une illumination homogène du matériau sur toute la surface exposée aux rayonnements, il présente cependant l'inconvénient de son extraction en fin de processus (nécessiter une opération supplémentaire de séparation).

Ahlstrom a déposé en 1999 un brevet qui permet de disposer d'un ensemble (support + photocatalyseur) facile à intégrer dans un réacteur photocatalytique. Des matériaux mixtes comportant une couche de charbon activé et de TiO_2 sont également développés pour les applications de dépollution [20] (figure I-4).

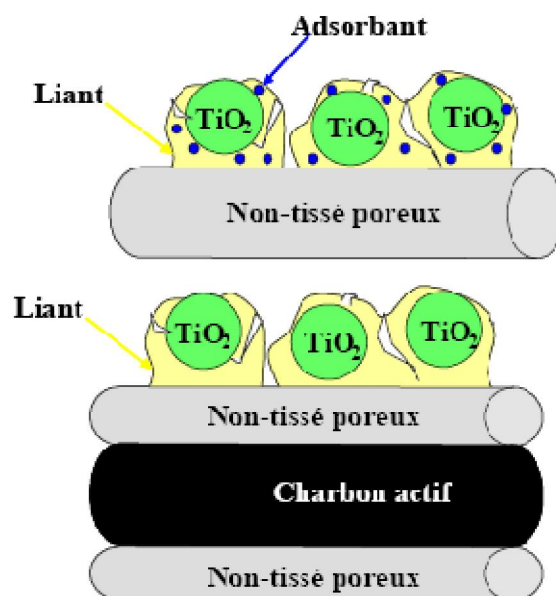
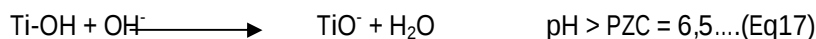


Figure I-4 : Illustration des catalyseurs développés par la société ahlstrom.

I-5 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

I-5-1 Influence du pH [21]

L'état électrique de la surface du TiO_2 est défini par le pH de la solution. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge (PZC). Pour le TiO_2 , il vaut environ $6,0 \pm 0,5$. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au PZC du TiO_2 , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure au PZC, comme le montrent les équilibres suivants sur les équations 16 et 17 :



Suivant la nature du composé et son pK, 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.

I-5-2 Influence de la concentration en catalyseur

Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de dégradation initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée (m). Mais, au-delà d'une certaine valeur de (m), la vitesse de dégradation devient indépendante de la masse du catalyseur (figure I-5). Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur ($1,3 \text{ mg/cm}^2$ dans un lit fixe et $2,5 \text{ mg/cm}^3$ en suspension). En effet, pour une quantité bien définie de TiO_2 , il est nécessaire de connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. quand la concentration en TiO_2 est très grande, un effet écran est produit, masquant une partie de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur doit être prise en compte pour éviter l'effet écran des particules et par conséquent assurer l'absorption totale des photons efficaces.

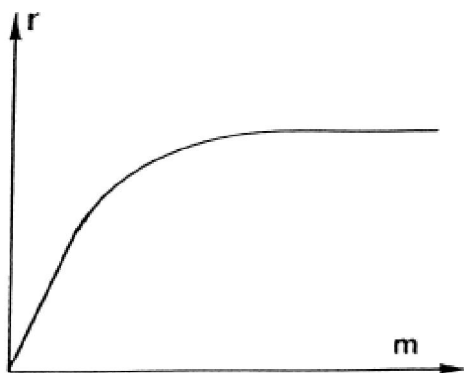


Figure I-5 : Variation de la vitesse de dégradation polluant en fonction de la masse du catalyseur.

I-5-3 Influence de la concentration initiale du polluant

De manière générale, l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Quatre cas ont alors possible :

- La réaction a lieu entre deux substances adsorbées.

- La réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé.
- La réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution .
- La réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle de L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution.

En accord avec le modèle de L-H, la vitesse de réaction (r) est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le substrat (θ). L'expression obtenue est la suivante :

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

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.

I-5-4 Influence de la température [22]

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie thermique d'activation apparente E_a est très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20 à 80°C. Cependant, à très faible température (-40 à 0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation E_a devient positive. . De plus, la faible température favorise également l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique A l'inverse, aux « grandes » températures (70 à 80°C) pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation E_a devient négative. De plus Aux températures élevées ($> 80^\circ\text{C}$), l'adsorption exothermique du polluant est défavorisée et tend à devenir l'étape limitante, l'activité catalytique décroît. En résumé, la température optimale des réactions photocatalytiques est comprise entre 20 et 80°C, (figure I-6)

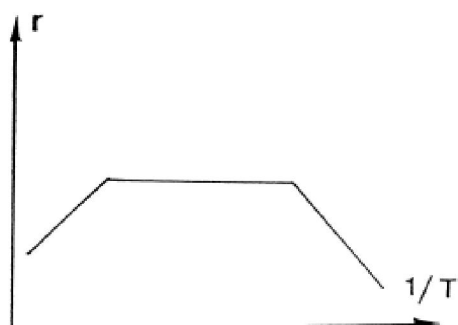


Figure I-6 : Variation de la vitesse de dégradation en fonction de la température.

I-5-5 Effet du flux de radiation

La vitesse de dégradation photocatalytique d'un polluant est proportionnelle au flux de radiation (Φ), ce qui confirme la nature photoinduite de l'activation du process catalytique.

Cette proportionnalité est perdue lors de régime intermédiaire, et pour des valeurs de (Φ) croissantes. En effet pour des valeurs de (Φ) supérieures à 25 mW/cm², la vitesse de dégradation devient proportionnelle à la racine carrée du flux lumineux ($\Phi^{1/2}$) (figure I-7) [2].

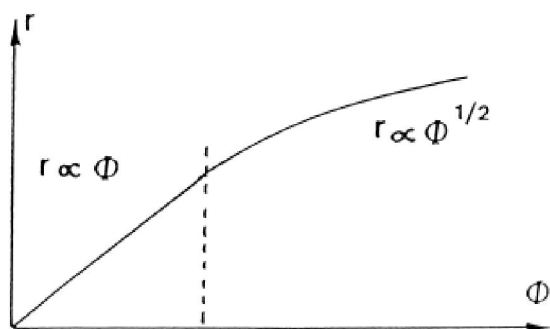


Figure I-7 : Variation de la vitesse de dégradation de polluants en fonction du flux lumineux.

Cette transition peut être attribuée à la compétition entre les réactions d'oxydation du polluant par les radicaux $\text{OH}^\bullet$ et les réactions de recombinaison de ces radicaux à cause de leur concentration trop élevée à la surface du photocatalyseur [23, 24]. Enfin, aux intensités lumineuses très élevées, (environ 100 fois celle du soleil), la vitesse de dégradation devient constante.

I-6 Développement et application :

La photocatalyse, découverte en 1972 par Fujishima et Honda, depuis cette technique à trouver plusieurs domaines d'application avec deux modes de fonctionnement distincts [25] :

Un premier mode qui peut être qualifié de « passif » :

Le dioxyde de titane est déposé sur une surface éclairée par une lumière naturelle ou artificielle et les polluants qui se trouvent à proximité ou sur la surface sont alors détruits. On peut citer des applications qui ont été réalisées :

- Propriétés superhydrophiles du titane : Lorsque de l'air très humide entre en contact avec une vitre, de petites gouttes d'eau se forment et la vitre devient embuée. Cependant, sur des vitres recouvertes d'une couche de dioxyde de titane (Traitement anti-buée), les minuscules gouttelettes d'eau se regroupent pour former une sorte de fine nappe d'eau plane et continue. Ceci est dû aux propriétés superhydrophiles du dioxyde de titane.

Les propriétés superhydrophiles du dioxyde de titane sont aussi utilisées pour la fabrication de tentes ou de carrelages autonettoyants en extérieur. En effet, grâce à l'angle de mouillage faible lorsque le dioxyde de titane est irradié, les impuretés présentes sur le matériau sont fixées moins fortement sur sa surface. De l'eau courante (pluie par exemple) va alors emporter avec elle toutes les substances organiques et inorganiques présentes initialement sur la surface.

- Éclairage autonettoyant dans les tunnels : Les glaces qui recouvrent les lampes dans les tunnels sont particulièrement exposées aux particules émises par les pots d'échappement des voitures. Il en résulte une opacification rapide et progressive de ces glaces ce qui peut diminuer jusqu'à 70 % la luminosité des lampes installées. Une solution à ce problème consiste à déposer une couche de dioxyde de titane à la surface des verres protecteurs.

Les verres protecteurs étant en contact avec la lampe, ils reçoivent une intensité lumineuse suffisante pour que des réactions photocatalytiques se produisent. De plus, un verre protecteur peut ne pas être parfaitement transparent ce qui assouplit les contraintes liées au dépôt de la couche de dioxyde de titane.

- Dépôt de couche de dioxyde de titane sur des matériaux de construction : L'action conjuguée du dioxyde de titane et des métaux présents en surface permet au carrelage ainsi traité d'être particulièrement efficace dans la lutte contre les bactéries et autres virus. Ainsi, des études ont montrées que 99,9 % des bactéries les plus communes, comme *Escherichia coli*, sont détruites en moins d'une heure dans une salle d'opération où un tel carrelage a été utilisé. Le traitement au dioxyde de titane combiné au dépôt de cations métalliques permet donc de réduire les risques d'infections nosocomiales des patients affaiblis par une opération.

Afin de purifier l'eau, l'une des solutions consiste à recouvrir des pastilles avec du dioxyde de titane. Celui-ci va alors, comme précédemment, détruire les bactéries et autres germes. La purification sera de même plus efficace si ces pastilles sont exposées à un rayonnement ultraviolet [26].

- Traitement de rejets contenant des métaux seuls ou mélangés à des composés organiques : L. Wang et al ont montré l'efficacité du procédé photocatalytique pour éliminer le chrome (VI), qui existe dans les rejets industriels, et dont la toxicité est bien connue. Ces auteurs ont étudié l'élimination photocatalytique de ce métal sur un «TiO₂» thermiquement traité. Selon ces auteurs [27], la présence de composés organiques (l'acide formique) améliore les taux de réduction du chrome par photocatalyse. Xu et al [28] ont également montré la capacité de la photocatalyse à éliminer simultanément des polluants organiques et minéraux. En effet, la réduction du Cr(VI) a été obtenue en même temps que l'oxydation du MTBE grâce au système TiO₂/UV.

La récupération des métaux précieux [29, 30] ou toxique [31, 32] est une autre application de la photocatalyse. L. Murrini et al. ont réduit les ions de plomb contenu dans l'eau. L'élimination de ce métal toxique est améliorée en utilisant un TiO_2 platiné ($\text{TiO}_2\text{-Pt}$), en faisant barboter l'ozone ou encore en introduisant le 2-propanol dans le milieu réactionnel pour piéger les trous.

Un deuxième mode pouvant être qualifiés de «dynamique» :

Ce deuxième mode est réalisé dans un réacteur de photocatalyse. Les gaz chargés de polluants organiques passent devant une surface photocatalytique éclairée (système léchant). Le procédé s'applique pour des effluents gazeux ne contenant que quelques mg. m^{-3} de polluants. Les temps de contact sont inférieurs à la seconde et pour donner un ordre de grandeur de l'installation, il est nécessaire d'avoir entre 5 et 10 m^2 de dioxyde de titane sur les supports pour traiter un débit de $1000 \text{ m}^3/\text{h}$. Des essais ont été réalisés sur des effluents gazeux présents dans les bâtiments d'élevage qui posent un problème crucial à résoudre, celui des poussières.

Des applications ont été réalisées pour traiter l'air intérieur (des habitations ou des ateliers professionnels...) ou des atmosphères particulières, telles que les caves à vin (notamment certains chloroanisoles présents dans l'air des caves sont à l'origine du « gout de bouchon ») [25].

Les propriétés bactéricides vues dans l'application précédente peuvent aussi être utilisées pour purifier l'air. Pour cela, il suffit d'incorporer du dioxyde de titane au filtre d'un purificateur d'air. Les bactéries, germes et autres polluants sont alors piégés par ce filtre et il suffit d'irradier le dioxyde de titane afin que les réactions photocatalytiques qui s'ensuivent démarrent. Cette irradiation est facile à mettre en œuvre en incorporant au système une ou plusieurs lampes ultraviolettes [26].

La pollution de l'air a également été traitée par photocatalyse. Des polluants gazeux de différents types alcanes [33], alcools [34], cétone [35, 36] ont été étudiés. Des composés aromatiques volatiles provenant des raffineries ont également été dégradés par photocatalyse [37]. La dégradation de molécules volatiles halogénées produit des radicaux $\text{Cl}^\bullet$. Ceux-ci peuvent donner lieu à des réactions en chaîne qui augmentent l'efficacité des traitements photocatalytiques [38-39]. Si la vapeur d'eau, peut générer des radicaux $\text{OH}^\bullet$ améliorant le

procédé photocatalytique, elle peut aussi rentrer en compétition avec les polluants pour les sites d'adsorption, limitant ainsi les transferts de la phase gazeuse vers la phase adsorbée.

Les gaz odorants, d'abord piégés par le charbon, diffusent jusqu'à la surface pour y être dégradés par la photocatalyse induite par le rayonnement solaire. Des réalisations du même type ont été également installées sur la lagune de Méze (Languedoc - France), sur des fosses contenant des déjections animales et sur des fosses de fermentations anaérobies.

Le virus «H5N2» a été pris comme modèle du virus pathogène de la grippe aviaire «H5N1». En association avec l'entreprise «BUXAIR», l'étude de l'inactivation du virus H5N2 par photocatalyse a montré l'efficacité de cette technique contre ce type de polluants dans l'air [40].

Références

- [1] S. Latieule, Info Chimie Magazine 423 (2000) 138-140.
- [2] J.M Herrmann, Catal. Today, 53 (1999) 115.
- [3] K. Tanaka, M. Capule, T. Hisanaga, Chem. Phys. Lett., 187 (1,2) (1991) 73.
- [4] M. Doré, chimie des oxydants et traitement des eaux, Technique et documentation, Lavoisier, 1989.
- [5] Le Roux H, Glasser L, Transferable potentials for Ti-O system, Journal of Materials Chemistry, 7(5), 843-851, 1997.
- [6] JCPDS, ref. 21-1272, Nat. Bur. Stand. (US) Monogr., 25, (1969).
- [7] JCPDS, ref. 21-1276, Nat. Bur. Stand. (US) Monogr., 25, (1969).
- [8] E. P. Maegher, G.A. Lager, canadian mineralogist, 17 (1979) 77.
- [9] T. P. Feist, O. K. Davis, J. Solid State Chem., 101 (1992) 275.
- [10] Y. Simons, F. Dachille, Acta crystal., 23 (1967) 334.
- [11] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, J. Solid State Chem., 81 (1989) 78.
- [12] A. Scalfani, L. Palmisano, M. Schiavello. J. Phys. Chem. 94, (1990), 829.
- [13] T.chardin, V.coissard, P.gille, A.berrada, F.weyer projet scientifique collectif. Etude de surfaces autonettoyantes par photocatalyse (rapport de synthèse).
- [14] D. T. Cromer, K. Herrington, Journal of American Chemical Society, 77, 4708, 1955.
- [15] Nguyen dinh AN , La revue trimestrielle du réseau Ecrin 2001. (<http://www.inist.fr/ecrin>).
- [16] C. Su, B.-Y. Hong, C.-M. Tseng, Catalysis Today 96 (2004) 119–126.
- [17] M. Kang, S. Y. Lee, C. H. Chung, S. M. Cho, B. W. Kim, K. J. Yoon, j. photochem. Photobiol., A: chemistry, 144 (2001), 185-191.

- [18] H. Kominamai, H. Kumato, Y. Kera, B. Ohtani, *applied catalysis B: environ.*, 30 (2001) 329-335.
- [19] S. H. Kang, J-Y. Kim, Y-K. Kim, Y-E. Sung, J. of Photochem. and Photobiol., A: Chemistry 186 (2007) 234–241.
- [20] brevet ahlstrom 1999 (<http://www.inist.fr/ecrin>).
- [21] Piscopo A. Thèse, Université de Metz, 2002.
- [22] (internet explorer) Partiel : le traitement de l'eau par photocatalyse.
- [23] T. A. Egerton, C. J. King, J. Oil Col. Assoc., 62 (1979) 386.
- [24] D. Bahnemann, J. Cunningham, M. A. Fox, E. Pellizetti, P. Pichat, N. Serpone, Aquatic and surface photochemistry, Eds. Helz, G. R. Zepp, D. G. Crosby, Lewis publ., 21 (1994) 261.
- [25] Alain Laplanche, La revue trimestrielle du réseau Ecrin n°60 mai 2005.
(<http://www.inist.fr/ecrin>).
- [26] T. chardin, V.coissard P.gille, A.berrada, F. weyer. Projet scientifique collectif. Étude de surfaces autonettoyantes par photocatalyse (Rapport de synthèse), mai 2007.
- [27] L. Wang et al., N. Wang, L. Zhu, H. Yu, H. Tang, J. Hazard. Mater. (2007),
doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.063.
- [28] X-R. Xu, H-B. Li, J-D. Gu, Chemosphere 63 (2006) 254–260.
- [29] M I Litter, Appl. Catal. B : Environ., 23 (1999) 89.
- [30] J. M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, J. Catal., 113 (1988) 72.
- [31] L. Murrini, G. Leyva, M. I. Litter, Catal. Today (2007), doi:10.1016/j.cattod.2007.06.058.
- [32] L. Wang et al., N. Wang, L. Zhu, H. Yu, H. Tang, J. Hazard. Mater. (2007),
doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.063.
- [33] M. Sturini, F. Soana, A. Albini, Tetrahedron, 58 (2002), 2943-2950.
- [34] A. Patsoura, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, Catalysis Today 124 (2007) 94–102.

- [35] G. Vincent, A. Queffeuilou, P.M. Marquaire, O. Zahraa, J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry 191 (2007) 42–50.
- [36] C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry 163 (2004) 425–431.
- [37] J. Saien, H. Nejati, Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 491–495.
- [38] W. A. Jacobi, D. M. Blake, R. D. Noble, C. A. Koval, J. Catal., 157 (1995) 87.
- [39] O. D’Hennezel, D. F. Ollis, Surf. Sci. Catal., 101 (1996) 435.
- [40] C. Guillard, T-H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, P. Lejeune, C. R. Chim. (2007), doi:10.1016/j.crci.2007.06.007.

CHAPITRE II

II-1 introduction

Les sols sont constitués de matières organiques (Des substances humiques principalement) et inorganiques. Des processus de transfert et de dégradation rentrent en compétition ou bien s'associent pour accélérer la minéralisation du polluant. Les mécanismes de dégradation sont complexes, car ils font appel à la fois à des processus physico-chimiques et biologiques intimement liés. Les phénomènes d'adsorption-désorption, de piégeage par intercalation mis en jeu sont tout à fait essentiels, puisqu'ils vont conditionner d'une part le transfert des polluants à travers le sol et d'autre part leur biodisponibilité vis-à-vis des microorganismes [1].

Le terme «acide humique» a été proposé pour la première fois en 1826 [2]. Ces molécules humiques ont la possibilité de se combiner avec les ions du sol. La difficulté dans l'étude des substances humiques provient de la complexité de ce matériau, qui ne peut être séparé en composants purs. Malgré l'impossibilité de représenter une structure macromoléculaire des substances humiques, il est cependant possible de comprendre leurs propriétés et leurs effets sur le sol et les plantes.

II-2 Le sol et la matière organique

Le sol est un milieu complexe contenant une fraction organique et une autre minérale. Ces deux fractions sont sensibles à la pollution, facteur généralement associé à une perturbation du milieu environnant. Les effets de ces perturbations ne sont pas tous maîtrisés à l'heure actuelle. Dans ce

milieu, l'importance de la matière organique est beaucoup plus grande que ne laisse supposer la proportion matière organique/matière minérale, qui est en général assez basse [3].

II-2-1 Le sol

Le sol est un milieu vivant, en perpétuelle évolution. La nature et l'activité d'un sol dépendent d'un nombre important de facteurs tels que :

- Les conditions naturelles liées au climat (température, taux d'humidité),
- Le type de faunes et de flores présentes
- Les conditions liées à l'activité humaine (agriculture, urbanisme),

- Effets liés aux activités polluantes (rejets industriels, ménagers, utilisation de fertilisants et pesticides en agriculture).

L'aspect dynamique de la formation des sols peut être perçu par la succession de plusieurs phases : jeunesse, maturité, puis vieillissement ou fossilisation. La phase de maturité représente une relative stabilité du sol dans la mesure où les conditions du milieu restent inchangées. Au cours de cette évolution, le sol se différencie en couches superposées appelées horizons, dont l'ensemble constitue le profil [3].

II-2-2 La matière organique

La Matière Organique Fraîche (MOF), fraction organique encore peu transformée, est constituée de débris végétaux et animaux de toute nature qui se superposent au sol minéral (litières forestières), ou qui lui sont incorporés (milieux cultivés). Les molécules complexes de la MOF subissent d'abord une décomposition microbienne qui libère des composés simples, le plus souvent solubles. Une partie subit d'abord le processus de minéralisation (obtention de composés minéraux solubles ou gazeux) appelé minéralisation primaire, tandis qu'une autre partie échappe à la minéralisation et sert de matériau à l'édification de molécules nouvelles, de plus en plus complexes, de nature colloïdale et de couleur foncée, dont l'ensemble constitue l'humus : c'est

l'humification. Ces composés humiques se minéralisent à leur tour, mais plus lentement que la MOF (minéralisation secondaire) comme il est présenté sur la figure II-1[3].

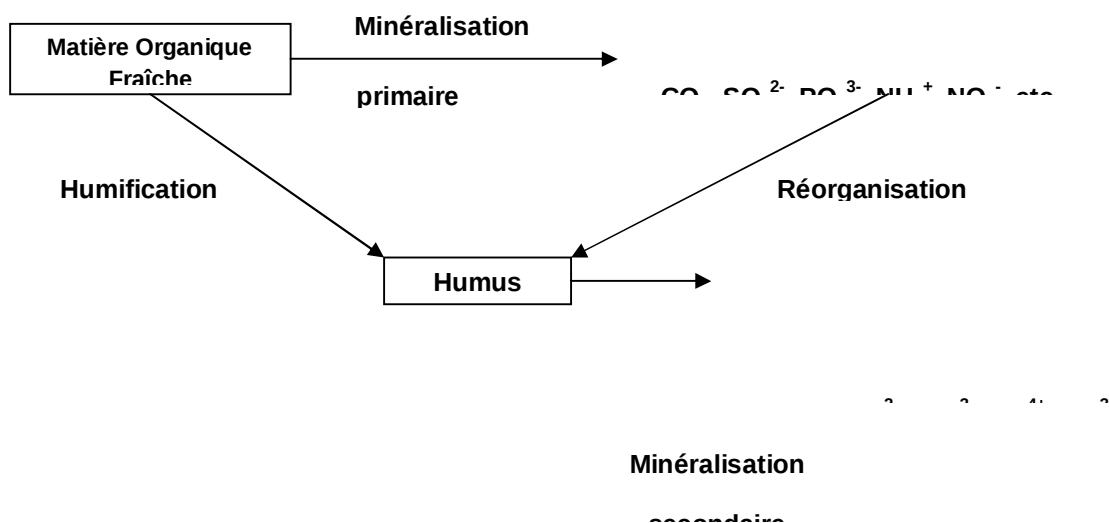


Figure II- 1 : Décomposition de la matière organique fraîche : humification et minéralisation.

II -3 Définition et nature des substances humiques

Les substances macromoléculaires naturelles qui constituent la matière organique (MO), sont formées essentiellement par les processus de dégradation des molécules biologiques issues d'organismes (végétaux et animaux) et de l'activité des microorganismes.

Elles représentent une fraction importante du carbone organique dissous contenu dans les eaux interstitielles des sols (60-70%) [4] et dans les eaux lacustres, fluviales et marines (30-50%) [5] et sont probablement considérées comme les macromolécules organiques naturellement les plus abondantes sur terre (2-3.10¹⁰ tonnes) [6].

Cette fraction du matériel organique, constituée pour une grande part des substances humiques, est composée de mélanges hétérogènes de biopolymères de masses moléculaires comprises entre 500 et 300000 Da.

La formation des substances humiques implique des processus d'humification qui ont lieu dans les sols, les sédiments et dans les eaux naturelles.

Etant donné des périodes très longues des processus de biodégradation des précurseurs organiques et l'exposition de ces produits à l'eau et aux radiations (solaires) dans l'environnement, les substances humiques peuvent être considérées comme « des molécules vieilles » qui, à la fin du processus de biodégradation et d'oxydation ne sont pas susceptibles de subir d'autres transformations à moins qu'elles soient exposées aux autres agents chimiques spécifiques.

Outre le rôle qu'elles jouent dans la fertilité des sols, leur importance dans le transport, l'immobilisation, la biodisponibilité, la dégradation ou la toxicité des substances xénobiotiques dans les sols ou dans les eaux est considérable. Elles doivent ce rôle à leurs caractéristiques chimiques et structurales qui leur confèrent la possibilité de piéger ou de fixer des espèces chimiques variées minérales ou organiques telles que les pesticides, les composés aromatiques polycycliques ou les métaux lourds [7].

II-4 Les sources de substances humiques

La distinction entre les différentes sources de substances humiques s'effectue selon leur processus de formation qui peut être soit naturel soit artificiel. Dans chaque cas, l'intervention de l'homme dans l'obtention des molécules humiques peut varier de la simple extraction au contrôle du procédé [8].

II-4-1 Les substances humiques naturelles

Les substances humiques naturelles sont issues des processus de formation naturels faisant intervenir des transformations chimiques et microbiologiques. Elles se retrouvent dans les sols, dans des formations géologiques spécifiques comme les tourbières, les dépôts de lignite [9] ou dans les produits de transformation de la matière organique par l'homme tel que les fumiers ou le compostage [10]. Dans ce cas, l'intervention de l'homme se limite, généralement, à la seule extraction des matières humiques (sols, tourbes, léonardite) avec une éventuelle extension vers le contrôle du procédé de fabrication (compostage). Les principaux types de substances humiques sont les suivantes :

- Substances humiques de tourbes.
- Substances humiques de léonardite.
- Substances humiques de fumiers.
- Substances humiques de compost.

II-4-2 Les substances humiques artificielles

Les substances humiques artificielles sont issues de procédés de fabrication entièrement contrôlés par l'homme. Des transformations biochimiques effectuées sur des matières carbonées peuvent produire des matières humiques appelées substances humiques «like». Ces processus correspondent à des dégradations contrôlées de substrat organiques par voie microbienne, ils sont réalisés en bio-réacteur avec un mélange de souches défini. Les composés humiques obtenus ne correspondent pas à la diversité présente dans le milieu naturel [8].

II-5 caractérisations chimique et structurale des substances humiques

L'humus et la matière organique en décomposition génèrent un large spectre de molécules organiques impliquant une grande diversité de substances humiques tant par leur structure que par leur composition. Cette variabilité humique repose sur l'origine et la nature des matières organiques et les conditions environnementales permettant leur dégradation [11]. L'extraction des fractions humiques a pour objectif d'isoler un fort taux de matériel humique, en altérant au minimum leur nature initiale. Cependant, elle se présente comme une étape limitante dans

l'étude des substances humiques. L'extraction alcaline est généralement employée mais d'autres solutions peuvent être utilisées, en fonction de la fraction humique à extraire [8].

II-5-1 Composition des substances humiques

La caractérisation de la matière organique nécessite une étape de fractionnement de ces constituants. Cette séparation repose sur la solubilité des molécules dans l'eau en fonction du pH [12]. Outre les substances humiques hydrosolubles obtenues par simple extraction aqueuse, trois fractions sont classiquement mises en évidence [13]:

- L'humine, fraction de couleur noire, insoluble dans l'eau quelle que soit la valeur du pH,
- Les acides humiques (AH), bruns ou noirs, solubles en milieu basique et insolubles dans le domaine des pH acides ($\text{pH} < 2$),
- Les acides fulviques (AF), de couleur jaune, solubles dans l'eau quelle que soit la valeur de pH (Figure II-2).

L'extraction des substances humiques est réalisée à partir de solutions alcalines (soude, pyrophosphate de sodium de 0.1 à 1N). Elle aboutit à la formation d'une phase insoluble, l'humine, et d'une phase soluble. Cette phase soluble présente une couleur brune et son acidification forme deux fractions, un précipité brun floconneux (acides humiques) et un surnageant soluble (acides fulviques).

Les acides humiques peuvent être également subdivisés en fractions plus ou moins condensées :

- acides hymatomélanique,
- acides humiques.

La séparation des substances humiques, peut également être réalisée par chromatographie de perméation. Cette méthode permet de caractériser la distribution moléculaire des fractions humiques en fonction de leur taille. On distingue ainsi :

- Les acides fulviques, fraction de faible poids moléculaire (<1000 Dalton),
- Les acides humiques, fraction de poids moléculaire élevé (de 5000 à 300 000 Da) bruns (peu condensés) et acides humiques gris (condensés)(figureII-2)[8].

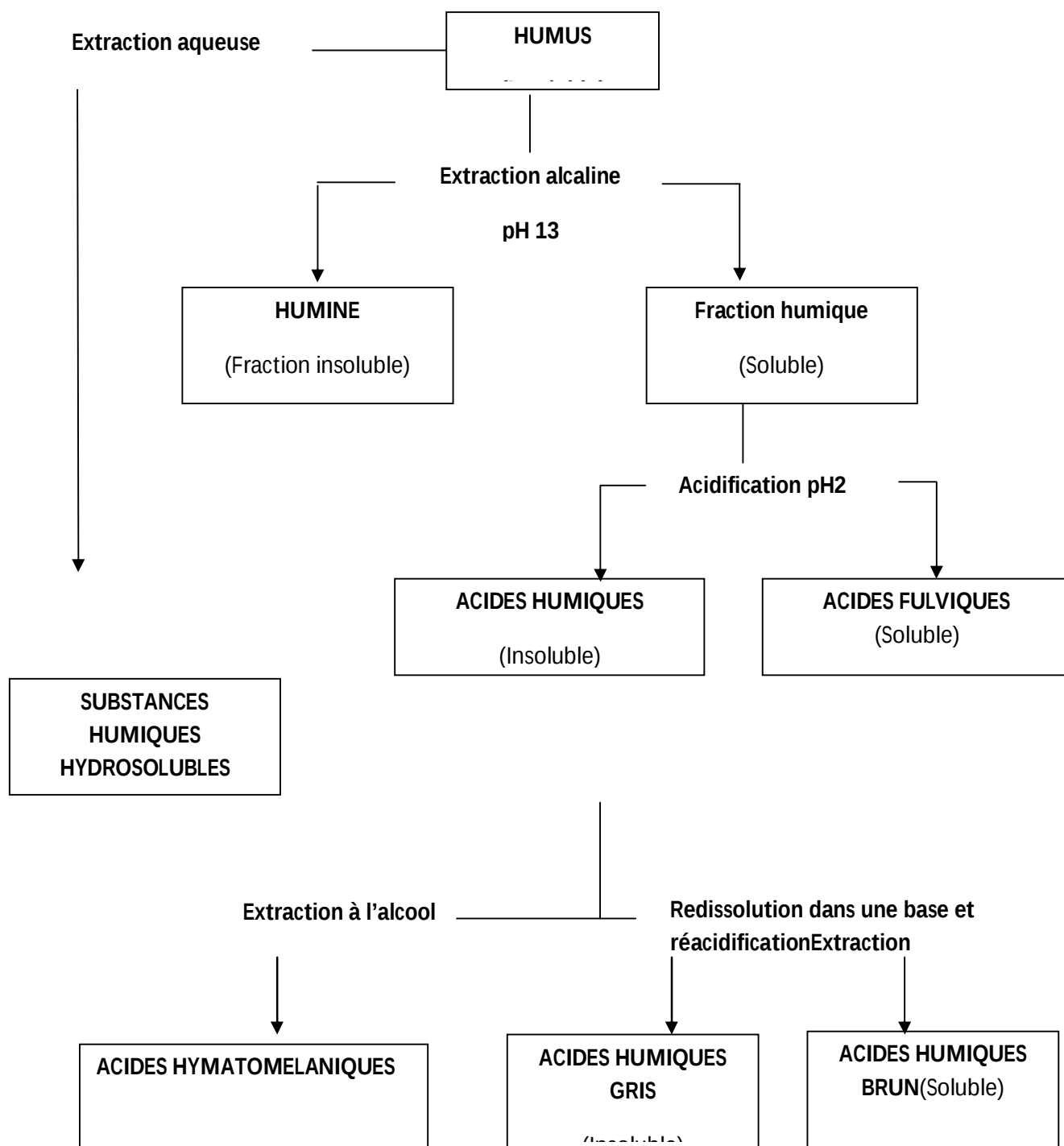


Figure II-2 : Fractionnement des substances humiques.

L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition des SH (Substances Humiques). De part leur nature organique, les substances humiques sont composées de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), de soufre (S) et d'oxygène (O) [14].

Le Tableau II-1 [15] présente les teneurs en carbone, oxygène, azote, hydrogène et soufre des acides fulvique et humique étudiés par Steelink.

**Tableau II-1 : Composition élémentaire des acides humiques et fulviques
(proposé par Steelink (1983)).**

Eléments	Acides humiques (%)	Acides fulviques (%)
Carbone	53,8 – 58,7	40,7 – 50,6
Oxygène	32,8 – 38,3	39,7 – 49,8
Hydrogène	3,2 – 6,2	3,8 – 7,0
Azote	0,8 – 4,3	0,9 – 3,3
Soufre	0,1 – 1,5	0,1 – 3,6

De manière générale, les teneurs en carbone dans les AH sont supérieures aux teneurs en carbone dans les AF. Les teneurs en oxygène suivent une tendance inversée. Les teneurs

plus élevées en O pour les AF sont associées au fait que celles-ci contiennent plus de groupements carboxyliques (COOH) ou d'hydrates de carbone.

Le rapport O/C permet de différencier les AH des AF. Un rapport O/C $\approx 0,5$ est déterminant pour les AH, tandis qu'un rapport O/C $\approx 0,7$ est caractéristique des AF.

Le rapport H/C est inversement proportionnel à l'aromaticité ou au degré de condensation [3].

Les acides humiques et fulviques présentent des spectres infra rouge similaires, qui diffèrent par l'intensité des bandes d'absorptions.

Malgré leur hétérogénéité, des similarités peuvent être observées entre les différentes fractions humiques comme la nature des atomes et des fonctions qui les constituent.

Les principales différences résident dans la taille des molécules, leur composition en groupements fonctionnels et leur degré de ramifications. Les proportions relatives de ces groupements influent directement sur les caractéristiques des fractions humiques et fulviques (tableau II- 2) [16].

La différence de composition des acides humiques peut s'interpréter par la détermination d'un taux d'humification caractérisant la réactivité chimique des substances [17]. Ce taux exprime la proportion relative des groupements aromatiques et carboxyliques et varie proportionnellement à la réactivité des molécules humiques. Le taux d'humification est élevé lorsque les molécules possèdent une forte teneur en groupements carboxyliques et aromatiques polycondensés, de nombreuses structures conjuguées et des radicaux libres. Le taux d'humification est variable selon la nature des sols, de la matière organique et du climat [8].

Tableau II- 2 : Caractéristiques des substances humiques

(Stevenson and Cole, 1999).

	Acide fulvique	Acide humique
Couleur	Jaune	brun
Degré de polymérisation	faible	élevé
Poids moléculaire (Da)	< 1000	300 000
Carbone	45 %	62 %
Oxygène	48 %	30 %
Acidité échangeable	1400	< 500
Degré de solubilité	élevé	faible

II-5-2 Structure des substances humiques

Au regard de la complexité et de l'hétérogénéité du mélange humique, il est difficile d'extraire une fraction pure et la détermination de sa structure s'avère peu réalisable. Seule, l'analyse des structures humiques a permis de mettre en évidence une série de groupements présents dans les différentes molécules humiques. Plusieurs modèles ont été proposés, ils ne présentent en générale que des séquences de structure humique. Ils tiennent compte de la nature aromatique et phénolique des molécules et de la présence de groupements carboxyliques, quinones et de dérivés aminés peptidiques. Parmi ces modèles, le modèle de Stevenson (1982) [18] représente les acides humiques comme des macromolécules aromatiques complexes (figure II-3). Les groupes aromatiques sont substitués par des composés aliphatiques et la liaison de peptides et de sucres aminés explique la présence de l'azote dans ces structures [8].

R5 : H, OH ou OCH

R6 : H ou COOCH₃

n compris entre 10 et 15

Figure II-4 : Monomère constitutif des substances humiques (d'après Schnitzer, 1972).

Piccolo, (1993) [20] estime que la structure des SH n'est pas polymérique mais supramoléculaire, et correspond à l'assemblage de petites molécules par des liaisons faibles (Van der Waals, π - π) en conformation de haut poids moléculaire. L'observation microscopique des substances humiques semble confirmer cette hypothèse. La structure des acides humiques se présente sous forme d'un agrégat de corpuscules globulaires complexe et ramifié (Almendros and Sanz, 1992) [21].

La représentation d'Andreux (1994) [22] propose une structure globale des substances humiques avec un noyau central aromatique et sur lequel sont fixées des chaînes latérales aliphatiques ramifiées (figure II-5). Les principales variations résident dans la répartition des carbones aromatiques et aliphatiques.

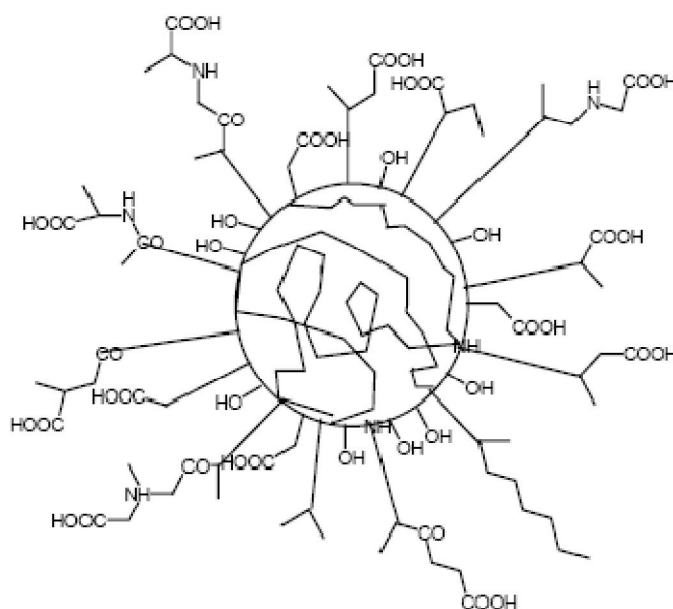


Figure II-5 : Modèle de structure des composés humiques

(Andreux and Munier-Lamy,1994).

Richard (2002) [23] a établi un modèle de structure des substances humiques biomimétiques (figure II-6). Ce modèle représente des particules de haut poids moléculaire correspondant à des composés d'origine glucidique substitués sur les unités terminales des oligomères de cellulose.

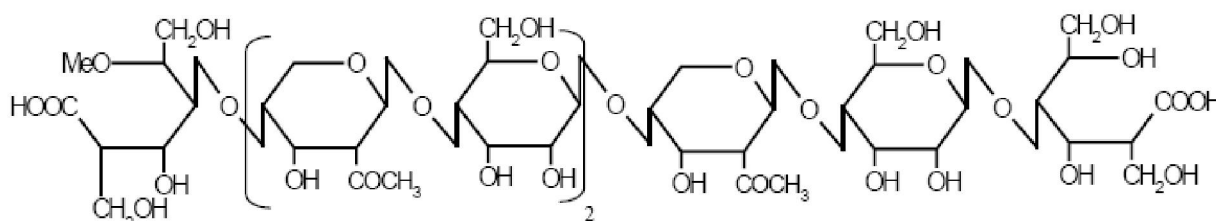


Figure II-6 : Schéma possible de la structure des substances humiques biomimétiques (d'après Richard, 2002).

Au travers de ces différents modèles, deux types de structure peuvent être distingués. Le premier type est directement lié aux processus de formation de SH qui définissent la composition et la taille des divers fragments et introduisent une notion de structure primaire des molécules humiques. Le second type de structure peut être assimilé à une structure secondaire (modèle de Schnitzer et Piccolo). Elle dérive des propriétés chimiques des molécules primaires et de leur capacité à établir des liaisons intra et inter moléculaire et la formation de structure polymérisée ou de complexe supramoléculaire. Globalement, sans obtenir une représentation caractéristique unique, l'étude de la structure des SH

informe sur les composants structuraux et les groupements fonctionnels qui déterminent les propriétés des SH [8].

II-5-3 Propriétés des substances humiques (SH)

La nature acide des groupes fonctionnels confère aux SH un caractère poly-électrolytique de type anionique dont résultent leurs propriétés complexantes vis-à-vis des ions métalliques. Le pH et la concentration des molécules influencent la structure des substances humiques [14] et indirectement leur pouvoir complexant. Grâce aux liaisons d'hydrogènes et de Van der Waals, les molécules s'articulent et prennent des structures hélicoïdales. En solution concentrée, les substances humiques adoptent une structure condensée qui limite le nombre de groupements acides libres pour la complexation. Cette conformation se ramifie lorsque la concentration diminue [24]. Le pH des solutions influe également sur le pouvoir complexant des acides humiques. A pH acide, les substances humiques présentent une structure repliée ayant la propriété de se dérouler en cas d'alcalinisation du milieu [14].

II-6 Capacité des substances humique à former des complexes avec les métaux

II-6-1 Les éléments traces métalliques dans les sols

Les 80 éléments chimiques présents en très faibles quantités dans la croûte terrestre sont appelés éléments traces. Certains de ces éléments peuvent devenir toxiques pour les êtres vivants quand ils se trouvent en faible concentration comme par exemple le (Cd). La plupart de ces éléments sont des métaux (Ex : le cadmium, le plomb, le zinc, le mercure, le nickel, etc...), d'où leur nom d'éléments traces métalliques, plus communément appelés

" métaux lourds ".

II-6-2 Le cuivre

Dans notre étude, nous nous intéressons particulièrement au cuivre et à ces interactions avec l'acide humique. Ce métal a une masse atomique relative de 63,55 g et une masse volumique de 8,9 g/cm³ à 20°C. son point de fusion se situe à 1083°C et son point d'ébullition à 2580°C.

Le cuivre est, dans de petites quantités, indispensable pour tous les organismes, mais avec l'augmentation de sa concentration il devient toxique. En effet, il est plus toxique à l'état libre qu'à l'état complexé. Il est donc intéressant de se pencher sur les complexes stables qu'il forme avec les substances organiques naturelles.

Les formes de cuivre les plus couramment trouvées dans la nature sont les sulfites (chalcopryrite CuFeS₂), les hydroxocarbonates (malachite Cu₂(OH)₂CO₃ et azurite Cu₃(OH)₂(CO₃)₂) et les oxydes (ténorite CuO).

En solution aqueuse, les cations métalliques sont hydratés. Ils sont entourés d'un cortège de molécules d'eau, habituellement au nombre de 4 ou 6. De plus en solution et en présence des ligands inorganiques OH⁻, (CO₃)²⁻, le cuivre peut se présenter sous différentes formes :

Cu²⁺, Cu(OH)⁺, Cu(OH)₂, Cu(OH)³⁻, Cu(OH)⁴⁻, Cu(OH)₃.

Dans les sols, la majorité du cuivre se trouve sous forme insoluble (SAUVE, 2000). En effet l'un des facteurs le plus important affectant le comportement des métaux lourds dans les sols, directement ou indirectement, est le pH. Par exemple, dans les sols calcaires, basiques, le principal responsable de sa rétention est la précipitation sous forme de malachite.

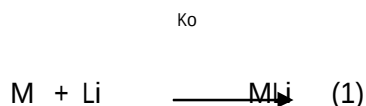
Dans le sol, le cuivre est bien réparti le long du profil et se fixe préférentiellement sur la matière organique (25 à 50 %), les oxydes de fer, de manganèse et les argiles. La répartition du cuivre entre ces différentes fractions est fonction du pH, de la quantité et de la composition de la matière organique d'une part, et des colloïdes minéraux d'autre part. Le cuivre migre peu, sauf dans des conditions de mauvais drainage ou en milieu très acide.

II-6-3 Hétérogénéités des systèmes Cu^{+2} – acide humique

L'acide humique est une macromolécule ayant un nombre important de sites pouvant complexer des ions métalliques. Ces sites peuvent être de même nature ou de nature chimique différente.

En général, dans les études de complexation impliquant des ligands macromoléculaires, il est souvent considéré que chaque ion métallique est complexé par un seul site avec une constante de stabilité intrinsèque k_i . Dans le cas des macromolécules monofonctionnelles, toutes les constantes de stabilité intrinsèques sont équivalentes (complexation homogène) et dans le cas des macromolécules avec des sites de nature différente (complexation hétérogène), une distribution des constantes de stabilité intrinsèques k_i , avec une probabilité relative au poids de chaque site par rapport à l'ensemble des sites complexants, est souvent considérée. La grande difficulté pour caractériser la complexation macromolécule-ion métallique est de pouvoir obtenir ces constantes de stabilité microscopiques [25,26].

La complexation d'un site arbitraire Li d'une macromolécule quelconque par un ion métallique M peut être représentée par



avec K_o : constante d'équilibre de la réaction (1) et qui représente la constante de complexation thermodynamique.

Bien qu'à notre connaissance la variation des constantes de stabilité de tels systèmes avec la concentration d'agents complexants n'a pas fait l'objet d'une étude détaillée, celle qui est observée dans le processus de complexation à la suite des variations des rapports $[\text{HA}]/[\text{M}^{2+}]$, est susceptibles de changer l'état d'agrégation des macromolécules [27].

Comme les molécules d'acides humiques possèdent différents groupes fonctionnels, qui sont de véritables sites complexant et qui réagissent différemment avec des ions métalliques en formant des complexes de stabilité différente, des valeurs des constantes de stabilité apparentes déterminées, doivent être considérées comme des valeurs moyennes des constantes de stabilité microscopiques d'interaction entre Cu^{2+} et les différents sites complexants de molécules d'acides humiques. Ainsi, leurs valeurs dépendront certainement de la nature de ces groupes et des autres facteurs tels que l'encombrement stérique et la concentration d'acide humique.

II-7 Etude bibliographique sur la dégradation photocatalytique des espèces humique

Depuis les premières expériences de photocatalyse en oxydation ménagée il y a plus de trente cinq ans [28], de nombreuses équipes ont étudié la dégradation d'une grande quantité de composés organiques dans l'eau. Blake [29] a recensé plusieurs centaines de molécules organiques déjà traitées par photocatalyse.

Les substances humiques sont hydrophobes, elles sont donc très facilement adsorbées sur du TiO_2 . Les cinétiques d'adsorption sont rapides et l'équilibre est atteint en moins d'une demi heure avec des concentrations en TiO_2 de 1 g/L et des concentrations en acides humiques allant jusqu'à 100 ppm [30].

La constante d'adsorption des acides humiques sur TiO_2 est 200 fois supérieure à celle constatée pour l'acide salicylique [30]. Cela peut s'expliquer par la présence de nombreux groupes fonctionnels à la surface des substances humiques facilitant la chimisorption sur les grains de TiO_2 . Lorsque la surface du dioxyde de titane est saturée, les auteurs ont rapporté que le nombre maximal de molécules d'acide humique liées à TiO_2 est de 0,0026 mol/g de TiO_2 .

A l'exception de certains auteurs [31], la plupart des équipes [30,31] ont constaté l'impossibilité de décrire les cinétiques d'adsorption des acides humiques avec le modèle de Langmuir. Cela s'explique par les phénomènes de surfaces complexes observés avec les acides humiques (chimisorption, formation de complexes de surface, adsorption dissociative).

leur forte affinité avec la surface de TiO_2 et la nature hétérogène des échantillons d'acides humiques.

L'affinité des acides humiques avec TiO_2 étant importante, la compétition entre ces substances et les autres composés en solution modifie les cinétiques de dégradation. Certains auteurs ont constaté que la présence de substances humiques pouvait, dans le cas de dégradation par photolyse, augmenter les cinétiques de dégradation de polluants [32].

Cela s'explique par la possibilité de formation de radicaux hydroxyles lorsque les substances humiques sont soumises à un rayonnement lumineux (phénomène naturel de génération de radicaux hydroxyles dans les cours d'eau). Les acides humiques se comportent alors comme des photosensibilisateurs. Certains auteurs ont même décrit la possibilité d'élaborer un procédé catalytique Acides Humiques/ TiO_2 [33]. Cependant, la présence de substances humiques peut aussi provoquer une forte diminution de la vitesse de dégradation de composés polluants [32,34, 35], voire une inhibition complète de TiO_2 à partir de 30 mg/L, les substances humiques jouant le rôle de pièges à radicaux. Elles consomment ainsi les radicaux hydroxyles formés à la surface du TiO_2 où elles sont adsorbées et inhibent la dégradation des polluants présents en solution.

Plusieurs auteurs ont essayé de purifier l'eau de ces substances humiques par photocatalyse, principalement en vue de production d'eau potable (par exemple en Irlande où l'eau est très riche en substances humiques naturelles). Les modèles traditionnellement employés en photocatalyse hétérogène ne semblent pas s'appliquer à la dégradation de substances humiques. Le modèle de Langmuir Hinshelwood se révèle inadapté [30,36]. Palmer *et al.* [36] ont même montré que pour une concentration en acides humiques supérieure à 30 ppm, la vitesse de dégradation initiale décroît avec la concentration. Le facteur d'écran a pourtant été déclaré négligeable. L'effet est donc expliqué par deux hypothèses :

- à haute concentration d'acides humiques, les sous-produits de dégradation sont concentrés en solution et parviennent à se recombinaient entre eux, formant de nouvelles substances humiques.

- les substances humiques à forte concentration ont entraîné une coagulation de TiO_2 en poudre et provoqué une précipitation du catalyseur réduisant ainsi sa concentration en solution (initialement fixée à 1 g/L).

Enfin, Palmer *et al.*[37] ont pu mettre en évidence l'existence de deux domaines distincts lors de la dégradation photocatalytique d'acides humiques. D'abord, le carbone organique total (COT) décroît doucement puis après environ deux heures d'irradiation, la décroissance du COT semble suivre une cinétique de pseudo premier ordre.

Référence

[1] P. Gossart, thèse doctorale de l'Université de des Sciences et Technologies de Lile, 2002.

[2] A.R. Prévot, Humus, Ed. de la Tourelle, St Mandé, 1980.

[3] Pascal Gossart de l'Université des Sciences et Technologies de Lille . 2001.

[4] G.M. Woodwell, R.H. Whittaker, W.A. Reiners, G. Likens, C.C. Delwiche, & D.B. Botkin, *Sci.*, 199, 141, 1978.

[5] E.M. Thurman, R.L. Malcolm, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 463, 1981.

[6] M.M. Knonova, *Soil Org. Matters*, Pergamon Press, Oxford, 1966.

[7] F. Twagiramungu, thèse doctorale de l'Université de Gent, 2003.

[8] B. Eyheraguibel, thèse doctorale de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.

[9] G. J. Lawson, D. Stewart, *Humic Substances II: In Search of Structure*, J. Wiley-Interscience, New York, 641, 1989.

[10] N. Senesi, G. Brunetti, *Chemical, & Physico-chemical Parameters for Quality Evaluation of Humic Substances Produced during Composting*. In *The Science of Composting*, European Commission International Symposium. B. L. a. T. P. E. Sequi. Glasgow, Blackie Academic & Professional: 195-212, 1996.

- [11] S .Pal .Plant and Soil 16: 11-15. (1992).
- [12] Schnitzer and S. U. Khan , Soil organic matter. New York, Elsevier Scientific Publ. (1978).
- [13] MacCarthy et al , Humic substances in and crop sciences: Selected readings. Madison, Wisconsin, Soil Sci. Society of America. soil(1990).
- [14] M.Schnitzer, Soil Science Society of America Journal, 42 pp 591-596. (1978).
- [15] C .Steelink., Humic substances in soil, sediment, and water, New York pp 457-476. (1983).
- [16] Stevenson and M. Cole Cycle of soil. New York, John Wiley and sons Inc. (1999).
- [17] Barancikova. Geoderma 78(3-4): 251-266. (1997)
- [18] F. J .Stevenson,. Humus Chemistry. New York, Wiley. (1982).
- [19] M. Schnitzer,. Humic substances in the Environment. Newyork, Marcel Dekker. (1972).
- [20] Piccolo. humic substances in terrestrial Ecosystems.Amsterdam Elsevier (1993).
- [21] Almendros, and J. Sanz . Geoderma 53(1-2): 79-95. (1992).
- [22] Andreux andC. Munier-Lamy . PédologieVI: 109-134. (1994).
- [23] Thèse : Richard, J. F. Caractérisation de substances humiques-like, comparaison avec des substances humiques naturelles. Toulouse, Institut National Polytechnique: 156 (2002).
- [24] J.R. Bailly, thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 392, 1985.
- [25] J.L. Garcés, F. Mas, J. Galceran, J. Salvador, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 94 (1998) 2783.
- [26] R.F.M.J. Cleven, P.M. Wolfs, H.P. van Leuwen, in Metal Speciation, Separation and Recovery (Eds : W.Peterson, R. Passino), Lewis Publishers, Chelsea 1987.
- [27] J. Buffle, Anal. Chim. Acta, 118 (1980) 29.
- [28] M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences

de Paris, tome 270 (1970), 138-141.

[29] D.M. Blake, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous

Compounds from Water and Air (2001) (en ligne), disponible sur :

http://www.nrel.gov/biomass/renew_efficient.html

[30] F.L. Palmer, B.R. Eggins, H.M. Coleman, Journal of Photochemistry and

Photobiology, A : Chemistry, volume 148 (2002), 137-143.

[31] M. Beckbölet, G. Ozkosemen, Water Research, volume 33 issue 6, (1996), 189 -194.

[32] Marinas, C. Guillard, J.M. Marinas, A. Fernado-Alba, A. Aguëra, J.-M.

Herrmann, Applied Catalysis B: Environmental, volume 34, (2001), 241-252.

[33] Y. Cho and W. Choi. Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry,

volume 148 (2002), 129-135.

[34] M.A. Tarr, M.E. Lindsey, J. Lu, G. Xu, International Conference on Remediation of

Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 2nd, Monterey, California May 22-25 2000,

(2000) 181-186.

[35] A.J. Schindelin, F.H. Frimmel, Environmental Science and Pollution Research

International volume 7, issue 4, (2000), 205-21.

[36] J. Wisniowski, D. Robert, J. Surmacz Gorska, K. Miksch, J.V. Weber, Journal of

Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry, volume 152 (2002), 267-273.

[37] F.L. Palmer, B.R. Eggins, H.M. Coleman, Journal of Photochemistry and

Photobiology, A : Chemistry, volume 148 (2002), 137-143.

CHAPITRE III

III-1 Matériaux utilisé dans cette étude

III-1-1 Le catalyseur TiO_2

Le catalyseur utilisé est le TiO_2 dégussa P25 formé d'un mélange anatase/rutile (80%, 20%), sa surface spécifique est de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. La taille des ces particules est comprise entre 20 et 30 nm.

Les interactions entre l'acide humique et le TiO_2 sont étudié en fonction de plusieurs paramètres : concentration de l'acide humique, son pH et sa température.

III-1-2 Préparation des solutions d'acide humique

L'acide humique utilisé est un produit commercial de marque Aldrich. Les solutions d'acide humique sont obtenues par la dissolution de 0,5 g/L d'acide humique dans 1 L d'eau distillée. Cette solution est maintenue en agitation pendant une nuit. La solution est en suite centrifugée pour éliminer les particules en suspension qui ne sont pas dissoutes, (Ces particules sont considérées comme des impuretés contenues naturellement dans notre acide humique). Les solutions d'acide humique sont centrifugées à 2000 tr/min pendant 1 heure, puis stockées à l'obscurité.

III-1-3 Evolution du pH des solutions d'acide humique

Malgré la dénomination d'acide pour ce composé, la valeur de son pH est généralement proche de 7 (composé équilibré), elle peut même dépasser cette valeur aux grandes concentrations de ce composé. L'acide humique précipite en milieu acide pour des valeurs de pH inférieurs à 2 [1]. Il a été remarqué que le pH naturel de l'acide humique varie en fonction de sa concentration, comme décrit dans le tableau III- 1.

Tableau III-1 : Variation du pH en fonction de la concentration des solutions d'acide humique.

[HA] mg/L	20	40	60	80	100
pH	6,56	6,84	7,24	7,37	7,7

Nous avons opté de stabiliser la valeur du pH, de toutes les solutions, à 7. En plus d'étudier l'interaction acide humique-TiO₂ au pH de 7 (proche de son pH naturel), nous nous plaçons à 2 autres valeurs du pH : en milieu acide à pH=3 et en milieu basique à pH=10.

III-1-4 Balayage des solutions d'acide humique en UV-Visible

Les solutions d'acide humique, de différentes concentrations, sont analysées par spectroscopie UV-Visible entre 200 et 600 nm. Il a été remarqué que le maximum d'absorption de ces solutions varie en fonction de sa concentration et de son pH.

La figure III-1 montre le balayage dans le domaine UV-Vis d'une solution à 100 mg/L dans différents milieux (naturel, acide et basique). Ces solutions présentent différentes $\lambda_{\max}$ ainsi que différentes valeurs de l'absorbance maximale en fonction du pH.

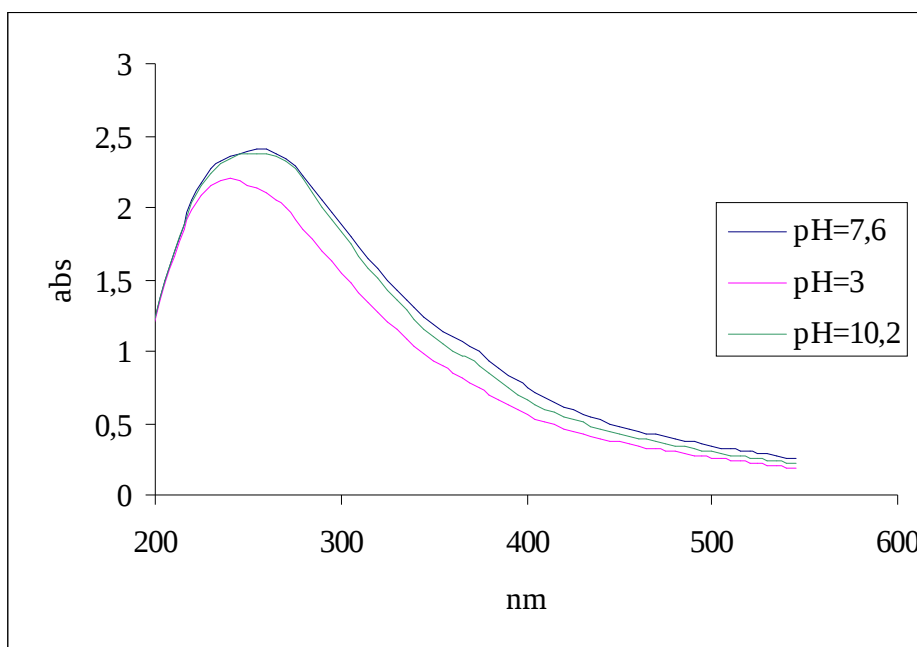


Figure III-1 : Balayage UV-Vis d'une solution d'acide humique à 100 mg/L dans différents domaines.

Le tableau III-2 rassemble les valeurs de $\lambda_{\max}$ et celles des absorbances maximale des solutions d'acide humique à 100 mg/L à différents pH.

Tableau III-2 : Valeurs des $\lambda_{\max}$ et des absorbances d'une solution d'acide humique à 100 mg/L dans différents milieux (acide, naturel et basique).

pH	3	7,6	10,25
$\lambda_{\max}$ (nm)	255	270	270
Abs	2,085	2,253	2,289

Les valeurs de $\lambda_{\max}$ et des absorbances dans les milieux basique et naturel sont quasi identiques. En milieu acide, les valeurs de $\lambda_{\max}$ se déplacent de 270 à 255 nm, l'absorbance de l'acide humique à pH=3 est inférieure à celle observée aux pH de 7 et 10.

L'absorbance de l'acide humique à la longueur d'onde $\lambda=270$ nm, traduit les transitions électroniques ($n \rightarrow \pi^*$) dans les groupements carbonyle de l'acide humique.

Par ailleurs, il est signalé, dans la littérature, l'utilisation des données d'absorbance à la longueur d'onde $\lambda=430$ nm [2], pour évaluer le taux de décoloration des espèces humiques par des procédés d'oxydation avancée, ainsi que l'utilisation des données à $\lambda=254$ nm comme indicateur de l'évolution du Carbone Organique Totale dans la macromolécule (COT) [3].

II-1-5 Spectre IR de l'acide humique

Par rapport aux faibles bandes d'absorption observées dans la région de l'ultraviolet et du visible, les spectres infrarouge de l'acide humique contiennent une variété de bandes spécifiques à leurs structures moléculaires et qui sont représentées sur la figure III-2.

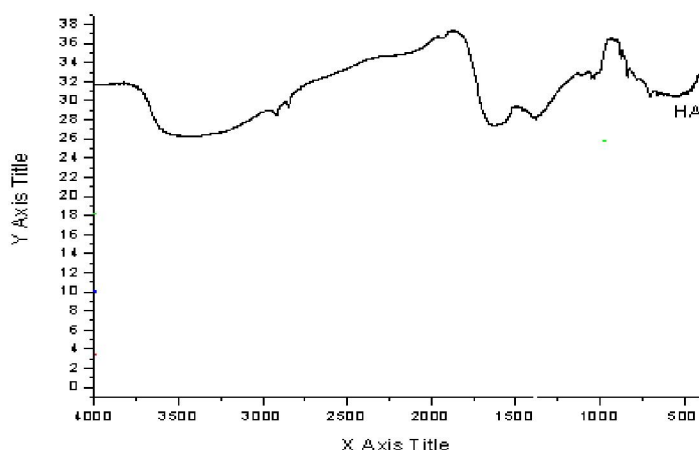


Figure III-2 : Spectre infra rouge de l'acide humique.

Les résultats montrent que les bande située à 1735 et 1785 cm^{-1} dans l'acide humique sont reliées aux esters. La présence une bande aux environs de la région de 1524 cm^{-1} est reliée à l'amide II.

Ensuite une faible bande observée vers 1385 cm^{-1} correspond à une bande d'absorption asymétrique del'ion carboxylate (COO^-).

entre 2950 et 2850 cm^{-1} , on observe des bandes de vibration caractéristiques de la liaison C-H.

III-2 Procédures expérimentales

III-2- 1 Adsorption de l'acide humique sur TiO_2

L'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 est réalisée en introduisant notre matériau, le dioxyde de titane, à une concentration égale à 2,5 g/L, dans des solutions d'acide humique de concentrations qui varient entre 25 et 400 mg/L. Le volume total des solutions est de 20 mL. Les mélanges sont maintenus sous agitation magnétique durant 150 min à température constante ($27 \pm 1^\circ\text{C}$) et en absence de la lumière.

Les solutions sont par la suite centrifugées à 3000 tr/min pendant 30 min, les surnageants sont récupérés et dosés par UV-Vis.

III-2-2 Effet de la température sur l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2

L'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 aux températures de 4°C et 12°C est comparée à celle obtenue à 27°C. Les échantillons à étudier sont introduits dans un milieu thermostaté, le dioxyde de titane est rajouté aux suspensions une fois la température de consigne atteinte.

III-2-3 Effet de la présence de cuivre sur l'adsorption

Nous proposons de regarder l'effet de la présence du cuivre sur l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 . Il a été remarqué que l'ajout du cuivre, à différents pourcentages, aux solutions d'acide humique provoque la précipitation de ce dernier. Nous avons, par conséquent, procédé à l'introduction du cuivre dans les solutions d'acide humique sans dépasser une valeur limite pour la concentration du métal en solution, de manière à laisser tout les constituants de la solution (acide humique+cuivre) miscibles dans l'eau.

Des solutions de CuSO_4 sont utilisées pour introduire le cuivre dans les solutions d'acide humique aux pourcentages de 1, 2, 5 et 7,5% par rapport aux concentrations d'acide humique en solution. Les isothermes d'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 en présence de cuivre sont étudiées dans la gamme de concentrations entre 25 et 400 mg/L en acide humique. Nous avons également étudié l'effet de l'anion compensateur du

cuivre sur l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 , pour cela nous avons remplacé le CuSO_4 par CuCl_2 .

III-2-4 Dispositif d'irradiation

Après l'étape d'adsorption, le mélange acide humique/ TiO_2 est irradié avec des rayonnements UV-Visible en vue de dégrader photocatalytiquement la macromolécule. Cette étape a lieu grâce au dispositif illustré sur la figure III-3.

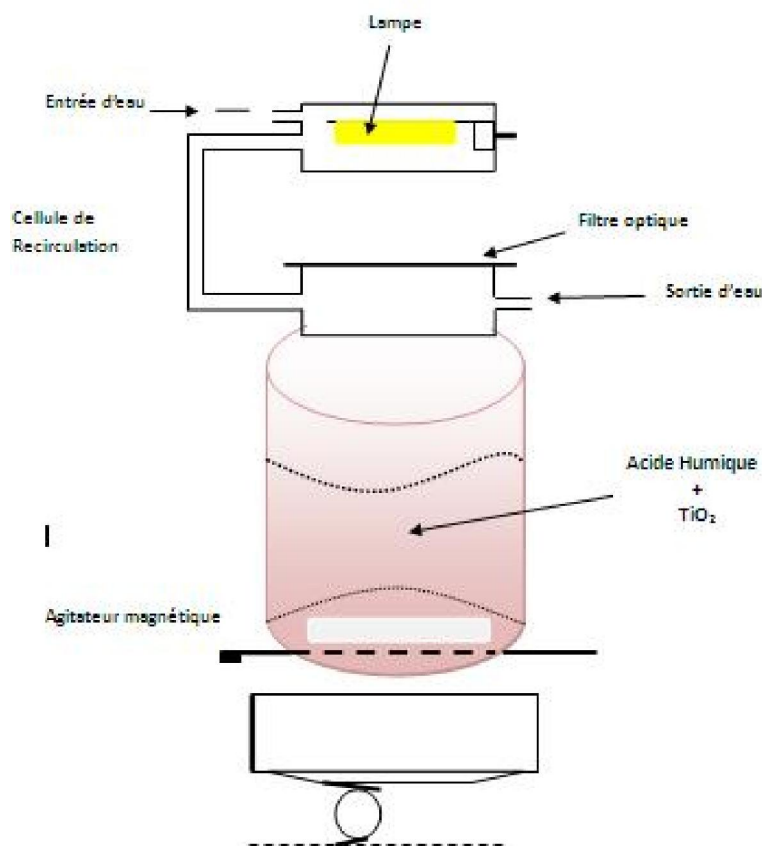


Figure III-3 : Dispositif d'irradiation photocatalytique utilisé dans cette étude.

Le réacteur est disposé au dessous de la lampe à vapeur de mercure HPK 125 W, dont le spectre d'émission est présenté sur la figure III-4. 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.

Des filtres sont utilisés pour sélectionner les gammes UV souhaitées. Ainsi le filtre pyrex coupe les radiations aux longueurs d'ondes inférieures à 290 nm permettant aux radiations UV-A et UV-B de passer, tandis que le filtre quartz permet d'avoir les radiations sur toute la gamme 200 – 400 nm (UV-A, UV-B, UV-C).

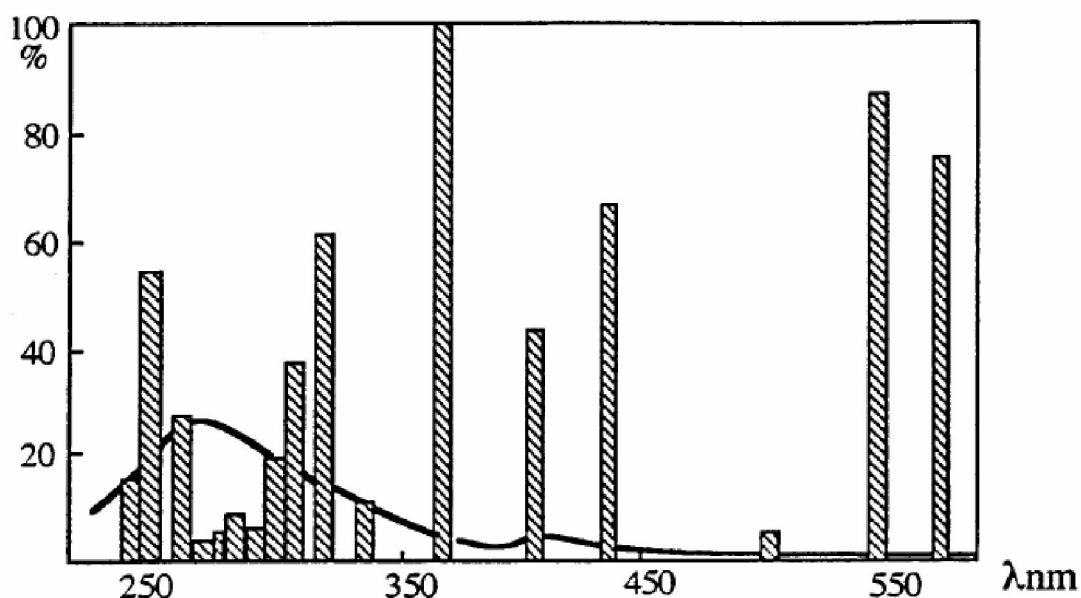


Figure III-4 : Spectre d'émission de la lampe HPK125W.

III-2-5 Mesure des intensités lumineuses

L'intensité lumineuse est mesurée à l'aide d'un radiomètre, Gentec-TPM 310. Il est équipé d'un capteur, le Gentec PS 310, mesurant l'intensité de la lampe sur toute la gamme 200-400 nm. Le capteur est disposé, par rapport à la source lumineuse, à la même distance séparant celle-ci de la surface d'entrée de la lumière dans le réacteur. Dans notre cas cette distance est égale à 4 cm (figure III-3).

L'intensité lumineuse de la lampe HPK125 W varie en fonction de la distance lampe-surface d'entrée des irradiations dans le réacteur. Le tableau suivants (III-3) présente les valeurs de l'intensité lumineuse sur la gamme 200-400 nm, aux différentes distances séparant la source lumineuse de la suspension TiO₂-acide humique.

Tableau III-3 : Valeurs de l'intensité lumineuse de la lampe en fonction des distances lampe-suspension TiO₂-acide humique.

UV-B				
Distance lampe-Suspension acide humique-TiO ₂ (cm)	3	4	8	12
Intensité (mW/cm ²)	85,98	78	38,22	20,7
UV-C				
Distance lampe-Suspension acide humique-TiO ₂ (cm)	4		6	
Intensité (mW/cm ²)	97,6		78	

Références

- [1] Chih Hsiang Liao, Ming Chun Lu, Shyh Hsiung Su, Chemosphere 44 (2001) 913-919.
- [2] Ceyda Senem Uyguner, Miray Bekbolet. Catalysis Today 101 (2005) 267–274.
- [3] I.N. Najm, N.L. Patania, J.G. Jacangelo, S.W. Krasner, J. Am. Water Works Assoc. 86 (6) (1994) 98.

CHAPITRE IV

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus dans les différentes étapes de notre travail. Ces résultats seront discutés et comparés avec d'autres travaux se rapportant à l'élimination de l'acide humique par des méthodes d'oxydation avancées.

IV-1 Adsorption

Les résultats de l'adsorption de l'acide humique sur le TiO_2 dans les milieux naturel, acide et basique sont représentés sur la figure IV-1. A la vue de nos isothermes, il apparaît clairement que l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 est favorisée en milieu acide. Une adsorption identique (faible) est et revanche observée pour les milieux naturel et basique.

Les isothermes d'adsorption obtenues sont de type 1 (L). Elles traduisent de fortes interactions adsorbat-adsorbant avec la formation d'une monocouche d'acide humique sur la surface de TiO_2 . Le PZC du dioxyde de titane est de 6,3. A un pH supérieur à cette valeur, la surface de notre matériau est chargée négativement, de la même manière que l'acide humique aux pH naturel et basique. Des forces de répulsion apparaissent entre les deux éléments, empêchant de fortes interactions entre eux. Dans notre cas le taux d'adsorption maximal de l'acide humique sur le dioxyde de titane à pH naturel de la macromolécule (pH=7,6) est de 13,7 mg/g. Cette adsorption est expliquée par la coexistence, sur la surface du TiO_2 , de deux sites d'adsorption de charges différentes l'un de charge positive (TiOH_2^+), l'autre de charge négative (TiO^-). Une attraction électrostatique peut alors avoir lieu entre les sites de charges positives et les charges négatives de l'acide humique [7].

En milieu basique (pH=9,95), le taux d'adsorption maximal de l'acide humique sur le dioxyde de titane est de 11,25 mg/g, cette adsorption serait due a des interactions spécifiques (non-coulombiennes) entre les de groupement fonctionnel de l'acide humique et les sites présents à la surface du catalyseur [16]. Les propriétés hydrophobe de l'acide humique liée a la présence de groupements salicylate favorise le mécanisme de fixation de l'acide humique à la surface de TiO_2 .

A pH 3, la surface du TiO_2 est chargée positivement, la charge de l'acide humique, elle est toujours négative. Une forte interaction entre le matériau et l'acide humique a lieu conduisant à une augmentation de la quantité d'acide humique adsorbé à la surface de TiO_2 .

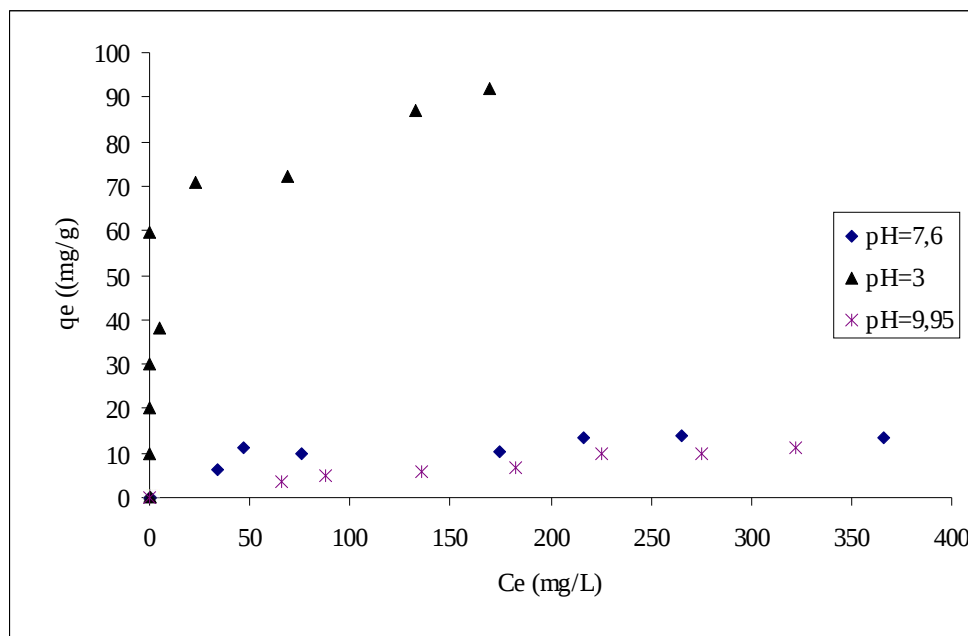


Figure IV-1 : Adsorption de l'acide humique sur TiO_2 à différents pH.

Les macromolécules d'acide humique peuvent réagir de plusieurs manières avec la surface de TiO_2 , il est signalé dans la littérature que les groupements phénolate et carboxylate forment de très forts complexes avec le dioxyde de titane [6].

Le pourcentage d'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 diminue à mesure que la concentration de l'adsorbat à l'équilibre augmente. Le tableau IV-1 montre les valeurs des quantités maximales adsorbées d'acide humique sur TiO_2 aux différents pH des solutions. Il est clair que l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 est dépendante du pH, ceci a également été observé sur d'autres types de matériaux tels que l'oxyde de fer [12]. Ce dernier matériau est caractérisé par une surface spécifique plus importante que celle du TiO_2 ($94 \text{ m}^2/\text{g}$) ainsi qu'un PZC de 9,3, ce qui lui permet d'avoir une charge de surface positive même au pH naturel de la macromolécule (7,6).

Nous pouvons donc résumer les interactions de l'acide humique avec la surface du dioxyde de titane selon deux modes :

Interaction coulombiennes entre les charges négatives de l'acide humique et les charges positives de la surface du TiO_2 , ces réactions coulombiennes ont lieu à pH acide et naturel de la molécule d'acide humique, elles sont plus fortes en milieu acide compte tenu du nombre élevé de charges positives développé à la surface de TiO_2 à $\text{pH} < \text{PZC}$,

Interaction spécifique non coulombienne entre les groupements hydrophobes de l'acide humique et la surface du TiO_2 , ces interactions ont lieu à pH basique.

Tableau IV-1 : Quantités maximale adsorbées d'acide humique sur TiO_2 en fonction du pH des solutions.

pH	3	7,6	9,95
q_e (mg/g)	92	13,4	11,25

La littérature signale également l'adsorption de différents acides humiques sur des silices modifiées par le titane, il ressort de ces études que l'adsorption de l'acide humique sur ces matériaux est dépendante du pH mais aussi de la structure de l'acide humique lui-même. Des échantillons humiques à haut pourcentage d'aromaticité s'adsorbent fortement sur le matériau Si-Ti, mais leur photodégradation est limitée, tandis que d'autres à faible pourcentage d'aromaticité ne s'adsorbent que faiblement, mais sont hautement dégradés par photocatalyse [1]. Bekbolet et al ont également reporté des résultats concenranant l'adsorption d'espèces humique sur le dioxyde de titane [4, 5]. Contrairement à notre cas, ces auteurs signalent une isotherme d'adsorption AH- TiO_2 de type S où la saturation n'est pas atteinte (instauration de la surface de TiO_2 permettant ainsi des interactions adsorbat-adsorbat). Selon ces auteurs, plusieurs types d'interaction acide humique- TiO_2 peuvent avoir lieu du fait de l'hétérogénéité de la molécule humique.

IV-1-1 Analyse Infra Rouge

Les spectres IR du dioxyde de titane avant et après adsorption sont représentés sur la figure IV-2.

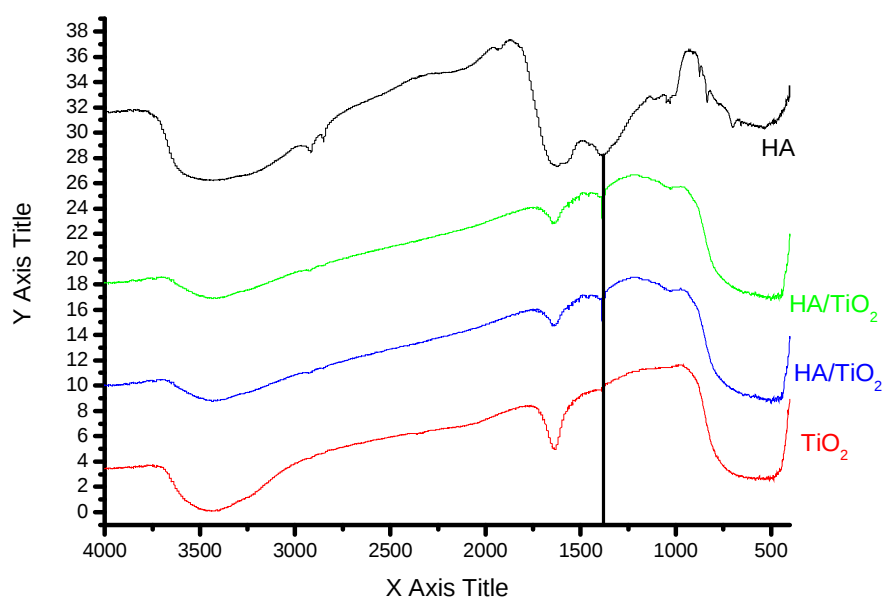


Figure IV-2 : Spectres IR de TiO₂ après adsorption de l'acide humique.

La bande à 1375 cm⁻¹ qui représente les vibrations du groupement carboxylate est bien présente sur le spectre IR du TiO₂ ce qui confirme l'adsorption de l'acide humique sur le matériau.

IV-1-2 Modele de Langmuir et de Freundlich

Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont appliqués aux résultats de nos adsorptions pour étudier le mode d'interaction entre l'acide humique et le dioxyde de titane (voir annexe).

Modele de Langmuir

L'équation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e)$$

Pour déterminer les valeurs de q_m et de b , nous utilisons la forme linéaire du modèle de Langmuir :

$$C_e/q_e = 1/b \cdot q_m + C_e/q_m$$

La figure IV-3 présente l'isotherme de Langmuir relatif à l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 aux pH de 3 et de 7,6. La forme des deux isothermes est linéaire avec des pentes égales à 0,0645 pour l'adsorption en milieu naturel (pH=7,6) et à 0,0107 pour l'adsorption en milieu acide (pH=3).

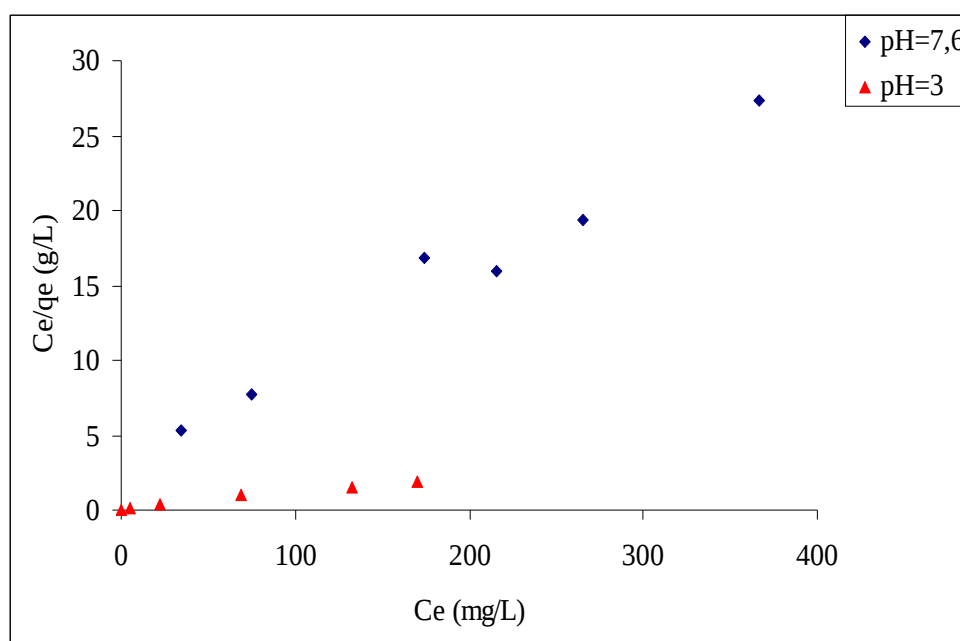


Figure IV-3 : Isotherme de Langmuir relatif à l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 aux pH de 3 et de 7,6.

Les valeurs de q_m et de b (constante du modèle de Langmuir) pour l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 pour les deux pH (3 et 7,6) sont calculées et rassemblées dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Valeurs de q_{max} et de b relatives à l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 aux pH de 3 et de 7,6 calculées par le modèle de Langmuir.

pH	3	7,6
q_m (calculée)(mg/g)	93,45	15,5
Q_m expérimentale (mg/g)	92	13,4
b	1	0,02
R^2	0,99	0,97

Les valeurs de q_m (aux pH de 3 et 7,6), calculées par le modèle de Langmuir, sont quasiment égales aux valeurs trouvées expérimentalement, ce qui implique que le modèle de Langmuir s'applique convenablement à l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 .

De plus, la valeur de (b) à pH 3 est largement supérieure à celle trouvée pour le pH 7,6 ce qui confirme la forte interaction acide humique- TiO_2 en milieu acide.

IV-1-3 Effet de la température sur l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2

L'effet de la température sur l'interaction acide humique- TiO_2 est effectué pour 4 concentrations de l'adsorbat à son pH naturel à 3 températures (4, 12 et 27°C). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Quantités d'acide humique adsorbé sur TiO₂ à différentes températures.

Ci (mg/L)	50	100	200	400
qe (mg/g)				
277°K	9,78	13	13,7	27,56
285°K	8,69	13,97	9,75	14,49
300°K	10	9,82	10,33	13,4

L'effet de la température sur l'adsorption de l'acide humique sur TiO₂ semble avoir des effets modérés à forts selon la concentration des échantillons.

- Pour les solutions diluées (50 mg/L):

Aucun effet de la température n'est noté, les quantités d'acide humique adsorbées sur TiO₂ sont équivalentes aux températures de 4, 12 et 27°C,

- Pour les solutions moyennement concentrées (100 – 200 mg/L) :

Dans cette gamme de concentration, la température semble avoir un effet modéré sur l'adsorption de l'acide humique sur le dioxyde de titane. La quantité adsorbée augmente (faiblement : ~ 4 mg/g) aux basses températures, ce qui explique une réaction exothermique.

- Pour les solutions fortement concentrées (400 mg/L) :

A cette concentration, l'effet de la température est plus marqué sur l'adsorption de l'acide humique par TiO_2 . La quantité d'acide humique adsorbée augmente de deux fois lorsque la température passe de 27 à 4°C. Dans ce cas la réaction est fortement exothermique.

Un résultat analogue est trouvé pour l'adsorption de l'acide humique sur la bentonite purifiée [2]. Sur ce matériau l'adsorption de l'acide humique est améliorée aux basses températures, l'argile non purifiée donne un résultat contraire, où l'acide humique est fortement fixé aux températures élevées. A noter que l'argile fixe plus d'acide humique que le dioxyde de titane, ceci pouvant être expliqué par la surface spécifique de l'argile qui est plus importante que celle du TiO_2 .

IV-1-4 Effet de la présence de métaux sur l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2

Les isothermes d'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 en présence de cuivre (1, 2, 5 et 7,5 % de cuivre par rapport à la concentration d'acide humique) sont présentées sur la figure IV-4.

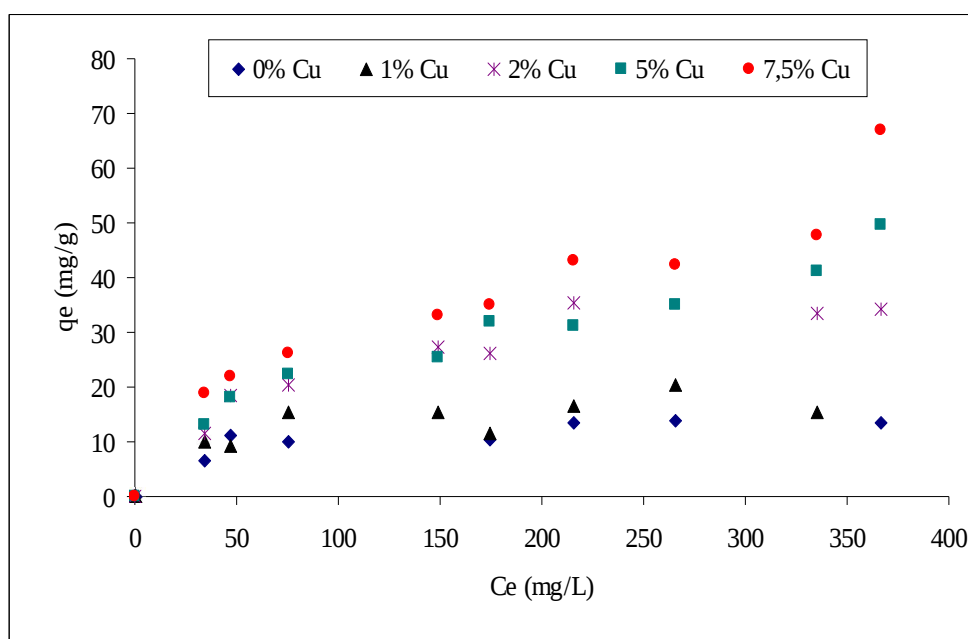


Figure IV-4 : Adsorption de l'acide humique sur TiO_2 en présence de Cu à 1, 2, 5 et 7,5%.

Il est à remarqué que la présence de cuivre améliore nettement la quantité d'acide humique adsorbé à la surface de TiO_2 . Le tableau IV-4 présente les quantités maximales d'acide humique adsorbé sur TiO_2 en fonction du pourcentage de Cu présent en solution.

Tableau IV-4 : Quantités maximales d'acide humique adsorbé à la surface de TiO_2 en présence de Cu à 1, 2, 5 et 7,5%.

Conc Cu	0%	1%	2%	5%	7,5%
Qe (mg/g)	13,4	15,3	34,11	49,6	66,75

Si l'augmentation de la quantité d'acide humique fixé sur TiO_2 est minime en présence de 1% de Cu, elle devient importante en présence de 2, 5 et 7,5% de métal (augmentation de 60% dans le 1^{er} cas et de 73% dans le 2^{ème} et 80% dans le 3^{ème}).

Les isothermes d'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 en absence de Cu et en présence de ce dernier aux pourcentages de 1 et de 2% sont de type 1 (L). En revanche, ces isothermes sont de type (S) en présence de 5 et de 7,5% de cuivre. Cette isotherme est caractéristique des adsorptions de solutés sur les matériaux avec formation de multicouches de l'adsorbat sur l'adsorbant. Un résultat comparable même type d'isotherme (S) est observé dans l'étude de l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 en présence d'ions Cr^{6+} [3]. Ces auteurs ont suivie la variation des concentrations de l'acide humique dans le milieu aqueux à travers l'absorbance des pics UV-Vis à 254 et 436 nm. Dans leurs conditions expérimentales, en revanche, ($[\text{TiO}_2] = 0,1-1 \text{ g/L}$, $[\text{AH}] = 10 \text{ mg/L}$ et $[\text{Cr}^{6+}] = 0,1 - 0,5 \text{ mg/L}$), la présence d'ions Cr^{6+} a négativement affecté l'adsorption de l'acide humique à la surface de TiO_2 [3].

IV-1-5 Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 en présence de Cu

Le modèle de Langmuir est testé pour l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 en présence de Cu aux pourcentages de 1, 2, 5 et 7,5%. La figure IV-5 représente les droites du modèle de Langmuir pour les adsorptions précitées. Le modèle semble bien s'appliquer pour les adsorptions en présence de 1 et 2% de Cu (de la même manière qu'il s'est appliqué pour l'adsorption en absence totale de cuivre).

Les interactions (acide humique- TiO_2) en absence et en présence de Cu à 1 et 2% sont-elles de même nature ?

Ce modèle traduit la formation d'une monocouche d'acide humique sur la surface de TiO_2 . La présence d'ions Cu^{+2} à ces pourcentages ne semble pas gêner l'interaction acide humique- TiO_2 , il semble alors qu'il n'y a pas de phénomène de compétition entre le cuivre et l'acide humique pour les sites d'adsorption sur TiO_2 . Nous avons également remarqué une augmentation de la quantité d'acide humique adsorbé à la surface du matériau à mesure que le pourcentage de Cu augmente (1, 2 et 5%). Des résultats contradictoires aux nôtres sont annoncés dans la littérature. En effet, Pina et al [9] prennent en considération la possibilité que le sel s'adsorbe sur les sites positif et négatif du matériau (dans notre cas TiO^- - Cu^{2+} et TiOH_2^+ - SO_4^{2-}) diminuant ainsi le nombre de sites disponible à la surface de TiO_2 où les molécules d'acides humiques pourraient s'adsorber.

Les résultats de cette étude [9] indiquent que la concentration du sel KNO_3 avait un effet sur l'adsorption de l'acide humique à la surface du TiO_2 . un effet de compétition entre le sel et la macromolécule apparaît lorsque la concentration de KNO_3 se situait vers 10^{-3} M, aucun effet de compétition n'est signalé pour les concentrations de sel à 10^{-2} M.

Il pourrait y avoir formation de complexes acide humique-Cu. Ces complexes pourraient se former à travers l'interaction du Cu avec les groupements carboxyliques de l'acide humique, résultant en une condensation des molécules d'acide humique à travers le cation du cuivre. Ce phénomène pourrait augmenter la quantité d'acide humique adsorbée sur TiO_2 , un résultat analogue

est cité par la littérature où l'ion Ca^{2+} joue le rôle de pont entre deux molécules d'acide humique augmentant ainsi la quantité d'acide humique fixé à la surface du TiO_2 [8].

Pour les suspensions acide humique- TiO_2 en présence de 5 et 7,5% de Cu, le modèle de Langmuir ne s'applique que sur un domaine de l'adsorption. Une déviation du modèle est observée pour les concentrations à l'équilibre d'acide humique $C_e > 270 \text{ mg/L}$. Le modèle de Langmuir ne s'applique, dans ce dernier cas, que dans le domaine ($0 < C_e < 270 \text{ mg/L}$) qui représente l'adsorption du soluté sur TiO_2 en monocouche. Ce résultat confirme la validité du modèle de Langmuir uniquement pour les adsorptions en monocouches.

Les paramètres du modèle de Langmuir relatifs à l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 aux différents pourcentages de Cu sont rassemblés dans le tableau IV-5.

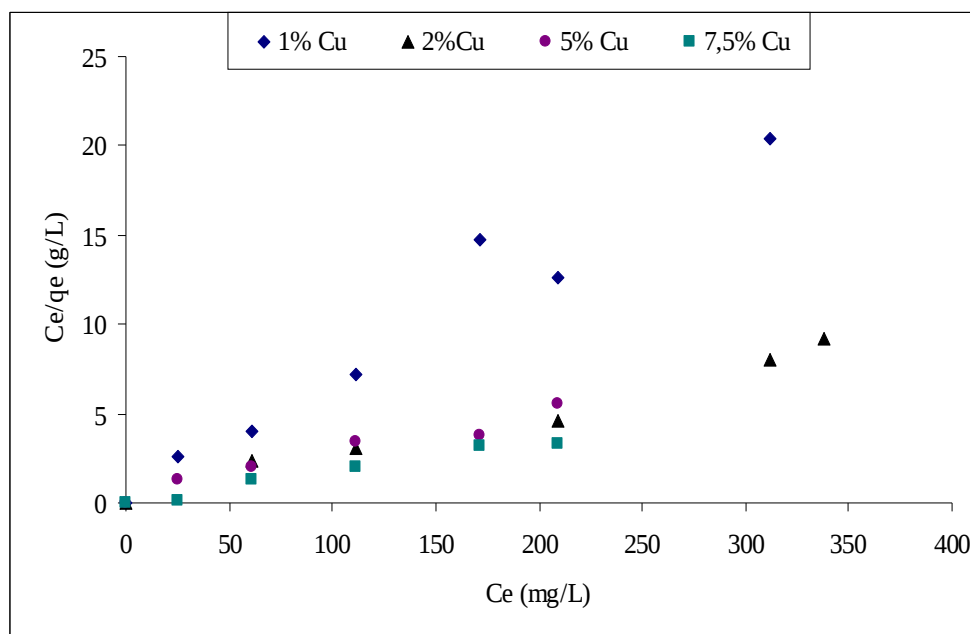


Figure IV-5 : Model de Langmuir pour l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 en présence de Cu à différents pourcentages (1, 2, 5 et 7,5%).

Tableau IV-5 : Paramètres de Langmuir pour l'adsorption de l'acide humique sur TiO₂ en présence de Cu à 1, 2 et 5%.

%Cu	0	1	2	5	7,5
Qm (calculée) mg/g	15,5	15,33	36	34	43,85
Qm (expérimentale) mg/g	13,4	15,3	35,3	34,7	42,2
B	0,02	0,13	0,05	0,05	0,074
R ²	0,97	0,96	0,97	0,96	0,97

Les valeurs de qm calculées par le model de Langmuir sont quasi identiques à celles trouvées expérimentalement.

Les quantités maximales d'acide humique fixé sur TiO₂ (en monocouche), en présence de cuivre à 2 et de 5%, sont de 35±0,3 mg/g. Celle fixée en absence de Cu est de 15 mg/g, (près de la moitié par rapport aux premières).

Ce résultat suggère que l'adsorption d'acide humique en présence de Cu à 2 et 5% se fait en bicouche :

Une première couche d'acide humique s'adsorberait sur la surface de TiO₂ alors qu'une 2^{ème} se lie à la 1^{ère} par l'intermédiaire du Cu.

D'autre part, le paramètre (b), qui renseigne sur le degré d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, a une valeur de 0,02 en absence de Cu, tandis qu'elle atteint la valeur de 0,13 en présence de 1% de métal. Cette augmentation du paramètre (b) suggère une affinité acide humique-TiO₂ plus forte en présence de Cu à 1%.

La valeur du paramètre (b) rechute pour se situer entre 0,05 et 0,074 pour les pourcentages à 2, 5 et 7,5% en cuivre. Ces faibles valeurs (par rapport à celle trouvée à 1% de Cu) suggèrent une diminution de l'affinité entre TiO₂ et l'acide humique. Ce résultat peut s'expliquer par l'importance des interactions acide humique - acide humique (en présence de Cu) formant ainsi des groupements de macromolécules humiques.

IV-1-6 Effet du contre ion du cuivre

L'effet du contre ion du cuivre sur l'adsorption de l'acide humique à la surface de TiO_2 est examiné en introduisant le Cu sous forme de CuCl_2 , (dans l'étape précédente le Cu était introduit sous forme de sulfate CuSO_4). Le Cu avec Cl^- comme contre ion est introduit aux pourcentages de 1, 2, 5 et 7,5% par rapport aux concentrations de l'acide humique (comme précédemment). Les figuresIV (6, 7, 8 et 9) montrent l'effet de l'anion sur l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 .

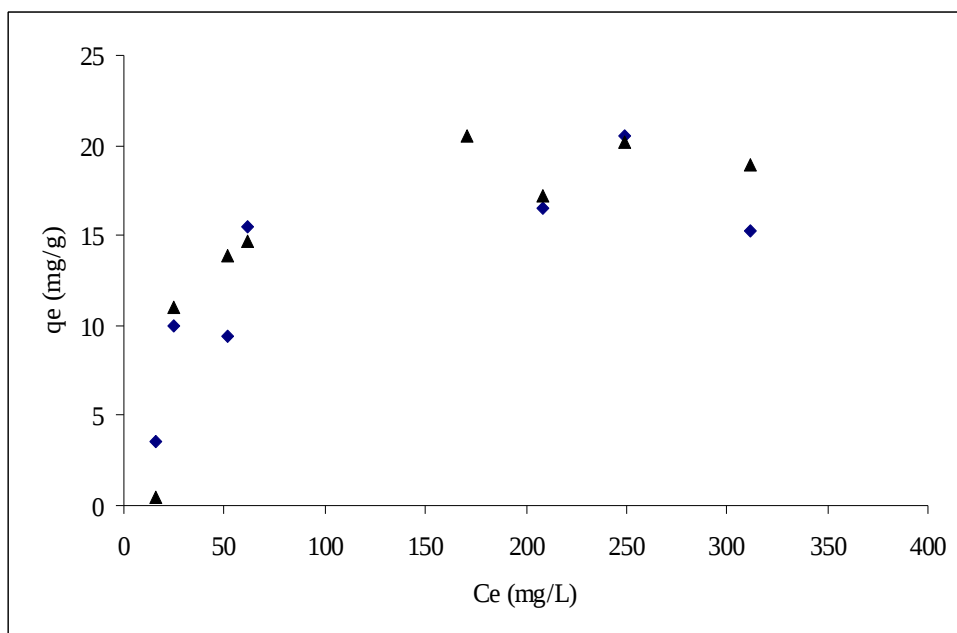


Figure IV-6. Effet du contre ion sur l'adsorption de l'acide humique à la surface de TiO₂ en présence de 1% ▲ Cl⁻ ◆ SO₄²⁻.

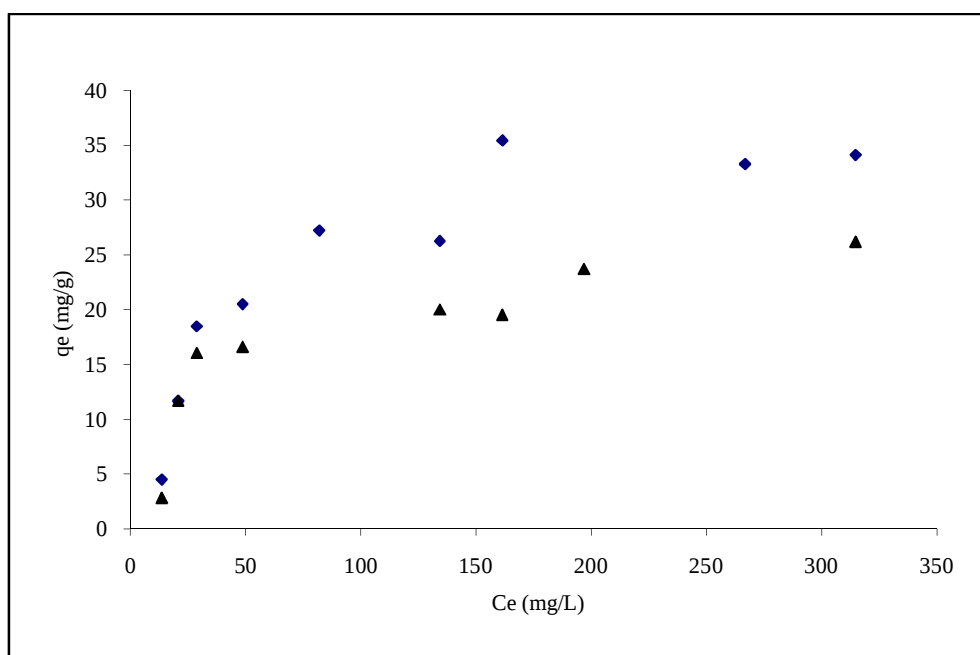


Figure IV-7 : Effet du contre ion sur l'adsorption de l'acide humique à la surface de TiO_2 en présence de cuivre à 2% ▲ Cl^- ◆ SO_4^{2-} .

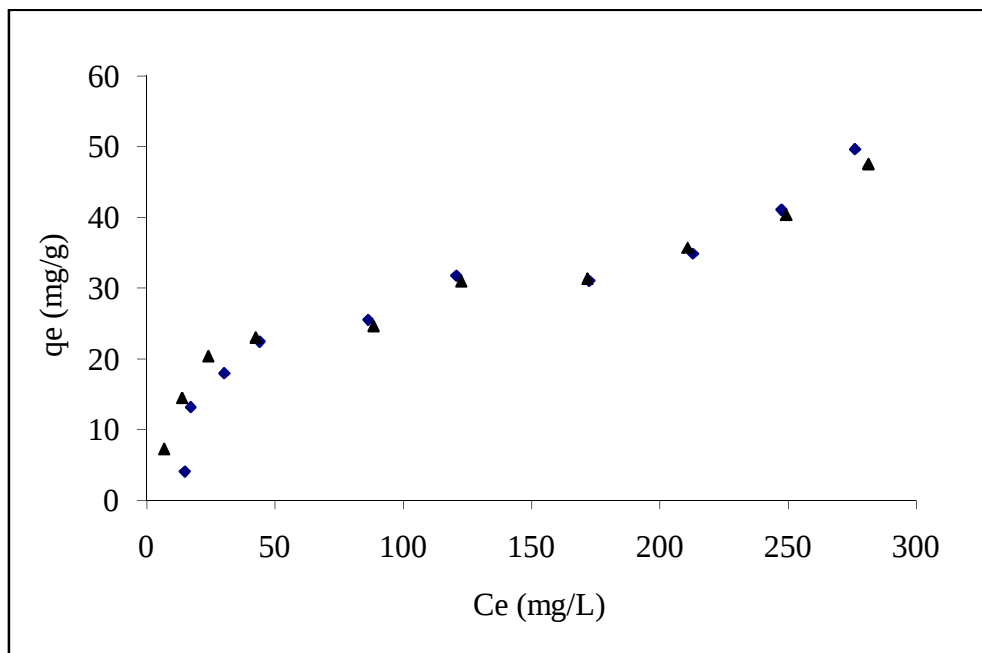


Figure IV-8 : Effet du contre ion sur l'adsorption de l'acide humique à la surface de TiO_2 en présence de 5% ▲ Cl^- ◆ SO_4^{2-} .

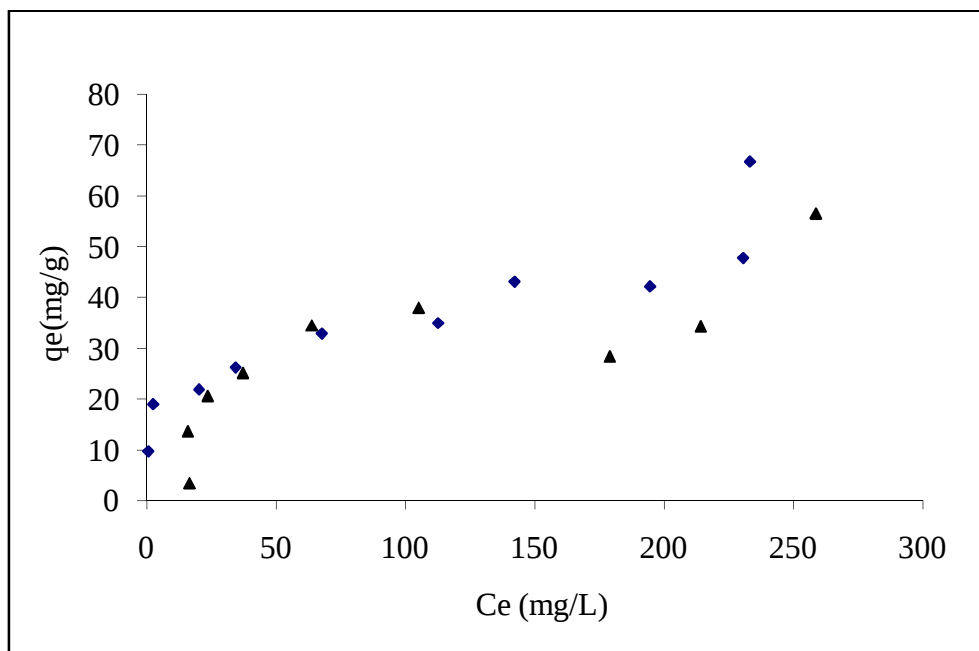


Figure IV-9 : Effet du contre ion sur l'adsorption de l'acide humique à la surface de TiO_2 en présence de 7,5% $\blacktriangle \text{Cl}^-$ $\blacklozenge \text{SO}_4^{2-}$.

En examinant les figures IV (6, 7, 8 et 9) plusieurs conclusions peuvent être tirées :

En présence de 1% de Cu avec les deux contre ions (SO_4^{2-} et Cl^-), les isothermes d'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 sont identiques. Il n'y a pas d'effet notable du contre ion sur les capacités maximales d'adsorption de l'acide humique sur le dioxyde de titane, celles-ci sont de $17 \pm 3 \text{ mg/g}$.

En présence de 2% de métal, les isothermes sont de type L pour les deux contre ions, nous remarquons cependant une meilleure adsorption de l'acide humique en présence de CuSO_4 . Ce résultat pourrait être attribué à une interaction $\text{TiO}_2 - \text{Cl}^-$ où, les anions Cl^- pourraient rentrer en compétition avec les molécules d'acide humique pour les sites d'adsorption. Les anions de chlore étant de petite taille pourrait diffuser plus rapidement dans la solution et occuper les sites d'adsorption sur le dioxyde de titane, empêchant ainsi l'adsorption efficace de l'acide humique.

En présence de 5% de cuivre, les isothermes sont de type «S» caractéristiques de la formation de multicouches sur la surface de l'adsorbant. Les quantités d'acide humique adsorbées sur TiO_2 en

présence des deux contre ions sont équivalentes (les deux isothermes sont quasiment confondues). En principe, l'augmentation de la quantité de Cl^- présente en solution devrait empêcher l'augmentation de la quantité d'acide humique

fixée sur TiO_2 , mais c'est un résultat contraire qui est observé. Ce résultat pourrait être expliqué par la formation probable de complexes acide humique- Cu qui font que la quantité d'adsorbat fixé sur le matériau soit élevée en présence des deux contre ions.

En présence de 7,5% de cuivre, les isothermes d'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 sont également de type S. Les deux courbes sont équivalentes dans le domaine de C_e [0-150 mg/L], par la suite l'adsorption de l'acide humique sur le dioxyde de titane en présence de Cl^- devient inférieure à celle en présence de SO_4^{2-} . Ce résultat pourrait être dû à la grande quantité d'anion Cl^- qui vont gêner la fixation des grosses molécules d'acide humique sur le TiO_2 .

D'après ces résultats, l'interaction TiO_2 -acide humique serait plus importante en présence de cuivre et d'anion SO_4^{2-} qu'en présence de cuivre et d'anion Cl^- . Par conséquent, nous utiliserons le cuivre sous forme de CuSO_4 pour la suite de notre travail qui consiste à étudier la dégradabilité photocatalytique de l'acide humique en présence de cuivre.

IV-1-7 Cinétique d'adsorption de l'acide humique sur TiO_2

Les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption de l'acide humique sur le dioxyde de titane sont présentés sur la figure IV-10. Deux concentrations d'acide humique ont été utilisées : 50, 75 mg/L, la cinétique d'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 est étudiée au pH naturel de la molécule organique (pH=7,6).

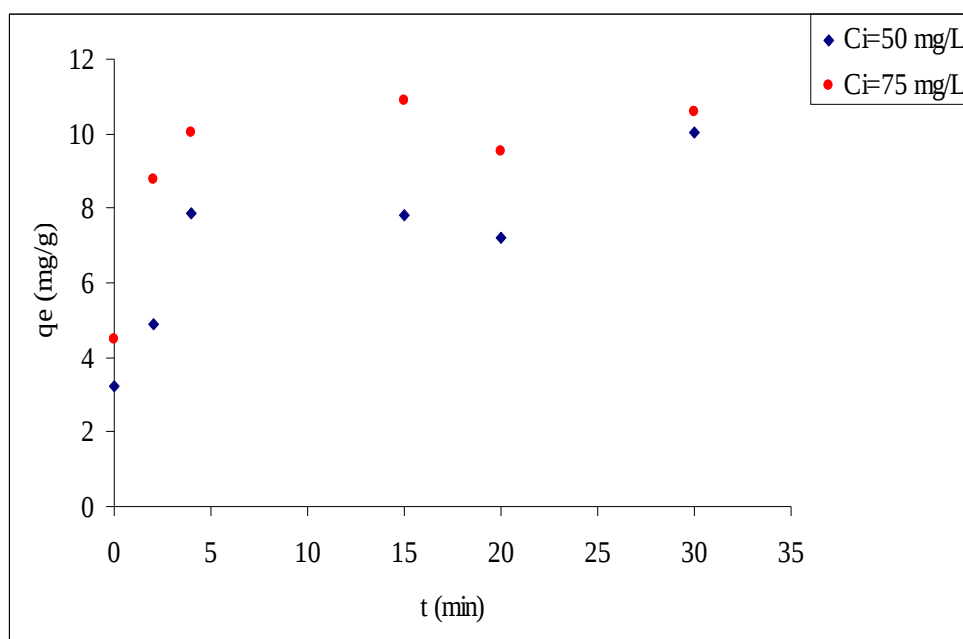


Figure IV-10 : Effet de la concentration initiale de l'acide humique sur la cinétique d'adsorption sur TiO_2 .

Les courbes sur la figure IV-10 ont la même allure. La quantité fixée pour chaque concentration utilisée augmente rapidement avec le temps, puis commence à se stabiliser jusqu'à atteindre la saturation.

La quantité moyenne d'acide humique fixée sur TiO_2 est de 8,24 et 10,24 mg/g pour les concentrations initiales égales à 50 et 75 mg/L d'acide humique. Le temps d'équilibre est atteint après seulement 4 minutes de réaction entre le composé organique et le matériau pour les deux concentrations considérées.

IV-1-8 Modélisation de la cinétique de la fixation de l'acide humique sur le dioxyde de titane

a- Equation du pseudo premier ordre

L'équation du model cinétique de premier ordre est $\ln(q_e - q_t) = f(t)$. L'application de ce model à l'adsorption de l'acide humique sur le dioxyde de titane est représentée sur la figure IV-11, les constantes de vitesse sont déduites à partir de ce modèle.

L'exploitation des résultats de la figure IV-10 nous permet de voir si l'élimination suit une cinétique du premier ordre

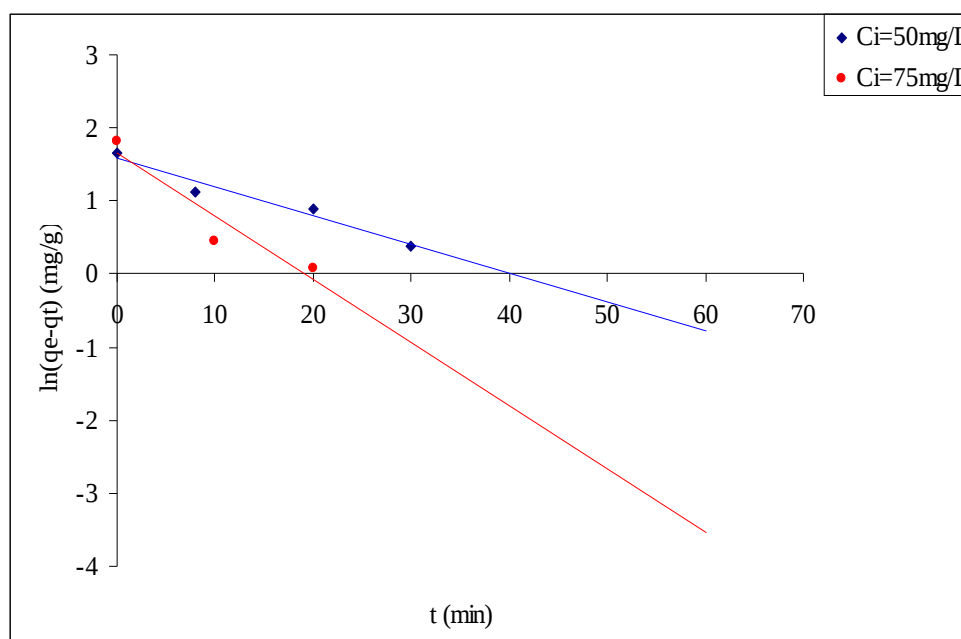


Figure IV-11 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre appliqué pour la fixation de l'acide humique sur le dioxyde de titane.

Les courbes $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ donnent des droites avec une pente $= -k/2,303$. Ces droites coupent l'axe des Y aux valeurs de $\ln(q_e)$. Les constantes de vitesse et les coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Constantes de vitesse de l'adsorption de l'acide humique sur dioxyde de titane à différentes concentrations initiales d'acide humique.

Ci mg/L	R ²	qm(exp) mg/g	qm (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)
50	0,98	10	1,07	0,072
75	0,99	10,6	1,14	0,135

Malgré les facteurs de corrélation proche de 1, le model du 1er ordre ne semble pas applicable puisqu'il n'y a aucune concordance entre les valeurs de qm calculée et expérimentale. De plus les valeurs des constantes de vitesses pour les différentes concentrations initiales d'acide humique ne sont pas équivalentes confirmant la non application du model de 1^{er} ordre pour la cinétique d'adsorption de l'acide humique sur TiO₂.

Nous testerons par la suite, pour l'interaction acide humique-TiO₂ l'équation du pseudo second ordre.

b- Equation second ordre

Nos résultats expérimentaux ont été analysés en utilisant l'équation du pseudo second ordre, en traçant $t/q_t = f(t)$. La figure IV-12 montre une variation linéaire pour le model du second ordre pour les

cinétiques d'adsorption de l'acide humique sur le dioxyde de titane à différentes concentrations initiales d'acide humique.

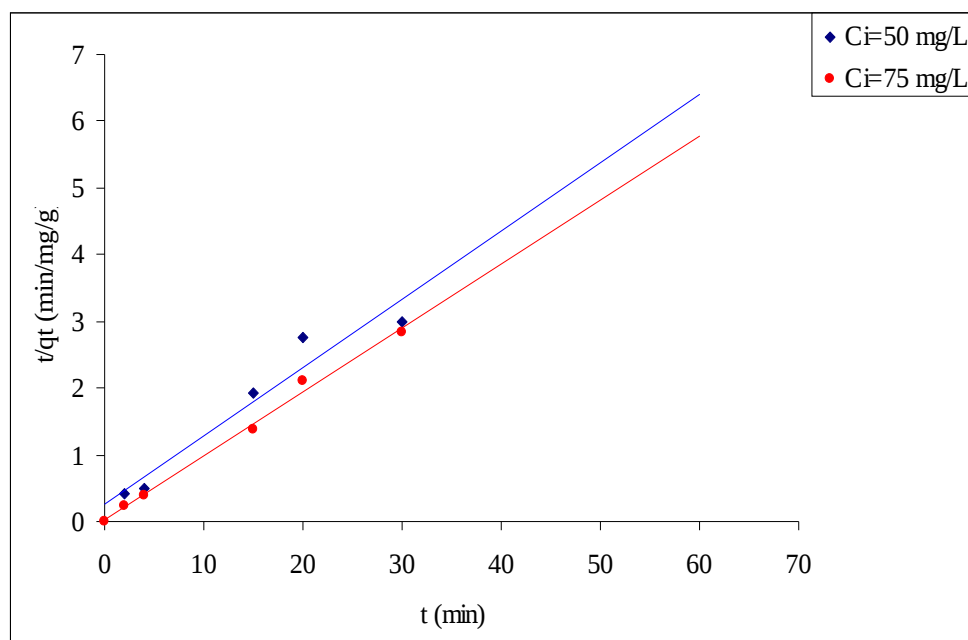


Figure IV-12 : Model cinétique du pseudo-second ordre pour la fixation de l'acide humique sur le dioxyde de titane à différente concentration d'adsorbat.

Les constantes de vitesse k et la quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine et sont rassemblés dans le tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Constantes de vitesse de l'adsorption de l'acide humique sur dioxyde de titane calculée en utilisant le model pseudo second ordre.

C_i mg/L	R^2	q_m (mg/g)	q_{exp} (mg/g)	K_2 ($M^{-1}min^{-1}$)
50	0,94	3,07	10	0,512
75	0,99	3,23	10,6	1,811

Le modele cinétique du pseudo second ordre semble être plus représentatif pour la cinétique d'adsorption de l'acide humique sur le dioxyde de titane. Les facteurs de corrélation sont élevés et les constantes de vitesse sont plus importantes pour les concentrations initiales élevées. Cependant, il n'y a pas de concordance entre les quantités expérimentales et théorique d'acide humique adsorbé.

IV-1-9 Effet du PH sur la cinétique d'adsorption de l'acide humique

Le milieu de la solution est un facteur très important à étudier, le pH de la solution d'acide humique est ajusté en utilisant des solutions diluées d'HCl et de NaOH, jusqu'à maintenir la valeur du $pH=3\pm0,1$. Les quantités d'acide humique fixé sur TiO_2 sont plus importantes en milieu acide qu'en milieu naturel, Le tableau IV-8 présente la comparaison entre ces valeurs.

Tableau IV-8 : Comparaison entre les valeurs d'acide humique adsorbé sur TiO₂ aux milieux naturel et acide.

Ci (mg/L)		50	75
qe (mg/g)	pH = 7,6	10	10,6
	pH = 3	19,78	29,23

L'interaction l'acide humique et TiO₂ est plus importante en milieu acide compte tenu des charges positives développées à la surface du catalyseur lorsque la suspension est à un pH inférieur au PZC du matériau (PZC_{TiO₂} = 6,6).

Le modèle cinétique du pseudo second ordre est testé sur la cinétique d'adsorption de l'acide humique sur le dioxyde de titane en milieu acide, les résultats sont représentés sur la figure IV-13.

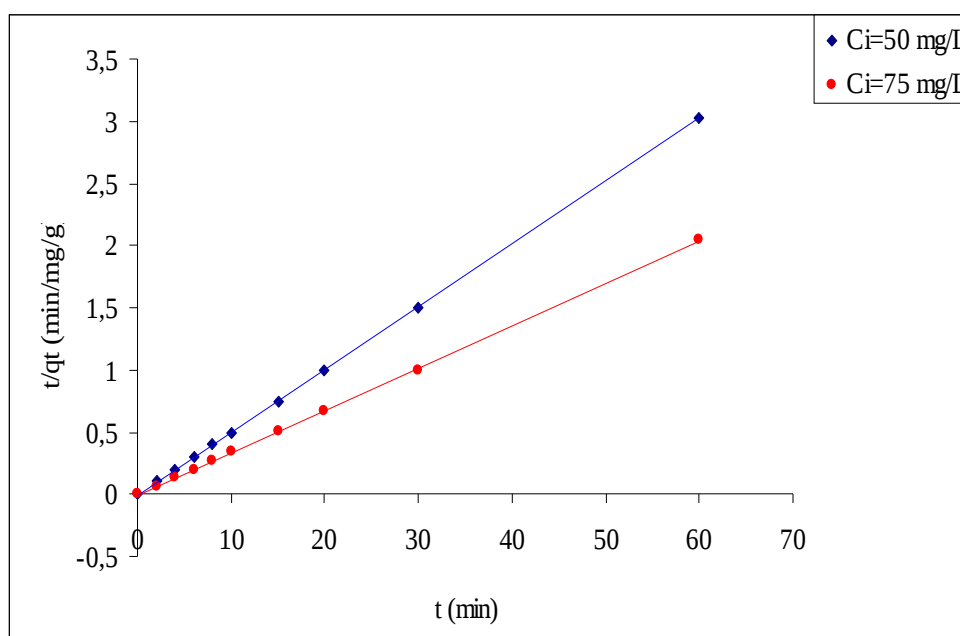


Figure IV-13 : Model cinétique du 2eme ordre pour l'adsorption de l'acide humique sur TiO₂ en milieu acide.

Le tableau IV-9 présente les valeurs des constantes relatives au modèle du second ordre appliqué à la cinétique d'adsorption de l'acide humique en milieu acide, Ces valeurs sont comparées à celles obtenues en milieu naturel. Les facteurs de corrélation de ce model sont très élevés, ils atteignent 1 dans certains cas, cependant il n'y a pas de concordance entre les valeurs expérimentale et théorique relatives aux quantités d'acide humique fixé à la surface du TiO₂. Les constantes de vitesse sont plus importantes pour les concentrations les plus grandes en acide humique. Comparée au milieu naturel, les constantes de vitesse en milieu acide sont plus importantes, ce qui confirme la force de l'interaction acide humique-TiO₂ en milieu acide.

Tableau IV-9 : comparaison entre les valeurs de K de l'adsorption de l'acide humique sur TiO₂ en milieu naturel et acide.

Ci mg/l	R ²	Qm(mg/g)	Q exp(mg/g)	K _{acide} (M ⁻¹ min ⁻¹)	K _{naturel} (M ⁻¹ min ⁻¹)
50	1	4,44	19,78	8,706	0,512
75	0,99	5,41	29,23	12,629	1,811

IV-2 Interaction acide humique – rayonnements

L'interaction acide humique rayonnement UVB en absence de catalyseur a d'abord été étudiée. Une solution d'acide humique de volume égal à 500 mL et de concentration initiale égale à 80 mg/L est irradiée avec des rayonnements UVB d'intensité égale à 78 mW/cm² sur une durée de 150 min. La figure IV-14 présente la courbe de photolyse de l'acide humique dans les conditions précitées.

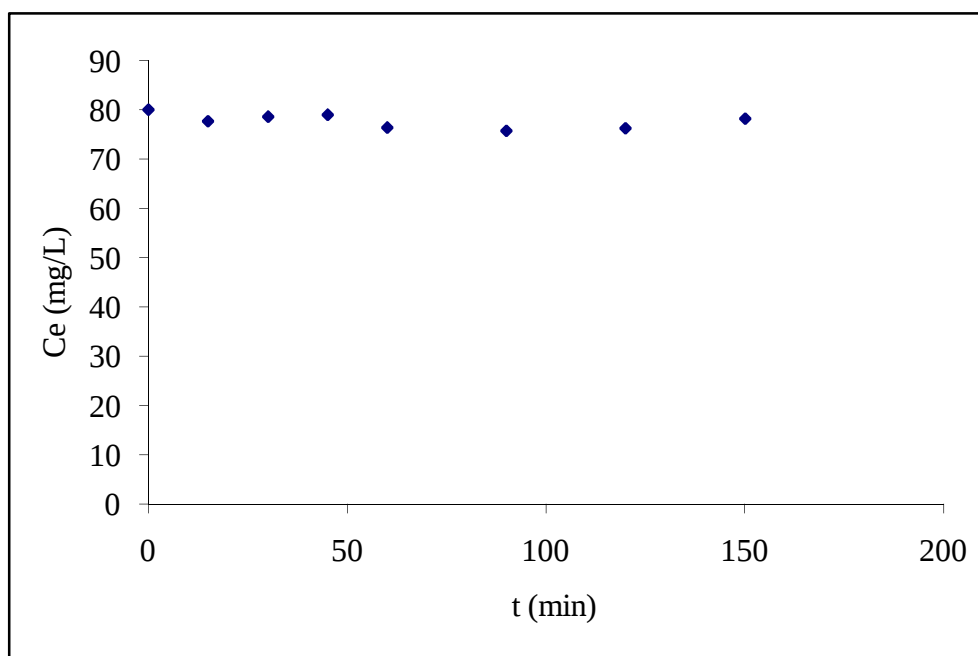


Figure IV-14 : Photolyse de l'acide humique avec les rayonnements UVB.

D'après la courbe de la figure IV-14, nous remarquons que les rayonnements UVB n'ont aucun effet sur la molécule d'acide humique. La concentration de cette molécule reste quasi invariable sur toute la durée de l'irradiation. Nous pouvons donc dire qu'il n'y a pas de dégradation photolytique de l'acide humique.

IV-2-1 Dégradation de l'acide humique par photocatalyse (UVB)

La dégradation photocatalytique de l'acide humique est réalisée en introduisant le dioxyde de titane à une concentration égale à 2,5g/l dans une solution d'acide humique de concentration égale à 80 mg/l, et de volume 500ml, le pH de la solution de l'acide humique est de 7,8 (pH naturel de cette molécule). Les mélanges (HA/TiO₂) sont homogénéisés à l'obscurité pendant 30 min, puis irradiés par un rayonnement composé de lumières (UVB). L'intensité lumineuse est égale 78 mW/cm², la durée d'irradiation du mélange s'étend entre 0 et 150min. Des prélèvements à intervalles réguliers sont effectués et dosés par spectroscopie UV/Vis.

Les spectres de l'acide humique irradié dans ces conditions sont présentés sur la figure IV-15.

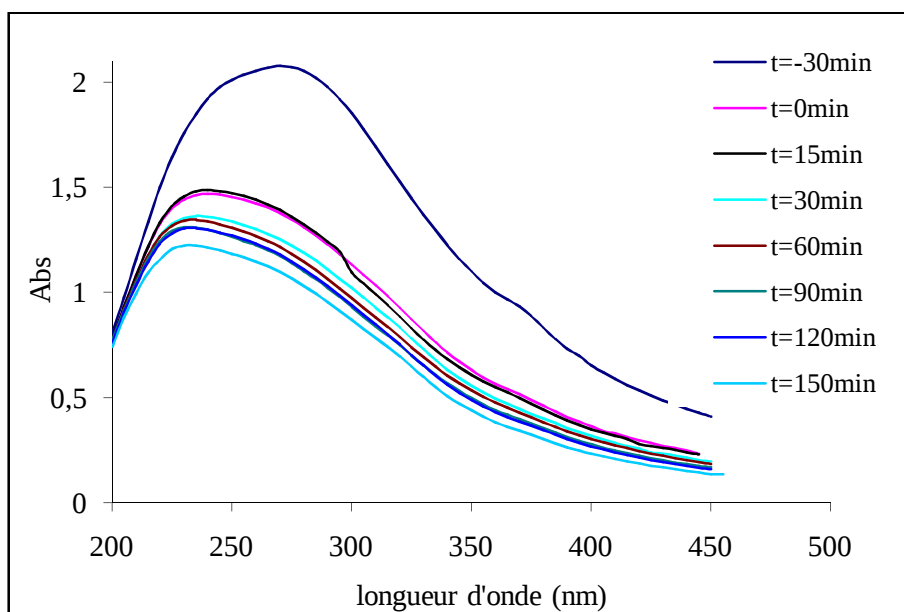


Figure IV-15 : Spectre de l'acide humique irradié en présence de TiO₂ [2,5 g/L] et de rayonnements I_{UVB} = 78 mW/Cm².

La dégradation photocatalytique de l'acide humique a bien eu lieu. La valeur de l'absorbance à 275 nm diminue progressivement, en fonction du temps d'irradiation, elle passe de 1,347 à 1,067, perdant ainsi près de 21% de sa valeur initiale. Nous avons également noté le déplacement de λ_{max} de 275 nm (au temps 0 min) vers 255 nm (à 150 min d'irradiation). Le pH de la solution d'acide humique également varie pour passer de 7,44 (à l'état naturel) vers 7,1 à la fin du processus de dégradation, Ce résultat indique que le traitement photocatalytique de l'acide humique pourrait donner des

photoproduits provenant de la dégradation de la molécule initiale, ces photoproduits pourraient être des acides organiques faibles qui contribuent à abaisser légèrement la valeur de du pH de la molécule initiale. Après 60 min de phototraitement, la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acide humique diminue, probablement à cause de l'apparition de photoproduits qui vont être en compétition avec l'acide humique pour les espèces réactives de l'oxygène.

IV-2-1-1 Effet de la concentration initiale de l'acide humique sur sa dégradation photocatalytique

L'effet de la concentration initiale de l'acide humique sur sa dégradation est étudié. Des solutions d'acide humique de concentrations égales à 80 et 200 mg/L sont irradié en présence de 2,5 g/L de TiO_2 . La figure IV-16 présente les courbes relatives à la cinétique de dégradation photocatalytique de l'acide humique à ces deux concentrations initiales. Les constantes de vitesse ainsi que les vitesses de dégradation sont présentées dans le tableau IV-10.

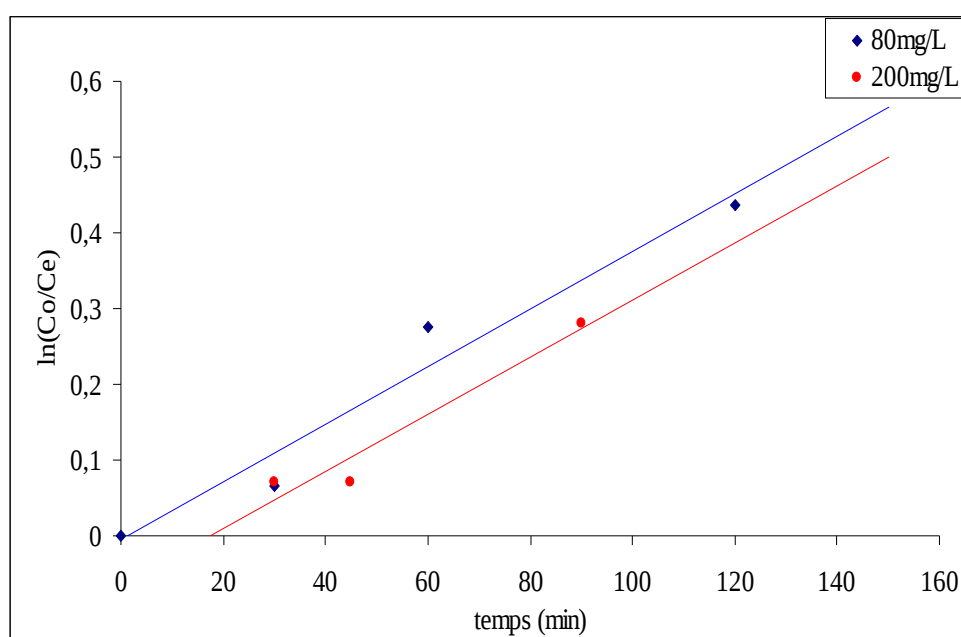


Figure IV-16 : Effet de la concentration initiale de l'acide humique sur sa dégradation photocatalytique.

Les constantes de vitesse de la dégradation photocatalytique de l'acide humique à 80 et 200 mg/L sont indépendantes de la concentration initiale confirmant ainsi une cinétique de dégradation photocatalytique d'ordre 1. La vitesse de dégradation photocatalytique, elle, est plus importante pour les concentrations initiales d'acide humique plus élevées. Pour une concentration initiale 2,5 fois plus importante, la vitesse initiale de dégradation photocatalytique évolue selon le même rapport, $V_{200} = 2,51 V_{80}$.

Tableau IV-10 : Constantes de vitesses et vitesses initiales de dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence de différentes concentrations d'acide humique.

[HA]mg/L	K min ⁻¹	r mg/L/min
80	0,0038	0,218
200	0,0038	0,547

Uyguner et al [11] trouvent une constante de dégradation photocatalytique de l'acide humique égale à $2,15 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ soit, plus de cinq fois la valeur trouvée dans notre travail. Cette différence pourrait être attribuée à la puissance des rayonnements utilisés par ces auteurs 125 W, alors que dans notre cas, la puissance des rayonnements était de 78 mW/Cm².

IV-2-1-2 Effet de la masse de TiO_2 sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique

La dégradation de l'acide humique par le processus photocatalytique a bien eue lieu. Nous avons donc étudié l'effet de la concentration du TiO_2 sur la vitesse de dégradation de l'acide humique. La solution d'acide humique de concentration égale à 80 mg/L est mélangée avec TiO_2 à différente concentration 0,25, 0,5, 1, 2,5 et 3,5g/l.

Les courbes de dégradation photocatalytique de l'acide humique dans ces conditions sont représentées sur la figure IV-17.

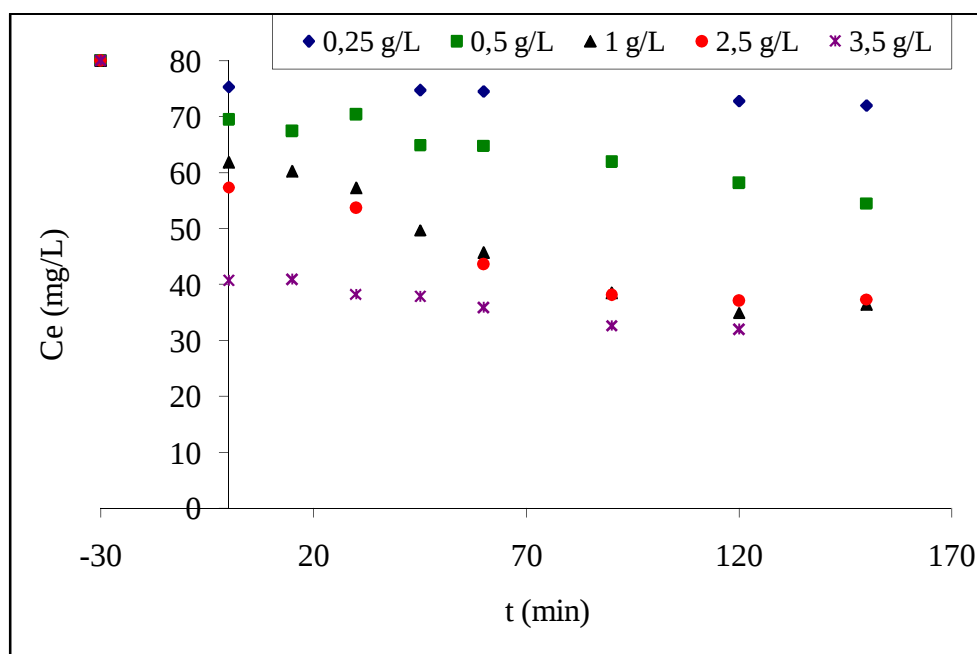


Figure IV-17 : Effet de la concentration de TiO_2 sur la vitesse de dégradation de l'acide humique.

L'efficacité de la dégradation photocatalytique de l'acide humique diminue, aux faibles et aux fortes concentrations de catalyseur. La vitesse de dégradation de l'acide humique est alors proportionnelle à la concentration de TiO_2 dans l'intervalle $[0,25-1 \text{ g/L}]$ et est inversement proportionnelle à la concentration en TiO_2 dans l'intervalle $[2,5-3,5 \text{ g/L}]$. La meilleure vitesse de dégradation est obtenue pour les concentrations de TiO_2 qui dans l'intervalle $[1- 2,5 \text{ g/L}]$. d'autres études signalent une concentration optimale du catalyseur dans l'intervalle $0,5- 1\text{g/L}$ [10]. Les courbes sur la figure IV-18 représente la variation de $\ln(C_0/C_e)$ en fonction du temps, ces courbes permettent de déduire les valeurs des constantes de vitesses et les vitesses de dégradation photocatalytique de l'acide humique pour chaque concentration de TiO_2 . Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau IV-11.

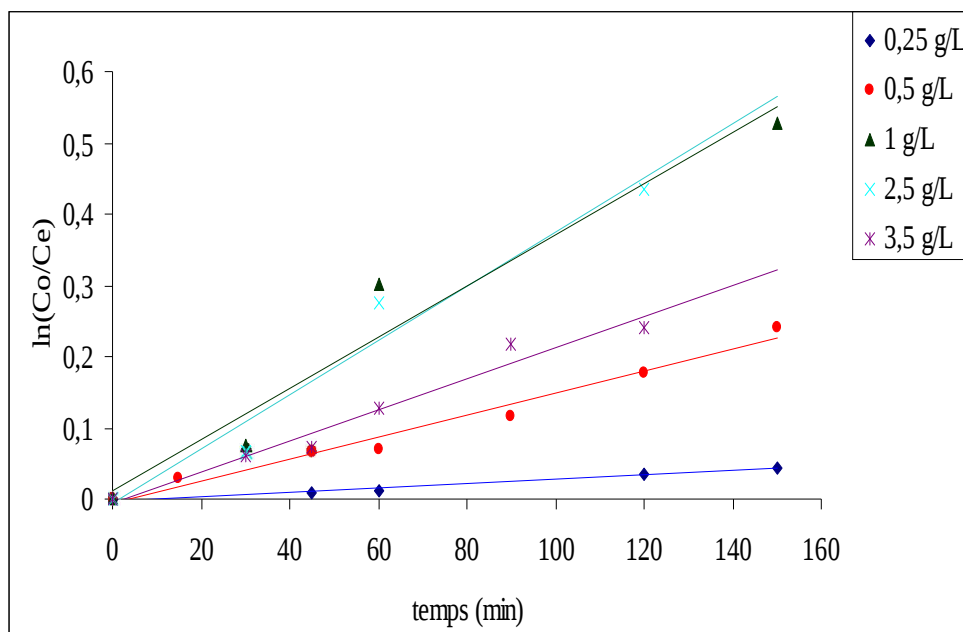


Figure IV-18 : Effet de la concentration en TiO_2 sur les constantes de dégradation photocatalytique de l'acide humique

Tableau IV-11 : Constantes de vitesses et vitesses initiales de dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence de TiO_2 à différentes concentration.

TiO_2 (g/L)	K (min^{-1})	r (mg/L/min)
0,25	0,0003	0,022
0,5	0,0015	0,104
1	0,0036	0,222
2,5	0,0038	0,218
3,5	0,0022	0,089

La variation de la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acide humique en fonction de la concentration en TiO_2 est représentée sur la figure IV-19. Elle est proportionnelle à la concentration de TiO_2 dans le domaine de concentration de dioxyde de titane entre 0,25 et 1 g/L. un palier est atteint pour les concentrations comprises entre 1 et 2,5 g/L en TiO_2 , dans ce domaine la vitesse de dégradation photocatalytique est maximale, elle est de 0,222 mg/L/min. Pour une concentration en TiO_2 dix fois moins

importante (0,25 g/L), la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acide humique suit la même tendance, sa valeur est dix fois moins importante que la première (0,218/0,022).

La vitesse de dégradation de l'acide humique chute pour des concentrations en TiO_2 supérieures à 2,5 g/L. En effet il est noté que pour un excès de TiO_2 (à $[\text{TiO}_2] = 3,5$ g/L), la vitesse de dégradation chute de près de la moitié (passant de 0,218 à 0,089 mg/L/min). Ce résultat pourrait être attribué à un excès du catalyseur qui absorbe une partie des irradiations utilisées mais sans participer au processus de dégradation photocatalytique à cause d'une absence de contact TiO_2 -acide humique.

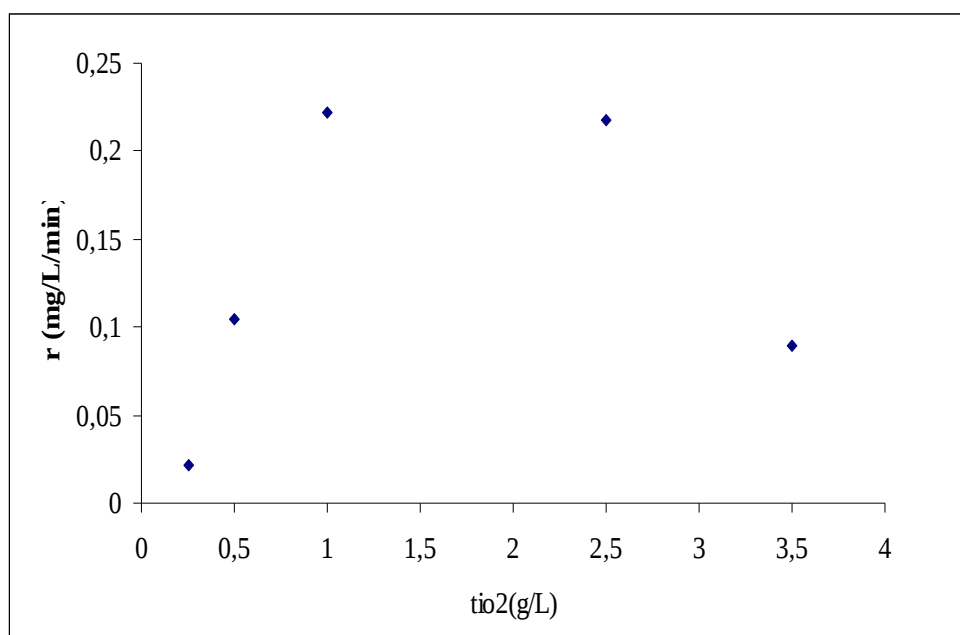


Figure IV-19 : Variation de la vitesse de dégradation photocatalytique initiale de l'acide humique.

Nous avons également estimé l'abattement du Carbone Organique Total (COT) en se basant sur la variation de la valeur de l'absorbance de l'acide humique à 254 nm, ainsi que le taux de décoloration des espèces humiques par photocatalyse en mesurant les variations de l'absorbance de ces espèces à la longueur d'onde de 430 nm. Les courbes de ces variations sont représentées sur la figure IV-20 .

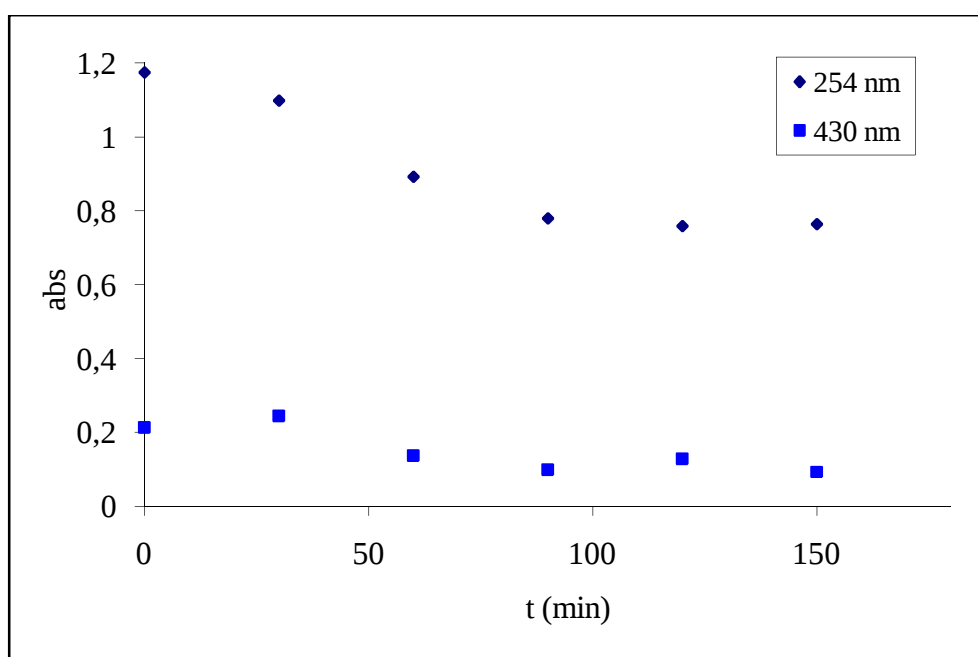


Figure IV-20 : Variation des valeurs de l'absorbance à 254 (indice du TOC) et à 430 (décoloration des espèces humiques).

En présence de 2,5 g/L de TiO_2 et après 150 minutes de traitement photocatalytique d'une solution d'acide humique de concentration initiale égale à 80 mg/L, l'absorbance des espèces humiques à 254 nm qui est un indice de la variation du TOC diminue de 34,92 % tandis que l'absorbance à 430 nm représentant les espèces responsables de la couleur de l'acide humique

diminue de 55,86%. Le traitement photocatalytique TiO_2/UVB serait plus efficace pour décolorer les espèces humiques que pour diminuer les COT de cette molécule.

IV-2-1-3 Effet de l'intensité lumineuse sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique

L'intensité lumineuse des irradiations UVB a été modifiée en fonction de la distance lampe – réacteur. La dégradation photocatalytique de l'acide humique, de concentration initiale égale à 80 mg/L, a été réalisée à 3 différentes valeurs de l'intensité lumineuse. Les courbes cinétique de dégradation photocatalytique de l'acide humique dans ces conditions ainsi que la courbe de variation de la vitesse de dégradation en fonction l'intensité sont représentées sur les figuresIV (21 et 22) respectivement.

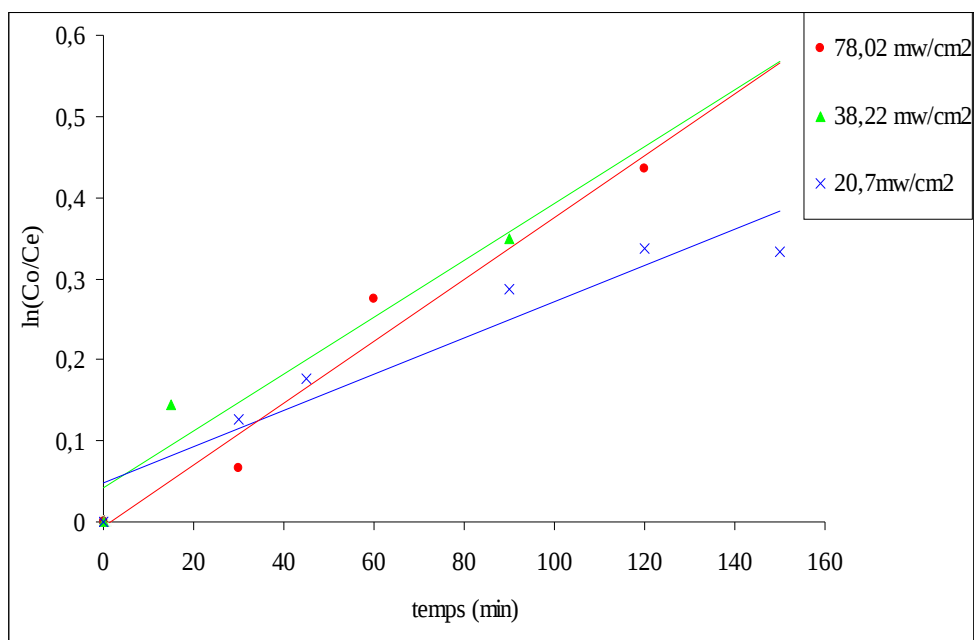


Figure IV-21 : Cinétique de dégradation photocatalytique de l'acide humique à 3 intensités lumineuses

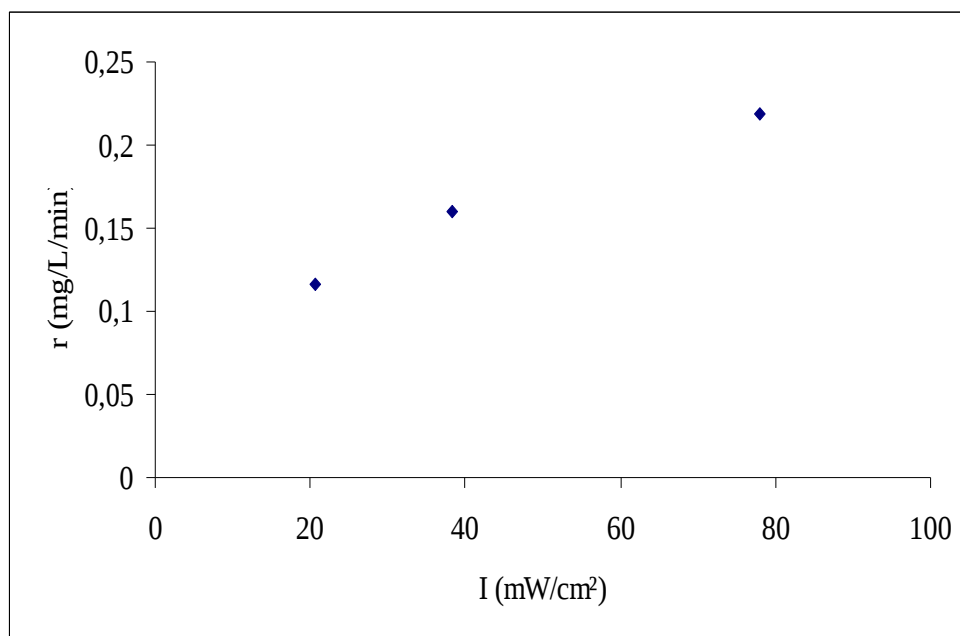


Figure IV-22 : Variation de la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acide humique en fonction des intensités lumineuses

La diminution de l'intensité lumineuse entraîne la diminution de la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acide humique. Les radiations UVB à intensité réduite, diminuent le nombre de paires trou - électron générées par excitation du dioxyde de titane et donc la diminution du nombre des espèces oxydante pour la matière organique. Pour des intensités inférieures à 80 mW/cm², la vitesse de dégradation photocatalytique est proportionnelle à l'intensité lumineuse.

IV-2-1-4 Effet de l'ion métallique sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique

Nous avons testé également l'effet d'un ion métallique sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique, pour cela on a introduit le cuivre dans les solutions d'acide humique aux pourcentages 1, 2 et 5 % par rapport aux concentrations initiales d'acide humique. Les courbes de dégradation photocatalytique de l'acide humique dans ces conditions sont présentées dans la figure IV-23.

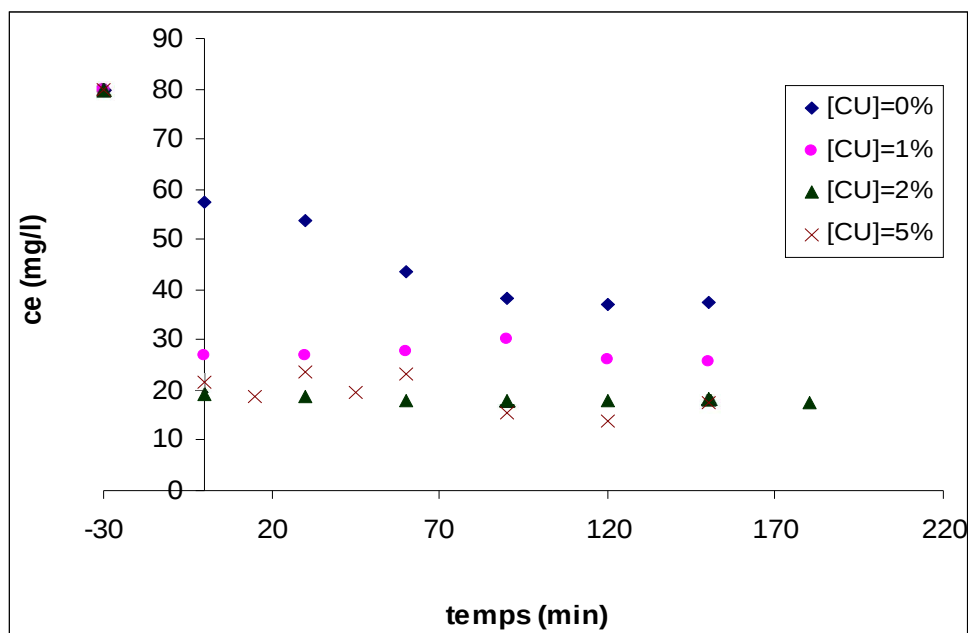


Figure IV-23 : Effet de la présence du cuivre sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique.

La dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence de Cu^{+2} est très inhibée par rapport au système $\text{HA}/\text{TiO}_2/\text{UVB}$.

Ce résultat peut être expliqué par la formation d'un complexe HA-Cu qui serait très stable et deviendrait récalcitrant à la dégradation photocatalytique. Plusieurs études ont démontré la formation de complexes entre les molécules d'acide humique et les métaux de transition Co^{2+} , Cd^{+2} [13] ou encore Cu^{2+} et Ni^{+2} [14], il est indiqué que l'acide humique peut donner des complexes 1 :1 ou 1 : 2 avec les ions de Cu^{2+} , de plus, il est indiqué dans la littérature que l'acide humique a une affinité croissante pour les métaux pour des valeurs de $\text{pH} > 4$ [2] . La variation des vitesses de dégradation photocatalytique de l'acide humique en fonction du pourcentage de cuivre introduit dans les solutions de la molécule organique est représentée sur la figure IV-24. Le tableau IV-12 présente les valeurs de constantes de vitesse et vitesses de dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence de cuivre à différents pourcentages.

Tableau IV-12 : Constantes de vitesses et vitesses de dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence de rayonnements UVB et TiO₂

% Cu	0	1	2	5
K (min ⁻¹)	0,0038	0,0002	0,0008	0,0015
r (mg/L/min)	0,218	0,0053	0,0153	0,033

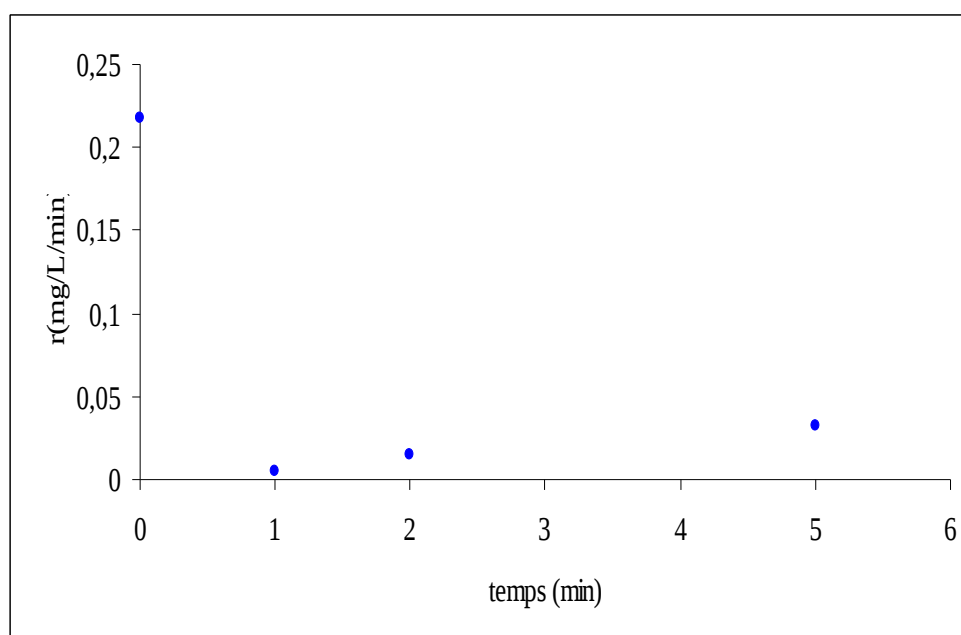


Figure IV-24 : Vitesses de dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence de cuivre à différents pourcentages.

Cette courbe montre que la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acide humique la plus faible est obtenue pour le rapport de cuivre de 1%. En présence de cuivre au pourcentage de 5%, la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acide humique est près de 7 fois plus faible que la vitesse observée en absence totale de cuivre, mais à ce pourcentage (5%), la vitesse de dégradation photocatalytique est plus de 6 fois plus importante qu'en présence de 1% de cuivre, ce résultat pourrait être attribué à plusieurs facteurs:

le complexe HA-Cu formé en présence de cuivre au pourcentage 1% pourrait être plus stable que celui formé au pourcentage de 5% de cuivre, en présence de 5% de cuivre, une partie de ce métal pourrait

participer à la formation du complexe HA-Cu, tandis que qu'une autre partie pourrait rester sous forme de cuivre, cette dernière pourrait participer au processus de dégradation photocatalytique, mais la dégradation serait faible puisqu'il se produirait également la dégradation du complexe stable HA-Cu.

Un résultat comparable est obtenu en utilisant un autre procédé d'oxydation avancé, à base de H_2O_2 et de rayonnements UV pour dégrader les molécules d'acide humique [15], la présence de cuivre inhibe la dégradation des molécules d'acide humique. Dans cette étude, un rayonnement d'intensité égale à 14 W a été utilisé ainsi que le cuivre à la concentration de 2,55 mg/L. Dans notre cas, le métal était introduit à des valeurs comprises dans l'intervalle [0,8 – 4 mg/L], l'intensité lumineuse était de 78 mW/cm².

IV-2-1-5 Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique

La dégradation photocatalytique de l'acide humique est étudiée en milieu acide ($2 < pH < 3$) par rapport au milieu naturel de la molécule organique ($pH=8,2$). La concentration initiale de l'acide humique est égale à 200 mg/L tandis que l'intensité lumineuse en UVB est de 78 mW/cm². Les courbes de dégradation photocatalytique de l'acide humique dans différents milieux sont présentées sur la figure IV-25.

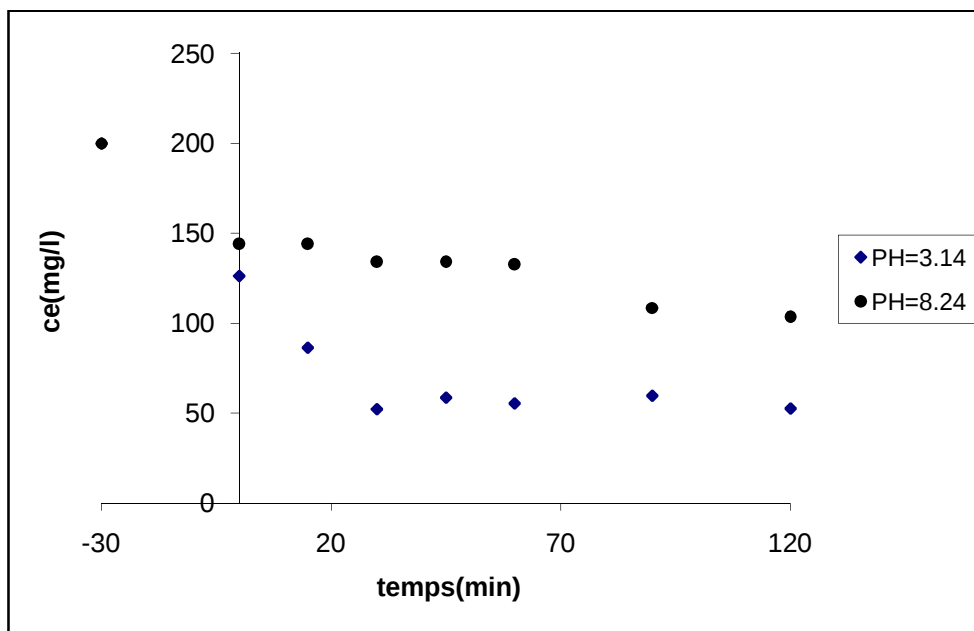


Figure IV-25 : effet du pH sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique.

Selon les courbes de la figure IV-25, la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acide humique est plus importante en milieu acide par rapport au milieu naturel. Le tracé de $\ln(C_0/C_e) = f(t)$ qui est représenté sur la figure IV-26, permet de calculer les valeurs des constantes de vitesse de dégradation photocatalytique, ces constantes sont présentées et comparées dans le tableau IV-13

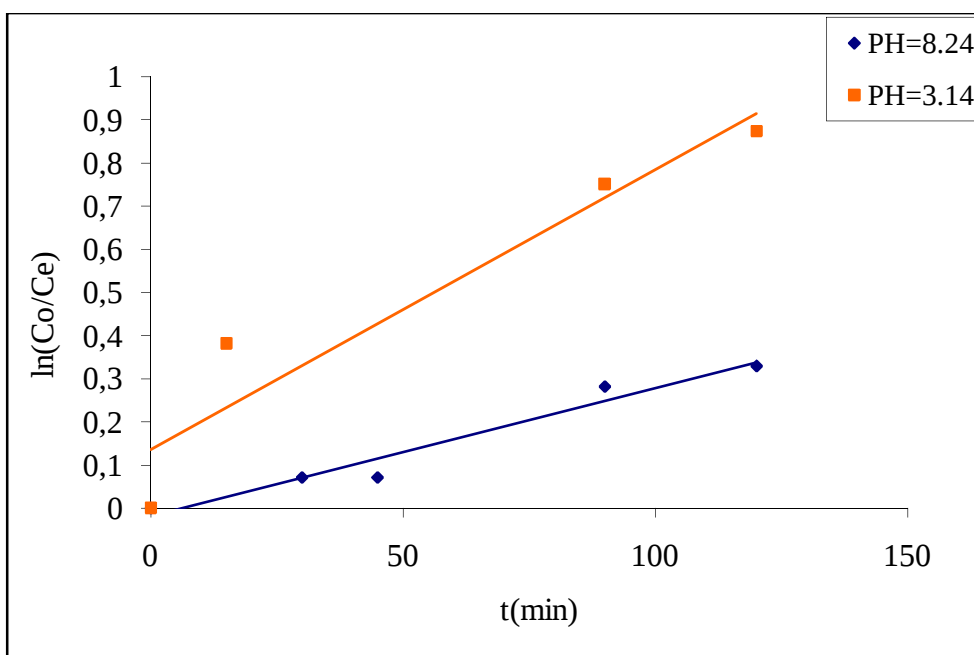


Figure IV-26 : Effet du pH sur les constantes de dégradation photocatalytique de l'acide humique

Tableau IV-13 : Constantes de vitesses et vitesses initiales de dégradation photocatalytique de l'acide humique a différente pH

pH	K min ⁻¹	r (mg/L/min)
3,1	0,0065	0,821
8,2	0,0038	0,547

En milieu acide (pH= 3,1), la surface du dioxyde de titane est positivement chargée compte tenu de la valeur de son PZC (pH=6,6), tandis que la molécule d'acide humique, elle, reste négativement chargée. Dans ces conditions (pH acide), l'interaction acide humique-TiO₂ est plus forte que l'interaction en milieu naturel. La molécule organique étant plus proche de la surface du catalyseur, sera plus dégradée en milieu acide. Les valeurs des constantes de vitesse passe de 0,0038 min⁻¹ en milieu naturel à 0,0065 min⁻¹ en milieu acide, l'évolution des vitesses de dégradation suit la même tendance : en milieu acide, la valeur de la vitesse de dégradation photocatalytique est double par rapport à la valeur en milieu naturel. Chih et al [15] trouvent une tendance similiaire dans leur étude de dégradation de l'acide humique par le système UV/H₂O₂. Dans leur étude le milieu réactionnel contenait, en plus de l'acide humique et du TiO₂, du cuivre à une concentration de 2,55 mg/L.

IV-2-2 Dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence des rayonnements UVC

La dégradation photocatalytique de l'acide humique concentré à 80 mg/L est testée en présence de TiO_2 à 2,5g/L et de rayonnement UVC à une intensité égale à $97,6 \text{ mW/cm}^2$. La courbe de dégradation de l'acide humique dans ces nouvelles conditions ainsi que la variation de $\ln(C_0/C_e)=f(t)$ sont représentée sur les figures IV (27 et 28) respectivement. La dégradation photocatalytique de l'acide humique dans le system UVC/ TiO_2 est comparée à celle obtenue en présence de rayonnements UVB.

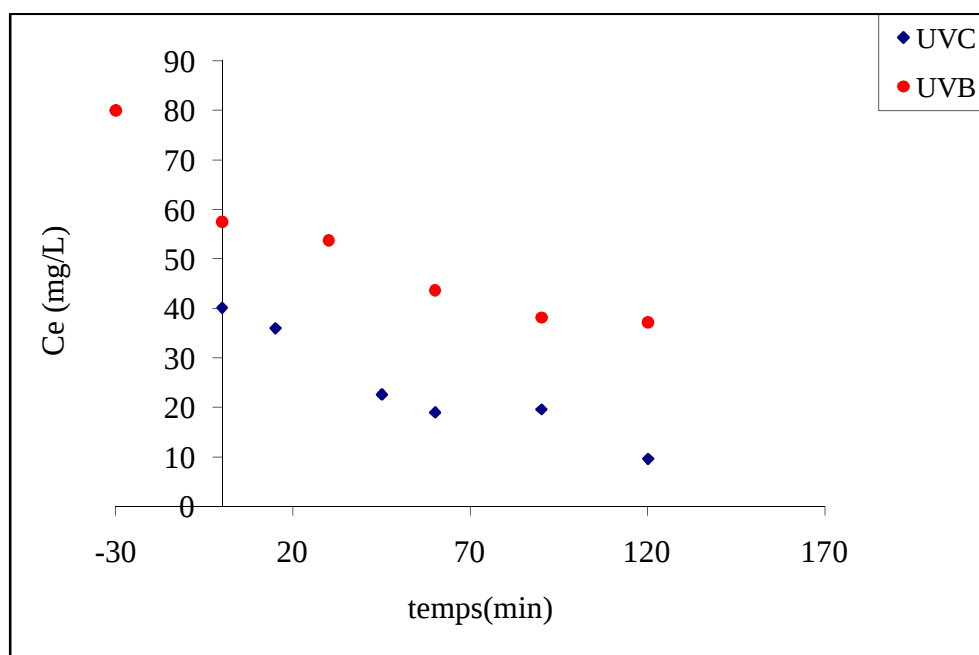


Figure IV-27 : Comparaison entre la dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence de rayonnements UVB ($I=78 \text{ mW/cm}^2$) d'une part et de rayonnements UVC ($I=97,6 \text{ mW/cm}^2$) d'autre part.

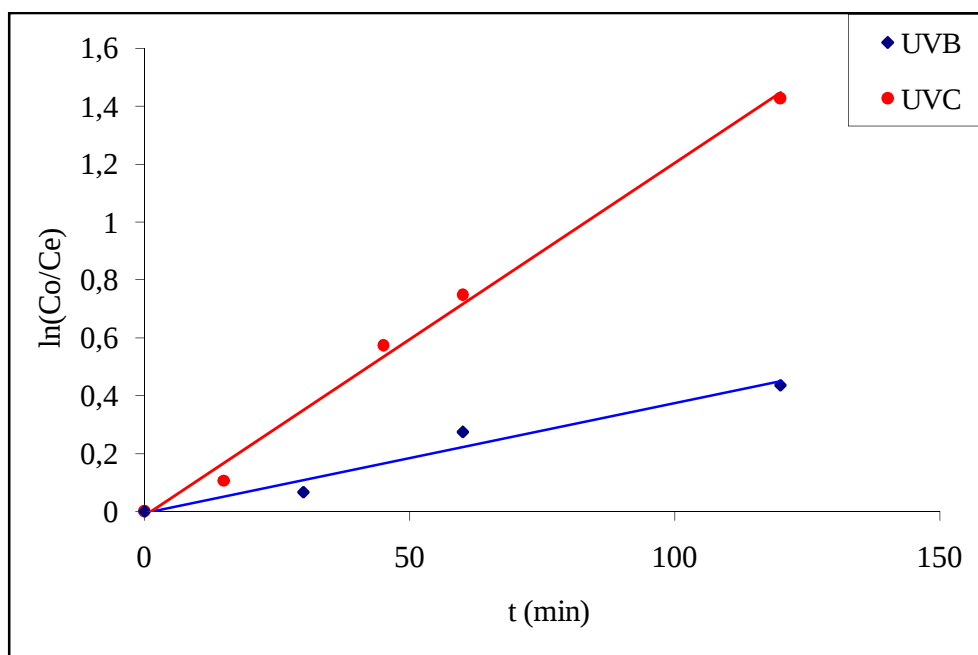


Figure IV-28 : Comparaison des cinétiques de dégradation photocatalytique de l'acide humique dans les deux cas (UVB/TiO₂ et UVC/TiO₂).

L'efficacité de la dégradation photocatalytique de l'acide humique est meilleure en présence des rayonnements UVC. Après 2h30 de phototraitement, le taux de dégradation de l'acide humique par le system UVC/TiO₂ est de 75,05 %, tandis qu'il est de seulement 35,34 % avec le system UVB/TiO₂. Les constantes de vitesses de dégradation photocatalytique en utilisant les rayonnements UVB et les rayonnements UVC sont de 0,0038 et 0,012 min⁻¹ respectivement. Ce résultat peut être attribué au fait que l'intensité lumineuse des rayonnements UVC est plus importante que celle des rayonnements UVB. La dégradation photocatalytique de l'acide humique par le system UVC/TiO₂ est refaite de nouveau en s'assurant que l'intensité des rayonnements UVC est bien équivalente à celle des UVB (78 mW/cm²). La courbe de dégradation photocatalytique de l'acide humique dans ces nouvelles conditions est représentée dans la figure IV-29.

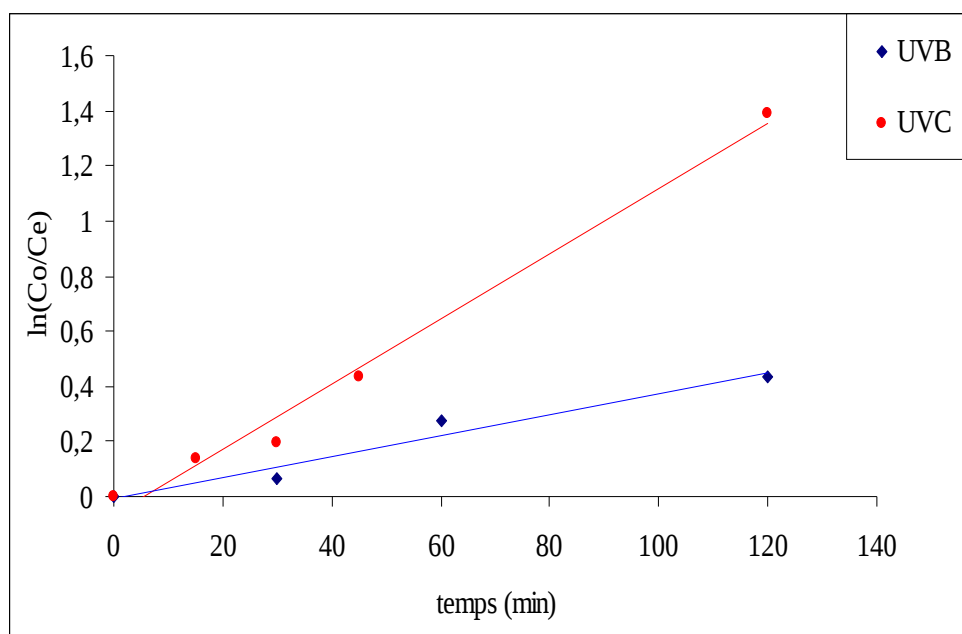


Figure IV-29 : Dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence de rayonnements UVB et UVC à intensités équivalentes.

Malgré l'équivalence des intensités des rayonnements UVC et UVB, l'efficacité du système TiO_2/UVC reste supérieure à celle du système TiO_2/UVB . La constante de vitesse de dégradation photocatalytique en présence de rayonnements UVC est 3,5 fois plus importante que celle en présence des UVB (0,0131 et 0,0038 min^{-1} pour les systèmes UVC/ TiO_2 et UVB/ TiO_2 respectivement). Le taux de dégradation photocatalytique de l'acide humique est de 51,09% avec le système UVC/ TiO_2 alors qu'il ne dépasse pas les 35,34% avec la combinaison TiO_2/UVB . Ce résultat peut être attribué au type des rayonnements UVC qui sont naturellement plus énergétique que les rayonnements UVB.

IV-2-2-1 Effet de la concentration initiale de l'acide humique sur sa dégradation photocatalytique avec le system UVC/TiO₂

La dégradation photocatalytique de l'acide humique est réalisée en présence de rayonnement UVC et de TiO₂ à 2,5 g/L à deux concentrations initiales de cette molécule (200 et 400 mg/L). L'intensité lumineuse des UVC est de 97,6 mW/cm². la figure IV-30 présente les courbes de dégradation photocatalytique de l'acide humique dans ces conditions. Les constantes de vitesse ainsi que les vitesses de dégradation sont présentées dans le tableau IV-14.

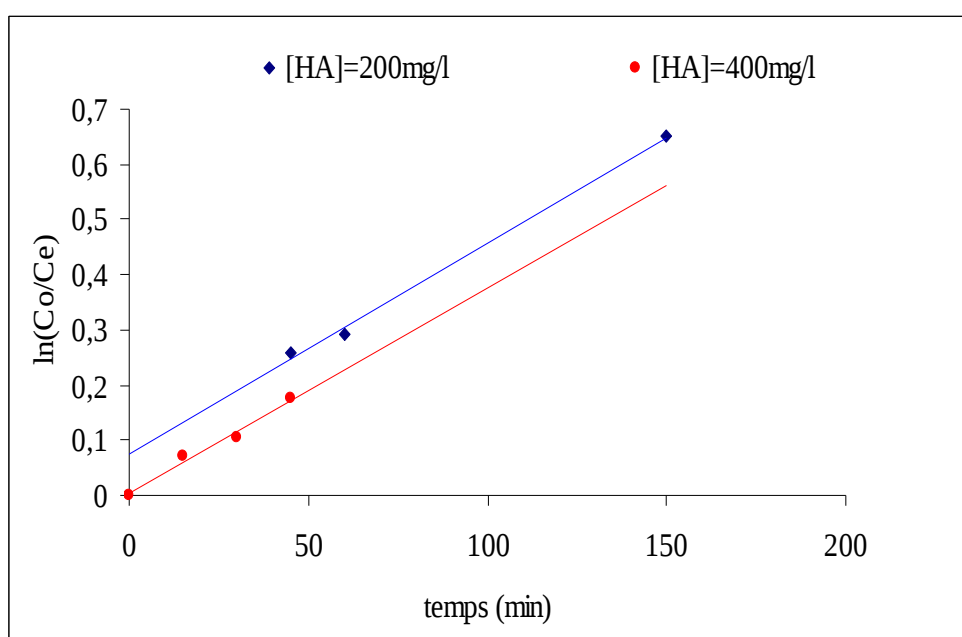


Figure IV-30 : Effet de la concentration initiale de l'acide humique sur sa dégradation photocatalytique avec le systeme TiO₂/UVC.

Selon les courbes de la figure IV-30, la constante de vitesse de dégradation photocatalytique de l'acide humique à 200 et 400 mg/L est indépendante de la concentration initiale confirmant ainsi une cinétique de dégradation photocatalytique d'ordre 1.

La vitesse de dégradation photocatalytique, elle, est plus importante pour les concentrations initiales d'acide humique plus élevées. Pour une concentration initiale 2 fois plus importante, la vitesse initiale de dégradation photocatalytique évolue selon le rapport, $V_{400} = 1,55 V_{200}$.

Tableau IV-14 : Constantes de vitesses et vitesses initiales de dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence de différentes concentrations d'acide humique.

[HA] (mg/L)	K(min ⁻¹)	r (mg / L / min)
200	0,0038	0,577
400	0,0037	0,894

Nous avons étudié la variation de la valeur de l'absorbance de l'acide humique à 254 nm (COT), ainsi que les variations de l'absorbance de ces espèces à la longueur d'onde de 430nm (taux de décoloration). Les courbes de ces variations sont représentées sur la figure IV-31.

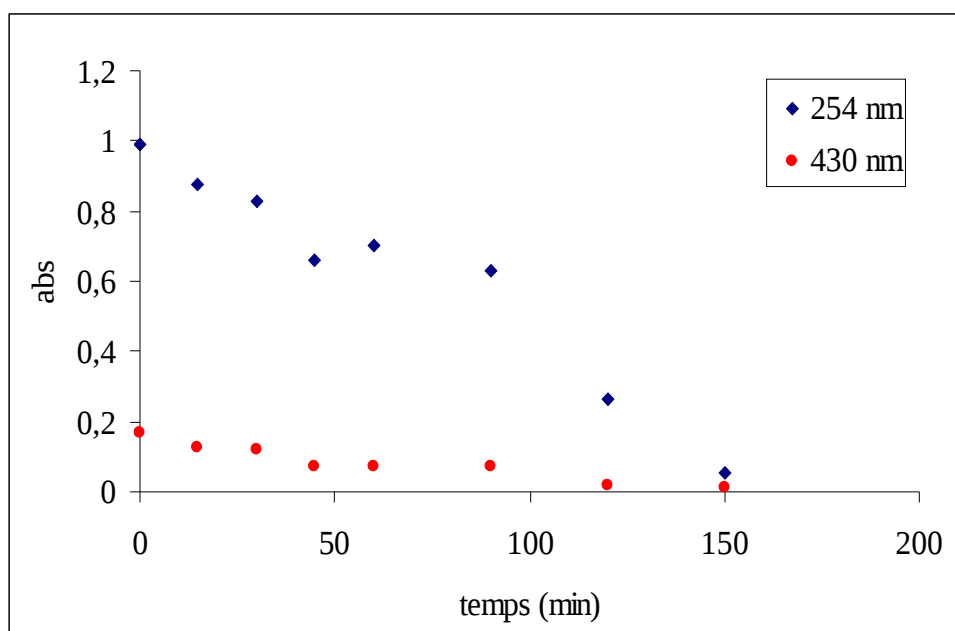


Figure IV-31 : Variation des valeurs de l'absorbance à 254 nm (indice du COT) et à 430 nm (décoloration des espèces humiques).

En présence de 2,5 g/L de TiO_2 et de rayonnements UVC d'intensité égale à 78 mW/cm^2 et après 150 minutes de traitement photocatalytique d'une solution d'acide humique de concentration égale à 80 mg/L, la variation du COT diminue de 94,33 % tandis que le taux de décoloration de l'acide humique diminue de 91,07%. D'après ces résultats, on peut dire que le traitement photocatalytique TiO_2/UVC est efficace pour décolorer les espèces humique et pour l'abattement du Carbone Organique Total (COT) avec un léger avantage pour ce dernier.

IV-2-2-2 Comparaison de l'efficacité de dégradation de l'acide humique par les différents procédés (photolytique et photocatalytique)

L'efficacité des procédés de dégradation utilisés (TiO_2/UVC , TiO_2/UVB , UVC et UVB) pour éliminer l'acide humique est comparée. La figure IV-32 représente les courbes de la variation de l'absorbance de l'acide humique à 254 nm (indice du COT) en fonction du temps pour chaque procédé, La figure IV-33 présente la variation de l'absorbance de l'acide humique à 430 nm (indice de coloration) également en fonction du temps et pour chaque procédé.

Nous remarquons que les procédés photolytique purs (UVB et UVC) ne parviennent à diminuer les absorbances à 254 nm et 430 nm que très faiblement, cette diminution est au maximum de 4%, cette dernière concerne la réduction de la valeur de l'absorbance à 430 nm (décoloration) en utilisant les rayonnements UVC.

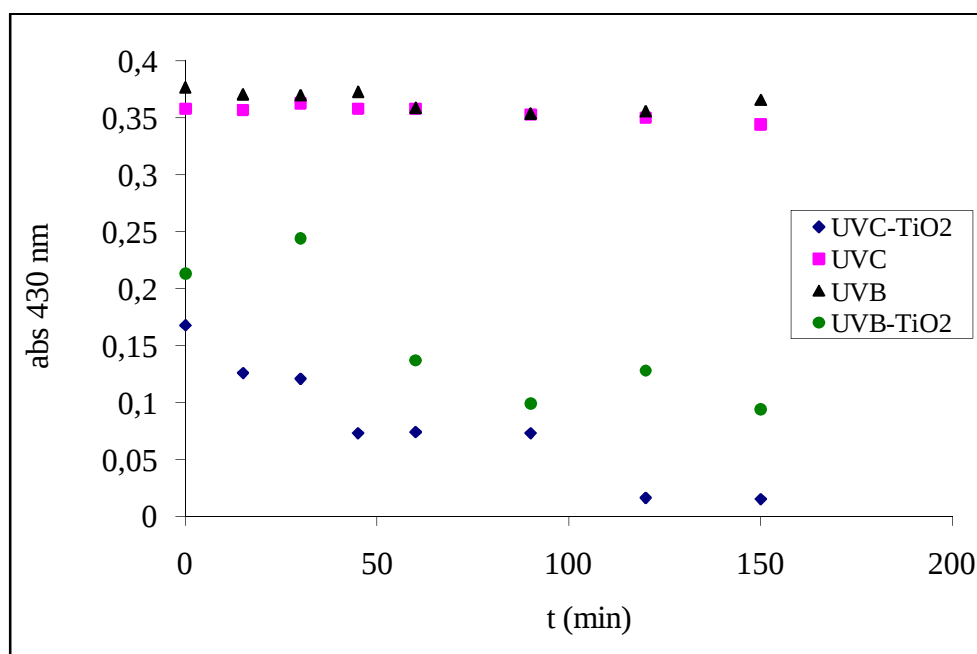


Figure IV-32 : Variation de la valeur de l'absorbance à 430 nm (décoloration) de l'acide humique en utilisant les différents procédés.

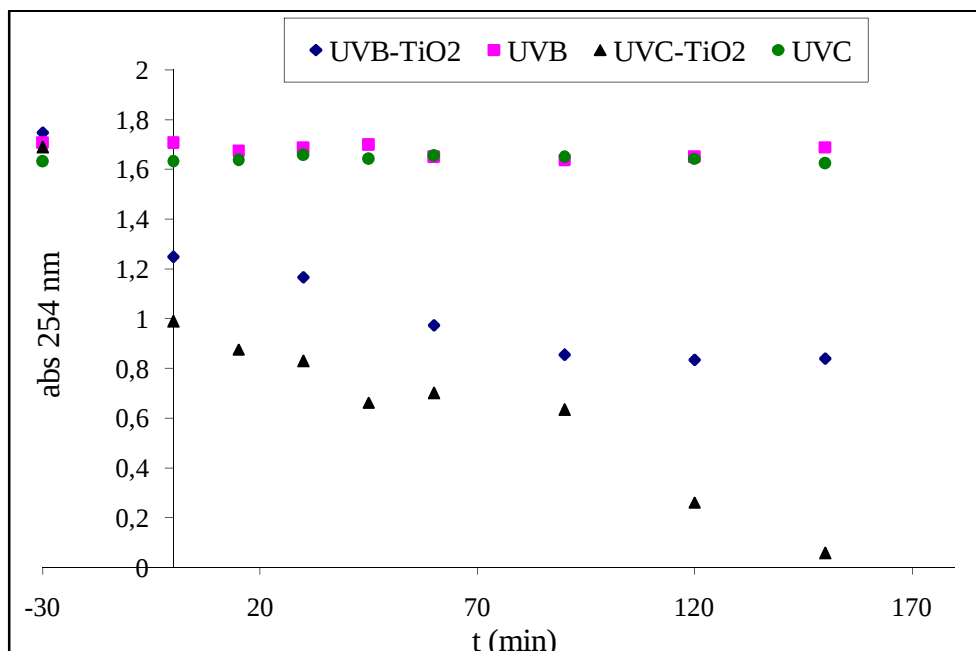


Figure IV-33 : Variation de la valeur de l'absorbance à 254 nm (indice du COT) de l'acide humique en utilisant les différents procédés.

L'introduction du dioxyde de titane améliore fortement l'efficacité des procédés de dégradation de l'acide humique, la figure IV-34 compare les pourcentages de réduction des absorbance à 254 et 430 nm en utilisant les différents procédés photolytique et photocatalytique après 150 min de phototraitement.

La supériorité des procédés photocatalytique par rapport aux procédés photolytique est claire, nous remarquons que le système UVC/TiO₂ donne de meilleurs résultats par rapport au système UVB/TiO₂.

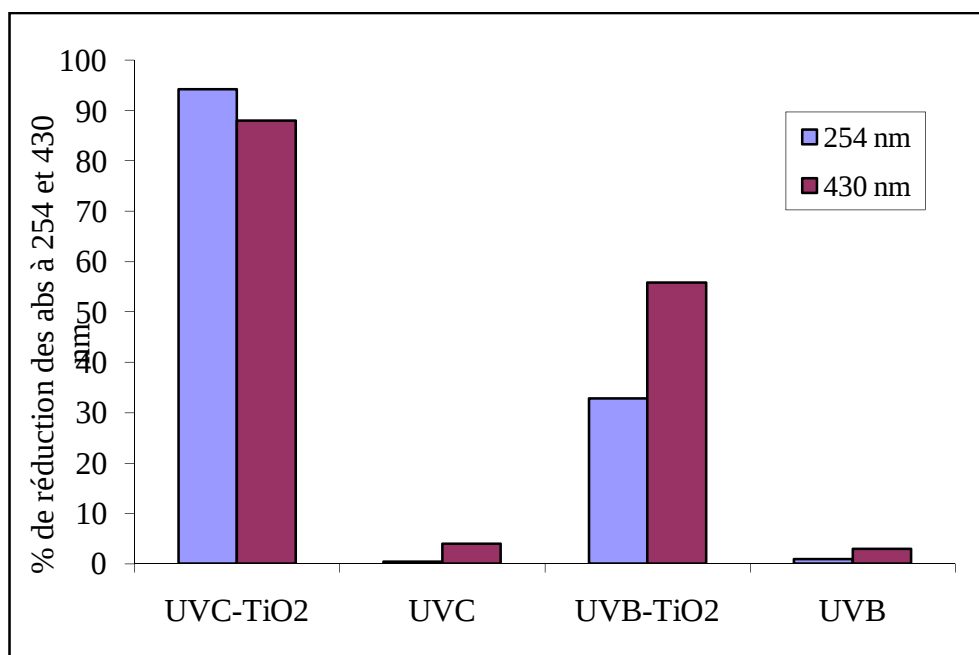


Figure IV-34 : Comparaison des pourcentages de réduction des absorbances à 254 et 430 nm par les différents procédés.

Il est également à remarquer que le système UVC/TiO₂ réduit l'absorbance à 254 nm (indice du COT) plus fortement qu'il ne le fait pour l'absorbance à 430 nm (indice de décoloration), la tendance inverse est obtenue avec le système UVB/ TiO₂ où l'on a une plus grande diminution de l'absorbance à 430 nm comparée à la diminution de l'absorbance à 254 nm. Les rayonnements UVB ou UVC seraient sélectifs par rapport à la région de la molécule d'acide humique attaquée.

IV-2-2-3 Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique avec le système UVC/TiO₂

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence des rayonnements UVC est testé avec une solution d'acide humique à une concentration de 400 mg/L, le pH du milieu est maintenu à deux valeurs différentes : 3,2 et 7,8.

Les courbes de dégradation photocatalytique dans ces conditions sont présentées sur la figure IV-35.

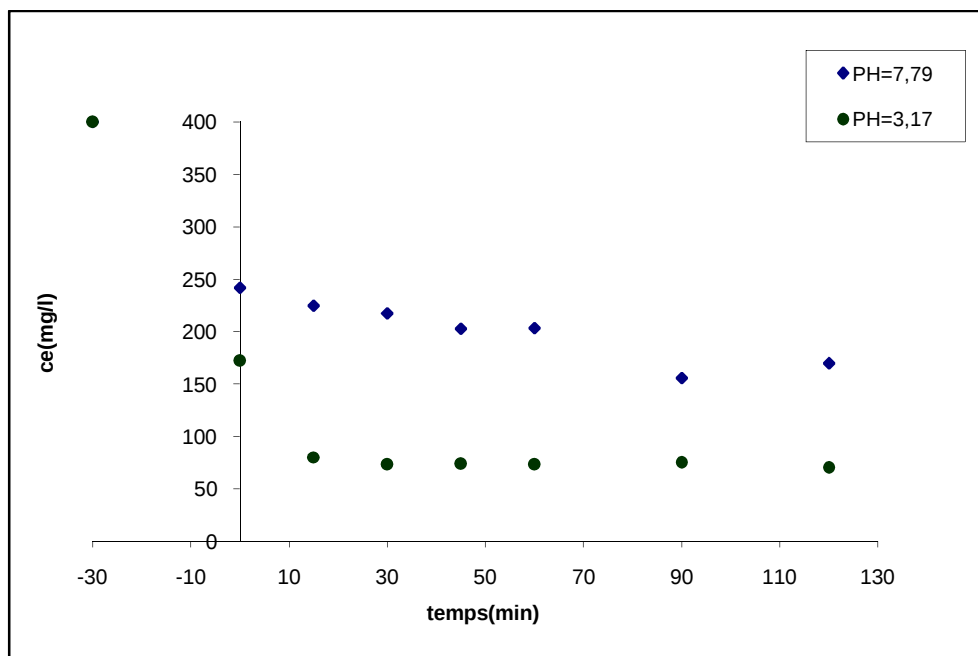


Figure IV-35 : Effet du pH sur la dégradation de l'acide humique avec le system TiO_2/UVC .

Par rapport au milieu naturel de l'acide humique (pH=7,8), le milieu acide (pH =3,2) favorise l'adsorption de cette molécule sur le dioxyde de titane, permettant ainsi une meilleure dégradation photocatalytique.

Le taux de dégradation de l'acide humique passe du simple (29,75%) en milieu naturel au double (59,12%) dans le milieu acide.

IV-2-2-4 Effet du cuivre sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique avec le système TiO_2/UVC

L'effet du cuivre sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence de rayonnements UVC combinés à TiO_2 (2,5 g/L) est étudié. La figure IV-36 présente les courbes cinétiques de dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence de cuivre à plusieurs pourcentages. Les constantes de vitesses ainsi que les vitesses de dégradation photocatalytique de l'acide humique dans ces conditions sont présentées dans le tableau IV-15.

Tableau IV-15 : Constantes de vitesses et vitesses de dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence de rayonnements UVC et TiO_2

% Cu	0	1	2	5
K (min^{-1})	0,0122	0,006	0,0035	0,0018
r (mg/L/min)	0,489	0,201	0,093	0,034

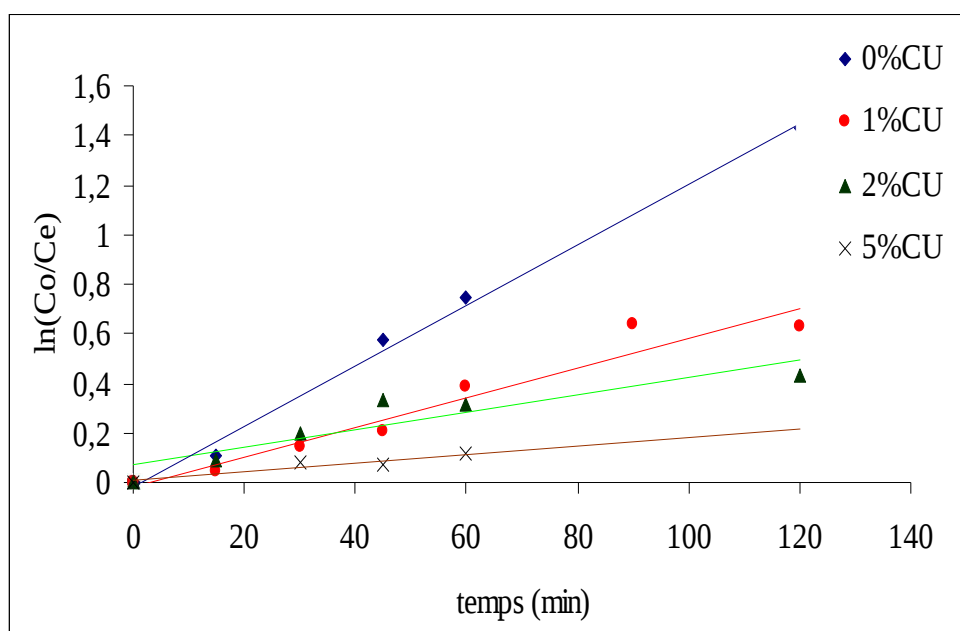


Figure IV-36 : Effet du cuivre sur la dégradation photocatalytique de l'acide humique en utilisant le système UVC/TiO₂.

Comme pour le cas du système UVB/TiO₂, avec le système UVC/TiO₂, la vitesse de dégradation photocatalytique est maximale en absence totale de cuivre. Elle diminue au fur et à mesure que le cuivre est rajouté aux solutions d'acide humique. Alors que la vitesse de dégradation photocatalytique la plus faible était observée pour les solutions d'acide humique contenant 1% de cuivre pour le système UVB/TiO₂, la vitesse de dégradation photocatalytique la plus faible avec le système UVC/TiO₂ est observée pour les solutions d'acide humique contenant 5% de cuivre.

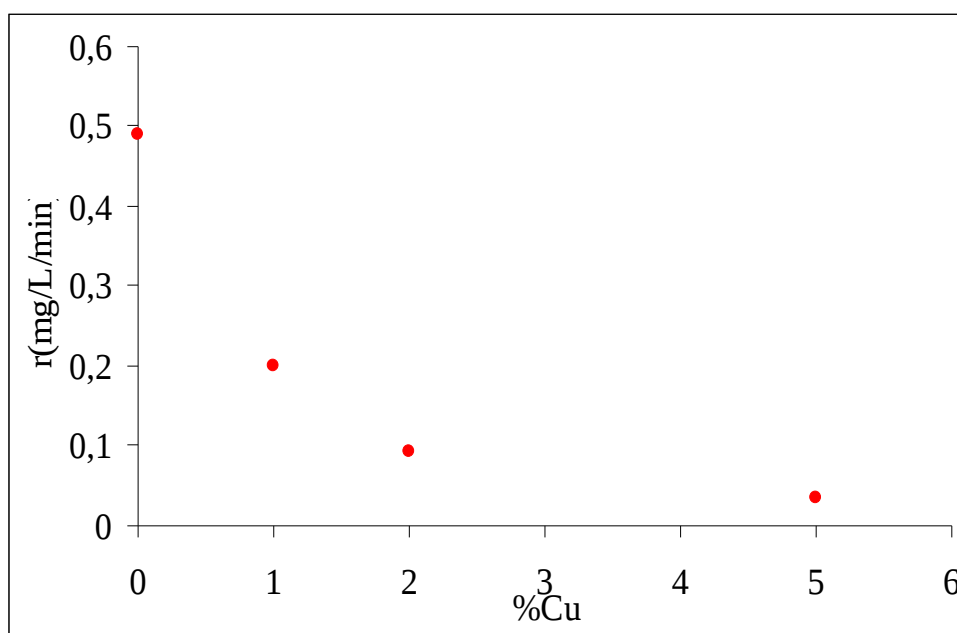


Figure IV-37 : Variation des vitesses de dégradation photocatalytique de l'acide humique en fonction du taux de cuivre introduit dans ces solutions en présence de rayonnements UVC et TiO₂.

En présence de rayonnements UVB et de TiO_2 , les vitesses de dégradation les plus faibles ont été observées pour les solutions d'acide humique contenant 1 et 2% de cuivre. A ces pourcentages, il pourrait y avoir formation de complexes moyennement stables qui ne peuvent pas être détruits par les rayonnements UVB, mais qui peuvent être détruits par les rayonnements UVC (plus énergétique). Il semble que les solutions acide humique – cuivre les plus stables sont formées en présence de 5% de cuivre puisque à ce pourcentage, les vitesses de dégradation photocatalytique avec les rayonnements UVB ou UVC sont équivalentes (0,033 et 0,034 mg/L.min^{-1} respectivement).

Références

- [1] Takeshi Moriguchi, Muneaki Tahara, Kazuhiko Yaguchi Journal of Colloid and Interface Science 297 (2006) 678–686.
- [2] Salman, M., et al. Applied Clay Science (2007), doi:10.1016/j.clay.2007.02.011.
- [3] C.S. Uyguner, M. Bekbolet Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 267–275.
- [4] A.S. Suphandag, M. Bekbolet, Constituting an adsorption profile of humic acid on semiconductor powders, in: Proceedings of the ACS Symposium on Division of Environmental Chemistry Chemical Speciation and Reactivity in Water Chemistry and Water Technology, Washington, DC, 2000.

- [5] M. Bekbolet, A.S. Suphandag, C.S. Uyguner, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 148 (2002) 121.
- [6] M.A. Blesa, A.D. Weisz, P.J. Morando, J.A. Salfity, G.E. Magaz, A.E. Regazzoni, Coord. Chem. Rev. 196 (2000) 31.
- [7] Jaroslaw Wiszniowski, Didier Robert, Joanna Surmacz-Gorska, Korneliusz Miksch, Sixto Malato, Jean-Victor Weber. Applied Catalysis B: Environmental 53 (2004) 127–137.
- [8] X.Z. Li, C.M. Fan, Y.P. Sun, Chemosphere 48 (2002) 453.
- [9] A. Pina, E. Nakache, B. Feret, P. Depraetere, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 158 (1999) 375.
- [10] J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, J.V. Weber, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 152 (2002) 267.
- [11] Ceyda Senem Uyguner, Miray Bekbolet. Catalysis Today 101 (2005) 267–274.
- [12] Liping Weng, Willem H. Van Riemsdijk, Tjisse Hiemstra Journal of Colloid and Interface Science 314 (2007) 107–118.
- [13] Kenji Furukawa, Yoshio Takahashi. Chemosphere 73 (2008) 1272–1278.
- [14] Hutaf Baker, Fawwaz Khalili. Analytica Chimica Acta 497 (2003) 235–248.
- [15] Chih-Hsiang Liao, Ming-Chun Lu, Shyh-Hsiung Su Chemosphere 44 (2001) 913-919 .

CONCLUSION

Conclusion

La dégradation photocatalytique de l'acide humique a été étudiée et démontrée. Notre travail s'est axé sur deux volets :

- 1- L'étude des interactions acide humique TiO_2 à l'obscurité,
- 2- la dégradation de l'acide humique sur TiO_2 en présence de rayonnements UVB et UVC.

A l'issue de la première partie de ce travail, il a été établi que l'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 à l'obscurité est dépendante du pH. L'acide humique réagit fortement avec la surface du dioxyde de titane à pH acide. L'adsorption de la macromolécule à la surface de TiO_2 aux pH neutre et acide est de moyenne à faible respectivement.

La température a également eu un effet sur l'adsorption de l'acide humique sur le TiO_2 . Cette influence a été visualisée pour les échantillons d'acide humique moyennement à fortement concentrés. Dans cette gamme de concentration, l'effet de la température était de modéré à fort, il a démontré une interaction acide humique- TiO_2 endothermique.

Les isothermes d'adsorption de l'acide humique sur TiO_2 sont de type L et suivent le modèle de Langmuir.

La présence de cuivre dans les suspensions acide humique - TiO_2 a permis d'augmenter la quantité d'acide humique fixé à la surface du dioxyde de titane. Lorsque les teneurs de cuivre dans le mélange acide humique- TiO_2 -Cu dépassent les 5%, les isothermes d'adsorption deviennent de type S caractéristique de la formation de multicouches à la surface du matériau.

L'effet de l'anion compensateur du cuivre a également été examiné, il ressort de cette étude que les anions Cl^- défavorisent l'adsorption de l'acide humique à la surface de TiO_2 par comparaison à l'anion SO_4^{2-} .

Les photolyses UVB et UVC de l'acide humique se sont révélées négatives. Aucune dégradation de la macromolécule n'a lieu en présence d'irradiation seule ou de matériau à l'obscurité. L'association du TiO_2 aux rayonnements donne une dégradation de l'acide humique. La cinétique de dégradation de la macromolécule est d'ordre 1. Le pH du milieu diminue sous l'effet du procédé photocatalytique, ce résultat indique la formation de photoproduits de dégradation responsables de l'acidification du milieu.

Le milieu acide favorise une meilleure dégradation photocatalytique et la concentration optimale de TiO_2 est égale à 2,5 g/L. l'étude de l'effet de l'intensité lumineuse a montré une relation proportionnelle entre la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acide humique et l'intensité du rayonnement utilisé.

La présence de cuivre dans le mélange a inhibé le processus de dégradation photocatalytique de l'acide humique en présence des deux types de rayonnements UVB et UVC. Ce résultat est expliqué par la formation probable de complexes humique-Cu qui seraient stables et récalcitrant au procédé d'oxydation avancée utilisé.

A intensités égales, le procédé TiO_2 /UVC est supérieur au procédé TiO_2 /UVB. En examinant les absorbances aux longueurs d'onde de 254 nm (représentant le carbone organique total) et à 430 nm (représentant les espèces responsables de la coloration de l'acide humique) il apparaît que les procédés sont sélectifs en fonction de la nature des rayonnements utilisés.

Lorsque le procédé TiO_2 /UVB est utilisé, c'est les groupements responsables de la coloration des espèces humique qui sont ciblé, alors que se sont les groupements responsables du carbone organique total de la molécule qui sont attaqués par le procédé TiO_2 /UVC.

La photocatalyse est donc efficace pour éliminer les espèces humiques de l'eau. Cette technique pourrait contribuer à éviter la chloration et à donner accès à une eau potable libre de contaminants à la fois chimique et biologique.

ANNEXES

1 .Isothermes d'adsorption

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

1.1 Classification des isothermes d'adsorption

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

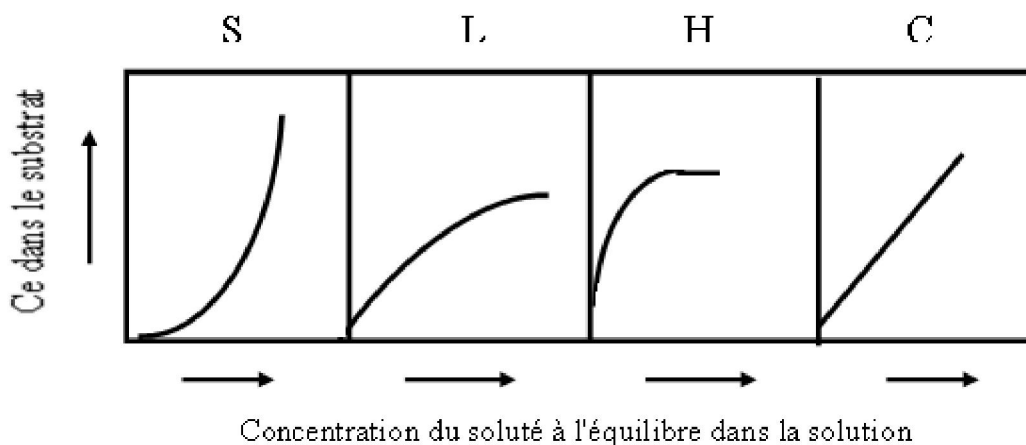


Figure I: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [1]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [1]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une

compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.

- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

1.1.1 Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une

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

1.1.2 Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée

vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules

(adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van DerWaals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [2].

1.1.3 Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [2].

1.1.4 Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [2].

2. Modèles d'isothermes

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

2.1. Isotherme de Langmuir

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

principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (\text{Eq.2.1})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [86]:

$$C_e/q_e = 1/k.q_m + C_e/q_m \quad (\text{Eq2.2})$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/KQ_m$ et d'ordonnée à

l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le

fait que les paramètres Q_m et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [4]:

l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption

avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

2.2 Isotherme de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, il s'agit d'un modèle empirique. Son expression est la suivante :

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \text{ (Eq.I.3)}$$

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide.

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

K_f et 1/n_f: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant

donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [3]:

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \text{ (Eq.I.4)}$$

Reference

[1] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.

[2] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.

[3] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).

[4] P.C. Hiemenz, in: principes of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, New York, (1986) 353-419.

