



Préparation et évaluation de l'efficacité photocatalytique du Hydroxyapatite - Titane vis-à-vis du colorant Acide Orange 7 en milieu aqueux (Preparation and photocatalytic efficiency evaluation of Hydroxyapatite - Titanium toward Orange Acid 7 dye in aqueous medium)

**A. Salhi^a, A. Aarfane^a, S. Tahiri^a, L. Khamliche^{b,*}, M. Bensitel^c,
S. Rafqah^d, N. Benzidia^b, M. El Krati^a**

^a *Laboratoire de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Sciences d'El Jadida, Morocco.*

^b *Laboratoire de Chimie Organique, Bioorganique et Environnement, Faculté des Sciences d'El Jadida, Morocco.*

^c *Laboratoire de Catalyse et Corrosion des Matériaux, Faculté des Sciences d'El Jadida, Morocco.*

^d *Equipe de Chimie Analytique et Environnement, Faculté Poly-disciplinaire de Safi, Morocco.*

Received 18 April 2014, Revised 6 June 2014, Accepted 6 June 2014

** Corresponding author. E-mail address: khamliche@yahoo.fr*

Abstract

In this work, the degradation of Orange Acid 7 (OA7) dye by heterogeneous photocatalysis using a non-stoichiometric hydroxyapatite doped with titanium was investigated. First, the developed catalyst was characterized by different analytical techniques such as XRD, FTIR and TGA-DTA. Its effectiveness in degrading OA7 dye was then studied in a batch reactor. The effect of several parameters such as concentration, pH and irradiation time on photodegradation efficiency was investigated. Obtained results show that composite material HAP-Titanium has a significant photocatalytic activity; complete discoloration of dye solution can be achieved after 16 hours of irradiation. Results show that discoloration performance depends on the catalyst mass, its titanium content, the initial dye concentration and the presence of oxygen in medium. However, photodegradation is little affected by the variation of pH of treated solutions. Increasing the mass of the catalyst and its percentage of titanium improves considerably the efficiency and the speed of discoloration. The optimum mass of the catalyst HAP-Titanium (Ti 11%) is about 2 g per liter of solution. Obtained results also show that discoloration yield decreases by increasing the initial concentration of dye and that the presence of oxygen in medium improves further the photodegradation phenomenon.

Keywords: Photocatalysis ; HAP-Titanium composite ; Orange Acid 7 ; Photocatalytic degradation ; Water treatment.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation du colorant Acide Orange 7 (AO7) par photocatalyse hétérogène en utilisant une hydroxyapatite non-stœchiométrique dopée au titane. Le catalyseur développé a été caractérisé par différentes techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie IRTF et l'analyse thermique ATG-ATD. Son efficacité à dégrader le colorant AO7 au sein d'un réacteur discontinu et l'effet de plusieurs paramètres tels que la concentration, le pH et la durée de l'irradiation sur l'efficacité de la photodégradation ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent que le matériau composite HAP-Titane a une activité photocatalytique importante ; la décoloration complète de la solution peut être atteinte après 16 heures d'irradiation. Ces résultats montrent également que la performance de la décoloration dépend de la masse du catalyseur, sa teneur en titane, la concentration initiale en colorant et la présence d'oxygène dans le milieu. Cependant, la photodégradation est peu affectée par la variation du pH des solutions traitées. L'augmentation de la masse du catalyseur et de sa teneur en titane améliorent considérablement l'efficacité et la vitesse de décoloration. La masse optimale du catalyseur HAP-Titane (11% de Ti) est de 2 g par litre de solution. Les résultats ont révélé aussi que pour la même masse du support, le rendement de la décoloration diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant et que la présence d'oxygène dans le milieu améliore davantage le phénomène de la photodégradation.

Mots clés : Photocatalyse, Composite HAP-Titane, Acide Orange 7 ; Décoloration photocatalytique, Traitement de l'eau.

1. Introduction

Les activités industrielles génèrent des volumes importants d'eaux usées généralement contaminées par des matières organiques et minérales polluantes. Parmi les contaminants organiques, on cite les colorants synthétiques qui occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et surtout dans l'industrie textile [1-3]. Ces colorants non biodégradables sont susceptibles de contaminer à court ou moyen terme l'environnement et sont responsables de différentes altérations du milieu récepteur, en particulier les ressources hydriques.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces ressources, de nombreuses techniques de traitements classiques ont déjà été mises en œuvre faisant appel aux procédés physico-chimiques tels que: l'adsorption sur différents types de supports solides, l'oxydation chimique [4-8], la coagulation-floculation [9-13], ou les procédés biologiques. De nouveaux procédés de destruction de polluants organiques appelés communément « procédés d'oxydation avancés », ont été développés ces dernières décennies pour la dégradation des polluants persistants. Il s'agit des procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories : (i) Procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} et H_2O_2/O_3); (ii) Procédés photocatalytique en phase homogène et/ou hétérogène (H_2O_2/UV , O_3/UV , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ et TiO_2/UV); (iii) Procédés d'oxydation sonochimique ; et (iv) Procédés d'oxydation électrochimique [14]. Parmi tous ces procédés, la photocatalyse en phase hétérogène, dont le principe repose sur l'activation d'un semi-conducteur par une énergie lumineuse, est en plein essor.

Dans cet article, nous décrivons les travaux relatifs à l'étude de la réaction de dégradation du colorant Acide Orange 7 par photocatalyse hétérogène en utilisant une hydroxyapatite non stœchiométrique comme support solide dopée par le titane. Il faut rappeler que les hydroxyapatites $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HAP) sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie [15,16]. Les HAP synthétiques, sont souvent utilisées en tant que biomatériaux. En revanche, leur utilisation en tant que catalyseur hétérogène pour la photodégradation des polluants organiques reste limitée [17]. Nous nous sommes donc proposés, dans un premier temps, de préparer un catalyseur en dopant l'hydroxyapatite déficiente ou non stœchiométrique par le titane, puis d'étudier son efficacité à dégrader le colorant Acide Orange 7. Ainsi, nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres (concentration, pH, temps d'irradiation.) sur le rendement de la photodégradation du colorant AO7.

2. Matériels et méthodes

2.1. Préparation du support : Hydroxyapatite déficiente en calcium HAP

Deux solutions « A » et « B » nous ont servi pour la préparation d'une apatite déficiente en calcium : La solution A est obtenue en solubilisant 18,9 g de nitrate de calcium tétrahydraté dans 100 ml d'eau déminéralisée. La solution B est préparée en ajoutant 100 ml d'ammoniaque à 11,7 g d'hydrogénophosphate d'ammonium dans un litre d'eau déminéralisée.

A la solution ammoniacale « B », portée à une température voisine de 80°C sous agitation, on ajoute goutte à goutte la solution « A » à l'aide d'une ampoule à brome. La durée de l'addition est d'environ 3 heures. Le pH de la solution est contrôlé régulièrement afin de garder une valeur proche de 9. Une fois l'addition achevée, la solution est agitée durant 30 minutes supplémentaires à 80°C. Ensuite, une filtration à chaud est effectuée et le précipité obtenu est lavé à l'eau distillée chaude pour l'élimination des nitrates. Enfin, le précipité est mis dans une enceinte en pyrex, portée à 60°C, dans l'étuve durant une nuit [18].

L'analyse chimique élémentaire de ce composé, montre qu'il s'agit d'une apatite déficiente de rapport Ca/P voisin de 1,50, d'une surface spécifique voisine de 80 m²/g et d'un volume poreux de 0,34 ml/g.

2.1.1. Dopage du HAP déficiente par l'isopropoxyde de titane

Le dopage par le titane, du support solide HAP préparé a été réalisé comme suit : A une quantité bien déterminée de HAP, nous avons ajouté du titane sous forme d'isopropoxyde de titane (IV). Nous avons ainsi préparé un catalyseur dopé avec des quantités croissantes de titane : 3 %, 6% et 11% en $Ti(OiPr)_4$. Le mélange a été calciné ensuite à 450°C pendant 4 heures et 30 minutes.

2.1.2. Photoréacteur et sources lumineuses

Le photoréacteur de forme cylindrique en métal (Figure 1), est constitué de six lampes UV : 3 lampes UVA et 3 lampes UVB, chacune a une puissance de 8 watts, λ est comprise entre 300 nm et 450 nm. Au centre, se trouve la solution à irradier préalablement mise dans un tube en pyrex fixé grâce à un système de pince et une potence. L'ensemble est refroidi par un ventilateur situé en bas pour éviter la perte du réactif par évaporation. L'homogénéité de la solution est assurée par l'agitation effectuée par un bulleur, permettant également le renouvellement en oxygène.

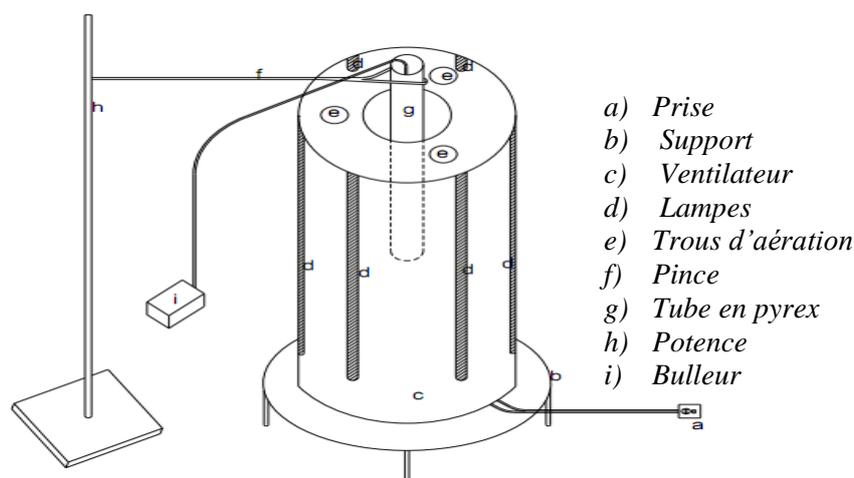


Figure 1 : Schéma du photoréacteur utilisé.

2.2. Propriétés physico-chimiques du colorant étudié

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié la photodégradation en milieu aqueux du colorant anionique Acide Orange 7 qui fait partie de la famille des azoïques. Ce colorant est très utilisé dans l'industrie du textile, sa solubilité dans l'eau est de 116 g/l, son nom systématique est le sel monosodique de l'acide 4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo) benzenesulfonique (Figure 2), sa formule brute est $C_{16}H_{11}N_2NaSO_4$, sa masse molaire est de 350,33 g/mol et sa longueur d'onde d'absorbance maximale λ_{max} est de 485 nm.

Le colorant Acide Orange 7 appelé aussi Orange II (N° CAS : 633-96-5) a été fourni par Acros Organics. Ce colorant n'a subi aucune purification préalable.

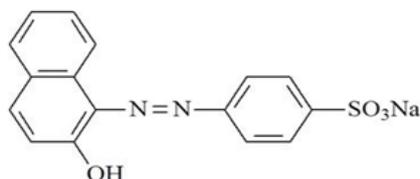


Figure 2 : Structure de l'Acide Orange 7.

2.3. Tests de photodégradation

20 ml d'une solution du colorant Acide Orange 7 de concentration 20 mg/l, sont introduits dans le photoréacteur en présence de 0,01 g de HAP/Ti, soit 0,5 g du support par un litre de solution. Afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption sur le support solide, cette solution est agitée pendant 30 minutes dans l'obscurité. Par la suite, le mélange est irradié pendant 6 heures 30 minutes. Enfin, des prélèvements sont effectués toutes les 30 minutes. La solution est centrifugée dans une centrifugeuse (réf sigma 140317) à une vitesse de 4000 tr/min pendant 2 min. L'absorbance de la solution est ensuite déterminée avant d'être remise dans le réacteur.

2.4. Méthodes d'analyses

Les analyses de diffraction sur poudre des rayons X de tous les échantillons ont été effectuées à température ambiante dans une plage angulaire 2θ de 5 à 70° avec une largeur de pas de balayage de 0,02° en utilisant un diffractomètre D8 Advance Bruker AXS (rayonnement Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Le traitement des diffractogrammes est réalisé avec le programme EVA. Les analyses thermiques ont été réalisées en utilisant l'appareillage Rigaku TG 8110 combiné avec l'analyseur thermogravimétrique TAS-100. Les mesures ont été effectuées sous air en augmentant la température de 25 à 800 °C avec une vitesse de 5 °C/min. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à $\lambda_{max} = 485 \text{ nm}$ en utilisant un spectrophotomètre type Shimadzu série 3600 UV/Visible.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation du photocatalyseur développé

Le support solide HAP dopée par le titane, ainsi obtenu sous forme de poudre blanche, a été caractérisé par une variété de techniques physico-chimiques. Malgré l'obtention d'une poudre non cristalline, la méthode de diffraction des rayons X (XRD) (Figure 3) de la poudre a montré la présence des pics correspondants à l'apatite et d'autres attribués au titane sous forme de TiO_2 anatase.

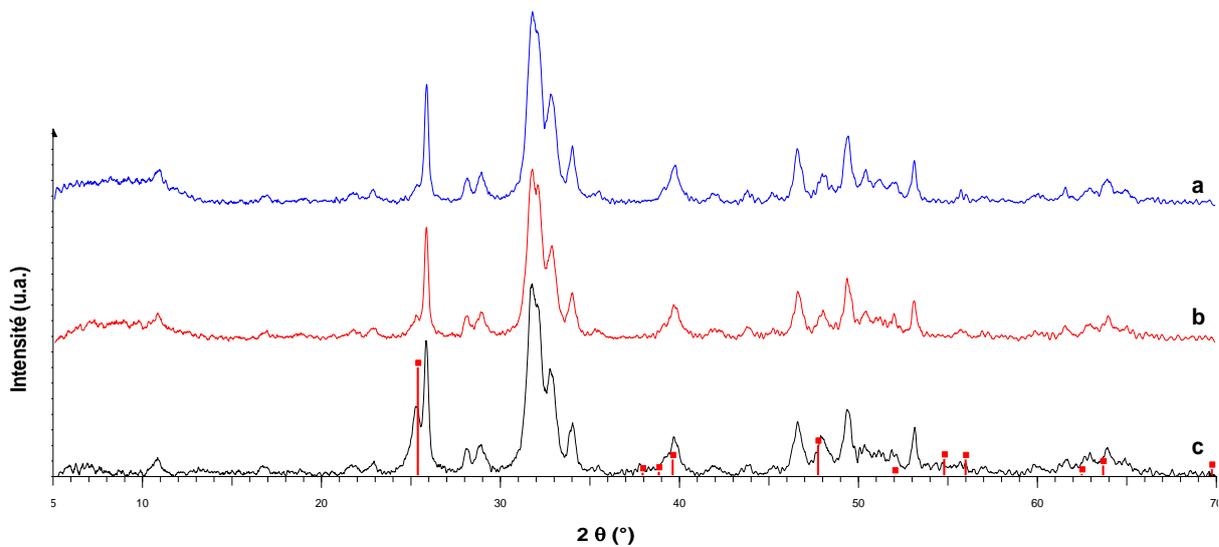


Figure 3 : Diffractogrammes RX des HAP dopées par différentes quantités du titane: (a) 3%, (b) 6% et (c) 11%.

Cette constatation a été corroborée par la comparaison des spectres de diffraction des rayons X obtenus avec une base de données. Il est intéressant de noter que l'intensité des pics du titane est proportionnelle à la quantité de titane utilisée.

Le pourcentage des différents éléments Ca, Ti, O et P contenu dans le produit a été déterminé par microanalyse. Ces différents résultats, rassemblés dans le tableau 1, montrent un rapport molaire Ca/P de l'ordre de 1,56 ce qui montre que notre hydroxyapatite est déficitaire.

Tableau 1 : Pourcentage des éléments analysés dans le matériau HAP-Titane (11%).

Elément	P	Ti	Ca	O
%	15,56	10,57	31,26	42,6

Les spectres IR de l'hydroxyapatite non dopée HAP et du photocatalyseur HAP/Ti 11% sont représentés dans la figure 4. Les spectres enregistrés montrent la présence des bandes correspondantes aux différents groupes fonctionnels présents dans la structure.

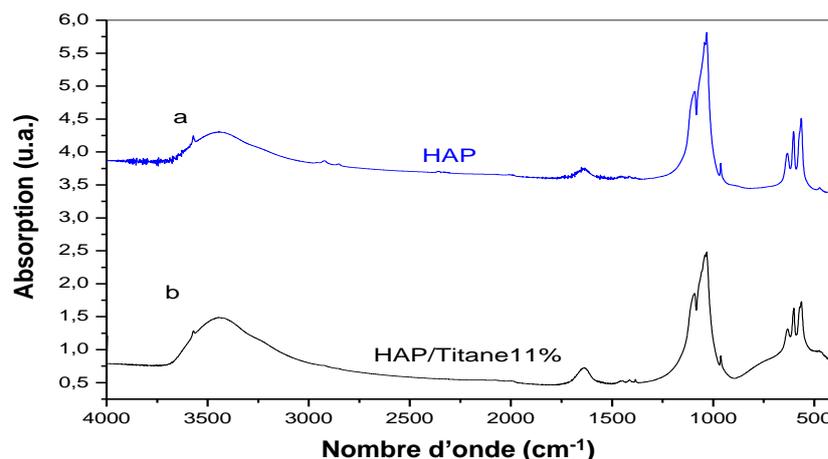


Figure 4 : Spectre IRTF de l'HAP non dopée (a) et du photocatalyseur HAP/Ti 11% (b).

Le spectre de l'HAP non dopée (a) se caractérise par deux bandes larges et peu intenses à 3450 et 1654 cm^{-1} dues à la présence d'eau dans le réseau solide [19,20]. Nous notons deux autres bandes à 3569 et 631 cm^{-1} correspondantes à la vibration d'élongation des liaisons O-H des HAP [21]. Nous relevons également les bandes suivantes : $\nu_1 = 962 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 473 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1091$ et 1031 cm^{-1} et $\nu_4 = 601$ et 564 cm^{-1} . Toutes ces bandes sont attribuées au groupement $(\text{PO}_4)^{3-}$ [22-28].

Dans le spectre du photocatalyseur HAP/Ti 11% (b), nous retrouvons les mêmes bandes caractéristiques de l'apatite, à côté de deux bandes de très faibles intensités. L'une vers 2003 cm^{-1} et un épaulement centré vers 750 cm^{-1} , attribués à des vibrations (Ti-O) en accord avec la présence du titane.

L'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle ATG-ATD nous a permis d'étudier les comportements thermodynamiques du composé HAP/Ti 11%, de la température ambiante jusqu'à 800°C (Figure 5).

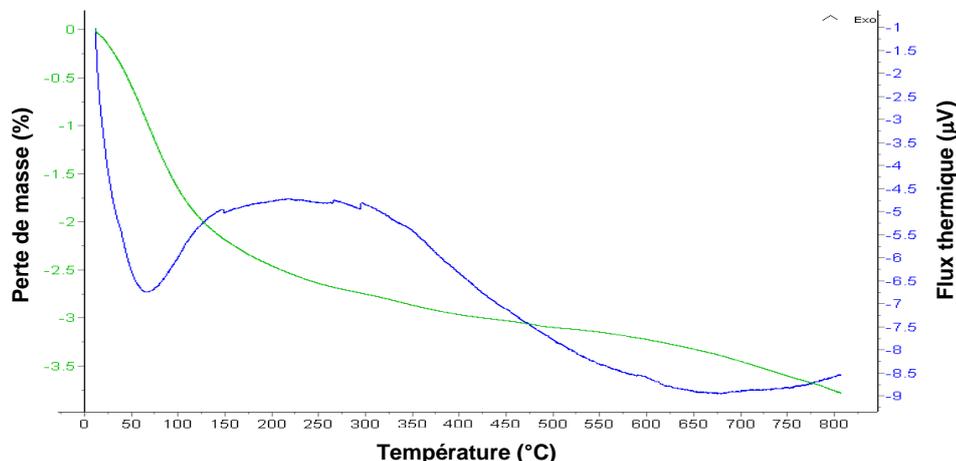


Figure 5 : Analyse thermique ATD-ATG du composé HAP/Ti 11%.

Les résultats obtenus nous ont permis de déduire les constatations suivantes : tout d'abord, la courbe ATG montre, une première perte de poids entre 50°C et 120°C et une deuxième perte de poids à partir de 350°C . La première perte de poids pourrait être due à la disparition de l'eau de solvatation. Cela se traduit, logiquement, par un effet endothermique sur la courbe ATD. La deuxième perte de poids pourrait être attribuée à la décomposition du produit à partir de 350°C .

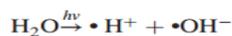
3.2. Dégradation photocatalytique de l'Acide Orange 7 (AO7)

3.2.1. Effet du pourcentage de titane

Afin d'étudier l'effet de la présence du titane dans le support, nous nous sommes proposés d'étudier la dégradation photocatalytique de l'AO7 en absence du support HAP, en présence du HAP seul et enfin en présence du support dopé par différentes quantités de titane. L'ensemble des résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 6.

L'analyse des différentes courbes des cinétiques de dégradation de l'AO7, présentées dans la figure 6, nous permet de dégager les principaux résultats suivants :

La photodégradation par la lumière UV de l'AO7 seul ou en présence du support HAP non dopé par le titane, montre clairement que seule une faible quantité du colorant a été dégradée. En effet, le taux de décoloration est de l'ordre de 15% (Tableau 2). Cette dégradation proviendrait uniquement suite à un processus de photolyse selon la réaction suivante [29].



Le même résultat est observé lors de l'irradiation de l'AO7 en présence du HAP sans titane. Il est à noter que les HAP déficitaires en calcium seules, sont photocatalytiquement inactives. En revanche, lorsque l'AO7 est irradié en présence du HAP dopée par de faible quantité de titane, le résultat est complètement différent. En fait, le taux de dégradation du colorant Acide Orange 7 dépend du pourcentage du titane présent dans l'hydroxyapatite (Tableau 2).

Nous constatons donc une nette amélioration de l'efficacité de photodégradation en présence du support dopé par le titane. Il est clair que l'activité photocatalytique du support est due à la présence du titane. En outre, plus le pourcentage du titane dans le support augmente, plus le rendement de décoloration est important. Le meilleur rendement de dégradation est obtenu lors de l'utilisation du support dopé par 11% de titane. Ce résultat de 73% de décoloration de l'AO7, montre clairement que c'est le photocatalyseur le mieux adapté parmi ceux que nous

avons préparés pour réaliser ce type de transformation en utilisant une très faible quantité de titane supportée sur HAP. A partir de ces résultats, les constantes de vitesse de dégradation de l'AO7 par la lumière UV en présence des différents supports utilisés ont été calculées (Tableau 3).

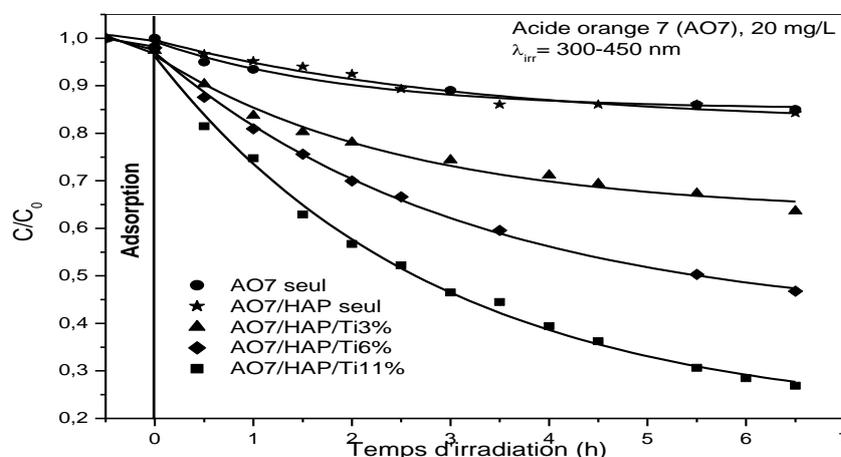


Figure 6 : Cinétique de dégradation du colorant Acide Orange 7 seul, en présence de l'HAP non dopée et dopée par différentes quantités de titane. (Volume traité : 20 ml, concentration du colorant : 20 mg/l, masse du support : 0,01 g).

Tableau 2 : Rendements de décoloration de l'AO7 sous irradiation UV pendant 6 h 30 mn.

Milieu	AO7 seul	AO7 avec HAP	AO7 avec HAP/Ti 3%	AO7 avec HAP/Ti 6%	AO7 avec HAP/Ti 11%
Rendement (%)	15	15	46	61	73

Tableau 3 : Constantes de vitesse de dégradation de l'AO7.

	HAP/Ti 11%	HAP/Ti 6%	HAP/Ti 3%	HAP seule
$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,233	0,170	0,137	0,041

Les résultats du tableau 3, montrent que les vitesses de dégradation du colorant sont directement proportionnelles à la quantité du titane. Ainsi, le support HAP/Ti11% présente la constante de vitesse la plus élevée par rapport à celles obtenues lors de l'utilisation des autres supports avec des quantités plus faibles en titane. Pour la suite de nos expériences, nous avons donc retenu le support HAP dopé par 11% de titane afin d'optimiser certains paramètres qui peuvent influencer le taux de décoloration de la solution de l'AO7.

3.2.2. Effet du pH

La nature des charges de surface portées par le photocatalyseur, les différentes formes ioniques de polluants, l'adsorption du polluant et le nombre des radicaux hydroxyles formés dépendent essentiellement du pH du milieu. En effet, plusieurs auteurs ont montré que le pH joue un rôle très important dans le processus photocatalytique de certains photocatalyseurs [30,31]. D'autre part, sachant que dans les industries du textile, le pH des eaux résiduaires est très variable [32] durant la journée, il est intéressant d'étudier l'effet du pH sur la photodégradation du colorant utilisé.

Afin d'appréhender l'effet de ce paramètre dans cette étude, une solution de l'Acide Orange 7 (20 mg/l) a été irradiée en présence du photocatalyseur HAP/Ti11% dans trois milieux de pH différents: acide, neutre et basique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 7.

Suivant les cinétiques obtenues, il s'est avéré qu'il n'y a aucune influence significative du pH sur la dégradation photocatalytique du colorant dans le milieu (Figure 7). La légère diminution de l'efficacité photocatalytique en milieu basique (pH = 9) peut être expliquée par la formation d'agrégats qui sont moins accessibles à la lumière et par la suite l'effet de l'excitation ne peut former que très peu des radicaux hydroxyles ; ce résultat est analogue à celui observé par Lanhua Hu et al. [33].

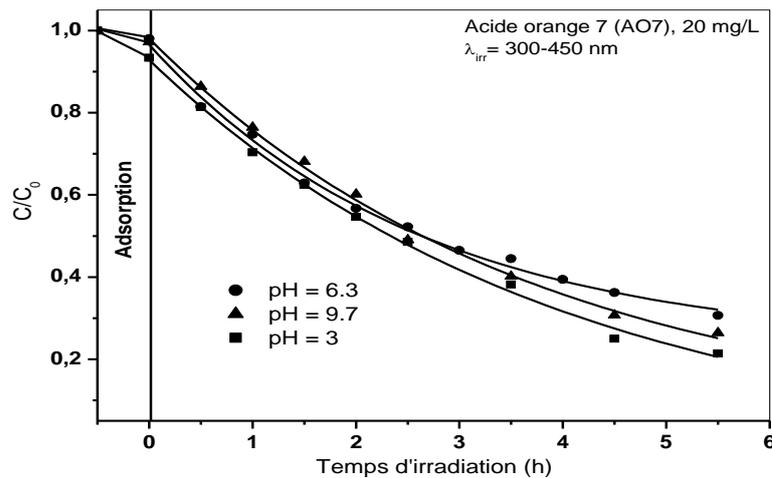


Figure 7 : Effet du pH sur la dégradation de l'AO7 (volume traité : 20 ml, concentration du colorant : 20 mg/L, masse du support HAP/Ti 11% : 0,01 g).

3.2.3. Effet de la quantité du photocatalyseur HAP/Ti 11%

Afin de déterminer une éventuelle influence de la masse du matériau composite élaboré, nous avons effectué différentes expériences de photodégradation de l'AO7 par la lumière UV en présence de quantité croissante de notre support HAP/Ti 11%. La figure 8, ci-après, mis en évidence l'évolution de la vitesse de décoloration de l'AO7 en fonction de quantité croissante du support HAP/Ti 11%.

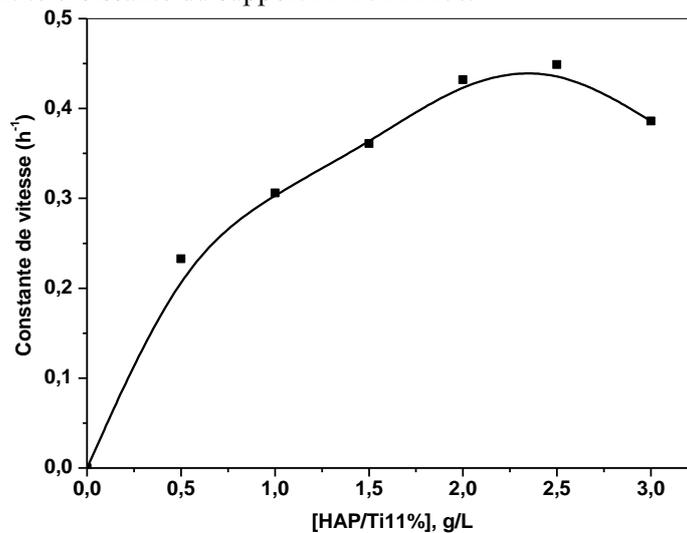


Figure 8 : Constante de la vitesse de décoloration en fonction de la concentration du support HAP/Ti 11%.

Il est légitime de proposer un effet positif de l'augmentation de la masse du support dopé par le titane sur le taux de décoloration de l'Acide Orange 7, puisque la quantité de titane croit en même temps. Conformément à nos prévisions, la figure 8 montre clairement que le taux de décoloration dépend de la masse du support HAP/Ti 11%. En effet, la vitesse de réaction croit avec l'augmentation de la quantité du support et devient maximale pour une masse de l'ordre de 2 g de HAP/Ti 11% par litre de solution. Au-delà de cette valeur, considérée comme limite, le taux de décoloration diminue même si on augmente la concentration du catalyseur. Ce phénomène peut être expliqué par l'effet d'écran produit par l'excès du photocatalyseur, une plus ou moins grande partie de ce dernier n'étant pas exposé à la lumière. Ceci a été également mis en évidence par Chen et al. [34] lors de l'étude de la dégradation du colorant « reactive red X-3B » en utilisant le TiO₂ comme photocatalyseur. D'autres auteurs ont constaté que l'agrégation des particules à des concentrations élevées, provoque une baisse du nombre de sites actifs de surface [35].

En définitive, nous avons retenu la concentration maximale de 2 g du catalyseur HAP/Ti 11%, pour 1 litre de la solution, puisque cette masse correspond au rendement optimal de la décoloration de la solution de l'AO7.

3.2.4. Effet de la concentration initiale de l'AO7

Nous nous sommes proposés également de varier la concentration de l'AO7 et suivre son influence sur le taux de la décoloration de la solution. Nous avons donc varié la concentration de l'AO7 de 10 mg/l à 30 mg/l en présence d'une masse de 0,01 g du support HAP/Ti 11%. Les résultats sont représentés sur la figure 9.

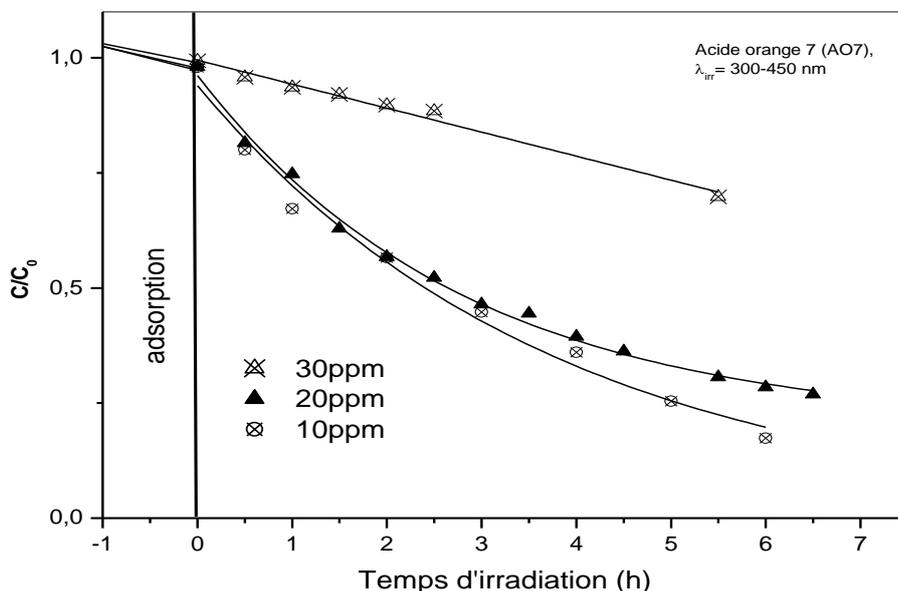


Figure 9 : Effet de la concentration initiale de l'AO7 sur le rendement de dégradation en fonction du temps d'irradiation.

Ces résultats montrent que l'effet de l'augmentation de la concentration initiale de l'AO7 est inversement proportionnel au taux de décoloration. En effet, plus la concentration de l'AO7 augmente, plus le temps de décoloration est long. Ainsi, pour une même durée d'irradiation, soit 5 h et 30 mn par exemple, le rendement de décoloration de l'AO7 dans les solutions de 10 mg/l et 20 mg/l est respectivement de l'ordre de 74% et 69%, alors que pour la concentration de 30mg/l, le rendement de décoloration n'est que de 30%. Pour dégrader complètement la solution de 30 mg/l, nous avons besoin d'un temps d'irradiation beaucoup plus long.

Plusieurs auteurs ont rapporté ce phénomène relatif à l'efficacité de la dégradation photocatalytique et la diminution de la constante de vitesse avec l'augmentation de la concentration du substrat [36]. Ce résultat est donc tout à fait attendu puisque nous retrouvons la même quantité des radicaux hydroxydes dans les deux solutions (10 mg/ et 30 mg/l). Sachant que le nombre de molécules à dégrader est plus important dans la solution de 30 mg/l, il faut donc suggérer une présence plus abondante de radicaux hydroxydes dans le milieu le plus concentré. En outre, il faut noter que dans une solution concentrée, le phénomène de diffusion de la lumière par les molécules du colorant sera important et aura une influence négative sur la dégradation du colorant AO7.

3.2.5. Effet de l'oxygène

Dans le but de déterminer une éventuelle influence de l'oxygène sur l'efficacité photocatalytique, nous avons travaillé en sa présence et en son absence. Pour cela, dans un premier temps, nous avons effectué la photodégradation de l'AO7 sous barbotage de l'oxygène dans la solution (milieu oxygéné). La photodégradation en milieu désoxygéné a été réalisée après élimination de l'oxygène en faisant barboter de l'azote pendant 20 minutes avant de fermer le réacteur par un septum afin d'éviter tout échange avec le milieu extérieur. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 10.

D'après ces résultats, on remarque que l'oxygène a un effet positif sur le taux de décoloration. En effet, la vitesse de dégradation de l'AO7 en présence de l'oxygène est beaucoup plus importante que dans le milieu sans oxygène. Nous constatons pour le même temps d'irradiation, 5 h par exemple, que le rendement est de 69% pour le milieu oxygéné alors qu'il n'est que de 32% pour l'autre milieu. Ce résultat est en accord avec nos prévisions puisque lors du processus d'oxydation photochimique, les irradiations émises peuvent directement conduire à une transformation du polluant cible. Par exemple, un polluant organique (R) est d'abord photo-excité (eq.1), il pourra par la suite réagir avec l'oxygène dissous dans l'eau (eq.2) et conduire à la formation de sous-produits (eq.3) [37].

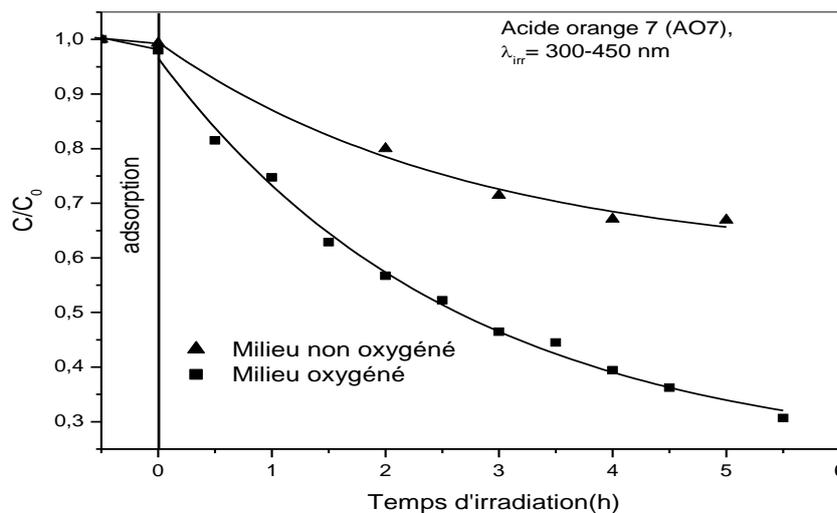
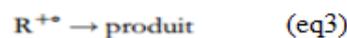
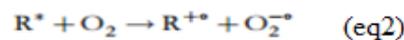


Figure 10 : Effet de l'oxygène sur le rendement de dégradation de l'AO7 en fonction du temps d'irradiation.



3.3. Evolution du spectre d'absorption de l'AO7

Afin de confirmer la dégradation du colorant Acide Orange 7 par photocatalyse, nous avons suivi l'évolution de l'absorbance de la solution traitée en présence de HAP/Ti 11%. Les prélèvements ont été effectués à des temps différents, puis les spectres d'absorption ont été enregistrés sur la figure 11.

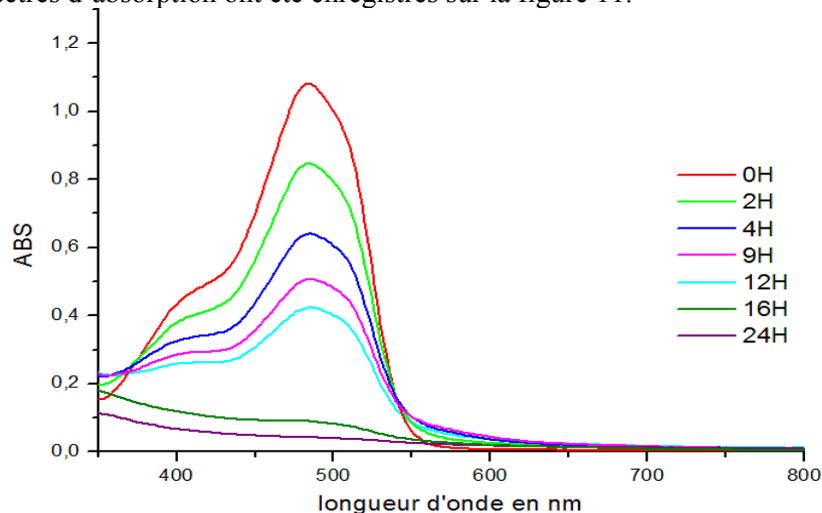


Figure 11 : Evolution du spectre d'absorption entre 350 et 800 nm de l'AO7 en fonction du temps d'irradiation.

A partir de ces résultats nous constatons que l'intensité de la bande d'absorption maximale de l'AO7 diminue avec le temps après l'irradiation UV en présence de HAP/Ti 11%. Ainsi, au bout de 16 h, nous avons relativement la disparition totale de la bande d'absorption à 485 nm et par conséquent la transformation quasi-totale (~100%) du colorant AO7.

Conclusion

Sur la base de cette étude, nous concluons que le composé HAP-Titane élaboré est doté d'une activité photocatalytique importante. Le composé ainsi préparé a été caractérisé par différentes techniques analytiques qui montrent la présence de la forme anatase et la déficience de l'HAP.

Les essais effectués dans un photocatalyseur en réacteur batch au laboratoire montrent l'efficacité du catalyseur HAP-Titane à dégrader le colorant Acide Orange 7. Différents paramètres ont été étudiés afin d'évaluer leur influence sur la décoloration des solutions.

Le rendement de décoloration dépend de la masse du catalyseur, de sa teneur en titane, de la concentration initiale en colorant, du temps d'irradiation et de la présence de l'oxygène mais reste peu affecté par la variation du pH des solutions photocatalysées. En effet :

- L'augmentation de la masse du catalyseur et du pourcentage du titane dans le composé HAP-Titane améliore davantage le rendement et la vitesse de décoloration ; les valeurs optimales sont de 2 g/l de l'HAP dopée à 11% de Ti,
- Le taux de décoloration augmente en fonction du temps et peut atteindre 100% au delà de 16 h d'irradiation,
- L'augmentation de la concentration initiale du colorant diminue le rendement de décoloration,
- La présence de l'oxygène dans le milieu favorise davantage la photodégradation du colorant AO7.

Les essais continuent en vue d'étudier l'efficacité des composites HAP-Titane en tant que photocatalyseurs pour la dégradation d'autres colorants cationiques et anioniques. L'effet d'autres paramètres sur le rendement de décoloration tels que les sels, présents dans les rejets de textile, sera également évalué.

Références

1. Pérez-Urquiza, M., Prat, M.D., Beltran, J.L., *J. Chromatogr. A.* 871(2000) 227.
2. El Haddad, M., Regti, A., Laamari, M. R., Mamouni, R., Saffaj, N., *J. Mater. Environ. Sci.*5 (2014) 667.
3. Gholam, R. M., Roghaye, Z., *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (2012) 895.
4. Deng, N., Luo, F., Wu, F., Xiao, M., Wu, X., *Wat. Res.* 34 (2000) 2408.
5. Cooper, P., *Color in dye house effluent*, Society of dyes and colourists (1995).
6. Liu, R., Tang, H., *Wat. Res.* 34 (2000) 4029.
7. Tang, W.Z., Chen, R.Z., *Wat. Res.* 32 (1996) 947.
8. Weber, E.J., Adams, R.L., *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1163.
9. Sheng, H.L., Chi, M.L., *Wat. Res.* 27 (1993) 1743.
10. Grau, P., *Wat. Sci. Technol.* 24 (1991) 97.
11. Kang, S.F., Chang, H.M., *Wat. Sci. Technol.* 36 (1997) 215.
12. Nicolet, L., Rott, U., *Wat. Sci. Technol.* 40(1999) 121.
13. AL-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen S.J., Ahmad, M.N., *Wat. Res.* 34 (2000) 927.
14. Zaviska, F., Patrick D., Guy, M., Blais, J.F., *Revue des Sciences de l'Eau* 22 (2009) 535.
15. Markovic, M., *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 109 (2004) 553.
16. Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Grossin D., *Comprehensive Biomaterials Elsevier* 1(2011) 187.
17. Diallo-Garcia, S., Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie. (2012), (ED397).
18. Lamonnier, C., Lamonnier, J.F., Aellach B., Ezzamarty, A., Leglise, J., *Catalysis Today* 164 (2011) 124
19. Nakamoto, K., John Wiley and Sons Inc, New York. (1978).
20. Legeros, R.Z., Bonel, G., Legros, R., *Calcif. Tissue Res.* 26(1978) 111.
21. Ribeiro, C.C., Gibson, I., Barbosa, M.A., *Biomaterials* 27 (2006) 1749.
22. Leung, Y., Walters, M.A., LeGeros, R.Z., *Spectroc. Acta.* 46(1990) 1453.
23. Fowler, B.O., *Inorg. Chem.* 13(1974)194
24. Fowler, B.O., Moreno, E.C., Brown, W.E., *Arch. Oral. Biol.* 11(1966) 477.
25. Rey, C., Shimizu, M., Collins, B., Glimcher, M.J., *J. Calcif. Tissue Int.* 49 (1991) 383.
26. Gadaleta, S.J., Paschalis, E.P., Betts, F., Mendelsohn, R., Boskey, A.L., *Calcif. Tissue Int.* 58 (1996) 9.
27. Bailey, R.T., Holt, C., *Calcified tissues*, Hukins DWL, MacMillan Press, Basingstoke (1989) 93.
28. Baddiel, C.B., Berry, E.E., *Spectrochim. Acta.* 22(1966) 1407.
29. Tasaki T., Wada T., Fujimoto K., Kai S., Ohe K., Oshima T., Baba Y., Kukizaki M., *Hazard. J. Mater.* 162 (2009) 1103.
30. Chu, W., Choy, W.K., So, T.Y., *J. Hazardous Mat.* 141 (2007) 86.
31. Rafqah S., Wong- Wah-Whung P., Forano C., Sarakha M., *J. Photochem. Photobiol. A. Chemistry*, 199 (2008) 250
32. El Krati, M., Thèse D'Etat de la Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc. (2000).
33. Lanhua, H., Flanders, P.M., Miller, P. L., Strathmann, T.J., *J. Wat. Res.* 41 (2007) 2612.
34. Chen, D., Zhong, J., Wang, Y., *Fine Chem.* 19 (2002) 55.
35. Fassi, S., Djebbar, K., Sehili, T., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 1093.
36. Da Silva, C.G., Faria, J.L., *J. Photochem. Photobiol.* 155(2003).133.
37. Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J.F., *Rev. Sci. Eau.* 22 (2009) 535.

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>