

INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATIONNELS SUR LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE " L' ORANGE G " EN PRÉSENCE D'UNE SUSPENSION AQUEUSE DE DIOXYDE DE TITANE

H .CHENINI¹, K .DJEBBAR¹, T .SEHILI¹, A.BOUCHOU², D.A.ROUAG²

1. Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement,
Université Mentouri Constantine

2. Laboratoire de Chimie Moléculaire, Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-chimiques,
Université Mentouri Constantine, Algérie

Reçu le 06/12/2010 – Accepté le 27/04/2011

Résumé

Le présent travail porte sur la photodégradation d'un colorant azoté " l'Orange G " à température ambiante en présence d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane. L'influence de différents paramètres (semi conducteurs de la série PC "Tiona", pH, anions inorganiques, H₂O₂ et S₂O₈²⁻) sur l'orientation et la vitesse de la réaction a été examinée. Au cours de cette étude, nous avons montré que la cinétique de disparition photocatalytique de l'Orange G suit bien le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Par ailleurs les capacités photocatalytiques des TiO₂ de la famille des Tiona PC sont moins efficaces que celles du Degussa P25, même s'ils présentent des surfaces spécifiques plus élevées. L'alcalinisation du milieu réactionnel accélère considérablement la disparition de l'OG. Nous avons également constaté que la présence des ions (Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻) inhibe légèrement la photocatalyse de l'Orange G tandis que l'addition de H₂O₂ et de S₂O₈²⁻ améliore les performances de dépollution par la technique photocatalytique. Cependant, l'utilisation de H₂O₂ en excès conduit à un effet de piège pour les radicaux HO•.

Mots clés: photocatalysis, anions, Orange G, TiO₂ Degussa P25, H₂O₂, S₂O₈²⁻

Abstract

The present work focused on the photodegradation of an azoic dye, the Orange G at ambiante temperature and in the presence of a Titane dioxide suspension. The influence of different parameters (pH, inorganic ions, H₂O₂ and S₂O₈²⁻) on the orientation and the speed of the process has been examined. In the course of this study, we showed that the photocatalytic kinetic disappearance of the Orange G followed well the Langmuir-Hinshelwood model. The photocatalytic capacities of the TiO₂ belonging to the Tiona PC family are less efficient than those of TiO₂ Degussa P25 even though they present specific surfaces more important. The alcanisation of the medium accelerate considerably the disappearance of the OG. We observed also that ions like: Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, inhibit slightly the photocatalytic process of this dye whereas the addition of H₂O₂ and S₂O₈²⁻ improved performances of these photocatalytic systems. However, the excess of H₂O₂ becomes a scavenger for radicals HO•.

Keywords: photocatalysis, anions, Orange G, TiO₂ Degussa P25, H₂O₂, S₂O₈²⁻

ملخص

يعتمد هذا العمل على التفكك الضوئي بملون أزوتي (OG) باستعمال TiO₂ degussa P25. تم خلال هذا العمل دراسة تأثير عدة عوامل (PH), أيونات لا عضوية، مستقبلات الإلكترونات مثل فوق أكسيد الهيدروجين وفوق كبريتات البوتاسيوم) على عملية التفكك الضوئي لـ OG.

خلال هذه الدراسة تم إثبات أن حركية التفاعل تتبع جيدا نظام L-H، فعالية التفكيك من أجل TiO₂ Tiona PC أقل منها من أجل TiO₂ degussa P25. قاعدية المحلول تسرع بوضوح عملية تحليل "OG". تم أيضا إثبات بأن تواجد الأيونات (Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻) تعرقل عملية التفكك الضوئي لـ OG في حين إضافة كل من H₂O₂ و S₂O₈²⁻ تحسن من العملية. مع العلم بأن الزيادة المفرطة لـ H₂O₂ تقوم بعرقلة واضحة لعملية التفكك الضوئي.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي- ملون أزوتي، Orange G، TiO₂ degussa P25.

I - INTRODUCTION

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an [1-2] dont, la moitié est constituée par des colorants azoïques [3]. Ces rejets composés de surfactants, de biocides, de suspensions solides, d'agents de dispersion et de mouillage, de colorants et de traces de métaux, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, et ce après traitement par les techniques traditionnelles.

Les colorants textiles sont souvent peu biodégradables et s'accumulent dans l'environnement. La dégradation de ces composés est généralement effectuée par des systèmes appelés AOT (Advanced Oxidation Technologies). Ces techniques sont une nouvelle méthode alternative aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. En effet, l'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO₂ et autres composés minéraux tels que Cl⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, etc. La photocatalyse fait partie de ces «AOT ». C'est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un catalyseur solide et le rayonnement ultraviolet à 365 nm principalement.

Dans le présent travail, nous avons essayé d'étudier la dégradation photocatalytique du colorant Orange G en présence de semi-conducteur TiO₂. Les cinétiques de disparition ont été suivies en variant plusieurs paramètres tels que : la concentration initiale du substrat, la concentration de TiO₂, le type du semi-conducteur, le pH du milieu réactionnel, les ions Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, l'ajout des accepteurs d'électrons comme le peroxyde d'hydrogène et les ions persulfates.

II. MATERIELS ET METHODES

II.1. MATERIELS

Le colorant du type azoïque utilisé dans cette étude est l'Orange G. Il est utilisé sans purification préalable, les solutions de colorant azoïque sont préparées par dissolution en milieu aqueux (eau ultrapure). La structure chimique du colorant est représentée en figure (1). Le photocatalyseur utilisé est le bioxyde de titane « Degussa P25 » de type commercial TiO₂. Sa structure cristalline est constituée essentiellement de 80 % d'anatase et 20 % de rutile. Le pH a été ajusté par addition de HCl pour les milieux acides et par addition de NaOH pour les milieux basiques.

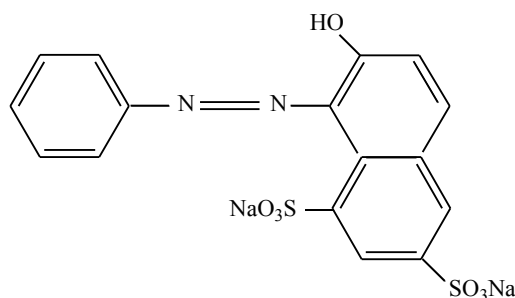


Figure 1 : Structure de OG

II.2. Réacteur photocatalytique

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

Le réacteur en pyrex à double enveloppe permettant une circulation d'eau est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par agitation magnétique.

II.3. méthodes d'analyse

Les échantillons prélevés sont filtrés sur membrane Millipore de type 0,45 µm HA. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre type Spectronic Unicam Helios α.. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm à la longueur d'onde du maximum d'absorption du substrat qui est de 476 nm.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Le spectre UV/Visible de l'Orange (figure 2) à pH naturel (5,8) et en milieu dilué $1,1 \times 10^{-4}$ M (50 mg.L⁻¹), montre qu'il est constitué de 3 bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 248 nm ($\epsilon = 21472$ l. mol⁻¹. cm⁻¹), 332 nm ($\epsilon = 11118$ l. mol⁻¹. cm⁻¹) et 476 nm ($\epsilon = 17827$ l. mol⁻¹. cm⁻¹).

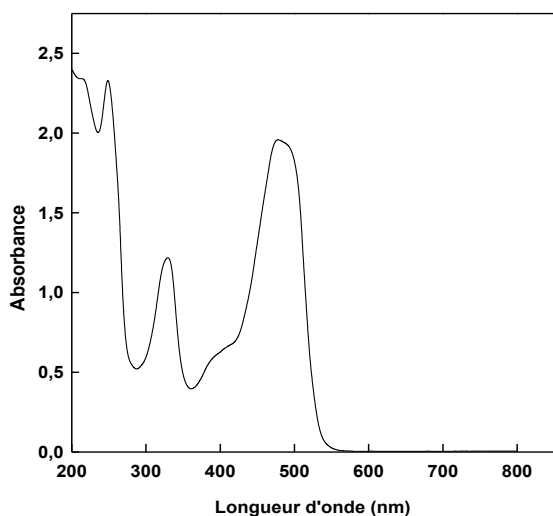


Figure 2 : Spectre d'absorption UV-visible de "Orange G" en solution aqueuse (50 mg.L⁻¹)

Le pH a influencé le comportement de l'Orange G, où nous avons observé un changement de couleur de la solution (jaune jusqu'à un pH = 11,5 et rouge orange pour pH : 11,5-14).

III.1. Cinétique de disparition :

Pour faire apparaître l'efficacité du phénomène photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe UV à 365 nm et l'adsorption sur TiO₂ en absence du rayonnement UV contribuent à la décoloration de l'OG, dans nos conditions expérimentales. En se reportant à la figure 3 on observe :

- que la concentration de l'OG a diminué de 5 % en absence de photocatalyseur et sous irradiation directe UV à 365 nm. Ce qui montre une contribution négligeable de la photolyse directe au processus de décoloration de l'OG.
- qu'en présence de TiO₂ et en absence du rayonnement UV, l'adsorption de ce substrat sur ce support a été également négligeable (5,5 %).
- qu'en présence simultanée de TiO₂ et du rayonnement UV (UV/TiO₂ à 365 nm), il se produit une décoloration totale de l'Orange G au bout de 300 min. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction où les particules de TiO₂ sont à l'origine de cette activation. En effet en absorbant ces radiations UV en milieu aqueux, elles donnent naissance à des espèces très réactives (les radicaux OH[•]) qui conduisant par voie de conséquence à la décoloration de l'Orange G en solution.

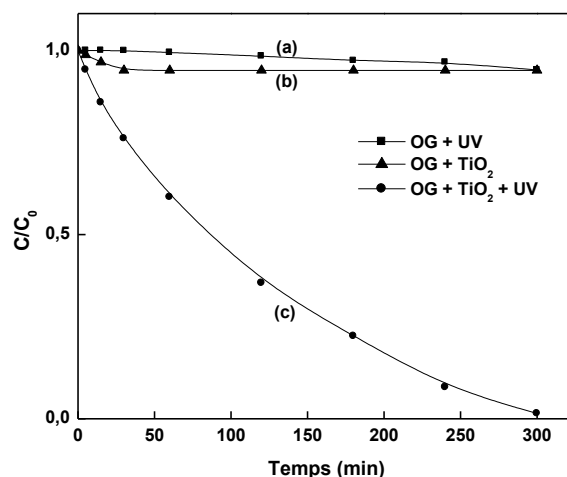


Figure 3 : Cinétique de disparition en présence et en absence de TiO₂ d'une solution aqueuse de l'OG (50 mg.L⁻¹)

En se reportant à la courbe (c) de la figure 3, on observe que ce processus de décoloration présente une allure exponentielle ($C = C_0 e^{-k't}$) avec des variations linéaires, caractéristiques d'une cinétique apparente d'ordre 1, principalement pour des temps inférieurs à 180 min (figure 4, en insertion). La constante apparente de vitesse k' qui correspond à la pente de la droite représentant $\ln(C/C_0) = f(t)$ est de : $k' = 0.0083 \text{ min}^{-1}$.

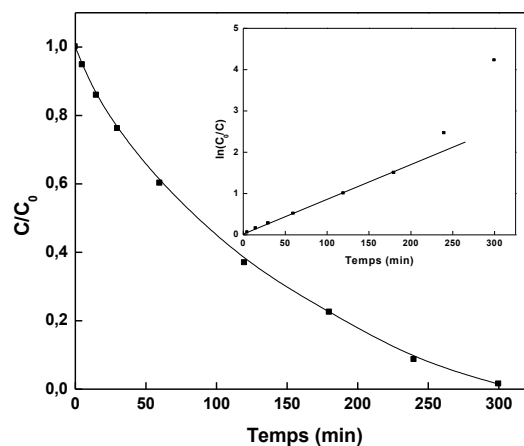


Figure 4 : Cinétique de disparition de l'OG (50 mg.L⁻¹) en présence de TiO₂ (1 g.L⁻¹)

L'examen de la courbe qui représente l'évolution de la vitesse initiale pour diverses concentrations initiales en polluant, montre que la vitesse initiale de dégradation de l'Orange G croît avec la concentration initiale avant d'atteindre un plateau où elle commence à décroître (figure 5). Ainsi, au-dessus d'une concentration en colorant d'environ 50 mg.L⁻¹, on constate une diminution du taux initial de décoloration. Une même observation a été notée lors de l'étude de la photocatalyse du Remazol Black 5 (RB5) [4]. Selon ces

mêmes auteurs (Sahel et coll, 2007), la diminution de la vitesse initiale de décoloration pour les concentrations élevées est expliquée par l'absorption de la lumière par le colorant lui-même ; empêchant ainsi l'absorption du rayonnement par les particules de TiO₂. Ce qui réduit, considérablement la production d'espèces actives comme les radicaux HO[•] et O₂^{•-} et donc l'efficacité de ce photocatalyseur.

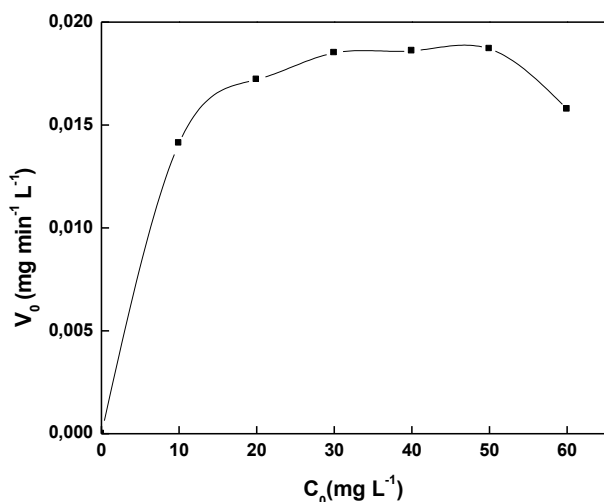


Figure 5 : cinétique de décoloration de l'OG

III.2. Modélisation de la cinétique de disparition :

La photocatalyse est une des formes de catalyse hétérogène mettant en jeu un processus de transfert électronique, couramment décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) dont les hypothèses fondamentales sont les suivantes:

- ✓ l'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir: monocouche, surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées;
- ✓ les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, celle-ci est donc limitante.
- ✓ la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques [5-6]. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de la réaction s'écrit:

$$v_o = \frac{kKC_o}{1+KC_o} \quad (1)$$

Où:

v_o : Vitesse initiale de la réaction de dégradation.

k : La constante de vitesse.

K : La constante d'adsorption.

C₀ : La concentration initiale du composé organique.

Les constantes k et K sont déterminées en linéarisant la relation (1) :

$$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{kK} \frac{1}{C_o} + \frac{1}{k} \quad (2)$$

et en représentant la relation $1/v_o = f(1/C_o)$. Ce qui va permettre de déduire les constantes cinétiques du modèle, à savoir: $k = 0,021 \text{ mg/L. min}$ et $K = 0,211 \text{ L/mg}$ (figure 6).

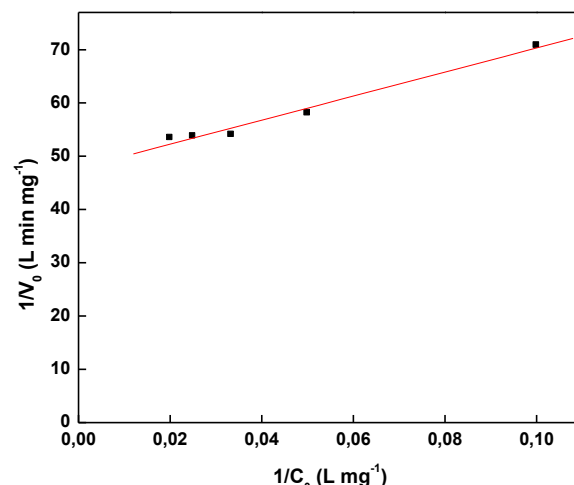


Figure 6 : Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood à la cinétique de décoloration de l'OG photocatalysée par TiO₂.

Cependant des remarques s'imposent pour les constantes k et K :

- La constante de vitesse de disparition k en présence de TiO₂ n'est pas absolue car elle dépend des conditions expérimentales.
- La constante d'adsorption du colorant permet d'évaluer en bonne approximation le taux de recouvrement du colorant pour la surface du semi conducteur (TiO₂) à l'instant initial.

Pour une concentration de 50 mg/L, un calcul simple conduit à une valeur de l'ordre de 91,34 %. Cependant, ce taux de recouvrement reste légèrement limité par la diffusion des photoproduits entraînant ainsi un temps relativement court à l'établissement de l'équilibre.

III.3. Influence de la concentration du catalyseur :

L'introduction de différentes masses de catalyseur dans la solution à irradier permet la détermination de la masse, ou bien encore la concentration, nécessaire et suffisante de ce dernier pour qu'il absorbe tous les photons incidents efficaces.

Une série d'expériences a été donc menée afin d'évaluer, dans nos conditions opératoires, l'influence de la concentration de TiO₂ sur la vitesse de dégradation de l'Orange G. Des solutions de colorant (50 mg.L⁻¹) ont été irradiées en présence de différentes concentrations de TiO₂ (0,1-2 g.L⁻¹) à

**INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATIONNELS SUR LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE
" L'ORANGE G " EN PRÉSENCE D'UNE SUSPENSION AQUEUSE DE DIOXYDE DE TITANE**

pH libre (5,8). La température des solutions a été maintenue fixe à $20 \pm 0,5$ °C.

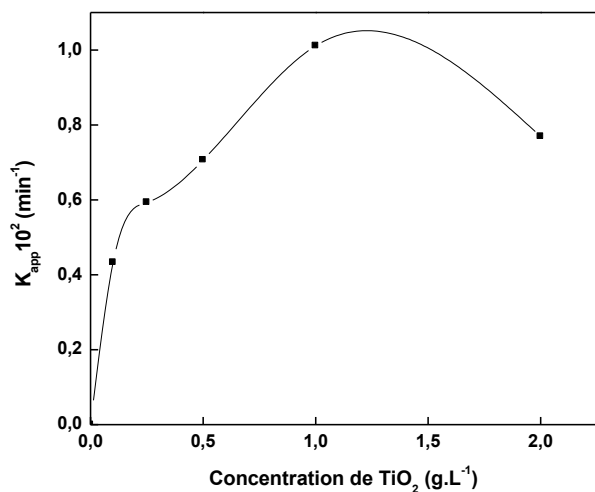


Figure 7: Effet de la concentration de TiO₂ Degussa P25 sur la constante de vitesse de décoloration de l'OG.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de décoloration de l'Orange G est plus rapide pour les concentrations les plus élevées de TiO₂, jusqu'à une concentration de l'ordre de 1 g.L⁻¹. Pour des concentrations de catalyseur supérieur à 1 g.L⁻¹, nous avons observé une diminution sensible de la constante de vitesse (figure 7).

Plusieurs auteurs ont interprété ce phénomène, d'une part par l'agrégation des particules de TiO₂ (ce qui diminue la surface spécifique et par la même le nombre de sites actifs [7]) et d'autre part par la dispersion de la lumière incidente [8].

III.4. Effet de la nature du semi-conducteur :

Dans cette étude, nous avons testé, en plus du Degussa P25, quelques semi-conducteurs de différents types de TiO₂ Tiona PC (PC 50, 100, 105 et 500) afin de comparer leur activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de l'OG.

La figure 8 présente la disparition de l'Orange G en présence de ces différents types de bioxyde de titane

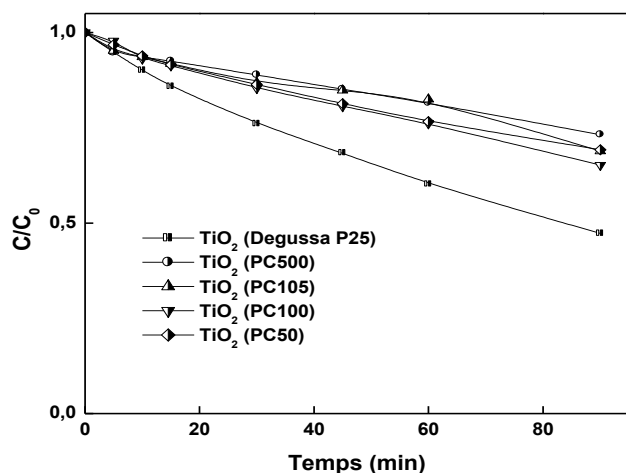


Figure 8 : Cinétique de la photodégradation de l'OG par différents types de TiO₂ (1 g.L⁻¹).

Il ressort de cette étude que le TiO₂ Degussa P25 présente une meilleure activité photocatalytique que celles des TiO₂ "Tiona PC", en dépit du fait que ces derniers présentent une surface spécifique plus importante que celle du Degussa P25. Par ailleurs, au sein de la série "Tiona", les semi conducteurs PC500, PC105, PC100, PC50 ont sensiblement la même activité photocatalytique.

Ces résultats confirment que la surface spécifique n'est pas le seul facteur qui influe sur cette activité photocatalytique, mais que la structure et l'état de la surface jouent aussi un rôle fondamentale. L'augmentation de la densité de défauts superficiels par exemple, peut favoriser la recombinaison électron-trou positif et réduire les performances de ces types de semi conducteurs.

III.5. Influence du pH initial :

L'influence du pH sur les cinétiques de décoloration de l'Orange G par photocatalyse a été étudiée dans des milieux de pH différents : 2,75 à 9,5 unités. Le pH a été ajusté par addition d'acide chlorhydrique pour les milieux acides et par addition de soude pour les milieux basiques.

La figure 9 représente la variation de la constante cinétique apparente de photodécoloration en fonction du pH.

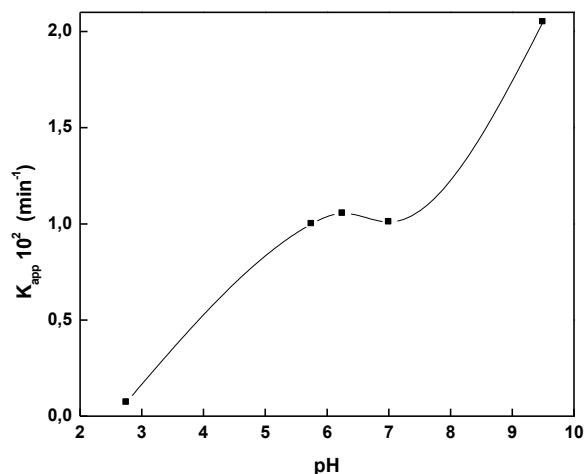


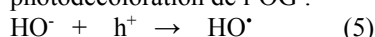
Figure 9 : Effet du pH sur la constante apparente de dégradation de l'OG.

D'après ces résultats on constate que la vitesse de ce processus est plus importante aux pH basiques, faible aux pH acide et pratiquement constante dans le domaine de pH compris entre 5,75 et 7. Ceci pourrait être expliqué selon que :

- dans le domaine de pH compris entre 5,75 et 7, ni les HO[•] ni les H⁺ ne sont en concentration importante. Ce qui pourrait être attribué au "pH_{pzc}" du TiO₂ (pH = 6,3). Néanmoins, il y a toujours production de radicaux HO[•] via la réaction suivante : $H_2O + h^+_{BV} \rightarrow HO^{\bullet} + H^+$ (4)
- dans le milieu très acide, la surface du semi conducteur est chargé positivement [9] en raison de la fixation de H₃O⁺ du milieu. Le mécanisme de formation des HO[•] est ralenti quelque peu et conduit à une baisse de leur efficacité dans le

processus de décoloration. Celui-ci reprend dès lorsque le pH augmente.

• dans le milieu basique, on observe qu'un autre mécanisme de formation des HO[•] intervient et contribue clairement à la photodécoloration de l'OG :



Donc, l'alcalinisation du milieu réactionnel conduit à la génération d'une source supplémentaire de radicaux hydroxyles contribuant plus efficacement au processus de décoloration du colorant en milieu aqueux et à pH naturel [10]. Nos résultats indiquent que la cinétique de la phototransformation catalytique de l'OG est basée sur le rendement de production des radicaux HO[•] et non pas par la nature du substrat ainsi que la nature électrostatique des particules de TiO₂. Ces résultats corroborent donc bien avec ceux présentés dans la littérature [11-12-13].

III.6. Influence des anions inorganiques

Les analyses physicochimiques des eaux ont souvent révélé la présence des ions Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ et HCO₃⁻, avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements [14].

Le présent paragraphe est consacré à l'étude de l'influence des chlorures, carbonates et nitrates sur la cinétique de disparition de l'OG initiée par photo-excitation du TiO₂. Pour évaluer l'effet de leur présence dans le milieu, un mélange de l'Orange G et de bioxyde de titane en présence du sel inorganique, est irradié à température ambiante et au pH naturel du mélange.

La figure 10 montre l'effet des ions chlorures, carbonates et nitrates sur la photocatalyse de l'Orange G.

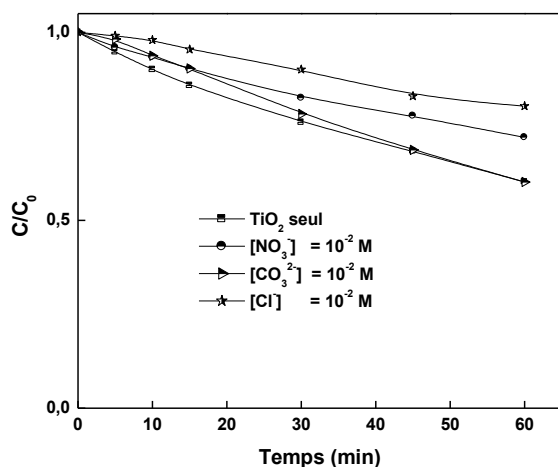
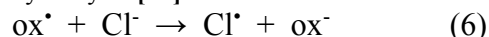


Figure 10 : Influence des anions NO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻ sur la disparition de l'Orange G (50 mg.L⁻¹) en présence de TiO₂ (1 g.L⁻¹).

Il en ressort que la présence des ions précités (chlorure, carbonate et nitrate) inhibe la cinétique de photodécoloration du polluant.

L'effet inhibiteur de ces trois ions est peut être dû à l'adsorption sur les sites actifs du photocatalyseur et/ou à leur compétition avec le polluant pour réagir avec les radicaux

générés. Ainsi, pour les chlorures qui inhibent fortement la cinétique de dégradation, il a été rapporté que ces ions piègent des espèces radicalaires oxydantes autres que les radicaux hydroxyles [15] :



Les radicaux Cl[•] sont capables d'oxyder des polluants et participent au processus de dégradation. Cependant, la génération des radicaux Cl[•] joue un rôle principal dans la formation de composés organiques chlorés [16], lesquels sont connus comme étant des substances très malfaisantes. Les ions carbonates et nitrates ont donc un effet inhibiteur sur la réaction de décoloration de notre substrat. Ce résultat peut être dû à la forte adsorption de ces ions à la surface du catalyseur. Celle-ci entraîne en conséquence, le blocage des sites actifs du photocatalyseur.

III.7. Influence des accepteurs d'électrons :

Depuis quelques années, de nombreux chercheurs ont constaté que l'ajout d'accepteurs d'électron permet de réduire le processus photocatalytique [17-18-19 -20-21-22]. En effet, la recombinaison électron-trou peut être réduite par l'addition d'accepteurs d'électrons, tels que : H₂O₂, K₂S₂O₈.

Nous avons donc jugé utile d'examiner l'influence de deux oxydants comme: H₂O₂ et S₂O₈²⁻ sur la dégradation photocatalytique de l'Orange G.

III.7.1. Influence du peroxyde d'hydrogène

L'oxydation de composés organiques en solution aqueuse par photolyse du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂/UV) a fait l'objet d'un certain nombre de travaux au cours des dernières années [23].

La figure (11) montre l'effet de H₂O₂ sur la cinétique de dégradation de l'Orange G photocatalysée par le TiO₂.

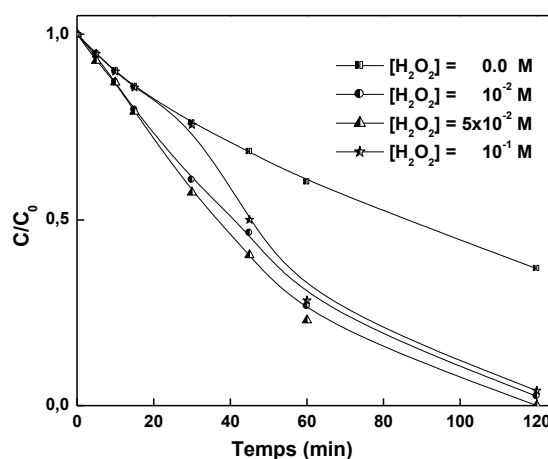
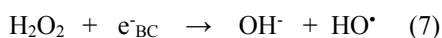


Figure 11: Influence de l'ajout de H₂O₂ sur la cinétique de décoloration de en présence de TiO₂ (1 g L⁻¹).

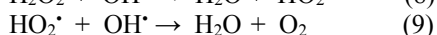
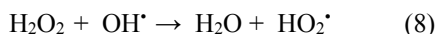
L'addition de H₂O₂ en photocatalyse hétérogène accélère la vitesse initiale de disparition de l'Orange G, qui atteint un maximum, pour diminuer lorsque la quantité de H₂O₂ augmente.

INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATIONNELS SUR LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE " L' ORANGE G " EN PRÉSENCE D'UNE SUSPENSION AQUEUSE DE DIOXYDE DE TITANE

Cet accroissement de vitesse peut être attribué à une augmentation de la concentration des radicaux OH[•] à la surface de TiO₂.



Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent [24- 25] :



À partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en H₂O₂ exerce un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyle (OH[•]) et hydroperoxyde (HO₂[•]) nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

Le H₂O₂ joue donc un rôle double : il contribue à la formation des radicaux hydroxyle par la réaction (7) et participe à leur piégeage par les réactions (8 et 9).

On peut conclure que l'ajout d'un accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron et on peut constater que le système TiO₂/UV/H₂O₂ est plus efficace que le système TiO₂/UV seul cependant dans un certain domaine de concentrations utilisées.

III.7.2. Influence des persulfates :

Comme illustré en figure 12, l'introduction de S₂O₈²⁻ dans le milieu réactionnel accélère la décoloration photocatalytique de l'OG. Ce résultat est conforme aux prévisions et confirme une fois de plus les propriétés accélératrices du S₂O₈²⁻.

Ce résultat peut être dû à l'inhibition de la recombinaison électron-trou par l'addition des persulfates d'une part et d'autre part à la production d'autres espèces oxydantes (SO₄^{•-}) :

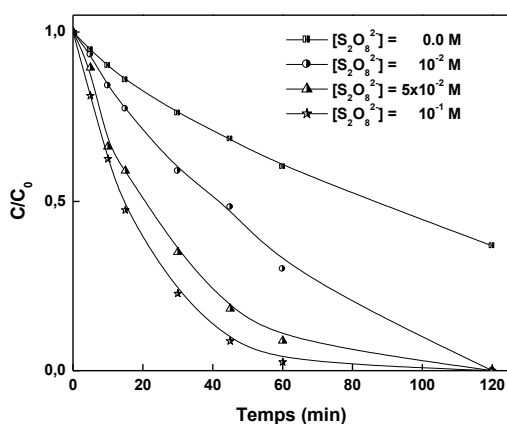


Figure 12 : Influence de l'ajout des S₂O₈²⁻ sur la cinétique de décoloration de l'OG en présence de TiO₂ (1 g L⁻¹).

L'anion radical sulfate (SO₄^{•-}) formé est un oxydant fort (E_o = 2,6 eV). Ce dernier, prend part des réactions possibles avec les composés organiques : (i) en arrachant un atome d'hydrogène du carbone saturé, (ii) en l'ajoutant à un carbone non saturé ou aromatique et (iii) en enlevant un électron de l'anion carboxylate et de certaines molécules neutres [26-27-28]. De plus, il peut participer au processus de dégradation photocatalytique par les réactions suivantes [29].



La réaction dans l'équation (12) peut augmenter la vitesse de réaction photocatalytique par contribution à la formation des radicaux OH[•].

CONCLUSION

L'ensemble de ces résultats montre que :

- la cinétique de disparition de l'OG est correctement décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.
- la vitesse de disparition augmente avec la dose de TiO₂ dans le milieu, mais le surdosage n'est pas nécessaire pour l'amélioration du procédé car l'activité du photocatalyseur est limitée par son absorbance photonique et l'agrégation de ces particules.
- l'acidification du milieu réactionnel ralentit considérablement la disparition de l'OG alors que son alcalinisation l'accélère.
- la présence des anions Cl⁻, CO₃²⁻ et NO₃⁻ conduit à une inhibition partielle de la minéralisation de l'OG. Ce résultat serait attribué soit à une compétition de réaction de l'OG et de l'ion vis-à-vis des radicaux hydroxyles ou autre espèce oxydante, soit à une concurrence d'adsorption du polluant et de ces ions ;
- l'addition de H₂O₂ et S₂O₈²⁻ améliore les performances de dépollution de la technique de photocatalyse. L'excès de H₂O₂ crée un effet d'autoinhibition qui annule l'effet accélérateur.
- les capacités photocatalytiques des TiO₂ Tiona PC sont moins bonnes que celles du Degussa P25, même s'ils présentent des surfaces spécifiques plus élevées.

REFERENCES

- [1] Zollinger H., Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.
- [2] Cooper P., Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists., Oxford : Aden Press, 1995.
- [3] Bauer., Jacques P and Kalt A., Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry., volume 140, issue 1 (2001), 87-92.
- [4] Sahel K., Perol N., Chermette H., Bordes C., Derriche Z., Guillard C., Appl. Catal. B: Environ 77 (2007) 100-109.

- [5] Muruganandham M., Swaminathan M., *Dyes Pigments.*, 68 (2006) 133–142.
- [6] Toor A P., Verma A., Jotshi C K., Bajpai P K., Singh V., *Dyes Pigments.*, 68 (2006) 53–60.
- [7] Garcia J C., Takashima K., *Photochem J., Photobiol. A: Chem.*, 155 (2003) 215–222.
- [8] Rahman M A., Muneer M., *Desalination.*, 181 (2005) 161–172.
- [9] Jaffrezic-Renault N., Pichat P., Foissy A et Mercier R., *J. Phys. Chem.*, 80 (1986) 2733-2788
- [10] Terzian R., Serpone N., Minero C et Pelizzetti E., *J. Catal.*, 128 (1991) 99.
- [11] D'Oliveira J C., Al-Sayyed G., Pichat P., *Environ. Sci. Technol.*, 24 (1990) 990-994.
- [12] D'Oliveira J C., Guillard C., Maillard C., Pichat P., *J. Environ. Sci. Health.*, 28 (1993) 941-947.
- [13] Terzian R., Serpone N., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 89 (1995) 163-175.
- [14] Chen H Y., Zahraa O., Bouchy M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108 (1997) 37.
- [15] Assabbane A., Albourine A., Ait-Ichou Y., Petit-Ramel M., *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 25 (2000) 143.
- [16] Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V., *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000) 2162-2168.
- [17] Muneer M., Theurich J., Bahnemann D., *J Photochem Photobiol. A: Chem.*, 143 (2001) 213-219.
- [18] San N., Hatipoglu A., Kocturk G et al., *J Photochem Photobiol A: Chem.*, 139 (2001) 225-232.
- [19] Muneer M., Singh H K., Bahnemann D J., *Chem.*, 49 (2002) 193.
- [20] Amine-khodja A., Trubetskaya O., Trubetskoj O., Cavani L., Ciavatta C., Guyot G., Richard C., *J Chemosphere.*, 62 (2006) 1021-1027.
- [21] Qamar M., Saquib and Muneer M., *J Desalination.*, 186 (2006) 255-271.
- [22] Chen S., Lui Y., *J Chemosphere.*, 67 (2007) 1010-1017.
- [23] Benitez F J., Acero J L., Real F J., Maya C., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79 (2004) 987.
- [24] Neppolian B., Kanel S R., Choi H C., Shankar M V., Arabindoo B., Murugesan V., *Int. J. Photoenergy.*, 5 (2003) 45.
- [25] Wang Y., Hong C S., *Water Res.*, 33 (1999) 2031.
- [26] Low G K C., McEvoy S R., Matthews R W., *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991) 460-467.
- [27] Nasr C., Vinodgopal K., Kotchandani S., Chattopadhyay A K and Kamat P K., *Chem. Intermed.*, 23 (1997) 219.
- [28] Sanchez J V., Martinez S S and Hernandez M R T., *Am. J. Environ. Sci.*, 4 (6) (2008) 602-607.
- [29] Kositzki M., Antoniadis A., Poullis I., Kiridis I., Malato S., *Sol. Energy.*, 77 (2004) 591-600.