

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. MIRA de Bejaia  
Faculté de la Technologie  
Département de Génie des procédés

## Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Magister en Génie des procédés

Option : Génie chimique

Présenté par : M<sup>elle</sup> YAHIA-CHERIF Lamia

Thème :

Conception d'un réacteur photocatalytique en  
vue de la dégradation de polluants organiques  
en phase aqueuse

Soutenu le 29 juin 2010 devant le jury composé de :

Mr KHIREDDINE H	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
Mr SOUALAH A.	Maître de conférences	Univ. de Bejaia	Examineur
Mr BERKANI M.	Maître de conférences	Univ. de Bejaia	Examineur
Mr SAOUDI S.	Maître de conférences	Univ. de Bejaia	Rapporteur
M <sup>me</sup> AISSANI F.	Professeur	Univ. de Bejaia	Rapporteur

---

*Au nom de Dieu, clément et miséricordieux*

*A mes chers parents*  
*A mes frères : Reda, Zineddine et Amine*  
*A mon cher Doudine*

# Remerciements

---

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame AISSANI, Professeur à l'Université de BEJAIA, qui a accepté de diriger cette thèse. Je lui adresse toute ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, ses encouragements constants, la patience et l'amabilité dont elle a fait preuve tout au long de cette étude.

Je n'oublierai pas de remercier profondément Monsieur SAOUDI d'avoir donné son accord pour le co-encadrement de cette thèse. Malheureusement, suite à son problème de santé, je n'ai pas eu la chance de bénéficier de ses compétences. Je tiens à lui souhaiter un prompt rétablissement.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur KHIREDDINE, Professeur à l'Université de BEJAIA, pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant de présider le jury.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur SOUALAH et Monsieur BERKANI, tous les deux maîtres de conférences à l'Université de BEJAIA, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de l'examiner et de le juger.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur BOUKEROU pour l'aide qu'il m'a apportée en me facilitant l'accès au sein de son laboratoire afin d'effectuer la calcination des dépôts photocatalytiques.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des ingénieurs et des techniciens des laboratoires du département (M<sup>me</sup> Bradaï, M<sup>r</sup> Mammasse, M<sup>me</sup> Benamor, M<sup>r</sup> Benidiri, M<sup>r</sup> Kitoune et M<sup>r</sup> Brahami) pour leur précieuse aide, leur disponibilité et leur amabilité.

Je souhaite remercier chaleureusement toute l'équipe du laboratoire de Génie de l'Environnement plus particulièrement Djahida SIDANE, Idris YAHIAOUI et Sabah YALA pour l'amitié qu'ils ont su me témoigner en rendant tous ces moments passés au laboratoire agréables et inoubliables.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y avoir associés mes parents qui sans leur soutien et leur amour, je n'aurais pu entreprendre ces études ni forger ma personnalité. Je souhaiterais ici leur témoigner ma profonde reconnaissance et leur dire merci.

## **Sujet**

Conception d'un réacteur photocatalytique en vue de la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse.

## **Résumé**

De nos jours, la photocatalyse représente une solution émergente aux problèmes de pollution de l'eau, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. Le principe repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur. Cette propriété est à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxyles, permettant d'initier une dégradation photocatalytique en présence d'oxygène. Il s'agit d'un procédé à large spectre d'applications.

L'objectif de cette étude était de développer et d'étudier un photoréacteur avec catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) immobilisé sur une plaque en verre. Une technique permettant l'immobilisation du dioxyde de titane sur du verre ordinaire et l'optimisation des paramètres tels que le type de solvant dans lequel a lieu la dispersion du  $\text{TiO}_2$ , le nombre de couches de catalyseur déposées sur le substrat, la température et la durée de calcination du dépôt sur ses caractéristiques physico-chimiques et sa capacité à dégrader des colorants textiles ont été étudiés et optimisés. Une procédure d'immobilisation du catalyseur sur du verre a été proposée.

La validation du dispositif expérimental par une étude de la dégradation de quelques colorants synthétiques a été réalisée. Dans cette étude, il a été montré que la photodégradation des colorants modèles en présence du catalyseur immobilisé dépend des paramètres de préparation des dépôts de  $\text{TiO}_2$  sur les plaques en verre, de la nature et la taille des molécules dégradées et des paramètres opératoires. Les multiples essais réalisés avec la même plaque a permis de montrer que les dépôts préparés adhèrent fortement au substrat choisi et sont facilement régénérables avec un simple lavage additionné de peroxyde d'hydrogène.

**Mots clés** : Photocatalyse hétérogène,  $\text{TiO}_2$ , colorant, catalyseur immobilisé, verre.

# Table des matières

---

INTRODUCTION GENERALE .....	1
<b>CHAPITRE 1 ETUDE THEORIQUE .....</b>	<b>4</b>
1.1 TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX PAR LES PROCESSES D'OXYDATION AVANCES (POA) .....	4
1.1.1 Introduction .....	4
1.1.2 Principe de fonctionnement des principaux procédés d'oxydation avancée .....	5
1.1.2.1 Procédé Fenton .....	5
1.1.2.2 Procédé Photo Fenton .....	5
1.1.2.3 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV .....	5
1.1.2.4 Ozonation .....	6
1.1.2.5 O <sub>3</sub> / UV .....	6
1.1.3 Photocatalyse principe et généralités .....	7
1.1.3.1 Définition .....	7
1.1.3.2 Principe de la photocatalyse .....	7
1.1.3.3 Les matériaux semi-conducteurs .....	8
1.1.3.4 Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	10
1.1.4 Paramètres influençant l'activité photocatalytique .....	14
1.1.4.1 Influence de la concentration initiale en polluant : Modèle de Langmuir – Hinshelwood .....	14
1.1.4.2 Influence de l'intensité d'irradiation .....	15
1.1.4.3 Influence du pH .....	16
1.1.4.4 Influence de la température .....	17
1.1.4.5 Influence d'accepteurs d'électrons (O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	17
1.2 PROCESSES D'IMMOBILISATION DU TiO <sub>2</sub> .....	18
1.2.1 Immobilisation de la poudre de TiO <sub>2</sub> .....	18
1.2.2 Méthode sol-gel .....	19
1.2.2.1 Principe général .....	19
1.2.2.2 Mécanismes réactionnels .....	19
1.2.2.3 La transition sol-gel .....	20
1.2.2.4 Les techniques de dépôt .....	22
1.2.2.5 Le traitement thermique des dépôts .....	23
1.2.2.6 Choix du support .....	24
1.2.3 Types de support .....	25
1.2.3.1 Les supports en verre .....	25
1.2.3.2 Fibre optique et tube en quartz .....	26
1.2.3.3 Fibres de verre .....	27
1.2.3.4 Les supports en acier et en aluminium .....	27
1.2.3.5 Les supports en polymère .....	28
1.2.3.6 Les charbons activés .....	28
1.2.3.7 Les pierres ponce .....	29
<b>CHAPITRE 2 MONTAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>30</b>
2.1 INTRODUCTION .....	30

2.2	CHOIX DU CATALYSEUR.....	30
2.3	REACTIFS CHIMIQUES UTILISES .....	31
2.3.1	<i>Polluants étudiés</i> .....	31
2.3.2	<i>Autres réactifs et additifs</i> .....	31
2.4	DEPOTS DU TiO <sub>2</sub> SUR DES PLAQUES EN VERRE .....	32
2.4.1	<i>Préparation des substrats avant dépôts</i> .....	32
2.4.2	<i>Immobilisation de la poudre de TiO<sub>2</sub> sur les plaques en verre</i> .....	32
2.5	DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....	34
2.6	MODE OPERATOIRE .....	35
2.7	TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES DEPOTS DE TiO <sub>2</sub> .....	35
2.7.1	<i>La Microscopie Electronique à Balayage : MEB</i> .....	36
2.7.2	<i>Diffraction des Rayons X : DRX</i> .....	36
2.8	ANALYSE DES SOLUTIONS TRAITEES PAR UV VISIBLE .....	36
<b>CHAPITRE 3 RESULTATS ET INTERPRETATIONS .....</b>		<b>39</b>
3.1	PARAMETRES INFLUENÇANT L'ELABORATION DES DEPOTS DE TiO <sub>2</sub> SUR LES PLAQUES EN VERRE .....	39
3.1.1	<i>Composition du substrat en verre</i> .....	39
3.1.2	<i>Effet du type de solvant</i> .....	41
3.1.3	<i>Effet du nombre de couches déposées</i> .....	43
3.1.4	<i>Influence de la molécule de colorant</i> .....	49
3.1.5	<i>Effet de la durée de calcination du dépôt</i> .....	51
3.1.6	<i>Effet de la température de calcination</i> .....	53
3.2	DEGRADATION DU COLORANT PAR PHOTOCATALYSE .....	56
3.2.1	<i>Adsorption et photolyse directe du colorant</i> .....	56
3.2.2	<i>Effet de la concentration initiale en polluant</i> .....	56
3.2.2.1	<i>Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood</i> .....	58
3.2.3	<i>Effet du pH initial de la solution</i> .....	60
3.2.4	<i>Effet de l'oxygénation de la solution</i> .....	63
3.2.5	<i>Effet de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</i> .....	64
3.3	TESTS DE REPRODUCTIBILITE, ET DUREE DE VIE DES DEPOTS DE TiO <sub>2</sub> .....	66
3.4	CONCLUSION .....	68
CONCLUSION GENERALE .....		69
PERSPECTIVES .....		71
BIBLIOGRAPHIE.....		72

# Table des figures

---

FIGURE 1-1. SCHEMA DU PROCESSUS PHOTOCATALYTIQUE DANS UNE PARTICULE DE $\text{TiO}_2$ ANATASE .....	8
FIGURE 1-2. BANDES ELECTRONIQUES D'UN MATERIAU SEMI-CONDUCTEUR.....	9
FIGURE 1-3. MAILLES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES ANATASE (A) ET RUTILE (B) DU $\text{TiO}_2$ .....	11
FIGURE 1-4. DIAGRAMME D'OXYDO-REDUCTION DE L'ANATASE ET DES PRINCIPALES ESPECES MISES EN JEU.....	13
FIGURE 1-5. PRINCIPALES ETAPES D'UNE SYNTHESE D'UN MATERIAU PAR VOIE SOL-GEL.....	21
FIGURE 1-6. DEPOT DE COUCHES MINCES PAR DIP-COATING.....	23
FIGURE 1-7. DEPOT DE COUCHES MINCES PAR CENTRIFUGATION .....	23
FIGURE 2-1 SPECTRE DRX DU $\text{TiO}_2$ DEGUSSA P25 UTILISE .....	31
FIGURE 2-2. PRINCIPE D'IMMOBILISATION DU $\text{TiO}_2$ DEGUSSA P25 SUR UNE PLAQUE EN VERRE.....	33
FIGURE 2-3. SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	34
FIGURE 2-4 SPECTRE D'EMISSION DE LA LAMPE UVA.....	35
FIGURE 2-5 SPECTRE UV VISIBLE ET STRUCTURE DU JB28.....	37
FIGURE 2-6 SPECTRE UV VISIBLE ET STRUCTURE DU VA25.....	37
FIGURE 2-7 SPECTRE UV VISIBLE ET STRUCTURE DU RR120 .....	38
FIGURE 3-1 ANALYSE EDX DU SUBSTRAT EN VERRE.....	39
FIGURE 3-2 EFFET DU TYPE DE SOLVANT SUR LA PHOTODEGRADATION DU JB28. 3 COUCHES DE DEPOTS, T= 475°C, 2 HEURES DE CALCINATION ET $C_0= 10$ MG/L .....	41
FIGURE 3-3 EFFET DU TYPE DE SOLVANT SUR LA PHOTODEGRADATION DU RR120. 3 COUCHES DE DEPOTS, T= 475°C, 2 HEURES DE CALCINATION ET $C_0= 10$ MG/L .....	42
FIGURE 3-4 EFFET DU TYPE DE SOLVANT SUR LA PHOTODEGRADATION DU VA25. 3 COUCHES DE DEPOTS, T= 475°C, 2 HEURES DE CALCINATION ET $C_0= 10$ MG/L .....	42
FIGURE 3-5 PHOTOS DES DEPOTS DE 3 COUCHES EN $\text{TiO}_2$ PREPARES : (A) ETHANOL, (B) EAU.....	43
FIGURE 3-6 EFFET DU NOMBRE DE COUCHES SUR LA PHOTODEGRADATION DU JB28. SOLVANT: EAU, T= 475°C, 2 HEURES DE CALCINATION ET $C_0= 10$ MG/L .....	44
FIGURE 3-7 EFFET DU NOMBRE DE COUCHES SUR LA PHOTODEGRADATION DU JB28. SOLVANT : ETHANOL, T= 475°C, 2 HEURES DE CALCINATION ET $C_0= 10$ MG/L .....	44
FIGURE 3-8 MICROGRAPHIE MEB DU REVETEMENT COMPOSE DE DEUX COUCHES EN $\text{TiO}_2$ : (A)MORPHOLOGIE DE DEPOT, (B) SECTION TRANSVERSALE .....	45
FIGURE 3-9 ANALYSE EDX DU REVETEMENT COMPOSE DE DEUX COUCHES EN $\text{TiO}_2$ .....	45
FIGURE 3-10 MICROGRAPHIE MEB DU REVETEMENT COMPOSE DE TROIS COUCHES EN $\text{TiO}_2$ : (A)MORPHOLOGIE DE DEPOT, (B)SECTION TRANSVERSALE .....	46
FIGURE 3-11 ANALYSE EDX DU REVETEMENT COMPOSE DE TROIS COUCHES EN $\text{TiO}_2$ .....	46
FIGURE 3-12 MICROGRAPHIE MEB DU REVETEMENT COMPOSE DE QUATRE COUCHES EN $\text{TiO}_2$ : (A)MORPHOLOGIE DE DEPOT, (B) SECTION TRANSVERSALE .....	47
FIGURE 3-13 ANALYSE EDX DU REVETEMENT COMPOSE DE QUATRE COUCHES EN $\text{TiO}_2$ .....	47
FIGURE 3-14 EFFET DU TYPE DE COLORANT SUR LA PHOTODEGRADATION. SOLVANT: EAU, 3 COUCHES DE $\text{TiO}_2$ , T= 475°C, 2 HEURES DE CALCINATION ET $C_0= 10$ MG/L.....	50
FIGURE 3-15 EFFET DU TYPE DE COLORANT SUR LA PHOTODEGRADATION. SOLVANT: ETHANOL, 3 COUCHES DE $\text{TiO}_2$ , T= 475°C, 2 HEURES DE CALCINATION ET $C_0= 10$ MG/L.....	50

FIGURE 3-16 SPECTRES D'ABSORPTION DU COLORANT JB28 POUR 8 HEURES DE PHOTODEGRADATION .....	51
FIGURE 3-17 EFFET DU TEMPS DE CALCINATION DU DEPOT SUR LA PHOTODEGRADATION DU COLORANT JB28 . SOLVANT : ETHANOL, 3 COUCHES DE DEPOTS, T= 475°C ET C <sub>0</sub> = 10MG/L.....	52
FIGURE 3-18 SPECTRES DE DRX DE DEPOTS DE 3 COUCHES EN TiO <sub>2</sub> , CALCINES A T= 475 °C PENDANT 1 HEURE ET 4 HEURES.....	53
FIGURE 3-19 EFFET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION DU DEPOT SUR LA PHOTODEGRADATION DU COLORANT JB28. SOLVANT : ETHANOL, 3 COUCHES DE DEPOTS, 1 HEURE DE CALCINATION ET C <sub>0</sub> = 10MG/L.	54
FIGURE 3-20 SPECTRES DE DRX DE DEPOTS DE 3 COUCHES EN TiO <sub>2</sub> , CALCINES PENDANT 1 HEURE A DES TEMPERATURES DE 400, 475 ET 550°C.....	55
FIGURE 3-21 EFFET DE L'ADSORPTION ET DE LA PHOTOLYSE SUR LA DEGRADATION DU COLORANT JB28 .....	56
FIGURE 3-22 EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE EN COLORANT JB28 SUR LE TAUX DE PHOTODEGRADATION. 3 COUCHES DE DEPOT, SOLVANT : ETHANOL, T= 475°C ET 1 HEURE DE CALCINATION.....	57
FIGURE 3-23 MODELE CINETIQUE DU PREMIER ORDRE POUR LA PHOTODEGRADATION DU COLORANT JB28.....	59
FIGURE 3-24 ADSORPTION D'EAU A LA SURFACE DU DIOXYDE DE TITANE.....	60
FIGURE 3-25 EFFET DU pH INITIAL SUR LA PHOTODEGRADATION DU COLORANT JB28. C <sub>0</sub> = 10 MG/L, 3 COUCHES DE DEPOT, SOLVANT : ETHANOL, T= 475°C ET 1 HEURE DE CALCINATION .....	61
FIGURE 3-26 EFFET DE L'OXYGENATION DE LA SOLUTION SUR LA PHOTODEGRADATION DU COLORANT JB28 . C <sub>0</sub> = 10 MG/L, 3 COUCHES DE DEPOT, SOLVANT : ETHANOL, T= 550°C ET 1 HEURE DE CALCINATION.....	63
FIGURE 3-27 EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE EN H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SUR LA PHOTO DEGRADATION DU COLORANT JB28. C <sub>0</sub> = 10 MG/L, 3 COUCHES DE DEPOT, SOLVANT : ETHANOL, T= 475°C ET 1 HEURE DE CALCINATION.....	65
FIGURE 3-28 DUREE DE VIE DES PLAQUES PREPAREES.....	67
FIGURE 3-29 INFLUENCE DU LAVAGE DE LA PLAQUE AVEC UNE SOLUTION EAU/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SUR LE RENDEMENT PHOTOCATALYTIQUE DU JB28 .....	67

# Liste des Tableaux

---

TABLEAU 1-1. POSITIONS DES BANDES DE DIFFERENTS SEMI-CONDUCTEURS .....	9
TABLEAU 1-2 CARACTERISTIQUES DES PHASES ANATASE-RUTILE .....	12
TABLEAU 2-1 CARACTERISTIQUES DES COLORANTS COMMERCIAUX.....	31
TABLEAU 3-1 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE SUR LA PHOTODEGRADATION DES COLORANTS.....	58
TABLEAU 3-2 CONSTANTES DE VITESSE OBTENUES A PARTIR DU MODELE DE PREMIER ORDRE.....	59

# Introduction générale

L'élimination généralisée des eaux usées industrielles contenant des colorants organiques conduit à une grave contamination des sols et des cours d'eau dans de nombreux pays du monde entier. On estime que 1 à 20 % de la production mondiale totale de colorants est perdue dans les effluents rejetés dans l'environnement par l'industrie du textile. En raison de la nature récalcitrante des colorants synthétiques et de leur toxicité puisqu'ils représentent une menace permanente pour tout organisme biologique, il est primordial de les éliminer afin de préserver notre environnement et notre santé [1-3].

Les méthodes classiques de désinfection et de décontamination de l'eau comme l'adsorption, la filtration, extraction liquide-liquide ...etc. [2, 4], peuvent répondre à un bon nombre de problèmes. Cependant, ces techniques présentent l'inconvénient de transférer les polluants d'une phase à l'autre sans les éliminer et leur destruction nécessite des traitements supplémentaires. D'autres part, ces techniques nécessitent souvent l'utilisation de produits chimiques, une quantité d'énergie importante, de gros systèmes, et ont donc besoin de considérables capitaux, d'expertise d'ingénierie et des infrastructures, qui s'opposent à leur utilisation dans la plupart des pays. C'est pour cette raison, que de gros efforts sont déployés à l'échelle internationale pour mettre au point des méthodes propres permettant de décontaminer les effluents pollués à moindre coût. La solution idéale, si elle existe, doit s'appliquer à tous les types de polluants, ne doit pas consommer de grandes quantités d'énergie, et ne doit pas émettre de sous-produits nocifs dans l'environnement. Par conséquent, une technologie plus prometteuse, basée sur le processus d'oxydation avancée (POA) telle que la photocatalyse hétérogène, a et fait l'objet d'une recherche intense ce qui a permis de montrer qu'une large gamme de composés organiques peuvent être oxydés rapidement et de façon non sélective. Cette méthode s'appuie sur la formation d'espèces chimiques très réactives qui dégradent les molécules, même les plus récalcitrantes, en composés biodégradables.

Le choix de la photocatalyse apparue dans les années 1970, représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution de l'eau, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. Le principe repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur. Cette absorption d'énergie engendre l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et crée ainsi un déficit électronique ou " trou " dans la bande de valence, conférant au solide des propriétés

oxydo-réductrices vis à vis des polluants adsorbés. Ces propriétés sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxyles, permettant d'initier une dégradation photocatalytique en présence d'oxygène. Il s'agit d'un procédé à large spectre d'applications et dont les principaux avantages sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la réalisation à température ambiante et sous pression atmosphérique, la grande variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants. L'utilisation de la photocatalyse reste néanmoins limitée à des débits d'effluents et des concentrations en polluants faibles [5].

Différents matériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés comme catalyseurs. Cependant, le matériau le plus fréquemment utilisé est le dioxyde de titane qui possède des propriétés physico-chimiques qui permettent de catalyser la dégradation de polluants organiques sous l'action de la lumière UV ou solaire. Ce catalyseur peut être utilisé en suspension dans l'effluent à traiter ou sous forme d'un film immobilisé sur un support. L'immobilisation du catalyseur permet d'éviter l'étape de séparation inhérente au travail en suspension.

L'objectif principal de cette étude est double :

- Mise au point d'une installation comportant un réacteur photocatalytique avec catalyseur immobilisé sur un support en verre ;
- Utilisation de cette installation pour la dépollution des eaux chargées en colorants synthétiques récalcitrants.

Pour mener à bien cette étude, nous avons adopté la démarche qui consiste à présenter ce mémoire en trois chapitres.

Dans un premier chapitre, nous avons présenté les procédés d'oxydation avancée (PAO) parmi lesquels on trouve la photocatalyse qui fait l'objet de cette étude. Le principe de cette dernière, les procédés d'immobilisation du catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ), le type et le choix des supports ainsi que les paramètres influençant l'activité photocatalytique du catalyseur sont largement abordés dans ce chapitre.

Dans le second chapitre est décrit le principe d'immobilisation du  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 sur une plaque en verre, les techniques de caractérisation des dépôts, le montage expérimental conçu au laboratoire et la procédure suivie dans les essais de dégradation des polluants cible choisis.

Le dernier chapitre est quant à lui réservé à l'étude des paramètres ayant une influence sur l'activité photocatalytique des dépôts de catalyseur. L'influence de la nature du solvant sur les dépôts de  $\text{TiO}_2$  obtenus sur les plaques en verre, du nombre de couches formant le dépôt (épaisseur du dépôt), de la température de calcination, du type de colorant, de la concentration initiale en colorant et du pH initial de la solution ont été étudiés.

Une conclusion générale dans laquelle nous avons résumé l'ensemble des résultats obtenus et un certain nombre de perspectives est présentée à la fin de ce mémoire.

# Chapitre 1

## Etude théorique

### 1.1 Traitement des effluents aqueux par les Procédés d'Oxydation Avancés (POA)

#### 1.1.1 Introduction

Les procédés d'oxydation avancés sont des techniques de traitement d'eau appartenant à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire des radicaux  $\text{OH}\cdot$  par différentes techniques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants organiques même les plus récalcitrants. Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. Ils fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernés par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante [6-9].

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

- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ , aussi connue sous le nom de procédé Fenton.
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$ , ou procédé Photo Fenton
- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ .
- $\text{O}_3, \text{O}_3 / \text{UV}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
- $\text{TiO}_2 / \text{UV}$  aussi connue sous le nom de photocatalyse hétérogène.

## 1.1.2 Principe de fonctionnement des principaux procédés d'oxydation avancée

### 1.1.2.1 Procédé Fenton

Le procédé Fenton associe les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène selon le bilan :



Les radicaux  $\text{OH}^\cdot$  générés par cette réaction peuvent ensuite dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique. Ce procédé est attractif car il a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation et la minéralisation de nombreux polluants. De plus, le fer et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs relativement peu chers et non toxiques. 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 [10-14].

### 1.1.2.2 Procédé Photo Fenton

Le procédé Fenton est aujourd'hui moins étudié que le procédé Photo Fenton. Ce dernier est basé sur la réaction du procédé Fenton en présence d'un rayonnement UV. L'efficacité du procédé de Fenton est grandement améliorée. En présence d'un rayonnement UV, l'hydrolyse de complexes formés par  $\text{Fe}^{3+}$  entraîne la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  consommés par la réaction (1-1) et produit des radicaux hydroxyles additionnels selon l'équation 1-2 :



On a donc grâce à l'irradiation une régénération du catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$  et une source supplémentaire de  $\text{OH}^\cdot$ . Le procédé Photo Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients : génération de boues ferrugineuses et nécessité d'un contrôle strict du pH ( $2,8 < \text{pH} < 3$ ) [15-17].

### 1.1.2.3 $\text{H}_2\text{O}_2$ / UV

Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter. Le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC ( $\approx 254\text{nm}$ ) ou de l'UVA ( $\approx 365\text{nm}$ ). Certains auteurs ont aussi utilisé une lampe à vapeur de mercure moyenne pression présentant des raies d'émissions en UVA, B et C. Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule d' $\text{H}_2\text{O}_2$  :



La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente en conditions basiques mais en fonction du polluant à traiter. Le procédé est donc très dépendant du pH.

Le principal inconvénient est que la présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en deux radicaux  $\text{OH}^\cdot$  [18].

#### 1.1.2.4 Ozonation

L'ozone se décompose rapidement dans l'eau en une suite de réactions aboutissant à la formation d'espèces radicalaires très réactives :  $\text{OH}^\cdot$  (radical hydroxyle),  $\text{O}_2^\cdot$  (radical superoxyde),  $\text{HO}_2^\cdot$  (radical hydroperoxyde), etc. Cependant, les radicaux hydroxyles sont les plus intéressants pour l'oxydation de polluants, la réactivité de  $\text{O}_2^\cdot$  et de  $\text{HO}_2^\cdot$  avec des composés organiques étant moins importante.

Dans l'eau, l'ozone moléculaire est instable. Outre son fort pouvoir d'oxydation induisant des réactions avec de nombreux substrats organiques ou minéraux, l'ozone peut se décomposer en espèces radicalaires sous l'effet des ions hydroxydes. Ces deux modes de décomposition de l'ozone constituent ce que l'on appelle les modes d'action direct et d'action radicalaire de l'ozone [19-22].

Les ions hydroperoxydes  $\text{HO}_2^-$ , forme basique de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , peuvent jouer le même rôle d'initiateurs que les ions hydroxydes dans le cycle de décomposition de l'ozone et sont même beaucoup plus réactifs. L'ajout de peroxyde d'hydrogène dans un procédé d'ozonation augmentera donc la vitesse de décomposition de l'ozone et la production de radicaux hydroxyles. Le pH de la solution traitée est aussi primordial car c'est la forme basique du peroxyde d'hydrogène qui intervient dans le mécanisme réactionnel. Sa concentration est dépendante du pH ( $\text{pK}_a \text{H}_2\text{O}_2 / \text{HO}_2^- = 11,6$ ).

#### 1.1.2.5 $\text{O}_3 / \text{UV}$

Le procédé  $\text{O}_3 / \text{UV}$ , un peu plus complexe que les précédents, produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Les réactions initiales généralement citées sont les suivantes :



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système  $O_3/UV$  peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation  $O_3$  et  $H_2O_2/UV$ . La production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de  $H_2O_2$  sous l'effet du rayonnement UV.

Les POA les plus employés par les traiteurs d'eau ou les industries rejetant des effluents aqueux sont, pour l'instant, les systèmes  $O_3/H_2O_2$ ,  $H_2O_2/UV$  et  $O_3/UV$ . Chacune de ces techniques ayant un mécanisme de fonctionnement assez semblable, elles sont généralement soumises aux mêmes inconvénients : piégeage des ions radicalaires par les ions carbonates présents dans les eaux, absorption d'une partie du rayonnement UV par les molécules organiques présentes en solution, dépendance aux conditions de pH et coût des installations de traitement [23, 24]. Cependant, leurs avantages sont non négligeables car ces techniques permettent de dégrader des composés récalcitrants qui ne sont détruits par aucune autre méthode de traitement. De nombreuses équipes travaillent donc à la mise au point de POA alternatifs, parmi lesquelles on trouve la photocatalyse hétérogène [25-32].

### 1.1.3 Photocatalyse principe et généralités

#### 1.1.3.1 Définition

La photocatalyse hétérogène est le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique suite à l'absorption d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va interagir avec le catalyseur et ce processus est appelé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur, il réagit avec une molécule adsorbée, on parle alors de photoréaction sensibilisée [25-32]. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou un semi-conducteur photosensibilisateur.

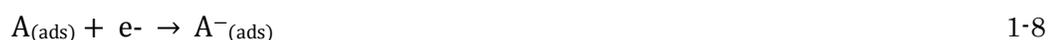
#### 1.1.3.2 Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène repose sur un processus électronique se produisant à la surface d'un semi-conducteur. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes [27-29] :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;

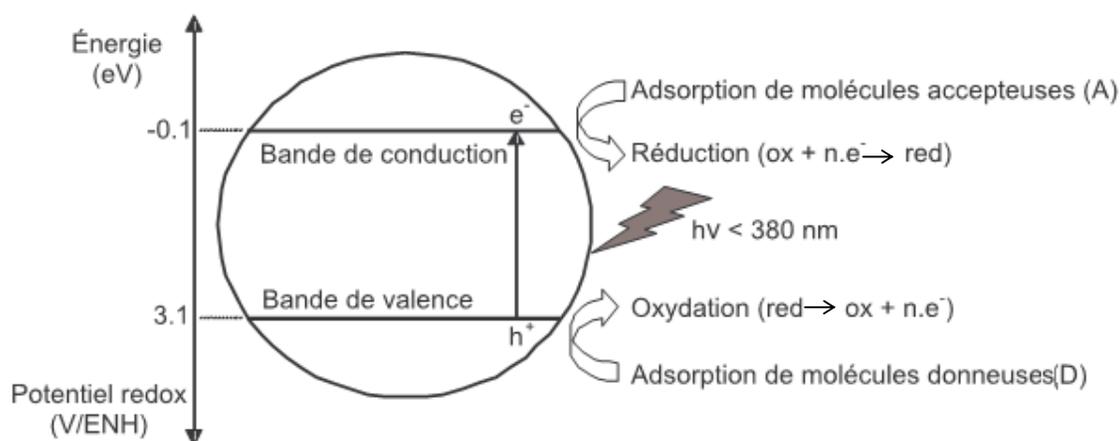
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. désorption des produits de la réaction ;
5. éloignement des produits de l'interface catalyseur/fluide.

L'étape d'adsorption se produit selon le potentiel redox de chaque adsorbat ; les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (A) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (D) selon les réactions suivantes :



**(SC)** : semi-conducteur

Chaque ion formé réagit pour donner les produits intermédiaires et les produits finaux.



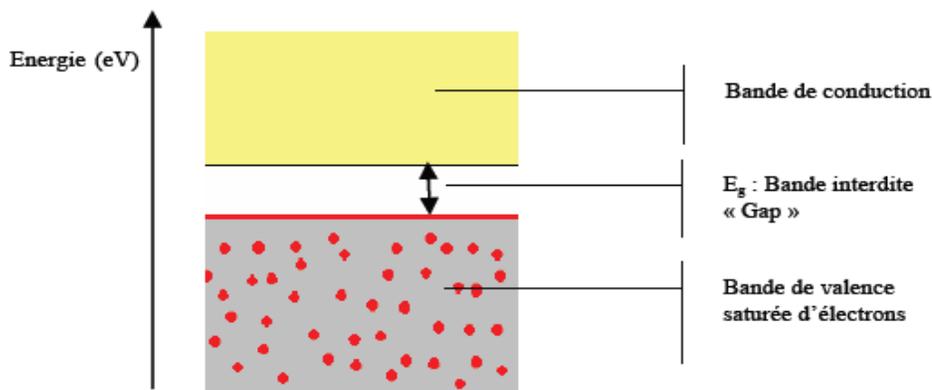
**Figure 1-1.** Schéma du processus photocatalytique dans une particule de  $\text{TiO}_2$  anatase [26].

### 1.1.3.3 Les matériaux semi-conducteurs

En catalyse hétérogène, un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction. Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stœchiométrique entre ces altérations et la stœchiométrie de la réaction.

Le catalyseur est au cœur du processus photocatalytique puisque la photocatalyse repose sur l'excitation d'un photocatalyseur par un rayonnement lumineux. Ces photocatalyseurs sont plus communément appelés semi-conducteurs [30]. Quant un

un catalyseur semi-conducteur est illuminé à la largeur de la bande interdite  $E_g$  ( $h\nu \geq E_g$ ), il y a absorption de photons et création dans la masse du solide, de paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres dans la bande de conduction et en trous positifs dans la bande de valence.



**Figure 1-2.** Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur

Pour leurs propriétés photocatalytiques, les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés. La liste des principaux solides étudiés est représentée dans le tableau 1.1.

**Tableau 1-1.** Positions des bandes de différents semi-conducteurs [31].

Semi-conducteur	B. V. (V)	B. C. (V)	Gap (eV)	$\lambda$ (nm)
TiO <sub>2</sub> anatase	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO <sub>2</sub>	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO <sub>3</sub>	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

TiO<sub>2</sub> est l'un des semi-conducteur le plus utilisé dans la plupart des applications environnementales courantes. L'oxyde de Zinc (ZnO) semble tout aussi utilisable que le

TiO<sub>2</sub>, mais il ne résiste pas aux solutions acides. D'autres semi-conducteurs absorbent quant à eux une grande partie du spectre de la lumière solaire mais sont dégradés durant leur utilisation au cours des cycles photocatalytiques.

#### 1.1.3.4 Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

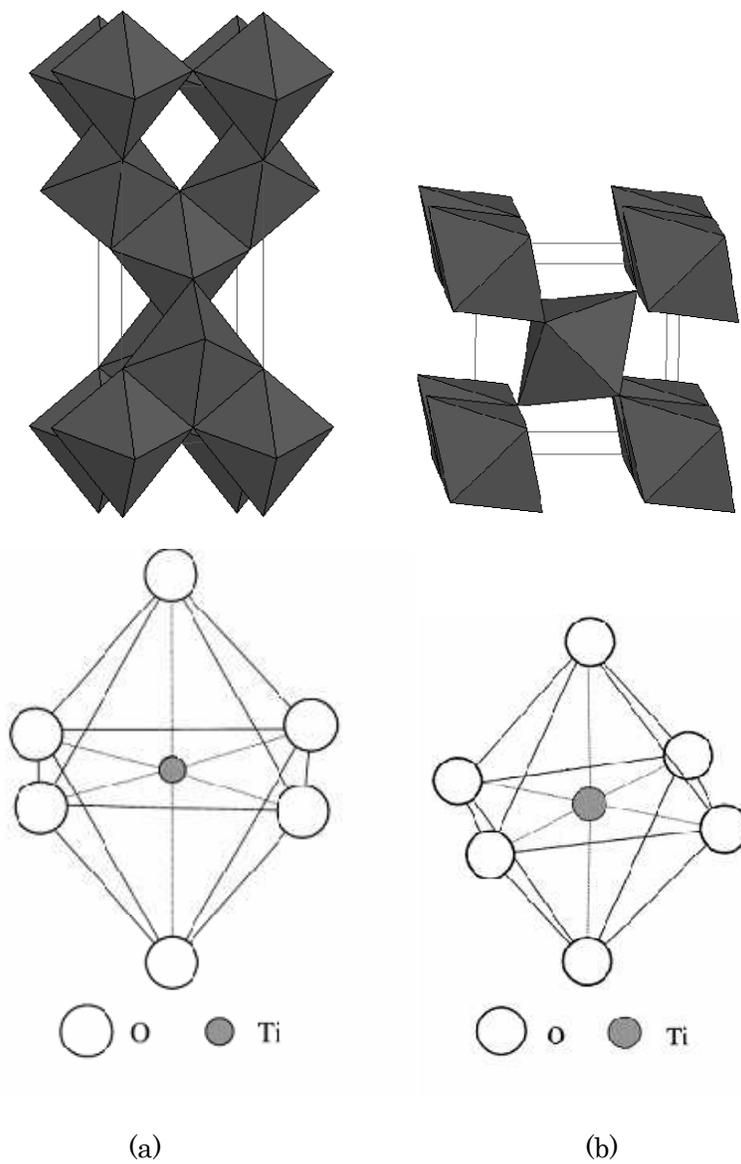
Le dioxyde de titane appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est utilisé comme pigment pour les peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb très toxiques [33]. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules).

En photocatalyse, le TiO<sub>2</sub> est le semi-conducteur le plus actif pour la dégradation de polluants, car il présente de nombreux avantages :

- a. Il est stable, peu onéreux, non toxique ;
- b. c'est le photocatalyseur le plus efficace ;
- c. il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants à température ambiante ;
- d. l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire ;
- e. il utilise une partie de la lumière solaire.

##### a) Formes allotropiques

TiO<sub>2</sub> existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite et plus rarement la variété bronze (TiO<sub>2</sub>-B). Du point de vue thermodynamique, dans les conditions standard, le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane [34-36]. Les stabilités respectives des phases rutile et anatase peuvent s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Seuls le rutile et l'anatase ont une activité photocatalytique. Dans le rutile, les ions O<sup>2-</sup> forment un empilement hexagonal compact déformé, alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti<sup>4+</sup> occupent la moitié des sites octaédriques avec une longueur moyenne des liaisons Ti-O de 1,969 Å dans le rutile et 1,93 Å dans l'anatase [35].



**Figure 1-3.** Mailles cristallographiques des phases anatase (a) et rutile (b) du  $\text{TiO}_2$  [26].

**Tableau 1-2** caractéristiques des phases anatase-rutile [35].

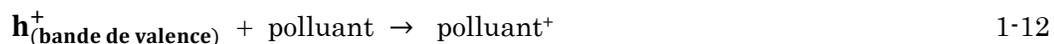
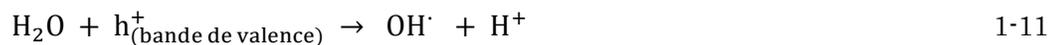
Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement
Elaboré à basse température	Elaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à $T > 600^{\circ}\text{C}$ et si anatase nanostructuré
Nano-structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2 \text{ eV}$	$E_g = 3,0 \text{ eV}$
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

### b) Mode d'action du $\text{TiO}_2$

Le processus photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  est initié par l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) :



Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif ( $h^+$ ). Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de  $\text{TiO}_2$  suivant les réactions [28, 37, 38]:



Les radicaux hydroxyles formés participent dans la dégradation des polluants :



Les électrons quant à eux réagissent avec les accepteurs d'électron tel que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes. Cette réaction est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges.



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison trou /électron :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode.

L'oxydation d'un polluant par le dioxyde de titane peut se résumer par l'équation bilan suivante :

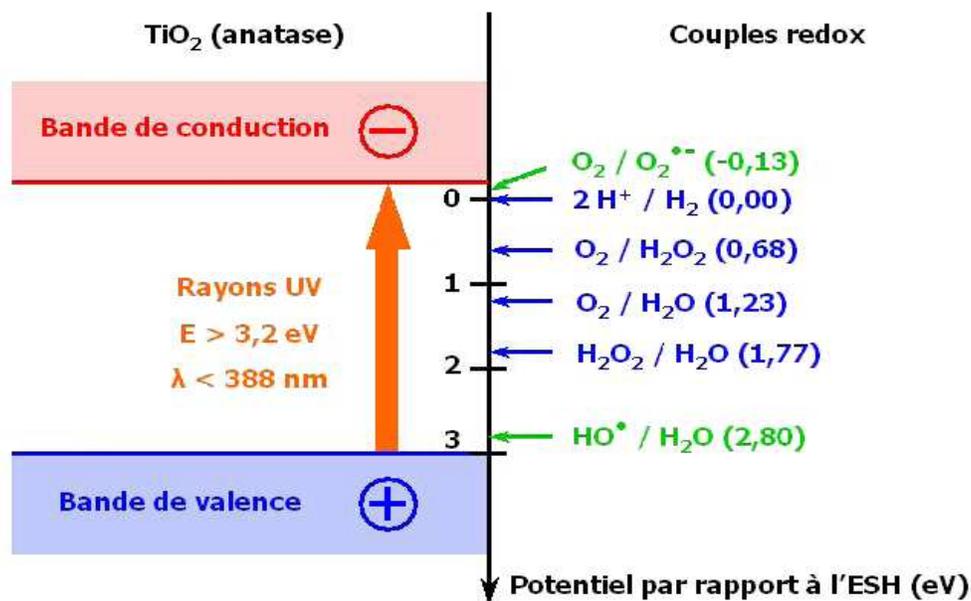
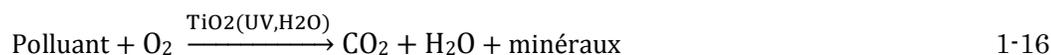


Figure 1-4. Diagramme d'oxydo-réduction de l'anatase et des principales espèces mises en jeu

### 1.1.4 Paramètres influençant l'activité photocatalytique

#### 1.1.4.1 Influence de la concentration initiale en polluant : Modèle de Langmuir – Hinshelwood

La cinétique suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, confirmant le caractère de catalyse hétérogène du système.

Cependant, plusieurs cas sont tout d'abord à envisager au préalable :

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

Selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Dans ces conditions, on peut définir deux situations pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur :

- a) Le polluant et l'eau sont en compétition pour leur fixation sur les sites actifs du catalyseur,
- b) le réactif et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes types de sites actifs du catalyseur.

Si l'on applique le modèle de L-H, la vitesse de réaction,  $v$ , est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant,  $\theta_x$ . L'expression que l'on obtient s'écrit pour les deux cas :

$$\text{Cas (a)} \quad v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1+KC+K_S C_S} \quad 1-17$$

$$\text{Cas (b)} \quad v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1+KC} \quad 1-15$$

Avec :

$k_r$  : Constante de vitesse de la réaction ;

$K$  : Constante d'adsorption du réactif ;

$C$  : Concentration à l'instant « t » ;

$K_s$  : Constante d'adsorption du solvant ;

$C_s$  : Concentration du solvant (si le solvant est de l'eau  $C_s = 55,5$  mol/L).

Comme  $C_s \gg C$ , on peut alors considérer  $C_s$  quasiment constant, et la fraction de surface recouverte par l'eau toujours identique. Ainsi, si l'on trace  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue [39, 40].

Pour les concentrations faibles ( $C < 10^{-3}$  M),  $KC$  est  $\ll 1$ , la réaction est du premier ordre, tandis que pour les concentrations  $> 5 \times 10^{-3}$  M, ( $KC \gg 1$ ), la vitesse de réaction est d'ordre 0.

#### 1.1.4.2 Influence de l'intensité d'irradiation

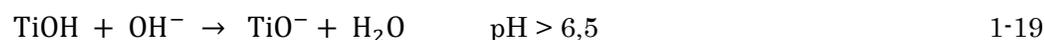
La vitesse de réaction photocatalytique dépend de l'intensité du flux lumineux. L'intensité photonique est régie principalement par la puissance du rayonnement lumineux et la distance entre la source d'émission lumineuse et le photocatalyseur. Le dioxyde de titane ne s'active que pour des longueurs d'ondes inférieures à 390 nm, il faut donc privilégier les sources lumineuses émettant dans l'ultraviolet. Les UVC seront privilégiés dans le cas des applications industrielles car ils possèdent une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 280 nm. En revanche, la source lumineuse la plus intéressante serait le soleil, car elle est gratuite et surtout inépuisable. Le  $TiO_2$  n'absorbe qu'une courte fraction, environ 5 %, du spectre solaire.

Hosseini et al. [41] ont suivi l'effet de l'intensité lumineuse sur la dégradation photocatalytique du phénol en fonction de la puissance des lampes UV dans l'intervalle compris entre 80 et 125 W. Les résultats expérimentaux montrent que la dégradation du phénol augmente avec l'intensité d'irradiation et que la dégradation photocatalytique du phénol en présence de la lampe à 125 W est environ deux fois plus importante que celle obtenue avec la lampe à 80 W. Ling et al. [42] ont synthétisé des couches minces de  $TiO_2$  sur un réacteur tubulaire en Pyrex. Ils ont obtenu des revêtements transparents permettant la pénétration des rayonnements UV à la surface du catalyseur. Ils ont constaté qu'un temps de séjour de 15,2 minutes était nécessaire pour la photodégradation de 50 % du bleu de méthylène se trouvant dans une solution à 40  $\mu$ M de concentration initiale sous 1,5 mW/cm<sup>2</sup> d'intensité lumineuse à  $\lambda = 365$  nm, tandis que 11 minutes étaient suffisantes pour la même dégradation avec une intensité de 5 mW/cm<sup>2</sup>. Ils ont conclu que l'augmentation de l'intensité lumineuse favorise la génération de paires électron-trou et par conséquent la dégradation photocatalytique du colorant. L'effet de l'intensité de la lumière UV (20-400W) sur la photodégradation du phénol a été étudié par Chiou et al. [43] en présence de 1g/L de  $TiO_2$  P25 en suspension. Ils ont retrouvé des taux de dégradations de 22 % et 63,2 % avec des intensités

lumineuses de 20 W et 400 W, respectivement. Ils ont conclu que l'intensité lumineuse UV a un effet positif sur le taux de photodégradation du phénol.

### 1.1.4.3 Influence du pH

Le pH de la solution aqueuse affecte énormément la charge de la surface du TiO<sub>2</sub>. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro pH<sub>(pzc)</sub>. Il est de 6,5 environ pour le TiO<sub>2</sub> Degussa P25 qui est le TiO<sub>2</sub> le plus utilisé en photocatalyse. Pour des pH inférieurs et supérieurs à 6,5, la surface de l'oxyde est chargée comme suit :



Dans ces conditions, si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur dégradation sera très affectée par le pH. D'une façon générale, lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur de fonctions chargées, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre TiO<sub>2</sub> et ce composé, ou le support de TiO<sub>2</sub> et ce composé. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du photocatalyseur, diminuant ainsi la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur. Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique.

La dégradation du colorant Rouge 23 a été étudiée à différents pH allant de 2 à 9 par Sohrabi et al. [44]. Ils ont constaté une diminution du taux de dégradation du colorant avec l'augmentation du pH de la solution, le rendement le plus élevé a été observé à pH 2. A ce pH, 99,83 % du colorant a été décomposé au bout de 90 min pour un volume de 100 ml de solution, 2 g/L de TiO<sub>2</sub> en suspension et une concentration initiale en colorant de 10 mg/L. D'après ces auteurs, la forte adsorption du Rouge 23 sur les particules de TiO<sub>2</sub> à pH 2 est observée à la suite de l'attraction électrostatique du TiO<sub>2</sub> chargé positivement et du colorant anionique. Wang et al. [46] ont suivi la photodégradation du colorant basique Violet 10 en fonction du pH dans la gamme 4-10. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans une solution alcaline (pH 9-10). Basé sur le point zéro de charge du TiO<sub>2</sub>, la surface est chargée positivement en solution acide et négativement en solution alcaline. En solution alcaline, les forces attractives entre les colorants cationiques et la surface du photocatalyseur seraient favorables à l'adsorption. L'efficacité de photodégradation sera donc favorisée par un pH élevé. En revanche, à pH faible la surface du photocatalyseur sera chargée positivement et les forces de répulsion entre la surface photocatalytique et le colorant cationique conduiront à une diminution de l'efficacité de la photodégradation du colorant. Le pH alcalin favorise la formation de

radicaux  $\text{OH}^\cdot$ , la présence d'une grande quantité d'ions hydroxydes dans le milieu alcalin accélère la dégradation photocatalytique du colorant de façon significative.

#### 1.1.4.4 Influence de la température

Grâce à l'activation photonique, les systèmes photo-catalytiques ne nécessitent pas d'énergie thermique et opèrent à la température ambiante. La véritable énergie d'activation  $E_t$  est nulle, tandis que l'énergie apparente d'activation  $E_a$  est de l'ordre de quelques kJ/mol à température modérée ( $20\text{ °C} \leq T \leq 80\text{ °C}$ ). Aux températures très basses ( $-40\text{ °C} \leq T \leq 0\text{ °C}$ ), l'activité diminue. À l'opposé, quand la température dépasse  $80\text{ °C}$ , l'adsorption exothermique du réactif A est défavorisée et tend à devenir l'étape limitante de la vitesse. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). La température optimale est généralement comprise entre  $20\text{ °C}$  et  $80\text{ °C}$ . Cette absence d'apport de chaleur est un avantage dans le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique.

Rauf et al. [27] ont rapporté que l'augmentation de la température favorise la recombinaison des porteurs de charge, ainsi que les processus de désorption des espèces adsorbées, ce qui entraîne une diminution de l'activité photocatalytique. L'effet de la température sur la photodégradation du phénol et du bleu de méthylène a été suivi par Ling et al. [42]. Ils n'ont pas observé un effet significatif de l'augmentation de la température dans l'intervalle compris entre  $30$  et  $50\text{ °C}$  sur la photodégradation du phénol. Le procédé d'oxydation n'a pas besoin de chauffage puisqu'il est initié par une activation photonique.

#### 1.1.4.5 Influence d'accepteurs d'électrons ( $\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Une stratégie pour inhiber la recombinaison  $e^-/h^+$  est d'ajouter d'autres accepteurs d'électrons à la réaction. L'ajout d'autres espèces oxydantes pourrait avoir plusieurs effets :

- Augmenter le nombre de pièges à  $e^-$  dans les paires  $e^-/h^+$  et, par conséquent, éviter leur recombinaison ;
- générer plus de  $\text{OH}^\cdot$  et d'autres espèces oxydantes ;
- augmenter le taux d'oxydation des composés intermédiaires.

Pour de meilleurs résultats, ces additifs doivent se dissocier en sous produits inoffensifs et conduire à la formation des  $\text{OH}^\cdot$  ou d'autres agents oxydants. L'augmentation de la vitesse de la réaction photocatalytique avec ces additifs est un autre avantage lié à l'utilisation de ce type d'oxydants. Pour des applications industrielles et commerciales,

l'augmentation de la vitesse de la réaction diminuerait les dimensions du photoréacteur et les coûts globaux.

## 1.2 Procédés d'immobilisation du $\text{TiO}_2$

L'utilisation des catalyseurs en suspension conduit à des résultats plus intéressants que ceux que l'on obtient avec des catalyseurs immobilisés sur des supports solides. D'autre part, la diminution de la taille des particules augmente la surface spécifique du catalyseur favorisant ainsi les interactions photons/ catalyseur/ polluant. Cependant, l'emploi de poudres dispersées en solution présente un inconvénient majeur. En effet, une fois la solution dépolluée, le catalyseur doit être éliminé par filtration. Cette dernière augmente la durée globale du traitement et donc le coût de l'opération. L'immobilisation du catalyseur permet d'éviter l'étape de séparation inhérente au travail en suspension. Le seul problème est de bien fixer le photocatalyseur sur le support choisi afin d'éviter l'arrachement et la mise en suspension de ses particules.

### 1.2.1 Immobilisation de la poudre de $\text{TiO}_2$

Cette méthode de préparation du catalyseur supporté consiste à mettre le support en contact avec une suspension de  $\text{TiO}_2$  dans un solvant. Après évaporation du solvant, une étape de calcination est nécessaire afin d'obtenir une bonne adhésion du catalyseur sur le support. L'utilisation de cette méthode de synthèse ne permet pas de connaître précisément les liaisons support /catalyseur. Des interactions électrostatiques sont probables mais il est également possible que des liaisons chimiques faibles se créent [47].

Noorjahan et al. [48] se sont intéressés à la fixation du  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 dans un film mince. Ils ont utilisé une émulsion acrylique et déposé le catalyseur par la technique de pulvérisation simple sur une pierre inerte de Cuddapah. Cette méthode ne nécessite pas de traitement thermique du catalyseur à haute température. Wang et al. [49] ont immobilisé la poudre de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 sur un tissu en verre. Ils ont procédé par dip-coating du tissu en utilisant une suspension de 5 g/L de  $\text{TiO}_2$  dans l'eau. Tsoukleris et al. [50] ont quant à eux élaboré une pâte à base de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 mélangée à une solution aqueuse d'acétyle acétone et quelques gouttes du liant Triton X100. La pâte a été déposée sur des billes en verre de 5 millimètres de diamètre. Un film de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 a également été déposé par Behnajady et al. [51] sur une plaque en verre. Avant de le déposer, le  $\text{TiO}_2$  est mis en suspension dans l'eau ou l'alcool. Le dépôt réalisé a été soumis à un traitement thermique à haute température.

## 1.2.2 Méthode sol-gel

### 1.2.2.1 Principe général

La formation du  $\text{TiO}_2$  par voie sol-gel résulte de la transformation d'une solution contenant des précurseurs organiques acides ou basiques (généralement un alcoolate de titane) en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante.

### 1.2.2.2 Mécanismes réactionnels

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation,
- La condensation qui est l'étape de croissance des chaînes.

#### a) L'hydrolyse

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur acide ou basique, de nature organique ou inorganique.

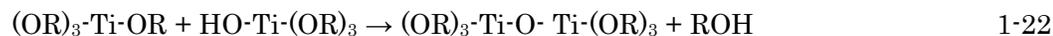


En fonction de la quantité d'eau insérée l'hydrolyse peut être complète, c'est-à-dire que tous les groupes OR sont remplacés par des groupes OH.



#### b) La condensation

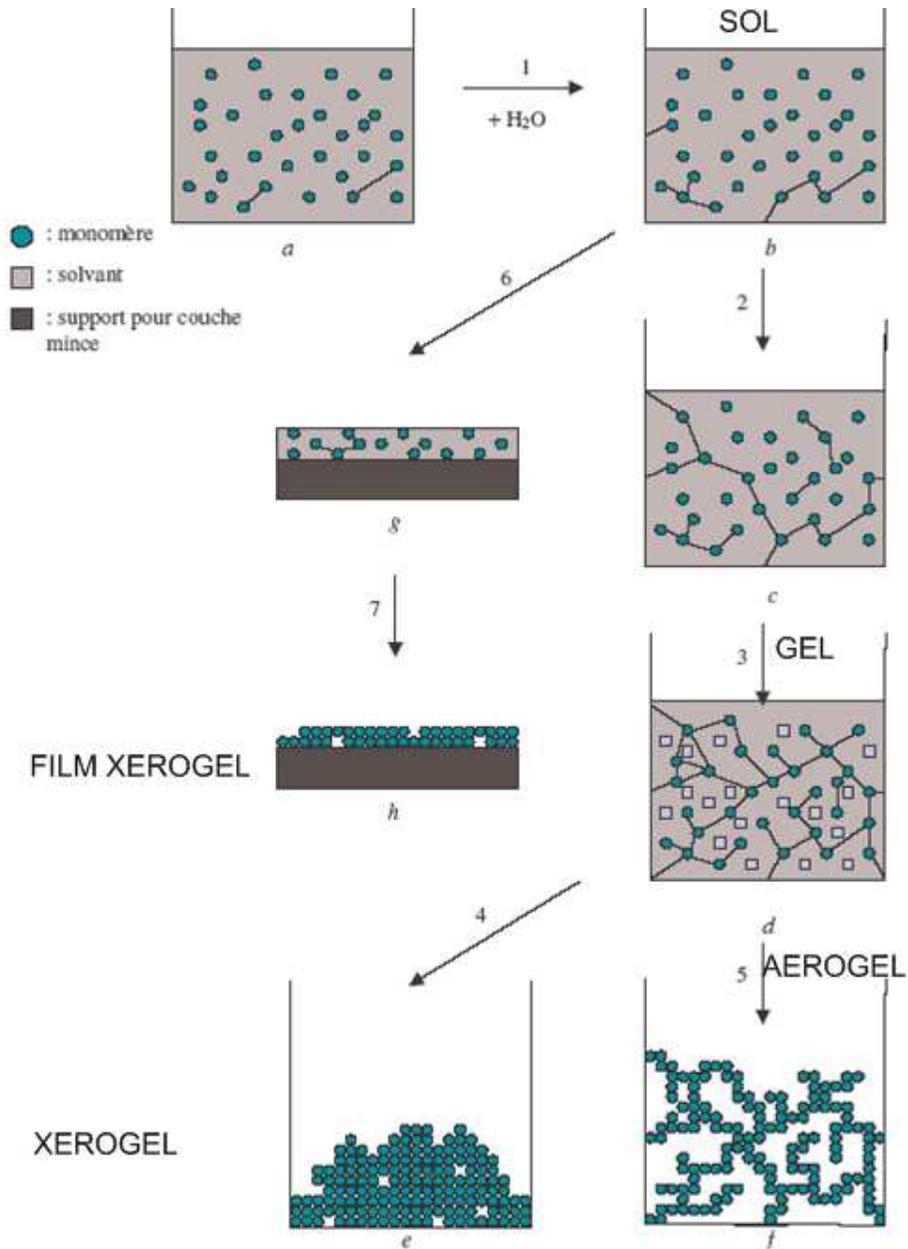
L'hydrolyse est généralement stoppée avant que la réaction ne soit complète. Deux molécules partiellement hydrolysées peuvent être liées grâce à une réaction de condensation, et le retrait des espèces protonées intervient sous la forme d'alcool (alcoxylation) ou d'eau (oxolation) d'après les équations 1-22 et 1-23 :



### 1.2.2.3 La transition sol-gel

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé « fraction gel » continue à grossir en incorporant des groupes polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

La méthode sol-gel peut être utilisée pour l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organique-inorganique dans une large variété de structures tels que les films minces, les fibres optiques, les verres monolithiques. La figure 1-5 résume les principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel.



**Figure 1-5.** Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel [52]

Le premier état est celui de sols hydrolysés et/ou condensés (a) : solution liquide d'alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant. L'adjonction d'eau (1) entraîne l'hydrolyse et les réactions de polymérisation. Il se forme des oligomères et des polymères en solution (b).

La viscosité de la solution (2) augmente jusqu'à l'obtention d'un gel (c). Le mot gel n'a de signification qu'au niveau macroscopique, où il apparaît comme un solide, bien que

contenant encore une grande quantité de liquide interstitiel. Au niveau moléculaire rien ne change. Le maillage du gel reste très lâche juste après le point de gel, et les espèces non liées au gel peuvent toujours diffuser et réagir. (polymérisation, dépolymérisation et greffage au réseau).

Puis le gel vieillit (3), par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement (d). On peut parfois observer une « synérèse » (c'est à dire une expulsion du solvant).

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées [52] :

- Le gel peut être séché dans des conditions douces (4). Il durcit en se compactant : c'est un xérogel (e) (formation des verres et céramiques denses).
- Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (5) (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un aérogel (f).
- Lorsque l'on n'en est encore qu'à l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface (6 et 7) pour former des films de xérogels en couches minces (par exemple les techniques de spin-coating ou dip-coating) (h).

#### 1.2.2.4 Les techniques de dépôt

Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Le choix de la méthode dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie et sa taille. Les méthodes présentées dans cette section sont les plus utilisées industriellement.

##### a) Le dip-coating ou « trempage-tirage »

Le support est immergé dans la solution colloïdale contenant le « sol » puis retiré en respectant des conditions très contrôlées et stables afin d'obtenir un film d'épaisseur régulière (figure 1-6)

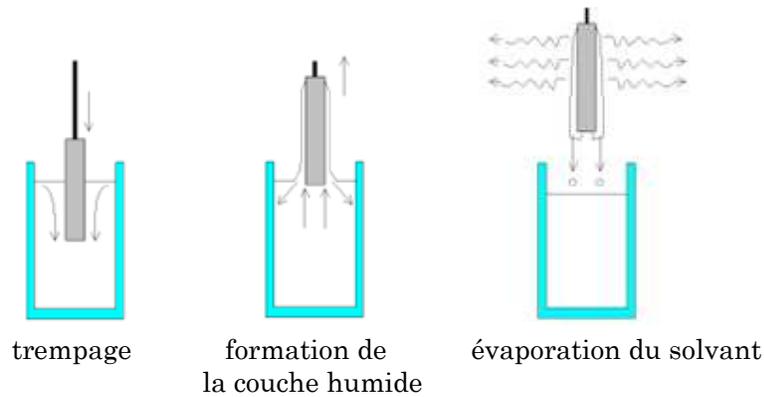


Figure 1-6. Dépôt de couches minces par dip-coating.

D'après Addamo et al. [53] l'augmentation du nombre de couches avec le dip-coating favorise l'augmentation de l'épaisseur du film et des sites actifs. Yu et al. [78] ont quant à eux montré que l'accroissement du nombre de couches, inhibe la diffusion des impuretés du substrat vers la surface du film. Tschirch et al. [55] ont étudié l'influence de la vitesse de retrait du support (étape 2 de la Fig.1.6) sur l'activité photocatalytique des couches minces de  $\text{TiO}_2$  élaborées. Pour de faibles vitesses, les auteurs ont observé la formation de films avec une texture homogène sans fissures présentant une bonne adhésion sur le verre.

#### b) Le spin-coating ou « centrifugation »

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat. C'est une technique qui a l'avantage d'être facilement mise en œuvre pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques  $\text{cm}^2$ ). Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases (Fig.1.7).

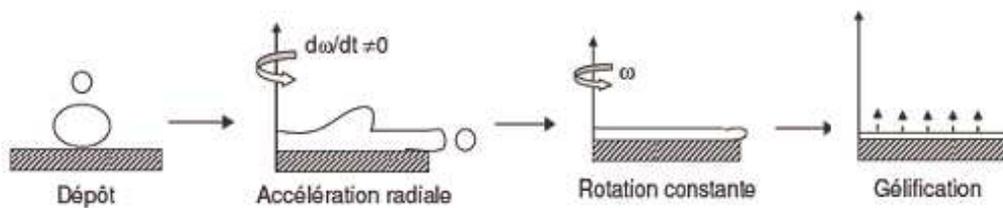


Figure 1-7. Dépôt de couches minces par centrifugation

#### 1.2.2.5 Le traitement thermique des dépôts

Le procédé de séchage est complexe et coûteux. Si on souhaite l'obtention d'un xérogel un séchage évaporatif est suffisant (chauffage à pression atmosphérique). Ce traitement induit également à une densification du réseau d'oxyde. L'oxydation et la densification

améliorent généralement la résistance à l'abrasion des films minces sol-gel. Ces films ont, en général, de très bonnes qualités optiques. L'épaisseur du dépôt, la taille et la forme cristalline dépendent notamment de la température, de la durée d'élaboration et de la fraction molaire du précurseur. La cristallisation est, par exemple, nécessaire pour tirer avantage des propriétés semi-conductrices des films d'oxyde. Elle requiert une pyrolyse totale des résidus alkoxy (ou des ligands organiques ajoutés). Or, ces espèces sont en principe très stables, d'un point vu thermique, et jouent le rôle d'impuretés structurales qui inhibent la cristallisation à basse température. C'est pour cette raison, que les films sol-gel de  $\text{TiO}_2$  cristallisés sont usuellement obtenus après un traitement thermique à une température relativement haute de  $350^\circ\text{C}$  ou plus.

Gelover et al. [56] ont obtenu une prédominance de couches d'anatase sur des substrats en verre pour des températures variant entre  $250$  et  $525^\circ\text{C}$ . Yu et al. [57] n'ont observé l'apparition de la forme anatase qu'à partir de  $450^\circ\text{C}$  pour des dépôts réalisés sur du verre. La forme rutile quant à elle, n'apparaît qu'à partir d'une température de  $700^\circ\text{C}$ . L'influence de la durée et de la température de calcination sur la cristallisation du  $\text{TiO}_2$  déposé sur des plaques en silicone et en verre utilisées pour la dégradation du trichloréthylène a été rapportée par Arconada et al. [58]. Ils ont observé une augmentation de la taille des cristallites de  $\text{TiO}_2$  et un taux de dégradation du trichloréthylène maximal pour des températures comprises entre  $450^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . L'optimum est obtenu avec une température et une durée de calcination de  $475^\circ\text{C}$  et 1 heure, respectivement. Lee et al. [59] ont également étudié l'influence de la température de calcination sur la cristallisation du  $\text{TiO}_2$  amorphe. Ils ont observé la transformation de ce dernier en  $\text{TiO}_2$  anatase entre  $300$  et  $550^\circ\text{C}$  avec une augmentation de la taille des cristallites de  $5\text{ nm}$  à  $15\text{ nm}$ . La transformation anatase/rutile commence à  $550^\circ\text{C}$  et elle est complète à  $900^\circ\text{C}$ .

#### 1.2.2.6 Choix du support

Un bon support pour le dioxyde de titane doit avoir les propriétés suivantes [60] :

- Être transparent aux UV ;
- favoriser des liaisons physico-chimiques fortes avec les particules du catalyseur sans avoir un effet négatif sur sa réactivité ;
- avoir une grande surface spécifique ;
- avoir une configuration physique favorisant la séparation solide/eau traitée ;
- être chimiquement inerte.

Plusieurs substrats ont été proposés comme support de catalyseur pour le traitement photocatalytique de l'eau. La plupart des supports sont à base de silice présentée sous forme de plaque en verre ou de granulés. D'autres travaux ont été réalisés avec de la fibre optique en quartz, de la fibre de verre, des billes en verre, etc...

Concernant le dépôt, les deux conditions suivantes sont impératives :

- Il doit y avoir une bonne adhérence catalyseur/support ;
- le processus de fixation du catalyseur ne doit pas perturber l'activité photocatalytique.

La première qualité est essentielle, la jonction catalyseur/support doit résister à la fatigue engendrée par les interactions fluide/particules au sein du réacteur sous peine d'avoir un détachement des particules du support. En d'autres termes, le matériau support/catalyseur doit résister à une certaine abrasion engendrée par la circulation de l'eau dans le réacteur.

Lorsqu'on essaye de fixer le dioxyde de titane sur un support, l'activité photocatalytique peut être affectée par plusieurs facteurs :

- Une altération de la structure cristalline du catalyseur, due au traitement thermique nécessaire à sa fixation ;
- une diminution de la surface spécifique du catalyseur engendrée par la formation d'agglomérats, de liaisons avec le support et par le traitement thermique ;
- la localisation du catalyseur dans les pores du support où les radiations ne peuvent pénétrer.

Dans les paragraphes suivants, nous allons faire un rapide survol à l'aide d'exemples tirés de la bibliographie sur, d'une part les procédés de préparation de photocatalyseurs supportés et d'autre part sur le choix des supports.

### **1.2.3 Types de support**

#### **1.2.3.1 Les supports en verre**

Plusieurs études récentes sur l'immobilisation du dioxyde de titane ont rapporté l'utilisation du verre comme support. Le verre a des avantages considérables en raison de sa disponibilité, son faible coût, sa transparence au rayonnement UV et sa stabilité chimique. Cette transparence permet l'éclairage des deux côtés du revêtement et augmente ainsi la surface active du catalyseur.

D'après Behnajady et al. [51, 61] l'adhésion forte entre le  $\text{TiO}_2$  et le verre peut être attribuée à la formation de liaisons entre les particules de catalyseur et le verre durant le processus de traitement thermique. Ils ont rapporté une dégradation totale du rouge acide 27 utilisé comme composé modèle des colorants monoazoïques par rayonnement UV en présence du  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 immobilisé sur des plaques en verre. L'efficacité de l'élimination du colorant dans ce processus augmente linéairement avec l'intensité lumineuse.

Tsoukleris et al. [50] ont quant à eux dégradé par photocatalyse des composés organiques volatiles (COV) en présence d'un rayonnement UVA. Des billes en verre ont été utilisées pour déposer des films de catalyseur obtenus à partir d'une pâte contenant du  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. Les films déposés présentent une rugosité importante ce qui a pour effet d'augmenter la surface spécifique. Une telle surface permet non seulement l'adsorption d'un plus grand nombre de molécules à dégrader, mais crée également l'apparition de multiples reflets de la lumière ce qui permet d'augmenter considérablement la quantité de photons absorbés.

### 1.2.3.2 Fibre optique et tube en quartz

Par rapport aux substrats traditionnels, le quartz et la fibre optique fournissent un moyen de transmission de la lumière. Ainsi, l'énergie lumineuse peut se propager plus efficacement pour une meilleure exploitation.

Martyanov et al. [62] ont préparé du  $\text{TiO}_2$  sous forme poudre qu'ils ont immobilisé sur une plaque en quartz ( $\text{SiO}_2$ ). Contrairement à la poudre, les nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  déposés sur le quartz restent sous forme anatase même à  $800^\circ\text{C}$ . Ils ont constaté la formation d'une enveloppe de  $\text{SiO}_2$  entourant les particules de  $\text{TiO}_2$  ce qui inhibe la nucléation du rutile. L'examen de l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  supporté d'une part, et de la poudre d'autre part, dans la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde a démontré que le rendement du  $\text{TiO}_2$  supporté est nettement supérieur à celui de la poudre.

Mozia et al. [63] ont suivi l'oxydation photocatalytique du colorant azoïque rouge 18. Le réacteur utilisé est un serpentín en quartz sur lequel est immobilisée la poudre de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. Après 60 heures d'irradiation, ils ont obtenu des taux de disparition du carbone organique totale (COT) de 98 % et 99 % pour des concentrations initiales en colorant de 10 et 30 mg/L, respectivement.

Danion et al. [64] ont suivi l'oxydation photocatalytique de l'acide maléique en utilisant des fibres optiques à la fois comme émetteur de lumière et comme support de catalyseur. Ils ont procédé par dip-coating des fibres dans une solution à base de tétraisopropoxide

de titane. Une diminution de 21 % du taux de carbone organique total a été observée après 20 heures de réaction.

### 1.2.3.3 Fibres de verre

La fibre de verre est un filament en verre inerte chimiquement, et transparente dans le domaine UVA. Initialement, les fibres de verre sont soutenues par un film organique (ensimage) qui représente environ 7 à 8 % de la masse totale. Avant la réalisation du dépôt, ce film d'ensimage est enlevé par un traitement thermique à 500 °C.

Lim et al. [65] ont comparé les performances de divers dépôts sol-gel et hybride par la méthode dip-coating. Le procédé d'enrobage hybride (sol-gel + Degussa P25) est la meilleure combinaison car elle permet d'obtenir une bonne adhérence et une grande activité photocatalytique du dépôt. Ils ont également constaté que cinq cycles de revêtements et une calcination à 500 °C pendant une heure sont suffisants pour obtenir un dépôt avec une structure cristalline anatase prédominante.

Wang et al. [49] ont testé l'efficacité d'un tissu en verre imprégné avec TiO<sub>2</sub> Degussa P25 vis-à-vis l'oxydation du monoxyde d'azote NO. Ils sont arrivés à une conversion de 27 % du NO en NO<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub>.

Scotti et al. [66] ont quant à eux élaboré des poudres de TiO<sub>2</sub> avec différents teneurs en anatase et rutile. Ces poudres ont été immobilisées sur des fibres de verre et testées dans le processus de minéralisation du phénol. Ils ont constaté une meilleure efficacité du rutile en présence du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suivi de l'anatase en présence de l'oxygène O<sub>2</sub>.

### 1.2.3.4 Les supports en acier et en aluminium

Duminica et al. [67] ont étudié la morphologie des dépôts de TiO<sub>2</sub> obtenus par voie sol-gel sur des plaques en acier. Ils ont remarqué l'apparition de la forme anatase pour des températures inférieures à 420 °C et pour de faibles fractions en tétraisopropoxyde de titane. Pour des températures allant de 430 à 600 °C, la forme rutile commence à apparaître, réduisant ainsi l'activité photocatalytique du film. Les mêmes auteurs ont constaté que la nucléation du rutile est favorisée par la diffusion des espèces cationiques de l'acier vers le film en TiO<sub>2</sub>.

Des dépôts ont également été préparés sur l'acier à partir d'une suspension colloïdale de la poudre de titane Degussa P25 dans un alkoxyde sol-gel par Yonjun et al. [68]. Ces auteurs ont observé une diminution de la dégradation de l'acide 4-chlorobenzoïque et la diffusion des ions métalliques de l'acier avec l'augmentation de la température de calcination. Les meilleures conditions de dégradation ont été obtenues avec une température de calcination de 500 °C pour laquelle l'activité photocatalytique et la stabilité du dépôt sont intéressantes.

Chen et al. [69] ont utilisé des plaques en aluminium pour déposer des films par dip-coating. L'observation de la morphologie et du comportement des films pendant la dégradation de la benzamide a montré une transformation de l'aluminium en un mélange de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3$  provoquant la dégradation et la réduction de l'activité photocatalytique des films.

Franch et al. [70] ont remarqué une amélioration du rendement de dégradation de l'acide maléique en présence de l'aluminium  $\text{Al}(\text{III})$  et du  $\text{TiO}_2$  en suspension dans une solution acide ( $\text{pH} = 3$ ). D'après les mêmes auteurs, la présence des ions  $\text{Al}(\text{III})$  améliore l'adsorption de l'oxygène sur la surface du catalyseur et favorise la formation des intermédiaires oxydés.

### 1.2.3.5 Les supports en polymère

Les polymères utilisés comme substrats sont malléables et transparents aux rayonnements UV.

Sanchez et al. [71] ont proposé l'utilisation de supports en polymère polyéthylène téréphtalate (P.E.T) recouvert de silice afin d'en empêcher la photo-oxydation et d'en préserver la transparence. Ce système permet de décomposer efficacement des vapeurs de trichloréthylène sous irradiation UVA, mais le rayonnement UV détériore progressivement ces supports en P.E.T. Rizzo et al. [72] ont suivi la dégradation du bleu de méthylène dans un réacteur annulaire constitué d'anneaux empilés en polyméthacrylate de méthyle recouverts d'un film mince de  $\text{TiO}_2$ . Ils ont abouti à 80 % d'efficacité d'élimination du colorant en seulement 10 minutes de réaction en présence d'une solution alcaline à  $\text{pH} = 9$ .

### 1.2.3.6 Les charbons activés

Le charbon actif est un matériau poreux à haute capacité d'adsorption ; ces propriétés peuvent être exploitées pour l'immobilisation du dioxyde de titane et l'accroissement de la surface de contact catalyseur/polluant.

Carpio et al. [73] ont élaboré des dépôts de  $\text{TiO}_2$  par le procédé sol-gel sur du charbon actif en poudre et en grains. Les nanocristaux d'anatase ont été obtenus par traitement thermique à  $325\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 5 heures. Les dépôts préparés ont présenté de bonnes performances photocatalytiques vis-à-vis de la dégradation du phénol, ils ont constaté une réduction de 20 ppm de phénol sur du  $\text{TiO}_2$  fixé sur du charbon en grains. Zhu et al. [74] ont utilisé comme substrat cinq types de charbons activés, de différentes surfaces spécifiques. Ces charbons ont été recouverts avec le  $\text{TiO}_2$  en procédant par la méthode sol-gel. L'efficacité du procédé a été évaluée par le suivi de la dégradation de composés colorés. Ils ont remarqué que l'élimination du polluant est plus importante en présence

du catalyseur supporté par les charbons mesoporeux. Une efficacité de décoloration de la solution de 90 % en seulement une heure de traitement a été obtenue.

### 1.2.3.7 Les pierres ponces

Ces roches volcaniques lisses, à faible densité et grande porosité, permettent le piégeage et l'immobilisation du dioxyde de titane à leurs surfaces. Cette méthode est simple et efficace pour des réactions photocatalytiques sans problème de filtration.

Afin de rendre la surface des pierres plus rugueuse pour améliorer l'immobilisation du  $\text{TiO}_2$ , Venkata Subba Rao et al. [75] ont déposé sur la surface des pierres, des particules de ciment. Ils ont comparé l'efficacité des dépôts obtenus par immobilisation de 3 types de  $\text{TiO}_2$  commerciaux à savoir, Degussa P25, Millenium PC50 et Millenium PC500 vis à vis la dégradation de l'acide 3-nitrobenzenesulfonique et l'acide orange7. Les résultats ont montré une meilleure efficacité du Degussa P25 par rapport aux Millenium PC50 et 500. De la poudre de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 déposée sur des pierres ponces a été utilisée pour l'élimination photocatalytique d'agents pathogènes et de composés organiques récalcitrants des eaux potables et des eaux usées par Subrahmanyam et al. [76]. Les résultats démontrent que cette méthode est économique et efficace pour le traitement des bactéries et des composés organiques contenus dans l'eau.

## Chapitre 2

# Montage et techniques expérimentales

### 2.1 Introduction

Les différents aspects pratiques de notre étude sont abordés dans cette partie du mémoire, à savoir :

- L'élaboration des dépôts de  $\text{TiO}_2$  sur le substrat en verre choisi ;
- Le dispositif expérimental ayant servi à l'étude de la dégradation de colorants industriels en solution aqueuse par photocatalyse ;
- Les conditions opératoires, les méthodes de caractérisation des dépôts et les techniques de mesure et d'analyse des solutions utilisées.

### 2.2 Choix du catalyseur

Le catalyseur utilisé dans cette étude est une poudre de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) commercialisé sous le nom P25 par la société Degussa. L'analyse d'un échantillon de cette poudre au Diffractomètre de Rayon X (DRX), a permis de montrer qu'elle est constituée approximativement de 80% d'anatase et 20% de rutile (figure 2-1). Ce catalyseur contient 99 % de  $\text{TiO}_2$  et possède une surface spécifique de  $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$  avec un diamètre moyen de particules de l'ordre de 21 nm [51].

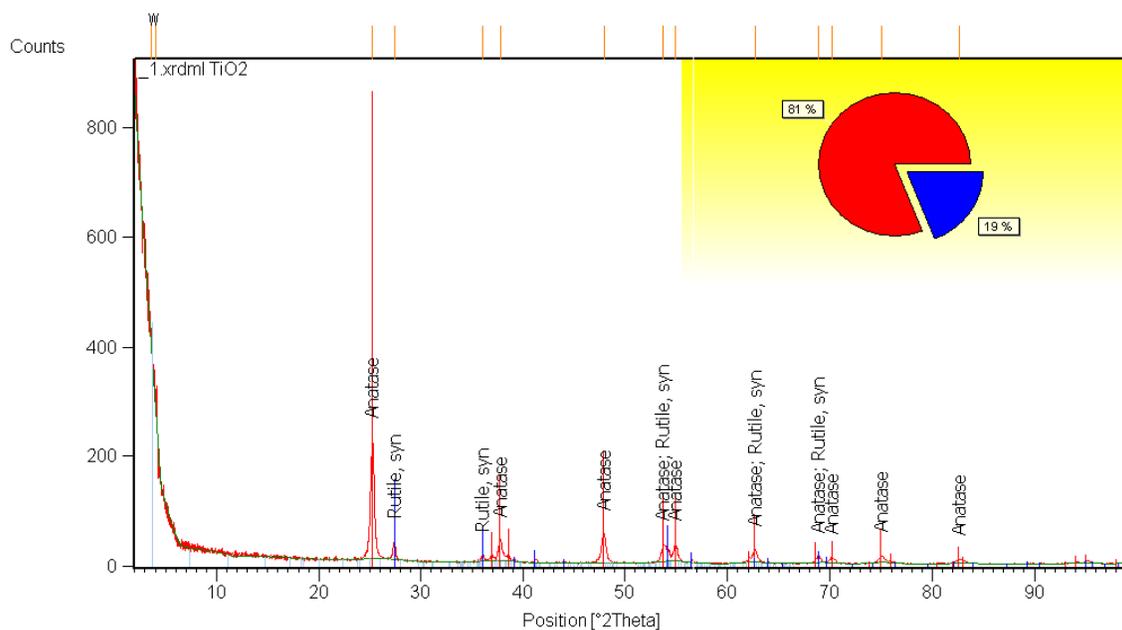


Figure 2-1 Spectre DRX du TiO<sub>2</sub> Degussa P25 utilisé

## 2.3 Réactifs chimiques utilisés

### 2.3.1 Polluants étudiés

Les caractéristiques des colorants étudiés sont rassemblées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 caractéristiques des colorants commerciaux

Nom commercial	Nom	Numéro C.I	Provenance	M (g/mol)
Jaune viocryl 8GLS 200% basique	Jaune basique 28 (JB28)	48054	CHT France	433
Vert nylosane	Vert acide 25 (VA25)	61570	SANDOZ	622,6
Rouge brillant Solar BA 150%	Rouge Reactif acide 120 (RR120)	61951	SANDOZ	1463

### 2.3.2 Autres réactifs et additifs

Les produits suivants ont été utilisés soit pour ajuster le pH, ou bien comme additifs :

- Ethanol d'origine PROLABO d'une pureté de 99,5 % min.
- Peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30 % massique, d'origine BIOCHEM.

- Acide sulfurique à 98 % massique, d'origine BIOCHEM.
- Acide nitrique HNO<sub>3</sub> à 52,5 % massique, d'origine PROLABO.
- Acide fluorhydrique HF à 40 % massique, d'origine PROLABO.
- Hydroxyde de sodium NaOH à 98 % massique, d'origine BIOCHEM.

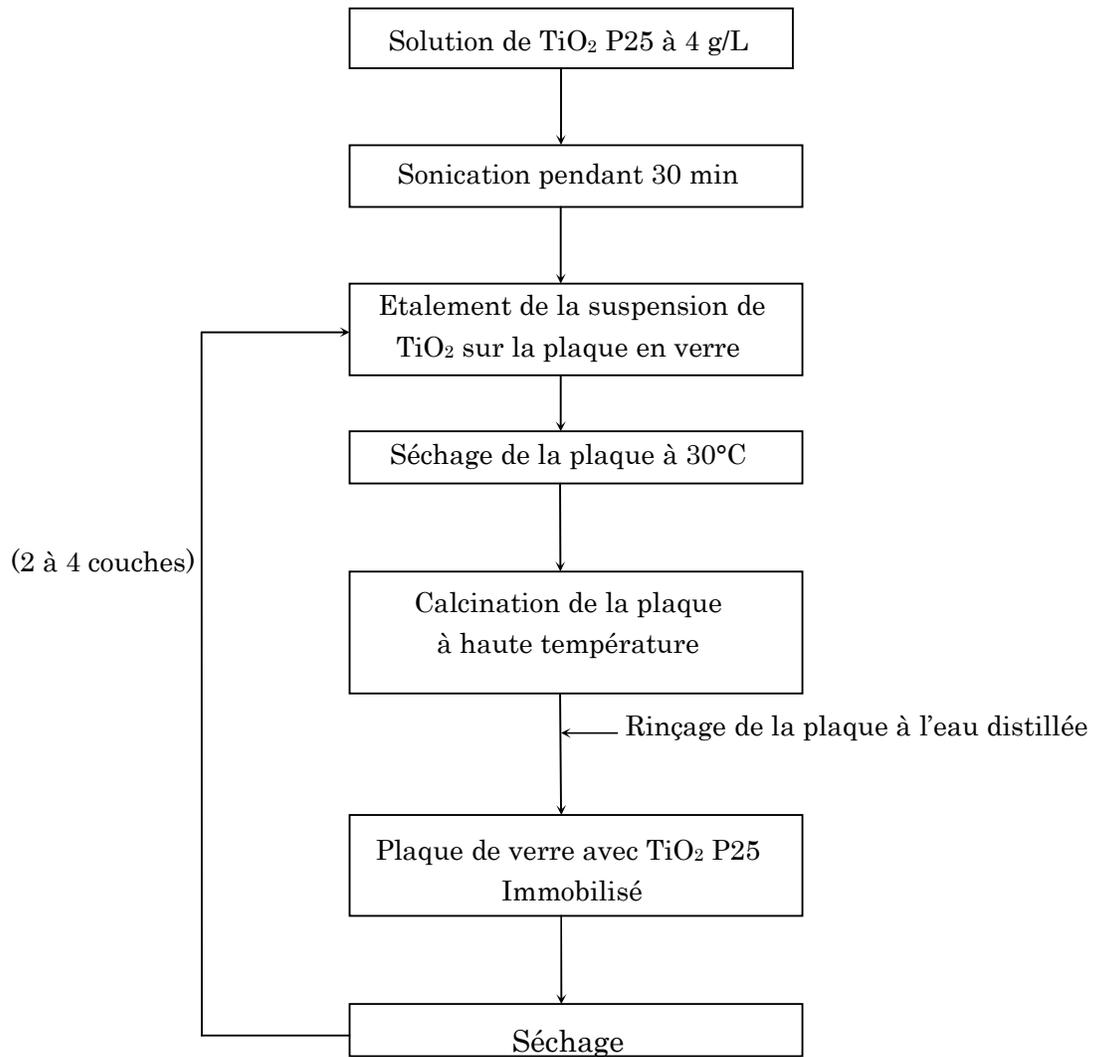
## 2.4 Dépôts du TiO<sub>2</sub> sur des plaques en verre

### 2.4.1 Préparation des substrats avant dépôts

Les plaques en verre de 35 cm de long et 9 cm de large ont été nettoyées à l'aide de tensioactifs et d'eau chaude avant d'être immergées pendant 24 heures dans une solution diluée (0,1 M) d'acide fluorhydrique (HF). Les plaques sont ensuite récupérées et plongées dans une solution de soude (NaOH) 0,01 M pendant 3 heures avant d'être rincées abondamment à l'eau distillée puis séchées dans une étuve. Le traitement avec la solution de soude a pour but de favoriser la formation de groupements OH qui ont pour effet d'améliorer l'adhésion du TiO<sub>2</sub> sur les plaques en verre.

### 2.4.2 Immobilisation de la poudre de TiO<sub>2</sub> sur les plaques en verre

La méthode d'immobilisation de la poudre de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 sur des plaques en verre a été utilisée. Dans cette procédure, une suspension contenant 4 g/L de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 a été préparée dans deux solvants à savoir l'éthanol et l'eau distillée acidulée. Le pH de cette dernière a été ajusté à 3 en ajoutant de petites quantités d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) (1M). La suspension préparée a été soumise à une sonication dans un bain à ultrasons J.P. SELECTA, s.a, à une fréquence de 50 KHz pendant 30 minutes afin d'améliorer la dispersion du TiO<sub>2</sub> dans le solvant. La solution soniquée obtenue est ensuite versée sur les plaques en verre avant de les placer dans l'étuve à 30°C. Après séchage, les plaques ont été calcinées à haute température et rincées à l'eau distillée pour le retrait des particules de TiO<sub>2</sub> pas ou faiblement accrochées au support. Le support comportant la première couche de TiO<sub>2</sub> subit d'autres cycles de dépôt afin d'augmenter la concentration superficielle du verre en TiO<sub>2</sub>.



**Figure 2-2.** Principe d'immobilisation du TiO<sub>2</sub> Degussa P25 sur une plaque en verre.

## 2.5 Description du dispositif expérimental

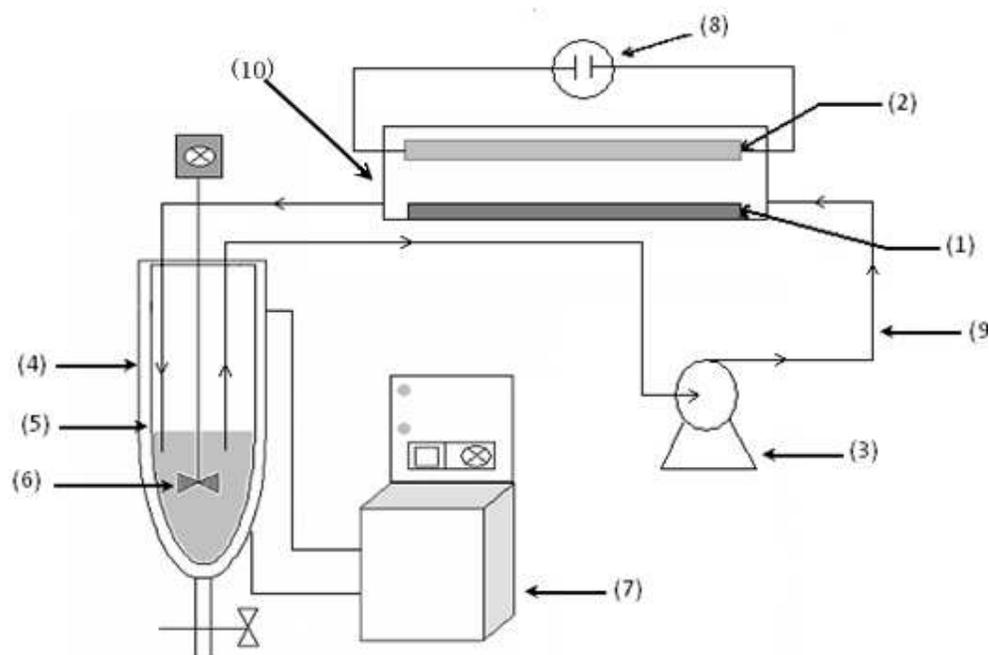


Figure 2-3. Schéma du dispositif expérimental.

1. Plaque en verre supportant le TiO<sub>2</sub>.
2. Lampe UV.
3. Pompe.
4. Réservoir à double enveloppe.
5. Zone de circulation du fluide maintenant la solution à température constante.
6. Agitateur à hélices.
7. Bain thermostaté (cryothermostat).
8. Alimentation électrique.
9. Conduites permettant la circulation de la solution entre le réservoir et la plaque de verre.
10. Réacteur photocatalytique

Afin d'étudier l'effet de divers paramètres, plusieurs plaques de verre recouvertes de TiO<sub>2</sub> ont été préparées dans des conditions différentes. L'installation (figure 2-3) comprend un réservoir muni d'une double enveloppe (4) dans laquelle circule un fluide provenant d'un bain thermostaté (7) et permettant de maintenir la température de la

solution constante (25 °C). Le mélangeage de la solution dans laquelle barbote de l'air en continu est assuré par un agitateur à hélices (6). La plaque supportant le catalyseur (1) est placée dans un réacteur (10) de forme parallélépipédique. La solution à traiter circule en circuit fermé avec un débit de 2,55 mL/s. Cette solution est aspirée à partir du réservoir (4) à l'aide d'une pompe (3) de type KnF liquiport puis envoyée dans le réacteur où se trouve la plaque supportant le catalyseur. La solution qui se déplace par ruissèlement sur la plaque (1) est irradiée par une lampe UV (30 W, UVA,  $\lambda=360$  nm, fabriquée par Philips, Pays-Bas (figure 2-4) (2) parallèle à la plaque et située à 15 cm au dessus de cette dernière.

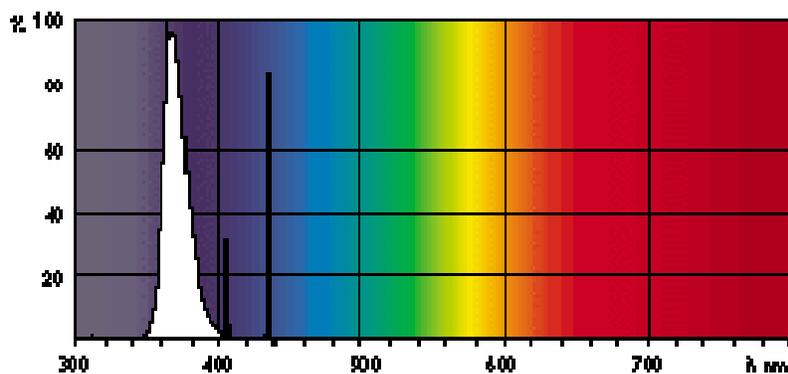


Figure 2-4 Spectre d'émission de la lampe UVA

## 2.6 Mode opératoire

On place la plaque en verre sur laquelle nous avons immobilisé du  $\text{TiO}_2$  dans le réacteur photocatalytique et on verse un litre de solution contenant une concentration connue en colorant dans le réservoir à double enveloppe. Avant d'allumer la lampe UV, on met en marche l'agitation et la pompe afin de faire circuler la solution en circuit fermé entre le réacteur et le réservoir. Cette étape est nécessaire pour l'obtention de l'équilibre d'adsorption du polluant sur le  $\text{TiO}_2$ . Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, on allume la lampe et la réaction photocatalytique démarre pour une durée de 8 heures. Des échantillons sont prélevés toutes les 30 minutes, puis analysés par spectrométrie UV-visible.

## 2.7 Techniques de caractérisation des dépôts de $\text{TiO}_2$

Les techniques de caractérisation utilisées ont permis d'accéder aux différentes caractéristiques morphologiques, cristallines et chimiques des dépôts de  $\text{TiO}_2$

### 2.7.1 La Microscopie Electronique à Balayage : MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques tout en distinguant des détails de l'ordre du centième du nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Lorsqu'un faisceau d'électrons bombarde un échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétrodiffusés. C'est ces derniers qui serviront à reconstruire l'image de la surface observée grâce aux détecteurs.

Couplée à la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie de dispersion d'énergie est une méthode qui permet d'accéder à la composition chimique du matériau étudié. Cette analyse qui utilise des électrons rétrodiffusés est moins précise que l'analyse élémentaire cependant elle a l'avantage d'être très rapide.

La caractérisation morphologique et microstructurale des dépôts de  $\text{TiO}_2$  a été réalisée grâce à un microscope électronique à balayage de type QUANTA 200 SEI. L'épaisseur des films de  $\text{TiO}_2$  déposée a été mesurée sur des coupes transversales prélevées à partir de plaques préparées. L'estimation de la répartition des particules de  $\text{TiO}_2$  a été réalisée par observation de la surface des films.

### 2.7.2 Diffraction des Rayons X : DRX

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre vertical EpertProS. Panalytical type MPD. Le rayonnement incident est donné par la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,54098 \text{ \AA}$ ). La divergence du faisceau est d'environ  $0,4^\circ$ . L'épaisseur du faisceau est de l'ordre de 1 mm et sa largeur de l'ordre de 10 mm. Les échantillons ont été analysés en mode  $\theta - \theta$ .

En configuration  $\theta - \theta$ , l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement par rapport à la normale à l'échantillon. Cette configuration permet non seulement de mesurer les angles de Bragg, mais également de mettre en évidence d'éventuelles orientations préférentielles, d'analyser quantitativement un mélange de phases, et d'effectuer des mesures de taille de grain.

## 2.8 Analyse des solutions traitées par UV Visible

Le suivi des concentrations des solutions est réalisé par mesure des absorbances à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}}$  pour chacune des molécules étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible SAFAS UV mc, commercialisé par SAFAS (France).

$\lambda_{\text{max}}$  du Jaune Basique 28 (JB28) = 412 nm;

$\lambda_{\text{max}}$  du Vert Acide 25 (VA25) = 616 nm ;

$\lambda_{\max}$  du Rouge Reactif 120 (RR120) = 530 nm.

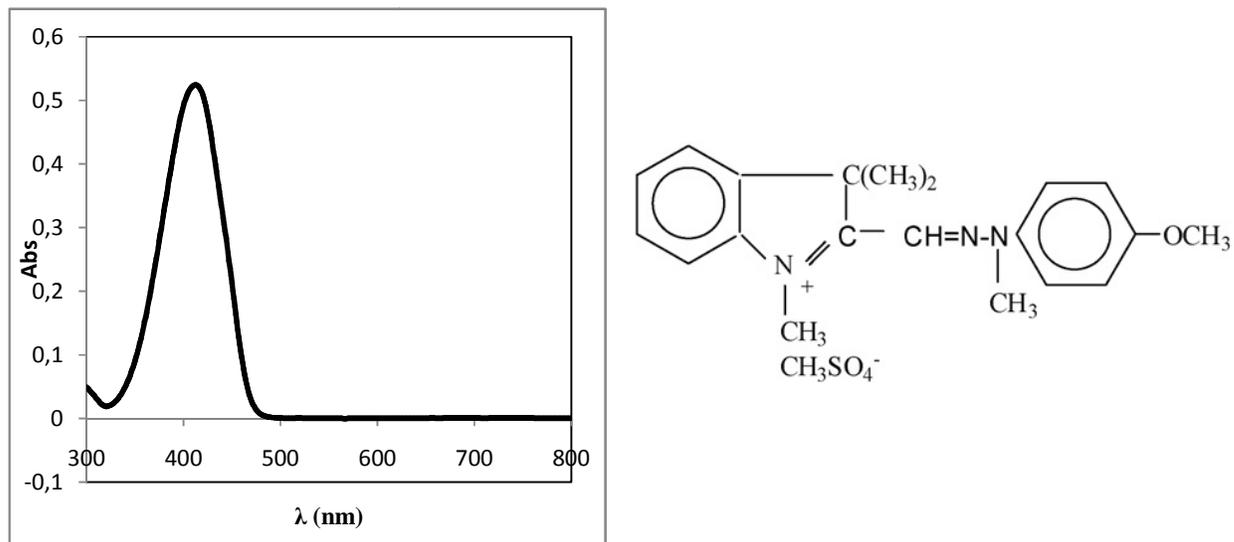


Figure 2-5 Spectre UV Visible et structure du JB28.

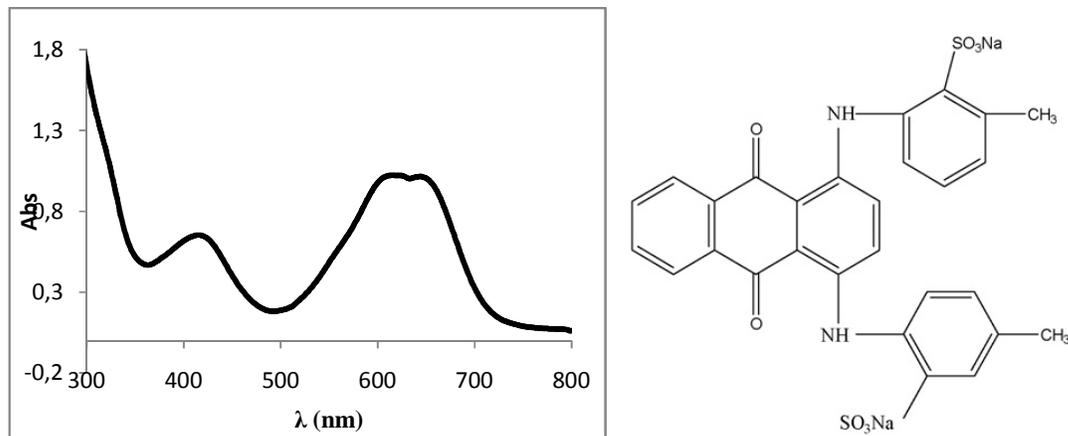


Figure 2-6 Spectre UV Visible et structure du VA25.

Pour tracer les courbes d'étalonnage, nous avons mesuré l'absorbance de solutions étalons à différentes concentrations ( $C$ ) à la longueur d'onde maximale relative à chaque molécule choisie. Ces mesures, permettent de déterminer pour un trajet optique  $L = 1$  cm

le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  qui intervient dans la loi de Beer Lambert :  
Absorbance =  $\epsilon \cdot L \cdot C$ .

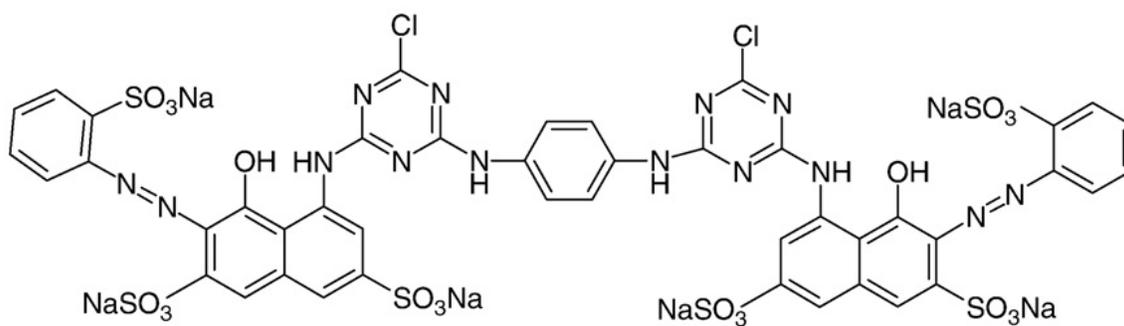
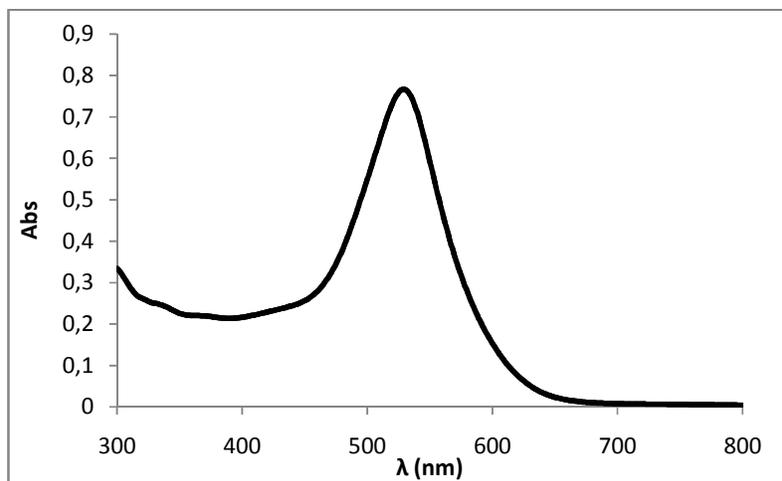


Figure 2-7 Spectre UV Visible et structure du RR120.

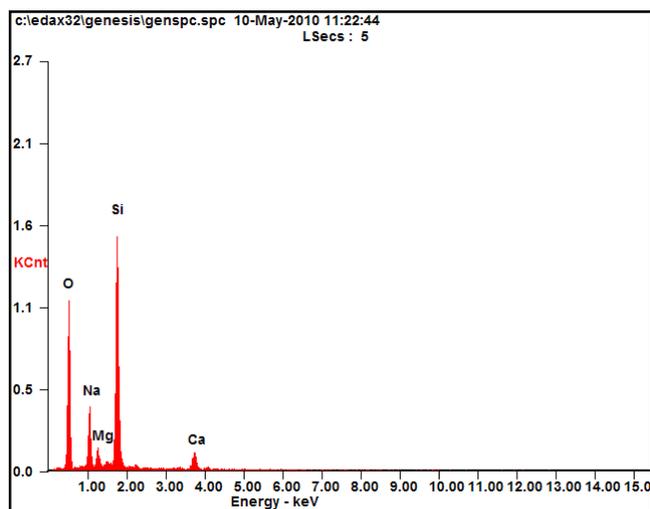
# Chapitre 3

## Résultats et interprétations

### 3.1 Paramètres influençant l'élaboration des dépôts de $TiO_2$ sur les plaques en verre

#### 3.1.1 Composition du substrat en verre

Une plaque en verre soumise à une analyse EDX à conduit aux résultats ci-dessus (figure 3-1). Le verre utilisé se compose de  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$ , et  $CaO$ . Les résultats obtenus montrent bien que le verre utilisé est de type sodocalcique de composition moyenne : Silice (72%), soude (13%) et chaux (5%). C'est le plus commun des verres. Il a une bonne stabilité chimique, mais il est sensible aux chocs thermiques avec une température de ramollissement de 700 °C environ. Il est utilisé pour la fabrication des verres plats et creux, des ampoules électriques et en bouteillerie.



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>OK</i>	44.25	57.77
<i>NaK</i>	10.70	09.73
<i>MgK</i>	02.79	02.40
<i>SiK</i>	36.32	27.01
<i>CaK</i>	05.94	03.09

Figure 3-1 Analyse EDX du substrat en verre.

La silice ( $\text{SiO}_2$ ) est l'oxyde formateur car il forme le squelette du verre. Si l'on augmente sa quantité, on augmente la dureté du verre. Son point de fusion est à  $1730\text{ }^\circ\text{C}$ , il est combiné avec d'autres éléments dits « modificateurs » qui sont :

- Les fondants ( $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{MgO}$ ) qui abaissent la température de fusion des oxydes formateurs (économie d'énergie), facilitent les possibilités de travail et augmentent la résistance aux agents chimiques. Cependant, l'introduction d'un oxyde alcalin (fondant) peut provoquer la rupture d'une liaison Si-O. Ceci a pour effet de fragiliser le réseau.
- Les stabilisants ( $\text{CaO}$ ) modifient les propriétés physiques du verre atténuées par l'adjonction du fondant. Ils augmentent la résistance chimique du verre, son éclat et diminuent sa solubilité, mais en excès ils provoquent une dévitrification.

Les ions de sodium ( $\text{Na}^+$ ) et de calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) contenus dans le verre favorisent la recombinaison des électrons-trous ralentissant ainsi la dégradation du polluant. Le traitement thermique à haute température favorise la diffusion de ces ions du substrat vers la couche superficielle du catalyseur. Les plaques en verre ont été traitées par l'acide fluorhydrique (HF), afin de limiter la présence de ces ions sur le substrat avant dépôts. Le traitement avec l'acide permet la substitution des ions de sodium avec les ions hydrogène contenus dans la solution acide.

Pour limiter cet effet des ions  $\text{Na}^+$ , Yu et al. [77] ont comparé l'efficacité de dégradation de l'acétone sur des dépôts de  $\text{TiO}_2$  préparés sur des substrats en verre traités par de différents acides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{HNO}_3$ ) et sur le quartz. Les résultats obtenus montrent que l'activité photocatalytique des films minces de  $\text{TiO}_2$  recouvrant les verres traités par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont comparables à celle des films déposés sur le quartz ( $\text{SiO}_2$  pur).

Addamo et al. [53] ont préparé des films minces de  $\text{TiO}_2$  sur des substrats en verre recouverts de plusieurs couches de  $\text{SiO}_2$ . Ils ont constaté que la présence de  $\text{SiO}_2$  est bénéfique, car elle empêche la diffusion possible des ions  $\text{Na}^+$  à partir du substrat en verre durant le processus de traitement thermique dans le film  $\text{TiO}_2$ . L'effet délétère de la contamination par le sodium sur la photoactivité des films de  $\text{TiO}_2$  a été attribué à la production des centres de recombinaison des électrons/trous photogénérés.

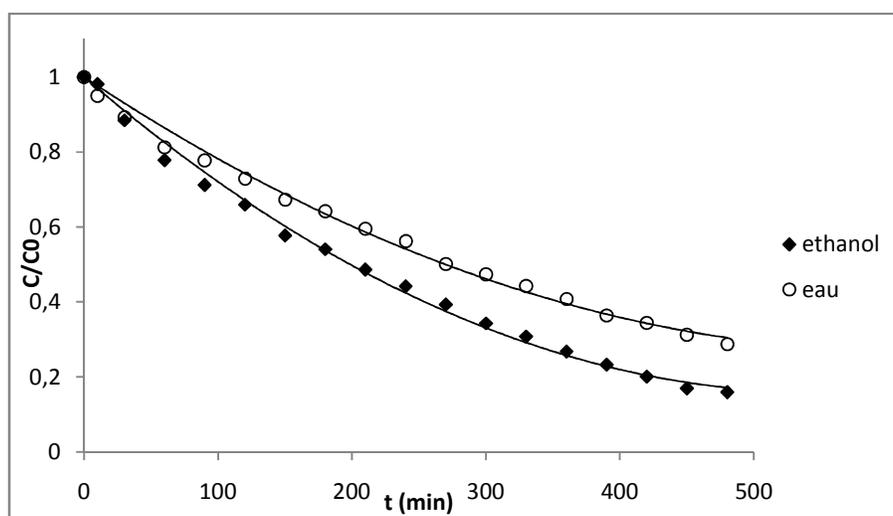
Pour éviter l'effet négatif des ions de sodium sur l'activité photocatalytique des films de  $\text{TiO}_2$  préparés par sol gel sur le verre sodocalcique, Yu et al. [78] ont procédé à l'immersion des films de  $\text{TiO}_2$  après calcination, dans une solution de  $\text{HCl}$  à  $0,2\text{ M}$  pendant 4 jours. Après ce traitement, ils ont remarqué la diminution de  $\text{Na}^+$  en surface et une amélioration du taux de dégradation de l'orange de méthyle. Cependant,

l'amélioration de l'activité photocatalytique des couches de  $\text{TiO}_2$  traitées a été limitée en raison de l'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  à la surface des films.

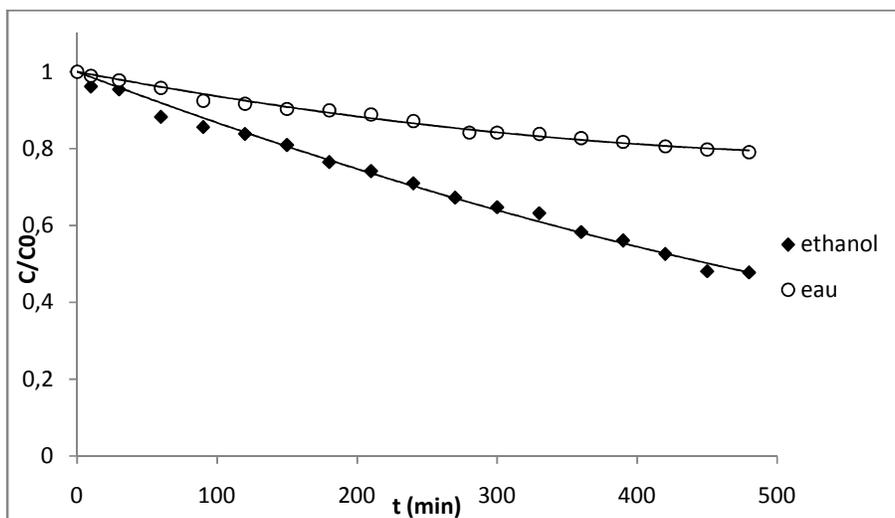
Pour éviter l'adsorption du chlore sur les films de  $\text{TiO}_2$ , Yu et al. [79] ont utilisé l'acide sulfurique au lieu de l'acide chlorhydrique pour le traitement des films minces de  $\text{TiO}_2$ . Le sodium à la surface des films de  $\text{TiO}_2$  a été échangé avec des ions hydrogène dans la solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Le sodium résiduel est ensuite éliminé par rinçage à l'eau déionisée.

### 3.1.2 Effet du type de solvant

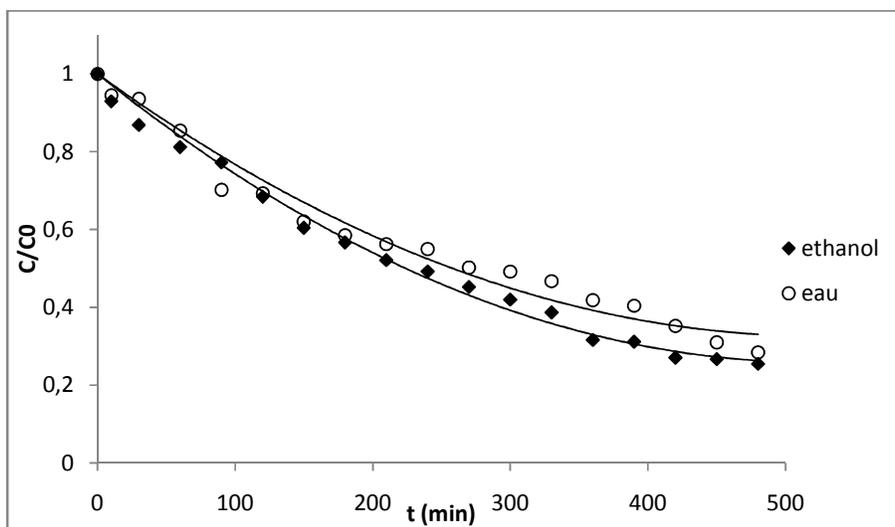
Pour suivre l'influence du solvant utilisé sur les dépôts de  $\text{TiO}_2$  immobilisés sur les plaques en verre, nous avons utilisé deux types de solvants à savoir l'eau et l'éthanol. Pour ce faire, nous avons préparé des suspensions à 4 g/L de  $\text{TiO}_2$  dans l'eau ou dans l'éthanol que nous avons réparties sur les supports en verre. L'activité photocatalytique des dépôts préparés avec les deux solvants a été évaluée par le suivi de la concentration de trois colorants pour textiles : Jaune Basique 28 (JB28), Vert Acide 25 (VA25) et Rouge réactif 120 (RR120), en solutions aqueuses en fonction du temps d'irradiation. Les figures 3-2 à 3-4 présentent les courbes cinétiques de décomposition photocatalytique des différents colorants sur les dépôts préparés.



**Figure 3-2** Effet du type de solvant sur la photodégradation du JB28. 3 couches de dépôts,  $T = 475^\circ\text{C}$ , 2 heures de calcination et  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ .

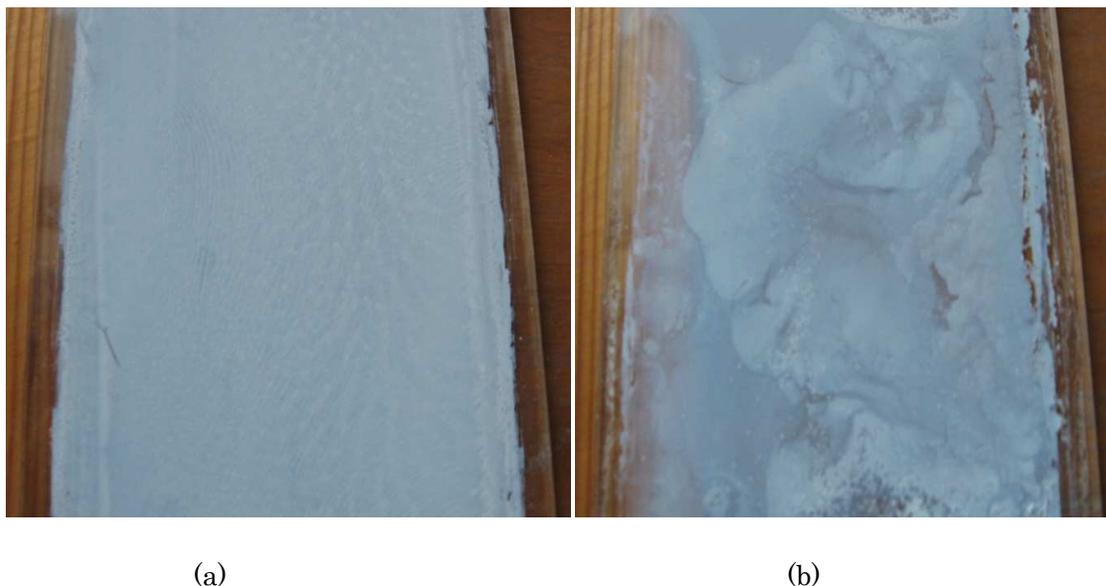


**Figure 3-3** Effet du type de solvant sur la photodégradation du RR120. 3 couches de dépôts, T= 475°C, 2 heures de calcination et C<sub>0</sub>= 10 mg/L.



**Figure 3-4** Effet du type de solvant sur la photodégradation du VA25. 3 couches de dépôts, T= 475°C, 2 heures de calcination et C<sub>0</sub>= 10 mg/L.

Les dépôts préparés avec comme solvant l'éthanol présentent une meilleure activité photocatalytique quel que soit le colorant. Ce résultat est attribué à la bonne répartition du dioxyde de titane sur la surface de la plaque de verre lorsqu'on utilise l'éthanol. En effet, l'alcool étant nettement plus volatil que l'eau, il s'évapore beaucoup plus vite que ce dernier ce qui ne laisse pas le temps aux particules de  $\text{TiO}_2$  de s'agglomérer (figure 3-5). La surface active du photocatalyseur obtenue avec l'alcool est plus importante que celle que l'on obtient avec l'eau. Des résultats similaires ont été obtenus par Behnajady et al. [51] qui rapportent que la stabilité mécanique et la photoactivité du dépôt de  $\text{TiO}_2$  est meilleure lorsque le solvant utilisé pour la dispersion du dioxyde de titane est l'éthanol. La grande volatilité de l'alcool par rapport à celle de l'eau facilite l'évaporation et les opérations de séchage.

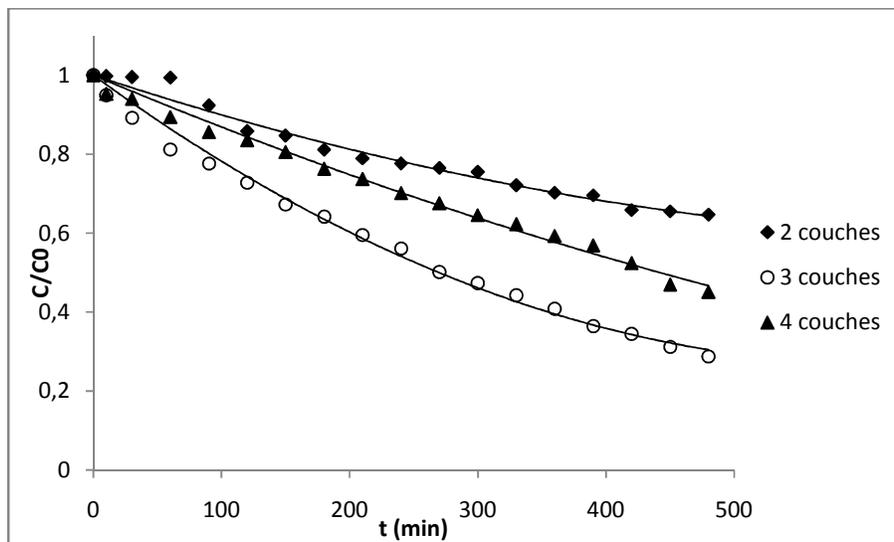


**Figure 3-5** Photos des dépôts de 3 couches en  $\text{TiO}_2$  préparés : (a) éthanol, (b) eau.

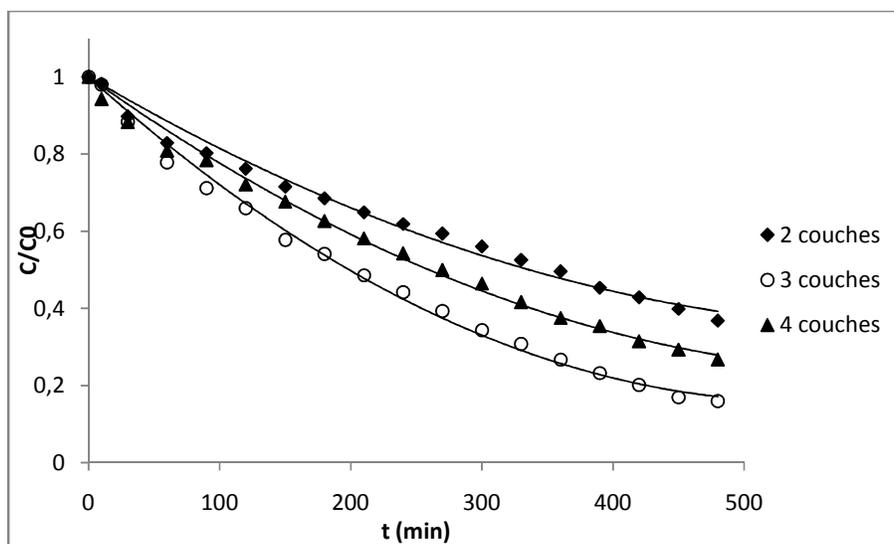
### 3.1.3 Effet du nombre de couches déposées

L'effet du nombre de couches déposées sur les plaques en verre sur la cinétique de décomposition du colorant JB28 a été étudié. Plusieurs plaques recouvertes d'un dépôt obtenu avec 2, 3 ou 4 couches de dioxyde de titane dispersé dans l'alcool ou l'eau ont été préparées. Les Figures 3-6 et 3-7 montrent que les dépôts préparés avec 3 couches de

TiO<sub>2</sub> présentent une meilleure cinétique de dégradation du polluant comparés aux dépôts obtenus avec 2 et 4 couches de TiO<sub>2</sub> quel que soit le solvant utilisé.



**Figure 3-6** Effet du nombre de couches sur la photodégradation du JB28. Solvant: eau, T= 475°C, 2 heures de calcination et C<sub>0</sub>= 10 mg/L.



**Figure 3-7** Effet du nombre de couches sur la photodégradation du JB28. Solvant : éthanol, T= 475°C, 2 heures de calcination et C<sub>0</sub>= 10 mg/L.

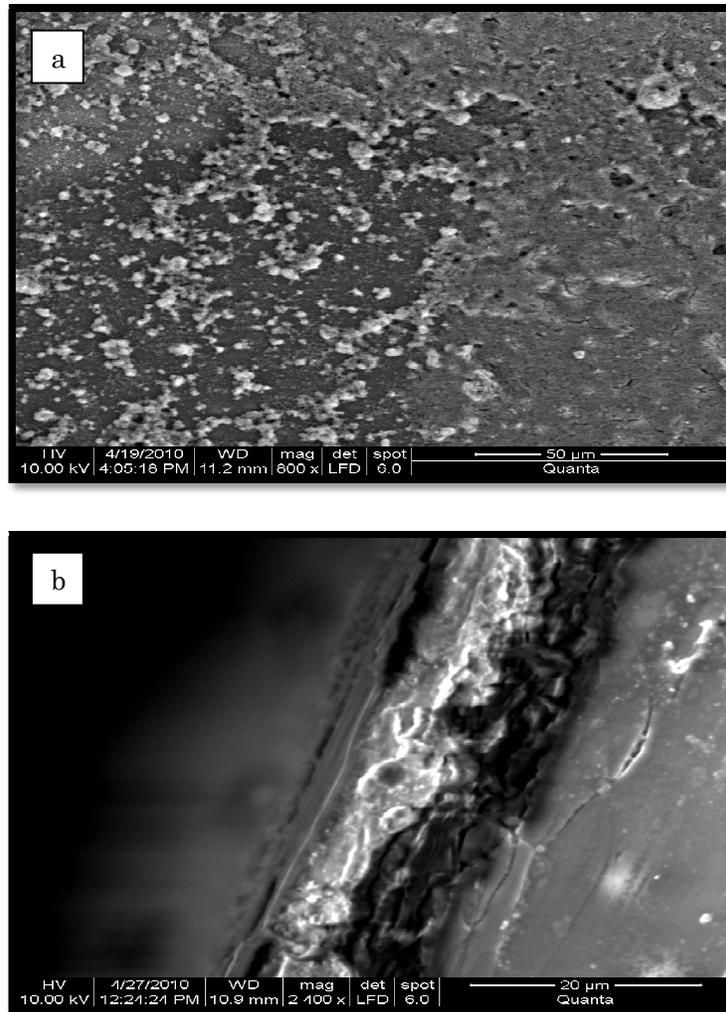
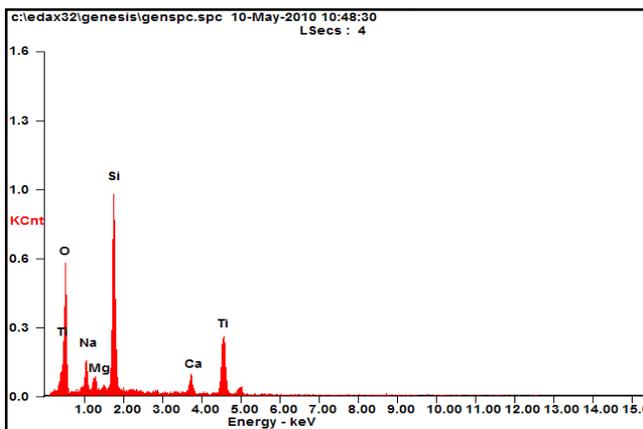


Figure 3-8 Micrographie MEB du revêtement composé de deux couches en  $TiO_2$  : (a) morphologie de dépôt, (b) section transversale.



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>OK</i>	41.17	59.36
<i>NaK</i>	05.73	05.75
<i>MgK</i>	01.71	01.62
<i>SiK</i>	23.94	19.66
<i>CaK</i>	04.02	02.31
<i>TiK</i>	23.43	11.28

Figure 3-9 Analyse EDX du revêtement composé de deux couches en  $TiO_2$

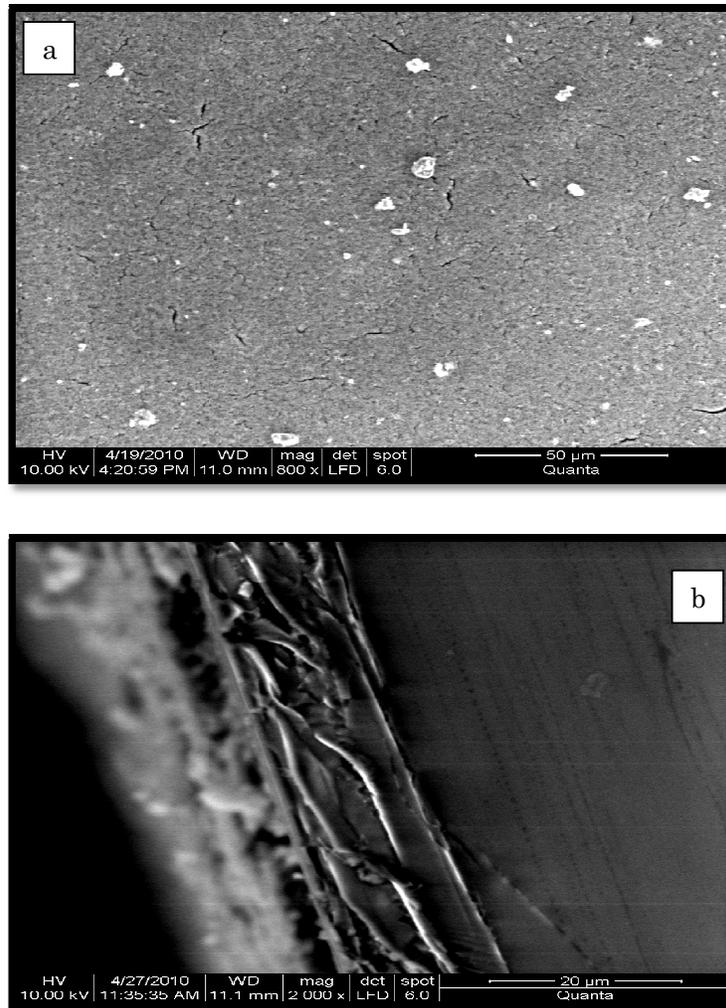
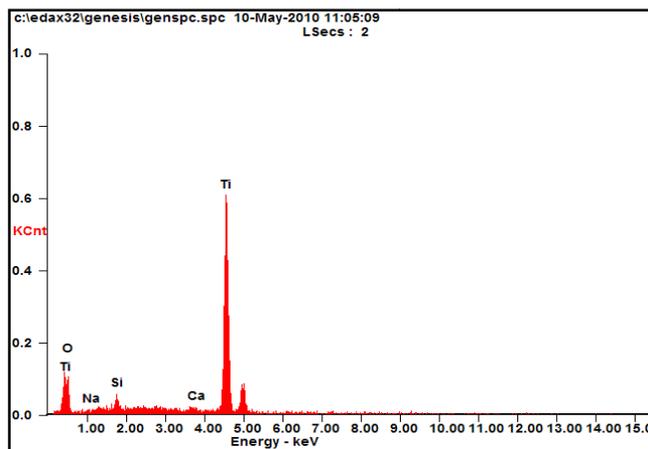


Figure 3-10 Micrographie MEB du revêtement composé de trois couches en  $TiO_2$  :  
 (a)morphologie de dépôt, (b)section transversale.



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>OK</i>	20.58	43.01
<i>NaK</i>	00.50	00.73
<i>SiK</i>	02.09	02.49
<i>CaK</i>	00.97	00.81
<i>TiK</i>	75.85	52.95

Figure 3-11 Analyse EDX du revêtement composé de trois couches en  $TiO_2$ .

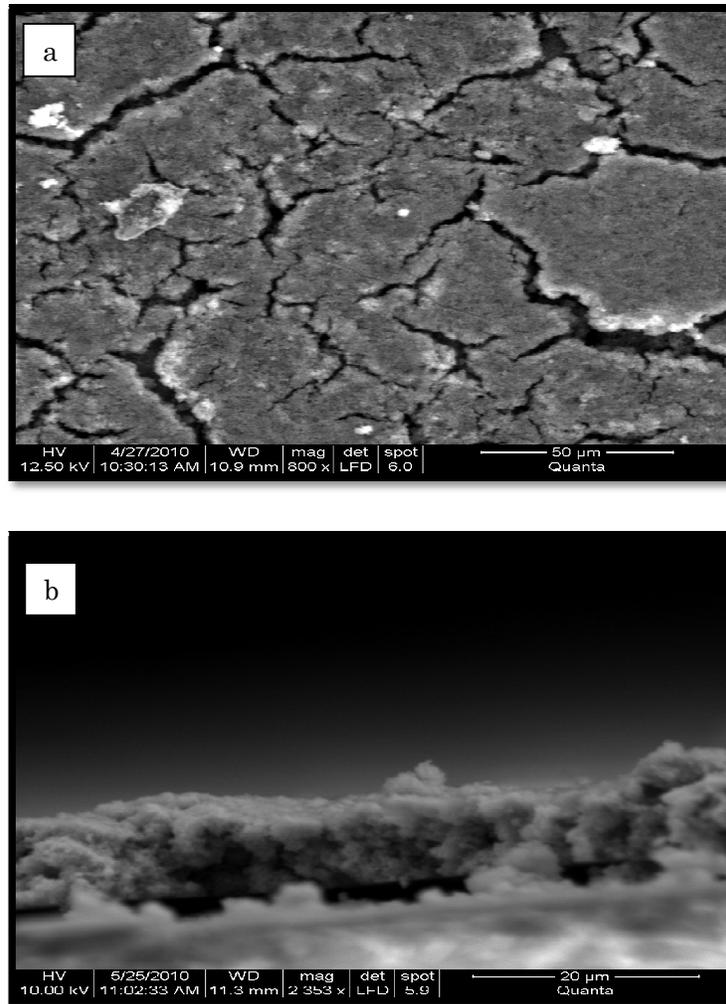
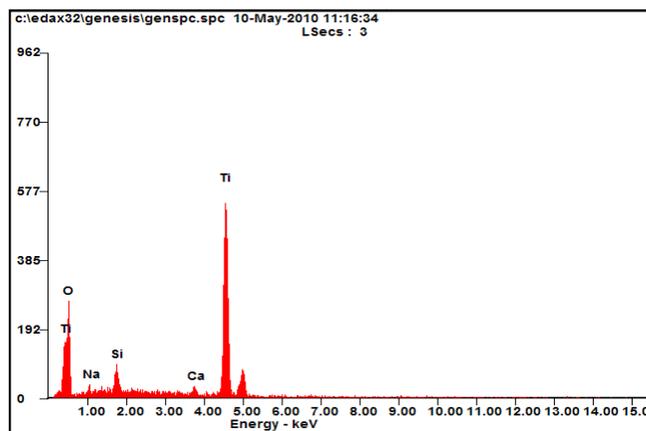


Figure 3-12 Micrographie MEB du revêtement composé de quatre couches en  $TiO_2$  : (a)morphologie de dépôt, (b) section transversale.



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>OK</i>	34.52	60.03
<i>NaK</i>	01.11	01.34
<i>SiK</i>	02.69	02.66
<i>CaK</i>	01.30	00.90
<i>TiK</i>	60.38	35.07

Figure 3-13 Analyse EDX du revêtement composé de quatre couches en  $TiO_2$

Les figures 3-8, 3-10 et 3-12 représentent des micrographies de surface et des coupes transversales des dépôts immobilisés sur les plaques en verre prises au microscope électronique à balayage (MEB). Ces micrographies montrent les dépôts de dioxyde de titane obtenus avec 2, 3 et 4 couches respectivement. On distingue une meilleure couverture de la surface de la plaque en verre et un dépôt plus homogène avec la superposition de 3 couches (figure 3-10) qu'avec 2 couches (figure 3-8). L'ajout de la quatrième couche conduit à une épaisseur du dépôt importante ce qui favorise l'apparition d'un grand nombre de fissures (figure 3-12). L'augmentation de l'épaisseur du dépôt par augmentation du nombre de couches déposées le fragilise et le rend plus facilement détachable du support (faible adhérence). L'analyse EDX des dépôts obtenus avec deux et trois couches de  $\text{TiO}_2$  (figure 3-9 et 3-11) montre bien que la concentration superficielle en  $\text{TiO}_2$  augmente lorsqu'on passe de 2 à 3 couches confirmant ainsi la meilleure couverture de la surface du substrat avec le dépôt à 3 couches en  $\text{TiO}_2$ . Le pourcentage de  $\text{TiO}_2$  trouvé dans les résultats de l'analyse EDX du revêtement constitué de quatre couches de dépôt est légèrement inférieur à celui obtenu avec trois couches (figure 3-13). Cette légère baisse est due à une augmentation de l'épaisseur du dépôt suite à son retraissement et la formation de fissures. Les coupes transversales (figures 3-8, 3-10 et 3-12) ont permis d'évaluer l'épaisseur des dépôts préparés. Des épaisseurs moyennes de 10,21  $\mu\text{m}$ , 13,44  $\mu\text{m}$  et 14,92  $\mu\text{m}$  ont été mesurées pour les dépôts de 2, 3 et 4 couches, respectivement.

Les mêmes résultats ont été rapportés par Khataee et al. [47] qui ont étudié la performance du  $\text{TiO}_2$  Millenium P500 immobilisé sur des plaques en verre vis-à-vis de la dégradation du colorant orange acide. Leur étude a montré que le dépôt formé à partir d'une seule couche de catalyseur ne couvre pas uniformément toute la surface du substrat. Par contre, l'ajout d'autres couches, permet de recouvrir totalement le substrat. Pour une meilleure couverture, ces auteurs ont travaillé avec des dépôts obtenus avec 3 couches.

Yu et al. [78] ont suivi la dégradation de l'orange de méthyle sur des films de  $\text{TiO}_2$  élaborés par sol gel sur du verre. Comme prévu, ils ont constaté l'augmentation des constantes de vitesses apparentes avec l'augmentation de l'épaisseur du film et du nombre de couches déposées (jusqu'à 15 couches). Ils rapportent également que les constantes de vitesse augmentent plus lentement lorsque le nombre de couches est supérieur à 5. Cet effet est dû principalement à :

- L'augmentation de la quantité de dioxyde de titane à participer à la réaction photocatalytique.
- L'agrégation et la croissance des particules de  $\text{TiO}_2$  dans le film qui a subi un traitement thermique à long terme ce qui engendre une diminution du nombre de sites actifs.
- L'augmentation de l'opacité des films de  $\text{TiO}_2$ , conduisant à une diminution dans le passage de l'irradiation à travers le film.

### 3.1.4 Influence de la molécule de colorant

L'élimination des trois colorants cibles choisis (JA28, VA25 et RR120) en présence des dépôts préparés en utilisant comme solvant l'eau et l'éthanol est montrée sur les figures 3-14 et 3-15, respectivement. Il est constaté que la concentration résiduelle de chaque colorant diminue de manière significative avec le temps d'irradiation de la plaque. Les résultats indiquent que le processus de photodégradation en présence du dioxyde de titane supporté sur le verre est efficace pour l'élimination des colorants industriels sous irradiation UVA. La dégradation du JB28 et du VA25 est importante contrairement au RR120 qui semble plus difficile à dégrader dans les conditions opératoires utilisées. Ce résultat est lié à la taille importante de la molécule du colorant RR120 dont la masse molaire est de 1463 comparée à celles des JB28 et VA25 dont les masses molaires sont 433 et 622.6 respectivement. Il semble donc d'après cette étude que la dégradation des molécules de colorant par voie photocatalytique est liée à la taille des molécules, ce qui rejoint les résultats rapportés par d'autres auteurs [91,102,103]. Ces derniers, expliquent qu'une plus grande taille moléculaire du colorant peut exiger de prolonger le temps d'expérimentation pour qu'il soit complètement photodégradé. Les intermédiaires produits dans leur processus de photodégradation augmentent et le nombre de sites actifs disponibles sur la surface du catalyseur pour l'adsorption des molécules de colorant diminuent avec l'allongement de la durée de l'expérience. Le nombre de sites actifs disponibles diminuent en raison de l'adsorption compétitive des colorants initiaux et des intermédiaires sur les particules de  $\text{TiO}_2$ .

Sur la surface des particules de  $\text{TiO}_2$ , les réactions suivantes peuvent se produire :

Colorant +  $\text{OH}^\cdot$  → produit de dégradation.

Colorant +  $\text{TiO}_2$  ( $h^+$ ) → produit d'oxydation.

Colorant +  $\text{TiO}_2$  ( $e^-$ ) → produit de réduction.

Dans l'étude de la photodégradation des colorants sur du  $\text{TiO}_2$  immobilisé sur du verre et éclairé par des lampes fluorescentes, Zainal et al. [104] ont constaté une meilleure élimination de l'orange de méthyle OM (98,5%) comparée à celles du bleu ciel Chicago (BCC), de l'indigo carmine (IC) et du bleu de méthylène. Le bleu ciel Chicago 6B (BCC) est le plus difficile à dégrader avec une efficacité d'élimination de seulement 60,3%. Quant à l'indigo carmine IC (92,4%) et le bleu méthylène BM (90,3%), leur taux d'élimination est du même ordre de grandeur que celle de l'OM. D'après ces auteurs c'est la grande taille de la molécule du BCC qui rend plus difficile sa dégradation  $\{M_{\text{BM}} = 319,00 \text{ g/mol}, M_{\text{OM}} = 327,34 \text{ g/mol}, M_{\text{IC}} = 466,36 \text{ g/mol}$  et  $M_{\text{BCC}} = 992,80 \text{ g/mol}\}$ . Ils ont déduit tout comme nous qu'une plus grande taille moléculaire du colorant peut exiger de prolonger le temps d'expérimentation pour qu'il soit complètement photodégradé. Vinu et

al. [105] ont eux aussi constaté que la dégradation des colorants acides et basiques dépend de la structure et du poids moléculaire du polluant.

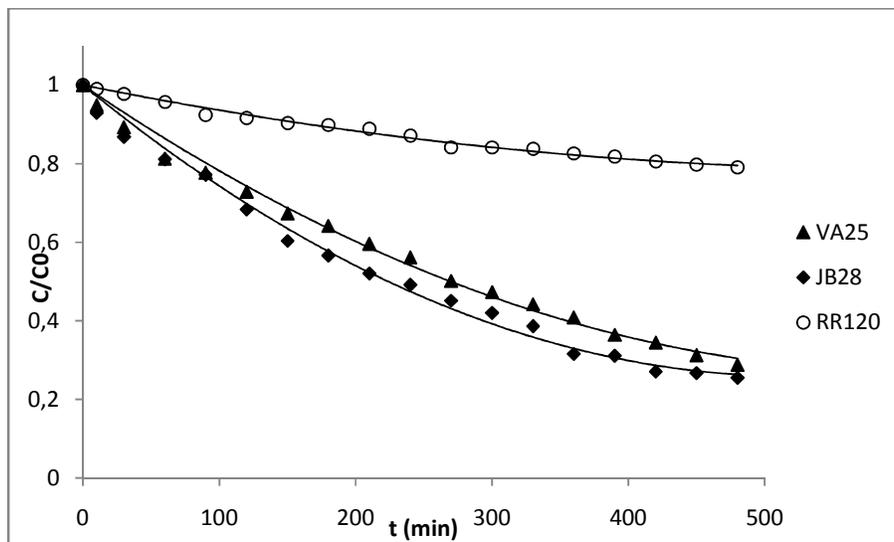


Figure 3-14 Effet du type de colorant sur la photodégradation. Solvant: eau, 3 couches de  $TiO_2$ ,  $T= 475^\circ C$ , 2 heures de calcination et  $C_0= 10$  mg/L.

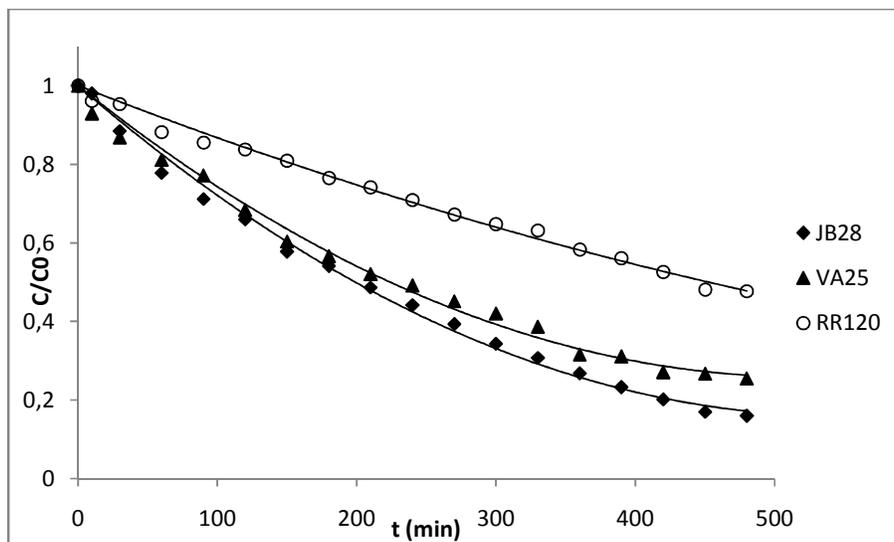
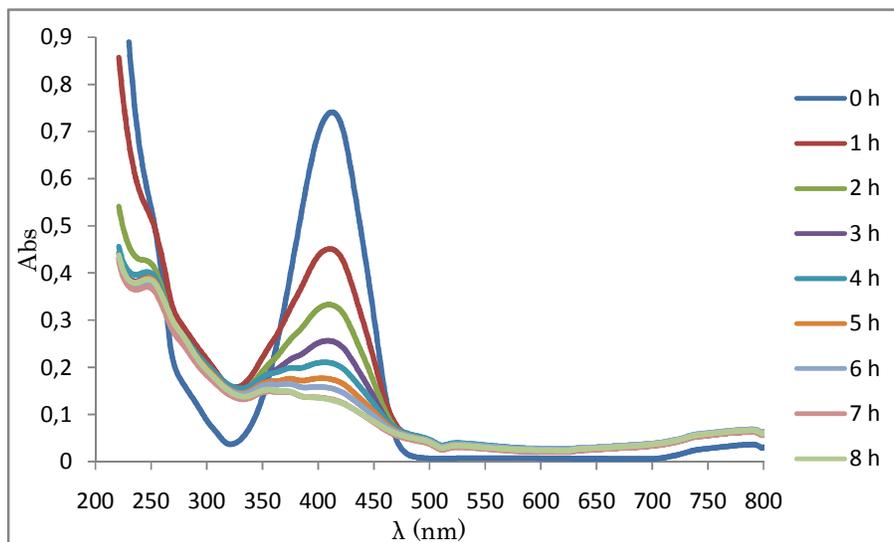


Figure 3-15 Effet du type de colorant sur la photodégradation. Solvant: éthanol, 3 couches de  $TiO_2$ ,  $T= 475^\circ C$ , 2 heures de calcination et  $C_0= 10$  mg/L.



**Figure 3-16** Spectres d'absorption du colorant JB28 pour 8 heures de photodégradation.

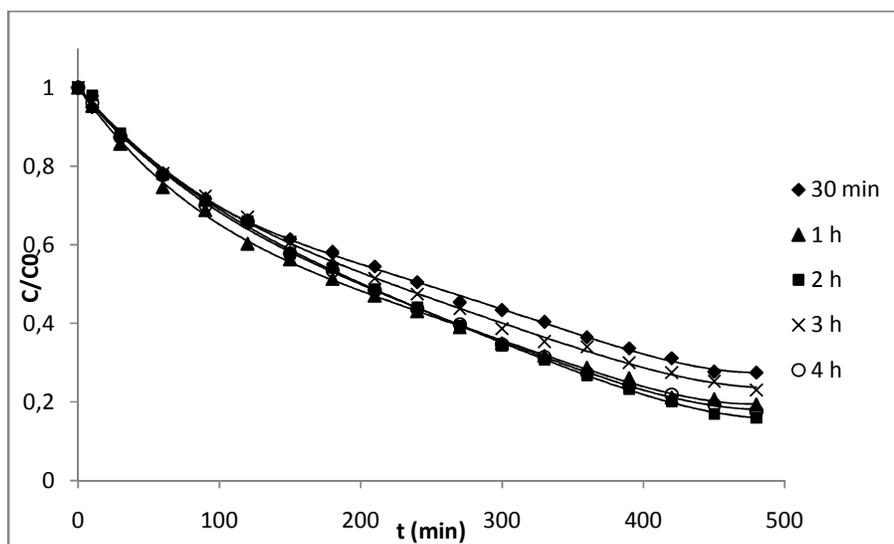
La couleur jaune du JB28 est le résultat de l'interaction entre une fonction azo ( $-N=N-$ ) et deux espèces aromatiques : un groupe accepteur qui est un noyau aromatique contenant groupe chromophore,  $-SO_3^-$ , et un groupe donneur qui comprend un noyau aromatique contenant un groupe auxochromique : chaîne latérale alkyle. Les changements dans les spectres d'absorption du colorant JB28 au cours du processus photocatalytique à des moments différents d'irradiation sont présentés sur la figure 3-16. La diminution du pic d'absorption du colorant à  $\lambda_{\max} = 412\text{nm}$  indique une décoloration rapide du JB28. Cette baisse pendant l'irradiation, exprime la perte de la conjugaison, en particulier le clivage à proximité de la liaison azoïque de la molécule organique. Les liaisons azoïque ( $-N=N-$ ) et carbone-azote ( $-CN-$ ) représentent les sites les plus actifs qui réagissent avec les oxydants forts ( $OH^\cdot$ ,  $h^+$ ) du catalyseur. L'apparition d'un pic au bout de 2 h d'irradiation à environ  $\lambda = 250\text{ nm}$ , correspond à la formation d'aromatiques issues de la dégradation du colorant [106-115].

### 3.1.5 Effet de la durée de calcination du dépôt

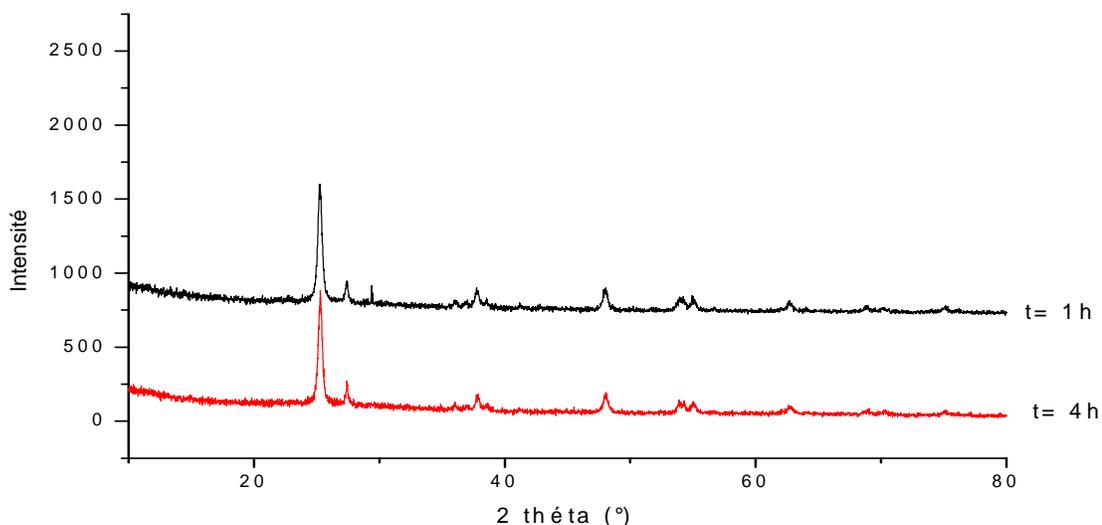
Pour suivre l'effet de la durée de calcination, cinq plaques revêtues de 3 couches de  $TiO_2$  calcinées à une température de  $475\text{ }^\circ\text{C}$  avec des durées qui varient entre 30 minutes et 4 heures, ont été testées vis-à-vis de la dégradation du colorant JB28 (figur 3-17).

L'augmentation de la durée de calcination de 30 min à 1 heure améliore le taux de dégradation de 73,64 % jusqu'à 82,55 %. L'accroissement de la durée de calcination au-delà d'une heure n'influe pas sur le taux de photodégradation du colorant. Ce qui est probablement dû à l'absence de changement de la structure du  $\text{TiO}_2$  lorsque la durée de calcination est augmentée de 1 à 4 h. en effet, les spectres DRX des dépôts obtenus avec 1 et 4 h de calcination sont présentés sur la figure 3-18. D'après cette analyse les dépôts de  $\text{TiO}_2$  sont composés de 80 % d'anatase et de 20 % de rutile.

Une durée de calcination d'une heure à 475 °C est suffisante pour fixer les particules de  $\text{TiO}_2$  sur le substrat. La faible durée de calcination trouvée permet de réduire le coût lié à l'élaboration de ces dépôts.



**Figure 3-17** Effet du temps de calcination du dépôt sur la photo dégradation du colorant JB28. Solvant : éthanol, 3 couches de dépôts,  $T = 475^\circ\text{C}$  et  $C_0 = 10\text{mg/L}$ .



**Figure 3-18** Spectres de DRX de dépôts de 3 couches en  $\text{TiO}_2$ , calcinés à  $T = 475$  °C pendant 1 heure et 4 heures.

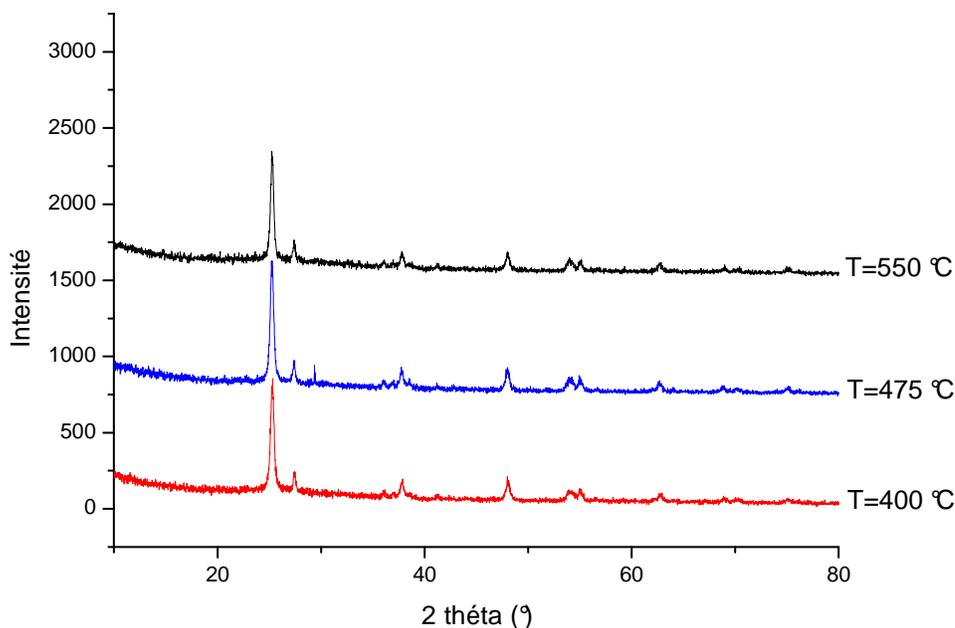
Tsoukleris et al. [50] ont eux aussi élaboré sur des billes en verre une fine couche de pâte de dioxyde de titane Degussa P25. Les dépôts ont été séchés à 120 °C pendant 15 min et calcinés à 450 °C pendant exactement 90 min. Ils ont remarqué que cette durée de traitement thermique est suffisante pour éliminer toutes les matières organiques et l'interconnexion (frittage) des nanoparticules du dioxyde de titane sur le substrat.

Behnajady et al. [61] rapportent une durée de calcination optimale de 3 heures à 480 °C pour la préparation de dépôts qui adhèrent sur des plaques en verre à partir de suspensions de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 dans l'eau ou l'alcool.

### 3.1.6 Effet de la température de calcination

La température de calcination du dépôt est connue pour avoir une influence déterminante sur la morphologie et la cristallinité du catalyseur. Pour suivre l'effet de la température de calcination sur le taux de dégradation du colorant jaune 28, des dépôts de trois couches de  $\text{TiO}_2$  ont été réalisés sur le substrat en verre en utilisant comme solvant l'éthanol. Après séchage, les plaques de verre revêtues de  $\text{TiO}_2$  sont calcinées à différentes températures. D'après la figure 3-19, le taux de dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la température de calcination. Durant le traitement thermique, les groupements OH à la surface du support en verre réagissent avec le catalyseur, créant ainsi un pont oxygène favorisant l'adhésion du catalyseur au support comme il est montré ci-dessous. C'est d'ailleurs pour cette raison que la surface du verre





**Figure 3-20** Spectres de DRX de dépôts de 3 couches en  $\text{TiO}_2$ , calcinés pendant 1 heure à des températures de 400, 475 et 550 °C.

Les dépôts sont composés de 80 % d'anatase et 20 % de rutile quelle que soit la température. Ce résultat paraît logique puisque la forme anatase ne se transforme en rutile qu'au delà d'une température de 600 °C.

Vincent et al. [116] ont procédé à un séchage à 100 °C pendant 1 h et un traitement thermique à 475 °C pendant 4 h afin d'assurer une bonne adhérence par formation de liaisons siloxane entre le  $\text{TiO}_2$  et les fibres de verre. Sur ces dépôts et sous rayonnement UVA, 77 % de photodégradation de l'acétone a été atteinte. Sur une plaque en verre, Arabatzis et al. [82] ont déposé un revêtement à base de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. Le film préparé a subi un séchage pendant 10 min et une calcination à une température de 450 °C pendant 30 min.

Cependant, il faut prendre en considération la déformation du verre sodo-calcique à haute température ; pour cela l'étude des paramètres photocatalytique est réalisée avec des dépôts calcinés à une température de 475°C.

## 3.2 Dégradation du colorant par photocatalyse

### 3.2.1 Adsorption et photolyse directe du colorant

Afin d'évaluer l'activité photocatalytique des dépôts préparés, des tests préliminaires de photolyse et d'adsorption ont été effectués afin d'obtenir des données de contrôle des expériences de photodégradation du colorant jaune 28. La photolyse et l'interaction directe des photons UV avec le colorant en présence d'une plaque en verre sans catalyseur. L'essai d'adsorption quant à lui a été effectué dans l'obscurité en utilisant une plaque comportant le dépôt de  $\text{TiO}_2$  préparé dans les conditions optimales. Les résultats présentés sur la figure 3-21 ont confirmé que l'adsorption du colorant est négligeable. Une petite partie de l'élimination (13,5%) du colorant est attribuable à la photolyse directe et la majeure partie de la dégradation du polluant est réalisée par photocatalyse [83, 117].

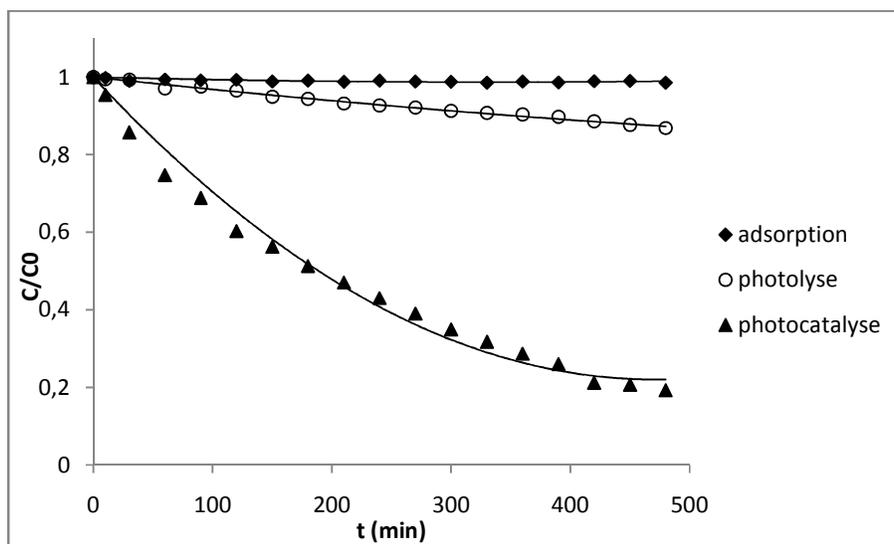
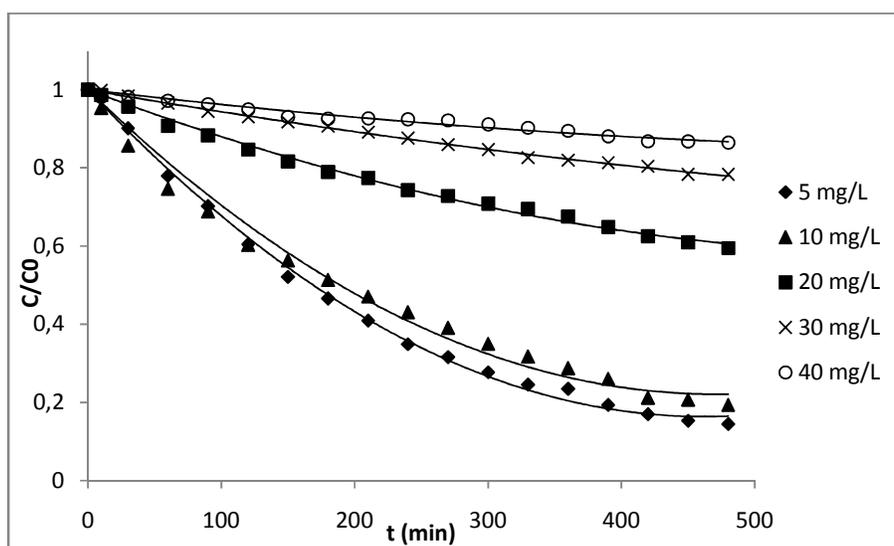


Figure 3-21 Effet de l'adsorption et de la photolyse sur la dégradation du colorant JB28.

### 3.2.2 Effet de la concentration initiale en polluant

La concentration initiale en colorant dans une réaction photocatalytique est également un facteur qui doit être pris en compte. Il est constaté d'après la figure 3-22 que le taux de dégradation du colorant diminue avec l'accroissement de la concentration initiale. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que pour des concentrations initiales élevées, plusieurs couches de colorants peuvent s'adsorber sur la surface du photocatalyseur, ce

qui rend l'accessibilité des photons au catalyseur plus difficile. Comme les photons atteignent difficilement la surface du photocatalyseur, la formation en surface des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\cdot$ , principaux oxydants entrant dans la réaction de dégradation du colorant diminue. Par conséquent, le taux de dégradation diminue. Une autre cause possible concernant la diminution du taux de dégradation du colorant, présent en forte concentration dans la solution, est attribuée à la compétition pouvant exister entre les molécules de colorant et les intermédiaires formés en nombre important suite à la dégradation du polluant pour l'occupation des sites actifs du photocatalyseur.



**Figure 3-22** Effet de la concentration initiale en colorant JB28 sur le taux de photo dégradation. 3 couches de dépôt, solvant : éthanol, T= 475°C et 1 heure de calcination

Les mêmes résultats ont été rapportés dans la littérature [84]. En effet, l'effet de la concentration initiale de trois colorants sur le pourcentage de dégradation a été étudié par Neppolian et al. [84]. Ils ont constaté que le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant (tableau 3-1).

**Tableau 3-1** influence de la concentration initiale sur la photodégradation des colorants.

Jaune 17		Rouge 2		Bleu 4	
C <sub>0</sub> (mg/L)	Dégradation(%)	C <sub>0</sub> (mg/L)	Dégradation(%)	C <sub>0</sub> (mg/L)	Dégradation(%)
8 x 10 <sup>-4</sup>	100	4,16 x 10 <sup>-4</sup>	100	1 x 10 <sup>-4</sup>	100
1,2 x 10 <sup>-3</sup>	57	1,25 x 10 <sup>-3</sup>	56	5 x 10 <sup>-4</sup>	36

L'explication possible de ce comportement est que la longueur du trajet des photons entrant dans la solution diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Comme l'irradiation et la quantité de catalyseur sont constants, les radicaux OH<sup>·</sup> formés sur la surface de TiO<sub>2</sub> sont également constants. Par conséquent, le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration des colorants.

La dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle et du bleu de méthylène a été réalisée par Andronic et al. [85] en faisant varier les concentrations initiales des colorants de 0,00625 mM à 0,05 mM. En augmentant la concentration des colorants, l'efficacité de la photodégradation diminue de 46 % jusqu'à 10 % et de 32 % jusqu'à 2,5 % pour l'orange de méthyle et du bleu de méthylène, respectivement. L'explication fournie est que l'augmentation de la concentration initiale en colorant provoque la diminution de la longueur du trajet des photons entrant dans la solution, avec une conséquence directe sur la formation des paires d'électron/trou.

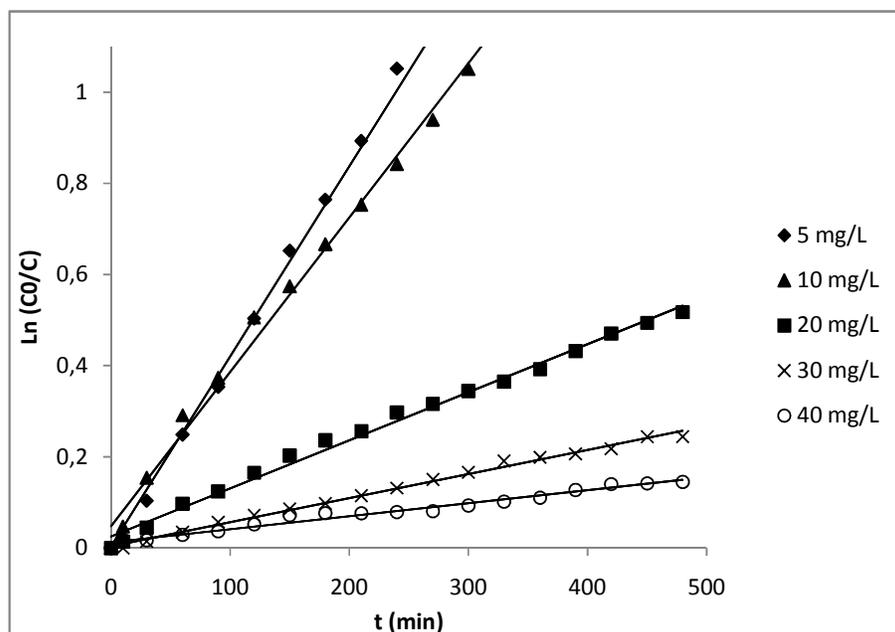
### 3.2.2.1 Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood

L'utilisation appropriée des modèles cinétiques pour l'interprétation des données expérimentales permet la conception et l'optimisation du photoréacteur.

La photocatalyse hétérogène suit généralement l'expression cinétique de Langmuir-Hinshelwood donnée par l'équation 3-1

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = k_r KC \quad 3-1$$

$$\ln \left( \frac{C_0}{C} \right) = k_r Kt = k_{app} t \quad 3-2$$



**Figure 3-23** Modèle cinétique du premier ordre pour la photodégradation du colorant JB28

Pour comprendre la cinétique de la réaction de la dégradation du colorant choisi, le modèle de premier ordre (équation 3-2) est généralement retrouvé pour de faibles concentrations initiales en polluant. La figure 3-23 montre la cinétique de la réaction de dégradation du colorant JB28 en solution. Comme on peut le voir, la dégradation de notre colorant suit parfaitement une cinétique de premier ordre. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression de (figure 3-23) sont résumées dans le tableau 3-2.

**Tableau 3-2** Constantes de vitesse obtenues à partir du modèle de premier ordre.

$C_0$ (mg /L)	$k_{app} \times 10^{-3}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
5	4,171	0,997
10	3,385	0,996
20	1,055	0,992
30	0,528	0,995
40	0,285	0,973

Mahmoodi et al. [86] ont suivi la dégradation photocatalytique de deux colorants textiles Bleu 8 et Bleu 220, par un système UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur du TiO<sub>2</sub> Degussa P25 immobilisé sur un réacteur photocatalytique. La diminution des concentrations des colorants obéit à un schéma linéaire vers l'écoulement du temps d'irradiation pour les différentes concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'analyse cinétique indique que les taux de décoloration photocatalytique des colorants peuvent être approchés par un modèle de pseudo-premier ordre [89, 90].

Le modèle de premier ordre a été observé par Nguyen-Phan et al. [87] lors de l'étude de photodégradation du bleu de méthylène, et par Zayani et al. [88] dans l'étude de photodégradation des colorants azoïques.

### 3.2.3 Effet du pH initial de la solution

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration du jaune 28, des expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes, allant de 4 à 9 pour une concentration initiale en colorant de 10 mg /L.

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de dégradation photocatalytique est très complexe en raison de ses multiples rôles. Tout d'abord, l'efficacité est liée aux propriétés basique et acide de la surface du TiO<sub>2</sub>. L'adsorption des molécules d'eau sur les sites du TiO<sub>2</sub> est suivie par la formation de l'hydroxyde de titane (Ti-OH) (figure 3.24).

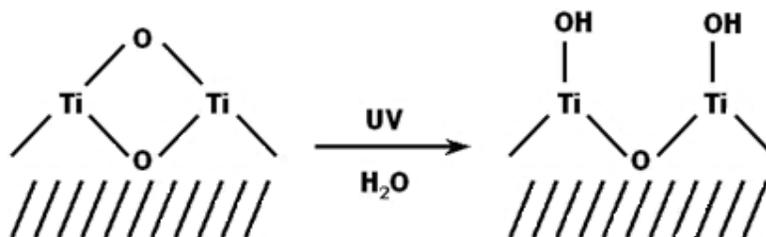
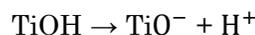


Figure 3-24 Adsorption d'eau à la surface du dioxyde de titane

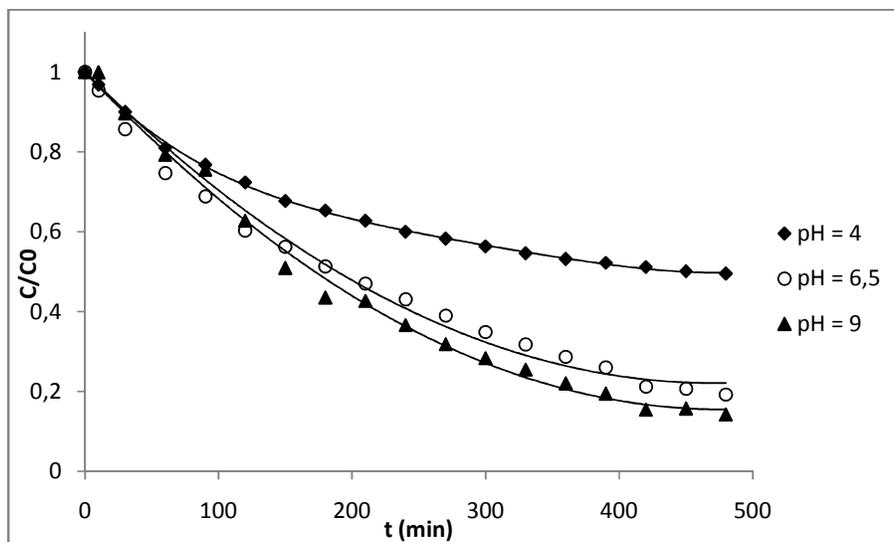
Grâce à un comportement amphotère de l'hydroxyde de titane, les deux cas suivants sont considérés comme des réactions d'équilibre (équations 3-4 et 3-5) :





3-5

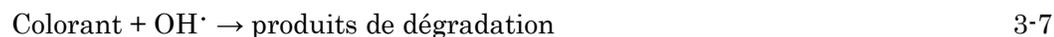
Nous avons constaté que le taux de photodégradation de notre colorant augmente avec l'augmentation du pH. La meilleure dégradation (87,2%) a été obtenue avec un pH de 9 (figure 3-25). Comme le colorant étudié est de nature cationique, il est évident que son adsorption sur la surface du photocatalyseur est moins importante en milieu acide à cause des forces de répulsion entre la surface du catalyseur et le colorant.



**Figure 3-25** Effet du pH initial sur la photodégradation du colorant JB28.

$C_0 = 10 \text{ mg/L}$ , 3 couches de dépôt, solvant : éthanol,  $T = 475^\circ\text{C}$  et 1 heure de calcination.

La plus grande efficacité de dégradation du colorant obtenue à pH alcalin (pH=9) est attribuée aux interactions électrostatiques attractives entre la surface du catalyseur négatif et le groupement ammonium positif du colorant cationique, ce qui conduit à une forte adsorption de ce dernier sur le catalyseur. La présence de grandes quantités d'ions  $\text{OH}^-$  sur la surface du catalyseur ainsi que dans le milieu réactionnel favorise la formation des radicaux  $\text{OH}^\cdot$ , qui est largement connue comme étant la principale espèce oxydante responsable du processus de dégradation.



Gozmen et al. [91] ont suivi la photodégradation de deux colorants basiques (cationiques) : le Rouge Basique 46 et le Jaune Basique 28 (RB46 et JB28). Ils ont constaté que l'adsorption des deux colorants sur la surface du photocatalyseur n'est pas

possible en milieu acide à cause des forces de répulsion qui existent entre la surface du  $\text{TiO}_2$  et les molécules des colorants. A pH plus élevé, comme 5.2, 6.1 et 7.0, ils ont observé la diminution de la dégradation des deux colorants. Ils expliquent ce phénomène par une agglomération des particules de  $\text{TiO}_2$  non chargées. D'autre part, les valeurs du taux de dégradation de JB28 à un pH de 8 est très proche de 71% après 10 min de traitement. En milieu basique, les radicaux hydroxyles sont produits sur la surface du catalyseur par la réaction suivante :



Les colorants cationiques tels que RB46 et JB28 peuvent être adsorbés sur la surface du  $\text{TiO}_2$  chargée négativement en milieu basique, parce que leurs charges négatives sont plus prononcées à des pH élevés. La plus grande efficacité de la dégradation des JB28 que RB46 à pH alcalin (pH 8) est attribuée à une interaction de type attractive entre les molécules du JB28 et du RB46 et la surface du photocatalyseur.

Kansal et al. [93] ont étudié l'effet du pH sur l'efficacité de la décoloration des solutions de l'Orange de Méthyle (OM) et de la Rhodamine 6G (R6G). Des expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes, allant de 2 à 10 avec une suspension en  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 à 1 et 0,5 g/L pour OM et R6G, respectivement. Ils ont observé l'augmentation de l'efficacité de décoloration des solutions traitées. Des maximums de dégradation à pH 10 pour R6G et pH 8 pour OM ont été obtenus. Pour OM, le taux de dégradation augmente avec l'augmentation du pH, présentant un maximum d'efficacité (98,5%) à pH 8. Au-delà de ce dernier et jusqu'à pH 10 le taux de dégradation est resté constant à 97,9 %. Sakthivel et al. [92] ont observé un comportement similaire dans leur étude sur le colorant acide Marron14.

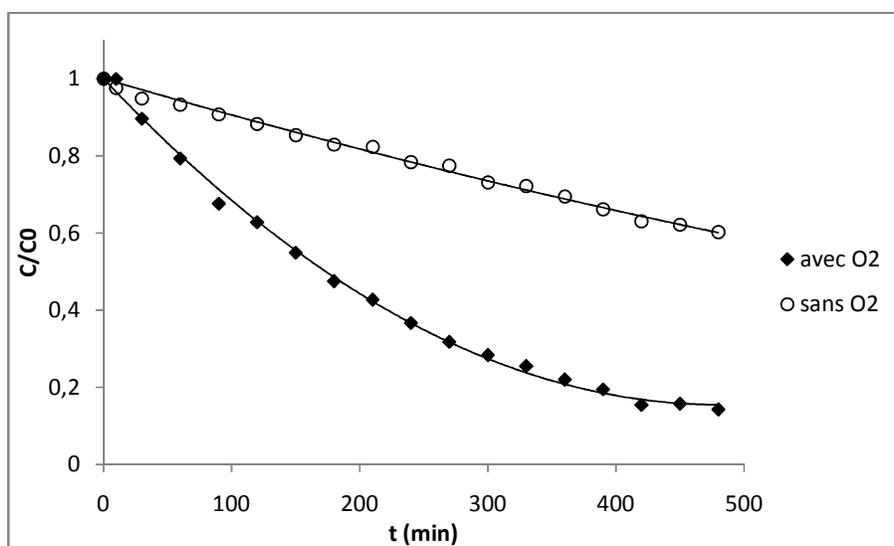
Jain et al. [94] ont suivi l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique de la rhodamine B en présence de  $\text{TiO}_2$  dans la gamme de pH compris entre 4,0 et 11,0. Ils ont constaté que le taux de dégradation demeure relativement constant de pH 2,0 à 6,7. En milieu alcalin ils ont observé une meilleure dégradation du colorant. Cela montre que le pH de la solution aqueuse de colorant a un effet positif sur le processus de dégradation par photocatalyse hétérogène en milieu neutre et alcalin.

L'efficacité de la photodégradation du Bleu de Victoria R (BVR) en fonction du pH a été étudiée par Mai et al. [95]. Ils ont rapporté que la constante de vitesse de dégradation du BVR augmente avec l'augmentation du pH. Dans des conditions acides, ils ont eu du mal à adsorber le colorant cationique BVR sur la surface du  $\text{TiO}_2$  chargée positivement. Avec des valeurs de pH plus élevées, ils ont observé une nette amélioration de son efficacité de dégradation. Cette amélioration est due à la formation d'espèces actives  $\text{OH}^\cdot$  en milieu alcalin et aux effets électrostatiques attractifs entre la surface de  $\text{TiO}_2$  chargée négativement et les groupements ammonium positifs des colorants cationiques.

Un effet similaire du pH sur l'adsorption et la réaction photocatalytique a été signalé par d'autres auteurs [96-98].

### 3.2.4 Effet de l'oxygénation de la solution

L'oxygène dissout dans l'eau accroît l'efficacité de dégradation photocatalytique du JB28 par inhibition de la recombinaison électron-trou. La quantité d'oxygène dissout dans la solution étant limitée, le barbotage de l'air est le moyen le plus simple de fournir des turbulences et une quantité suffisante en  $O_2$ . D'après la figure 3-26, l'oxygénation de la solution accroît considérablement la dégradation photocatalytique du colorant de 40,05 % sans  $O_2$ , jusqu'à 86,44 % avec une oxygénation en continu.



**Figure 3-26** Effet de l'oxygénation de la solution sur la photodégradation du colorant JB28.  $C_0 = 10$  mg/L, 3 couches de dépôt, solvant : éthanol,  $T = 550^\circ C$  et 1 heure de calcination.

Ling et al. [42] ont étudié l'effet du débit de barbotage de l'air sur la dégradation du phénol. Ils ont eux aussi retrouvé en l'absence d'oxygénation et pour des débits d'air de 1 et  $2,5$   $cm^3/s$  des durées de demi réaction de 95, 79 et 56 minutes, respectivement. D'après ces auteurs l'oxygénation de la solution évite la recombinaison des électrons-trou. Villacre et al. [99] ont remarqué l'augmentation de la dégradation photocatalytique du propanol par l'ajout de l'air et de l'oxygène respectivement. La présence d'oxygène améliore l'adsorption du polluant sur les trous positifs du catalyseur et favorise ainsi sa dégradation.

### 3.2.5 Effet de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Le peroxyde d'hydrogène est l'un des oxydants couramment utilisé dans les applications photocatalytiques. Il peut augmenter l'efficacité du processus et il a été testé avec un grand nombre de composés.

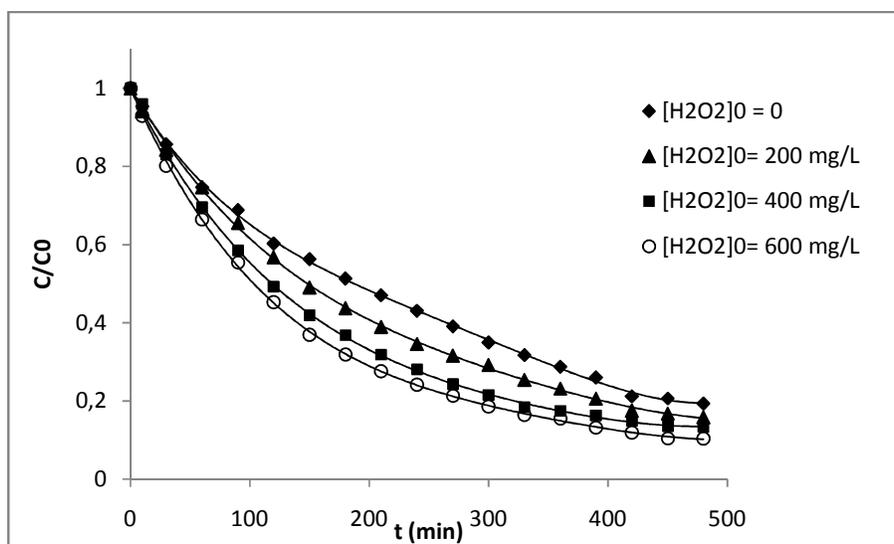
L'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été jugée bénéfique sur la dégradation de notre colorant (figure 3-27). Son effet dépend de sa concentration puisque le taux de dégradation du colorant passe de 81 % à 90,5 % lorsque l'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> passe de 0 à 600 mg/L. Cet effet bénéfique du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la dégradation des colorants, peut être facilement expliqué en termes de prévention de la recombinaison électron/ trou par la production des radicaux OH<sup>•</sup>. En raison de son caractère accepteur d'électrons, il réagit avec les électrons de la bande de conduction (équation 3-9) pour générer des radicaux hydroxyles, qui sont nécessaires à la photominéralisation des matières organiques polluantes :



Les réactions 3-10 et 3-11 peuvent produire les radicaux OH<sup>•</sup>



Cependant, l'augmentation du taux de dégradation n'est pas proportionnelle à la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En effet une très grande concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut conduire à une dimérisation des radicaux OH<sup>•</sup> présents en grande nombre dans la solution. Dans tous les cas, l'utilisation de peroxyde d'hydrogène doit être soigneusement étudiée, et il est fortement recommandé de traiter l'excédent en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avant l'élimination finale des eaux traitées.



**Figure 3-27** Effet de la concentration initiale en  $H_2O_2$  sur la photo dégradation du colorant JB28.  $C_0 = 10$  mg/L, 3 couches de dépôt, solvant : éthanol,  $T = 475^\circ C$  et 1 heure de calcination.

Behnajady et al. [100] ont remarqué l'augmentation de l'efficacité de décoloration de l'orange acide 7 avec l'augmentation de la concentration en  $H_2O_2$  de 100 à 500 mg/L. L'amélioration de la décoloration de l'OA7 est due à une augmentation de la concentration en radicaux hydroxyles jusqu'à une valeur critique. Au-delà de cette dernière, une augmentation de la concentration en  $H_2O_2$  conduit à deux effets opposés :

1. Plus la concentration en  $H_2O_2$  est élevée, plus la concentration en radicaux hydroxyles est grande. Par conséquent, le taux de dégradation augmente.
2. Lorsque  $H_2O_2$  est utilisé en excès, le radical hydroxyle réagit efficacement avec  $H_2O_2$  et produit  $HO_2\cdot$  et les radicaux  $OH\cdot$  en grande concentration se dimérisent en  $H_2O_2$ .

Mahmoodi et al. [86] ont étudié l'effet du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation de deux colorants industriels, bleu 8 et bleu 220 dans un réacteur cylindrique en Pyrex recouvert de  $TiO_2$  Degussa P25. Dans leurs travaux, ils ont constaté que le peroxyde d'hydrogène a des effets sur la décomposition de leurs colorants. Leur taux de dégradation est en augmentation avec la concentration en  $H_2O_2$ , mais d'après les constantes de vitesse trouvées, cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration en  $H_2O_2$  ( $K_{300} = 0,0762$  et  $K_{900} = 0,1076$  pour le bleu 8 ;  $K_{450} = 0,0667$  et  $K_{1200} = 0,0784$  pour le bleu 220). D'un point de vue économique, cette légère augmentation du taux de décoloration n'est pas justifiable.

Dans une autre étude concernant la dégradation photocatalytique du bleu acide 25 dans le même réacteur, Mahmoodi et al. [101] ont constaté un taux de décoloration qui croît lorsque la concentration en  $H_2O_2$  passe de 0 à une concentration optimale de 600 mg /L. Ils n'ont constaté aucune variation sensible du taux de décoloration lorsque la concentration en  $H_2O_2$  dépasse 600 mg/L. Ils ont conclu que le taux de dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration en  $H_2O_2$  jusqu'à une concentration optimale (600 mg/L).

### 3.3 Tests de reproductibilité, et durée de vie des dépôts de $TiO_2$

La reproductibilité de l'activité photocatalytique du dépôt de  $TiO_2$  Degussa P25 immobilisé sur la plaque en verre a été examinée afin de vérifier son utilisation potentielle dans des systèmes pratiques. Nous avons pour ce faire, suivi l'évolution du rendement de la photodégradation de notre colorant en réutilisant plusieurs fois la même plaque préparée avec trois couches de catalyseur et une calcination du dépôt à 475 °C. La plaque a été réutilisée sans aucun traitement préalable si ce n'est un lavage à l'eau avant d'envoyer la solution à traiter avec une concentration à 10 mg/L de colorant. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3-28. Ils montrent que les meilleurs rendements de dégradation sont obtenus avec des plaques non usagées (rendement supérieur à 80 %). Les rendements déterminés à partir des essais réalisés avec la même plaque usagée varient entre 48.02 et 66.44 %. En moyenne, le rendement sur les 8 essais effectués avec la même plaque est de 56 %. La baisse du rendement de la plaque est attribuée aux molécules de colorant adsorbées sur la plaque, non dégradées durant l'expérience précédente et non éliminées durant l'étape de lavage à l'eau.

Afin de confirmer ces résultats, nous avons procédé au lavage de la plaque utilisée 9 fois sous irradiation UV avec une eau à laquelle nous avons ajouté du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). L'utilisation de cette plaque pour la dégradation de notre colorant présent à 10 mg /L dans l'eau, a conduit à un rendement de dégradation de plus de 70 % (figure 3-29). Le lavage des plaques avec de l'eau additionnée de  $H_2O_2$  permet de les régénérer et de les réutiliser plusieurs fois. Il est nécessaire de rajouter que les différents essais et lavages n'altèrent en aucun cas le dépôt de catalyseur, ce qui confirme son excellente adhérence sur le verre.

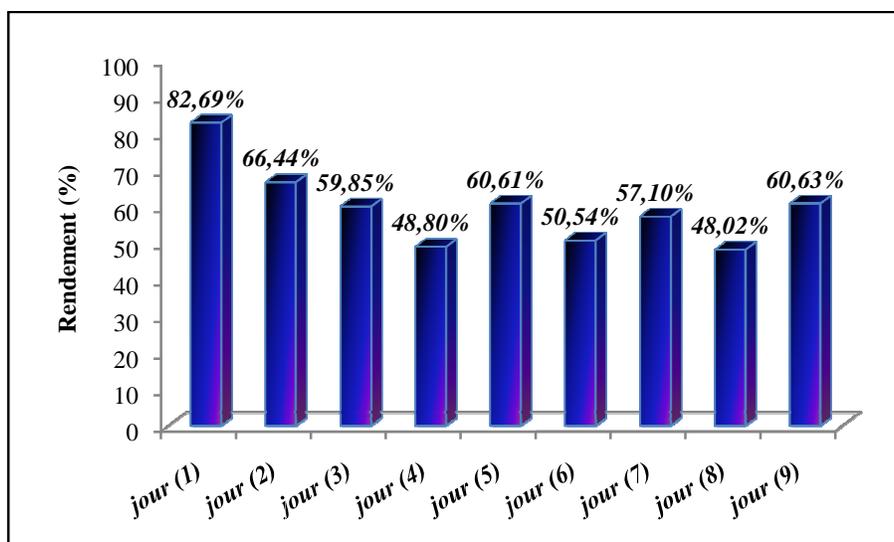


Figure 3-28 Durée de vie des plaques préparées

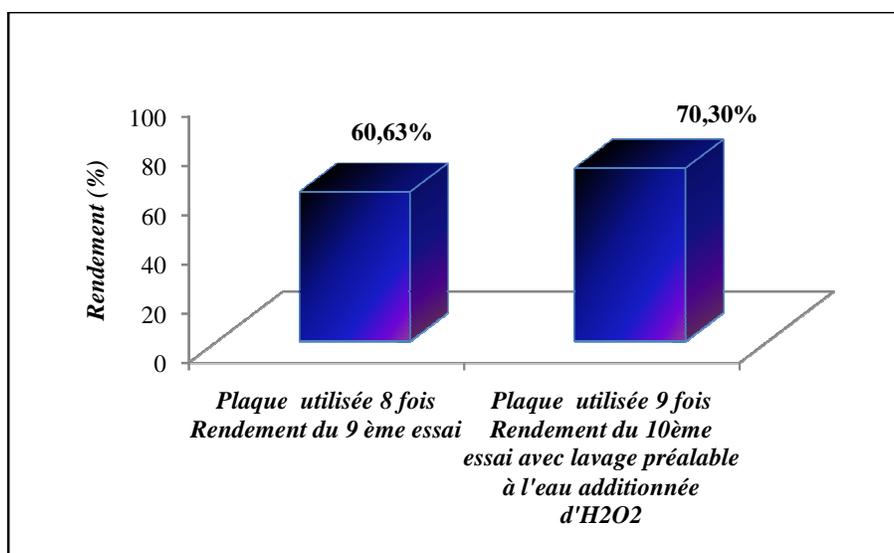


Figure 3-29 Influence du lavage de la plaque avec une solution eau/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le rendement photocatalytique du JB28.

Nos résultats rejoignent ceux de certains auteurs. En effet, Tsoukleris et al. [50] ont contrôlé en continu la durée de vie et la stabilité des dépôts TiO<sub>2</sub> Degussa P25 et du Tritton X100 utilisé comme liant élaborés sur des billes en verre. Ils ont observé qu'après 30 essais consécutifs, le photocatalyseur est resté actif.

Behnajady et al. [51] ont également vérifié la durée de vie du dépôt de  $\text{TiO}_2$  immobilisé sur du verre dans une étude concernant la photodégradation du colorant rouge acide 88. Ils ont rapporté des taux de photodégradation de 93 et 89 % pour le 1<sup>er</sup> et le 40<sup>ème</sup> essai respectivement.

### 3.4 Conclusion

Dans cette étude il a été montré que la photodégradation de polluants type colorants en présence du catalyseur immobilisé dépend aussi bien des paramètres de préparation des dépôts de  $\text{TiO}_2$  sur les plaques en verre que de la nature et taille des molécules dégradées et des paramètres opératoires. Le résultat intéressant et encourageant concerne la méthode de préparation de nos dépôts qui est plus économique que celles que nous avons rencontré dans la littérature (faibles température et durée de calcination). Les dépôts préparés adhèrent fortement au substrat choisi et sont facilement régénérables avec un simple lavage additionné de peroxyde d'hydrogène après leurs multiples utilisations.

## Conclusion générale

Ce travail portant sur la dégradation photocatalytique des colorants industriels en solution aqueuse sur le dioxyde de titane immobilisé sur des plaques en verre, a été réalisé au Laboratoire de Génie de l'Environnement du département de Génie des Procédés. Il avait pour principaux objectifs :

- La mise au point d'une technique permettant l'immobilisation du dioxyde de titane sur du verre ordinaire et l'optimisation des paramètres de dépôt du  $\text{TiO}_2$ .
- La conception et la réalisation d'un réacteur photochimique à lit fixe à l'échelle de laboratoire et l'étude de la dégradation photocatalytique des colorants en phase aqueuse ;
- la validation du dispositif expérimental par une étude de l'influence de certains paramètres sur le taux de dégradation des colorants, tels que le type de colorant, la concentration initiale en colorant, le pH de la solution, l'oxygénation de la solution et l'ajout du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Après avoir mis au point le principe d'immobilisation de la poudre de  $\text{TiO}_2$  sur les plaques en verre à l'aide d'expériences préliminaires, nous avons étudié l'influence des paramètres ayant une influence sur l'homogénéité, l'adhésion et l'efficacité de dégradation des colorants synthétiques par le dépôt de dioxyde de titane. Il a été montré que :

- Le solvant dans lequel la poudre de  $\text{TiO}_2$  est dispersée avant de l'étaler sur la surface de la plaque de verre, a une influence sur l'homogénéité du dépôt obtenu. En effet, les dépôts préparés en utilisant l'éthanol comme solvant, présentent une meilleure uniformité et activité catalytique quel que soit le colorant dégradé. Ce résultat a été attribué à la grande vitesse d'évaporation de ce solvant, ce qui ne laisse pas le temps aux particules de  $\text{TiO}_2$  de s'agglomérer et par conséquent de réduire la surface active du catalyseur.
- Le nombre de couches formant le dépôt a lui aussi un effet sur la morphologie du dépôt et son activité à dégrader les colorants. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec trois couches.

- L'augmentation de la température de calcination favorise l'adhésion du catalyseur sur le verre. Néanmoins, l'augmentation de la température au-delà de 475 °C, ne permet pas d'augmenter de manière significative le taux de dégradation des polluants testés. D'autre part, l'augmentation de la température au delà de 475 °C entraîne la déformation des plaques en verre. Pour ces raisons nous avons donc fixé la température de calcination à 475 °C.
- L'augmentation de la durée de la calcination au delà d'une heure n'a aucun effet sur la structure du TiO<sub>2</sub> ni sur le taux de dégradation du colorant.

L'étude de la photodégradation des colorants textiles a montré que la présence de l'oxygène dissout améliore considérablement leur taux de dégradation et que les solutions faiblement concentrées sont plus rapidement et mieux dégradées. Notons par ailleurs, qu'un pH basique accélère le processus de dégradation et que l'ajout du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> améliore le procédé d'élimination des polluants par voie photocatalytique.

La cinétique de dégradation photocatalytique du colorant jaune 28, a montré que la vitesse de dégradation du colorant suit une cinétique d'ordre 1 et que le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit de façon très satisfaisante la cinétique de dégradation de ce composé organique. L'application du modèle a montré que l'oxydation du polluant s'est produite essentiellement en phase adsorbée faisant intervenir, pour une large part, les radicaux OH<sup>·</sup> formés à la surface du semi-conducteur.

Le résultat le plus intéressant concerne la méthode de préparation de nos dépôts qui est plus économique que celles que nous avons rencontrées dans la littérature (faibles température et durée de calcination). Les dépôts préparés adhèrent fortement au substrat choisi et sont facilement régénérables avec un simple lavage additionné de peroxyde d'hydrogène après leurs multiples utilisations.

# Perspectives

Les perspectives dans ce type d'étude sont nombreuses et nous citons parmi elles :

- L'élaboration de dépôts de catalyseurs autre que le dioxyde de titane tel le ZnO;
- l'étude de la dégradation de polluants cibles sous rayonnement UV et/ou Visible ;
- la conception d'une installation permettant l'exploitation des rayonnements gratuits et inépuisables du soleil ;
- l'élaboration des dépôts de catalyseur sur différents substrats de différentes formes ;
- l'étude de l'influence du dopage sur le rendement photocatalytique du catalyseur ;
- comparer les taux de dégradation obtenus avec cette méthode et ceux obtenus avec un catalyseur déposé par la méthode sol-gel ;
- l'étude de la photodégradation de polluants issus des effluents industriels ;
- étude d'un couplage photocatalyse – biologique pour la dégradation de ces polluants ;
- Chercher la compréhension des mécanismes de dégradation des molécules cibles et la réaction cinétique. Identifier et caractériser les sous-produits de la réaction de dégradation des polluants.

# Bibliographie

---

- [1] M.A. Barakat, « *Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO<sub>2</sub> suspension* », Journal of Hydro-environment Research xx (2010) 1–6.
- [2] R.B.M. Bergamini, E.B. Azevedo, L.R. Raddi de Araújo, « *Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: Decolorization kinetics* », Chemical Engineering Journal 149 (2009) 215–220.
- [3] A.Z. Abdullah, P.Y. Ling, « *Heat treatment effects on the characteristics and sonocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> in the degradation of organic dyes in aqueous solution* », Journal of Hazardous Materials 173 (2010) 159–167.
- [4] D.I. Petkowicz, S.B.C. Pergher, C.D. Silva, Z.N. Rochac, J.H.Z. dos Santos, « *Catalytic photodegradation of dyes by in situ zeolite-supported titania* », Chemical Engineering Journal 158 (2010) 505–512.
- [5] E. Forgacs, T. Cserhatia, G. Orosb, « *Removal of synthetic dyes from waste waters: a review* », Environment International 30 (2004) 953– 971.
- [6] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, « *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery* » Catalysis Today 53 (1999) 51–59.
- [7] P. Bansal, D. Singh, D. Sud, « *Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension : Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS* », Separation and Purification Technology 72 (2010) 357–365.
- [8] X. Lu, L. Liu, R. Liu, J. Chen, « *Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes : A case study* », Desalination 258 (2010) 229–232.
- [9] J. Madhavan, F. Grieser, M. Ashokkumar, « *Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments* », Journal of Hazardous Materials 178 (2010) 202–208.
- [10] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, F.J. Rubio, A.I. Leal, « *The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxyl phenylacetic in aqueous solution* », Water Research 35 (2001) 1338–1343.
- [11] J.B. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres, « *In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the fenton reagent: A*

- potentially important new water treatment technology*» *Chemosphere* 45 (2001) 85–90.
- [12] E. R. Bandala, D. Martínez, E. Martínez, D. D. Dionysiou, « *Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes*», *Toxicon* 43 (2004) 829–832.
- [13] J.M. Peralta-Hernández, Y. Meas-Vong, F. J. Rodríguez, T. W. Chapman, M. I. Maldonado, L. A. Godínez, « *Photocatalytic properties of nano-structured TiO<sub>2</sub> - carbon films obtained by means of electrophoretic deposition*», *Water Research* 40 (2006) 1754–1762.
- [14] F. Ay, F. Kargi, « *Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment*», *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 622–627.
- [15] S.F. Kang, C.H. Liao, H.P. Hung, « *Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions*», *Journal of Hazardous Materials* 65 (1999) 317–333.
- [16] E. da Hora Machado, T. P. Xavier, D. R. de Souza, J. A. de Miranda, E. T. Fleury Mendonça Duarte, R. Ruggiero, L. de Oliveira, C. Sattler, « *Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water*», *Solar Energy* 77 (2004) 583–589.
- [17] J.M. Monteagudo, A. Durán, I. San Martín, M. Aguirre, « *Effect of light source on the catalytic degradation of protocatechuic acid in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process*», *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 486–495.
- [18] P. K. Malik, S. K. Sanyal, « *Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process*», *Separation and Purification Technology* 36 (2004) 167–175.
- [19] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul, « *Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent*» *Water Research* 35 (2001) 2129–2136.
- [20] F. Zhang, A. Yediler, X. Liang, A. Kettrup, « *Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed C.I. Reactive Red 120*», *Dyes and pigments* 60 (2004) 1–7.
- [21] A. Aleboyeh, Y. Moussa, H. Aleboyeh, « *The effect of operational parameters on UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decolourisation of Acid Blue 74*», *Dyes and Pigments* 66 (2005) 129–134.
- [22] S. M. Arruda, G.U. Souza, K. Angela, S. Bonilla, A. A. Ulson de Souza, « *Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment*», *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 35–42.

- [23] R. Sauleda, E. Brillas, « *Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with  $Fe^{2+}$  and UVA light* », Applied Catalysis B: Environmental 29 (2001) 135–145.
- [24] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, « *Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water* » journal of Hazardous Materials 92 (2002) 33–50.
- [25] K. Soutsas, V. Karayannis, I. Poulios, A. Riga, K. Ntampeglitis, X. Spiliotis, G. Papapolymerou, « *Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes* », Desalination 250 (2010) 345–350.
- [26] M. HOUMARD, Thèse de doctorat, « *Revetements sol gel  $TiO_2$   $SiO_2$  naturellement super hydrophiles visant à développer des surfaces a nettoyabilite accrue* », Grenoble, France (2009).
- [27] M.A. Rauf, S. Salman Ashraf, « *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution* », Chemical Engineering Journal 151 (2009) 10–18.
- [28] P.A. Pekakis, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, « *Treatment of textile dyehouse wastewater by  $TiO_2$  photocatalysis* », Water research 40 (2006) 1276 – 1286
- [29] F. Chen, X. Yang, H.K.C. Mak, Daniel W.T. Chan, « *Photocatalytic oxidation for antimicrobial control in built environment: A brief literature overview* », Building and Environment 45 (2010) 1747–1754.
- [30] A. Piscopo, Thèse de doctorat, « *Contribution a l'étude de la photocatalyse heterogene pour le traitement de l'eau* », Metz, France (2002).
- [31] F. Bosc, Thèse de doctorat, « *Synthese et caracterisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mesostructurées à base de  $TiO_2$  anatase* », Montpellier, France (2004).
- [32] Fujishima, A. Hashimoto, K. Watanabe, «  *$TiO_2$  Photocatalysis, fundamentals and applications* », T. Eds. BKC, Inc (2001) 176.
- [33] N. Tancredi, N. Medero, F. Möller, Javier P., C. Plada, T. Cordero, « *Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood* », Journal of Colloid and Interface Science 279 (2004) 357–363.
- [34] D.S. Muggli, L. Ding, « *Photocatalytic performance of sulfated  $TiO_2$  and Degussa P-25  $TiO_2$  during oxidation of organics* », Applied Catalysis B: Environmental 32 (2001) 181–194.

- [35] C. Sarantopoulos, Thèse de doctorat, «*Photocatalyseurs a base de  $TiO_2$  prepares par infiltration chimique en phase vapeur (cvi) sur supports microfibreux*», Toulouse, France (2007).
- [36] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, «*Morphology of a  $TiO_2$  Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases*», journal of Catalysis 203 (2001) 82–86.
- [37] L. Gomathi Devi, K. Mohan Reddy, «*Enhanced photocatalytic activity of silver metallized  $TiO_2$  particles in the degradation of an azo dye methyl orange: Characterization and activity at different pH values*», Applied Surface Science 256 (2010) 3116–3121.
- [38] W.S. Kuo, Y.H. Chiang, L.S. Lai, «*Solar photocatalysis of carbaryl rinsate promoted by dye photosensitization*», Dyes and Pigments 76 (2008) 82 – 87.
- [39] Y. Zhang, J. Wan, Y. Ke, «*A novel approach of preparing  $TiO_2$  films at low temperature and its application in photocatalytic degradation of methyl orange*», Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 750–754.
- [40] R.A. Damodar, S.J. You, «*Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5*», Separation and Purification Technology 71 (2010) 44–49.
- [41] S.N. Hosseini, S.M. Borghei, M. Vossoughi, N. Taghavinia, «*Immobilization of  $TiO_2$  on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol*», Applied Catalysis B: Environmental 74 (2007) 53–62.
- [42] C.M. Ling, A.R. Mohamed, S. Bhatia , «*Performance of photocatalytic reactors using immobilized  $TiO_2$  film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream*», Chemosphere 57 (2004) 547–554.
- [43] C.H. Chiou, C.Y. Wu, R.S. Juang, «*Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/ $TiO_2$  process*», Chemical Engineering Journal 139 (2008) 322–329.
- [44] M.R. Sohrabi, M. Ghavami, «*Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/ $TiO_2$ : Effect of operational parameters*», Journal of Hazardous Materials, 153 (2008) 1235–1239.
- [45] W. Chu, W.K. Choy, T.Y. So, «*The effect of solution pH and peroxide in the  $TiO_2$ -induced photocatalysis of chlorinated aniline*», Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 1235–1239.

- [46] C.C. Wang, C.K. Lee, M.D. Lyu, L.C. Juang, « *Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO<sub>2</sub> catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters* », Dyes and Pigments 76 (2008) 817–824.
- [47] A.R. Khataee, M.N. Pons, O. Zahraa, « *Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure* », Journal of Hazardous Materials, Volume (2009) 451–457.
- [48] M. Noorjahan, M.P. Reddy, V.D. Kumari, « *Photocatalytic degradation of H-acid over a novel TiO<sub>2</sub> thin film fixed bed reactor and in aqueous suspension* » Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry 156 (2003) 179–187.
- [49] H. Wang, Z. Wu, W. Zhao, B. Guan « *Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO<sub>2</sub> loading on woven glass fabric* », Chemosphere 66 (2007) 185–190.
- [50] D.S. Tsoukleris, T. Maggos, C. Vassilakos, P. Falaras, « *Photocatalytic degradation of volatile organics on TiO<sub>2</sub> embedded glass spherules* », Catalysis Today 129 (2007) 96–101.
- [51] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Mirzamohammady, « *Increasing photoactivity of titanium dioxide immobilized on glass plate with optimization of heat attachment method parameters* » Journal of Hazardous Materials 160 (2008) 508–513.
- [52] S. Sallard, Thèse de doctorat, « *Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalite des xerogels* », Cachan, France (2004).
- [53] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, « *Photocatalytic thin films of TiO<sub>2</sub> formed by sol gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor* », Thin Solid Films 516 (2008) 3802–3807.
- [54] J. Yu, X. Zhao, « *Effect of surface treatment on the photocatalytic activity and hydrophilic property of the sol gel derived TiO<sub>2</sub> thin films* », Materials Research Bulletin 36 (2001) 97–107.
- [55] J. Tschirch, D. Bahnemann, M. Wark, « *A comparative study into the photocatalytic properties of thin mesoporous layers of TiO<sub>2</sub> with controlled mesoporosity* » Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 194 (2008) 181–188.
- [56] S. Gelover, P. Mondragón, A. Jiménez, « *Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination* », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 165 (2004) 241–246.

- [57] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, « Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method », *Thin Solid Films* 379 (2000) 7–14.
- [58] N. Arconada, A. Durán, S. Suárez, R. Portela, « Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO<sub>2</sub> anatase thin films prepared by sol gel », *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (2009) 1–7.
- [59] P.F. Lee, X. Zhang, D.D. Sun, J. Du, J.O. Leckie, « *Synthesis of bimodal porous structured TiO<sub>2</sub> microsphere with high photocatalytic activity for water treatment* », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 324 (2008) 202–207.
- [60] R. Matthews, « *Photocatalysis in water purification : possibilites, problems and prospects, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* », Science Publishers (1993).
- [61] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani, « *Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO<sub>2</sub> on glass plates* », *Chemical Engineering Journal* 127 (2007) 167–176.
- [62] I.N. Martyanov, K.J. Klabunde, « *Comparative study of TiO<sub>2</sub> particles in powder form and as a thin nanostructured film on quartz* » *Journal of Catalysis* 225 (2004) 408–416.
- [63] S. Mozia, M. Tomaszewska, A.W. Morawski, « *Photodegradation of azo dye Acid Red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO<sub>2</sub> bed* » *Dyes and Pigments* 75 (2007) 60–66.
- [64] A. Danion, J. Disdier, C. Guillard, N. Jaffrezic-Renault, « *Malic acid photocatalytic degradation using a TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber reactor* » *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 190 (2007) 135–140.
- [65] L.L.P. Lim, R.J. Lynch, « *Comparison of simple and economical photocatalyst immobilisation procedures* », *Applied Catalysis A: General* 365 (2009) 214–221.
- [66] R. Scotti, M. D'Arienzo, F. Morazzoni, I.R. Bellobono, « *Immobilization of hydrothermally produced TiO<sub>2</sub> with different phase composition for photocatalytic degradation of phenol* » *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 323–330.
- [67] F.D. Duminica, F. Maury, R. Hausbrand, « *Growth of TiO<sub>2</sub> thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications* », *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 9304–9308.

- [68] Y. Chen, D.D. Dionysiou, « *Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO<sub>2</sub> films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method*», Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 244 (2006) 73–82.
- [69] S.Z. Chen, P.Y. Zhang, W.P. Zhu, L. Chen, S.M. Xu, « *Deactivation of TiO<sub>2</sub> photocatalytic films loaded on aluminium: XPS and AFM analyses*» Applied Surface Science 252 (2006) 7532–7538.
- [70] M.I. Franch, J. Peral, X. Domènech, R.F. Howe, J.A. Ayllón, « *Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by adsorbed aluminium(III)*» Applied Catalysis B: Environmental 55 (2005) 105–113.
- [71] B. Sánchez, J.M. Coronado, R. Candal, R. Portela, I. Tejedor, M.A. Anderson, D. Tompkins, T. Lee, « *Preparation of TiO<sub>2</sub> coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase*», Applied Catalysis B: Environmental 66 (2006) 295–301.
- [72] L. Rizzo, J. Koch, V. Belgiorno, M.A. Anderson, « *Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO<sub>2</sub> nanofilm*», Desalination 211 (2007) 1–9.
- [73] E. Carpio, P. Zúñiga, S. Ponce, J. Solis, J. Rodriguez, W. Estrada, « *Photocatalytic degradation of phenol using TiO<sub>2</sub> nanocrystals supported on activated carbon*», Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 228 (2005) 293–298.
- [74] B. Zhu, L. Zou, « *Trapping and decomposing of color compounds from recycled water by TiO<sub>2</sub> coated activated carbon*» Journal of Environmental Management 90 (2009) 3217–3225.
- [75] K.V. Subba Rao, A. Rachel, M. Subrahmanyam, P. Boule, « *Immobilization of TiO<sub>2</sub> on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants*», Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003) 77–85.
- [76] M. Subrahmanyam, P. Boule, V. Durga Kumari, D. Naveen Kumar, M. Sancelme, A. Rachel, « *Pumice stone supported titanium dioxide for removal of pathogen in drinking water and recalcitrant in wastewater*», Solar Energy 82 (2008) 1099–1106.
- [77] Xiujian Zhao, Qingnan Zhao, Jiaguo Yu, Baoshun Liu, « *Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses*», Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 1424–1430.
- [78] J. Yu, X. Zhao, « *Effect of surface treatment on the photocatalytic activity and hydrophilic property of the sol gel derived TiO<sub>2</sub>*», Materials Research Bulletin 36 (2001) 97–107.

- [79] J. C. Yu, J. Yu, J. Zha, « *Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO<sub>2</sub> thin films by sulfuric acid treatment* », Applied Catalysis B: Environmental 36 (2002) 31–43.
- [80] X. Xinyan, L. Dongliang, Z. Huiping, C. Huanqin, « *Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity for formaldehyde and methyl orange degradation* », Front. Chem. Eng. China (2007) 178–183.
- [81] A. Alinsafi, F. Evenou, E.M. Abdulkarim, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine, « *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis* », Dyes and Pigments 74 (2007) 439–445.
- [82] I. M. Arabatzis, S. Antonaraki, T. Stergiopoulos, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, M. C. Bernard, P. Falaras, « *Preparation characterisation and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO<sub>2</sub> catalysts towards 3,5 dichlorophenol degradation* », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 149 (2002) 237–245.
- [83] Z. Zainal, L.K. Hui, M.Z. Hussein, Y.H. Taufiq-Yap, A.H. Abdullah, I. Ramli, « *Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps* », Journal of Hazardous Materials 125 (2005) 113–120.
- [84] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, Banumathi Arabindoo, V. Murugesan, « *Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes* » Journal of Hazardous Materials 89 (2002) 303–317.
- [85] L. Andronic, A. Enesca, C. Vladuta, A. Duta, « *Photocatalytic activity of cadmium doped TiO<sub>2</sub> films for photocatalytic degradation of dyes* », Chemical Engineering Journal 152 (2009) 64–71.
- [86] N.M. Mahmoodi, M. Arami, N.Y. Limaee, N.S. Tabrizi, « *Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor* », Journal of Colloid and Interface Science 295 (2006) 159–164.
- [87] T.D. Nguyen-Phan, V.H. Pham, T.V. Cuong, S.H. Hahn, « *Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanostructured films by spray deposition with high photocatalytic activity of methylene blue* », Materials Letters 64 (2010) 1387–1390.
- [88] G. Zayania, L. Bousselmia, F. Mhennib, A. Ghrabia, « *Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor* », Desalination 246 (2009) 344–352.
- [89] S. Kment, P. Kluson, H. Bartkova, J. Krysa, O. Churpita, M. Cada, P. Virostko, M. Kohout, Z. Hubicka, « *Advanced methods for titanium (IV) oxide thin functional coatings* », Surface and Coatings Technology 202 (2008) 2379–2383.

- [90] H.Y. Xu, Z. Zheng, G.J. Mao, « *Enhanced photocatalytic discoloration of acid fuchsine wastewater by TiO<sub>2</sub>/schorl composite catalyst* », Journal of Hazardous Materials 175 (2010) 658–665.
- [91] B. Gözmen, M. Turabik, A. Hesenov, « *Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO<sub>2</sub>/periodate system* », Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 1487–1495.
- [92] A. Sakthivel, B. Neppolian, B.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, « *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>* », Sol Energie 77 (2003) 65–82.
- [93] S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud, « *Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts* », Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 581–590.
- [94] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, « *Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments* », Journal of Environmental Management 85 (2007) 956–964.
- [95] F.D. Mai, C.S. Lu, C.W. Wu, C.H. Huang, J.Y. Chen, C.C. Chen, « *Mechanisms of photocatalytic degradation of Victoria Blue R using nano-TiO<sub>2</sub>* », Separation and Purification Technology 62 (2008) 423–436.
- [96] C.C. Chen, C.S. Lu, « *Mechanistic studies of the photocatalytic degradation of methyl green: an investigation of products of the decomposition processes* », Environnement Science Technologie 41 (2007) 4389–4396.
- [97] W. Chu, W.K. Choy, T.Y. So, « *The effect of solution pH and peroxide in the TiO<sub>2</sub>-induced photocatalysis of chlorinated aniline* », Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 86–91.
- [98] K. Sahel, N. Perol, F. Dappozze, M. Bouhent, Z. Derriche, C. Guillar, « *Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5)* », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry xxx (2010) xxx–xxx.
- [99] R. Villacres, S. Ikeda, T. Torimoto, B. Ohtani, « *Development of a novel photocatalytic reaction system for oxidative decomposition of volatile organic compounds in water with enhanced aeration* », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 160 (2003) 121–126.
- [100] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Vahid, « *Design equation with mathematical kinetic modeling for photooxidative degradation of C.I. Acid Orange 7* »

- in an annular continuous-flow photoreactor*», *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 168–173.
- [101] N.M. Mahmoodi, M. Arami, « *Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis* », *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 94 (2009) 20–24.
- [102] I.H. Cho, K.D. Zoh, « *Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO<sub>2</sub>/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design* », *Dyes and Pigments* 75 (2007) 533–543.
- [103] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, « *Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO<sub>2</sub>* », *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 304–313.
- [104] Z. Zainal, L.K. Hui, M.Z. Hussein, Y.H. Taufiq-Yap, A.H. Abdullah, I. Ramli, « *Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps* », *Journal of Hazardous Materials* B125 (2005) 113–120.
- [105] R. Vinu, Spurti U. Akki, Giridhar Madras, « *Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO<sub>2</sub>* », *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 765–773.
- [106] A.R. Khataee, M.N. Pons, O. Zahraa, « *Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation : Influence of dye molecular structure* », *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 451-457.
- [107] F. Harrelkas, A. Paulo, M.M. Alves, L. El Khadir, O. Zahraa, M.N. Pons, F.P. van der Zee, « *Photocatalytic and combined anaerobic–photocatalytic treatment of textile dyes* », *Chemosphere* 72 (2008) 1816–1822.
- [108] Y. Liu, X. Chen, J. Li, C. Burda, « *Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalysts* », *Chemosphere* 61 (2005) 11–18.
- [109] R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, R. Passino, A. Agostiano, « *Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO<sub>2</sub>* », *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (2005) 81-91.
- [110] C.H. Wu, « *Comparison of azo dye degradation efficiency using UV/single semiconductor and UV/coupled semiconductor systems* », *Chemosphere* 57 (2004) 601–608.

- [111] C.G. Silva, W. Wang, J.L. Faria, « *Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation* », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181 (2006) 314–324.
- [112] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, « *TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review* », Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 1–14.
- [113] C. Hu, J. Yu, Z. Hao, P.K. Wong, « *Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions* », Applied Catalysis B: Environmental 42 (2003) 47–55.
- [114] M.H. Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi, « *The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions* », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 172 (2005) 89–96.
- [115] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, « *Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions* », Applied Catalysis B: Environmental 40 (2003) 271–286.
- [116] G. Vincent, A. Queffeuilou, P.M. Marquaire, O. Zahraa, « *Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK)* », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 191 (2007) 42–50.
- [117] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, « *Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen* », Applied Catalysis B: Environmental 51 (2004) 183–194.

# Résumé

L'objectif de cette étude est de développer et d'étudier un photoréacteur avec catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) immobilisé sur une plaque en verre. Une technique permettant l'immobilisation du dioxyde de titane sur du verre ordinaire et l'optimisation des paramètres tels que le type de solvant dans lequel a lieu la dispersion du  $\text{TiO}_2$ , le nombre de couches de catalyseur déposées sur le substrat, la température et la durée de calcination du dépôt sur ses caractéristiques physico-chimiques et sa capacité à dégrader des colorants textiles ont été étudiés et optimisés. Une procédure d'immobilisation du catalyseur sur du verre a été proposée.

La validation du dispositif expérimental par une étude de la dégradation de quelques colorants synthétiques a été réalisée. Dans cette étude, il a été montré que la photodégradation des colorants modèles en présence du catalyseur immobilisé dépend des paramètres de préparation des dépôts de  $\text{TiO}_2$  sur les plaques en verre, de la nature et la taille des molécules dégradées et des paramètres opératoires. Les multiples essais réalisés avec la même plaque a permis de montrer que les dépôts préparés adhèrent fortement au substrat choisi et sont facilement régénérables avec un simple lavage additionné de peroxyde d'hydrogène.

**Mots clés :** Photocatalyse hétérogène,  $\text{TiO}_2$ , colorant, catalyseur immobilisé, verre.

# Abstract

In the present work the optimization attachment method for increasing photoactivity of immobilized  $\text{TiO}_2$  on glass plate was investigated. Results show that  $\text{TiO}_2$  immobilization replications, immobilization temperature and solvent type are very effective on the photoactivity of immobilized  $\text{TiO}_2$  on glass plate on the removal of textile dyes and optimizing these parameters increases the photoactivity of immobilized catalyst. In other step, the effect of operational parameters such as initial concentration of dye, initial pH of solution and initial concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on the removal of Basic Yellow 28 was investigated with three times immobilized  $\text{TiO}_2$  on glass plate. Results show that removal rate decreases with increasing initial concentration of YB28 but increases with increasing initial concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Keywords :** Heterogeneous photocatalysis,  $\text{TiO}_2$ , dye, catalyst immobilized, glass.