



Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$)

S. Alahiane^{*}, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou

*Equipe de Photocatalyse et Environnement, Département de Chimie,
Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, B. P. 8106 Cité Dakhla, Agadir, Maroc*

Received 8 Sept 2012; Revised 21 Oct 2012, Accepted 21 Oct 2012

* Corresponding author. E mail: alahiansaid@gmail.com; Tél: +212 5 28 22 09 57

Abstract

The adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye, selected as a model organic pollutant, has been investigated in aqueous suspension of semiconductor oxide TiO_2 as photocatalyst under UV-lamp irradiation. TiO_2 photocatalyst was produced in our laboratory using hydrolysis of titanium tetraisopropoxide (TTIP) at 600°C (TiO_2 "600°C"). The solid TiO_2 "600°C" showed higher adsorption of indigo carmine (more efficient). The adsorption of dye on the semiconductor TiO_2 "600°C" follows a Langmuir model and effect on initial rate of photodegradation. The influence of various parameters such as types of TiO_2 (for comparison), initial concentration of dye, mass of the catalyst, pH, addition of oxidant hydrogen peroxide on the reaction rate was investigated and optimum conditions for maximum degradation was determined. The effect of some inorganic anions, such as Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- and CH_3COO^- , commonly present in real effluents, on the photocatalytic degradation was also studied. TiO_2 "600°C" exhibits much higher photocatalytic activity than commercial TiO_2 photocatalysts ("Degussa P-25", "Millennium PC-500", "Hombicat-100" and "Fluka"). In the presence of TiO_2 "600°C" degradation is achieved within 30 min of illumination, while in the presence of TiO_2 "Degussa P-25", TiO_2 "Millennium PC-500", TiO_2 "Hombicat-100" and TiO_2 "Fluka", complete colour disappearance is accomplished in 120, 150, 180 and 330 min of light exposure, respectively. The degradation rates were found to be strongly influenced by all the above parameters. The disappearance of the organic molecule follows a pseudo-first kinetic order according to the Langmuir-Hinshelwood model. The kinetics was strongly enhanced in the presence of electron acceptor, H_2O_2 , at low dosage. The inhibition of the anions for this reaction was in the order: $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{HCO}_3^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$. This can be due to a partial blockage of catalyst active sites by these ions or their reaction with an oxidizing radical such as OH°

Keywords: Adsorption, Photodegradation, TiO_2 , Indigo carmine, Water purification.

Résumé

La photocatalyse hétérogène est une méthode de plus en plus utilisée pour décontaminer des eaux polluées. Dans ce travail, La photodégradation du colorant indigo carmine, choisi comme polluant modèle, est réalisée à température ambiante dans une suspension aqueuse de TiO_2 en présence du système UV/O_2 . L'irradiation du mélange réactionnel est effectuée avec une lampe à vapeur de mercure HPK 125. Le photocatalyseur testé dans cette étude est préparé par l'hydrolyse du tétraisopropoxyde de titane (TIPT) dans l'eau, puis calciné à 600°C (TiO_2 "600°C"). La cinétique de photodégradation a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres, tels que le type de catalyseur (pour comparaison), la concentration en colorant, la masse du photocatalyseur et le pH initial. Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que TiO_2 "600°C" est plus actif comparé aux catalyseurs commerciaux TiO_2 "Degussa P-25", TiO_2 "Millennium PC-500", TiO_2 "Hombicat" et TiO_2 "Fluka" pour l'adsorption et la photodégradation de l'indigo carmine. Le temps de photodisparition totale de ce polluant en solution est au bout de 30 minutes d'irradiation seulement en présence de TiO_2 "600°C". Alors qu'avec TiO_2 "Degussa P-25", TiO_2 "Millennium PC-500", TiO_2 "Hombicat-100" et TiO_2 "Fluka", ce temps est respectivement de 120, 150, 180 et 330 minutes. La cinétique de dégradation photocatalytique a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood, par laquelle la constante de vitesse k et la constante d'équilibre d'adsorption K_{LH} ont été évaluées. L'effet de l'addition de certains ions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- et CH_3COO^-) et de l'eau oxygénée sur la vitesse de photodégradation de l'indigo carmine a été également étudié. Ces résultats montrent que la photocatalyse est une technique très adaptée pour l'épuration des eaux renfermant de l'indigo carmine.

Mots clés : Adsorption, Photodégradation, Indigo carmine, TiO_2 , Traitement de l'eau.

1. Introduction

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales [1,2]. La production annuelle est de 700 000 tonnes dont 140 000 tonnes rejetés dans les effluents [3]. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques et difficilement biodégradables [4,5]. La complexité chimique et la diversité des colorants rendent les traitements dits "traditionnels" insuffisants pour être efficaces [6]. Les Procédés d'Oxydation avancée (POA) sont en plein développement à l'heure actuelle pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes [7-10]. La photocatalyse hétérogène en présence de TiO_2 , parmi ces POA, s'impose progressivement comme une alternative prometteuse pour l'élimination de ces composés organiques solubles. L'utilisation de cette technique conduit à la minéralisation complète de ces polluants en gaz carbonique, eau et acides minéraux à température ambiante et sous pression atmosphérique [11-14].

Le principe de la photocatalyse hétérogène (figure 1) repose sur l'activation du semi-conducteur (TiO_2) par un apport d'énergie lumineuse $h\nu \geq E_g$ (énergie de la bande interdite). Lors de cette étape d'activation il y'a création d'une paire électron (e^-) / trou (h^+), laquelle résulterait du passage d'un e^- de la bande de valence à la bande de conduction. L'électron va réagir avec l'oxygène adsorbée à la surface de TiO_2 , alors que le trou h^+ , réagit à avec les ions OH^- superficielles pour former des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) très oxydants est responsables de la dégradation des polluants.

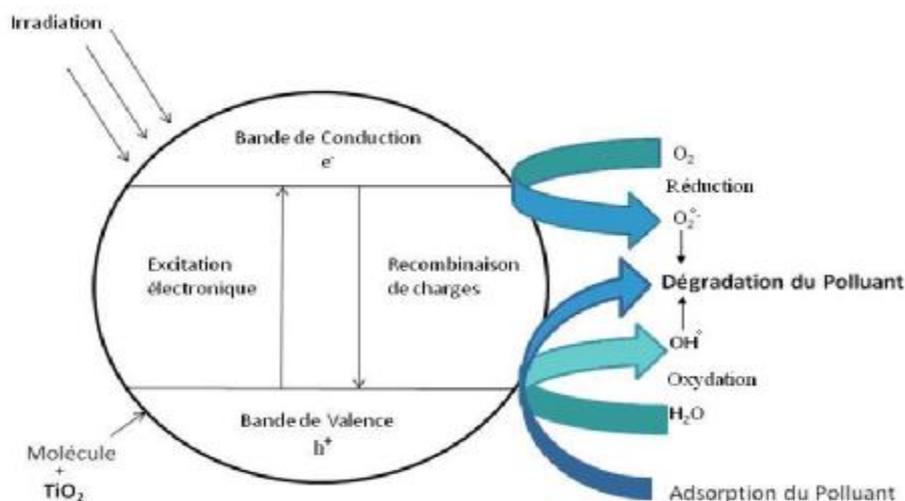


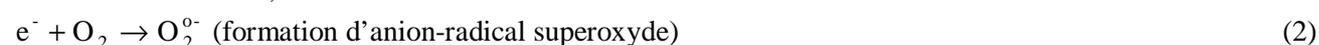
Figure 1 : Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène.

Les équations mises en jeu sont :

A la surface de TiO_2 , création d'une paire e^- / h^+ ;



Réaction de réduction ;



Réaction d'oxydation ;



Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation du colorant indigo carmine dérivé des colorants indigoïdes [15] (figure 2) en milieu aqueux par photocatalyse hétérogène.

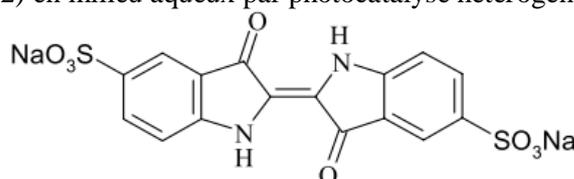


Figure 2 : Structure chimique de l'indigo carmine.

Le semi-conducteur utilisé est le dioxyde de titane TiO_2 "600°C" préparé au sein de notre laboratoire et qui est comparé à d'autres catalyseurs commerciaux. Les expériences de dégradation de ce polluant ont été effectuées

afin d'évaluer les facteurs physico-chimiques qui affectent la cinétique de dégradation. Nous avons étudié aussi l'effet de certains ions inorganiques et du peroxyde d'hydrogène sur la vitesse initiale de disparition du colorant.

2. Matériel et méthodes

2.1. Préparation de TiO_2 "600°C"

Plusieurs techniques sont décrites pour l'élaboration du dioxyde de titane [16-19]. Dans cette étude, la préparation de TiO_2 en poudre a été effectuée par hydrolyse du tétraisopropoxyde de titane (TIPT) (Fluka, pureté > 99%) dans l'eau selon la réaction suivante :



À un volume de 10 ml du précurseur (TTIP) sont additionnés 5 ml d'eau bidistillée. Le pH de la solution est ajusté à 3,00 par ajout d'acide nitrique concentré HNO_3 (3 M). Le mélange est agité vigoureusement pendant 1 heure. La formation d'un gel de couleur blanc est observée dès les premières minutes. Séchés à l'étuve à 70°C pendant 12 heures, les échantillons sont conservés pour leur caractérisation après broyage et calcination pendant 3 heures à une température de 600°C.

Il est à noter que la caractérisation de ce solide a été décrite en détail dans nos travaux précédents [20].

2.2. Réactifs

Le colorant indigo carmine, type anionique, choisi dans cette étude provient de la société Labosi. Il est utilisé sans aucune purification préalable dans l'eau bidistillée. La solution est préparée en dissolvant la quantité requise du colorant.

Les dégradations photocatalytiques sont aussi réalisées en utilisant quatre photocatalyseurs commerciaux pour comparaison : TiO_2 "Degussa P-25", TiO_2 "Millennium PC-500", TiO_2 "Hombikat-100" et TiO_2 "Fluka".

- TiO_2 "Degussa P-25" : Sa surface spécifique est de 54 m^2/g et sa structure cristalline est constituée de 80% d'anatase et 20% de rutile.

- TiO_2 "Millennium PC-500" : La surface spécifique de ce produit varie entre 350 à 400 m^2/g . Il est constitué de plus de 99% d'anatase.

- TiO_2 "Hombikat UV-100" : Provient de la société Sachtleben GmbH. Sa forme cristalline est de 100% anatase et sa surface spécifique est de 250 m^2/g .

- TiO_2 "Fluka" : Caractérisé par une surface spécifique de 10 m^2/g et une structure cristalline de 100% d'anatase. Les sels utilisés (chlorure de sodium, sulfate de sodium, hydrogénocarbonate de sodium, nitrate de sodium et acétate de sodium), ainsi que le peroxyde d'hydrogène sont des produits Prolabo. La soude et l'acide nitrique utilisés pour ajuster le pH initial, sont des produits Merck.

2.3. Photoréacteur et source lumineuse

Les études expérimentales sont effectuées dans un réacteur photochimique à immersion en pyrex, semi-ouvert et d'une capacité de 1 litre (figure 3). Il présente deux ouvertures permettant de réaliser des prélèvements ou d'introduire de l'oxygène. Un puits central est réservé à une lampe plongeante à vapeur de mercure haute pression (HPK 125 W Philips), refroidie par une circulation d'eau dans une double paroi en Pyrex qui élimine les radiations infrarouges, ne laissant ainsi passer que des radiations de longueur d'onde supérieure à 290 nm.

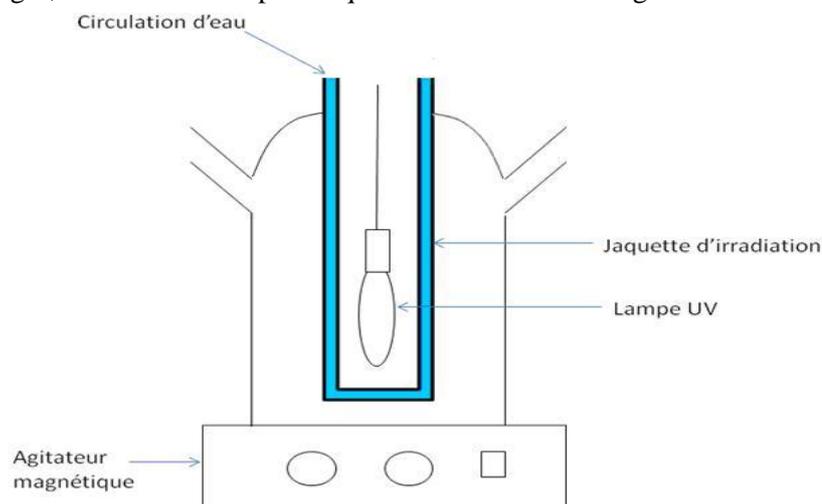


Figure 3 : Schéma du photoréacteur.

2.4. Mode opératoire

Un litre d'une solution de titre connu de l'indigo carmine (20 mg/l) est introduit dans le photoréacteur, en présence de 1 g/l de TiO_2 . Cette valeur correspond à la quantité nécessaire à l'absorption totale des photons potentiellement absorbables par le solide. La suspension est d'abord agitée à l'obscurité pour atteindre l'équilibre d'adsorption de l'indigo carmine sur la surface du catalyseur. Ensuite, nous procédons à l'irradiation du mélange réactionnel.

2.5. Méthode d'analyse

Les échantillons prélevés sont filtrés sur membrane Millipore de type 0,45 μm HA. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre type JENWAY série 6405 UV/Visible. La longueur d'onde maximale d'absorption de l'indigo carmine (λ_{max}) est 610 nm.

3. Résultats et discussion

3.1. Adsorption de l'indigo carmine sur TiO_2

L'adsorption à la surface du catalyseur est une étape initiale et primordiale à la réaction photocatalytique. Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation de notre colorant, nous avons d'abord commencé par l'étude de leur adsorption sur le TiO_2 .

3.1.1. Cinétique d'adsorption de l'indigo carmine

Cette étude a pour objectif de vérifier si le colorant indigo carmine s'adsorbe bien sur les différents catalyseurs TiO_2 et aussi de comparer leurs efficacités. Elle nous permettra de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption du colorant. Les courbes de la figure 4 montrent que quel que soit le catalyseur, la quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout d'environ 30 minutes. Ce temps indique que l'équilibre d'adsorption est atteint.

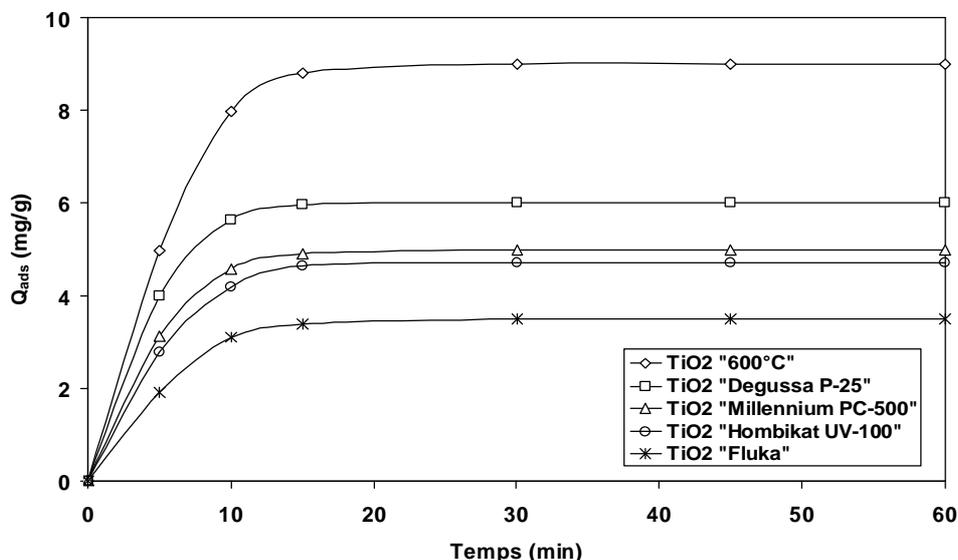


Figure 4: Cinétiques d'adsorption de l'indigo carmine sur différents catalyseurs TiO_2 .

Il est donc impératif de laisser l'agitation du mélange au moins pendant ce temps avant de procéder à l'irradiation du mélange. De point de vue cinétique, l'adsorption se produit en deux étapes : une première rapide et une seconde plus lente. Nous pouvons noter que plus de 95 % de la capacité d'adsorption limite, de chaque catalyseur est atteinte après quinze minutes d'agitation. Au-delà de ce temps, la vitesse d'adsorption devient plus lente et s'annule après 30 minutes de contact. Selon plusieurs auteurs [21,22], l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbé à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant. Les courbes de cette figure montrent que dans les mêmes conditions, ce colorant ne présente pas les mêmes affinités vis-à-vis du solide. Les quantités adsorbées du colorant sur les cinq catalyseurs à l'équilibre varient dans l'ordre suivant : TiO_2 "600°C" > TiO_2 "Degussa P-25" > TiO_2 "Millennium PC-500" > TiO_2 "Hombikat-100" > TiO_2 "Fluka". Ceci est dû probablement à la structure de chaque catalyseur. Pour la suite du travail, la solution est laissée à l'obscurité pendant 30 minutes pour s'assurer de l'établissement de l'équilibre.

3.1.2. Isotherme d'adsorption

Afin d'évaluer la quantité adsorbée du colorant, une étude de l'isotherme d'adsorption a été réalisée pour des concentrations allant de 5 à 40 mg/l en présence de TiO₂ "600°C". La courbe de la figure 5 traduit l'isotherme d'adsorption à 298 K. La courbe indique qu'à mesure que la concentration initiale en colorant augmente, la quantité adsorbée augmente pour tendre vers une valeur limite correspondant à la quantité maximale adsorbée. Cette isotherme est de type L selon la classification de Giles et al. [23]. L'affinité de l'indigo carmine sur ce catalyseur est plus grande. En général, l'adsorption des composés organiques sur TiO₂ en solution aqueuse [24,25] suit le modèle de Langmuir décrit par l'expression linéaire suivante :

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{K_{ads} Q_{max} C_{\text{éq}}} \quad (5)$$

avec :

Q_{ads} : Quantité de colorant adsorbée par surface de catalyseur.

Q_{max} : Quantité maximale d'adsorption.

$C_{\text{éq}}$: Concentration en solution à l'équilibre d'adsorption.

K_{ads} : Constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur le catalyseur.

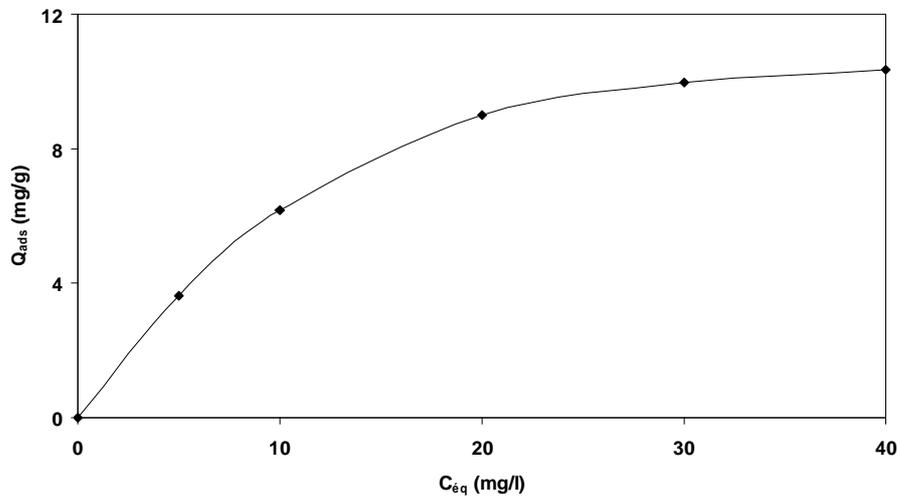


Figure 5 : Isotherme d'adsorption de l'indigo carmine sur TiO₂ "600°C".

Les différents paramètres déterminés à partir de cette droite (figure 6) sont regroupés dans le tableau 1. Ce tableau fait apparaître un coefficient de corrélation linéaire très proche de 1 confortant ainsi l'hypothèse du modèle de Langmuir et mettant en évidence un seul type de sites d'adsorption.

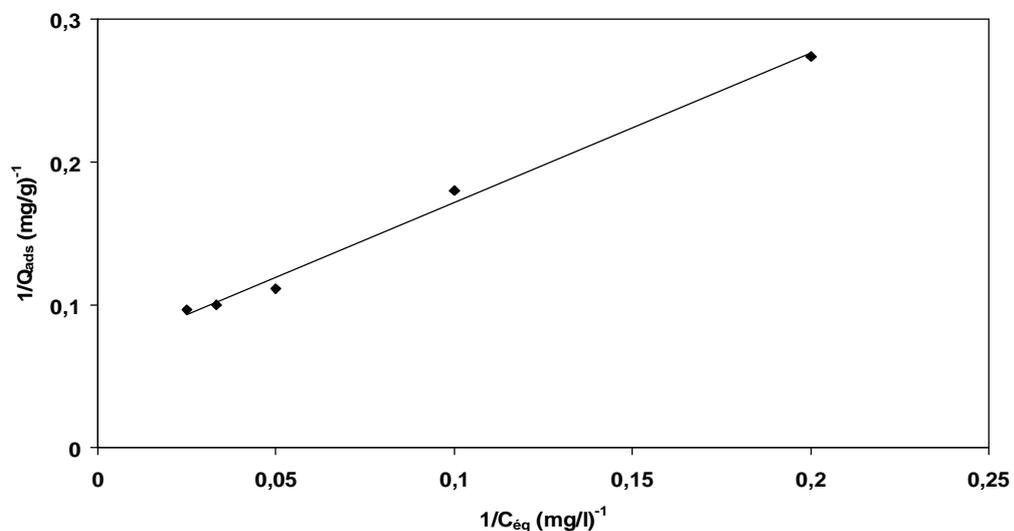


Figure 6 : Modèle de Langmuir décrit par l'expression linéaire de l'équation 5.

Tableau 1 : Paramètres de Langmuir Q_{max} , K_{ads} et le coefficient de régression linéaire pour l'adsorption de l'indigo carmine sur TiO_2 "600°C".

Q_{max} (mg/g)	K_{ads} (l/mg)	R^2
14,28	0,063	0,993

3.2. Dégradation photocatalytique de l'indigo carmine

3.2.1. Activité photocatalytique des catalyseurs TiO_2

Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation photocatalytique en présence et en absence des photocatalyseurs TiO_2 (figure 7). Sous irradiation UV et en l'absence de TiO_2 , seulement une diminution de 5% de la quantité initiale introduite est observée. Cette disparition serait due à la photolyse directe résultant d'une faible absorption des radiations émises par la lampe.

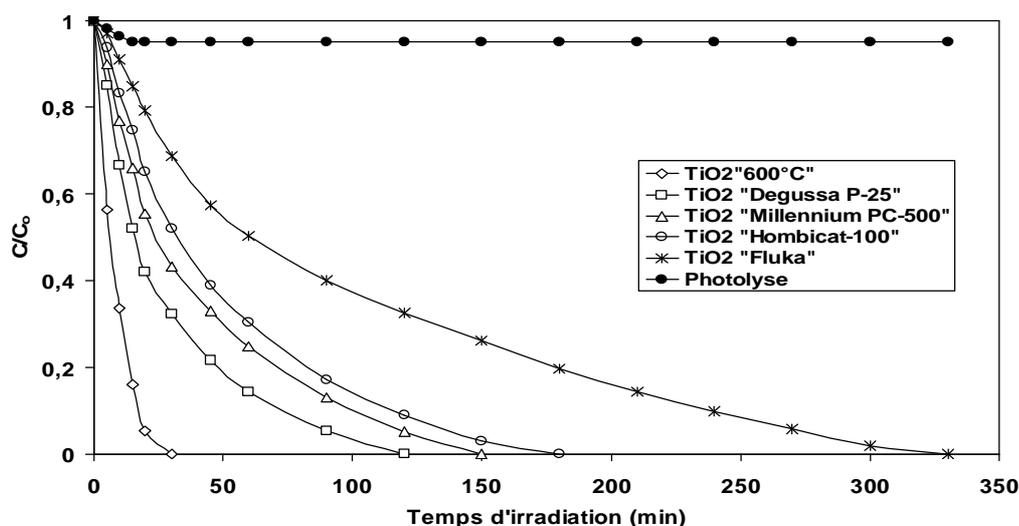


Figure 7: Cinétiques de dégradation de l'indigo carmine en absence et en présence de différents photocatalyseurs TiO_2 .

Par contre, en présence simultanée de TiO_2 et d'UV, on note une disparition totale de l'indigo carmine après 30, 120, 150, 180 et 330 minutes d'irradiation, respectivement pour TiO_2 "600°C", TiO_2 "Degussa P-25", TiO_2 "Millennium PC-500", TiO_2 "Hombicat-100" et TiO_2 "Fluka". Ceci permet de confirmer 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 colorant en solution. Le photocatalyseur TiO_2 "600°C" montre une activité photocatalytique supérieure aux autres photocatalyseurs commerciaux. Ceci peut être expliqué par la meilleure corrélation avec l'adsorption (figure 4). En effet, pour TiO_2 "600°C", pendant les 15 premières minutes d'irradiation, au cours desquelles environ 90% du colorant est dégradé, la réaction obéit à une expression cinétique d'ordre apparent un, le graphe de la relation $\ln(C_0/C) = f(t)$ étant strictement linéaire (coefficient de corrélation = 0,99) [C_0 et C étant, respectivement, la concentration initiale et la concentration au temps d'irradiation t]. La constante de vitesse apparente (k_{app}) déterminée dans nos expériences est donc, une constante de vitesse du pseudo-premier ordre ($k_{app} = 0,100 \text{ min}^{-1}$). Alors que pour les solides TiO_2 "Degussa P-25", TiO_2 "Millennium PC-500", TiO_2 "Hombicat-100" et TiO_2 "Fluka", cette constante de vitesse est respectivement de 0,020 ; 0,015 ; 0,010 et 0,006. Pour comparaison, on voit clairement que ces constantes de vitesses sont inférieures à celle de photocatalyseur TiO_2 "600°C", et ceci d'un facteur de 5 ; 7 ; 10 et 17. Ce résultat montre bien que le colorant indigo carmine se dégrade plus vite en présence de TiO_2 "600°C". Ce dernier est sélectionné comme photocatalyseur modèle utilisé pour la suite de nos expériences.

3.2.2. Influence de la masse du TiO_2 "600°C"

Pour optimiser la masse du photocatalyseur TiO_2 "600°C" nécessaire pour l'absorption des photons émis par la lampe HPK 125, la cinétique de dégradation photocatalytique de l'indigo carmine est effectuée pour différentes masses du dioxyde de titane allant de 0,2 à 2 g/l, et ce pour une concentration en substrat de 20 mg/l.

Les vitesses initiales de réaction sont directement proportionnelles à la masse du catalyseur (figure 8). Pour la valeur de 1g/l de la quantité du TiO₂ "600°C", la vitesse de réaction atteint un sommet correspondant à une stabilisation de la vitesse initiale. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur. Ce phénomène, déjà observé dans de nombreuses études [26,27] est interprété par l'absorption de la lumière par le TiO₂ "600°C" et la concentration retenue (1 g/l) correspond à la quantité limite (optimale) où tous les grains du TiO₂ "600°C" sont photoactivés. Pour des quantités plus élevées de catalyseur, la vitesse de réaction diminue à cause de la saturation de l'absorption des photons ou par la perte de lumière par diffusion.

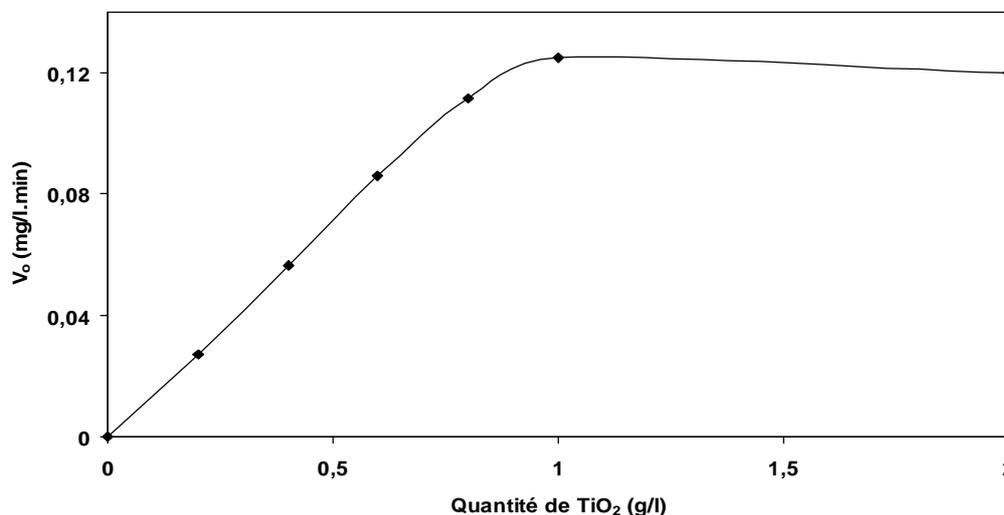


Figure 8 : Effet de la masse du TiO₂ "600°C" sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de l'indigo carmine.

3.2.3. Effet de la concentration initiale de l'indigo carmine

L'étude cinétique de la réaction photocatalytique du colorant en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier la concentration initiale en indigo carmine de 5 à 40 mg/l. La figure 9 rapporte la cinétique de photodégradation de l'indigo carmine en fonction du temps d'irradiation en présence de TiO₂ "600°C" en suspension. Les courbes de cette figure montrent que plus la concentration initiale du colorant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. En effet, pour une concentration en colorant de 5 mg/l, la photodisparition totale est observée à 15 minutes, alors qu'avec une concentration de 40 mg/l l'élimination totale est au bout de 300 minutes d'irradiation.

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de l'indigo carmine est représenté par la courbe de la figure 10. Ces résultats indiquent que la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale. L'allure des courbes est similaire à celle obtenue dans le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [26] et dont l'expression de la vitesse initiale est donnée par l'équation suivante :

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{kK_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \quad (6)$$

avec :

V₀ : Vitesse initiale de disparition du colorant.

k : Constante de vitesse de dégradation photocatalytique.

K_{LH} : Constante de l'équilibre d'adsorption de substrat sur le dioxyde de titane sous irradiation.

La linéarisation de l'équation (6) permet de déterminer graphiquement ces constantes, en considérant la droite de pente 1/kK_{LH} et d'ordonnée à l'origine 1/k (figure 11).

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK_{LH} C_0} \quad (7)$$

La transformée de 1/V₀ en fonction de 1/C₀ montre que la réaction suit bien le modèle de L-H, largement adopté par de nombreux chercheurs [28-30]. La photodégradation du colorant se produit donc essentiellement à la surface du dioxyde de titane. Le tableau 2 rassemble la constante de vitesse k et la constante d'équilibre d'adsorption K_{LH} observées pour l'indigo carmine.

Nous observons que K_{LH} est nettement supérieure à K_{ads} (0,063 l/mg). Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, c'est-à-dire que la constante calculée sous irradiation K_{LH} est plus forte que K_{ads} calculée à l'obscurité [30]. Cette augmentation de K_{LH} est due à une photoadsorption, et que la réaction de photodégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution.

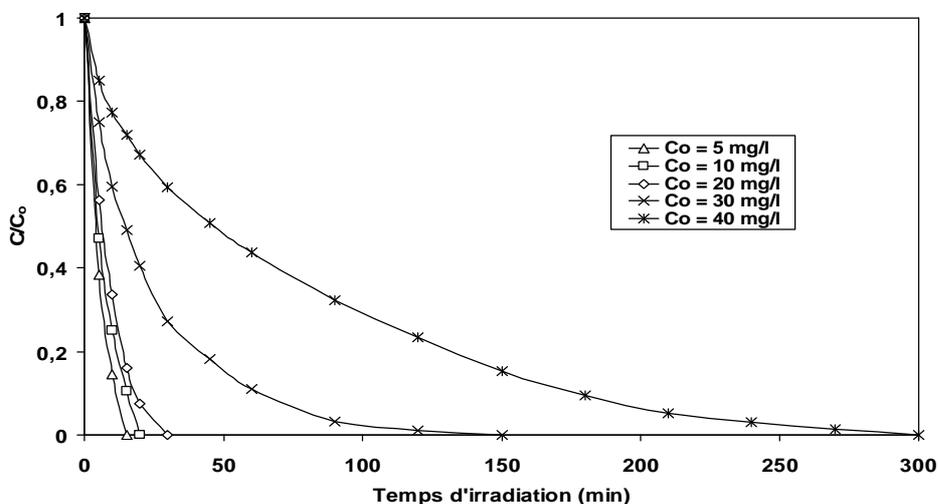


Figure 9 : Cinétiques de dégradation du colorant à différentes concentrations.

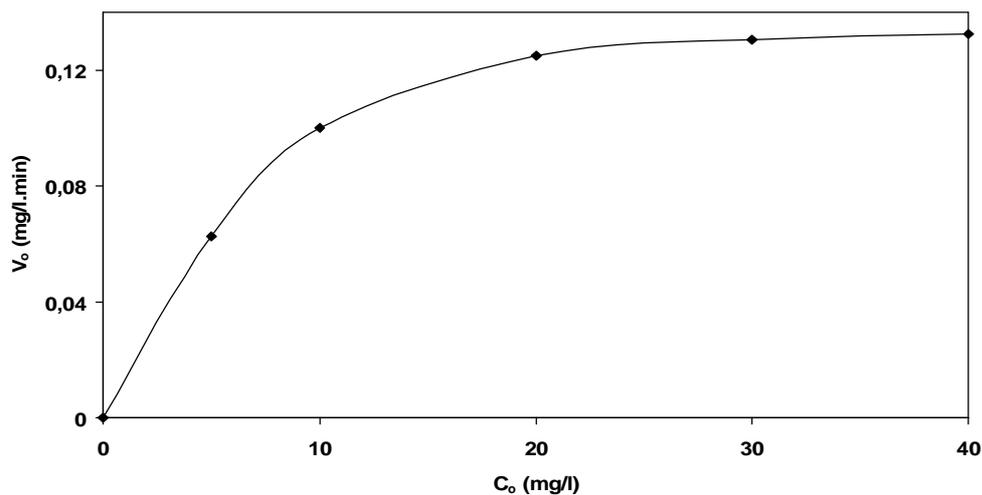


Figure 10 : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de l'indigo carmine.

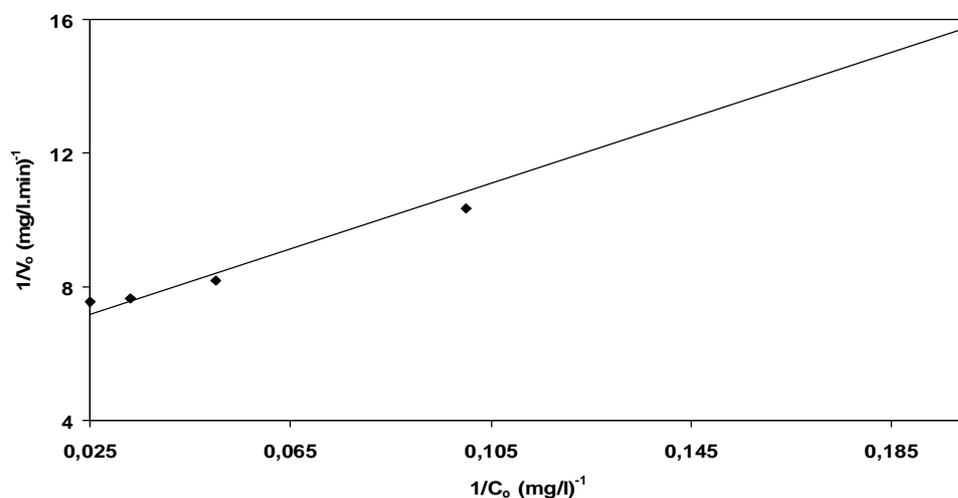


Figure 11 : Linéarisation de l'isotherme de Langmuir – Hinshelwood de l'indigo carmine.

Tableau 2 : Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood pour la photodégradation de l’indigo carmine sur TiO₂ "600°C".

k (mg/l.min)	K _{LH} (l/mg)	R ²
0,170	0,118	0,992

3.2.4. Influence du pH

Le pH est un paramètre qui conditionne les propriétés superficielles des solides et l’état où se trouve le polluant en fonction de son pKa. C’est un facteur qui caractérise les eaux à traiter. Son effet sur l’activité photocatalytique est important afin d’évaluer l’efficacité de la technique dans le cas d’une eau chargée en polluant.

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 le TiO₂ et ce composé. En effet, selon le point de charge nulle (PCN) du solide, la charge superficielle de ce dernier dépend du pH. Ainsi, pour le TiO₂ où le PCN = 6,3, la surface est chargée positivement pour des pH < 6,3, et négativement pour des pH > 6,3 (figure 12) [26].

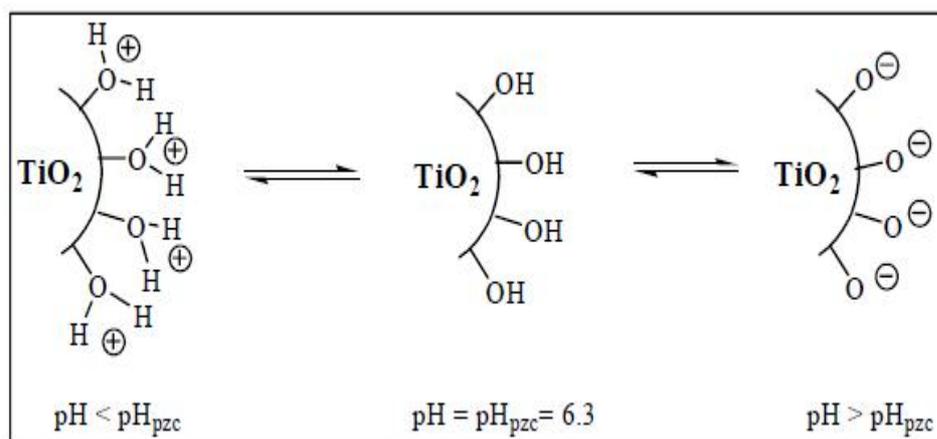


Figure 12 : Modification de la charge de surface du TiO₂ en fonction du pH.

La figure 13 traduit l’élimination de l’indigo carmine (%) en fonction du temps d’irradiation pour différentes valeurs de pH en présence de TiO₂ "600°C".

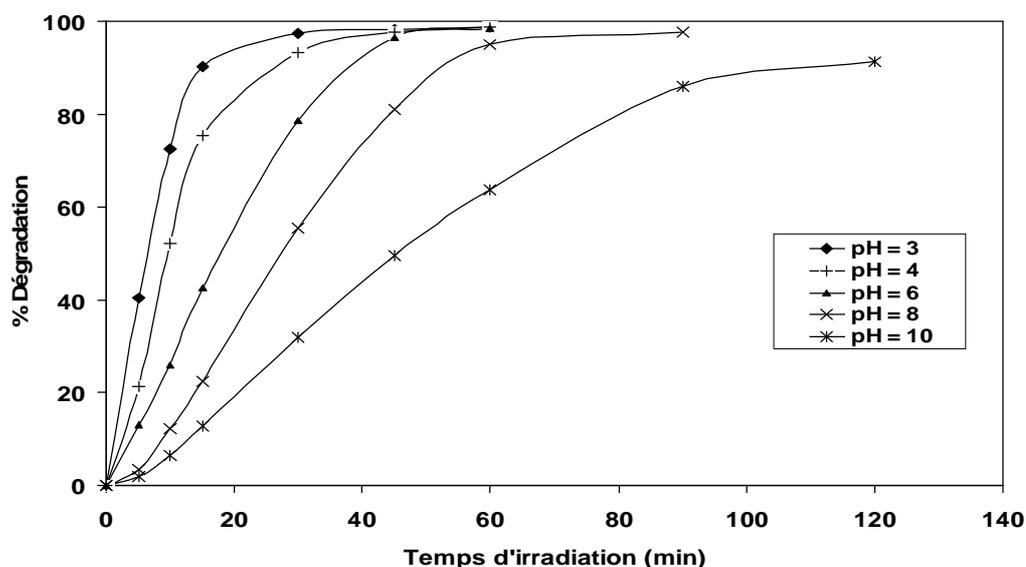


Figure 13 : Photoélimination de l’indigo carmine (%) pour différentes valeurs de pH.

Il semble d'après ces résultats que la photodécoloration de l'indigo carmine est plus importante aux pH acides. La cinétique maximale de dégradation de ce colorant est observée à pH = 3. L'effet du pH initial de la solution sur le processus de photodégradation est très important car il influe sur la charge électrique des particules. En effet, en milieu acide, une forte adsorption du colorant sur les particules de TiO₂ est observée et qui est due, probablement, à l'attraction électrostatique de la charge positive de TiO₂ et la charge négative du colorant. Cependant, la vitesse de la photodégradation diminue avec l'augmentation du pH (pH > 6). Dans notre cas, l'indigo carmine (pK_a = 12,6) se déprotone et se charge négativement pour des pH basiques [15]. Il en est de même pour le dioxyde de titane [31] et la répulsion entre l'anion indigo carmine et les particules de TiO₂ diminue la vitesse initiale de disparition du colorant. Le pH 6 correspond donc au domaine où les deux effets, accélérateur et inhibiteur, se conjuguent pour une efficacité optimale de la photodégradation de l'indigo carmine.

3.2.5. Effet de quelques anions

Les analyses physicochimiques des eaux ont souvent révélé la présence des ions Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻ et CH₃COO⁻, avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements [32].

Pour évaluer l'influence de ces anions, une solution de l'indigo carmine a été illuminée en présence de sels de sodium dans des conditions opératoires analogues à celles établies précédemment (avec TiO₂ "600°C"). L'addition de ces ions à une concentration 10⁻⁴ mol/l au milieu réactionnel, entraîne une diminution notable de la cinétique de disparition de l'indigo carmine (tableau 3).

Ces effets peuvent s'interpréter en termes de blocage des sites actifs du catalyseur et par la compétition de réaction avec les radicaux oxydants. Les ions chlorure et hydrogénocarbonate associent les deux effets [33] et réagissent selon les équations suivantes :



Les ions sulfate sont adsorbés à la surface de TiO₂ entraînant ainsi une désactivation. Ces ions réagissent avec les trous positifs comme suit [34] :



Concernant les ions nitrate, il a été montré qu'ils s'adsorbent faiblement à la surface du dioxyde de titane [33] et ont, de ce fait, peu d'incidence sur la photodégradation de l'indigo carmine. Selon Lucas Vaz et al. [31], ces ions génèrent des radicaux OH^o en présence de la lumière solaire selon l'équation suivante :



Les espèces OH^o ainsi photogénérées réagissent avec le polluant conduisant à sa dégradation.

Les ions acétate ont un effet inhibiteur sur le colorant. La réduction de la dégradation photocatalytique du colorant en présence de CH₃COO⁻, peut être expliquée par la réaction "photo-kolbe" [35] (Eq.12). Cette réaction réduit les radicaux OH^o formés à la surface du photocatalyseur par le biais des équations (Eq.13) et (Eq.14). Ce qui conduit à la diminution de la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique.



Tableau 3 : Vitesse initiale de dégradation de l'indigo carmine en absence et en présence de cinq sels de sodium à 10⁻⁴ mol/l

	Polluant seul	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻
V _o (mg/l.min)	0,125	0,124	0,100	0,080	0,050	0,045

3.2.6. Influence de l'eau oxygénée H₂O₂

Pour mettre en évidence le rôle des radicaux hydroxyle OH^o dans la dégradation du colorant, nous avons réalisé des tests photocatalytiques en présence, d'eau oxygénée, considérée comme une source génératrice de ces radicaux [36].

L'influence de la concentration de H₂O₂ sur l'activité photocatalytique du TiO₂ pour la photodégradation de l'indigo carmine est étudiée en faisant varier le rapport R = [H₂O₂]_o/[Indigo carmine]_o, avec [Indigo carmine]_o =

20 mg/l et $[\text{TiO}_2 \text{ "600°C"}] = 1 \text{ g/l}$. La figure 14 illustre l'évolution de la cinétique de dégradation du colorant. L'addition de H_2O_2 en photocatalyse hétérogène accélère la vitesse initiale de disparition du colorant, qui atteint un maximum, pour diminuer lorsque la quantité de H_2O_2 augmente.

Cet accroissement de vitesse peut être attribué à une augmentation de la concentration des radicaux OH° à la surface de TiO_2 selon l'équation suivante :



En revanche, lorsque le rapport molaire R dépasse 1, cette vitesse initiale diminue, la concentration en O_2 devenant importante. Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent [33] :



A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en H_2O_2 exerce un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles (OH°) et hydroperoxydes (HO_2°) nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

On peut conclure que l'ajout d'un accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron, et que la concentration optimale de l'oxydant pour obtenir l'effet maximum dans le processus est de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mg/l}$.

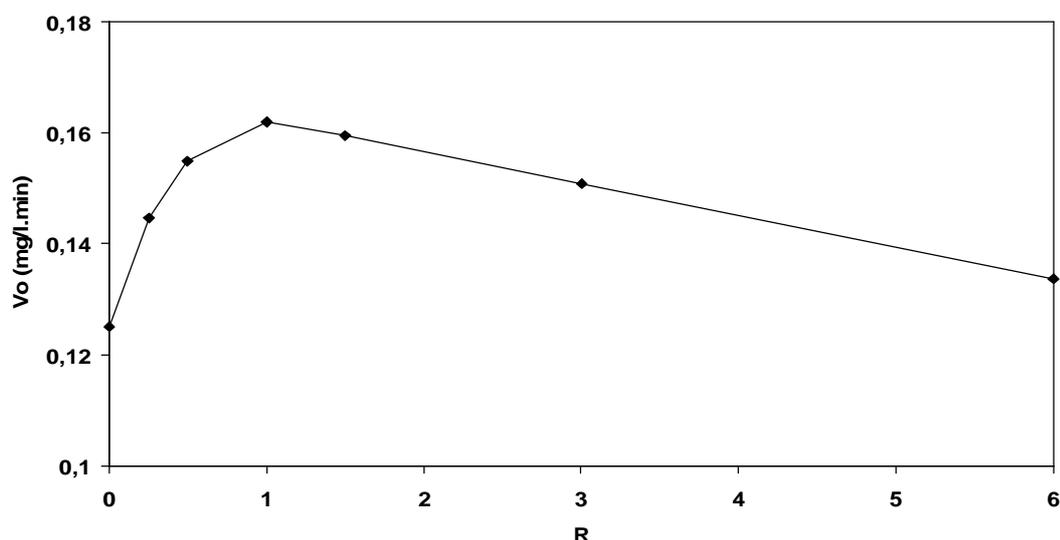


Figure 14 : Influence de H_2O_2 sur la vitesse initiale de disparition de l'indigo carmine.

4. Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail permet de dégager les conclusions suivantes :

- Le photocatalyseur $\text{TiO}_2 \text{ "600°C"}$, préparé au sein de notre laboratoire, possède une meilleure activité photocatalytique pour la dégradation de l'indigo carmine comparée aux différents catalyseurs (TiO_2) commerciaux.
- La dégradation photocatalytique de l'indigo carmine est corrélée à l'adsorption de ce colorant sur le catalyseur $\text{TiO}_2 \text{ "600°C"}$ qui possède un fort pouvoir d'adsorption.
- L'étude cinétique réalisée sur la vitesse de disparition de l'indigo carmine suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood.
- Le pH joue un rôle important sur la cinétique de dégradation photocatalytique de l'indigo carmine. Plus le pH augmente, moins la cinétique de dégradation est rapide.
- La présence d'anions chlorure, sulfate hydrogénécarbonate ou acétate entraîne une diminution de la vitesse initiale de disparition de l'indigo carmine. Cette inhibition partielle de la dégradation peut s'expliquer, soit par une adsorption compétitive entre le polluant et les ions additionnés, soit par une réaction d'oxydation de ces anions par les espèces oxydantes photogénérées.

- Le rôle important joué par les OH[°] est confirmé par les résultats obtenus, lorsque la réaction a été réalisée en présence de l'eau oxygénée (source de OH[°]).
- L'ensemble de ces résultats, montre que la photocatalyse hétérogène est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux de rejets textiles, en particulier l'indigo carmine.

Références

- 1 Dogan, M., Alkan, M., *Chemosphere* 50 (2003) 517-528.
- 2 Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J., *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 263-274.
- 3 Messina, P. V., Schulz, P. C., *J. Colloid Interface Sci.* 299 (2006) 305-320.
- 4 Jenkins C. L., *Arch. Environ. Health* 40 (1978) 7-12.
- 5 Damodar, R. A., Jagannathan, K., Swaminathan, T., *Sol. Energy* 81 (2007) 1-7.
- 6 Van Der Zee, F. P., Lettinga, G., Filed, J. A., *Chemosphere* 44 (2001) 1169-1176.
- 7 Rizzo, L., Meric, S., Kassinos, D., Guida, M., Russo, F., Belgiorno, V., *Water Res.* 43 (2009) 979-988.
- 8 Mounir, L. B., Pons, M.N., Zahraa, O., Yaacoubi, A., Benhammou, A., *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 513-520.
- 9 Baran, W., Makowski, A., Wardas, W., *Dyes Pigments* 76 (2008) 226-230.
- 10 Sökmen, M., Özkan, A., *J. Photochem. Photobiol., A* 147 (2002) 77-81.
- 11 Qourzal, S., Barka, N., Tamimi, M., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., *Appl. Catal., A* 334 (2008) 386-393.
- 12 Gümüç, D., Akbal, F., *Water, Air, Soil Pollut.* 216 (2011) 117-124.
- 13 Abu Tariq, M., Faisal, M., Saquib, M., Muneer, M., *Dyes Pigments* 76 (2008) 358-365.
- 14 Is Fatimah, *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (2012) 983-992.
- 15 Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Ait-Ichou, Y., *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1054-1059.
- 16 Garzella, C., Comini, E., Tempesti, E., Frigeri, C., Sberveglieri, G., *Sens. Actuators, B* 68 (2000) 189-196.
- 17 Kuznetsova, I. N., Blaskov, V., Stambolova, I., Znaidi, L., Kanaev, A., *Mater. Lett.* 59 (2005) 3820-3823.
- 18 Yang, J. H., Han, Y. S., Choy J. H., *Thin Solid Films* 495 (2006) 266-271.
- 19 Agllon, J. A., Figueras, A., Garelik, S., Spirikova, L., Durand, J., Cot, L., *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 1319-1321.
- 20 Qourzal, S., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., *J. Photochem. Photobiol., A* 163 (2004) 317-321.
- 21 Tragneg, U. K., Suiclan, M. T., *Water Res.* 23 (1989) 267-273.
- 22 Belmouden, M., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., *J. Environ. Monit.* 2 (2000) 257-260.
- 23 Giles, C. H., D'Silva, A. P., Easton, I. A., *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 766-778.
- 24 Kim, S. H., Ngo, H. H., Shon, H. K., Vigneswaran, S., *Sep. Purif. Technol.* 58 (2008) 335-342.
- 25 Sahel, K., Perol, N., Chermette, H., Bordes, C., Derriche, Z., Guillard, C., *Appl. Catal., B* 77 (2007) 100-109.
- 26 Zhao, H., Xu, S., Zhong, J., Bao, X., *Catal. Today* 93-95 (2004) 857-861.
- 27 Assabbane, A., Albourine, A., Ait-Ichou, Y., Petit-Ramel M., *Ann. Chim.-Sci. Mat.* 25 (2000) 143-151.
- 28 Qourzal, S., Tamimi, M., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., *J. Colloid Interface Sci.* 286 (2005) 621-626.
- 29 Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O., Bouchy, M., *Dyes Pigments* 49 (2001) 117-125.
- 30 Parra, S., Olivero, J., Pulgarin, C., *Appl. Catal., B* 36 (2002) 75-85.
- 31 Lucas Vaz, L., Boussaoud, A., Ait-Ichou, Y., Petit-Ramel, M., *Analisis* 26 (1998) 83-87.
- 32 Chen, H. Y., Zahraa, O., Bouchy, M., *J. Photochem. Photobiol., A* 108 (1997) 37-44.
- 33 Qourzal, S., Tamimi, M., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., *C. R. Chim.* 10 (2007) 1187-1194.
- 34 Low, G. K. C., Mc-Evoy, S. R., Matthews, R., *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 460-467.
- 35 Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Dussaud, J., Ait-Ichou, Y., *Physical and Chemical News* 41 (2008) 85-88.
- 36 Borello, R., Minero, C., Pramauro, E., Pelizzeti, E., Serpone, N., Hidaka, H., *Environ. Toxicol. Chem.* 8 (1989) 997-1002.

(2013); <http://www.jmaterenvirosci.com>