

Mémoire / Full paper

# Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du $\beta$ -naphthol en présence de $\text{TiO}_2$

Samir Qourzal\*, Malika Tamimi, Ali Assabbane, Yhya Ait-Ichou

*Équipe de photocatalyse et environnement, laboratoire de chimie physique, département de chimie, faculté des sciences, université Ibn-Zohr, BP 8106 Cité Dakhla, 80000 Agadir, Maroc*

Reçu le 10 janvier 2007 ; accepté après révision le 21 juin 2007

Available online 22 August 2007

## Résumé

Le présent travail porte sur la photominéralisation du  $\beta$ -naphthol à température ambiante en présence d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane, dans un réacteur statique. Une étude systématique a permis de montrer que la cinétique de disparition photocatalytique du  $\beta$ -naphthol suit bien le modèle de Langmuir–Hinshelwood. La température n'a pas un effet significatif sur la vitesse de disparition du  $\beta$ -naphthol, dont l'énergie d'activation est estimée à 10,2 kJ/mol. La présence des ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ ), de l'éthanol et de l'eau oxygénée affecte sensiblement la vitesse et l'efficacité de la réaction photocatalytique. Certains anions inhibent partiellement la minéralisation du  $\beta$ -naphthol selon la séquence :  $\text{NO}_3^- < \text{HCO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^-$ . Ceci serait dû, soit à une compétition réactionnelle du  $\beta$ -naphthol et de l'ion vis-à-vis des radicaux hydroxyle  $\text{OH}^\cdot$  ou d'une autre espèce oxydante, soit à une concurrence d'adsorption de polluant et de ces ions. Cependant, l'addition des cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  augmente la cinétique de photominéralisation du  $\beta$ -naphthol. *Pour citer cet article : S. Qourzal et al., C. R. Chimie 10 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

## Abstract

**$\text{TiO}_2$  photocatalytic mineralization of  $\beta$ -naphthol: influence of some inorganic ions, ethanol, and hydrogen peroxide.** In this work, the photocatalytic oxidation of  $\beta$ -naphthol in aqueous suspensions of  $\text{TiO}_2$  was investigated at room temperature, by following the formation of  $\text{CO}_2$ . The disappearance of  $\beta$ -naphthol fits a Langmuir–Hinshelwood kinetic model. The activation energy for the degradation reaction of  $\beta$ -naphthol is estimated at 10.2 kJ/mol. The effects of some additives such as ethanol,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and inorganic ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Cr}^{3+}$ ) on the photomineralization of  $\beta$ -naphthol were examined. The inhibition of the anions for this reaction was in the order :  $\text{NO}_3^- < \text{HCO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^-$ . This can be due to a partial blockage of catalyst active sites by these ions or their reaction with an oxidizing radical such as  $\text{OH}^\cdot$ . The most photoactive systems for  $\beta$ -naphthol degradation were found in the presence of ferric ions, while the addition of  $\text{Cr}^{3+}$  strongly inhibited the photocatalytic decomposition of  $\beta$ -naphthol. *To cite this article : S. Qourzal et al., C. R. Chimie 10 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [samir\\_qourzal@yahoo.fr](mailto:samir_qourzal@yahoo.fr) (S. Qourzal).

*Mots-clés* : Photominéralisation ; Ions inorganiques ;  $\beta$ -Naphthol ; Photocatalyse ;  $\text{TiO}_2$

*Keywords* : Photomineralization; Inorganic ions;  $\beta$ -Naphthol; Photocatalysis;  $\text{TiO}_2$

## 1. Introduction

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 d'*Advanced Oxidation Technologies* (AOTs) [1–8]. Parmi ces AOTs, la photocatalyse hétérogène sur le dioxyde de titane se révèle comme une solution potentielle pour l'élimination de composés organiques [9–12]. 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 [13,14]. Les radicaux formés, très réactifs, tels que  $\text{HO}_2^{\cdot}$  et  $\text{OH}^{\cdot}$ , induisent alors des réactions d'oxydation de molécules organiques par hydroxylation ou des réactions de décarboxylation [15,16].

Ce travail fait suite aux résultats relatifs à la photodégradation du  $\beta$ -naphthol, choisi comme molécule de référence [17]. Notre étude a pour objectif de vérifier l'efficacité de la photocatalyse hétérogène sur le  $\text{TiO}_2$  pour la dégradation et la minéralisation du  $\beta$ -naphthol en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Nous avons étudié l'influence de la température et l'effet des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la vitesse initiale de disparition du  $\beta$ -naphthol.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Réactifs

Le  $\beta$ -naphthol est un produit Fluka (pureté > 99%) utilisé sans purification préalable. Les sels utilisés (chlorure de sodium, sulfate de sodium, hydrogénéocarbonate de sodium et nitrate de sodium), ainsi que l'acétonitrile, l'éthanol et le peroxyde d'hydrogène sont des produits Prolabo. Les chlorures de fer ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), de cuivre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) et de chrome ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) sont fournis par Aldrich. L'hydroxyde de baryum  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , pur à 99%, provient de la société Janssen.

Le photocatalyseur est le  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25. Sa structure cristalline est constituée d'anatase (80%) et de rutile (20%). Il présente une surface spécifique de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  et une densité de  $3,85 \text{ g/cm}^3$ . Il est non poreux

et le diamètre moyen des grains élémentaires est de 30 nm. La largeur de la bande interdite de l'anatase est d'environ 3,2 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale de 390 nm.

### 2.2. Photoréacteur

Les études expérimentales sont effectuées dans un réacteur photochimique à immersion en pyrex, semi-ouvert et d'une capacité de 2 l. Il présente plusieurs ouvertures permettant des mesures de la température et du pH, ainsi que l'admission de l'oxygène au cours de la réaction.

La source d'irradiation est une lampe à vapeur de mercure haute pression (HPK-125 W Philips), dont le spectre d'émission présente un maximum à 365,5 nm. La double enveloppe centrale en pyrex qui entoure la lampe laisse passer les radiations dont les longueurs d'onde sont supérieures à 290 nm.

### 2.3. Méthodes d'analyse

La dégradation photocatalytique du  $\beta$ -naphthol est suivie par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) à l'aide d'un chromatographe Shimadzu, couplé à un détecteur UV à longueur d'onde variable (fixée à 280 nm pour la détection du substrat) et d'une pompe isocratique Jasco 880-PU. Une colonne Spherisorb ODS-2 greffée en C-18 (octadécylsilane), fournie par la société Boyer, de longueur 25 cm, de diamètre intérieur 4,6 mm, est utilisée pour la séparation. Le débit d'éluant est maintenu à 0,4 ml/min. La phase mobile est un mélange eau bidistillée/acétonitrile (20%/80%) en volume. Les échantillons prélevés après irradiation sont filtrés à l'aide de filtres Millipore (taille des pores :  $0,45 \mu\text{m}$  de diamètre), afin d'éliminer les particules solides de  $\text{TiO}_2$ .

La quantité de gaz carbonique dégagée au cours du processus de photominéralisation du  $\beta$ -naphthol est déterminée par une méthode conductimétrique, selon le protocole opératoire préconisé par Chemseddine et al. [18]. Cette technique consiste à entraîner le  $\text{CO}_2$  formé, par un courant d'oxygène, dans un flacon contenant une solution de 500 ml d'hydroxyde de baryum à  $10^{-2} \text{ mol/l}$ . Une cellule conductimétrique, plongeant dans cette solution, permet la mesure de la conductivité à l'aide d'un conductimètre Orion, muni d'une cellule caractérisée

par une constante  $K = 1 \text{ cm}^{-1}$ . Avant l'irradiation, un barbotage sous courant d'oxygène est effectué dans le photoréacteur pendant quelques minutes pour évacuer le  $\text{CO}_2$  résiduel.

#### 2.4. Mode opératoire

Un litre d'une solution de titre connu en  $\beta$ -naphthol ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) est introduit dans le photoréacteur, en présence de  $1 \text{ g/l}$  de  $\text{TiO}_2$ . Cette valeur correspond à la quantité nécessaire à l'absorption totale des photons potentiellement absorbables par le solide [17,19]. La suspension est d'abord agitée pendant 60 min à l'obscurité. Cette période est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du polluant sur la surface de catalyseur. Ensuite, nous procédons à l'irradiation du mélange réactionnel. Le pH initial de la solution est de 6.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Cinétique de disparition du $\beta$ -naphthol

Nous avons, dans un premier temps réalisé, la photodégradation du  $\beta$ -naphthol en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension. Les résultats obtenus sont traduits par les courbes de la Fig. 1. Trois remarques sont à faire :

- sous irradiation et en l'absence du photocatalyseur, une diminution de la concentration du  $\beta$ -naphthol de l'ordre de 4% est observée (Fig. 1). La photolyse directe est donc négligeable. Le pyrex élimine, en effet, les photons susceptibles d'exciter directement le  $\beta$ -naphthol, dont la longueur d'onde d'absorption maximale se situe à 280 nm ;
- en présence du dioxyde de titane et à l'obscurité, on note une disparition du  $\beta$ -naphthol dès les premières minutes d'agitation. La concentration tend

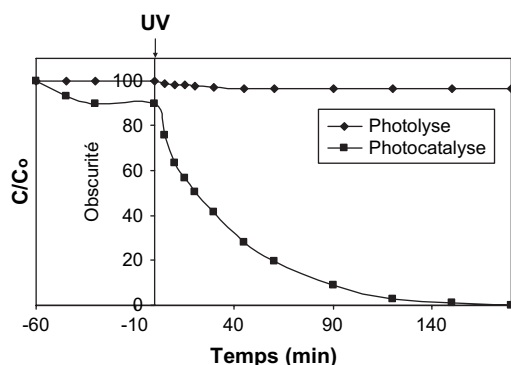


Fig. 1. Cinétique de disparition du  $\beta$ -naphthol en présence de  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$  (photocatalyse) et en absence de catalyseur (photolyse).

ensuite à rester constante ( $4,5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) après 30 min. Ce phénomène, déjà observé [20–22], est attribué à l'adsorption du  $\beta$ -naphthol sur la surface de  $\text{TiO}_2$ . Cette étape est cruciale pour le déroulement de la réaction de photodégradation ;

- en présence simultanée de  $\text{TiO}_2$  et d'UV, l'irradiation du mélange conduit à une destruction totale du  $\beta$ -naphthol dans la solution au bout de 180 min. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de  $\text{TiO}_2$  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  $\beta$ -naphthol en solution.

Pendant les 60 premières minutes d'irradiation, au cours desquelles 80% du  $\beta$ -naphthol est dégradé, la réaction admet un ordre apparent égal à 1 (Fig. 2), 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.

Pour des temps d'irradiation supérieurs à 60 min, nous observons une diminution de la vitesse, qui peut s'expliquer par la concurrence d'adsorption, à la surface de  $\text{TiO}_2$ , entre le polluant et les intermédiaires de dégradation.

En dérivant la relation liant la concentration en  $\beta$ -naphthol au temps d'irradiation, nous obtenons une expression semblable à celle du mécanisme de Langmuir–Hinshelwood (L–H) [19,23–25], où  $k$  est la constante de vitesse de la réaction photocatalytique et  $K$  la constante d'adsorption du  $\beta$ -naphthol sur le dioxyde de titane :

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

or  $KC \ll 1$  pour  $C$  faible.

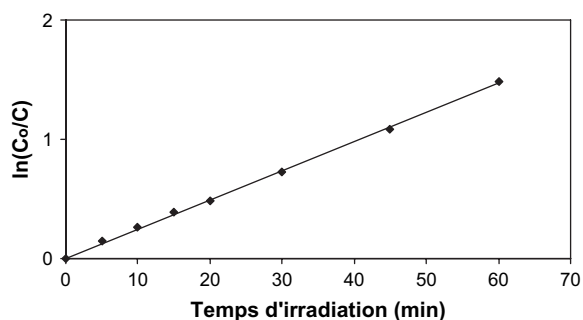


Fig. 2. Variation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps.

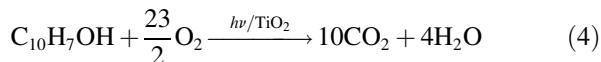
$$\text{d'ou : } -\frac{dC}{dt} = kKC \quad (3)$$

À faible concentration de  $\beta$ -naphtol, la constante de vitesse apparente déterminée est :

$$k' = kK = 0,023 \text{ min}^{-1}.$$

### 3.2. Minéralisation du carbone

Afin de vérifier la photominéralisation totale du  $\beta$ -naphtol en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , nous avons suivi la formation du  $\text{CO}_2$  en fonction du temps. D'après la Fig. 3, on constate que le nombre de moles de  $\text{CO}_2$  dégagé augmente et atteint un palier au bout de 270 min d'irradiation. La conversion totale du  $\beta$ -naphtol ( $5 \times 10^{-4}$  mol/l) aboutit à  $5 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{CO}_2$ . La minéralisation de ce polluant est décrite selon l'équation suivante :



La minéralisation totale nécessite une durée d'irradiation beaucoup plus longue que celle observée lors de la disparition du  $\beta$ -naphtol. Les intermédiaires formés au cours de la réaction se dégradent plus lentement que le réactif initialement introduit.

### 3.3. Influence de la température

Pour évaluer l'importance de la température dans le domaine étudié, l'irradiation du  $\beta$ -naphtol a été réalisée entre 20 °C et 45 °C. Quelle que soit la température, nous observons une dégradation du polluant (Fig. 4). La vitesse initiale de disparition du  $\beta$ -naphtol augmente légèrement avec l'augmentation de la température.

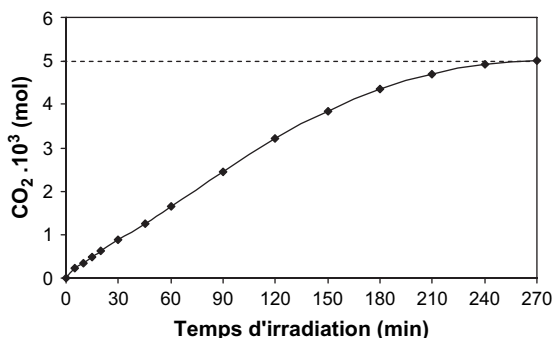


Fig. 3. Cinétique de formation de  $\text{CO}_2$  lors de la photominéralisation du  $\beta$ -naphtol.

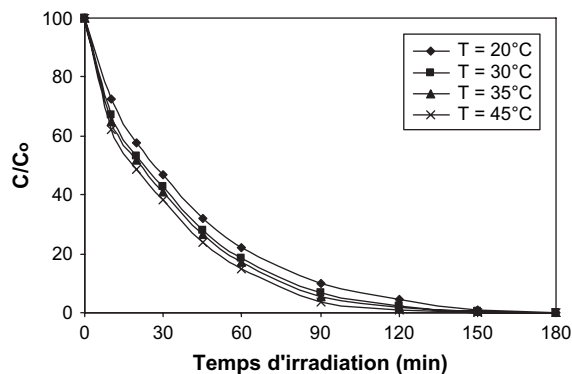


Fig. 4. Influence de la température sur la photodégradation du  $\beta$ -naphtol.

La loi d'Arrhenius est définie de la façon suivante :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

où  $k$  représente la constante de vitesse de la réaction,  $A$  est une constante de fréquence et  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction de disparition du  $\beta$ -naphtol.

L'équation (5) donne :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

La Fig. 5 montre que la transformée logarithmique de la constante de vitesse de disparition est proportionnelle à l'inverse de la température dans le domaine étudié. La pente de la droite nous permet de déterminer l'énergie d'activation apparente :  $E_a = 10,2$  kJ/mol (Fig. 5).

Cette valeur montre que les étapes d'activation thermique sont négligeables et que, dans le domaine de température étudié, la variation de température influence peu le processus. Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. La valeur de cette énergie d'activation est

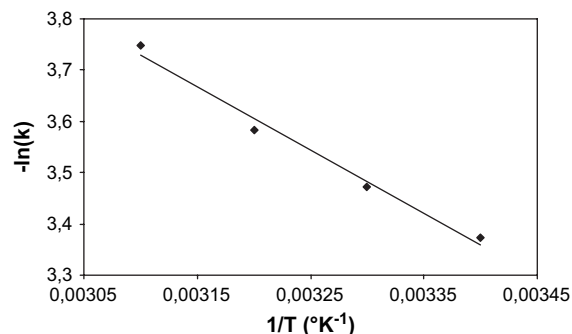


Fig. 5. Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de disparition du  $\beta$ -naphtol.

du même ordre de grandeur que celle du 4-chlorophénol [26], du 4-nitrophénol [27] et du phénol [28].

### 3.4. Influence d'ions en solution

#### 3.4.1. Effets des anions chlorure, sulfate, nitrate et hydrogénocarbonate

Les analyses physicochimiques des eaux ont souvent révélé la présence des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{HCO}_3^-$ , avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements [29].

Pour évaluer l'influence de ces anions, une solution de  $\beta$ -naphthol a été illuminée en présence de sels de sodium dans des conditions opératoires analogues à celles établies précédemment. La concentration varie de  $5 \times 10^{-3}$  mol/l à  $10^{-1}$  mol/l pour chaque ion.

Les Figs. 6–9 montrent l'effet des ions chlorure, sulfate, hydrogénocarbonate et nitrate sur la photominéralisation du  $\beta$ -naphthol.

Il en ressort que la présence des ions précités (chlorures, sulfates et hydrogénocarbonates) inhibe la cinétique de photodégradation du polluant. L'effet inhibiteur croît dans le sens  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$  lorsque la concentration de ces ions augmente.

En revanche, les ions nitrate n'ont pratiquement pas d'effet notable sur l'activité photocatalytique, mesurée par la quantité de  $\text{CO}_2$  formé après 3 h d'irradiation. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés lors de la dégradation des chlorophénols et d'autres polluants organiques [30].

Cependant, selon la nature de l'anion, la minéralisation en  $\text{CO}_2$  du  $\beta$ -naphthol est de l'ordre de 21%, 28%, 40% et 80% pour une même concentration de  $10^{-1}$  mol/l, respectivement en présence des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{NO}_3^-$ .

L'effet inhibiteur de ces trois premiers ions est peut-être dû à l'adsorption sur les sites actifs du photocatalyseur et/ou à leur compétition avec le polluant pour

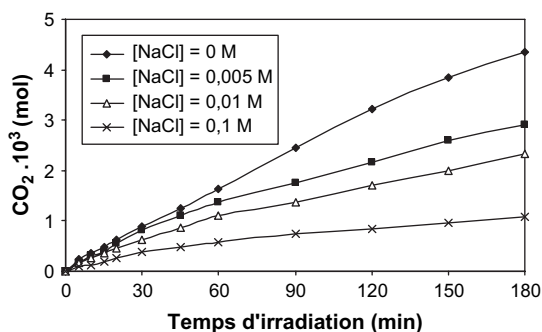


Fig. 6. Influence de la concentration en NaCl sur la cinétique de minéralisation du  $\beta$ -naphthol.

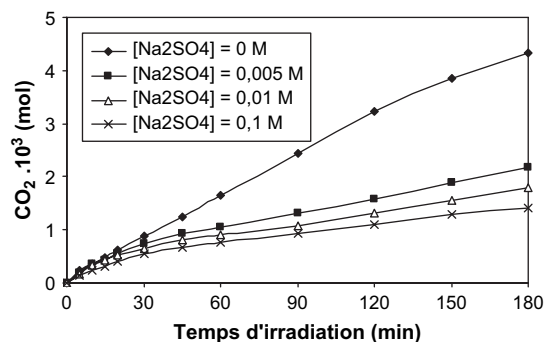
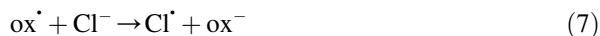


Fig. 7. Influence de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur la cinétique de minéralisation du  $\beta$ -naphthol.

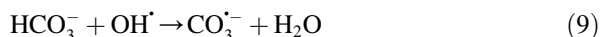
réagir avec les radicaux générés. Ainsi, pour les chlorures qui inhibent fortement la cinétique de minéralisation, il a été rapporté que ces ions piègent des espèces radicalaires oxydantes, autres que les radicaux hydroxyle [31] :



Les ions sulfate sont immédiatement adsorbés à la surface de  $\text{TiO}_2$ , entraînant ainsi une désactivation. Ces ions réagissent avec les trous positifs comme suit [32] :



Dans le cas des ions hydrogénocarbonate, l'effet inhibiteur observé serait le résultat d'une interaction entre cet ion et les radicaux hydroxyle.



Certains auteurs expliquent ce résultat par un blocage des sites actifs du catalyseur  $\text{TiO}_2$  [32,33].

En revanche, la cinétique de minéralisation est très peu sensible à la concentration en ions nitrate, puisque, selon Lucas Vaz et al. [33], ces ions génèrent des

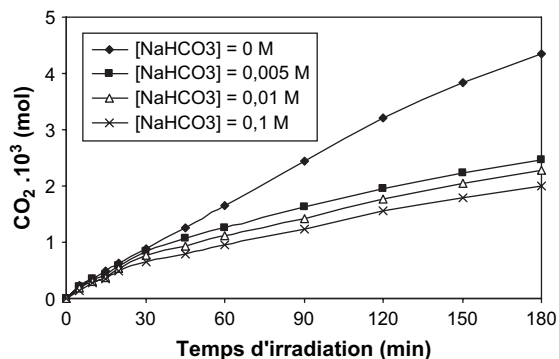


Fig. 8. Influence de la concentration en  $\text{NaHCO}_3$  sur la cinétique de minéralisation du  $\beta$ -naphthol.

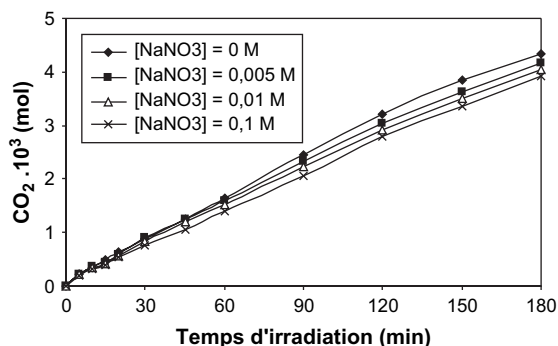
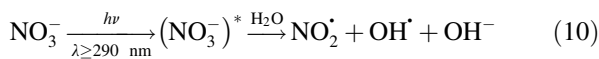


Fig. 9. Influence de la concentration en  $\text{NaNO}_3$  sur la cinétique de minéralisation du  $\beta$ -naphtol.

radicaux  $\text{OH}^\bullet$  en présence de la lumière solaire selon l'équation suivante :



Les espèces  $\text{OH}^\bullet$  ainsi photogénérées réagissent avec le polluant conduisant à sa minéralisation. C'est la raison pour laquelle l'ajustement des pH a été souvent réalisé par addition d'acide nitrique.

### 3.4.2. Cas des cations métalliques

La présence des cations métalliques est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques. Ainsi, une variation de la vitesse de photodégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques et d'autres composés organiques en présence d'ions métalliques, essentiellement  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ag}^+$  [34–36].

L'activité catalytique, exprimée en vitesse initiale de formation de  $\text{CO}_2$ , est représentée sur la Fig. 10 en fonction du rapport  $R = [\text{cation}]_0 / [\beta\text{-naphtol}]_0$  relativement aux trois différents ions ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ ).

Pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , La vitesse de photominéralisation semble augmenter, pour atteindre un maximum pour  $R = 0,1$ , puis diminuer au-delà. L'augmentation de la vitesse  $V_0$  pourrait être attribuée à un effet catalytique du cation  $\text{Cu}^{2+}$  [37]. Pour des concentrations en  $\text{Cu}^{2+}$  élevées, deux hypothèses peuvent être avancées. L'inhibition serait attribuée à l'adsorption des ions chlorure et/ou leur interaction avec les radicaux hydroxyle [35]. Selon San et al. [38], il est également probable que les  $\text{Cu}^{2+}$  réagiraient avec les photoélectrons, pour conduire à  $\text{Cu}^+$ , lequel interagit avec les  $\text{OH}^\bullet$ .

Ce résultat est en accord avec Yang et al. [39], qui ont montré que la photodégradation du phénol par

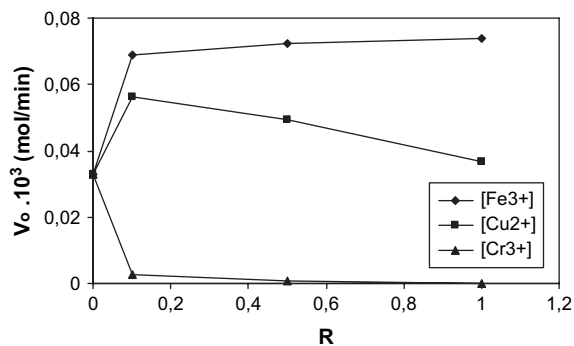
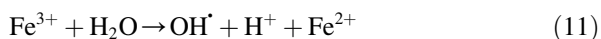


Fig. 10. Influence des cations  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  sur la cinétique de formation de  $\text{CO}_2$  lors de la photooxydation du  $\beta$ -naphtol.

$\text{TiO}_2$  en suspension est accélérée par la présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  jusqu'à une concentration de 1 mmol ; au-delà, la cinétique de dégradation est fortement diminuée.

Pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$ , l'augmentation de la vitesse de photodégradation est attribuée à la capacité que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, inhibant ainsi la recombinaison trou/électron.

Il a été montré que les cations métalliques  $\text{Fe}^{3+}$  sont capables d'augmenter la vitesse d'oxydation photocatalytique par des réactions homogènes de type Photo-Fenton, qui produisent également des radicaux hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  [40].



La présence d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  inhibe totalement la réaction de dégradation. L'effet de ces ions est attribué au fait que les cations créent des sites accepteurs/donneurs d'électrons, jouant le rôle de centre de recombinaison.

### 3.5. Addition d'éthanol et d'eau oxygénée

Pour mettre en évidence le rôle des radicaux hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) dans la dégradation du  $\beta$ -naphtol, nous avons réalisé des tests photocatalytiques en présence, d'une part, d'éthanol, composé connu par sa grande affinité vis-à-vis des  $\text{OH}^\bullet$ , et, d'autre part, en présence d'eau oxygénée, considérée comme une source génératrice de ces radicaux [41].

#### 3.5.1. Influence de l'éthanol

La Fig. 11 traduit l'évolution de la vitesse initiale de formation de  $\text{CO}_2$  en fonction d'une quantité d'éthanol représentée en pourcentage volumique. Une chute de 55% de l'activité photocatalytique est observée pour une solution contenant 2% d'éthanol. Au-delà de cette quantité, la vitesse initiale  $V_0$  demeure pratiquement constante.

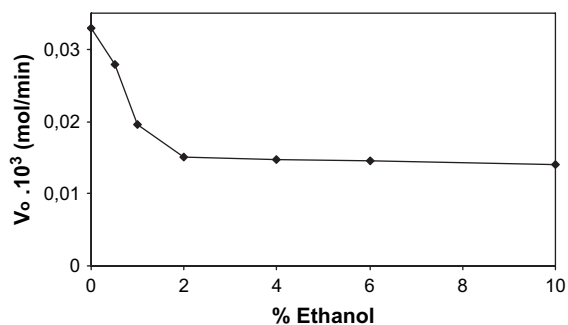


Fig. 11. Influence de la teneur en éthanol sur la cinétique de formation de  $\text{CO}_2$  lors de la photooxydation du  $\beta$ -naphtol.

En tenant compte de la réactivité de l'éthanol avec les radicaux  $\text{OH}^\cdot$ , nous pouvons considérer que la disparition du  $\beta$ -naphtol se produit selon un autre chemin réactionnel, faisant intervenir les trous  $\text{h}^+$  photogénérés à la surface de  $\text{TiO}_2$ . Ceci a été bien observé pour les chlorophénols et les chlorobenzènes [42]. Il est probable qu'un taux de recouvrement maximum de ce substrat est atteint pour une certaine quantité d'éthanol. En conséquence, son augmentation n'a plus d'effet sur la vitesse initiale de minéralisation du  $\beta$ -naphtol.

### 3.5.2. Influence de l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_2$

L'oxydation de composés organiques en solution aqueuse par photolyse du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) a fait l'objet d'un certain nombre de travaux au cours des dernières années [43].

Certaines études [44] ont montré que la concentration du peroxyde d'hydrogène reste pratiquement constante lors de la minéralisation de l'acide malique. Il y aurait une étape de régénération de cet oxydant, avec formation des acides oxalique et malonique, accompagnée de radicaux hydroperoxyde ( $\text{HO}_2^\cdot$ ), source d'eau oxygénée selon la réaction :



L'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  dans la minéralisation du  $\beta$ -naphtol est étudiée en faisant varier le rapport  $R = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\beta\text{-naphtol}]_0$ , avec  $[\beta\text{-naphtol}]_0 = 5 \times 10^{-4}$  mol/l et  $[\text{TiO}_2] = 1$  g/l.

La Fig. 12 illustre l'évolution de la cinétique de dégradation du  $\beta$ -naphtol. L'addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en photocatalyse hétérogène accélère la vitesse initiale de disparition du  $\beta$ -naphtol, qui atteint un maximum, pour diminuer lorsque la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente.

Cet accroissement de vitesse peut être attribué à une augmentation de la concentration des radicaux  $\text{OH}^\cdot$  à la surface de  $\text{TiO}_2$ .

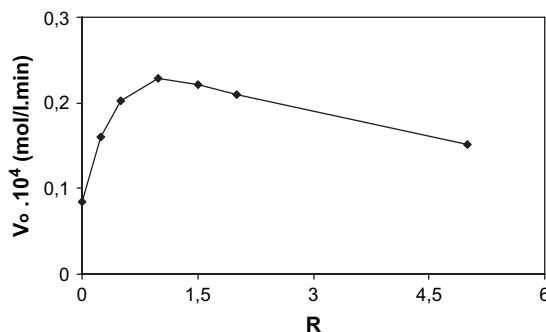
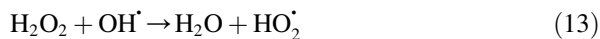


Fig. 12. Influence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la vitesse initiale de disparition du  $\beta$ -naphtol.

En revanche, lorsque le rapport molaire  $R$  dépasse 1, cette vitesse initiale diminue, la concentration en  $\text{O}_2$  devenant importante.

Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent [45,46] :



À partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  exerce un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyle ( $\text{OH}^\cdot$ ) et hydroperoxyde ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) 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. L'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène.

## 4. Conclusions

L'ensemble de ces résultats montre que :

- la photocatalyse hétérogène est une technique adaptée pour dégrader et minéraliser complètement, à température ambiante, le  $\beta$ -naphtol. L'efficacité du système d'oxydation  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$  a été mise en évidence ;
- l'adsorption du micropolluant sur le  $\text{TiO}_2$  est une étape préalable à sa dégradation ;
- la cinétique de disparition de ce polluant suit une réaction d'ordre 1 pour les 60 premières minutes d'irradiation. La vitesse initiale semble suivre une cinétique décrite par le modèle de Langmuir–Hinshelwood ;
- la minéralisation totale du carbone nécessite un temps d'irradiation plus élevé que la disparition totale du polluant ;

- la vitesse initiale de disparition du  $\beta$ -naphthol est peu affectée par la température ;
- la présence des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  conduit à une inhibition partielle de la minéralisation du  $\beta$ -naphthol. Ce résultat serait attribué soit à une compétition de réaction du  $\beta$ -naphthol et de l'ion vis-à-vis des radicaux hydroxyle ou autre espèce oxydante, soit à une concurrence d'adsorption du polluant et de ces ions ;
- l'addition des cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  augmente la cinétique de photominéralisation du polluant, alors que le chrome inhibe totalement la réaction ;
- le rôle important joué par les  $\text{OH}^\bullet$  est confirmé par les résultats obtenus, lorsque la réaction a été réalisée en présence de l'eau oxygénée (source de  $\text{OH}^\bullet$ ). L'effet inhibiteur de l'éthanol, qui a une certaine affinité vis-à-vis des  $\text{OH}^\bullet$ , confirme cette hypothèse.

## Références

- [1] X. Zhu, X. Feng, C. Yuan, X. Cao, J. Li, J. Mol. Catal. A : Chem. 214 (2004) 293.
- [2] H.-S. Lee, T. Hur, S. Kim, J.-H. Kim, H.-I. Lee, Catal. Today 84 (2003) 173.
- [3] A.V. Taborda, M.A. Brusa, M.A. Grela, Appl. Catal. A : Gen. 208 (2001) 419.
- [4] M.H. Florêncio, E. Pires, A.L. Castro, M.R. Nunes, C. Borges, F.M. Costa, Chemosphere 55 (2004) 345.
- [5] G. Sivalingam, G. Madras, Appl. Catal. A : Gen. 269 (2004) 81.
- [6] J. Aguado, R.V. Grieken, M.J. López-Muñoz, J. Marugán, Catal. Today 75 (2002) 95.
- [7] M. Carrier, N. Perol, J.-M. Herrmann, C. Bordes, S. Horikoshi, J.O. Paise, R. Baudot, C. Guillard, Appl. Catal. B : Environ. 65 (2006) 11.
- [8] S. Sabhi, J. Kiwi, Water Res. 35 (2001) 1994.
- [9] E. Vulliet, C. Emmelin, J.-M. Chovelon, J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 163 (2004) 69.
- [10] F. Thévenet, O. Guaitella, J.-M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, Appl. Catal. B : Environ. 61 (2005) 58.
- [11] N. San, A. Hatipoğlu, G. Koçtürk, Z. Çinar, J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 139 (2001) 225.
- [12] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poullos, Appl. Catal. B : Environ. 59 (2005) 81.
- [13] M.S. Vohra, K. Tanaka, Water Res. 36 (2002) 59.
- [14] V.A. Sakkas, I.M. Arabatzis, I.K. Konstantinou, A.D. Dimou, T.A. Albanis, P. Falaras, Appl. Catal. B : Environ. 49 (2004) 195.
- [15] S. Parra, S.E. Stanca, I. Guasaquillo, K.R. Thampi, Appl. Catal. B : Environ. 51 (2004) 107.
- [16] M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, Appl. Catal. B : Environ. 71 (2006) 279.
- [17] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Phys. Chem. News 14 (2003) 85.
- [18] A. Chemseddine, H.P. Boehm, J. Mol. Catal. 60 (1990) 295.
- [19] A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, H. Tahiri, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Appl. Catal. B : Environ. 24 (2000) 71.
- [20] M. Tamimi, S. Qourzal, A. Assabbane, J.-M. Chovelon, C. Ferronato, Y. Ait-Ichou, Photochem. Photobiol. Sci. 5 (2006) 477.
- [21] J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, Appl. Catal. B : Environ. 18 (1998) 281.
- [22] D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, E. Bekou, I. Baudin, J.-M. Laine, Appl. Catal. B : Environ. 26 (2000) 153.
- [23] A. Di Paola, M. Addamo, V. Augugliaro, E. García-López, V. Loddò, G. Marcí, L. Palmisano, Fresenius Environ. Bull. 13 (2004) 1275.
- [24] I.K. Konstantinou, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, Appl. Catal. B : Environ. 34 (2001) 227.
- [25] J.-M. Herrmann, Catal. Today 53 (1999) 115.
- [26] A. Mills, S. Morris, J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 71 (1993) 75.
- [27] D. Chen, A.K. Ray, Water Res. 32 (1998) 3223.
- [28] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, A. Itaya, Bull. Chem. Soc. Jpn. 58 (1985) 2023.
- [29] H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 108 (1997) 37.
- [30] M. Abdullah, G.K.-C. Low, R.W. Matthews, J. Phys. Chem. 94 (1990) 6820.
- [31] A. Assabbane, A. Albourine, Y. Ait-Ichou, M. Petit-Ramel, Ann. Chim. Sci. Mater. 25 (2000) 143.
- [32] G.K.-C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews, Environ. Sci. Technol. 25 (1991) 460.
- [33] J.L. Lucas Vaz, A. Boussaoud, Y. Ait-Ichou, M. Petit-Ramel, Analisis 26 (1998) 83.
- [34] E.C. Butler, A.P. Davis, J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 70 (1993) 273.
- [35] V. Brezová, A. Blažková, E. Borošová, M. Čeppan, R. Fiala, J. Mol. Catal. A : Chem. 98 (1995) 109.
- [36] J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, G. Lassaletta, A.R. González-Elipe, A. Fernández, Appl. Catal. B : Environ. 13 (1997) 219.
- [37] M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, H. Kazouan, J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 61 (1991) 269.
- [38] N. San, A. Hatipoğlu, G. Koçtürk, Z. Çinar, J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 146 (2002) 189.
- [39] J.K. Yang, A. Davis, J. Colloid Interface Sci. 216 (1999) 77.
- [40] V. Brezová, M. Jankovičová, M. Soldán, A. Blažková, M. Reháková, I. Šurina, M. Čeppan, B. Havlínová, J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 83 (1994) 69.
- [41] R. Borello, C. Minero, E. Pramauro, E. Pelizzetti, N. Serpone, H. Hidaka, Environ. Toxicol. Chem. 8 (1989) 997.
- [42] T. Sehili, P. Boule, J. Lemaire, J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 50 (1989) 103.
- [43] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, C. Maya, J. Chem. Technol. Biotechnol. 79 (2004) 987.
- [44] D. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone, Photocatalytic Treatment of Waters, in : G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds.), Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, 1994, p. 261.
- [45] B. Neppolian, S.R. Kanel, H.C. Choi, M.V. Shankar, B. Arabindoo, V. Murugesan, Int. J. Photoenergy 5 (2003) 45.
- [46] Y. Wang, C.S. Hong, Water Res. 33 (1999) 2031.