

Optimisation des Paramètres Opératoires Influençant l'Activité Photocatalytique de Dioxyde de Titane Utilisé Comme Photocatalyseur pour l'Élimination de Méthyle Orange

*N. Alaounia, M. Ouchefoun^{*a}, Y.Djaoued^b*

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié l'efficacité photocatalytique de dioxyde de titane préparé sur la photodégradation de colorant. L'élimination du polluant en présence d'une suspension aqueuse de TiO_2 a été conduite dans un réacteur à deux lampes UV. La cinétique de photodégradation du polluant dépend de la concentration initiale en colorant, et de la concentration initiale de TiO_2 . La présence de NaCl défavorise la photodégradation du colorant. Cependant, l'addition de peroxyde d'hydrogène augmente la cinétique de photodégradation du colorant.

N. Alaounia, Laboratoire génie de l'environnement. Département génie des procédés. Faculté des sciences de L'ingénieur. Université Badji Mokhtar Annaba
E-mail: alaounianadjette@yahoo.fr

M. Ouchefoun, Laboratoire génie de l'environnement. Département génie des procédés. Faculté des sciences de L'ingénieur. Université Badji Mokhtar Annaba
E-mail: ouchefoun@univ-annaba.org

Y.Djaoued, Laboratoire de micro-spectroscopies raman et fir. Université de moncton-campus de shippagan, Canada

1. Introduction

Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile [1].

Ces colorants sont classés en deux grandes familles: les colorants solubles dans l'eau et les colorants insolubles dans l'eau. Les premiers sont responsables d'un problème délicat car les traitements classiques des eaux ayant servi dans les bains de teinture n'assurent pas une épuration satisfaisante. La présence de plus en plus fréquente de substances colorantes dans le milieu aquatique peuvent également engendrer des effets très néfastes sur la faune et la flore aquatiques. Des solutions alternatives aux procédés existants de traitement de l'eau sont développées en prévision d'une plus sévère réglementation concernant la protection de l'environnement. Récemment, de

nouvelles technologies sont apparues pour traiter les eaux polluées sous le vocable Techniques d'oxydations avancées (d'Advanced Oxidation Technologies, AOT) [2].

Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène sur le dioxyde de titane se révèle comme une solution potentielle pour l'élimination de composés organiques [3]. Le principe de la méthode repose sur la production de radicaux lorsque le photocatalyseur, semi-conducteur, est irradié par des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de sa bande interdite [4]. Les radicaux formés, très réactifs, tels que HO_2^\bullet et $^\bullet\text{OH}$, induisent alors des réactions d'oxydation de molécules organiques par hydroxylation ou des réactions de décarboxylation [2]. Dans ce travail nous intéressons au nanoparticule de dioxyde de titane qui est préparé par la méthode sol-gel en présence de polyéthylène glycol et cristallisé à une température de 90°C. Nous avons étudié l'efficacité de l'activité photocatalytique de dioxyde de titane préparé sur la photodégradation de MeO. L'effet des paramètres opératoires, tels que la concentration initiale du MeO, la concentration initiale en TiO_2 , le pH de la solution, différentes doses de H_2O_2 a été suivi. Aussi, l'effet de NaCl sur l'élimination du MeO a également été examiné.

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation de dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est préparé par la méthode sol-gel en présence de

polyéthylène glycol (PEG200) et cristallisé à une température de 90°C. La méthode de préparation consiste à ajouter goutte à goutte le mélange (A) éthanol (20ml) et polyéthylène glycol (10g) à une mélange (B) éthanol (63ml) et tétra -n-butoxyde de titane (17ml). Le mélange (A+B) est laissé sous agitation moyenne pendant une heure et demie. La solution obtenue est ensuite laissée au repos dans un cristallisateur, sous atmosphère saturée (saline NaCl) durant 24 h, séché à l'étuve à

50°C pendant 24 h. Le produit obtenu est suivi à une extraction dans l'eau distillée pour éliminer toute trace de l'éthanol. Le gel blanchâtre obtenu après décantation est séché à 100°C pendant quelques heures. Le catalyseur synthétisé est cristallisé après traitement de l'eau chaude à une température de 90°C pendant 60 min.

2.2. Photoréacteur

Les études expérimentales en phase aqueuse sont effectuées dans un réacteur photochimique, d'une capacité de 100ml. Il est parfaitement agité par un barreau magnétique. Il est équipé de deux lampes UV de type (VL – 215 - BLB) et la puissance de chaque lampe est de 60W. Les spectres d'émissions de ces lampes présentes un maximum vers 365 nm et une bande à mi-hauteur de 254 nm.

2.3. Mode opératoire

Une solution aqueuse du méthyle orange est préparée à partir d'une solution mère concentrée, en général 1g/L (1000 ppm). En fonction du volume du réacteur et de la concentration souhaitée, un

volume donné de solution mère est prélevé, dilué dans une fiole jaugée et ensuite placé dans le réacteur. Le catalyseur TiO_2 contenant le PEG200 est introduit dans le réacteur sous forme de poudre en suspension.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption de polluants en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution. Il y

a transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption atteint. L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égal à 30 minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 60 minutes.

Après 60 minutes d'adsorption, un échantillon de solution est prélevé et analysé. C'est l'instant $t=0$ de la cinétique de dégradation photocatalytique. Les lampes sont allumées et le chronomètre déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du colorant à dégrader est suivie en effectuant des

prélèvements réguliers. Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par un emballage opaque (aluminium). Dans le cas d'expérience avec le TiO_2 en poudre, les échantillons sont filtrés pour éliminer les particules de TiO_2 en suspension dans l'échantillon. L'analyse est effectuée dans les heures suivant le prélèvement. Les échantillons sont ensuite analysés par spectrophotomètre UV-Visible. La concentration en méthyle orange est déterminée à 465 nm.

3. Résultats et discussion

3.1. Etude de l'équilibre d'adsorption

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale indispensable à la photocatalyse, procédé hétérogène nécessitant un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. L'interaction entre le photocatalyseur solide et la molécule organique en phase aqueuse jouent donc un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique [5]. L'adsorption de méthyle orange, a donc été étudiée sur le TiO_2 . La figure 1 montre que au bout d'un temps égal à 30 minutes, la concentration est quasiment stabilisée ($\sim 13 \text{ mg.L}^{-1}$) à l'intérieur du réacteur. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 60 minutes.

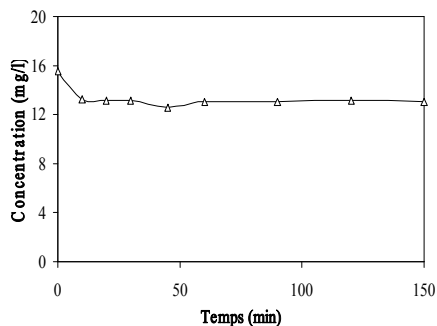


Figure 1 : Etude de l'équilibre d'adsorption de MeO (15 mg L^{-1}) sur le TiO_2 (1 g L^{-1}), $\text{pH}_{\text{naturel}} = 6, 34$, $V = 70 \text{ ml}$.

3.2. Cinétique de photodégradation du méthyle orange

La dégradation photocatalytique de méthyle orange conduit à une

disparition progressive de colorant, après 180 min d'irradiation la destruction de MeO est totale. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de TiO_2 sont à l'origine de cette activation. Elles vont absorber les radiations UV pour donner naissance à des espèces très réactives qui conduiront à la dégradation du MeO en solution.

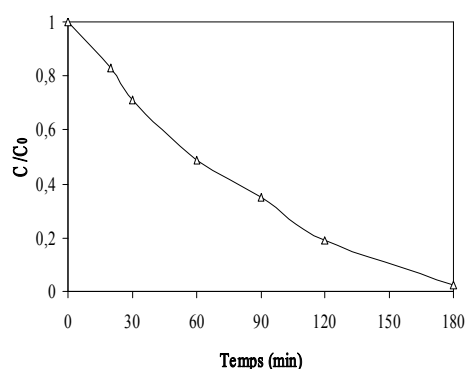


Figure 2: Cinétique de disparition du méthyle orange (15 mg.L^{-1}) en présence de TiO_2 (1 g.L^{-1}), $\text{pH}_{\text{naturel}} = 6, 34$, $V = 70 \text{ ml}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$.

Pendant les 120 minutes d'irradiation, au cours desquelles 84 % du MeO est dégradé, la réaction admet un ordre apparent égal à 1 (Figure 3), et la cinétique suit l'expression suivante :

$$C = C_0 \times e^{-k' \times t} \quad (1)$$

Où C_0 est la concentration initiale de polluant ; C est la concentration après un temps t d'irradiation ; k' est la constante de vitesse pour une cinétique de premier ordre.

En dérivant la relation liant la concentration en MeO au temps d'irradiation, nous obtenons une expression semblable à celle du mécanisme de Langmuir- Hinshelwood (L-H), où k est la constante de vitesse de la réaction photocatalytique et K la constante d'adsorption du MeO sur le dioxyde de titane :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (2)$$

Or $KC \ll 1$ pour C faible.

D'où :

$$-\frac{dC}{dt} = kKC \quad (3)$$

La courbe de variation du $\ln [C_0/C]$ en fonction du temps d'irradiation est une droite (figure3). La constante de vitesse est de $k' = Kk = 0,0171 \text{ min}^{-1}$.

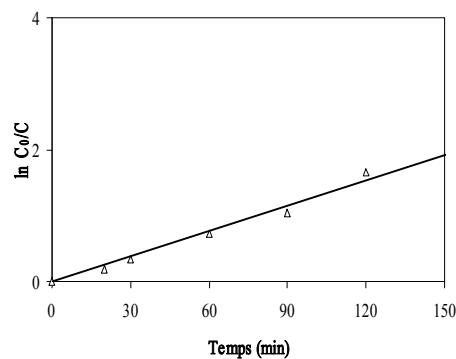


Figure 3: Variation de $\ln C_0/C$ en fonction du temps

3.3. Effet de la concentration en TiO_2

L'effet de la quantité de TiO_2 sur la dégradation photocatalytique du MeO a été effectué pour une concentration initiale du MeO égal à 15 mg.L^{-1} et des concentrations de TiO_2 comprise entre 500 mg.L^{-1} et $1,5 \text{ g.L}^{-1}$.

La cinétique de disparition du MeO est rapide avec l'augmentation de la concentration du photocatalyseur jusqu'à une concentration de 1 g.L^{-1} ; au-delà de cette valeur, très peu d'amélioration est

notée (figure 4). Ce seuil est attribué à l'adsorption quasi-totale des photons par les particules de TiO_2 qui se situent dans la zone la plus proche de la source de lumière. L'augmentation de la concentration en TiO_2 de 1 g.L^{-1} à $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ devrait s'accompagner d'une augmentation du nombre de site d'adsorption, donc d'une augmentation de la vitesse de disparition du colorant.

Le taux d'adsorption progresse faiblement avec la concentration en TiO_2 , ceci peut s'expliquer d'une part par la diminution du pH du milieu lorsqu'on augmente la concentration en TiO_2 . Ceci va donc modifier l'état de la surface du semi-conducteur et altérer le processus d'adsorption. D'autre part l'augmentation de la concentration en TiO_2 peut avantager l'agrégation des particules, ce qui fait diminuer le nombre de sites actifs [6].

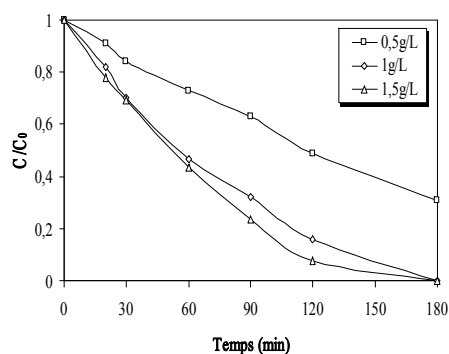


Figure 4: Cinétique de disparition du MeO (15 mg.L^{-1}) pour différentes concentrations de TiO_2 , $\text{pH}_{\text{naturel}} = 6,34$, $V = 70 \text{ ml}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$.

3.4. Effet de la concentration initiale du MeO

L'influence de la concentration initiale du colorant sur la photodégradation du MeO a été étudiée pour une concentration en TiO_2 de 1 g.L^{-1} , la concentration du MeO varie de 15 à 50 mg.L^{-1} . La figure 5 montre que la photodégradation du MeO est plus rapide pour les concentrations peu faibles jusqu'à une concentration de 25 mg.L^{-1} ; au-delà de cette concentration, la cinétique de photodégradation est fortement diminuée. Cette dernière a été généralement interprétée en termes de l'importance croissante de l'effet écran du polluant rendant les photons indisponibles pour le TiO_2 ou par une forte adsorption du colorant qui couvre alors une partie considérable des sites actifs et réduit la vitesse de formation des radicaux hydroxyde.

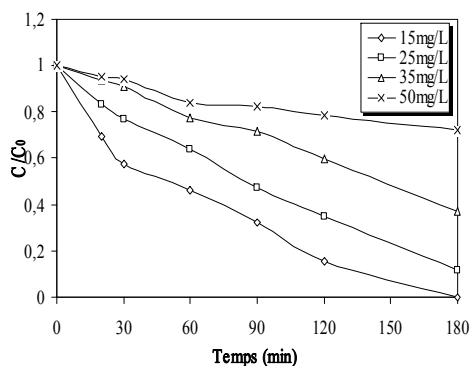
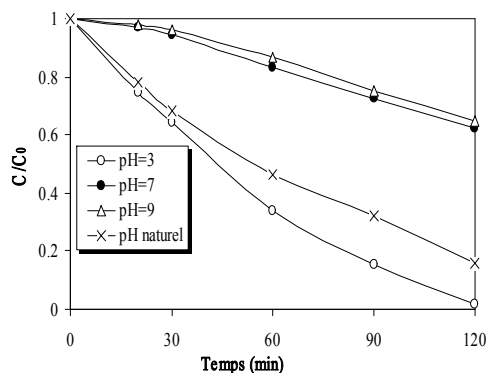


Figure 5: Cinétique de disparition du MeO à différentes concentrations initiales en présence de TiO_2 (1 g.L^{-1}), $\text{pH}_{\text{naturel}} = 6,34$, $V = 70 \text{ ml}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$

3.5. Effet du pH

L'effet du pH sur l'élimination du MeO (15 mg.L^{-1}) photocatalysée par le TiO_2 (1 g.L^{-1}) a été examiné dans trois milieux de pH: 3, 7 et 9. Les résultats obtenus montrent qu'à pH 3 la disparition de MeO est plus rapide, ce résultat peut être expliqué par la force d'attraction entre le colorant et la charge de surface du photocatalyseur augmentant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur [7]. A pH basique, on observe une chute de l'activité photocatalytique, ceci est dû à des interactions répulsives entre le colorant et la charge de surface du photocatalyseur diminuant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur.

Figure 6: Influence du pH sur la cinétique de



disparition du MeO (15 mg.L^{-1}) en présence de TiO_2 (1 g.L^{-1}), $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 70 \text{ ml}$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$.

3.6. Effet du NaCl

A travers cette étude, on a essayé de montrer l'effet de NaCl fréquemment présent dans les eaux industrielles ou les eaux naturelles sur la cinétique de photodégradation du méthyle orange en présence de dioxyde de titane. Pour évaluer l'influence de cette anion, une solution de méthyle orange a été irradiée en présence de NaCl dans des conditions opératoires analogues à celles établies précédemment. La concentration de NaCl varie de 50 à 500 mg/L. La figure 7 montre que la présence de NaCl inhibe la cinétique de photodégradation du MeO. L'effet inhibiteur croît légèrement lorsque la concentration de NaCl augmente. L'effet inhibiteur de NaCl est peut être dû à l'adsorption sur les sites actifs du photocatalyseur et/ou à sa compétition avec le colorant pour réagir avec les radicaux générés. Les ions Cl^- peuvent être aussi piégés les espèces radicalaires oxydantes [2].

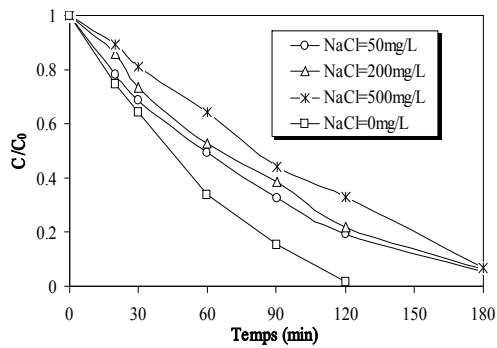
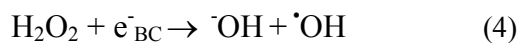


Figure 7: Influence de la concentration en NaCl sur la cinétique de minéralisation du MeO (15 mg.L^{-1}) en présence de TiO_2 (1 g.L^{-1}), $\text{pH} = 3$, $V = 70 \text{ ml}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$.

3.7. Effet du peroxyde d'hydrogène

L'effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur la cinétique de disparition du MeO photocatalysée par le TiO_2 est étudié en faisant varier la concentration de H_2O_2 de 5 mg.L^{-1} à 100 mg.L^{-1} avec une concentration de 15 mg.L^{-1} du MeO et une quantité en TiO_2 de 1 g.L^{-1} . L'addition de H_2O_2 en photocatalyse hétérogène accélère la réaction de dégradation du MeO, cette accélération a

été expliquée par de bon capteur d'électrons de H_2O_2 qui lui permettent de réagir avec les électrons de la bande de conduction selon la réaction 4.



En revanche, on observe que la cinétique de disparition du MeO subit une faible variation dans l'intervalle des concentrations de H_2O_2 étudié de 15 mg.L^{-1} à 100 mg.L^{-1} .

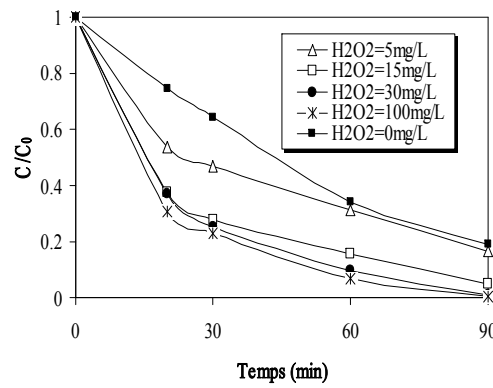


Figure 8: Influence du peroxyde d'hydrogène sur la cinétique de disparition du MeO (15 mg.L^{-1}) en présence de TiO_2 (1 g.L^{-1}), $\text{pH} = 3$, $V = 70 \text{ ml}$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

4. Conclusions

- Le dioxyde de titane a été synthétisé par la méthode sol-gel en présence de polyéthylène glycol (PEG200) et cristallisé après traitement de l'eau chaude à une température de 90°C possède une meilleure performance catalytique sur la cinétique de disparition du méthyle orange.
- L'adsorption du colorant sur le TiO_2 est une étape préalable à sa photodégradation.
- La cinétique de disparition de ce polluant suit une réaction d'ordre 1 pour les 120 minutes d'irradiation. La vitesse initiale semble suivre une cinétique décrite par le modèle de Langmuire- Hinshelwood.
- La concentration optimale de TiO_2 est de 1 g.L^{-1} .

- L'acidité du milieu accélère la dégradation du MeO.
- La présence des anions Cl^- conduit à une inhibition partielle de l'élimination du MeO. Ce résultat serait attribué soit à une compétition de réaction du MeO et de l'ion vis-à-vis des radicaux hydroxyles ou autre espèce oxydante, soit à une concurrence d'adsorption du colorant et de ces ions.
- La présence de Peroxyde d'hydrogène améliore la cinétique de dégradation du MeO.

Référence bibliographique

- [1] Y. Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, et M.N. Ahmad, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Wat. Res.* Vol. 34, N°3, (2000) 927-935.
- [2] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, Y-A. Ichou, Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du b-naphtol en présence de TiO_2 . (2007) 1-8
- [3] X. Zhu, X. Feng, C. Yuan, X. Cao, J. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 214 (2004) 293.
- [4] M.S. Vohra, K. Tanaka, *Water Res.* 36 (2002) 59.
- [5] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 158, Issue 1, (2003), 27-36.
- [6] B. Sihem, Destruction d'un polluant organique (2,6-Dimethylphenol) par photocatalyse hétérogène (TiO_2) et par ($\text{TiO}_2/\text{FER (III)}$) en solution aqueuse. Thèse de Magister, université montouri-constantine.
- [7] F. BOSCH, Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mésostructurées à base de TiO_2 anatase, Thèse de Doctorat, université montpellier II.