وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Catalyse

Thème :

PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DE QUELQUES COMPOSES AROMATIQUES EN MILIEU AQUEUX

Par

DJOUAMBI Nadia

DIRECTEUR DE MEMOIRE :

Abdelrani MESSALHI Maitre de conférences

Université Badji Mokhtar-Annaba

DEVANT LE JURY

Président :	M. Achour LOUHI	Professeur	U. B. M. Annaba
Rapporteur :	M. Abdelrani MESSALHI	M.C	U. B. M. Annaba
Examinateurs :			
	M. Abbes MIZANE	M.C	U. B. M. Annaba
	M. Rabah REHAMNIA	M.C	U. B. M. Annaba

Année 2010

Résumé

La photocatalyse s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau. Elle s'inscrit dans une perspective de développement durable lorsqu'on utilise le soleil comme source d'énergie renouvelable

La technique de photocatalyse hétérogène en présence de TiO_2 est actuellement utilisée dans la dégradation d'un grand nombre de polluants contenus dans l'eau, en particulier la dégradation de polluants organiques volatils, qui constituent de nos jours l'un des problèmes majeurs de la pollution.

Cependant l'efficience globale de TiO₂ est limitée à la région de l'Ultraviolet (λ <400 nm), qui ne représente que 5% de spectre solaire arrivant à la surface de la terre. Ceci limite significativement l'utilisation de la lumière solaire comme source d'irradiation (ou d'activation) en photocatalyse.

Ainsi, l'élargissement du spectre d'absorption de TiO_2 et l'extension de son activité photocatalytique aux domaines du visible, sont devenus nécessaires. L'objectif principal de ce travail, est le dopage de TiO_2 à l'azote en vue d'élargir son pouvoir d'absorption dans le visible. Les résultats obtenus montrent une nette amélioration de l'activité photochimique du solide dopé.

L'évaluation de l'activité photocatalytique a été conduite en utilisant le chlorobenzène en tant que modèles des composés organiques volatils.

Mots Clés : Photocatalyse hétérogène, TiO₂, TiO₂ dopé.

Abstract

Photocatalysis progressively became an alternative technology for water pollution control

It is part of a sustainable development perspective when using the sun as a renewable energy source . Heterogeneous photocatalysis technique in the presence of TiO_2 is currently used in the dégradation of many pollutants in the water, especially the degradation of volatile organic pollutants, which nowadays constitute one of the major problems pollution .

However the overall efficiency of TiO₂ is limited to the region of Ultraviolet ($\lambda < 400$ nm), which represents only 5% of the solar spectrum reaching the earth's surface. This significantly limits the use of sunlight as a source of radiation (or activation) in photocatalysis .

Thus, enlargement of the absorption spectrum of TiO_2 and its photocatalytic activity extending to the visible areas, have become necessary. The main objective of this work is doping TiO_2 with nitrogen in order to expand its power of absorption in the visible .

The results show a marked improvement in the photochemical activity of the doped solid. The evaluation of photocatalytic activity has been conducted using chlorobenzène as a model of volatile organic compounds.

Keywords : Photocatalysis heterogeneous, TiO₂, TiO₂ doped.

ملخص

الفوتوكاتليز أصبحت تدريجيا التكنولوجيا البديلة لمكافحة تلوث المياه انها جزء من منظور التنمية المستدامة عند استخدام الشمس كمصدر للطاقة المتجددة

وتستخدم حاليا تقنية ا**لفوتوكاتليز** غير المتجانسة في حضور TiO₂ في تدهور عدد كبير من الملوثات في المياه .

لا سيما تدهور الملوثات العضوية المتطايرة ، والتي تشكل اليوم واحدة من المشاكل الرئيسية لتلوث

ومع ذلك يقتصر على الكفاءة العامة لل TiO₂ إلى المنطقة من الأشعة فوق البنفسجية (λ<400 نانومتر) ، والتي تمثل 5 ٪ فقط من الطيف الشمسي الوصول إلى سطح الأرض

وهذا يحد كثيرا من استخدام ضوء الشمس كمصدر للإشعاع (أو تشغيل) الفوتوكاتليز

وهكذا أصبحت ، وتوسيع نطاق الطيف امتصاص TiO₂ ونشاطها بهوتوكاتاليتيك تمتد إلى مجالات واضحة وضرورية والهدف الرئيسي من هذا العمل هو المنشطات TiO₂ مع النيتروجين من أجل توسيع قوتها للاستيعاب في مرئية وأظهرت النتائج تحسنا ملحوظا في النشاط الضوئي للمخدر قوي.

وقد أجري تقييم استخدام كلور البنزين. النشاط كنموذج من المركبات العضوية المتطايرة.

كلمات البحث : الفوتوكاتليز غير المتجانسة ، TiO2 ، TiO2 مخدر

REMERCIMENT Dieu Merci

Mes plus vifs et profonds remerciements s'adressent à mon promoteur

Monsieur A. MESSALHI, pour avoir accepté de me diriger tous le long de ce travail, pour son aide et ses conseils constructifs avec beaucoup de compétences. Je suis toute particulièrement reconnaissante à Monsieur A .LOUHI le président de jury de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

J'exprime ma plus profonde reconnaissance à Monsieur R.RHAMNIA de m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir accepté de juger ce travail.

Également, mes remerciements les plus vifs à Monsieur A .MIZANE membre de jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur HANNECHE du laboratoire de physique pour son aide

Ainsi que tous les membres de laboratoire de chimie (Labo 20).

Mes vifs remerciements aux membres de ma famille en reconnaissance de leurs affections et de leurs soutiens.

A tous ce qui mon aidée de prêt ou de loin à élaborer ce travail

Sommaire

Résumé	1
Abstract	2
Résumé en Arabe	3
Remerciement	4
Sommaire	5
Listes des Figures	8
Listes des Tableaux	9
Introduction Générale	10

Partie théorique

I - Contamination des eaux	12
I-1 Composés organiques volatils (COV)	12
I-2 Méthodes d'élimination des COV présents dans l'eau	13
I-2-1 Méthode biologique	13
I-2-2 Adsorption sur charbon actif	14
I-2-3 Méthodes chimiques d'oxydation	14
I-2-3-1 Procédé Fenton	14
I-2-3-2 Procédé Photo Fenton	15
I-2-3-3 Ozonation	15
I-2-3-4 Péroxonation (H ₂ O ₂ /O ₃)	15
II - Traitement photochimique	16
II–1 Méthode UV-Ozone (UV/O ₃)	19
II-2 Méthode UV- peroxyde d'hydrogène (UV/H ₂ O ₂)	19
III - Photocatalyse	
III–1 Choix du photocatalyseur	20
III-2 Matériaux semi-conducteurs	22
III–3 Photocatalyseur TiO ₂	24
III-4 Formation des espèces réactives en photocatalyse	
III-5 Mécanismes d'oxydation	
III–6 Champ d'application de TiO ₂	31
III-7 Application de la photocatalyse à la décontamination de l'eau	32
III-8 Facteurs influençant la photocatalyse	34
III-8-1 La photolyse directe	34
III-8-2 Influence du flux lumineux	
III-8-3 Influence de l'oxygène dissous	35
III–8–4 Influence du pH sur les réactions photocatalytiques	
III-8-5 INFluence de la concentration en catalyseur III-8-6 Influence de la concentration initiale du polluant	
sur la réaction photochimique	
III–8-7 Influence de la température sur les réactions	
photochimiques	
111–8–8 INFluence de la concentration des ions sur	20
III_8_9 Influence de la taille des grains de TiO2 sur la réaction	
nhotochimique	30
photochinique	

IV- Radicaux hydroxyles	40
IV-1 Constante cinétique de réaction avec les composés organiques	40
V- Sources d'irradiations lumineuses	41
V-1 Irradiation solaire	41
V-2 Irradiation artificielle	42
VI- Phénomène d'adsorption	43
VI-1 Modes d'adsorption	43
VI-1-1 Physisorption	43
VI-1-2 Chimisorption	43
VI-2 Isothermes d'adsorption	44
VI-3 Expressions mathématiques de quelques isothermes	
d'adsorption	47
VI-3-1 Model de Langmuir	47
VI-3-2 Model de Freundlich	50
VI-3-3 Adsorption dissociante	50
VI-3-4 Adsorption de multicomposés	
VI-3-5 Model de Temkin Frumkin	52
VI-3-6 Méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller)	53
VII - Dopage du photocatalyseur TiO2	

Partie expérimentale

II- Structure des dérivés benzéniques	61
III- Techniques d'analyse	61
IV- Dégradation des dérives benzéniques en présence TiO ₂	62
IV-1 Toluène	62
IV-2 Phénol	63
IV-3 Benzène	64
IV-4 Chlorobenzène	65
IV-5 Récapitulatif	66
IV-6 Calcul des vitesses moyennes de photodégradation	66
V- Dégradation des dérives benzéniques en présence TiO ₂ + H ₂ O ₂	68
V-1 Toluène	68
V-2 Phénol	69
V-3 Benzène	70
V-4 Chlorobenzène	71
V-5 Récapitulatif	72
V-6 Calcul des vitesses moyennes de photodégradation	72
V-7 Discussions des Résultats	74

VI- Dopage de TIO ₂ à l'azote TiO _{2-x} N _x 7	76
VI-1 Photodégradation en présence de TiO _{2-x} N _x calcine à 300 °C	76
VI-2 Photodégradation en présence de TiO _{2-x} N _x calcine à 400 °c	77
VI-3 Photodégradation en présence de Ti $O_{2-x}N_x$ calcine à 500 °c	78
VI-4 Récapitulatif	79
VI-5 Calculs des vitesses moyennes de photodégradation	
en présence de Ti $O_{2-x}N_x$	79
VI-6 Discussion	.81
VII - Mode opératoire	82
VII-1 Matériels et Produits chimiques utilisés	82
VII-2 Toluène	83
VII-3 Phénol	84
VII-4 Benzène8	85
VII-5 Chlorobenzène	85
VIII- Préparation des Solutions	86
VIII-1 Préparation de la Solution du Toluène	86
VIII-2 Préparation de la Solution du phénol	86
VIII-3 Préparation de la Solution du Benzène8	37
VIII-4 Préparation de la Solution du Chlorobenzène	87
IX- Préparation du catalyseur dopé par l'azote TiO _{2-x} N _x 8	88
IX–1 Traitement Thermique	88
IX-2 Photodégradation des dérivées benzéniques par TiO _{2-x} N _x	88
Conclusion Générale	89
Références Bibliographiques	90

Liste des figures

Figure 1 : Potentiels et largeurs de bande de quelques semi-conducteurs	
en contact avec un électrolyte à pH =1	21
Figure 2 : Configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur	23
Figure 3 : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes	
de TiO ₂ : anatase(a), rutile(b) et brookite (c).	25
Figure 4 : Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur	
tel que le TiO2	28
Figure 5 : Principe de la photocatalyse sur oxyde de titane	30
Figure 6 : Champ d'applications du dioxyde de titane	32
Figure 7 : Spectre solaire	42
Figure 8 : Isotherme Type 1	44
Figure 9 : Isotherme Type 2	45
Figure 10: Isotherme Type 3	45
Figure 11: Isotherme Type 4	46
Figure 12: Isotherme Type 5	46
Figure 13: Cinétique de photodégradation du toluène en présence de TiO ₂	62
Figure 14: Cinétique de photodégradation du phénol en présence de TiO ₂	63
Figure 15: Cinétique de photodégradation du benzène en présence de TiO ₂	64
Figure 16: Cinétique de photodégradation du chlorobenzène en présence de TiO ₂	65
Figure 17: Cinétique de photodégradation des dérivés benzéniques en présence de TiO ₂	67
Figure 18: Cinétique de photodégradation du toluène en présence de $TiO_2 + H_2O_2$	68
Figure 19: Cinétique de photodégradation du phénol en présence de $TiO_2 + H_2O_2$	69
Figure 20: Cinétique de photodégradation du benzène en présence de $TiO_2 + H_2O_2$	70
Figure 21: Cinétique de photodégradation du chlorobenzène en présence de $TiO_2 + H_2O_2 \dots$	71
Figure 22: Courbes Cinétique de photodégradation des dérivés benzéniques	
en présence de TiO ₂ + H_2O_2	73
Figure 23: Cinétique de photodégradation du chlorobenzène avec TiO _{2-x} N _x	
calciné à 300°C	76
Figure 24: Cinétique de photodégradation du chlorobenzène avec TiO _{2-x} N _x	
calciné à 400° C	77
Figure 25: Cinétique de photodégradation du chlorobenzène avec TiO _{2-x} N _x	
calciné à 500° C	78
Figure 26: Courbes Cinétique de photodégradation des dérivés benzéniques TiO _{2-x} N _x	80

Liste des tableaux

Tableau 2 : COV susceptibles d'être photodégradés en phase liquide
Tableau 3 : La variation de la concentration du toluène en fonction du temps en présence de TiO2
en présence de TiO ₂
Tableau 4 : Variation de la concentration du phénol en fonction du temps en présence de TiO2
en présence de TiO ₂
Tableau 5 : Variation de la concentration du benzène en fonction du temps en présence de TiO2
en présence de TiO ₂
Tableau 6 : Variation de la concentration du chlorobenzène en fonction du temps en présence de TiO2
en présence de TiO ₂
Tableau 7 : Récapitulatif des concentrations des dérives benzéniques en fonction du temps en présence de TiO2
Tableau 7 : Recapitulatil des concentrations des derives benzeniques en fonction du temps en présence de TiO2
Tableau 8 : Vitesses moyennes de Photodégradation des dérivés benzéniques en présence de TiO2
Tableau 8 : Vitesses moyennes de Photodegradation des derivés benzeniques en présence de TiO2
Tableau 9 : Variation de la concentration du toluène en fonction du temps en présence de $TiO_2 + H_2O_2$
Tableau 9 : Variation de la concentration du toluene en fonction du temps en présence de TiO2 + H2O2
Tableau 10 : Variation de la concentration du phénol en fonction du temps en présence de $TiO_2 + H_2O_2$ 69Tableau 11 : Variation de la concentration du benzène en fonction du temps en présence de $TiO_2 + H_2O_2$
Tableau 10 : Variation de la concentration du phenor en fonction du temps en présence de TiO2 + H2O269Tableau 11 : Variation de la concentration du benzène en fonction du temps en présence de TiO2 + H2O270Tableau 12 : Variation de la concentration du chlorobenzène en fonction du temps en présence de TiO2 + H2O270Tableau 13 : Récapitulatif des concentrations des dérives benzéniques avec TiO2 / H2O2 en fonction du temps71
Tableau 11 : Variation de la concentration du benzène en fonction du temps en présence de TiO2 + H2O2
rableau 11 : Variation de la concentration du benzene en ronction du temps en présence de TiO2 + H2O2
Tableau 12 : Variation de la concentration du chlorobenzène en fonction du temps en présence de TiO2 + H2O2
Tableau 12 : Variation de la concentration du temps en présence de TiO2 + H2O2
Tableau 13 : Récapitulatif des concentrations des dérives benzéniques avec TiO_2 / H_2O_2 en fonction du temps
$TiO_2 / H_2O_2 \text{ en fonction du temps} \dots \dots$
$110_2/11_20_2$ ch fonction du temps
Tableau 14 · Vitesses movennes de photodégradation, des dérivés benzéniques
en présence de Ti $\Omega_2 + H_2\Omega_2$
Tableau 15 : Variation de la concentration du chlorobenzène en fonction
du temps en présence de Ti O_2 N calciné à 300°C 76
Tableau 16 · Variation de la concentration du chlorobenzène en fonction
du temps en présence de Ti O_2 "N _x calciné à 400°C 77
Tableau 17 · Variation de la concentration du chlorobenzène en fonction
du temps en présence de Ti O_2 N ₂ calciné à 500°C 78
Tableau 18 · Récapitulatif de photodégradation du chlorobenzène en fonction
du temps en présence de Ti O_2 N _x
Tableau 19: Vitesses movennes de photodégradation du chlorobenzène
en présence de TiO _{2 v} N _v
Tableau 20 : Effet Inductif (σ_I) et Résonance (σ_R) paramètres de substituant

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Il est prouvé actuellement que l'activité humaine et le mode de vie moderne sont responsables de l'aggravation de la pollution environnementale. Les sources de pollution sont de plus en plus nombreuses et diverses: industrie, automobile, pétrole, rejets plastiques et informatiques, produits de consommation. L'accumulation de tout type de rejet gazeux ou liquide a pour conséquence la surcharge de l'air atmosphérique et les ressources d'eau (lacs, rivières, fleuves et mers).

Les produits nocifs (hydrocarbures ; COV, CO, CO2, méthane, NOx , SOx) émis dans l'atmosphère provoquent la détérioration partielle de la couche d'ozone. Ils sont également responsables de l'effet de serre avec des effets néfastes sur la planète (augmentation de la température: sécheresse, fonte des glaces) et la santé humaine (pluies acides, allergies, problèmes respiratoires, asthme). La protection de l'environnement reste une des préoccupations majeures des sociétés modernes.

La pollution des eaux par les composés organiques volatils COV est un problème mondial dont les aspects et la portée sont différents selon le niveau de développement des pays.

Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La prévention et le traitement sont donc essentiels. La dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Des solutions alternatives aux procédés existants sont développées afin d'étendre les possibilités de traitement et d'éviter des dommages irrémédiables à notre environnement. Parmi ces solutions, les méthodes photochimiques occupent une place importante dans le domaine du traitement de la pollution en particulier en milieu aqueux.

La photocatalyse hétérogène apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application. Cette méthode permet en effet de parvenir à l'oxydation partielle ou complète de la plupart des polluants organiques. Elle associe le rayonnement UV-visible et un photocatalyseur, généralement un semi-conducteur. Le catalyseur le plus utilisé actuellement est le dioxyde de titane. En effet, outre son innocuité et son faible coût de production qui en font un matériau intéressant du point de vue industriel, il est le matériau photocatalytique le plus actif et le plus stable sous UV.

En utilisant l'irradiation solaire, abondante et gratuite, le traitements par dépollution de l'eau contenant des COV sera moins couteux, ce qui rendra cette méthode de dépollution attrayante et compétitive.

Sous la lumière solaire TiO_2 n'est pas photosensible du fait de sa bande interdite relativement grande (3,2 ev). Par dopage de TiO_2 à l'azote, on peut créer des modifications qui s'avèrent nécessaires afin d'élargir sa bande d'absorption vers le domaine du visible. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la photodégradation de quelques dérivés benzéniques (benzène, phénol, toluène et chlorobenzène), en présence de TiO2 dopé à l'azote et de lumière solaire.

Le mémoire est présenté en trois parties :

- Un partie théorique où sont passées en revue les résultats de la littérature sur la photodégradation des COV
- Une partie expérimentale où sont présentés les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail.

Enfin, nous terminons le mémoire par une présentation des moyens et techniques utilisés pour sa réalisation et une conclusion générale.

PARTIE THEORIQUE

I- Contamination des eaux

Les eaux de rejet industriel et l'utilisation croissante des pesticides, des engrais, des herbicides et des carburants ainsi que le stockage des déchets ménagers sont les sources premières de contamination des eaux de surface et de nappes phréatiques.

Les différents polluants de l'eau sont : les polluants microbiologiques, les matières fertilisantes (eau charger d'engrais apportés en excès aux cultures), les polluants métalliques, les polluants chimiques persistants et les matières en suspension (matières organique et minérale).

Le traitement des eaux concerne : les eaux usées issues des circuits de productions industrielles qui sont fortement chargées en polluants. Ainsi que les eaux ménagères contenant des concentrations faibles en substances toxiques ce qui les rend impropres à la consommation. Les problèmes de la pollution des eaux ont contraint les industriels à développer des méthodes de traitements capables de les décontaminer. Ces méthodes sont adaptées au type de polluant, à sa concentration et à son débit (eau de ville, eau d'usine, etc...).

I-1 Composés organiques volatils (COV)

Ce sont des substances organiques, à l'exception du méthane, qui contiennent du carbone et de l'hydrogène. Parmi les composés organiques volatils, on trouve les aromatiques (benzène, toluène, phénol...) qui proviennent en général des industries suivantes :

- Raffineries de pétrole.
- Industries pharmaceutiques et chimie fine.
- Industries textiles.
- Industries du papier et du bois.

Du fait de leur volatilité, les COV sont présents dans l'atmosphère. Ils sont également présents dans les produits courants (solvants : peinture, colles, produits de nettoyage tels que les détergents, les décapants....).

Certains COV peuvent avoir une toxicité aiguë (à forte dose et à court terme), sur la santé avec des effets généralement immédiats et conséquents.

La toxicité chronique correspond aux effets d'exposition à faible dose à long terme.

L'un des premiers faits reconnus a été une relation entre l'exposition à des vapeurs de benzène et des cas de leucémie. [1]

Parmi les autres effets néfastes des COV sur la santé de l'homme on note : [2]

- Risques graves d'altération du corps (cancérogènes, tératogènes, mutagènes)
- Risque d'atteinte du système nerveux central
- Caractère irritant pour les yeux, la peau et les muqueuses.

I-2 Méthodes d'élimination des COV présents dans l'eau

I-2-1 Méthode biologique

Ce procédé est appliqué aux matières organiques biodégradables. Toutefois, le traitement biologique est insuffisant en dessous de 5°C, température à laquelle l'activité bactérienne s'arrête. De plus, les bactéries ne dégradent pas les polluants non biodégradables, ce procédé donne une minéralisation partielle des polluants [3]

Les méthodes utilisées jusqu'à présent pour le traitement des eaux usées sont des méthodes physiques de transfert de masse : coagulation, floculation [4].

décantation, l'adsorption sur charbon actif, tamis moléculaire, la filtration sur membrane et l'osmose inverse [5].

I-2-2 Adsorption sur charbon actif

C'est un procédé qui permet le transfert d'une phase liquide contenant le polluant (adsorbat) vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif (adsorbat). Ce procédé ne résout pas le problème de la pollution. Il reste à détruire les composés adsorbés à la surface du charbon. Un traitement du charbon dans des fours à haute température est donc nécessaire pour brûler les polluants fixés par le solide [6].

I-2-3 Méthodes chimiques d'oxydation

Ces méthodes ont pour but l'oxydation complète de la matière organique. C'est à dire sa transformation en dioxyde de carbone et en eau

Le traitement des polluants par des réactions d'oxydation vise :

- Le traitement chimique classique : basé sur des méthodes utilisant le chlore , les composés chlorés, d'eau oxygénée etc...
- Les techniques d'oxydation avancée (TOA) parmi lesquelles on distingue

I-2-3-1 Procédé Fenton

Ce procédé découvert au siècle dernier [7] fait encore l'objet d'un grand nombre de travaux [8] dans le domaine du traitement de l'eau.

C'est un procédé d'oxydation simple produisant des radicaux hydroxyles à partir de H_2O_2 et de Fe^{2+.}

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^-$$
(1)

Les inconvénients de ce procédé sont d'une part la génération de boues ferrugineuses et d'autre part la nécessité de contrôler le pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction.

I-2-3-2 Procédé Photo Fenton

Le procédé photo fenton a fait l'objet de nombreuses études [9]. L'efficacité du procédé est grandement améliorée en présence de lumière UV et visible. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et de l'existence d'une voie réactionnelle supplémentaire qui conduit à la production de radicaux hydroxyles sans pour autant consommer du peroxyde d'hydrogène :

$$Fe^{3+}+H_2O +hv \rightarrow Fe^{2+}+H^+ +OH^-$$
 (2)

I-2-3-3 Ozonation

L'ozone se décompose rapidement dans l'eau en une suite de réactions aboutissant à la formation d'espèces radicalaires très réactives : OH^{-} (radical hydroxyle), O_{2}^{-} (radical superoxyde), HO_{2}^{-} (radical hydroperoxyle), etc. Cependant, les radicaux hydroxyles sont les plus intéressants pour l'oxydation des polluants. La réactivité de O_{2}^{-} et de HO_{2}^{-} avec des composés organiques étant moins importante [10]. Les principales réactions de l'ozone avec l'eau sont les suivantes :

$$O_3 \rightarrow O + O_2 \tag{3}$$

$$O + H_2 O \rightarrow 2 OH^{-}$$
 (4)

$$O + H_2 O \rightarrow H_2 O_2$$
 (5)

I-2-3-4 Péroxonation (H₂O₂/O₃)

Dans ce procédé, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants lors de la peroxonation, sont formés par une réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [11] (Eq. 6) :

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2 + O_2$$
 (6)

Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de la réaction entre O_3 et H_2O_2 . D'autres procédés sont également utilisés : procédé éléctrochimique [12], le procédé sonochimique [13], ou finalement le procède photochimique [14].

II- Traitement photochimique

Le vocable « photochimie » est employé de façon relativement vague. Alors qu'une part importante de cette discipline est effectivement consacrée à l'étude des changements chimiques découlant de l'absorption de lumière par la matière, un certain nombre de processus physiques qui n'impliquent pas de changement chimique global appartiennent de fait au domaine du photochimiste.

Par exemple, des processus tels que la fluorescence (dans lequel de la lumière est réémise par une espèce ayant absorbé une radiation) ou la chemiluminescence (où de la lumière est émise comme "produit" d'une réaction chimique) sont à considérer comme étant de nature photochimique. Même si une distinction arbitraire est parfois faite entre photochimie et photophysique, le caractère commun de ces domaines est la participation d'états excités d'atomes, de molécules ou d'ensembles de ceux-ci dans les processus impliqués.

Les réactions qui se déroulent sous l'action de la lumière sont appelées réactions photochimiques. Plus précisément, on peut appeler "photochimiques" toutes les réactions dans lesquelles l'énergie nécessaire à leur déclenchement ou à leur déroulement parvient au système réactif sous forme d'oscillations électromagnétiques des domaines visible, UV et plus rarement IR. Ces réactions peuvent s'effectuer entre des gaz, des liquides ou des solides et aux interfaces.

On peut diviser les réactions photochimiques en deux groupes:

1- Les réactions qui peuvent se dérouler spontanément du point de vue thermodynamique, dans les conditions considérées, sans l'intervention de la lumière, comme la réaction $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2$ HCl. Dans ce cas, la lumière ne fait que déclencher la réaction en aidant à surmonter ou à abaisser une énergie d'activation élevée. Ces réactions sont parfois appelées "photocatalytiques".

2- Les réactions qui ne peuvent s'effectuer spontanément du point de vue thermodynamique dans les conditions considérées. Leur accomplissement exige un emprunt d'énergie extérieure. Cette énergie peut leur être fournie sous forme de radiation électromagnétique. Pour ces réactions, les quantités de substance ayant réagi sont directement proportionnelles à l'énergie absorbée, en accord, avec la loi dite d'équivalence photochimique :

$$E = N A hv = N A hc/\lambda$$
(7)

La loi fondamentale de la photochimie, connue sous le nom de Grotthus-Draper, spécifie que seule la radiation absorbée par un système peut initier une réaction photochimique.

Si un flux d'intensité I_0 pénètre un milieu homogène, il sera partiellement réfléchi à chacune des interfaces (I_r) et absorbé par le milieu (I_a). L'intensité du flux lumineux émergeant du milieu traversé sera en conséquence donnée par:

$$\mathbf{It} = \mathbf{I}_0 - \mathbf{I}_a - \mathbf{I}_r \tag{8}$$

La description phénoménologique de l'absorption de la lumière est donnée par une évaluation quantitative de l'atténuation de l'intensité I dans la direction x d'un faisceau lumineux parallèle, perpendiculairement incident à la surface plane d'un milieu transparent.

Loi de Lambert-Bouguer :

$$\mathbf{I}(\mathbf{x}) = \mathbf{I}_0 \, \mathbf{e}^{-\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{x}} \tag{9}$$

$$\ln \frac{I(x)}{I_0} = \ln \frac{I_t}{I_0} = \ln T = -\alpha x$$
(10)

La constante d'absorption α (cm⁻¹) est un paramètre dépendant de la longueur d'onde et est défini pour un solide isotrope. Elle est reliée au coefficient d'absorption K par la relation:

$$\alpha = \frac{4\pi \kappa}{\lambda_0} \tag{11}$$

- 17 -

où λ_0 est la longueur d'onde de la radiation dans le vide.

Le coefficient K représente la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe du milieu. Pour le traitement photochimique qui occupe une place importante parmi les procédés de décontamination des eaux usées, on utilise en même temps la lumière (UV ou visible) et un oxydant (H_2O_2). En effet, l'utilisation seule de l'irradiation dans l'ultraviolet (UV) n'est jusqu'à maintenant pas considérée comme un moyen d'oxydation efficace [15].

De même que la lumière UV seule n'est pas suffisante, un oxydant utilisé seul ne produit qu'une décontamination partielle. Il est donc nécessaire d'utiliser simultanément la lumière et l'oxydant pour arriver à une minéralisation complète. Le traitement de l'eau par UV possède de nombreux avantages. Le procédé photochimique comporte deux méthodes : une méthode photocatalytique et une méthode photolytique. Toutes les deux sont basées sur une source de rayonnement UV.Le principe de la méthode photolytique consiste en l'addition d'énergie sous forme de rayonnement, lequel sera absorbé par la molécule, provoquant ainsi son excitation et sa décomposition.

Quant aux méthodes photocatalytiques, l'action du rayonnement est complète avec l'ajout d'un intermédiaire, plus précisément d'un catalyseur (un métal ou un semi conducteur). L'irradiation de ce dernier permet la production des radicaux hydroxyles.

Pour le traitement des eaux usées on distingue trois pôles importants :

- La méthode UV-ozone,
- La méthode UV peroxyde d'hydrogène,
- La photocatalyse.

De plus, il existe des combinaisons de ces différents systèmes. peroxyde d'hydrogène / ozone et peroxyde d'hydrogène / catalyseur.

II-1 Méthode UV-Ozone (UV/O₃)

L'utilisation de l'ozone seul comme moyen d'oxydation est lent et peu efficace [16].

L'oxydation peut s'arrêter après quelques étapes et les composés organiques ne sont pas totalement dégradés. Il est donc nécessaire d'activer l'oxydation avec de la lumière ou le peroxyde d'hydrogène [17]. L'efficacité de cette méthode dépend à la fois de la quantité d'ozone et de la longueur d'onde de la lumière appliquée. [18]

La réaction O_3/UV , produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Les réactions initiales sont :

$$O_3 + H_2O + hv \rightarrow H2O2 + O2$$
 (12)

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO \bullet + HO2 \bullet + O2$$
 (13)

$$HO+ polluant organique \rightarrow produits$$
(14)

II-2 Méthode UV- peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂)

Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est introduit dans l'eau à traiter. Le mélange est exposé aux irradiations UV ($254 \text{ nm} < \lambda < 365 \text{ nm}$) [19].

Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule selon la réaction :

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 OH^{-1}$$
 (15)

La photolyse de H_2O_2 est plus avantageuse que l'ozonation et son application est moins complexe et efficace.

III- Photocatalyse

La photocatalyse est apparue vers les années 1970. Elle représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères.

La photocatalyse est un phénomène qui inclut le processus de photosensibilisation, par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultante de l'observation initiale de radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur. Si le processus de photoéxcitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photoréaction catalysée. Si la photoéxcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à semiconducteur photosensibilisateur. Concernant le comportement photoélectrochimique des semiconducteurs d'oxydes métalliques à large bande gap, la photocatalyse a beaucoup progressé dans ce domaine.

III-1 Choix du photocatalyseur

Les photocatalyseurs le plus utilisés sont : TiO_2 , ZnO et WO₃, CdS, ZnS, SrTiO₃, SnO₂, et Fe₂O₃. [20,21] TiO₂ est fréquemment cité comme étant le plus actif pour la dégradation des produits organiques [22,23].

La figure (1) donne les potentiels redox et les largeurs de la bande interdite de plusieurs semiconducteurs en contact avec une solution aqueuse d'électrolyte à un pH = 1 [24].

La connaissance de la largeur de la bande interdite définira la longueur d'onde minimale nécessaire au passage des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction. La position dans l'échelle des potentiels redox définit le pouvoir oxydant et/ou réducteur du semiconducteur. Le Ti 0_2 à une bande de valence qui possède un potentiel redox positif élevé [24]. Son pouvoir oxydant sera donc fort et favorisera les transferts d'électrons des substances adsorbées ou des anions hydroxyles vers le semi-conducteur. A l'opposé, la bande de conduction à un potentiel légèrement négatif qui permettra la réduction des protons ou de l'oxygène.



Figure 1 : Potentiels et largeurs de bande de quelques semi-conducteurs en contact avec un électrolyte à pH =1 [24].

Dans les procédés du traitement des eaux, la non toxicité, l'insolubilité et la stabilité des semiconducteurs (irradiés ou non) sont des considérations importantes. le TiO_2 satisfait ces conditions.

Différentes combinaisons des semi-conducteurs ont été utilisées en photocatalyse : exemples CuO/TiO2, Bi2O3/TiO2 et ZnMn2O4/ TiO2 [25], La combinaison de semi-conducteurs et de composés non conducteurs a parfois donné des résultats bénéfiques [26].

Des semi-conducteurs sont également utilisés avec de petites quantités de métaux comme la platine, le ruthénium ou le cuivre, mais il semble que ces métaux n'augmentent pas systématiquement l'activité du catalyseur.

La littérature rapporte également que, pour certains composés organiques, la dégradation des COV est fortement influencée par les propriétés acido-basiques du semi-conducteur [27].

III-2 Matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau solide dont la conductivité électrique varie exponentiellement avec la température T entre celle d'un isolant et celle d'un conducteur selon l'équation :

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_0 e^{(\frac{-\Delta H_c}{RT})} \tag{16}$$

 σ_0 : Facteur pré exponentiel (S.m⁻¹).

 ΔH_c : Enthalpie de conduction (kj/mol).

Les métaux semi-conducteurs sont considères comme des conducteurs d'électrons dont la valeur de résistivité électrique à température ambiante est de l'ordre de 10^{-2} à $10^9 \Omega$.cm

[28] Ils se situent donc entre les bons conducteurs ($10^{-6} \Omega$.cm) et les isolants ($10^{14} a 10^{22} \Omega$.cm). Leur résistivité dépend fortement de la température.

Un matériau conducteur possède, soit des bandes de valence et de conduction situées sur des niveaux énergétiques se chevauchant (Figure2gauche), soit des électrons libres se trouvant en permanence sur sa bande de conduction.



Figure 2 : Configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre ses bandes de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, adsorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « Gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou.

C'est la largeur de la bande énergétique interdite (Eg), entre les bandes de valence et de conduction, qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux, donc quelle énergie lumineuse, le semi-conducteur pourra absorber [29].

Pour cela : $hu \ge Eg$, ce qui implique que la longueur d'onde (λ) de la lumière absorbée doit satisfaire la relation : $\lambda \ge hc/Eg$ (h étant la constante de Planck).

Il est à noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue.

Si l'on atteignait le zéro absolu, un cristal pur parfait, de n'importe quel semi-conducteur serait isolant. Les propriétés caractéristiques des semi-conducteurs sont liées à l'agitation thermique, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin [28].

III-3 Photocatalyseur TiO₂

Le catalyseur le plus fréquemment employé en photocatalyse hétérogène, en phase gazeuse ou liquide, est le dioxyde de titane TiO_2 .

C'est le matériau le plus actif pour la dégradation des polluants et il présente, de plus, de nombreux avantages :

- 1 Stable, peu onéreux, non toxique.
- 2 Favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants à température ambiante.
- 3 Ne nécessite pas l'utilisation d'additifs

Le TiO₂ appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du $20^{\text{ème}}$ siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs, très toxiques. La production actuelle de TiO₂ dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisé principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où TiO₂ joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant [30].

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques, ou réseaux cristallins de même formule chimiques mais de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes cristallines, quatre sont naturelles : anatase (structure tétragonale), rutile (structure tetragonale), brookite (structure orthorhombique) et TiO2-(B) (srtucture monoclinique).

Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile : TiO_2 (II) et TiO_2 (H) (structure hollandite).



Figure 3 : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO₂ : anatase (a), rutile (b) et brookite (c).

Les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes sont représentées par la figure 3. Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contacte avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène &tant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure de différents TiO_2 diffère pat la façon dont sont arrangés entre eux, ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être reliés entre eux par des arrêtes et/ou des sommets.

L'anatase et le rutile sont utilisés en photocatalyse. L'anatase est la forme la plus active pour cette application (dégradation des COV). L'augmentation de cette activité photocatalytique est liée au niveau de fermi un peu plus élevé [31,32] à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile. De plus,

l'activité du mélange anatase/rutile est parfois supérieure à celle des photocatalyseurs purs : rutile ou anatase [33,34].

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO ₂		
Masse molaire g.mol-1	79,890		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe	$P4_2$ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
a(Å)	4,5845	3,7842	9,184
c(Å)	2,9533	9,5146	5,145
Densité	4,27	3,89	4,12
Volume d'espace par unité TiO_2 (Å ³)	31,0	34,1	32,2

Tableau 1 : Caractéristiques des phases anatase et rutile

III-4 Formation des espèces réactives en photocatalyse

La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (notée e_{BC}^{-}), laissant un trou dans la bande de valence (notée h_{BV}^{+}).

$$TiO_2 + hv \rightarrow e_{BC} + h_{BV}^+$$
(17)

L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'adsorption du semi-conducteur et non à celle des contaminants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. Pour TiO₂, la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3.02 eV, cela impose un rayonnement tel que $\lambda \le 400$ nm [35].Les entités formées peuvent ensuite se recombiner, être piégées ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons, soit avec un donneur d'électrons. Ainsi, des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées, des ions hydroxydes ou des groupements titanols de surface (-TiOH). Les radicaux superoxydes et perhydroxyles sont également formés par les réactions entre les électrons et l'oxygène adsorbé. En fait, les principales réactions mises en jeu sont les suivantes [36] :

$$h^+_{BV} + OH^-$$
 (surface) $\rightarrow OH^-$ (18)

$$h^+_{BV} + H_2O \text{ (adsorbé)} \rightarrow OH^{\bullet} + H^+$$
 (19)

$$e_{BC} + O_2(adsorb\acute{e}) \rightarrow O_2$$
 (20)

$$e_{BC}^{-} + h_{BV}^{+} \rightarrow Chaleur$$
 (21)

La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques. En milieu aqueux, la réaction qui génère OH[•] à partir des groupes OH[•] présents à la surface de dioxyde de titane est très importante. De plus, du peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes :

$$O_2^{\bullet} + H^+ \to HO_2^{\bullet}$$
 (22)

$$2HO_2^{\bullet} \to H_2O_2 + O_2 \tag{23}$$

$$O_2^{\bullet-} + HO_2^{\bullet} \to O_2 + HO_2^{-} \tag{24}$$

$$HO_2^- + H^+ \to H_2O_2 \tag{25}$$

$$O_2 + 2e_{CB}^- + 2H_{aq}^+ \to H_2O_2$$
 (26)

$$2H_2O + 2h^+_{BV} \rightarrow H_2O_2 + 2H^+aq \qquad (27)$$

Le radical OH peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré.

$$H_2 O_2 + h \upsilon \to 2 O H^{\bullet} \tag{28}$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \to OH^{\bullet} + OH^- + O_2 \tag{29}$$

$$H_2 O_2 + e_{CB}^- \to OH^{\bullet} + OH^- \tag{30}$$



Figure 4 : Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur tel que le TiO2

Sous excitation photonique, les transferts d'électrons ont lieu entre les bandes, suivis de transferts de charges (e- ou h+) aux groupes superficiels et aux espèces adsorbées [39].

III – 5 Mécanismes d'oxydation

Les entités e_{BC} et h_{BV}^+ peuvent toutes les deux contribuer directement à la dégradation des composés organiques à la surface du catalyseur, car le potentiel est suffisant pour réduire ou oxyder respectivement de nombreuses molécules organiques : entre +0,5 et -1,5V/ENH, et entre +1 et 3,5 V/ENH respectivement [36,40]. En outre, ils participent à la formation des radicaux superoxydes et perhydroxyles dans le milieu. Ainsi, les trous peuvent réagir avec les ions hydroxydes ou les molécules d'eau pour former des radicaux hydroxyles, tandis que les électrons de la bande de conduction sont captés par les molécules d'oxygène pour générer des radicaux O_2^{\bullet} ou du peroxyde d'hydrogène en présence de protons (figure5).Les espèces radicalaires formées jouent un rôle essentiel dans l'oxydation des substrats en solution [36]. En fait, en vue d'une minéralisation, les espèces oxydantes les plus réactives dans un tel système sont h_{BV}^+ et OH[•].

Lors de l'oxydation des contaminants, le processus peut être décomposé en plusieurs étapes : [35]

- Transfert du contaminant du fluide vers la surface du semi-conducteur
- Adsorption du contaminant sur le semi-conducteur.
- Réaction en phase adsorbée.
- Désorption du(es) produit(s) formé(s).
- Elimination de ces produits de l'interface fluide/semi-conducteur.

Un point essentiel de ce procédé est que la réaction photocatalytique se déroule en phase adsorbée. En fait, sous l'effet de l'irradiation UV, il a pu être montré que l'adsorption se produit spontanément. L'étape de vitesse limitante est la réaction des radicaux hydroxyles adsorbés avec le composé organique adsorbé. La dégradation des composés dépend d'un certains nombre de paramètres : la nature du semiconducteur et sa concentration dans la solution, la porosité du solide, la concentration des donneurs et accepteurs d'électrons (en particulier la concentration en oxygène dissous, anions et cations), l'intensité du rayonnement UV, le pH et la température de la solution.

Le TiO₂ a été largement étudié [22,38]. Il apparaît comme le photocatalyseur le plus photoactif. Il peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé. Il joue véritablement le rôle du catalyseur puisqu'aucun changement significatif de son activité n'a pu être observé après une utilisation répétée [22,38].La présence d'oxygène et d'eau dans le milieu est souvent essentielle pour la dégradation photocatalysée et la minéralisation des polluants organiques, car cela favorise la génération de radicaux (réactions 18, 19,20)

De plus, la présence dans la solution d'anions oxydants (ClO_2^- , ClO_3^- , lO_4^- , BrO_3^-) peut accélérer la dégradation de certain COV [41].

Cet effet serait le résultat du piégeage par les oxydants d'électrons de la bande de conduction, favorisant ainsi l'oxydation du polluant par les trous de la bande de valence.

Pour la même raison, la présence de cations métalliques favorise l'oxydation du polluant par les trous de la bande de valence [37].



Figure 5 : Principe de la photocatalyse sur oxyde de titane [36].

hv : radiation UV, h^+_{BV} trous dans la bande de valence, e^-_{BC} électrons dans la bande de conduction.

- 1 : passage d'un électron dans la bande de conduction, suite à l'énergie apportée par le photon ($\lambda \le 400$ nm)

- 2 : recombinaison de certains électrons et trous (dissipation d'énergie sous forme de chaleur).

- 3: réaction du trou avec un composé donneur d'électrons adsorbés : il s'agit d'une oxydation.

- 4 : réaction de l'électron avec un composé accepteur d'électrons adsorbés : il s'agit d'une réduction.

- 5 : oxydation des composés présents dans la solution (minéralisation dans certains cas).

- 6 : piégeage d'un électron de la bande de conduction dans une liaison de surface pour donner Ti (III).

- 7 : piégeage d'un trou dans la bande de valence sur un groupement titanol de surface.

III – 6 Champ d'application de TiO₂

Plusieurs travaux ont évalué l'efficacité du procédé TiO_2 /UV pour le traitement de contaminants dans des eaux usées, des sols ou de l'air [42]. En raison de son efficacité à dégrader un grand de nombre de polluants (COV) dans des conditions relativement douces une grande attention a été accordée à l'utilisation de TiO₂ comme photocatalyseur . Toutefois, malgré les nombreux travaux menés ces quinze dernières années sur la dégradation de composés organiques par TiO₂/UV, ce procédé a l'avantage de pouvoir être utilisé avec de la lumière artificielle ou la lumière solaire.



Figure 6 : Champ d'applications du dioxyde de titane.

III-7 Application de la photocatalyse à la décontamination de l'eau

La photocatalyse est utilisée dans les vitres auto-nettoyantes, dans les climatiseurs pour traitement de l'air, dans les bâtiments, etc. [43].

Toutefois, la majorité des travaux sur ce procédé ont eu pour application la dépollution des eaux, notamment pour dégrader des composes organiques ou des micropolluants en présence de TiO₂.Le dioxyde de titane est un matériau basique. Sa photoactivité conduit à la décomposition des molécules organiques adsorbées à sa surface. Quand TiO₂ absorbe un rayonnement UV, il se forme de l'oxygène activé, fortement oxydant, à partir d'eau et d'oxygène de l'air fixés à sa surface.

De très nombreux composés organiques peuvent être dégradés par ce procédé en milieu aqueux, comme les composés aromatiques [35], divers composés aliphatiques

[44] et des colorants organiques [45].

L'oxydation photocatalytique de COV présents en phase aqueuse a été abondamment étudiée avec des technologies utilisant le rayonnement solaire existent déjà [72]. Le tableau 2 regroupe différents types de COV en solution dégradables photocatalytiquement.

Classes de composés organiques	Exemples
Alcanes	isobutane, pentane, heptane, cyclohéxane, paraffines
Alkanes halogénés	mono-, di-, tri- et tétrachlorométhane, tribromoéthane
Alcools aliphatiques	méthanol, éthanol, propanol, glucose
Acides carboxyliques aliphatiques	formique, éthanoïque, propanoïque, oxalique
Alcènes	propène, cyclohéxène
Alcènes halogénés	1,2-dichloroéthylène, 1,1,2-trichloroéthylène
Aromatiques	benzène, naphtalène
Aromatiques halogénés	chlorobenzène, 1,2-dichlorobenzène
Composés phénoliques	phénol, hydroquinone, catéchol, o- m-, p-crésol
Phénols halogénés	pentachlorophénol, 2-, 3-, 4-chlorophénol,
Amides	benzamide
Acides carboxyliques aromatiques	benzoïque, phtalique, salicylique, 4-aminobenzoïque
Surfactants	polyéthylène glycol, triméthyl phosphate
Herbicides	atrazine, prometron, propetryne, bentazon, 2-4 D
Pesticides	DDT, parathion, lindane

 Tableau 2 : COV susceptibles d'être photodégradés en phase liquide [72]
III-8 Facteurs influençant la photocatalyse

III-8-1 La photolyse directe

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules passent à un état excité et cet excès d'énergie peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation qui entraîne :

- des modifications physiques : processus de désactivation radiatifs (fluorescence) ou non radiatif (transfert d'énergie à une molécule ou photosensibilisation, transition d'un excité à un autre état d'énergie inférieure).
- Des modifications chimiques : la molécule peut subir une modification directe de son état excité en produit stable ou conduire à un intermédiaire réactif par exemple un radical, capable d'amorcer une réaction en chaîne. Ces modifications peuvent avoir lieu sur la molécule isolée ou faire intervenir un autre réactif, par exemple l'oxygène.

III-8-2 Influence du flux lumineux

La vitesse des réactions de dégradation des composés organiques par photocatalyse dépend nécessairement de l'intensité de la source lumineuse [35,57].

La littérature mentionne que l'augmentation de l'intensité d'irradiation conduit globalement à une amélioration de la dégradation des composés polluants.

Pour ce qui concerne l'énergie solaire, il y a environ 5 % de cette énergie qui peut exciter le catalyseur pour des réactions de photocatalyse, le reste de l'énergie solaire contribue seulement à augmenter la température de la solution.

L'utilisation d'un système solaire pour le traitement de l'eau est très avantageuse car l'ordre de la vitesse de dégradation est peu influencé par l'intensité lumineuse.

Des expériences ont montré qu'au dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité sur la vitesse de réaction diminue de l'ordre 1 à l'ordre 0,5 [70].

D'autres travaux sur des intensités d'irradiations particulières, n'ont pas obtenus les mêmes résultats, mais probablement à cause des conditions expérimentales. D'autres travaux ont montrés la transition $r=f(I^1)$ à $r=f(I^{0,5})$ à un excès d'espèces photogénérées (e⁻, h⁺ et OH^o) [71].

III-8-3 Influence de l'oxygène dissous

Les polluants de l'eau sont généralement des composés organiques. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire :

Polluants organiques +
$$O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$
 + acides minéraux (31)

L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition d'adsorption avec d'autres espèces réactives sur TiO₂. L'oxygène limite la recombinaison trou/électron et forme des espèces O_2^{\bullet} très réactives [46].

La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction. L'ajout d'accepteur d'électrons (H_2O_2) permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène est meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène [47]. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3,0 eV tandis que pour le H_2O_2 , elle est de 2,2 eV. De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH[•] Par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation des polluants organiques n'est pas toujours positif. Il dépend du pH du milieu étudié, qui joue un rôle important, car l'ajout de H_2O_2 conduit à la formation de radicaux hydroperoxyles HO_2 seulement en milieu acide.

En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxyles nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

III-8-4 Influence du pH sur les réactions photocatalytiques

Le pH d'une solution aqueuse affecte la charge de surface et la taille des agrégats de TiO₂. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle, s'appelle point de charge zéro (pH_{PZC}) . Il est 6,5 environ pour le TiO₂. Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée par des H⁺ selon les réactions :

$TiOH_2 \rightarrow$	$TiOH + H^+$	à	pH < 6,5	(32)
TiOH \rightarrow	$TiO^{-} + H^{+}$	à	pH > 6,5	(33)

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés est très affectée par le pH. Une solution très acide semble être préjudiciable et une solution très basique semble être favorable. La variation est très faible ou inéxistante pour une solution à pH neutre (48).

III-8-5 Influence de la concentration en catalyseur

La littérature rapporte que la vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est proportionnelle à la masse du catalyseur engagée [49,50]. Celle-ci devient indépendante de la masse du semi-conducteur, à partir d'une certaine valeur. Pour les concentrations élevées en catalyseur, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur et le processus photochimique se trouve effecté. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules jouent également sur l'opacité de la solution. C'est un effet d'écran qui se produit.

Généralement, la vitesse d'une réaction photochimique en présence de TiO_{2} , augmente très faiblement avec la concentration en catalyseur sauf aux faibles concentrations

(< 100 ml/L) où la solution est plus limpide [51-53].

III-8-6 Influence de la concentration initiale du polluant sur la réaction photochimique

L'expression de la vitesse de minéralisation des polluants organiques pour une faible variation de la concentration des composés organiques suit la loi de Langmuir-Hinshilwood.

Quatre cas sont alors possibles :

- 1 La réaction a lieu entre deux substances adsorbées.
- 2 La réaction se produit entre le radical en solution et le polluant adsorbé.
- 3 La réaction se produit entre le radical de la surface et le polluant en solution.
- 4 La réaction se produit entre les deux espèces en solution.

A partir du modèle du (L-H), il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Dans ces conditions, deux situations extrêmes sont définies pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur :

- A Le substrat et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur.
- B Le réactant et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes sites du catalyseur.

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

$$V = dC/dt = k_r \theta_x = k_r KC/1 + KC + K_S C_S$$
(34)

Où k_r est la constante de vitesse de la réaction, K est la constante d'adsorption du réactant, C est la concentration au temps t, K_s est la constante d'adsorption du solvant et C_s la concentration en solvant (dans l'eau $C_s \sim 55,5$ M).

Comme $C_s >> C$ et C_s pratiquement constant, la partie recouverte par l'eau est toujours identique.

La photodécomposition des polluants conduit à des intermédiaires réactionnels qui peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur. La concentration des ces intermédiaires varie en fonction de la vitesse de leur minéralisation.

III-8-7 Influence de la température sur les réactions photochimiques

En photocatalyse, l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique n'a pas besoin de chaleur car il s'agit d'une activation photonique. La diminution de la température favorise aussi bien l'adsorption des polluants que celle des produits de la réaction. L'énergie d'activation vraie (E_{av}) dans ce cas est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente E_a soit très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 10-68°C [54]. Pour les températures élevées de l'eau (>68°C), l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [54,55].

III-8-8 Influence de la concentration des ions sur la réaction photochimique

Un processus photochimique, est fortement dépendant de la concentration des ions et de leur type [56].

La présence d'ions métalliques est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse des réactions photocatalytiques. Ainsi, la variation de la vitesse de photodégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques et d'autres composés organiques en présence d'ions métalliques, essentiellement Cu^{2+} , Fe⁺ et Ag⁺ [56].

III-8-9 Influence de la taille des grains de TiO₂ sur la réaction photochimique

La taille des grains de TiO_2 est un autre paramètre influençant la réaction de photo dégradation des COV. En effet, les grains de petites tailles présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse ce qui favorise les interactions,

photons/catalyseurs/polluants à dégrader et permet une meilleure dispersion des photons dans la solution à traiter.

La surface spécifique du catalyseur joue un rôle important dans les interactions catalyseurs/polluants. Elle est proportionnelle à la taille des particules. Plus la surface spécifique du solide est grande, plus est facile l'adsorption des polluants à sa surface et leur dégradation avec les radicaux hydroxyles formés à la surface du TiO_2 , rapide.

La surface spécifique du catalyseur dépend également de .la température du traitement thermique auquel il est soumis. Celle-ci est d'autant plus grande que la température est élevée.

IV- Radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont produits pour le traitement des rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophénols, phényles, polychlorés, produits phytosanitaires et colorants [58,60]. Ils ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants qui sont appliqués à la décontamination des eaux car ils répondent à un certain nombre de critères : non polluants. non toxiques, non corrosifs pour les équipements et relativement simples à manipuler.

Ces oxydants réagissent avec des constantes cinétiques de réactions très élevées sur les composés organiques (de l'ordre de 10^9 M^{-1} . s⁻¹ pour les aromatiques) et conduisent dans la plupart des TOA jusqu'à la minéralisation des polluants [61].

IV-1 Constante cinétique de réaction avec les composés organiques

La vitesse initiale de réaction du radical OH⁻ sur les composés organiques est décrite par une loi cinétique d'ordre 2 (Eq36) [61]. La constante cinétique d'ordre 2. (K) est généralement comprise entre 10^7 et 10^{10} L.mol⁻¹en solution aqueuse [61].

Le temps de demi-vie des radicaux HO est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau et leur rayon de diffusion d'environ 20 A° [62].

Par conséquent, tous les groupes défavorisant la solubilité des molécules dans l'eau, diminuent la vitesse de dégradation de ces mêmes polluants; c'est le cas notamment des chaines alkyles [63].

$$OH + R \rightarrow P_{ox}$$
 (35)

La vitesse de la réaction s'écrit:

$$-d[OH']/dt = K[R].[OH']$$
 (36)

V- Sources d'irradiations lumineuses

V-1 Irradiation solaire

La lumière ultra-violette est généralement scindée en trois parties suivant les effets qu'elle produit.

La région **UV-A (315-400 nm)** qui est le type de rayonnement le moins nuisible. On l'appelle souvent lumière noire et est utilisé pour exciter des matériaux fluorescents pour émettre une lumière visible, qui apparaît dans le noir.

La région **UV-B** (**280-315 nm**) est typiquement la plus destructive, parce que l'énergie du rayonnement est suffisante pour créer des dommages aux tissus biologiques. Ce domaine de rayonnement est connu pour provoquer des cancers. Ce rayonnement peut être complètement absorbé par l'atmosphère.

La région **UV-C** (**100-280 nm**) est complètement absorbé par l'air. Quand les photons UV-C entrent en collision avec de l'oxygène de l'air, le transfert d'énergie est suffisant pour former de l'ozone. Les lampes UV-C sont utilisées pour le traitement de l'eau car le rayonnement permet de tuer les bactéries.

Le spectre solaire est la décomposition de la lumière solaire en longueurs d'onde ou « couleurs ». La lumière solaire est en effet composée de toutes sortes de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation :

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda}$$

Où h est la constante de Planck, v la fréquence, C la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde.





V-2 Irradiation artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans l'élaboration d'un réacteur photochimique. Différentes lampes permettent la génération de radiations pour différents domaines de longueurs d'ondes. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requis dans le processus. IL y a quatre types de source de radiations :

 Les lampes à arcs : l'émission est obtenus par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une charge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon.

2 - Les lampes fluorescentes : l'émissions est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche UV. Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 w.

3 - Les lampes incandescentes : l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique.

4 - Les lasers : ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très forte intensité.

En photocatalyse, les lampes à arc ainsi que les lampes fluorescentes sont fréquemment utilisées .

VI- Phénomène d'adsorption

On admet généralement que les réactions catalysées par des solides se déroulent entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Il existe deux modes d'adsorption :

VI-1 Modes d'adsorption

VI-1-1 Physisorption

C'est une interaction physique entre l'adsorbant et l'adsorbé. Les liaisons molécule-surface du solide sont de faible énergie. En général, elles sont comprises entre 0 et 40 KJ/mol.

Les éléments chimiques sont liés à la surface du solide par la formation des liaisons de type Van Der Waals. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption physique qui peut être mono ou multimoléculaire. Ce processus c'est instantané et ne réclame pas le franchissement de la barrière énergétique. On distingue différents types d'interactions :

- Interactions ioniques dites de Gouy-Chapman

- Forces associées aux interactions entre des dipôles permanents (Forces de Keesom) ou interactions entre dipôles permanents et dipôles induits (Forces de Debye).

- Forces de dispersion de London : l'interaction tire son origine des fluctuations de densité électronique au sein des liaisons qui créent un instant donné un moment dipolaire instantané. Ce qui entraîne la création d'un moment induit dans une autre molécule.

VI-1-2 Chimisorption

C'est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont supérieures à 40 KJ/mol. C'est un phénomène qui, sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support.

Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface de l'adsorbant. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport de l'énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat.

VI-2 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité **Qe** adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre **Ce** du composé adsorbé.

La plupart des isothermes étudiées, ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

BRUNAUER a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux :

Type 1 : c'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe m = f (p/po) rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique.



Figure 8 : Isotherme Type 1

p : Représente la pression partielle

po : La tension de vapeur du soluté,

p/po : L'activité ou saturation relative du soluté.

Type 2 : c'est le type appelé sigmoïde. La courbe m = f (P/Po) admet une asymptote pour P/Po =1. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER

(B.E.T.), la première partie de la courbe correspond a une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfini.



Figure 9: Isotherme Type 2

Type 3 : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croit sans limite jusqu'a ce que P/Po tende vers
1 Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant.
La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inferieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.



Type 4 : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour P/Po = 1. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarites.



- Type 5 : les isothermes de ce type ressemblent a celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de P/Po. Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.



VI-3 Expressions mathématiques de quelques isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Si l'on considère le phénomène d'adsorption comme un équilibre entre la concentration en solution d'un composé et la quantité de ce composé fixée à la surface d'un solide placé en contact de la solution, les équations lient logiquement les concentrations à l'équilibre C_e (mg/L par exemple, ou mol/L) à la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e .

L'approche la plus simple consiste à assimiler la quantité adsorbée à l'équilibre à une fonction linéaire de la concentration en adsorbat. L'équation obtenue est alors la suivante :

$$Q_e = K.C_e \tag{37}$$

K : constante d'équilibre donnée en quantité adsorbée de soluté/masse de catalyseur.

VI-3-1 Model de Langmuir :

Adsorption d'un composé pur

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis a la surface de l'adsorbant
- Tous les sites sont identiques
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire.
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface

La réaction d'adsorption peut être considérée comme un équilibre entre phase d'adsorption et de désorption du type :

$$G + S \xleftarrow{\pi_A, \pi_D} G \dots S \tag{38}$$

- 47 -

Avec G : molécule adsorbable. S: surface cde l'adsorbant.

Dans le cas des gaz, à l'équilibre si θ_e est le taux de recouvrement ou d'occupation des sites (q_{ads}/q_{max}) , qe, la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant et p, la pression, l'expression de la vitesse d'adsorption est :

$$V_{ads} = k_{ads} p (1 - \theta_e).$$

La vitesse de désorption s'écrit :

$$V_{dés} = k_{dés} \cdot \theta_e$$
.

A l'équilibre

$$V_{ads} = V_{dés}$$
 tel que :
 $k_{ads} p (1 - \theta_e) = k_{dés} \cdot \theta_e$ (39)

La constante d'équilibre de la réaction (ou constante d'adsorption) étant définie par

$$K_L = k_{ads}/k_{des} = \lambda$$

nous aurons donc :

$$\theta = \lambda P / 1 + \lambda P \tag{40}$$

A l'équilibre d'adsorption, la quantité adsorbée :

$$q_e \,(\mathrm{mol.kg}^{-1}_{\mathrm{adsorbant}})$$

Vérifie l'équation

$$q_e = q_{max} \lambda P / 1 + \lambda P$$

Où q_{max} est la quantité maximale adsorbée ($\theta = 1$).

Pour l'adsorption des molécules en solution, la pression p_e est remplacée par la concentration à l'équilibre Ce.

L'équation devient :

$$q_{e} = q_{max} \lambda Ce / 1 + \lambda Ce$$
 (41)

 q_{max} : quantité d'adsorption maximale q_e (mol.kg⁻¹_{adsorbant})

 K_L : constante d'équilibre d'adsorption ou coefficient d'adsorption (dépendant de la température).

La transformée linéaire de ce modèle à pour équation [64]:

$$1/\theta e = q_{\text{max}} / q_e = 1 / K_L p_e + 1$$
 (42)

L'équation s'écrit également:

 $1/\ q_e$ =1/ $K_L\ q_{max}$. 1/ $p_e{+}1/q_{max}$

En portant $1/q_e$ en fonction de $1/p_e$ on obtient une droite de pente $1/K_L q_{max}$

et d'ordonnée à l'origine $1/q_{max}$. Ainsi, les deux constantes de Langmuir (q_{max} et K_L) peuvent être calculées à l'aide de cette équation.

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres q_{max} et K_L qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique.

La valeur de K_L est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbé et la surface du solide, la valeur de q_{max} exprime la quantité de soluté fixé par gramme de solide dont la surface est considéré comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire.

VI-3-2 Model de Freundlich

Proposée par Freundlich [65], est la première équation empirique connue pour décrire l'adsorption des substances organiques par les solides tels que les charbons actifs les sols et les argiles [66]. Elle est aujourd'hui presque aussi utilisée que l'équation de Langmuir. Son expression est la suivante :

$$\mathbf{O} = \mathbf{K}_{\mathbf{f}} \mathbf{C}_{\mathbf{s}}^{1/\mathbf{n}\mathbf{f}} \tag{43}$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide

Ce : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption.

Kf et 1/nf: 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 [64].

$$Ln Q = Ln Kf + (1/nf) Ln(Ce)$$
(44)

En traçant Ln(Q) en fonction de Ln (Ce), on obtient une droite de pente 1/nf et ordonnée à l'origine Ln Kf.

VI-3-3 Adsorption dissociante :

Il arrive qu'une molécule se dissocie lors de son adsorption, elle occupe donc un site d'adsorption par fragment.

Pour le cas simple d'un composé X2 se dissociant en deux fragments adsorbés identiques X, l'expression de la quantité de X2 adsorbée sera exprimée par :

$$\frac{dX_2}{dt} = k_{ads} C_{X_2} (Q_{X_{max}} - Q_X)^2 - k_{des} Q_X^2$$
(45)

- 50 -

d'où comme précédemment, à l'équilibre, on peut dire :

$$Q_{X_{e}} = \frac{Q_{\max} \sqrt{KC_{X_{e}}}}{1 + \sqrt{KC_{X_{E}}}}$$
 (46)

VI-3-4 Adsorption multicomposés

L'équation de Langmuir peut aussi s'étendre à la description de l'adsorption compétitive de plusieurs composés sur une même surface. On la désigne alors sous le nom d'équation de Langmuir étendue. La version de cette équation a été composée pour décrire l'adsorption de gaz sur une surface [67].

En considérant plusieurs espèces chimiques s'adsorbant compétitivement sur une même surface, la quantité d'une espèce i adsorbée à l'équilibre s'écrit de la façon suivante :

$$Q_{i} = \frac{k_{i}C_{i}}{1 + \sum_{j} k_{j}C_{j}}$$
(47)

Qi : quantité de i adsorbée à l'équilibre (g.g⁻¹).

Ki, kj : constantes d'équilibre d'adsorption des espèces i et j déterminées dans le cas de l'adsorption des composés i et j purs.

Cette équation a été améliorée ensuite pour donner des résultats plus satisfaisants notamment pur les composés en phase aqueuse.

Une nouvelle expression de l'équation (47) a alors été proposée. Elle tient compte des interactions latérales entre les molécules adsorbées.

$$Q_{i} = \frac{\frac{k_{i}}{\eta_{i}} C_{i}}{1 + \sum_{j} \frac{k_{j}}{\eta_{j}} C_{j}}$$
(48)

Où η est un paramètre tenant compte des interactions latérales entre les composés.

VI-3-5 Model de Temkin Frumkin

L'équation de Temkin Frumkin à récemment été utilisée pour modéliser l'adsorption de molécules naturelles (tanins de mimosas, de pêches ou d'abricots) sur des métaux [68] ou du charbon actif [69].

Son expression est la suivante :

$$\theta = (\mathbf{RT}/\Delta \mathbf{Q}).\mathbf{LnK}_0 \,\mathbf{Ce} \tag{49}$$

 θ : représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donne par la relation suivante :

$$\theta = (\mathbf{x}/\mathbf{m}) / (\mathbf{x}/\mathbf{m})_0 = \mathbf{V}/\mathbf{V}_{\text{max}}$$
(50)

Avec :

 K_0 : Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption/désorption (L.mol⁻¹) ou (L.g⁻¹);

Ce : concentration a l'équilibre(mg/ L) ;

 ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption ;

(x/m) :quantité du soluté fixée par unité de masse du solide(mg/g) :

 $(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption (mg/g).

La transformée linéaire du model de temkin donne l'équation suivante :

$$(x/m) = (x/m)_0 (RT/\Delta Q) LnK_0 + (x/m)_0 (RT/\Delta Q) Ln Ce$$
 (51)

En traçant (x/m)= f (Ln Ce),on obtient une droite de la pente et d'ordonnée a l'origine qui nous permette le calcule de K₀ et $\Delta Q_{.}$

VI-3-6 Méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller)

La mesure de la surface spécifique d'un solide par la méthode B.E.T. résulte des interactions de ce solide avec le gaz à une pression connue, le tout à volume constant. Les hypothèses sur lesquelles s'appuient Brunauer , Emmet et Teller. Sont les suivantes :

- Dans le cas de la physisorption, une molécule de vapeur interagit avec la surface par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. Le potentiel électrochimique fluctue spatialement sur la surface du solide et présente des minima locaux qui constituent des sites potentiels d'adsorption pour les molécules de gaz. Pour simplifier le problème, les auteurs négligent cette disparité et considèrent que tous les sites d'adsorption sont identiques et présentent une énergie d'adsorption Q_{ads} pour la première monocouche (i = 1)
- Les interactions latérales entre molécules de gaz d'une même couche sont négligées ;
- Lorsque la pression du gaz tend vers la pression de vapeur saturante P0, le gaz se condense à la surface du solide et le taux de recouvrement θ , c'est à dire la fraction de solide recouverte d'adsorbat tend vers 1. Le taux de recouvrement est défini comme suit :

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_m}$$
 (52)

où : N_m appelé capacité monocouche, correspond au nombre de molécules adsorbables nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire, N_{ads} est le nombre de molécules adsorbées à la pression relative d'équilibre P/P₀

- Dans les couches supérieures, l'interaction solide/gaz est peu à peu remplacée par une interaction gaz/gaz et l'énergie d'adsorption tend progressivement vers l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat QL. Pour simplifier, les auteurs supposent Q_{ads} = Q_L, pour i > 1
- Chaque couche i est en équilibre avec ses voisines.

Les équilibres d'adsorption/désorption entre les couches successives peuvent s'écrire :

$$b_i . S_{i-1} . P = a_i . S_i . e^{\left(-\frac{\mathcal{Q}_{ads_i}}{RT}\right)}$$
(53)

Le terme de gauche représente le flux de molécules qui s'adsorbent dans la couche i ; il est proportionnel à la pression partielle de l'adsorbat et au nombre de sites disponibles, donc à la surface de la couche inférieure i-1. Le terme de droite, correspondant au flux de molécules qui se désorbent de la couche i, est proportionnel à la surface de cette couche et dépend du rapport entre l'énergie d'adsorption Qi et l'énergie d'agitation thermique (RT). ai et bi sont des constantes.

Après un traitement mathématique, on obtient la forme définitive de l'équation de l'isotherme d'adsorption suivant le modèle B.E.T. :

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_m} = \frac{C\frac{P}{P_o}}{\left(1 - \frac{P}{P_o}\right)\left(1 - \frac{P}{P_o} + C\frac{P}{P_o}\right)}$$
(54)

C : est une constante caractéristique du système gaz-solide étudié (la constante B.E.T) et est définie comme suit :

$$C = e^{\left(\frac{\Delta Q}{RT}\right)}$$
⁽⁵⁵⁾

où $\Delta Q = Q_{ads} - Q_L$ est la chaleur nette d'adsorption (J.mol⁻¹). La valeur de C différencie notamment les isothermes de type 2 (C > 2) et 3 (C < 2) pour les solides macroporeux.

L'équation peut s'exprimer selon l'égalité suivante :

$$\frac{P}{N_{ads} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{N_m} + \frac{C - 1}{N_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$
(56)

Cependant, cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35. Au delà de cet intervalle de validité, un autre problème vient du fait que la théorie ne rend absolument pas compte de deux réalités :

l'hétérogénéité de surface du solide (présente à faible pression), et les interactions entre les molécules adsorbées pour les valeurs élevées de pression. D'après la relation (56), on reporte graphiquement les valeurs de P/N_{ads} (P_0 - P)

en fonction de P/P0. On obtient une droite de type y = a x + b, avec a = C - 1/Nm C et

b= 1/NmC

On peut alors déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite Nm et C. Connaissant Nm, on peut alors déterminer la surface spécifique SBET avec la relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{\sigma . N_m . N}{m}$$
(57)

où σ est la surface occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire, N le nombre d'Avogadro (6,025.1023 mol⁻¹), et m la masse de l'adsorbant.

VII - Dopage du photocatalyseur TiO₂

Avec le TiO₂, la génération des sites actifs (paires électrons/trous) nécessite un rayonnement UV. Or, pour un nombre croissant d'applications, et notamment celles touchent à l'activité autonettoyant, l'utilisateur final souhaite ne pas devoir courir à l'utilisation artificielle d'un rayonnement UV pour activer le TiO₂, mais au contraire, utiliser simplement la lumière ambiante. Sachant que les UV ne représentent qu'environ 5 % de l'énergie solaire atteignant la surface terrestre, l'amélioration des performances des photocatalyseurs à base de TiO₂ nécessite l'extension de leur domaine d'adsorption vers la lumière visible qui représente la majorité de l'énergie du spectre solaire.

Différentes approches telles que la synthèse de TiO_2 réduit (création de vacances d'oxygène), Le dopage par des cations de métaux de transition, ainsi que le dopages anionique (remplacement de l'oxygène) par des espèces telles que l'azote, le carbone, le souffre et le fluore sont actuellement étudiés pour étendre l'activité du photocatalyseur au domaine visible, le dopage à l'azote apparaissant particulièrement prometteur [73].

Les propriétés électroniques des matériaux peuvent changer de façon très importante en présence d'impuretés. Quand une impureté est ajoutée à un système, une légère modification est observée au niveau des bandes d'énergie. D'un point de vue électronique, deux types d'impuretés peuvent être présents: donneurs ou accepteurs. Un dopage donneur ou dopage n apporte des électrons supplémentaire qui formeront une forme donneuse de plus haute énergie que les électrons de valence: C'est le cas d'un dopage à l'azote ou à l'arsenic d'un composé carboné ou de silicium. Lors d'un dopage accepteur ou dopage P, le dopant possède un électron de moins que la matrice, et il laisse un état inoccupé dans la bande de valence.

Les atomes dopants introduisent des trous qui forment donc une bande acceptrice située audessus de la bande pleine: c'est le cas du bore ou du gallium dans une matrice de carbone. D'un point de vue chimique, l'impureté, l'atome ou l'espèce moléculaire, peuvent être incorporés dans la structure cristalline par substitution dans le réseau cristallin d'un atome de carbone par un hétéroatome, N,S,C...

Quatre méthodes sont actuellement utilisées pour doper TiO_2 :

- 1 Substitution dans le réseau cristallin d'un atome de carbone par un hétéroatome.
- 2 Intercalation entre les couches de carbone.
- **3** Greffage chimique (ou fonctionnalisation).
- 4 Physisorption (adsorption de molécules).

Une première approche est le dopage du TiO_2 avec des métaux de transition. Il ressort des travaux antérieurs [74] que l'implantation de certains cations de métaux de transition (Mo, NbW) peut améliorer significativement l'activité photocatalytique du TiO_2 sous rayonnement UV, tandis que d'autres (Fe, Co, Ni) la diminuent.

Sous irradiation visible, le dopage des poudres de TiO₂ par Fe [75], Pt [76] ou Ag [77] conduit à des photocatalyseurs actifs.Le dopage est efficace pour un intervalle très réduit de concentration en dopants (Fe⁺³ = 0,09 %, ou Fe/Ti = 0,05).

Une autre approche repose sur la préparation de $TiO_{2-x}A_x$ non stœchiométrique, sous forme de film par MOCVD (Le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse avec L'utilisation de précurseurs métal-organiques) ou sous forme de poudre par oxydation de TiC, TiN, TiO et Ti₂O₃ Les mesures d'activité photocatalytique sur les poudres sont assez encourageantes [78].

Dans ces deux cas, l'efficacité photocatalytique dans le visible reste modérée par rapport à celle dans l'UV.

Ceci s'explique par l'instabilité thermique [79] et par l'incorporation des défauts structuraux qui jouent un rôle de centre de recombinaison des porteurs des charges (e^{-}, h^+).

Dans le cas des atomes non métalliques, meilleurs candidats pour la préparation de catalyseurs dopés stables, car ils forment de liaisons covalentes avec l'atome de Ti, le dopage efficace de TiO₂, sous rayonnement visible, peut être obtenu dans les conditions suivantes:

Le dopage doit produire des états électroniques intermédiaires dans la bande interdite qui absorbe la lumière visible.

Le potentiel d'oxydoréduction minimum de la bande de conduction, avec des états d'impureté inclus, doit être compris entre ceux de TiO_2 pur et du couple H_2/H_2O afin de conserver l'activité de photo-réduction.

Les états énergétiques dans la bande interdite doivent se mélanger suffisamment avec ceux de TiO_2 pour transférer efficacement les porteurs de charges photoéxcitées aux sites réactifs de la surface du catalyseur.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- Introduction

Ce travail nous a permis d'explorer 2 voix photocatalytique de TiO_2 pour améliorer son activité. En premier lieu, nous avons dégradé des dérivées benzéniques à partir du catalyseur TiO_2 seul et TiO_2 par un dosage de H_2O_2 .

La seconde partie a été consacrée au dopage de dioxyde de titane par l'azote.

L'objectif de ce travail est porte sur un dispositif expérimentale pour la dégradation de quelque composes organiques par le dioxyde de titane sous irradiation solaire.

dans un premier temps nous avons compare l'activité photo catalytique de différentes molécules (benzène, toluène, phénol et chlorobenzène) mais l'inconvénient de ce procède réside dans le faible flux de rayonnement UV issu du spectre solaire (seulement 5%) de plus, le temps d'exposition varie selon les saisons et le temps d'exposition.

Cela nous a amené à la préparation de TiO_2 nanocristallin dopé par l'azote. Avec la calcination de ce dernier a trois températures différentes.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption atteint.

Les composés organiques volatils choisis pour être représentatifs des composés organiques volatils (COV) dans ce travail sont des dérivées benzéniques contenues dans les eaux de rejet industriel.

Les composés organiques volatils recouvrent une grande variété de substance chimique ayant pour point commun d'être des composés dont la molécule comporte un noyau benzénique et d'être volatile a température ambiante et qu'ont une propriété toxique commune.

Le plus simple de ces composés est le benzène (C_6H_6). Les dérivés benzéniques étudie sont le benzène, Le phénol, le toluène et le chlorobenzène.

Ces dérivés ne différent que par la nature de leur hétéro atome respectif : un hydrogène du benzène est substitué par un radical aux propriétés électroniques différentes les différents radicaux étudiés sont : H, OH, CH₃ et Cl.

La seconde partie est consacrée préparation du catalyseur La méthode de préparation des catalyseurs influe sur les propriétés chimiques et physiques du catalyseur, pour préparer un catalyseur performant, il est indispensable de définir une méthode de préparation permettant de tirer sa meilleure photoactivité. En effet, la méthode de préparation permet d'accéder à de bons résultats lors de son application à la dégradation des polluants

Les principales qualités que doit concilier le procédé de fabrication d'un catalyseur sont les suivantes :

- Obtenir un catalyseur aussi actif, sélectif et stable que possible.
- Être économiquement rentable.
- Être parfaitement reproductible

Le travail que nous avons mené au laboratoire consiste à synthétiser

Trois types de catalyseur en utilisant trois températures de calcination différente.

II - Structure des dérivés benzéniques

Le noyau benzénique est un site riche en électron ou pole nucléophile .il sera donc attaqué par des réactifs avides d'électrons, ou électrophiles. Les doubles liaisons ne sont pas localisées mais engagées dans la mésomérie. Le noyau benzénique est très stable avec une énergie de résonance égale à150Kg/mol ; il est très résistant à l'oxydation.

III - Techniques d'analyse

La dégradation des COV est déterminée par la spectrométrie (Jenway 6405 UV/VIS spectrophotomètre).

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750 nm -1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués :

Les composés organiques, et en particulier ceux présentant un haut degré de conjugaison, absorbent aussi dans les régions visible et ultraviolette du spectre électromagnétique. Les solvants utilisés pour leur analyse sont par exemple l'eau pour les composés qui y sont solubles, ou l'éthanol pour les composés organiques hydrophobes (les solvants organiques peuvent avoir une absorption UV significative : tous les solvants ne sont donc pas pertinents pour une spectroscopie UV. L'éthanol absorbe très peu à la plupart des longueurs d'ondes). La polarité du solvant ou l'acidité peuvent affecter le spectre d'absorption d'un composé organique.

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à sa concentration. La spectroscopie UV-visible peut dont être utilisée pour déterminer cette concentration. Il est nécessaire de connaître la variation de l'absorbance avec cette concentration

A $\lambda = -\log_{10}I/I_0 = \epsilon_{\lambda}.l.c$

où I/I_0 est la transmittance de la solution (sans unité), A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité), ε_{λ} est le coefficient d'extinction molaire (en $1.mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température

Partie Expérimentale

IV- Dégradation des dérivés benzéniques en présence de TiO₂

Les résultats obtenus sont affiches dans des tableaux pour chaque dérive benzénique pour voir la cinétique de dégradation par la suite

IV-1 Toluène

Pour la dégradation du toluène on remarque que la concentration n'a pas diminuée avec le temps Les valeurs de concentration se rapprochent

Temps (heures)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mol/L)	10-4	9,510-5	9,4.10 ⁻⁵	9,3.10-5	9,2.10 ⁻⁵	9,33.10 ⁻⁵	9,33.10-5	9,2.10 ⁻⁵	9,2.10 ⁻⁵







Calcul de la vitesse moyenne (v_{moy}) de décomposition du toluène :

 $\mathbf{v_{moy}} =$ quantité disparue/unité de temps $\mathbf{v_{moy}} = 0, 1.10^{-4} \text{ mol/l.h.g}$

IV-2 Phénol

Les concentrations du Phénol ont montrée une petite diminution comparativement à celle du toluène.

Temps (heures)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mol/L)	10 ⁻⁴	8,510-5	8,3.10 ⁻⁵	8,1.10 ⁻⁵	8,1.10 ⁻⁵	8,15.10 ⁻⁵	8,06.10 ⁻⁵	8,05.10 ⁻⁵	8,06.10 ⁻⁵

Tableau 4 : Variation de la concentration du phénol en fonction du temps en présence de TiO₂



Figure 14 : Cinétique de photodégradation du phénol en présence de TiO₂

Calcul de la vitesse moyenne (v_{moy}) de décomposition du phénol : v_{moy} = quantité disparue/unité de temps

 $v_{moy} = 0,24.10^{-4} \text{ mol/l.h.g}$

IV-3 Benzène

D'après les concentrations affichées sur le tableau, on peut remarquer que malgré la réactivité les concentrations n'ont pas subit une dégradation.

Temps (heures)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mol/L)	10 ⁻⁴	7,78.10 ⁻⁵	7,64.10 ⁻⁵	7,5.10 ⁻⁵	7,4.10-5	7,3.10 ⁻⁵	7,4.10 ⁻⁵	7,35.10 ⁻⁵	7,3.10 ⁻⁵

Tableau 5 : Variation de la concentration du benzène en fonction du temps en présence de TiO₂



Figure 15: Cinétique de photodégradation du benzène en présence de TiO₂

Calcul de la vitesse moyenne (\mathbf{v}_{moy}) de décomposition du benzène:

 $\mathbf{v_{moy}}$ = quantité disparue/unité de temps $\mathbf{v_{moy}}$ = 0,33.10⁻⁴ mol/l.h.g

IV-4 Chlorobenzène

D'après les valeurs des concentrations obtenues on remarque la réactivité Chlorobenzène qui est remarquable dans l'intervalle d'une heure de temps. Après ce moment les concentrations n'ont pas changées

Temps (heures)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mol/L)	10 ⁻⁴	7,41.10 ⁻⁵	7,3.10-5	7,25.10-5	7,15.10 ⁻⁵	7,16.10 ⁻⁵	7,15.10 ⁻⁵	7,15.10 ⁻⁵	7,15.10 ⁻⁵

Tableau 6 : Variation de la concentration du chlorobenzène en fonction du temps en présence de TiO₂





Calcul de la vitesse moyenne (v_{moy}) de décomposition du chlorobenzène:

 $v_{moy} =$ quantité disparue/unité de temps

 $v_{moy} = 0.35.10^{-4} \text{ mol/l.h.g}$

IV-5 Récapitulatif

LES RESULTATS DE LA PHOTO DEGRADATION DES DERIVES BENZENIQUES EN PRESENCE DE TIO₂ SONT REGROUPES DANS LE TABLEAU SUIVANT.

Temps (heure) Concentration (mol/L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
toluène	10-4	9,510 ⁻⁵	9,4.10 ⁻⁵	9,3.10 ⁻⁵	9,2.10-5	9,33.10-5	9,33.10 ⁻⁵	9,2.10 ⁻⁵	9,2.10 ⁻⁵
phénol	10-4	8,5.10 ⁻⁵	8,3.10 ⁻⁵	8,1.10 ⁻⁵	8,1.10 ⁻⁵	8,15.10 ⁻⁵	8,06.10 ⁻⁵	8,05.10 ⁻⁵	8,06.10 ⁻⁵
benzène	10-4	7,78.10-5	7,64.10-5	7,5.10 ⁻⁵	7,4.10 ⁻⁵	7,3.10 ⁻⁵	7,4.10 ⁻⁵	9,35.10 ⁻⁵	7,3.10 ⁻⁵
chlorobenzène	10-4	7,41.10 ⁻⁵	7,3.10 ⁻⁵	7,25.10-5	7,15.10 ⁻⁵	7,16.10 ⁻⁵	7,15.10 ⁻⁵	7,15.10 ⁻⁵	7,15.10 ⁻⁵

Tableau 7 : Récapitulatif des concentrations des dérives benzéniques en fonction du temps en présence de TiO₂

IV-6 Calcul des vitesses moyennes de Photodégradation

Les vitesses moyennes de photodégradation des dérivés benzéniques sont regroupées dans le tableau suivant.

dérivés benzéniques.	toluène	phénol	benzène	chlorobenzène
vitesses moyennes de dégradation photocatalytique (mol/l.h.g)	0,1. 10 ⁻⁴	0,24.10 ⁻⁴	0,33. 10 ⁻⁴	0,35. 10 ⁻⁴

Tableau 8 : Vitesses moyennes de photodégradation des dérivés benzéniques en présence de TiO₂

Les quatres courbes de dégradation des dérivées benzéniques sont regroupes dans le graphe suivant



Figure 17 : Cinétique de photodégradation des dérivés benzéniques en présence de TiO₂

Pour cette partie, nous pouvons seulement dire qu'il y a eu une adsorption en premier lieu. Le TiO₂ est un très bon catalyseur pour l'application en photocatalyse ; cependant la largeur de sa bande interdite (3,2 eV) exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 400nm. Ce domaine représente une faible partie (entre 4 et 5%) du spectre solaire. Ceci limite significativement l'utilisation de la lumière solaire comme source d'irradiation (ou d'activation) en photocatalyse [80].

Vu que l'application de TiO_2 comme catalyseur pour la dégradation de dérivées benzéniques sous la lumière solaire n'a pas donné de résultats. On a procédé à l'utilisation de TiO_2 avec l'ajout de H_2O_2 . Partie Expérimentale V- Dégradation des dérivés benzéniques en présence de TiO₂ +H₂O₂

V- Dégradation des dérives benzéniques en présence de TiO₂ +H₂O₂

Les valeurs de la dégradation des dérivées benzéniques sur le catalyseur $TiO_2 + H_2O_2$ sont affichés dans les tableaux suivants :

V-1 Toluène

D'après Les valeurs de concentrations affichées dans le tableau on remarque une certaine diminution de la concentration en fonction du temps pour le toluène.

Temps (heures)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mol/L)	10 ⁻⁴	9,3.10 ⁻⁵	7,3.10 ⁻⁵	5,9.10 ⁻⁵	4,7.10 ⁻⁵	3,1.10 ⁻⁵	2,3.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻⁵	9,9.10 ⁻⁶

Tableau 9 : Variation de la concentration du toluène en fonction du temps en présence de TiO₂ + H₂O₂



Figure 18 : Cinétique de photodégradation du toluène en présence de $TiO_2 + H_2O_2$

Calcul de la vitesse moyenne (v_{moy}) de décomposition du toluène :

 v_{moy} = quantité disparue/unité de temps

 $\mathbf{v_{moy}} = 11,26.\ 10^{-4} \ \text{mol/l.h.g}$
V-2 Phénol

Pour le phénol on peut remarquer qu'après une heure de temps dans le noir sa concentration a diminuée par apport a celle du toluène

Temps (heures)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mol/L)	10 ⁻⁴	8,4.10 ⁻⁵	6,7.10 ⁻⁵	5,6.10-5	3,9.10-5	2,5.10-5	2,0.10 ⁻⁵	1,3.10 ⁻⁵	8,9.10 ⁻⁶

Tableau 10 : Variation de la concentration du phénol en fonction du temps en présence de $TiO_2 + H_2O_2$.



Figure 19 : Cinétique de photodégradation du phénol en présence de $TiO_2 + H_2O_2$.

Calcul de la vitesse moyenne (V_{moy}) de décomposition du benzène :

 $\mathbf{v_{moy}} =$ quantité disparue/unité de temps

 $\mathbf{v_{moy}} = 11,38.10^{-4} \text{ mol/l.h.g}$

V-3 Benzène

D'après les valeurs de dégradation du benzène affiche sur le tableau suivant on peut remarquer que le benzène se dégrade mieux que le Toluène et le phénol

Temps (heures)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mol/L)	10 ⁻⁴	7,7.10 ⁻⁵	6,4.10 ⁻⁵	4,7.10 ⁻⁵	3,5.10-5	2,3.10-5	1,6.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁵	7,7.10 ⁻⁶

Tableau 11 : Variation de la concentration du benzène en fonction du temps en présence de TiO₂ + H₂O₂ .





Calcul de la vitesse moyenne (v_{moy}) de décomposition du benzène :

vmoy =quantité disparue/unité de temps

 $v_{moy} = 11,53. \ 10^{-4} \ mol/l.h.g$

V-4 Chlorobenzène

Pour les résultats de dégradation du Chlorobenzène mentionné dans le tableau la dessous, les concentrations sont en dégradation continues et elles sont meilleur par apport a celle du Benzène Phénol ,Toluène .

Temps (heures)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mol/L)	10 ⁻⁴	7,4.10-5	5,1.10-5	4,1.10 ⁻⁵	3,0.10-5	2,0.10-5	1,3.10 ⁻⁵	7,5.10-6	4.106

Tableau12: Variation de la concentration du chlorobenzène en fonction du temps en présence de $TiO_2 + {}_2O_2$.



Figure 21: Cinétique de photodégradation du chlorobenzène en présence de TiO₂ + H₂O₂

Calcul de la vitesse moyenne (V_{moy}) de décomposition du chlorobenzène :

 $\mathbf{v_{moy}} =$ quantité disparue/unité de temps

 $v_{moy} = 12.\ 10^{-4} \text{ mol/l.h.g}$

V-5 Récapitulatif

LES RESULTATS DE LA PHOTODEGRADATION DES DERIVEES BENZENIQUES EN PRESENCE DE TIO $_{2+}$ H $_2O_2$ SONT REGROUPES DANS LE TABLEAU SUIVANT.

Temps (heure) Concentration (mol/L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
toluène	10 ⁻⁴	9,3.10 ⁻⁵	7,3.10 ⁻⁵	5,9.10 ⁻⁵	4,7.10 ⁻⁵	3,1.10 ⁻⁵	2,3.10-5	1,6.10 ⁻⁵	9,9.10 ⁻⁶
phénol	10 ⁻⁴	8,4.10 ⁻⁵	6,7.10 ⁻⁵	5,6.10 ⁻⁵	3,9.10 ⁻⁵	2,5.10 ⁻⁵	2,0.10-5	1,3.10 ⁻⁵	8,9.10 ⁻⁶
benzène	10 ⁻⁴	7,7.10-5	6,4.10 ⁻⁵	4,7.10-5	3,5.10-5	2,3.10 ⁻⁵	1,6.10-5	1,1.10 ⁻⁵	7,7.10-6
chlorobenzène	10 ⁻⁴	7,4.10 ⁻⁵	5,1.10 ⁻⁵	4,1.10 ⁻⁵	3,0.10-5	2,0.10-5	1,3.10-5	7,5.10-6	4.10 ⁶

Tableau 13 : Récapitulatif des concentrations des dérives benzéniques en présence de TiO₂ + H_2O_2 .en fonction du temps

V-6 Calcul des vitesses moyennes de photodégradation

Les vitesses moyennes de photodégradation des dérivés benzéniques sont regroupées dans le tableau suivant.

dérivés benzéniques.	toluène	phénol	benzène	chlorobenzène
Vitesses moyennes de dégradation (mol/l.h.g)	11,26. 10 ⁻⁶	11,38.10 ⁴	11,53. 10 ⁻⁴	12. 10 ⁻⁴

Tableau 14 : Vitesses moyennes de photodégradation des dérivés benzéniques en présence de TiO₂ + H₂O₂ .

Les quatres courbes de dégradation des dérivées benzéniques sont regroupes dans le graphe Suivant



Figure 22 : Cinétique de photodégradation des dérivés benzéniques en présence de TiO $_2$ + $\rm H_2O_2$.

On remarque d'après cette figure que les dégradations présentent une diminution de la concentration avec le temps dont le chlorobenzène présente une bonne réactivité. Nous constatons une amélioration sensible de la cinétique de dégradation dans le cas des dérivés benzéniques (toluène, phénol, benzène et chlorobenzène) des solutions contenant $TiO_2 + H_2O_2$ L'effet est remarquable dans le cas du benzène, mais plus modéré dans le cas du chlorobenzène. Dans tous les cas, il semble que le traitement par le photocatalyseur $TiO_2 + H_2O_2$ est efficace, et parvient a la dégradation partielle des composes volatils modèles que nous avons choisi. Par ailleurs, nous observons aussi une sensible augmentation de la capacité d'adsorption.

V-7 Discussions des résultats

Sous nos conditions d'analyse n'était pas convenable pour détecter des faibles concentrations.

Nous avons pris en considération la cinétique de disparition des composés aromatiques seulement.

Les résultats obtenus, montrent que la vitesse moyenne de dégradation photocatalytique d'un dérive benzénique dépend de la nature du substituant sur le noyau aromatique. On obtient l'ordre suivant :

Chlorobenzène > Benzène > Phénol > Toluène

On peut ainsi penser que la photodégradation des dérives benzéniques, en présence de TiO_2 est influencée par l'effet électronique de substituant d'un atome d'hydrogène sur le cycle aromatique :

- Un substituant donneur d'électrons (OH ou CH₃), semble ralentir l'adsorption du cycle aromatique sur le photocatalyseur et par suite sa réactivité photocatalytique.
l'interaction entre molécules aromatiques et le groupe de l'hydroxyle est assez faible et complètement réversible.

 Un substituant attracteur d'électrons (C), favoriserait l'adsorption sur le photocatalyseur ce qui explique la plus grande réactivité du chlorobenzène comparativement aux composés étudiés.

Substituent	Н	CH3	OH	Cl
σ_{I}	0,00	-0,04	+0,19	+0,34
σ_{R}	0,00	-0,11	-0,34	-0,07

Tableau 20 : effet Inductif (I) et	Résonance (R)	paramètres de substituant	[81	L]
-------------------------------	-------	-------------	------------	---------------------------	-----	----

En effet, les substituant (Cl , OH , H ou CH₃) ont des effets électroniques différents par apport à un atome d'hydrogène, Cl est attracteur d'électrons par induction, tandis que OH et CH₃ sont des donneurs d'électrons par induction et par résonnance [82]

Un benzène substitué par un radical donneur serait moins adsorbé sur le catalyseur et sa vitesse moyenne de conversion moins rapide que celle d'un benzène substitué par un radical électroattracteur dont l'adsorption sur le catalyseur serait plus facile.

Ce résultat pourrait s'expliquer par la nature basique de la surface du catalyseur TiO₂.

Les substances de natures basiques ou ayant un excès d'électrons (électro attracteur) sont par conséquent mieux adsorbées à sa surface et leurs vitesses de décomposition plus rapide.

Ces effets électroniques des substituants peuvent être corrèles avec la réaction de photodégradation catalytique du cycle qu'ils semblent favoriser ou défavoriser selon qu'ils sont respectivement attracteurs ou donneurs d'électrons.

Pour la photodégradation des dérivés benzéniques en présence de H₂O₂ on remarque :

D'après les résultats une amélioration de la dégradation Des dérivés benzéniques spécialement la décomposition du chlorobenzène. On peut conclure que par l'adition de H_2O_2 les concentrations ont diminuées plus rapidement à un temps d'exposition plus court que pour les photodégradations avec TiO₂ seul. La présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. On remarque qu'il a un effet positif sur la cinétique de photodégradation. L'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH par rupture photolytique [47]. L'activité photocatalytique globale d'un semi-conducteur utilisé pour un objectif précis est mesurée par plusieurs facteurs incluant la stabilité du semi-conducteur sous illumination, l'efficacité du processus photocatalytique, la sélectivité pour les différents produits et le domaine de réponse en longueur d'onde. D'un autre coté, le dioxyde de titane est assez stable photocatalytiquement mais son activité est limitée par des longueurs d'onde inférieures à 400 nm. Les limites d'un semi-conducteur employé comme photocatalyseur d'une réaction spécifique peuvent être surmontées en modifiant sa surface. Les trois avantages d'une modification d'un semi-conducteur photoactif étudiés à ce jour sont :

Une inhibition de la recombinaison en augmentant la séparation des charges et donc l' efficacité du processus photocatalytique. Augmenter le domaine de réponse en longueur d'onde. C'est à dire permettre l'excitation d'un semi-conducteur possédant une bande interdite moins large par la lumière visible.

VI- Dopage de TiO₂ à l'azote TiO_{2-x}N_x

Les valeurs obtenus de la dégradation du chlorobenzène avec le catalyseur dopé à l'azote avec trois températures de calcination 300°c, 400°c, 500°c sont dans les tableaux suivants.

VI-1 Photodégradation en présence de TiO_{2-x}N_x calcine à 300 °C

Temps (minute)	0	30	60	90	120	150	180	210	240
Concentration	10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁵	8,5.10 ⁻⁵	7,6.10 ⁻⁵	7,1.10 ⁻⁵	6,8.10 ⁻⁵	6,3.10 ⁻⁵	5,3.10 ⁻⁵	5,2.10-5
(mol/L)									





Figure 23: Cinétique de photodegradation du chlorobenzène en présence de TiO_{2-x}N_x calciné à 300°C

Calcul de la vitesse moyenne (v_{moy}) de décomposition du chlorobenzène :

 $\mathbf{v_{moy}} =$ quantité disparue/unité de temps $\mathbf{v_{moy}} = 4.8.10^{-4} \text{ mol/l.h.g}$ $\mathbf{v_{moy}} \operatorname{TiO}_2 \operatorname{dopé} / \mathbf{v_{moy}} \operatorname{TiO}_2 = 13,71$

- 76 -

VI-2	Photodégradation en	présence de TiO _{2-x} N _x	calcine à 400 °C	
-------------	---------------------	---	------------------	--

Temps (minute)	0	30	60	90	120	150	180	210	240
Concentration (mol/L)	10 ⁻⁴	6,8.10 ⁻⁵	5,5.10 ⁻⁵	3,8.10 ⁻⁵	1,9.10 ⁻⁵	6,9.10 ⁻⁶	3,9.10 ⁻⁷	1,8. 10 ⁻⁷	0

Tableau 16 : Variation de la concentration du chlorobenzène en fonction du temps en présence de TiO_{2-x}N_x calciné à 400°C



Figure 24 : Cinétique de photodégradation du chlorobenzène en présence de TiO_{2-x}N_x calciné à 400°C

Calcul de la vitesse moyenne $\left(v_{moy}\right)$ de décomposition du chlorobenzène :

 $\mathbf{v_{moy}} =$ quantité disparue/unité de temps $\mathbf{v_{moy}} = 23.4. \ 10^{--4} \ \text{mol/l.h.g}$ $\mathbf{v_{moy}} \ \text{TiO}_2 \ \text{dopé} \ / \ \mathbf{v_{moy}} \ \text{TiO}_2 = 66.8$ $\text{TiO}_2 \ \text{dopé} \ 400^\circ / \ \mathbf{v_{moy}} \ \text{TiO}_2 \ \text{dopé} \ 300^\circ = 4.7$

- 77 -

VI-3 Photodégradation en présence de TiO_{2-x}N_x calciné à 500 $^{\circ}$ C

Temps (minute)	0	30	60	90	120	150	180	210	240
Concentration (mol/L)	10 ⁻⁴	7,3.10 ⁻⁵	4,2.10 ⁻⁵	2,9.10-5	1,6.10 ⁻⁵	8,3.10-6	4,8.10 ⁻⁶	2,6.10 ⁻⁷	0

Tableau 17 : Variation de la concentration du chlorobenzène en fonction du temps en présence de TiO_{2-x}N_x calciné à 500 ° C



 $Figure \ 25: Cinétique \ de \ photodégradation \ du \ chlorobenzène \ en \ présence \ de \ TiO_{2-x}N_x \ calciné \ à \ 500^\circ c$

Calcul de la vitesse moyenne (v_{moy}) de décomposition du chlorobenzène :

 \mathbf{V}_{moy} = quantité disparue/unité de temps

$$\mathbf{v_{mov}} = 21.\ 10^{-4}\ \text{mol/l.h.g}$$

VI-4 Récapitulatif

LES RESULTATS DE LA PHOTO DEGRADATION CHLOROBENZENE EN FONCTION DU TEMPS AVEC $TIO_{2-x}N_x$ sont regroupes dans le tableau suivant.

TEMPS (MINUTE) CONCENTRATION (MOL/L)	0	30	60	90	120	150	180	210	240
$\begin{array}{c} TiO_{2-x}N_x \ \ Calcine \ \ a\\ 300^\circ c \end{array}$	10-4	9.10 ⁻⁵	8,5.10 ⁻⁵	7,6.10 ⁻⁵	7,1.10 ⁻⁵	6,8.10 ⁻⁶	6,3.10 ⁻⁷	5,3.10-7	5,3.10 ⁻⁷
	10 ⁻⁴	6,8.10 ⁻⁵	5,5.10-5	3,8.10 ⁻⁵	1,9.10 ⁻⁵	6,9.10 ⁻⁶	3,9.10 ⁻⁷	1,8.10 ⁻⁷	0
$\begin{array}{c} TiO_{2-x}N_x \ \ Calcine \ \ \dot{a} \\ 500^\circ c \end{array}$	10 ⁻⁴	7,3.10 ⁻⁵	4,2.10 ⁻⁵	2,9.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻⁵	8,3.10 ⁻⁶	4,8.10 ⁻⁶	2,6.10 ⁻⁷	0

Tableau 18 : Récapitulatif de photodégradation du chlorobenzène en fonction du temps en présence de TiO_{2-x}N_x

VI-5 Calcul des vitesses moyennes de photodégradation en présence de TiO2-xNx

Les vitesses moyennes de photodégradation du chlorobenzène sont regroupées dans le tableau suivant.

dérivés benzéniques.	TiO _{2-x} N _x	TiO _{2-x} N _x	TiO _{2-x} N _x
	Calcine à 300 °c	Calcine à 400 °c	Calcine à 500 °c
Vitesses moyennes de photodegradation (mol/l.h.g)	4,8. 10 ⁴	23,4. 10 ⁻⁴	21. 10 ⁻⁴

Tableau 19: Vitesses moyennes de photodégradation du chlorobenzène en présence de TiO_{2-x}N_x

On remarque que l'activité photocatalytique augmente avec la température de calcination et présente un maximum pour une calcination aux environs de 400°C. Cette augmentation serait due à l'amélioration du catalyseur et à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge vers la surface photocatalyseur.



Figure 26 : Courbes Cinétique de photodégradation des dérivés benzéniques TiO_{2-x}N_x.

On peut remarquer sur cette figure que la dégradation du chlorobenzène sur $TiO_{2-x}N_x$ Calciné à 400°C achevée avant 240 minutes alors que, la dégradation du chlorobenzène sur $TiO_{2-x}N_x$ Calciné à 500°C s'est achevée après.

VI-6 Discussion

Sous nos conditions expérimentales nous ne pouvons pas déterminer ce qui s'est passé exactement au niveau du dopage le résultat du $TiO_{2-x}N_x$ calciné a 400°c a donne une disparition du chlorobenzène a 240 minutes cela est exprimé par l'augmentation d'activité du catalyseur dopé a l'azote dans le domaine visible Il est donc très possible que le dopage à l'azote soit accompagné par la création de défauts (lacunes) sur lesquels les porteurs de charges (e-, h+) se recombinent. Ainsi augmente sa photoactivité, qui consiste à réduire la largeur de la bande interdite et/ou à y introduire des niveaux discrets d'énergie.

Les résultats obtenus peuvent être expliqués selon des concepts différents. Dans un premier temps on peut raisonner en termes de sites actifs catalytiquement.

Le nombre de sites actifs disponibles augmente donc de telle manière que de plus en plus de molécules pourront être oxydées. Le catalyseur aura moins tendance à être saturé et le processus photocatalytique de destruction des COV pourra être mené à terme.

Dans un second temps, on peut raisonner en termes de photons photocatalytiquement actifs. D'après les données obtenues nous avons utilisé comme source de lumière visible naturelle. Ce qui semble suffisant à la création de paires électron/trou à l'origine du processus

photocatalytique. Et que les photons actifs sont nécessaires pour la formation des espèces oxydantes (OH^{\bullet} , O^{\bullet}_{2} ou HO_{2}^{\bullet}). Des travaux ont constaté que le dopage à l'azote était le plus performant [83], car le recouvrement entre les orbitales 2p de l'azote et les orbitales 2p de l'oxygène (haut de la bande de valence) permettrait une diminution de l'énergie de la bande interdite par une substitution d'une partie de l'oxygène par de l'azote. Ce qui modifierait alors la structure de bande de TiO_{2-x}N_x.

VII - Mode opératoire

VII -1 Matériels et Produits chimiques utilisés

Des burettes pour mesurer les doses Un agitateur, un pH mètre pour mesurer l'acidité du milieu pendant la préparation du photocatalyseur $TiO_{2-x}N_x$.

Étuve pour sécher le matériel et sécher N-TiO2 a70°c.

Four a haute température pour calcination.

Tube en cristal pour la solution.

Tube en pyrex pour les prélèvent.

Fiole jaugé de 1000ml.

Ballon tricole.

Ampoule a brome pour assurer le goûte à goûte.

Une trempe a eau pour assurer le vide.

Le dioxyde de titane utilise pour la dégradation des composés aromatiques, est le dégussa P25 fabriqué par aldrich. Ce semi-conducteur est un des photocatalyseurs les plus actifs.

La photoactivité du catalyseur est définie comme étant l'aptitude à dégrader une molécule organique en solution aqueuse.

les produits utilisés pour la préparation du photocatalyseur sont : le TiCL4 (99% fluka), l'hydrazine hydrate et l'ammoniac .

le solvant utilise est l'eau distillée . l'acétone est également utiliser pour stériliser la verrerie.

les COV étudiés sont le benzène, Le phénol, le toluène et le chlorobenzène

VII-2 Toluène

Le toluène utilisé (Aldrich), sa pureté est de 99%. C'est un composé aromatique ayant une masse molaire de : 92,14 g/mol et une Masse volumique : $(20^{\circ}C)$: 0,87 g/cm³

Il a été choisi comme polluant organique modèle car il contient un cycle aromatique, et CH_3 fixé sur un carbone d'un cycle benzénique.

Le toluène, également appelé méthylbenzène ou phénylméthane est un hydrocarbure aromatique sous la forme d'un liquide transparent, très répandu et utilisé comme produit de départ industriel ou comme solvant. Il dissout un grand nombre d'huiles, graisses, résines (naturelles ou de synthèse). Il a une odeur caractéristique (type dissolvant pour peinture)

Le toluène est un liquide aux conditions normales de pression et de température . Il est quasiinsoluble dans l'eau (0,535 g/l à 25 °C), mais miscible à beaucoup de solvants organiques (acétone, oxyde de diéthyle, chloroforme, éthanol...), et soluble dans l'acide acétique glacial.

contenu dans les eaux se volatilise rapidement dans l'atmosphère. C'est l'hydrocarbure le plus abondant dans la troposphère où sa réaction avec les radicaux hydroxyles est le mécanisme principal de sa destruction (durée de vie de plusieurs jours l'été à plusieurs mois l'hiver).



Longueur d'onde maximale en UV $\lambda_{max} = 206 \text{ nm} \quad \varepsilon_{max} = 9300$

VII-3 Phénol

Le phénol utilisé est fourni par Aldrich, sa pureté est de 99%. C'est un composé aromatique ayant une masse molaire de 94 g/mol. Il a été choisi comme polluant organique modèle car il contient un cycle aromatique, et un groupe hydroxyle OH fixé sur un carbone d'un cycle benzénique. comme de nombreux polluants organiques des eaux, mais conserve une structure relativement simple.

Le phénol est une molécule aromatique, possédant OH Formule générale: Ar-OH Le phénol (C_6H_5OH) est un des premiers termes de la grande famille des composés aromatiques, qui sont des molécules organiques (c'est-à-dire contenant du carbone), cycliques, et dont l'odeur est souvent assez remarquable, d'où leur nom communes, mais diffèrent néanmoins par de nombreux caractères physico-chimiques.

Le phénol se présente sous forme de petits cristaux blancs, ou légèrement roses s'il est quelque peu impur (même très peu) ; son odeur est forte, caractéristique et désagréable ; il est de saveur brûlante. Il est assez soluble dans l'eau (84 g/litre, à 20° C), et est hygroscopique, c'est-à-dire qu'il a tendance à absorber la vapeur d'eau de l'atmosphère. Anciennement, on désignait le phénol sous le nom d'acide phénique, parce que, mis en présence d'une base forte, il a un comportement semblable à celui des acides (les phénols ont un caractère acide plus marqué que les alcools). Il est en effet, dans ces conditions, capable de former des sels, que l'on appelle des phénolates (ou phénates). Par exemple, avec la soude (NaOH), qui est une base forte, le phénol donne du phénolate de sodium (C_6H_5ONa) :

Longueur d'onde maximale en UV



VII – 4 Benzène



Le benzène utilisé (Aldrich), sa pureté est de 99%. C'est un composé aromatique ayant une masse molaire de : 78 g/L .

Le benzène (C₆H₆) est un liquide volatil, avec une odeur aromatique (seuil de détection

olfactif entre 1.5 et 4.7 ppm). En fonction de l'environnement, du climat et de la concentration d'autres polluants sa durée de vie dans l'atmosphère varie de quelques heures à quelques jours. La réaction avec les radicaux d'hydroxyle est sa voie de dégradation la plus importante mais il peut être aussi lessivé de l'air par la pluie (légèrement soluble dans l'eau).

Longueur d'onde maximale en UV

 $\lambda_{\text{max}} = 204 \text{ nm}$ $\varepsilon_{\text{max}} = 7400$

VII - 5 Chlorobenzène

Le chlorobenzène utilisé (Aldrich), sa pureté est de 99%. C'est est un composé organique aromatique monocyclique, de formule chimique C_6H_5Cl , constitué d'un noyau benzénique substitué par un atome de chlore, sa masse molaire 112,56 g·mol⁻¹

une masse volumique(eau = 1) : 1.106 et sa solubilité dans l'eau à 20 °C : 0.05 g/100 ml.

Il est produit par chloration catalysée du benzène (catalyseur = chlorure ferrique, stannique ou alumineux), qui donne un mélange de chlorobenzène, dichlorobenzène et d'autres corps chimiques proches, qui sont ensuite séparés par distillation puis cristallisation



Masse molaire 112,56 g·mol⁻¹

 $\lambda_{\text{max}} = 211 \text{ nm} \quad \varepsilon_{\text{max}} = 7400$

VIII- Préparation des Solutions

Lors de chaque expérience, il a été déposé environ 100 mg de poudre de photocatalyseur TiO_2 (dégussa P25 aldrich) dans un litre de solution à une concentration de $10^{-4}M$ de chaque dérive benzénique(toluène ,phénol, benzène, chlorobenzène) les solutions sont préparée dans des fioles en pyrex jaugé de 1L sous la hotte pour éviter toute contamination puisque les composé sont d'une grande volatilités .

la solution est mise dans le noir pour 1 heure de temps pour assurer l'adsorption du polluant sur les particules de dioxyde de titane TiO_2 avant de l'exposer au soleil pendant 7 heures d'irradiation pour un apport efficace on oxygène le milieu réactionnel est exposé a l'air libre pendent toute la durée de la réaction et a température ambiante et sous agitation. Pour mesurer la cinétique de la réaction, il faut Suivre l'évolution de la concentration en fonction du temps. Et pour cela des prélèvements de 10 ml après chaque heure ont été analysés afin de déterminer

les concentrations en COV.

VIII-1 Préparation de la Solution du Toluène

A l'aide d'une burette on mesure 10,6 ml de toluène . On ajoute de l'eau distillée jusqu'a l'obtention d'une solution 0,1M a partir de laquelle on a préparé par dilution une solution $10^{-4}M$. Ensuite on ajoute 0,01g de TiO₂ à la solution et 0,2ml de H₂O₂ on met la solution sous agitation continue a l'abri de la lumière pendent 1 heure puis en contacte avec le soleil pendent 7 heures toujours sous agitation. Toutes les heures des prélèvements de 10 ml sont analysées par spectrophotométrie UV-VIS pour déterminer leurs concentrations.

Les résultats de l'analyse donnent les différentes concentrations en fonction du temps.

VIII-2 Préparation de la Solution du Phénol

A l'aide d'une balance analytique on pèse 9,4 g de phénol en cristaux. que l'on ajoute de l'eau distillée ;Pour obtenir un litre de solution 0,1M, ensuite bien agiter jusqu'à dissolution totale. Une solution 10^{-4} M de phénol et ensuite préparée a partir de la solution mère puis ajoutée 0,01 gramme de TiO₂ et 0,2ml de H₂O₂ la solution est dans le noir pendant 1heure par la suite elle est exposée au soleil pendant 8 heures de temps, dans un tube en cristal sous agitation continue .des

prélèvements de 10 ml sont effectués chaque une heure de temps, et les concentrations sont déterminées par spectrométrie UV-VIS.

VIII-3 Préparation de la Solution du Benzène

On mesure 8,8 ml de benzène avec une burette. On ajoute de l'eau distillée jusqu'a l'obtention d'une solution 0,1M a partir de laquelle on préparé par dilution une solution

 10^{-4} M. Ensuite on ajoute 0,01g de tio₂ à la solution et le dosage de H2O2 est (0.2ml) on met la solution a l'abri de la lumière pendent 1 heure puis en contacte avec le soleil pendent 7 heures toujours sous agitation. Toutes les heures des prélèvements de 10 ml sont analysées par spectrophotométrie UV-VIS pour déterminer leurs concentrations.

Les résultats de l'analyse donnent les différentes concentrations en fonction du temps.

VIII-4 Préparation de la Solution du Chlorobenzène

A l'aide d'une burette on mesure 10,2 ml de chlorobenzène. On ajoute de l'eau distillée jusqu'a l'obtention d'une solution 0,1M a partir de laquelle on préparé une solution $10^{-4}M$ par dilution. Ensuite on ajoute 0,01g de TIO₂ à la solution et 0,2ml de H₂O₂ on met la solution a l'abri de la lumière pendent 1 heure puis en contacte avec le soleil pendent 7 heures toujours sous agitation. Toutes les heures des prélèvements de 10 ml sont analysées par spectrophotométrie UV pour déterminer leurs concentrations.

Les résultats de l'analyse donnent les différentes concentrations en fonction du temps.

IX- Préparation du catalyseur dopé par l'azote TiO_{2-x}N_x

Le TiO₂ dopé par l'azote a été préparé a partir de TiCL₄ avec le complément de précurseur d'azote.

 $0,05 \text{ mol TiCL}_4$ est ajouté goutte à goutte à 400 ml d'eau distillée convenablement agitée et refroidie de telle sorte que la température de la solution ne s'élève jamais au dessus de 0°C dans un bain de glace pendant toute la réaction qui se déroulée sous vide dans un ballon tricole .

Le pH de la solution est ajusté par l' addition goutte à goutte d'une solution de 0,21%d'ammoniac (NH₄OH) liquide et 0,24% d'hydrazine hydrate (N₂H₄) jusqu'à pH 5,5 la solution du mélange et mise sous agitation pour plusieurs minutes jusqu'à l'observation du précipite.

La solution est laisser au repos pendant 24h, après Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite, après lavages successifs du produit avec de I' eau distillée, Jusqu'à l'obtention d'un liquide incolore.

IX-1 Traitement Thermique

Les poudres obtenus sont séchées à l'air puis au four à une température de 70°C par la suite les poudre sont calcinées a trois température différentes (300, 400, 500°C) pendant 4h de temps dans un four a haute température.

IX-2 photodégradation des dérivés benzéniques par TiO_{2-x}N_x.

Pour le mode opératoire on applique toujours les mêmes quantités de photocatalyseur (100mg) de $TiO_{2-x}N_x$ à une solution de 10^{-4} M en composés organiques

La solution est mise dans le noir pendant 30 min pour assurer l'adsorption du polluant sur le catalyseur après ce temps on la fait exposée au soleil dans un tube en cristal sous agitation continu. Des prélèvements de 10 ml sont effectués chaque une1/2 heure de temps, et les concentrations sont déterminées par spectrométrie UV-VIS.

Dans cette partie, nous allons seulement nous intéresser à l'élimination totale du Chlorobenzène.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail nous a permis d'explorer deux voies différentes pour améliorer l'activité photocatalytique de TiO₂.

Dans un premier temps, nous avons procédé à la photodégradation catalytique des composés organiques représentatifs des COV (toluène, phénol, benzène, chlorobenzène). La réaction en présence de lumière solaire, a montré que d'une manière générale, l'introduction d'un substituant sur le cycle benzénique affecte sensiblement sa réactivité. Celle-ci est accélérée lorsque le substituant est un attracteur d'électrons qui appauvrit électroniquement le noyau aromatique de sa charge, favorisant ainsi son adsorption à la surface basique du catalyseur et par suite sa réactivité.

Dans le cas d'un substituant donneur d'électrons, la charge électronique du noyau aromatique est augmentée et son adsorption à la surface basique du catalyseur ainsi que sa réactivité diminuent.

Ainsi, le dioxyde d'hydrogène (H_2O_2), utilisé dans le but d'améliorer la cinétique de dégradation des composés organiques (par réduction de phénomène de recombinaison trou/électron et par la production des radicaux hydroxyles OH[•]) a permis de mettre en évidence une dégradation des composés organiques étudiés sous l'effet de la lumière solaire.

Dans un deuxième temps, nous avons préparé un matériau sensible à la lumière solaire (TiO₂-xNx). La méthode consiste à doper TiO₂ à l'azote par hydrolyse de TiCl₄. Les résultats obtenus montrent une bonne décomposition du chlorobenzène pris comme modèle représentatif des COV. La température de calcination du solide dopé semble également avoir une influence sur son activité catalytique. Celle –ci passe par un maximum à la température de 400°C.

Au vu de tous ces résultats, la photocatalyse hétérogène semble être une technique prometteuse pour la décontamination des eaux polluées. Il est donc indispensable, pour mieux comprendre le rôle d'un dopant du dioxyde de titane, d'impliquer des équipes pluridisciplinaires pour venir à bout de ce problème de pollutions aux conséquences graves sur la santé publique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] Fiches toxicologiques de l'INRS. Serveur de l'Institut National de la Recherche en Sécurité
- [2] D.GRANGE, S.HOST, I.GREMY, Ile-de-France, Observatoire régional de santé d'Ile-de-France, 2007
- [3] U. PAGGA, K. TAEGER, Wat. Res. Issues, 28, 5, pp. 1051-1057, 1994
- [4] P.C. VENDEVIVERE, R.BIANCHI, W.VERSTRAETE, review of emerging technologies.J. Chem. Techn. Biotechn., Issue 72, pp. 289-302, 1998
- [5] J.S. TAYLOR, E.P. JACOBS, Water treatment membrane processes, New York: McGraw-Hill, pp. 9.1-9.70, 1996
- [6] O.J.HAO, H. KIM, P.C. CHIANG, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., volume 30, issue 4, pp. 449-505, 2000
- [7] H.J.H FENTON. Journal of the Chemical Society, London, Issue 65, pp. 899-910, 1894
- [8] F. J. RIVAS, V. NAVAREETE, F. J. BELTRAN, J. F. GARCIA-ARAYA, Applied Catalysis
 B:Environmental, Volume 48, Issues 4, 8, pp. 249-258, 2004
- [9] P. PICHAT, Water Science and Technology, Volume 35, Issue 4, pp. 73-78, 1997
- [10] A.LEBOYEH, Y. MOUSSA, Dyes and Pigments, Volume 66, Issue 2, pp. 129-134, 2005
- [11] J.J. DUGUET, J.P. ANSELME, J.C. MALLEVIALLE, Water Nagoya, ASPAC IWSA, 1989
- [12] M.C. EDELAHI, Thèse, Université de Marne-la-Vallée, 2004
- [13] T. J.MASON, Chem. Soc. Rev., Issue 26, pp. 443-451,1997
- [14] A. M. BRAUN, M. T. MAURETTE, E. OLIVEROS, Presses, Polytechniques Romandes, Lausanne, chap. 1,1986
- [15] M. DORE, Technique et documentation Lavoisier éd., Paris, 1989
- [16] B. LEGUBE, N. KARPEL VEL LEINER, technology Catalysis Today, Issue 53, pp. 61-72, 1999
- [17] J.L. WEEKS, J.RABANI, App. Cat. B: Env., Issue 29, pp. 135-145, 2001
- [18] C. R. HUANG, H. Y. SHU, J. Hazard.Mater., Issue 41, pp. 47-64,1995
- [19] O. LEGRINI, E. OLIVEROS, A.M. BRAUN, Chem. Rev., Issue 93, pp. 671-698, 1993
- [20] L.B. REUTHERGARTH, M. LANGPHASUK, Chemosphere, Issue 35, pp. 585, 1997
- [21] D.F. OLLIS, H. AL-EKABI, Vol. III, Elsevier Amsterdam, 1993
- [22] K. TANAKA, M.F.V. CAPULE, T. HISANAGA, Chem. Phys. Lett., Issue 187, p. 73, 1991
- [23] G.R. BAMWENDA, T. UESIGI, Y. ABE, K. SAYAMA, H. ARAKAWA, Appl. Catal. A: Gen., pp. 205 -117, 2001

- [24] M.GRAETZEL, Fundamentals and Application, pp. 123-157, 1989
- [25] Y.BOUSSEKHOUAD, D.ROBERT, J. V.WEBER, Catalysis Today, p. 101, 2005
- [26] L. PALMISANO, V. AUGUGLIARO, M. SCHIAVELLO, A. SCLAFANI, J. MOLEC, Catal., Issue 52, pp. 284- 295, 1989
- [27] HOOGENDAM, I. DERKS, A. DE KEIZER, M.A. COHEN STUART, D. B.H. BIJSTERBOSCH, Physicochem. Eng. Asp., Issues 144(1-3), pp. 245-258, 1998
- [28] C. KITTEL, Introduction to solid state physics. 5e édition, Bordas, Paris , 1983
- [29] A. FOX, M.T. DULAY, Chemical Review, Issue 93, pp. 341-357, 1993
- [30] Journal officiel de l'Union Européenne, n° L 237, pp. 13-29, 1994
- [31] M.I.LITTER, Applied Catalysis B: Environmental, Issue 23, p. 89-114, 1999
- [32] U. DIEBOLD, Surface Science Reports, Volume 48, Issues 5-8, pp. 53-229, 2003
- [33] R. R. BACSA, J. Kiwi, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 16, Issue 1, pp. 19-29. 1998
- [34] T. OHNO, K. SARUKAWA, K. TOKIEDA, M. MATSUMURA, Journal of Catalysis, Volume203, Issue 1, p. 82-86, 2001
- [35] J.M. HERRMANN, Catal. Today, Issue 53, pp. 115-129, 1999
- [36] S.WEN, J.ZHAO, G.SHENG, P. Fu J, Chemosphere, Issue 46, pp. 871-877, 2002
- [37] Z.HUA, Z.MANPING, X.ZONGFENG, G.LOW, WAT. Res. Issue 29, pp. 2681-2688, 1995
- [38] D.OLLIS, E. PELIZZETI, N. SERPONE, Environ. Sci. Technol., Issue 25, pp. 1522-1529,1991
- [39] S.LACOMBE, T. H.TRANHI, C. GUILLARD, J.M.HERMANN, V.KELLERSPITZER, D.ROBERT, L'actualité chimique, Issues2-1, pp. 308-309, 2007
- [40] M.R.HOFFMANN, S.T. MARTIN, W.CHOI, D.W. BAHNEMANN ,Chem. Rev., Issue 95, pp. 69-96 ,1995
- [41] T.MARTIN, A.T.LEE, M.R.Hoffmann, Environ. ci. Technol., Issue 29, pp. 2567-2573, 1995
- [42] X. FU, W. A. ZELTNER, M. A. ANDERSON, Appl. Catal. B : Environ., Issue 6, pp. 209, 1995
- [43] A. FUJISHIMA, T.N. RAO, D.A. TRYK, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, issue 1, pp. 1-21, 2000
- [44] J.M. HERRMANN, C. DUCHAMP, M. KARKMAZ, T.H. BUI, H. LACHHEB, E. PUZENAT GUILLARD, photocatalysis Journal of Hazardous Materials, Issue 14, pp. 624-629, 2007
- [45] C. GUILLARD, H. LACHHEB, A.HOUAS, M. KSIBI, E.ELALOUI, J. M. HERRMANN, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Issue 158, pp. 27-36, 2003
- [46] U.DIEBOLD, Surf. Sci. Rep., Issues 48(5-8), pp. 53-229, 2003

- [47] I. BAUDIN, J. M. LAINE, D. D. DIONYSIOU, M. T. SUIDAN, Applied Catalysis B : Environmental Issue 26, pp. 153-171, 2000
- [48] J.GRZECHULSKA, A.W. MORAWSKI, Appl. Catal. B Environ., Issue 36(1), pp. 45-51, 2002
- [49] U.STAFFORD, K.A. GRAY, P.V. KAMAT, Hetero. Chem. Rev., Issue 3(2), pp. 77-104, 1996
- [50] T.A.MCMURRY, J.A. BYRNE, P.S.M. DUNLOP, J.G.M. WINKELMAN, Appl. Catal. A. Gen., Issue 262(1), pp.105-110, 2004
- [51] S.KANECO, M.A. RAHMAN, T. SUZUKI, H. KATSUMATA, K. OHTA, J. Photochem. Photobiol.A Chem., Issue 163(3), pp. 419-424, 2004
- [52] Y.ZANG, R. FARNOOD, Appl. Catal. B Environ., Issue 57(4), pp. 275-282, 2005
- [53] T.ZHANG, L. YOU, Y. ZHANG, Dyes Pigment., Issues 68(2-3), pp 95-100, 2006
- [54] F.L.PALMER, B.R. EGGINS, H.M. COLEMAN, J. Photochem. Photobiol. AChem. Issues 148 (1-3), pp137-143, 2002
- [55] TRILLAS, J. PERAL, X. DOMÈNECH, Appl. Catal. B Environ., Issue 5(4), pp. 377-387, 1995
- [56] M. I. LITTER, Applied Catalysis B : Environmental, Issue 23, pp. 89-114, 1999
- [57] C. GIMENEZ, A. ADDARDAK, S. CERVERA-MARCH, S. ESPLUGAS, Catalysis Today, Issue 76, pp. 177-188, 2002
- [58] W.G. KUO,. Wat . Issue 26, pp. 881-886, 1992
- [59] A. GOI, M. TRAPIDO, a comparative study. Chemosphere, Issue 46, pp. 913 922, 2002
- [60] W. HAAG, C.C.D. YAO, Environ. Sci. Technol., Issue 26, pp. 1005-1013, 1992
- [61] G.U.BUXTON, C.L.GREENSTOCK, W.P. HELMAN, A.B.ROSS, J. phys. Chem. Ref. Data, Issues 17, 2, pp. 513-759, 1988
- [62] R.P. HAUGLAND, Hanbook of fluorescence process, 6e Ed, Eugene (OR), Molecular probes, pp. 484-493,1996
- [63] C. GALINDO, P. JACQUES, A.KALT, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. Issue 141, pp. 47-56, 2001
- [64] W. STUMM, J.J. MORGAN, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons 1981
- [65] H.M.F. FREUNDLICH, Journal of Physics and Chemistry, Issue 57, pp. 385-470, 1906
- [66] CALVET, M. TERCE, J.C. ARVIEU, ANN. ARGON, Issue 31, pp. 239-257, 1980
- [67] E.D. MARKHAM, A.F. BENTON, Journal of the American Chemical Society volume 53, p. 497, 1931
- [68] S. MARTINEZ, I. STERN, Applied Surface Science, Volume 199, Issues 1-4, pp. 83-89, 2002
- [69] C. A. BAŞAR, Journal of Hazardous Materials, Volume 135, Issues 1-3, pp. 232-241, 2006
- [70] D.OLLIS, E. PELIZZETTI, N. SERPONE, Environ. Sci. Technol. Issue 25, pp. 1522-1529,1991

- [71] H.M. COLEMAN, M.I. ABDULLAH, B.R. EGGINS, F.L. PALMER, Appl. Catal. B Environ., Issue 55(1), pp. 23-30, 2005
- [72] J.M HERRMANN, Catal. Todav, Issue 53 : pp. 115-129,1999
- [73] R. ASAHI, T. MORIKAWA, T. OHWAKI, K. AOKI, AND Y. TAGA, Science, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271, 2001
- [74] S. IKEDA, N. SUGNAMA, B.PAL, B. OHTANI, G.MARCI, L. PALMISANO CRC International Symwsium on Fabrication of Nano-Ordered Materials and Catalytic Functions, Sapporo (Japan), December: pp. 4-7, 1 999
- [75] C. ADAN, A. BAHAMONDE-SANTOS, M. FERNANDEZ-GARCIA, A. MARTINEZ-ARIAS, Appl. Catal. B 72, p. 11, 2007
- [76] M. ANPO, M. TAKEUCHI, Journal of Catalysis, vol. 216, Issues 1-2, pp 505–516, 2003
- [77] H.M. SUNG-SUH, J.R. CHOI, H.J. HAH, S.M. Y.C. KOO, Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, Issues 163(1-2), pp. 37-44, 2004
- [78] T. T. K. MARK J. HAMPDEN-SMITH, Chemical Vapor Deposition, Issue 1, p 8. 1995
- [79] S. E. S. E. PARK, H. JOO, J. W. KANG, Solar Energy Materials and Solar Cells, 83, p. 39,2004
- [80] PISCOPO A, Thèse de Doctorat, Université de Metz, 2002
- [81] N. B. CHAPMAN, J. SHORTER (EDS.), Correlation Analysis in Chemistry, Plenum Press, New-York, 1978
- [82] M.LECORRE, C. MOREAU, J.P.PAYEN, Chimie Organique Éditions, BELIN, p. 497, 1997
- [83] Q.CHEN, C.TANG ,G. ZHENG ,PhysicaB,2009