

Chapitre IV : Photocatalyse de mélanges de molécules organiques **dans l'eau : essais de dégradations sélectives.**

IV.1- Introduction	p 137
IV.2- Etude du mélange d'acide 4-Hbz et de la benzamide	p 138
IV.2.1- Influence de la concentration en TiO ₂ sur la cinétique de photodégradation du mélange	p 139
a- Irradiation artificielle avec une lampe au Xénon (chambre solaire)	p 139
b- Irradiation naturelle solaire	p 141
IV.2.2- Influence de la concentration en acide 4-HBz sur la dégradation du mélange	p 144
IV.2.3- Influence du pH sur la photodégradation du mélange	p 146
IV.2.4- Influence des ions Cl ⁻ sur la photodégradation du mélange	p 149
IV.2.5- Conclusion	p 152
IV.3- Dégradation d'autres mélanges	p 153
IV.3.1- Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline	p 153
a- Etude de la photolyse et de la photodégradation de la vanilline	p 153
b- Influence du pH sur la photodégradation de la vanilline	p 154
c- Influence des ions Cl ⁻ sur la photodégradation de la vanilline	p 155
d- Photodégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline sous irradiation artificielle	p 156
e- Influence des ions Cl ⁻ sur la photodégradation du mélange 4-HBz/vanilline	p 158
f- Photodégradation du mélange sous irradiation naturelle	p 159
IV.3.2- Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et d'aniline	p 161
IV.3.3- Dégradation d'un mélange de benzamide et d'aniline	p 163
IV.3.4- Dégradation d'un mélange d'acide 2-HBz et 4-HBz	p 164

IV.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à une autre application de la photocatalyse hétérogène : la dégradation sélective d'un polluant. Ce phénomène n'a été que peu étudié. Shimizu¹ et coll. ont étudié l'oxydation sélective d'hydrocarbures liquides (benzène et cyclohexane) par du dioxyde de titane supporté sur de l'argile. Ainsi, ils montrent que le solvant et la nature de l'argile jouent un rôle important sur le mécanisme d'oxydation par le TiO₂ : l'espèce oxydée formée varie suivant la quantité d'eau ajoutée à l'acétonitrile (solvant) et suivant le support en argile de départ.

Ghosh² et coll. ont publié un article sur la dégradation sélective d'un polluant dans un mélange binaire (benzène et 2-méthyl-1,4-naphthoquinone) par photocatalyse hétérogène. Ils utilisent des molécules organiques (β -cyclodextrine thiolaté), adsorbées à la surface du TiO₂ supporté sur de l'or, pour diffuser d'autres molécules (polluants) vers la surface oxydante du catalyseur. Leurs résultats sont encourageants car ils obtiennent une dégradation sélective du 2-méthyl-1,4-naphthoquinone. La sélectivité est calculée par le rapport du pourcentage de 2-méthyl-1,4-naphthoquinone dégradé sur le pourcentage de benzène dégradé. Le rapport obtenu est égal à 4 dans leurs conditions expérimentales. Ils concluent par la difficulté à mettre en oeuvre leur procédé pour l'utilisation de catalyseurs en suspension.

Dans une première partie, nous avons étudié la dégradation du mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque (4-HBz) et de benzamide (Bz). Comme nous l'avons vu dans le deuxième chapitre, ces deux polluants ont des interactions différentes avec la surface du TiO₂. Pour résumer :

- l'acide 4-HBz s'adsorbe à la surface du TiO₂, la Bz ne s'adsorbe pas ;
- la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz est influencée par le pH de la solution, alors que celle de la benzamide l'est très peu ;
- les deux composés sont des polluants récalcitrants, c'est-à-dire qu'ils subissent très peu l'influence de la photolyse directe.

Dans ce chapitre, nous avons déterminé l'influence de la concentration en catalyseur, de la concentration en acide 4-HBz, du pH et de la présence d'ions chlorures sur la dégradation

sélective du mélange. Nous définissons la sélectivité comme le rapport des pourcentages de dégradation pour un temps d'irradiation donné :

$$\text{sélectivité} = \frac{\% \text{produit A dégradé au temps } t}{\% \text{produit B dégradé au temps } t}$$

Après avoir étudié le mélange acide 4-HBz et Bz, la dégradation de différents mélanges a été l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Nous avons choisi les molécules de manière à étudier systématiquement les effets de l'adsorption. Ainsi, sont étudiées :

- deux molécules qui s'adsorbent sur TiO_2 : acide 2-HBz et acide 4-HBz ;
- une molécule qui s'adsorbe : acide 4-HBz et l'autre non : la vanilline ;
- deux molécules qui ne s'adsorbent pas : aniline et benzamide.

IV.2- Etude du mélange d'acide 4-HBz et de benzamide

Ces deux molécules ont été choisies pour leur comportement différent à la surface du photocatalyseur. En effet, seul l'acide 4-HBz s'adsorbe sur le semi-conducteur (voir chapitre II.1).

La figure ci-dessous représente la cinétique de dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de Bz par une suspension de TiO_2 P25.

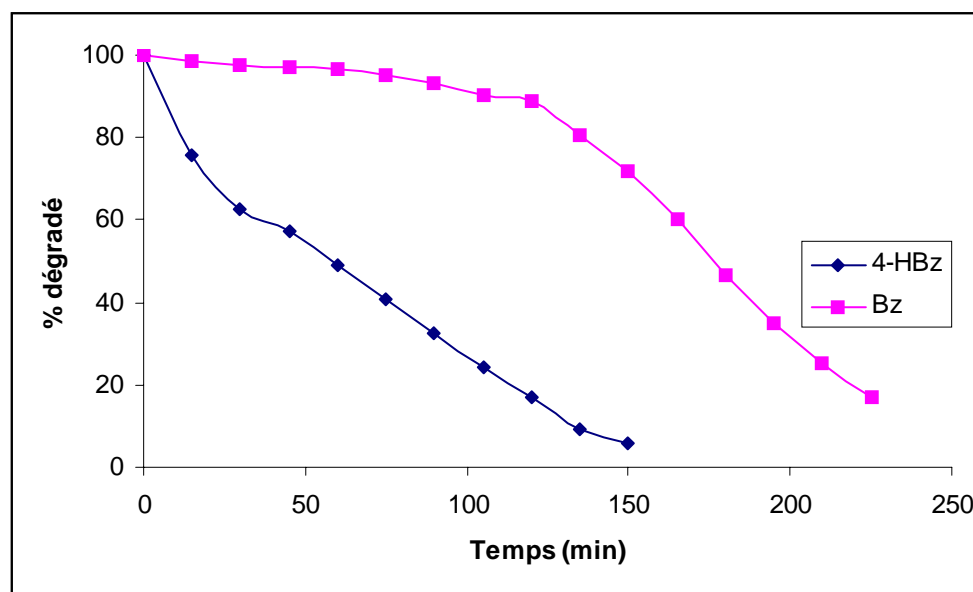


Figure 1 : Cinétique de photodégradation du mélange 4-HBz et Bz par TiO_2 P25.

Cette première expérience a simplement été réalisée en mélangeant 24 ppm de benzamide, 28 ppm d'acide 4-HBz en présence d'une suspension de TiO_2 1g/L. Le pH de la solution n'est pas ajusté (pH = 4,5). La solution est agitée et irradiée dans la chambre solaire à l'aide d'une lampe au Xénon. Nous avons mesuré la variation de concentration des deux molécules en fonction du temps d'irradiation. La concentration est mesurée par HPLC (solvant : eau/acétonitrile (90/10) ; colonne apolaire C18 ; débit 1 mL/min) en injectant un échantillon préalablement filtré (Whatman 0,45 μm).

On peut voir que la cinétique de dégradation de l'acide est peu influencée par la présence de la benzamide. Par contre, la benzamide commence à se dégrader seulement lorsqu'environ 80% de l'acide 4-HBz de départ a été éliminé. On observe ainsi dans un premier temps la dégradation quasi-sélective de l'acide 4-HBz durant les deux premières heures d'irradiation. Ces premières observations nous ont amené à étudier plus précisément ce qui se passe dans la photodégradation de ce mélange par TiO_2 .

IV.2.1- Influence de la concentration en TiO_2 sur la cinétique de photodégradation du mélange

Nous avons déjà montré, dans le cadre d'un polluant seul en solution, que la concentration en photocatalyseur joue un rôle important sur la cinétique de dégradation³ (chapitre II.1.4). Ainsi, une augmentation de la concentration en catalyseur favorise en général l'adsorption du polluant à la surface, ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de dégradation. Toutefois, une trop grande concentration en catalyseur affecte la diffusion de la lumière dans la solution à traiter impliquant une diminution de la cinétique de dégradation.

a- Irradiation artificielle avec une lampe au Xénon (chambre solaire)

Dans un premier temps nous avons testé l'influence de la concentration en TiO_2 sur la cinétique du mélange sous irradiation artificielle au laboratoire. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2.

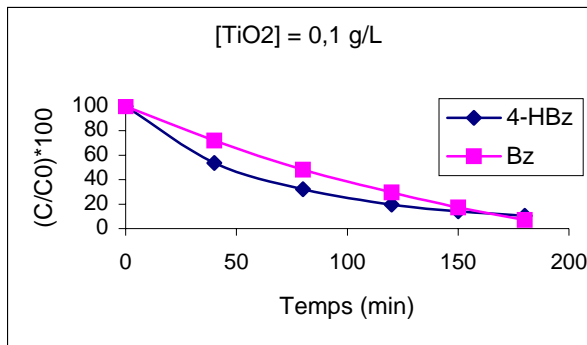


Figure (a)

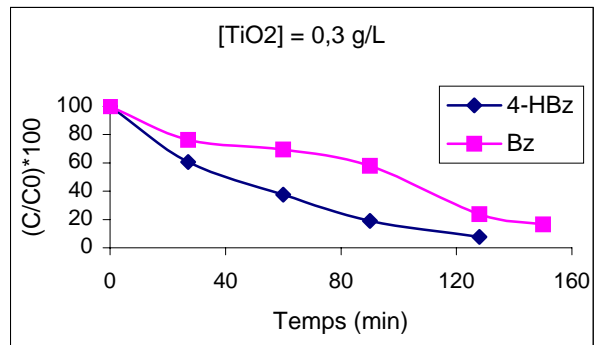


Figure (b)

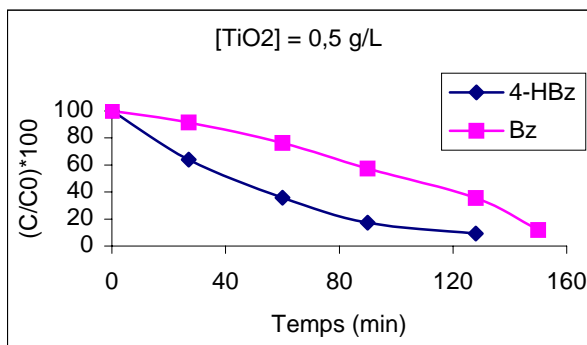


Figure (c)

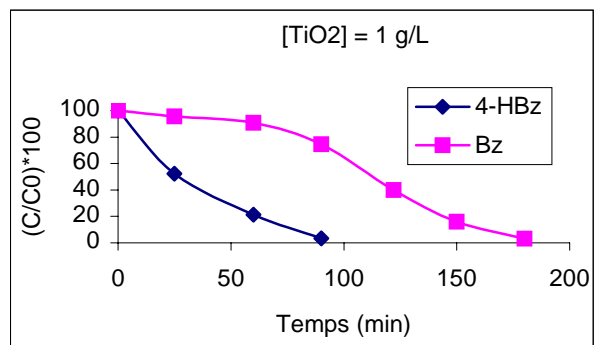


Figure (d)

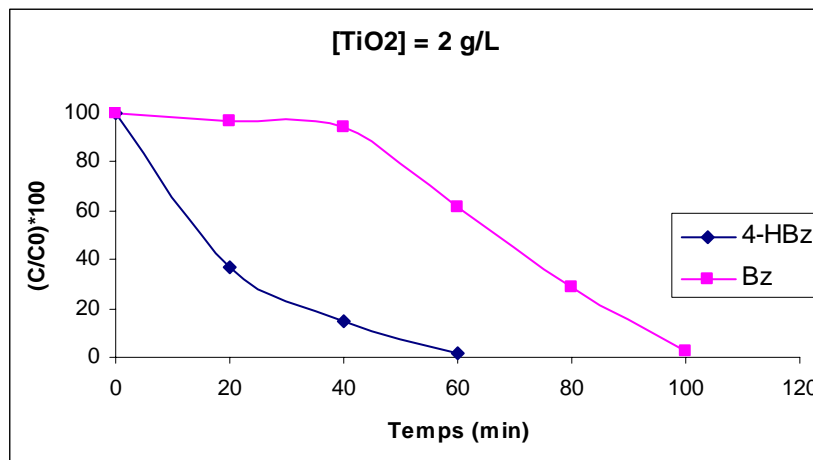


Figure (e)

Figure 2 : Influence de la concentration en TiO₂ sur la cinétique de dégradation du mélange sous irradiation artificielle.

Pour l'acide 4-HBz, schématiquement, plus la concentration en TiO₂ est grande, plus la cinétique de dégradation est rapide.

Pour la benzamide, la situation est sensiblement différente. A partir et en dessous de 1 g/L de TiO₂, il ne semble pas y avoir d'effet simple de la concentration en catalyseur. Il est

d'ailleurs remarquable de constater des cinétiques de dégradation très similaires pour l'acide 4-HBz et la Bz pour une concentration de 0,1 g/L en TiO₂.

On en déduit que si on veut dégrader en priorité l'acide 4-HBz, il faut travailler avec une concentration en TiO₂ supérieure à 1 g/L afin de recouvrir la surface du TiO₂ par le polluant et limiter les interactions Bz/TiO₂.

Dans le tableau 1 sont résumés les pourcentages de dégradation des polluants en mélange pour les différentes concentrations en catalyseur pour 30 et 120 minutes d'irradiation.

Temps d'irradiation		0,1 g/L	0,3 g/L	0,5 g/L	1 g/L	2 g/L
30 min	4-HBz	36	40	40	52	76
	Bz	20	24	10	6	4
	4-HBz / Bz	1,8	1,7	4	8,7	19
120 min	4-HBz	80	90	90	/	/
	Bz	70	70	60	60	/
	4-HBz / Bz	1,1	1,3	1,5	/	/

Tableau 1 : Influence de la concentration en TiO₂ sur les pourcentages de dégradation à différents temps d'irradiation.

A partir de ce tableau, on peut voir que plus la concentration en catalyseur augmente, plus la dégradation de l'acide 4-Hbz est élevée et la cinétique de dégradation de la benzamide diminue. Durant la première demi-heure d'irradiation, il est possible de dégrader près de 20 fois plus d'acide que de benzamide.

b- Irradiation naturelle solaire

Nous avons ensuite testé l'influence de la concentration en catalyseur à la Plateforme Solaire d'Almería sous irradiation solaire (dans le cadre du Projet Européen IHP-EU-2002).

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur d'une capacité de 190 litres. Le débit de circulation de la pompe est de 3,5m³/h et la surface totale d'irradiation de 6m². La solution à dégrader est constituée d'un mélange équimolaire d'acide 4-HBz (28 mg/L) et de benzamide (24 mg/L). Le catalyseur est ajouté à la solution après 15 minutes d'homogénéisation du mélange dans le réacteur. L'irradiation ne commence qu'après 30 minutes de circulation pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les échantillons sont prélevés régulièrement pour être analysés en HPLC et TOC après filtration.

Sur la figure 4 est représentée la cinétique de dégradation du mélange d'acide 4-HBz et de la Bz en fonction de l'énergie accumulée. Afin de pouvoir comparer les différentes expériences réalisées sous des conditions d'ensoleillement différentes, il est nécessaire d'effectuer une correction du flux lumineux. On détermine l'énergie accumulée à partir de l'équation suivante :

$$Q = W_t * \left(\frac{A}{V}\right)$$

où Q est l'énergie accumulée (en J/L) ;

Wt est la quantité de flux lumineux arrivant sur le réacteur entre le temps 0 de l'expérience et le temps t (en J/m²) ;

A est la surface d'irradiation (en m²) ;

V représente le volume de solution en circulation (en L).

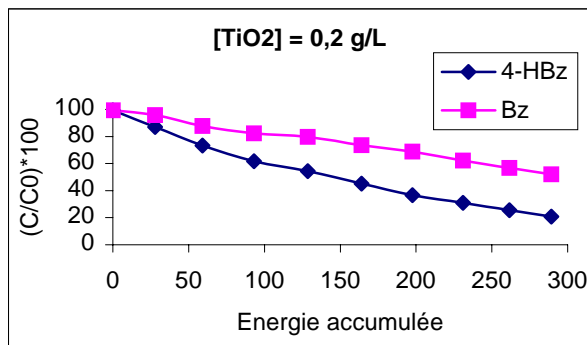


Figure (a)

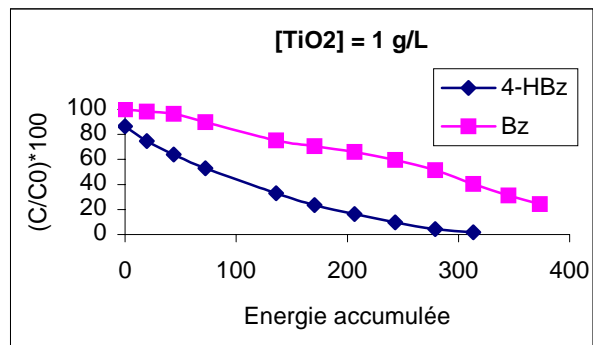


Figure (b)

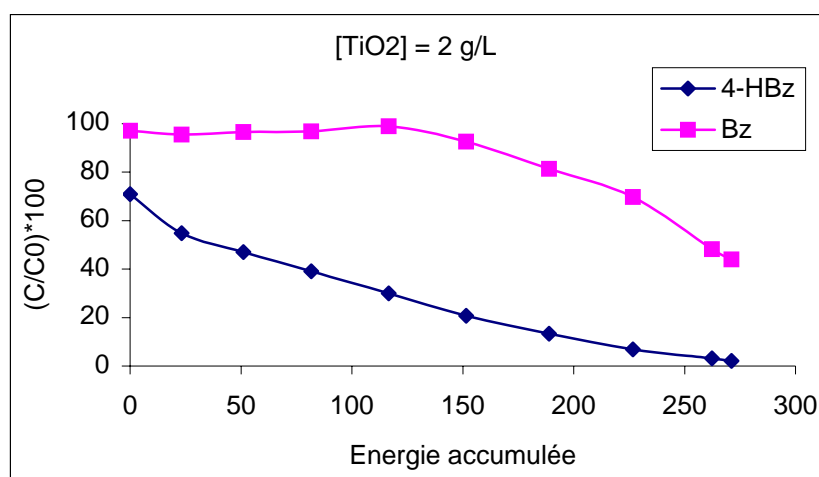


Figure (c)

Figure 3 : Influence de la concentration en TiO_2 sur la cinétique de dégradation du mélange sous irradiation naturelle

On peut voir que plus la concentration en catalyseur augmente, plus la cinétique de dégradation de l'acide est rapide. Pour une concentration de 0,2 et 1 g/L, les cinétiques de dégradation de la benzamide en présence d'acide 4-HBz sont presque identiques. Lorsqu'on utilise une concentration de 2 g/L de catalyseur, la benzamide n'est pratiquement pas dégradée pendant deux heures d'irradiation. Ces deux heures d'irradiation correspondent à l'élimination d'environ 70% de l'acide de départ.

Parallèlement, nous avons suivi la cinétique de minéralisation du mélange en dosant le Carbone Organique Total en fonction de l'énergie accumulée (figure 4). Il est bien évident que dans ce cas il n'est pas possible de différencier la partie de carbone minéral provenant de l'un ou de l'autre des polluants.

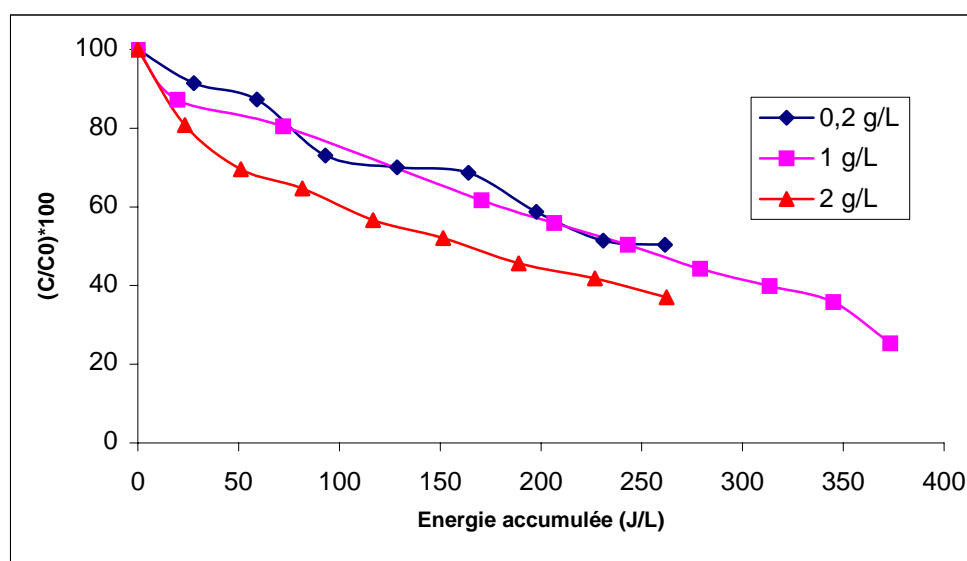


Figure 4 : Evolution du TOC en fonction de la concentration en TiO_2 .

On peut noter une accélération de la cinétique de minéralisation si on augmente la concentration en catalyseur. Ce résultat est logique puisque la dégradation de l'acide est beaucoup plus rapide pour une concentration de 2 g/L de TiO₂ P25.

En conclusion, bien que les conditions expérimentales soient très différentes (géométrie du réacteur, volume de solution, système de circulation de la solution, irradiation), ces résultats confirment les observations que nous avons faites au laboratoire dans la chambre solaire.

IV.2.2- Influence de la concentration en acide 4-HBz sur la dégradation du mélange

Le rapport des concentrations des polluants en solution peut être un facteur important sur la cinétique de photodégradation. En effet, les cinétiques de dégradation sont du pseudo premier ordre : plus la concentration en polluant est faible, plus la cinétique de dégradation est lente. Nous avons donc fait varier la concentration en acide 4-HBz en solution mais en gardant une concentration initiale en benzamide identique.

Les cinétiques de dégradation de l'acide 4-HBz et de la benzamide en mélange en fonction de l'énergie accumulée sont représentées sur les figures 5a et 5b.

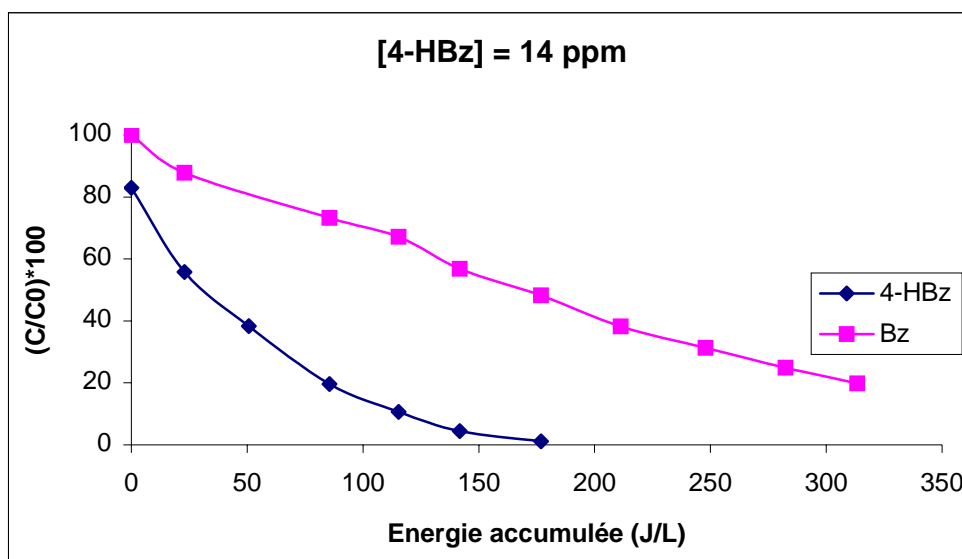


Figure (a)

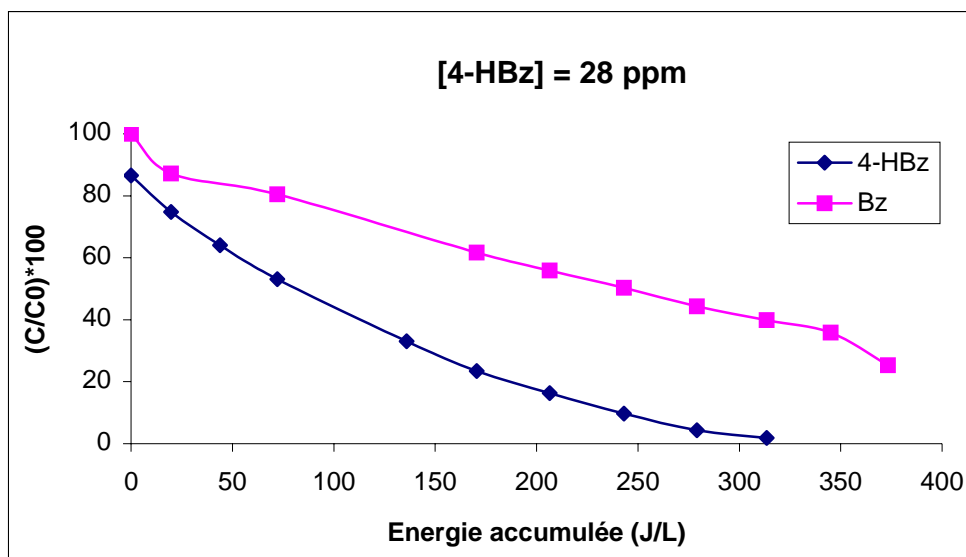


Figure (b)

Figure 5 : Influence de la concentration en acide 4-HBz sur la dégradation du mélange.

A partir de ces courbes, on peut voir qu'avant deux heures d'irradiation, la concentration en acide influence peu la cinétique de dégradation de la benzamide. La cinétique de dégradation de la benzamide est plus rapide pour une concentration initiale en acide 4-HBz de 14 ppm après deux heures d'irradiation. On peut supposer qu'à partir de ce moment l'acide 4-HBz ne sature plus les sites actifs du TiO_2 et la benzamide peut être dégradée par les radicaux hydroxyles ou les trous formés à la surface du semi-conducteur.

L'évolution de la minéralisation totale de la solution en fonction du temps d'irradiation est représentée sur la figure 6.

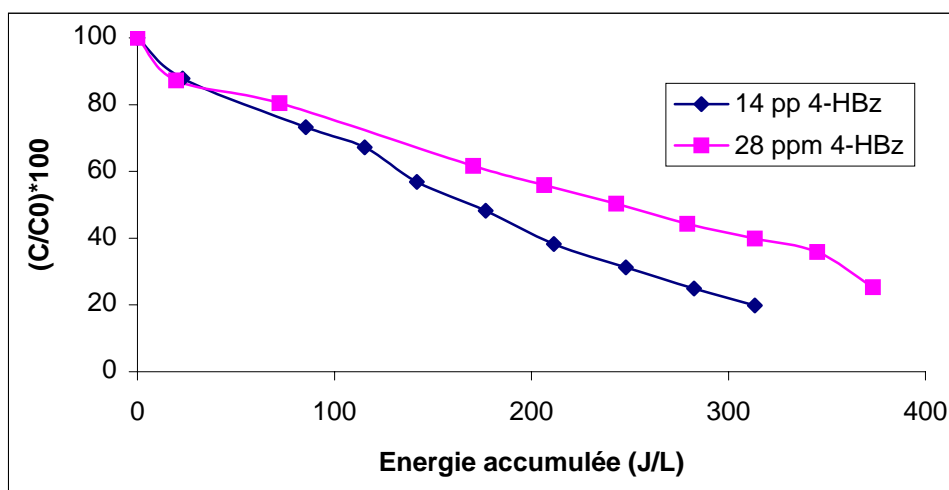


Figure 6 : Evolution du TOC en fonction de la concentration en acide 4-HBz dans le mélange.

On peut remarquer que la concentration en acide influence légèrement la cinétique de minéralisation totale de la solution.

Pour résumer, la cinétique de dégradation de la benzamide est peu influencée par la présence d'acide 4-HBz tant que celui-ci recouvre la totalité de la surface du catalyseur. Une fois la concentration en acide 4-HBz suffisamment faible, la benzamide est dégradée.

IV.2.3- Influence du pH sur la cinétique de photodégradation du mélange

Nous avons caractérisé l'influence du pH sur les cinétiques de photodégradation du mélange. Nous avons déjà montré que la cinétique de photodégradation de l'acide 4-Hbz est sensible au pH (voir paragraphe II.1.4). En milieu acide la cinétique de photodégradation du 4-Hbz est plus rapide qu'en milieu basique. Ceci s'explique par le fait que l'acide 4-Hbz s'adsorbe plus facilement à la surface du TiO_2 en milieu acide. En milieu basique, l'adsorption est diminuée par les interactions répulsives entre la surface négative du TiO_2 et la charge négative de l'acide 4-HBZ.

La solution à dégrader est un mélange équimolaire d'acide 4-HBz (28 ppm) et de benzamide (14 ppm). Les expériences ont été réalisées au laboratoire sous irradiation artificielle à l'aide d'une lampe au Xénon. Le volume de solution est de 500 mL ; le pH est ajusté à l'aide d'une solution de soude 0,1 mol/L. Un échantillon est prélevé régulièrement pour être analysé par HPLC (solvant : eau/acétonitrile (90/10) ; débit 1 mL/min, colonne apolaire C18) et par TOC après filtration (Whatman 0,45 μm).

L'influence du pH sur la cinétique de dégradation du mélange en fonction du temps d'irradiation est représentée sur la figure 7.

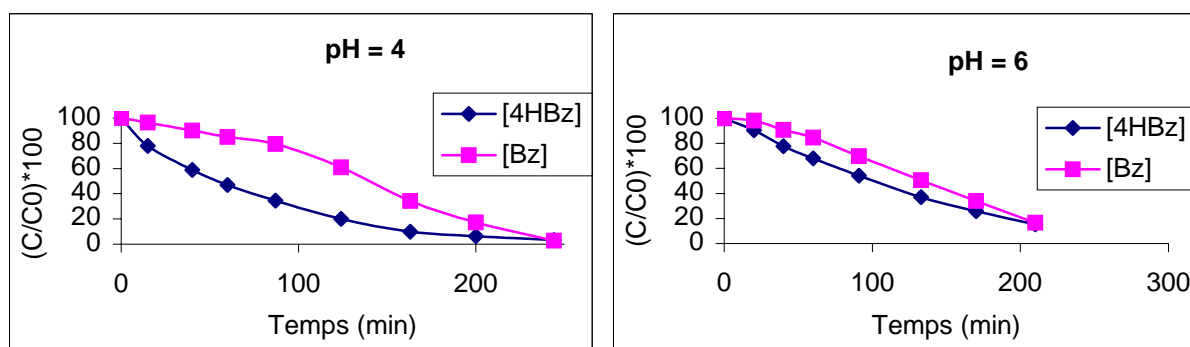


Figure (a)

Figure (b)

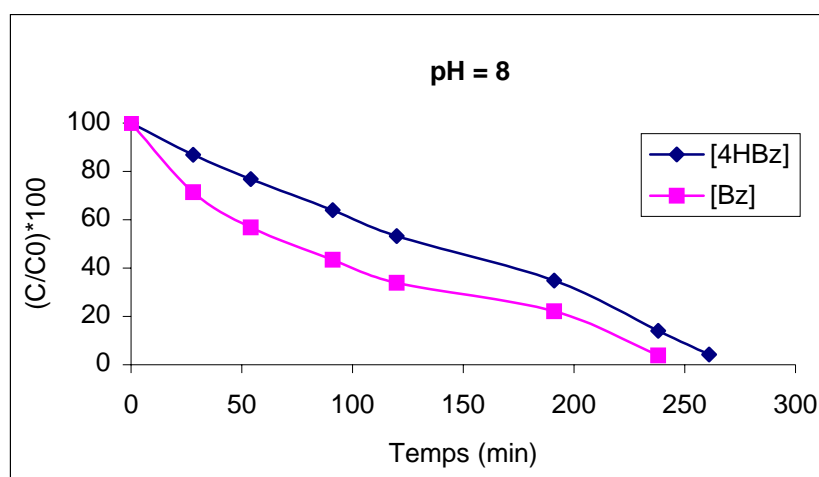


Figure (c)

Figure 7 : Influence du pH sur la dégradation de la Bz en mélange avec l'acide 4-HBz.

On peut remarquer qu'une augmentation du pH entraîne une diminution de la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz en mélange avec la benzamide. L'influence du pH est identique pour l'acide seul en solution et l'acide en mélange avec la benzamide. Les cinétiques de dégradation de la benzamide en mélange sont peu influencées par le pH comme nous l'avons déjà observé pour la benzamide seule en solution (voir paragraphe II.1.4). Toutefois, on voit une augmentation de la cinétique de dégradation de la Bz en milieu basique pour les deux premières heures d'irradiation.

Dans le tableau suivant sont résumés les pourcentages de dégradation des deux polluants à différents temps d'irradiation (avec un rappel des résultats que nous avons obtenus pour les produits seuls en solution).

Temps d'irradiation		pH = 4	pH = 6	pH = 8
30 min (polluants seuls en solution)	4-HBz	63	35	9
	Bz	56	60	66
	4-HBz / Bz	1,1	0,6	0,3
30 min (polluants en mélange)	4-HBz	36	15	15
	Bz	6	5	30
	4-HBz / Bz	6	3	0,5
120 min (polluants en mélange)	4-HBz	80	58	45
	Bz	38	45	65
	4-HBz / Bz	2,1	1,3	0,7

Tableau 2 : Influence du pH sur le pourcentage de dégradation à différents temps d'irradiation

Si on regarde ce qui se passe lorsqu'on traite séparément les deux molécules, on s'aperçoit qu'à pH 4, on dégrade quasiment autant d'acide que de benzamide : après 30 minutes d'irradiation, on a éliminé 63% d'acide 4-HBz et 56 % de benzamide.

Lorsqu'on augmente le pH (de 4 à 8), le pourcentage d'acide dégradé devient très faible (inférieur à 10%), alors que la quantité de benzamide éliminée augmente un peu (voir chapitre II.1.4).

Lorsque les polluants sont en mélange, on constate que la quantité d'acide dégradée après 30 minutes d'irradiation est 2 fois plus faible que lorsque le polluant est seul en solution. De plus, la quantité de benzamide dégradée dans ces conditions est environ 3 fois plus faible. La première remarque que l'on peut faire est que chacun des composés influence la décomposition de l'autre.

Cependant, on voit dans ces conditions que la quantité d'acide dégradée est six fois plus importante que celle de la benzamide dans le même temps. Pour un pH égal à 6, la quantité d'acide dégradé est encore 3 fois supérieure à celle de la benzamide après 30 minutes d'irradiation.

Après 120 minutes d'irradiation à pH 4, le rapport entre la quantité d'acide 4-HBz dégradée et la benzamide n'est plus que de 2,1. A cette concentration, l'acide ne sature plus les sites de surface du semi-conducteur qui sont alors accessibles à la benzamide. A pH 6, le rapport $[4\text{-HBz}]/[\text{Bz}]$ diminue de moitié.

A pH 8 et 30 minutes d'irradiation, pour les raisons que nous avons déjà évoqué (voir paragraphe II.1.4), l'acide est peu dégradé alors que la benzamide ne subit que très peu l'influence du pH. Cela explique que l'on assiste à une inversion de la « sélectivité », puisqu'à ce pH on dégrade deux fois plus de Bz que d'acide 4-HBz.

Sur la figure 8 sont représentées les cinétiques de minéralisation totale du mélange en fonction du temps d'irradiation et pour différents pH.

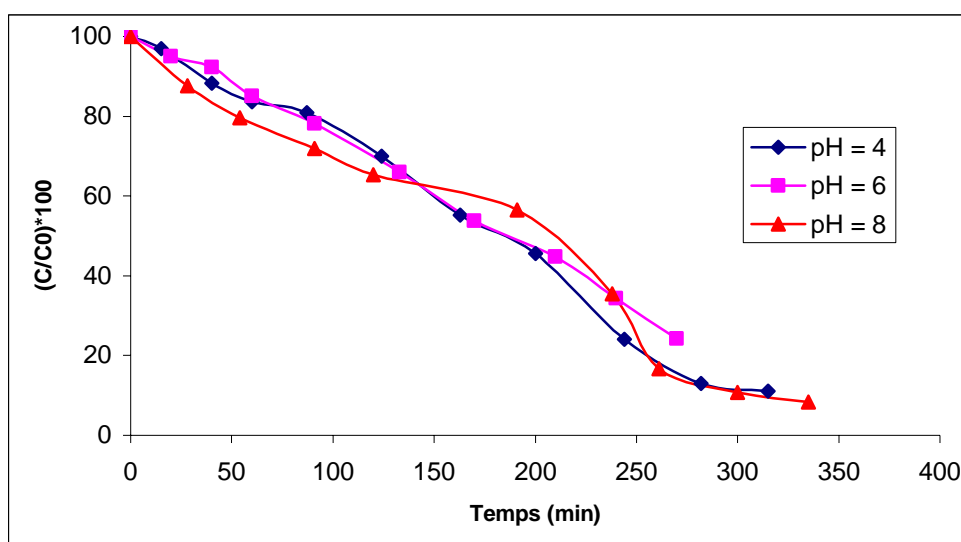


Figure 8 : Influence du pH sur la minéralisation totale du mélange en solution.

On constate que le pH a peu d'influence sur la cinétique de minéralisation totale du mélange en solution, et qu'après quelques heures d'irradiation, les pourcentages de minéralisation sont proches.

IV.2.4- Influence des ions chlorures sur la photodégradation du mélange

Afin d'améliorer cette sélectivité, nous avons ajouté à la solution de départ une grande quantité d'ions chlorures (10 g/L de NaCl). Ces ions s'adsorbent (physisorption) à la surface du semi-conducteur et permettent de diminuer les cinétiques de dégradation. Le but de cette opération est de diminuer les interactions entre la surface du catalyseur et la benzamide afin de réduire les réactions avec les radicaux hydroxyles.

Les expériences ont été réalisées à la Plateforme Solaire d'Almería. Le volume de solution est de 190 litres, la surface d'irradiation de 6 m² et le débit est de 3,5 m³/h. On prépare une solution d'acide 4-HBz (14 mg/L), de Bz (24 mg/L) et de NaCl (10 g/L) que l'on fait circuler dans le réacteur pendant 15 minutes pour homogénéiser la solution. Le pH de la solution n'est pas ajusté, il est de 4. On ajoute ensuite le TiO₂ puis après 30 minutes sous agitation et circulation dans le réacteur pour atteindre l'équilibre d'adsorption, on irradie la solution. Un échantillon est prélevé régulièrement pour être analysé par HPLC et TOC après filtration.

Les figure 9 et représentent les cinétiques de dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de Bz en absence et en présence d'ions Cl^- par une suspension de TiO_2 P25.

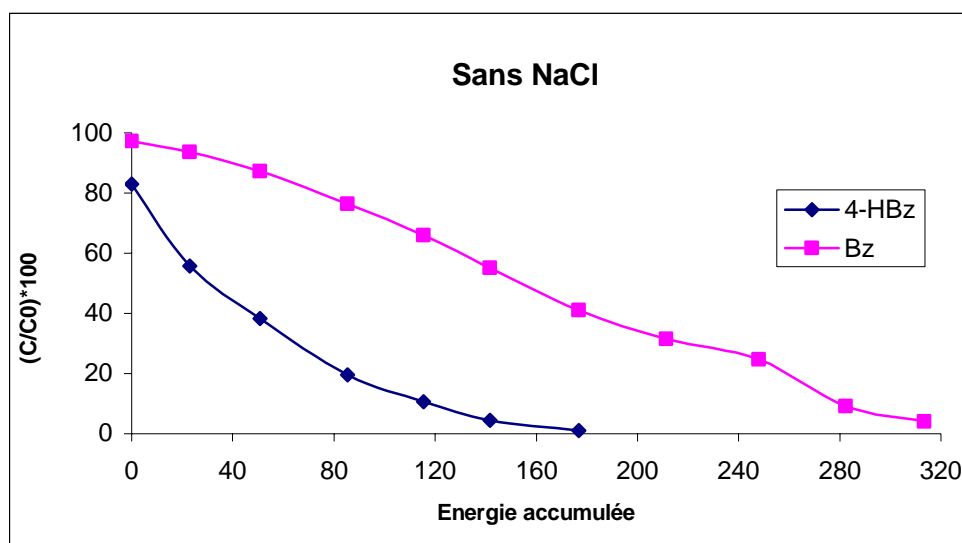


Figure 9 : Dégradation du mélange acide 4-HBz et Bz sans NaCl.

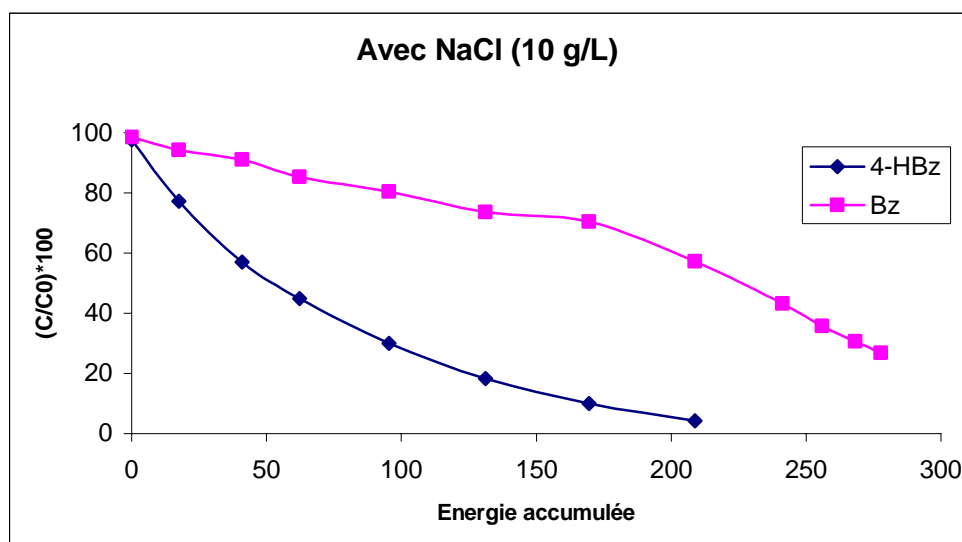


Figure 10 : Influence des ions Cl^- sur la cinétique de dégradation du mélange 4-HB/Bz.

Comme nous l'avons déjà montré, la présence d'ions chlorures diminue les cinétiques de dégradation de l'acide et de la benzamide. Dans le tableau suivant sont résumés les pourcentages de dégradation des deux polluants en présence et en absence d'ions Cl^- , à pH 4 et pour deux temps d'irradiation différents (début et fin de la dégradation de l'acide 4-HBz).

Energie accumulée		Sans NaCl	Avec NaCl
50 J/L	4-HBz	60	50
	Bz	12	12
	4-HBz / Bz	5	4,2
150 J/L	4-HBz	96	86
	Bz	48	28
	4-HBz / Bz	2	3,1

Tableau 3 : Influence des ions Cl⁻ sur la dégradation du mélange 4-HBz/Bz.

Au cours de l'étude sur l'influence des ions chlorures sur les cinétiques de photodégradation de la benzamide et de l'acide 4-HBz pris séparément, nous avons vu que la présence de Cl⁻ perturbe la photocatalyse pour les deux polluants (voir paragraphe II.1.5).

Dans cette expérience réalisée à la Plateforme Solaire d'Almería, il n'est pas possible d'utiliser le temps d'irradiation comme référence dans notre tableau. En effet, pour une durée d'irradiation identique, l'énergie accumulée n'est pas la même tous les jours. C'est pourquoi, nous avons décidé de prendre deux énergies accumulées correspondantes au début et à la fin de la dégradation de l'acide 4-HBz comme références.

En mélange et après 50 J/L, la moitié de l'acide est dégradée alors que, la concentration en benzamide n'a diminué que de 12%. En présence et en absence d'ions chlorures, on observe bien une dégradation sélective de l'acide puisqu'on dégrade environ 5 fois plus d'acide que de benzamide. A la fin de la dégradation de l'acide 4-HBz (après 150 J/L), on observe que le rapport [4-HBz]/[Bz] n'est plus que de 2. En présence d'ions Cl⁻, le rapport reste à environ 3.

A partir de cette expérience, on peut voir que la présence d'ions chlorures n'apporte pas une augmentation de la dégradation sélective de l'acide 4-HBz, mais permet toutefois de garder une bonne sélectivité plus longtemps.

IV.2.5- Conclusion

Nous avons tenté de montrer dans ce chapitre que la photocatalyse hétérogène peut être une méthode d'élimination sélective de certains polluants organiques dans l'eau. Cette démarche nous place un peu à contre-courant de la philosophie actuelle qui considère la photocatalyse comme une méthode d'élimination globale de la majorité des polluants organiques récalcitrants. Cette non-sélectivité est d'ailleurs un des principaux avantages de cette technique prometteuse pour la dépollution.

Pour résumer l'étude que nous avons faite sur le mélange 4-HBz/Bz, on peut noter dans un premier temps que chaque polluant perturbe la dégradation de l'autre puisque les cinétiques sont plus lentes pour les mélanges.

Pour l'influence de la concentration en dioxyde de titane :

- si on augmente la $[TiO_2]$, on augmente la quantité d'acide adsorbé et donc sa photodégradation \Rightarrow la sélectivité est augmentée ;
- pour une faible concentration en $[TiO_2]$, les cinétiques de dégradation sont très proches. Nous sommes pour l'instant dans l'incapacité d'expliquer ce résultat qui semble illogique. En effet, cela voudrait dire que moins on met de catalyseur, plus la benzamide se dégrade.

-

Pour l'influence de la concentration en acide 4-HBz : comme on a des cinétiques de pseudo ordre 1, la constante de cinétique de dégradation k est fonction de la concentration en acide 4-HBz \Rightarrow si on augmente $[4-HBz]$, on augmente faiblement la sélectivité.

Pour l'influence du pH :

- la cinétique de dégradation de l'acide diminue si on augmente le pH ;
- à pH 4 : on a une bonne sélectivité puisqu'on dégrade presque 6 fois plus d'acide 4-HBz que de Bz ;
- à pH 6 : la sélectivité est diminuée de moitié ;
- à pH 8 : on inverse la sélectivité puisque la dégradation de la benzamide est deux fois plus importante que la dégradation de l'acide.

L'influence des ions chlorures est plus difficile à interpréter : les ions Cl^- n'entraînent pas une augmentation de la sélectivité (c'est-à-dire une augmentation du rapport $[\text{4-HBz}]/[\text{Bz}]$ à un temps donné) mais permettent de conserver une sélectivité plus longtemps.

Afin de confirmer ces premiers résultats, nous avons envisagé d'étudier d'autres mélanges. Nous avons choisi des mélanges binaires avec des molécules ayant des comportements identiques ou différents vis-à-vis du catalyseur.

IV.3- Dégradation d'autres mélanges

IV.3.1- Dégradation d'un mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque et de vanilline

Dans cette partie, nous avons étudié la photodégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline. Comme pour la benzamide, l'adsorption de la vanilline n'est pas observable à la surface du TiO_2 . Par contre, la vanilline subit une photolyse directe plus importante que la benzamide.

a- Etude de la photolyse et de la photodégradation d'une solution de vanilline

Les expériences ont été réalisées au laboratoire sous irradiation artificielle à l'aide d'une lampe au Xénon. Le volume de solution dégradée est de 500 mL, la concentration en vanilline est de 30 mg/L. Le pH de la solution n'est pas ajusté, il est de 4,3.

Dans un premier temps, nous avons étudié la photolyse et la photodégradation d'une solution de vanilline par une suspension de TiO_2 P25 (figure 11).

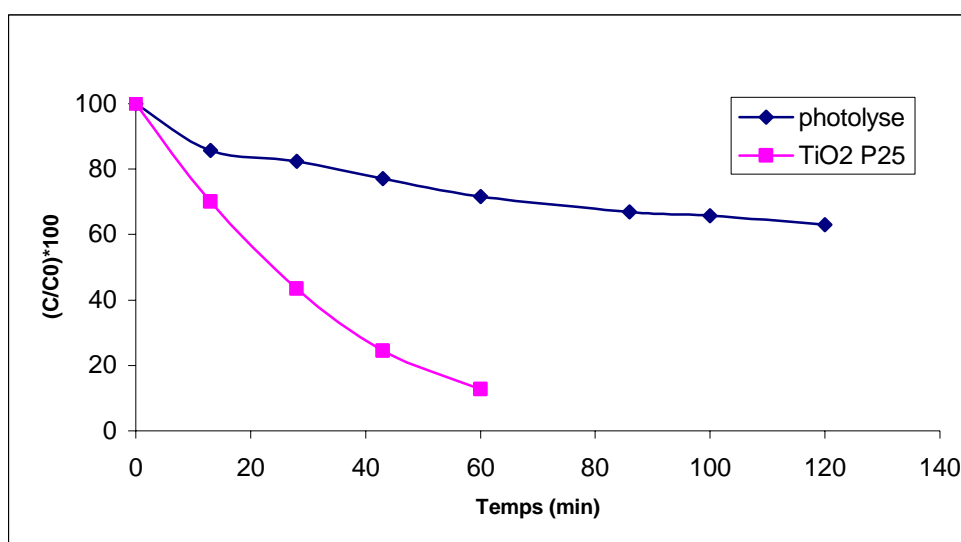


Figure 11 : Dégradation par photolyse et photocatalyse de la vanilline.

On peut voir qu'après 120 minutes d'irradiation, environ 30% de la vanilline est dégradé par photolyse directe. La cinétique de photodégradation de la vanilline par TiO_2 suit une cinétique de pseudo ordre 1. La présence de catalyseur augmente la vitesse de dégradation de la vanilline : 90% de vanilline est dégradé en 1 heure d'irradiation.

b- Influence du pH sur la photodégradation de la vanilline

Comme pour l'acide 4-Hbz et la benzamide, nous avons étudié l'influence du pH sur la cinétique de photodégradation de la vanilline en solution. Les expériences sont réalisées dans la chambre solaire sous irradiation artificielle (lampe au Xénon) et pour un volume de solution de 500 mL. On utilise une solution à 30 mg/L de vanilline, le pH est ajusté à l'aide d'une solution de soude 0,1 mol/L. Les échantillons sont analysés par HPLC et TOC après filtration. L'influence du pH sur la cinétique de dégradation de la vanilline en fonction du temps d'irradiation est représentée sur la figure 12.

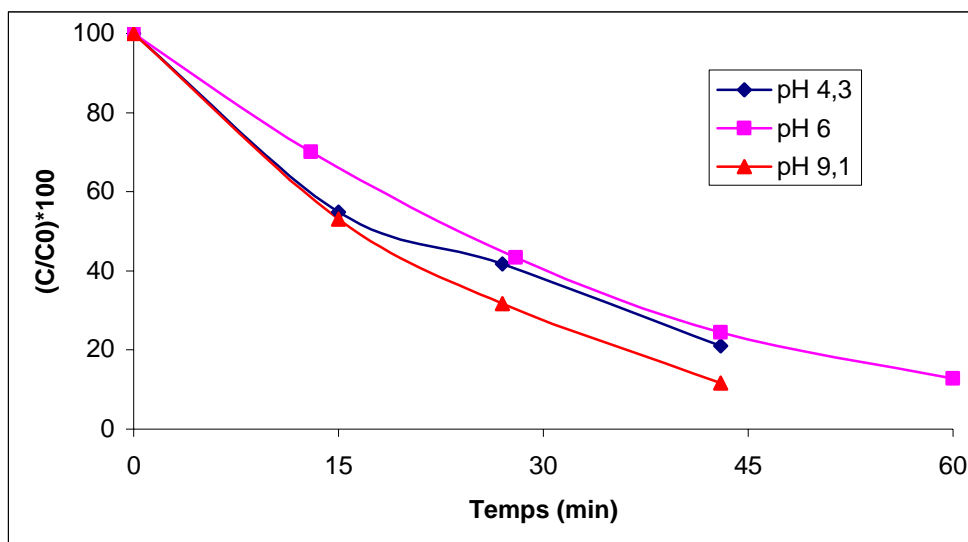


Figure 12 : Influence du pH sur la dégradation de la vanilline.

On peut constater que le pH a peu d'influence sur la cinétique de photodégradation de la vanilline dans nos expériences. Ce polluant possède donc les mêmes caractéristiques que la benzamide, c'est-à-dire : pas d'adsorption observable sur le TiO_2 et pas d'influence du pH sur la photodégradation. Le point de différence se situe sur la photolyse : 30% de la vanilline est dégradé après 120 minutes d'irradiation.

c- Influence des ions chlorures sur la photodégradation de la vanilline

Nous nous sommes intéressés à l'influence des ions chlorures sur la cinétique de photodégradation de la vanilline. Les expériences ont été réalisées sous irradiation artificielle et pour un volume de solution de 500 mL. Le pH de la solution n'est pas ajusté (pH = 4,3). La solution contient 30 mg/L de vanilline. Les ions chlorures sont ajoutés en solution après homogénéisation de la solution avec le TiO_2 P25. Les échantillons sont analysés après filtration (Whatman 0,45 μm) par HPLC (colonne apolaire C_{18} , solvant : eau/acétonitrile (90/10), débit 1mL/min) et TOC. La figure 13 représente l'influence des ions chlorures sur la cinétique de photodégradation de la vanilline en fonction du temps d'irradiation.

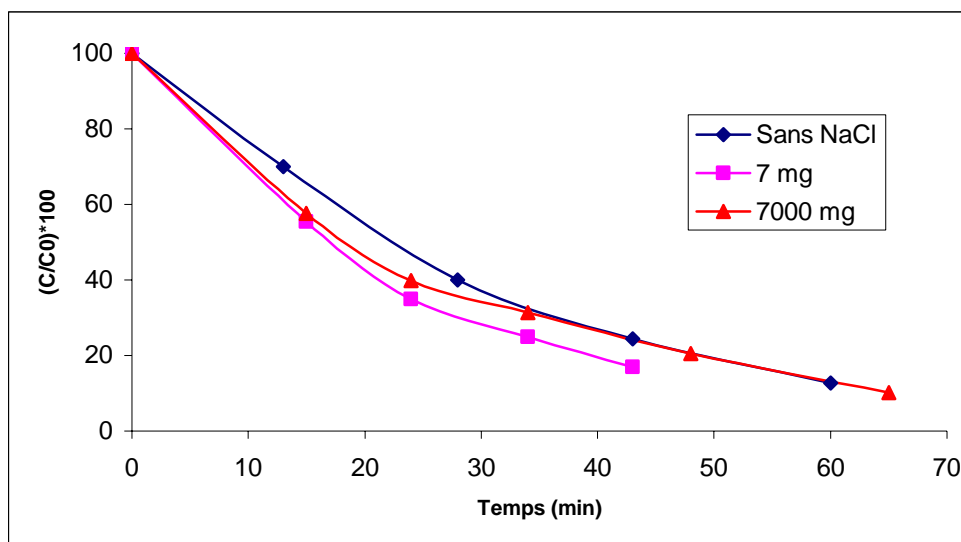


Figure 13 : Influence des ions chlorures sur la dégradation de la vanilline.

Contrairement aux autres polluants étudiés précédemment, les ions chlorures ont ici peu d'influence sur la cinétique de dégradation de la vanilline.

d- Photodégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline sous irradiation artificielle

Après avoir étudié les facteurs qui influencent la cinétique de photodégradation de la vanilline, nous nous sommes intéressés à l'étude de la photodégradation du mélange d'acide 4-HBz et de la vanilline. Les expériences ont été réalisées sous irradiation artificielle à l'aide d'une lampe au Xénon. Nous avons dégradé un mélange équimolaire d'acide 4-HBz (28 mg/L) et de vanilline (30 mg/L), le volume de solution est de 500 mL. Le pH de la solution n'est pas ajusté (pH = 4). Une fois le TiO₂ ajouté à la solution, celle-ci est agitée 30 minutes dans le noir pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Ensuite, un échantillon est prélevé régulièrement afin d'être analysé par HPLC et TOC. La figure 14 représente la dégradation du mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque et de la vanilline.

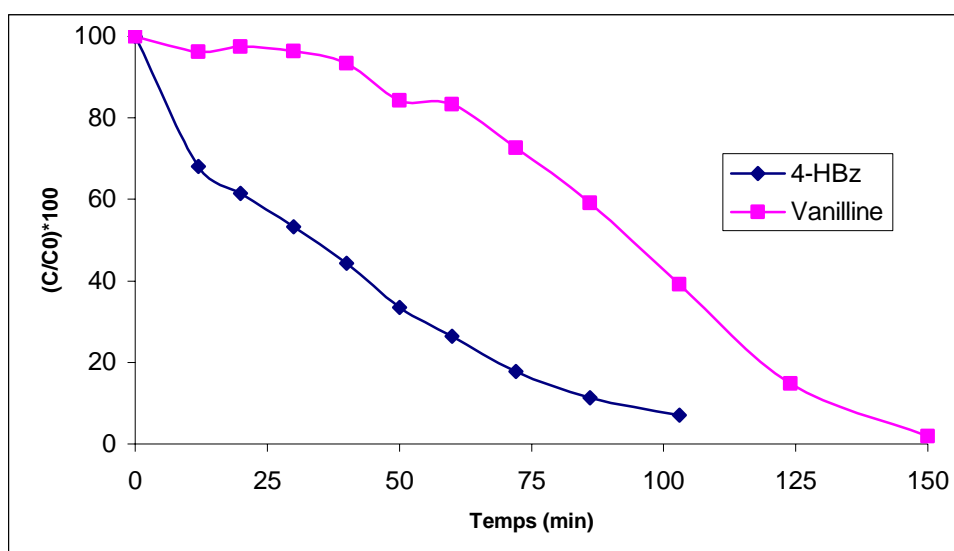


Figure 14 : Photodégradation du mélange acide 4-HBz et vanilline par TiO₂ P25.

On peut remarquer que la dégradation est similaire à la dégradation de la benzamide en présence d'acide 4-HBz. C'est-à-dire que dans un premier temps la vanilline n'est pratiquement pas dégradée, puis après 60 minutes, la cinétique de photodégradation de la vanilline augmente considérablement. Il y a bien dans ce cas une dégradation sélective de l'acide 4-HBz. Dans le tableau 4 sont rapportés les pourcentages de dégradation des différents polluants, seuls et en mélange, pour deux temps d'irradiation.

	% dégradé après 30 min	% dégradé après 100 min	% dégradé après 30 min (mél)	% dégradé après 100 min (mél)
4-HBz	63	99	46	92
Vanilline	56	99	3	60
(4-HBZ)/Van	1,1	1	15,3	1,5

Tableau 4 : Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline.

Pour les deux composés seuls en solution, les cinétiques de photodégradation sont très proches. En effet, le rapport entre [HBz]/vanilline est d'environ 1 après 30 et 120 minutes d'irradiation.

A l'inverse en mélange, on peut constater qu'après seulement 30 minutes d'irradiation, environ la moitié de l'acide a été dégradée alors qu'il n'y a que 3% de la vanilline dégradée. La quantité d'acide photodégradée est 15 fois supérieure à la quantité de vanilline dégradée.

Après 100 minutes d'irradiation la quantité de vanilline dégradée a rapidement augmenté, le rapport [4-HBz]/[vanilline] diminue alors fortement. On peut considérer qu'il y a une dégradation sélective de l'acide 4-HBz durant la première partie du traitement. Ensuite, la vanilline se dégrade et la sélectivité diminue.

e- Influence des ions Cl^- sur la photodégradation du mélange 4-HBz/vanilline

Comme pour le mélange 4-HBz/Bz, nous avons suivi la photodégradation en présence d'ions chlorures. Les expériences ont été réalisées avec le même protocole opératoire cité ci-dessus. La figure 15 représente la dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline en présence d'ions chlorures ($[\text{NaCl}] = 10 \text{ g/L}$).

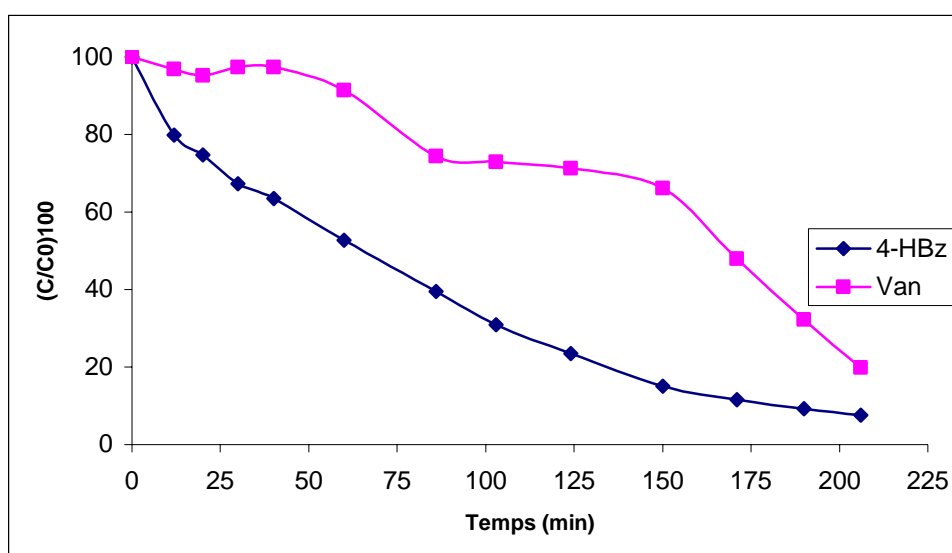


Figure 15 : Influence des ions Cl^- sur la dégradation du mélange 4-HBz et vanilline.

On peut remarquer que les cinétiques de dégradation sont diminuées en présence d'ions chlorures. Malgré la présence d'ions Cl^- , la sélectivité de la photodégradation de l'acide 4-HBz dans le mélange n'est pas influencée.

Au tableau 5 correspondent les pourcentages de dégradation des deux polluants à deux temps d'irradiation différents.

	% dégradé après 30 min	% dégradé après 100 min
4-HBz	33	70
Vanilline	3	28
4-HBz / Van	11	2,5

Tableau 5 : Influence des ions Cl⁻ sur la dégradation du mélange 4-HBz/vanilline.

On peut voir que la présence d'ions chlorures diminue la quantité d'acide 4-HBz et de vanilline dégradée. Dans le cas du mélange d'acide 4-HBz/vanilline, on voit qu'il y a une sélectivité, correspondant au rapport [4-HBz]/[Bz], importante durant la première heure d'irradiation. La présence d'ions chlorures ne permet pas d'augmenter cette sélectivité mais ralentit la cinétique de photodégradation des deux composés.

f- Photodégradation du mélange d'acide 4-HBz/vanilline sous irradiation naturelle à la Plateforme Solaire d'Almería

Dans le cadre du Projet Européen IHP-EU-2002, nous avons testé la dégradation du mélange d'acide 4-HBz et de la vanilline sous irradiation naturelle. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur de 190 litres, avec une surface d'irradiation de 6 m². La solution contient 30 mg/L de vanilline et 28 mg/L d'acide 4-HBz, la concentration en TiO₂ est fixée à 0,2 g/L. Cette expérience a été faite alors que nous ignorions l'effet de la concentration en catalyseur. Le pH de la solution n'est pas ajusté (pH = 4). La solution est homogénéisée 30 minutes (pour atteindre l'équilibre d'adsorption) avant d'être irradiée.

La figure 16 représente les cinétiques de dégradation du mélange d'acide 4-HBz et de la vanilline en fonction de l'énergie accumulée.

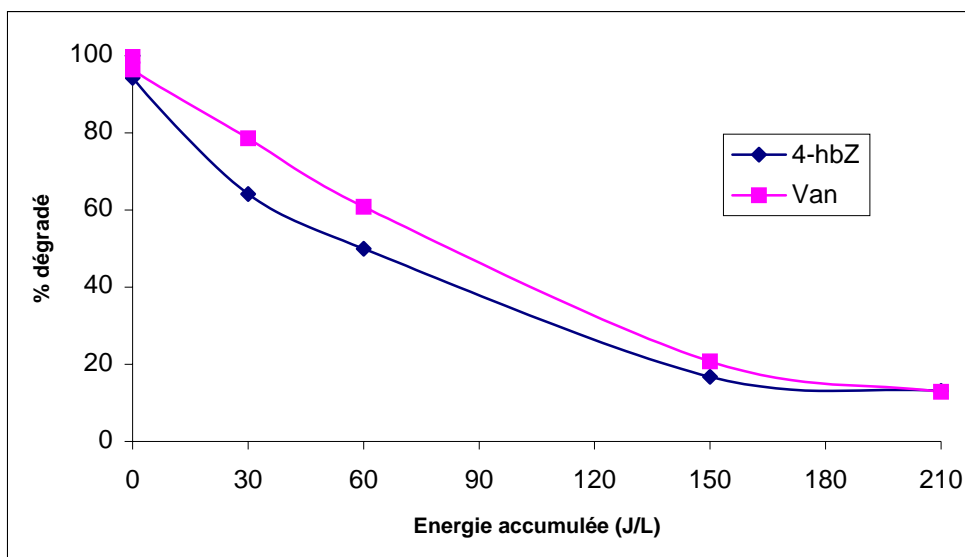


Figure 16 : Photodégradation du mélange sous rayonnement solaire et $[TiO_2] = 0,2 \text{ g/L}$.

A partir de cette figure on peut voir qu'il y a dégradation simultanée de l'acide 4-HBz et de la vanilline pour une faible concentration en TiO_2 . Comme pour le mélange 4-HBz/Bz, il nous est impossible d'expliquer ce résultat actuellement.

Sur la figure 17 est représentée l'évolution de la minéralisation totale de la solution en fonction du temps de l'énergie accumulée.

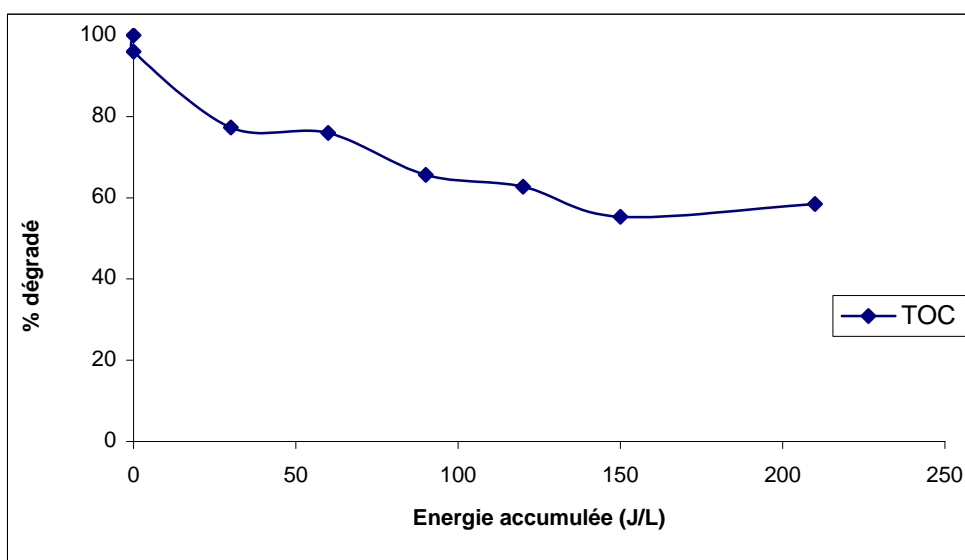


Figure 17 : Photodégradation du mélange suivie par TOC sous rayonnement solaire.

On peut voir que la cinétique de minéralisation totale du mélange d'acide 4-HBz et de vanilline est très lente sous irradiation naturelle. Il est possible d'augmenter la cinétique de minéralisation totale en augmentant la concentration de catalyseur en suspension.

IV.3.2- Dégradation d'un mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque et d'aniline

Nous nous sommes intéressés à la photodégradation d'un mélange d'acide 4-Hbz et d'aniline. L'aniline est utilisée en industrie chimique dans différents procédés, tels que la synthèse de pesticides, de colorants,... . L'acide para-hydroxybenzoïque est un composé que l'on retrouve très fréquemment dans l'industrie agroalimentaire (huile d'olive, distillation,...).

Ces polluants ont été choisis pour leur affinité similaire avec la surface du TiO_2 . Ces deux composés s'adsorbent très rapidement mais la quantité maximale d'acide 4-Hbz adsorbée est 10 fois supérieure à la quantité maximale d'aniline adsorbée.

Les expériences ont été réalisées sous irradiation artificielle avec une lampe au Xénon. Le volume de solution irradiée est de 500 mL. Le pH de la solution n'est pas ajusté (pH = 4,5). Une agitation de 30 minutes dans le noir est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des différentes espèces. Les échantillons sont analysés par HPLC et TOC après filtration (Whatman 0,45 μm).

Dans un premier temps, nous avons étudié la photolyse et la cinétique de photodégradation d'une solution d'aniline par TiO_2 P25 en suspension (figure 18).

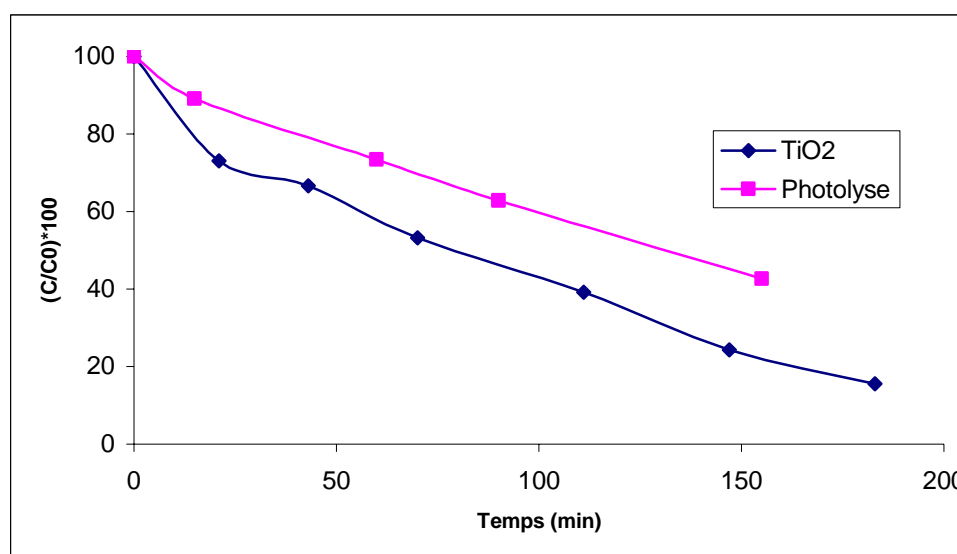


Figure 18 : Dégradation par photolyse et photocatalyse de l'aniline.

On peut remarquer que l'aniline est facilement dégradée par photolyse directe, disparition de 50% en 150 minutes. La cinétique de photodégradation de l'aniline par TiO₂ suit une loi de pseudo ordre 1. Il a été montré que la cinétique de dégradation de l'aniline est influencée par le pH⁴⁻⁶. Celle-ci est d'autant plus rapide que le pH est élevé.

Nous avons ensuite étudié la photodégradation d'un mélange équimolaire d'acide 4-HBz et d'aniline. Ce mélange est très intéressant car les deux composés s'adsorbent à la surface du catalyseur. La figure 19 représente cette cinétique de dégradation du mélange en fonction du temps d'irradiation et sous rayonnement artificiel.

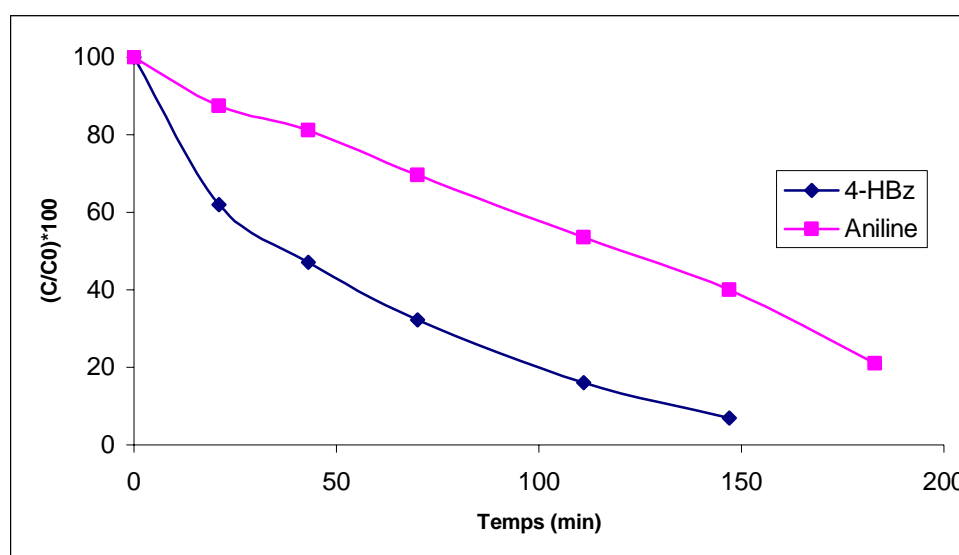


Figure 19 : Photodégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et d'aniline.

On peut remarquer que les deux composés sont dégradés simultanément avec cependant une vitesse plus rapide pour l'acide 4-HBz. Dans le tableau 6 sont reportés les pourcentages des produits dégradés pour différents temps d'irradiation (30 et 100 minutes).

	% dégradé après 30 min	% dégradé après 100 min	% dégradé après 30 min (mél.)	% dégradé après 100 min (mél.)
4-Hbz	63	99	45	80
aniline	30	55	15	42
(4-HBz)/aniline	2,1	1,8	3	1,9

Tableau 6 : Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et d'aniline

Pour les composés seuls en solution, la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz est environ deux fois plus rapide que la cinétique de dégradation de l'aniline. En mélange, les deux polluants sont dégradés plus lentement. On observe une légère augmentation du rapport [4-HBz]/[aniline] pour 30 minutes d'irradiation.

IV.3.3- Dégradation d'un mélange de benzamide et d'aniline

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la dégradation d'un mélange équimolaire de benzamide et d'aniline. Ces deux composés ont été choisis pour leur comportement différent avec la surface du photocatalyseur. En effet, seule la benzamide ne s'adsorbe pas à la surface du TiO_2 .

Les expériences ont été réalisées au laboratoire sous rayonnement artificiel à l'aide d'une lampe au Xénon. Le volume de solution irradiée est de 500 mL. Le pH de la solution n'est pas ajusté (pH = 4,5). La solution est constituée d'un mélange équimolaire d'aniline et de benzamide (24 ppm). La solution est agitée 30 minutes dans le noir après l'ajout du TiO_2 (1 g/L) pour atteindre l'équilibre d'adsorption des espèces. Les échantillons sont analysés par HPLC et TOC après filtration (Whatman 0,45 μm). La figure 20 représente la cinétique de photodégradation du mélange d'aniline et de benzamide en fonction du temps d'irradiation.

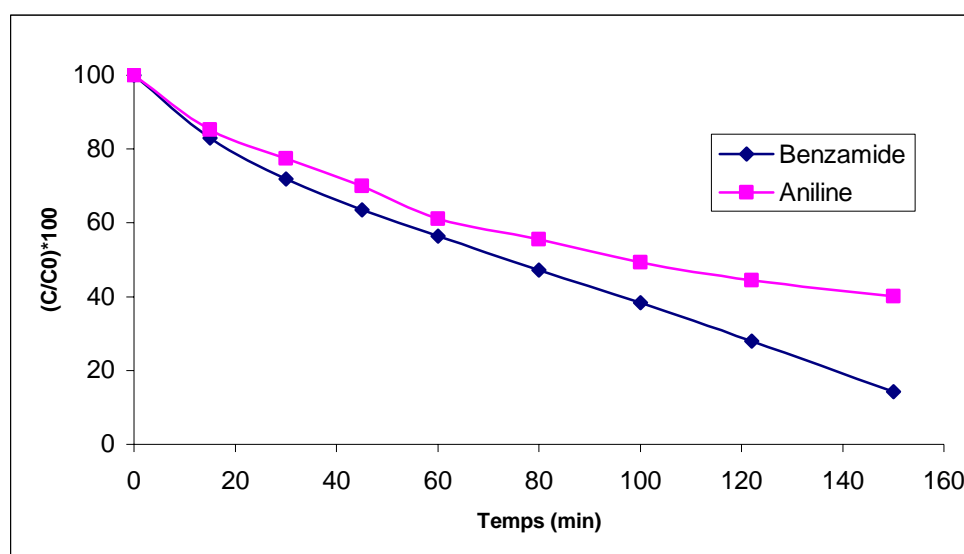


Figure 20 : Photodégradation d'un mélange de vanilline et de benzamide.

On peut remarquer que les cinétiques de photodégradation de l'aniline et de la benzamide sont identiques en mélange. Le tableau 7 représente les pourcentages de dégradation de l'aniline et de la benzamide après 30 et 100 minutes d'irradiation.

	% dégradé après 30 min	% dégradé après 100 min	% dégradé après 30 min (mél)	% dégradé après 100 min (mél)
Benzamide	56	99	28	60
Aniline	30	55	22	50
Bz / Aniline	1,9	1,8	1,3	1,2

Tableau 7 : Dégradation d'un mélange d'aniline et de benzamide.

Pour les composés seuls en solution, la quantité de benzamide dégradée après 30 et 100 minutes est environ deux fois plus importante que la quantité d'aniline dégradée dans le même temps. Lorsque ces polluants sont en mélange, la quantité de benzamide dégradée est similaire à la quantité d'aniline dégradée au même temps d'irradiation. Il n'y a donc aucune sélectivité dans ce mélange malgré l'adsorption de l'aniline sur la surface du photocatalyseur.

IV.3.4- Dégradation d'un mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque et d'acide 2-hydroxybenzoïque

Dans cette dernière partie, nous avons essayé de dégrader un mélange d'isomères d'acide 2-HBz et 4-HBz. La dégradation sélective d'un mélange d'isomères par photocatalyse hétérogène serait une nouvelle application très importante dans l'industrie pharmaceutique par exemple. Les expériences ont été réalisées au laboratoire sous irradiation artificielle à l'aide d'une lampe au Xénon. Le volume de solution est de 500 mL. La solution est constituée d'un mélange équimolaire d'acide 2-HBz (28 mg/L) et d'acide 4-HBz (28 mg/L). La solution est agitée durant 30 minutes dans le noir pour atteindre l'équilibre d'adsorption des espèces. Il a été montré que la quantité d'acide 2-HBz, par rapport à l'acide 4-HBz, est deux fois plus importante à la surface du TiO₂ P25. La figure 21 représente les cinétiques de photodégradation du mélange équimolaire d'acide 4-HBz et d'acide 2-HBz en fonction du temps d'irradiation.

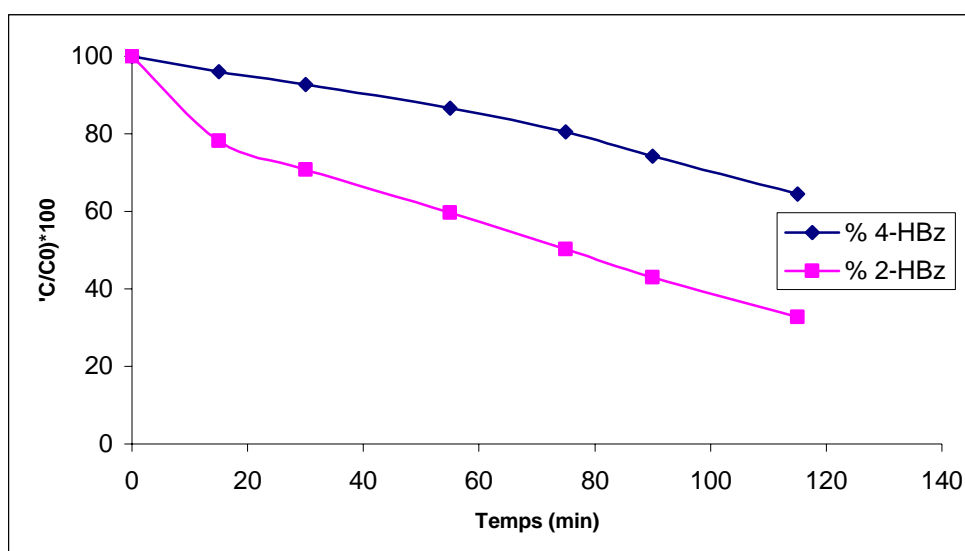


Figure 21 : Photodégradation d'un mélange d'acide 2-HBz et d'acide 4-HBz.

On peut remarquer que la dégradation des deux composés est simultanée. Dans le tableau 8 sont rapportés les pourcentages de dégradation des deux polluants pour deux temps d'irradiation.

	% dégradé après 30 min	% dégradé après 100 min
2-HBz	30	60
4-HBz	8	30
2-HBz / 4-HBzi	3,75	2

Tableau 8 :Dégradation d'un mélange d'isomères (acide 2-HBz et 4-HBz).

On peut voir que la quantité d'acide 2-HBz dégradée est plus importante que la quantité d'acide 4-HBz dégradée dans le même temps d'irradiation. Après 30 minutes d'irradiation, la quantité d'acide 2-HBz dégradée est environ 4 fois supérieure à la quantité d'acide 4-HBz dégradé. Il est nécessaire de compléter cette expérience par la dégradation des deux composés seuls en solution pour bien exploiter ces résultats.

Références bibliographiques

- [1] SHIMIZU K. I., KANEKO T., FUJISHIMA T., KODAMA T., YOSHIDA H., KITAYAMA Y., Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO₂ pillared clays, *Applied Catalysis A : General*, 225, 185-191, (2002).
- [2] GHOSH-MUKERJI S., HAICK H., SCHVARTZMAN M., PAZ Y., Selective photocatalysis by means of molecular recognition, *Journal of American Chemistry Society*, 123, 10776-10777, (2001).
- [3] PISCOPO A., ROBERT D., MARZOLIN C., WEBER J. V., TiO₂ supported on glass fiber for the photocatalytic degradation of benzamide, *Journal of Materials Science Letters*, 19, 683-684, (2000).
- [4] L. WENHUA, L. HONG, C. SAO'AN, Z. JIANQING, C. CHUNAN, Kinetic of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 131, 125-132, 2000
- [5] L. SANCHEZ, J. PERAL, X. DOMENECH, Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation, *Applied Catalysis B : Environmental*, 19, 59-65, 1998
- [6] L. SANCHEZ, J. PERAL, X. DOMENECH, Photocatalyzed destruction of aniline in UV-illumination aqueous TiO₂ suspensions, *Electrochimica Acta*, 42(12), 1877-1882, 1997

Liste des figures

Figure 1 : Cinétique de photodégradation du mélange 4-HBz et Bz par TiO ₂ P25	p 138
Figure 2 : Influence de la concentration en TiO ₂ sur la cinétique de dégradation du mélange sous irradiation artificielle	p 140
Figure 3 : Influence de la concentration en TiO ₂ sur la cinétique de dégradation du mélange sous irradiation naturelle	p 143
Figure 4 : Evolution du TOC en fonction de la concentration en TiO ₂	p 143
Figure 5 : Influence de la concentration en acide 4-HBz sur la dégradation du mélange	p 145
Figure 6 : Evolution du TOC en fonction de la concentration en acide 4-HBz dans le mélange	p 145
Figure 7 : Influence du pH sur la dégradation de la Bz en mélange avec l'acide 4-HBz	p 147
Figure 8 : Influence du pH sur la minéralisation totale du mélange en solution	p 149
Figure 9 : Dégradation du mélange acide 4-HBz et Bz sans NaCl	p 150
Figure 10 : Influence des ions Cl ⁻ sur la cinétique de dégradation du mélange 4-HB/Bz	p 150
Figure 11 : Dégradation par photolyse et photocatalyse de la vanilline	p 154
Figure 12 : Influence du pH sur la dégradation de la vanilline	p 155
Figure 13 : Influence des ions chlorures sur la dégradation de la vanilline	p 156
Figure 14 : Photodégradation du mélange acide 4-HBz et vanilline par TiO ₂ P25	p 157
Figure 15 : Influence des ions Cl ⁻ sur la dégradation du mélange 4-HBz et vanilline	p 158
Figure 16 : Photodégradation du mélange sous rayonnement solaire, [TiO ₂] = 0,2 g/L	p 160
Figure 17 : Photodégradation du mélange suivie par TOC sous rayonnement solaire	p 160
Figure 18 : Dégradation par photolyse et photocatalyse de l'aniline	p 161
Figure 19 : Photodégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et d'aniline	p 162
Figure 20 : Photodégradation d'un mélange de vanilline et de benzamide	p 163
Figure 21 : Photodégradation d'un mélange d'acide 2-HBz et d'acide 4-HBz	p 165

Liste des tableaux

Tableau 1 : Influence de la concentration en TiO_2 sur les pourcentages de dégradation à différents temps d'irradiation	p 141
Tableau 2 : Influence du pH sur le pourcentage de dégradation à différents temps d'irradiation	p 147
Tableau 3 : Influence des ions Cl^- sur la dégradation du mélange 4-HBz/Bz	p 151
Tableau 4 : Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline	p 157
Tableau 5 : Influence des ions Cl^- sur la dégradation du mélange 4-HBz/vanilline	p 159
Tableau 6 : Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et d'aniline	p 162
Tableau 7 : Dégradation d'un mélange d'aniline et de benzamide	p 164
Tableau 8 : Dégradation d'un mélange d'isomères (acide 2-HBz et 4-HBz)	p 165