



## Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), en suspension aqueuse (Kinetic study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye in the presence of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), in aqueous suspension)

Y. Ammari<sup>\*1</sup>, K. Elatmani<sup>1</sup>, S. Qourzal<sup>1</sup>, I. Bakas<sup>\*\*1,2</sup>, E. Ejakouk<sup>1</sup>, Y. Ait-Ichou<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Equipe de Matériaux, Photocatalyse et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, B.P. 8106 Cité Dakhla, Agadir, Maroc

<sup>2</sup>Laboratoire Electrochimie et Physico-chimie aux Interfaces (EPI), Institut Lavoisier, 45 avenue des Etats-unis  
78035 Versailles Cedex

Received 08 Oct 2015, Revised 30 Nov 2015, Accepted 12 Dec 2015

\*Corresponding author. E-mail: [idriss.bakas@uvsq.fr](mailto:idriss.bakas@uvsq.fr) & [youssefammari9@gmail.com](mailto:youssefammari9@gmail.com)

### Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude cinétique de la photodégradation du colorant bleu de méthylène, choisi comme modèle de polluant. L'irradiation du mélange réactionnel, en présence du photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  dans une solution aqueuse, a été réalisée à température ambiante et à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure HPK 125 W. Les paramètres physico-chimiques étudiés et qui gouvernent la cinétique sont : le pH initial de la solution et la concentration en polluant. La dégradation photocatalytique de cette molécule a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood, à partir de laquelle la constante de vitesse  $k$  et la constante d'équilibre d'adsorption  $K$  ont été évaluées.

*Mots clés:* Photodégradation,  $\text{TiO}_2$ , Bleu de méthylène, Photocatalyse hétérogène.

### Abstract

The kinetic study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye, selected as model pollutant, has been investigated at room temperature using HPK 125 W UV lamp as irradiation source, in the presence of titanium dioxide  $\text{TiO}_2$  photocatalyst in a batch reactor. The degradation was studied under different parameters such as solution pH and substrate concentration. The disappearance of the organic molecule follows a pseudo-first kinetic order according to the Langmuir-Hinshelwood model, by which the rate constant  $k$  and the adsorption equilibrium constant  $K$  were evaluated.

*Keywords:* Photocatalytic degradation,  $\text{TiO}_2$ , Methylene blue, Heterogeneous photocatalysis.

### 1. Introduction

Les rejets industriels dans les domaines énergétiques, de textile de la tannerie ou de l'imprimerie, portent un préjudice à notre environnement dans toutes ses composantes, air, eau et sol. Les effluents issus de ces activités sont chargés en produits chimiques très toxiques qui sont dans leur grande partie non biodégradables. Leur décontamination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficace.

Des directives de l'Agence Européenne de l'Environnement, imposent à tous les industriels de réduire fortement aussi bien les émissions atmosphériques que les rejets dans les milieux aqueux d'effluents trop chargés [1]. L'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très

importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Vu que les colorants ne sont pas facilement biodégradables en conditions aérobies en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondant nécessitent un traitement spécifique pour éviter l'impact qu'ils causent dans les milieux naturels. Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires qui nécessite une utilisation d'un matériel très coûteux pour leur élimination.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (AOPs) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Les AOPs sont basés essentiellement sur la production d'espèces actives et peu spécifiques telles que les radicaux hydroxyles. La photocatalyse apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la minéralisation des polluants organiques [2-4].

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la photodégradation en présence de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) du colorant bleu de méthylène, qui est une substance toxique posant un réel problème de contamination des eaux du à l'activité des industries marocaines, et dont la dégradation a été très peu étudiée dans la littérature [5]. L'optimisation du procédé photocatalytique en suivant le taux de dégradation en fonction de quelques paramètres physico-chimiques tels que le pH du milieu réactionnel et la concentration du polluant en solution a été étudiée. Les cinétiques de la photodégradation du colorant sont ensuite examinées par rapport au modèle classique de Langmuir-Hinshelwood.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Réacteur photocatalytique

La dégradation photocatalytique du colorant a été réalisée dans un réacteur photochimique à immersion en pyrex de capacité 1000 ml avec des ouvertures destinées pour faire des prélèvements ou qui servent à l'introduction de l'oxygène (Figure 1). La source d'irradiation est une lampe à vapeur de mercure (HPK 125), logée dans une jaquette thermostatée avec une circulation d'eau permettant le refroidissement tout en éliminant les radiations infrarouges émises par la lampe. Le photoréacteur est ensuite chargé de la solution de concentration déterminée en polluant. Il est maintenu sous agitation continue pendant 15 min avant de commencer son irradiation. Cette période est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du Bleu de méthylène sur la surface du catalyseur  $\text{TiO}_2$  [5]. Le pH initial de la solution est proche de 4.



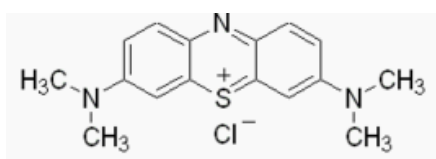
**Figure 1** : Schéma du réacteur photocatalytique.

## 2.2. Photocatalyseur

Le photocatalyseur utilisé est le TiO<sub>2</sub> Degussa P-25. Sa structure cristalline est constituée d'anatase (80%) et de rutile (20%). Il présente une surface spécifique de 50 m<sup>2</sup>/g et une densité de 3,85 g/cm<sup>3</sup>. Il est non poreux et le diamètre moyen des grains élémentaires est de 30 nm. Ce support est testé par plusieurs équipes de recherche et il donne de bons résultats [6-11].

## 2.3. Méthodes d'analyse

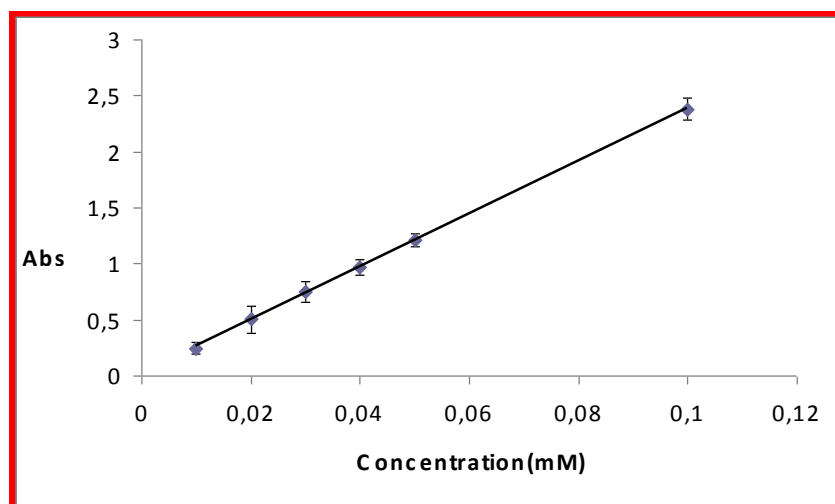
Avant d'aborder la réaction photocatalytique, une masse de 1 g du catalyseur en poudre a été ajoutée à 1000 ml de la solution du bleu de méthylène (Figure 2) de concentration 0,2.10<sup>-4</sup> mg/l. L'irradiation par UV n'a été déclenchée qu'après agitation magnétique de la suspension dans l'obscurité pendant 60 minutes, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre type JASCO série V-630 UV/Visible. La longueur d'onde maximale d'absorption de bleu de méthylène ( $\lambda_{\max}$ ) est 660 nm.



**Figure 2 :** Structure chimique du bleu de méthylène.

## 2.4. Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible ( $\lambda_{\max}$  = 660 nm). Les mesures de l'absorbance de plusieurs solutions du bleu de méthylène à des concentrations connues ont été réalisées afin de vérifier la loi de Beer-Lambert. Les résultats obtenus sont visibles sur la Figure 3.



**Figure 3 :** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

La courbe ci dessus (Figure 3) est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Photolyse directe et photocatalyse

Dans un premier temps, nous avons étudié la photolyse et la cinétique de photodégradation du bleu de méthylène (0,2 .10<sup>-4</sup> mol/l) par TiO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus visibles sur la Figure 4 montre que :

Sous irradiation UV et en absence de  $\text{TiO}_2$ , une diminution de 12% de la quantité initialement introduite est observée après 30 minutes d'irradiation. Cette disparition serait due à la photolyse directe, résultant d'une faible absorption des radiations émises par la lampe.

Par contre, en présence simultanée de  $\text{TiO}_2$  et d'UV, on note une disparition rapide de 95% après 30 minutes d'irradiation. Ceci permet de confirmer 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 de la substance en solution (Figures 5 et 6).

Comme dans le cas de nombreux polluants [12-13], la photodégradation du bleu de méthylène suit une cinétique d'ordre 1, pour des temps d'irradiation inférieurs à 20 minutes. Si C et  $C_0$  représentent respectivement la concentration restante et la concentration initiale du composé étudié, la courbe  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps est linéaire (Figure 7) et permet de calculer la constante de vitesse apparente,  $k_{app} = 0,082 \text{ min}^{-1}$ , cette valeur est supérieure à celles obtenues par Jiang et al  $k_{app}=0,06 \text{ min}^{-1}$ [14], et Huang et al.  $k_{app}= 0,025 \text{ min}^{-1}$ [15].Après 30 minutes d'irradiation, l'apparition des intermédiaires de réaction ayant des concentrations non négligeables, ralentit la cinétique de dégradation du composé de départ.

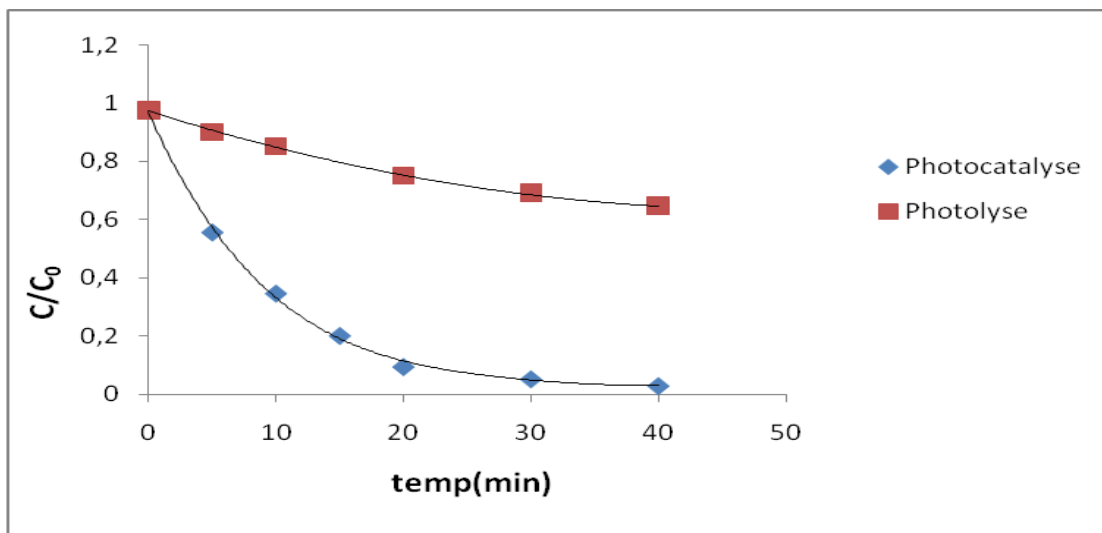


Figure 4: Cinétique de dégradation de bleu de méthylène par photolyse et par photocatalyse ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )

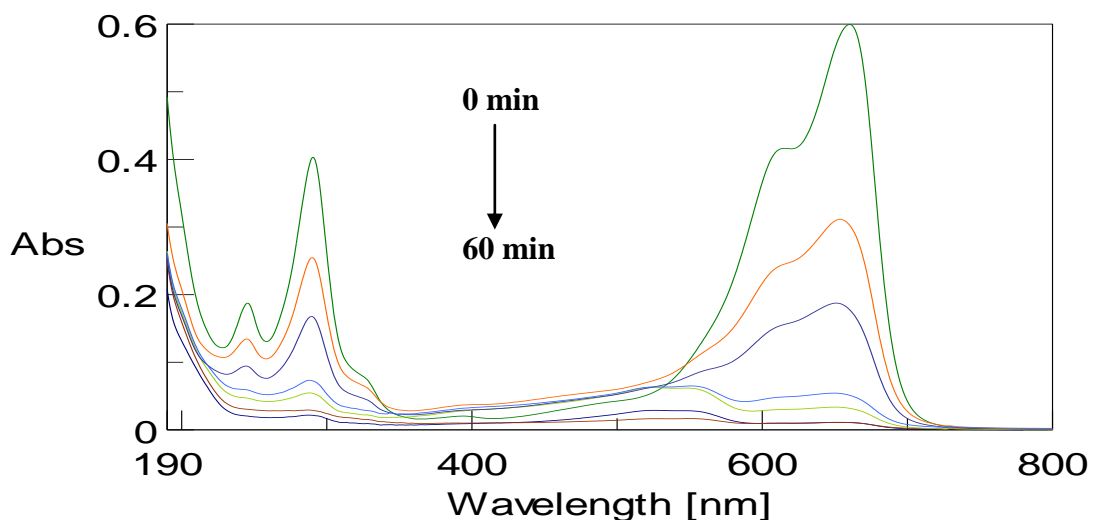


Figure 5: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du bleu de méthylène.

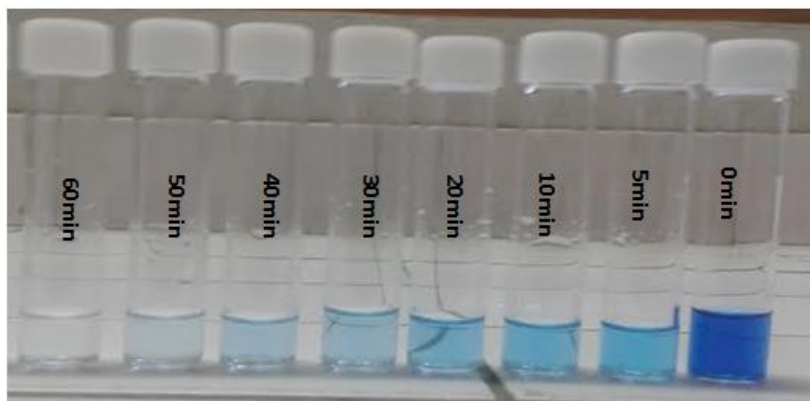


Figure 6 : Décoloration du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation en présence de  $TiO_2$ .

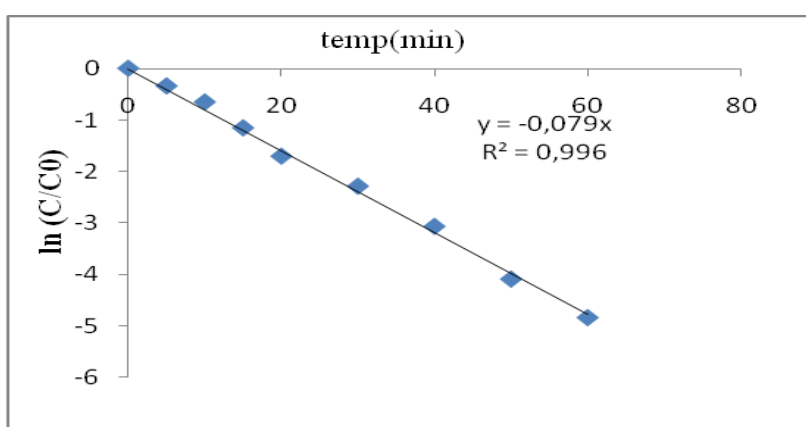


Figure 7 : Variation de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps.

### 3.2. Effet de la concentration initiale

L'étude cinétique de la réaction photocatalytique du bleu de méthylène en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier la concentration initiale de  $0,1 \cdot 10^{-4}$  à  $0,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l. La Figure 8 représente la cinétique de photodégradation de différentes concentrations de bleu de méthylène en fonction du temps. Les résultats obtenus montrent que plus la concentration en polluant est importante, plus le temps nécessaire à leur disparition est long.

L'effet de la concentration initiale  $C_0$  sur la vitesse initiale  $V_0$  de dégradation photocatalytique des solutions du polluant est représenté par la courbe de la Figure 9.

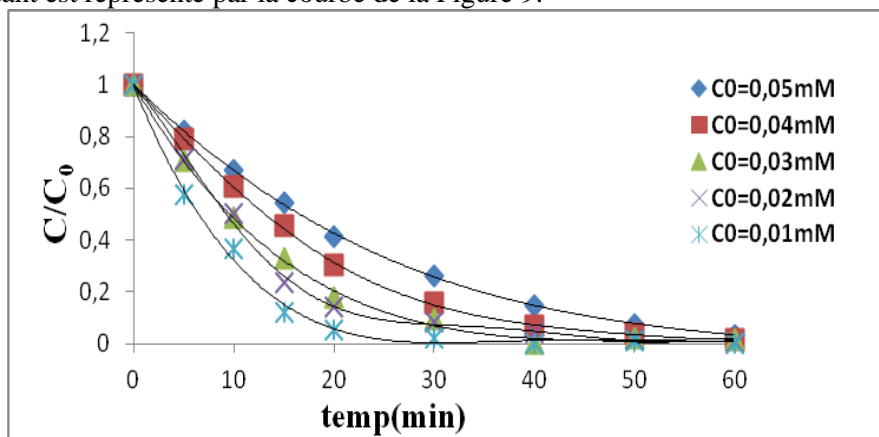
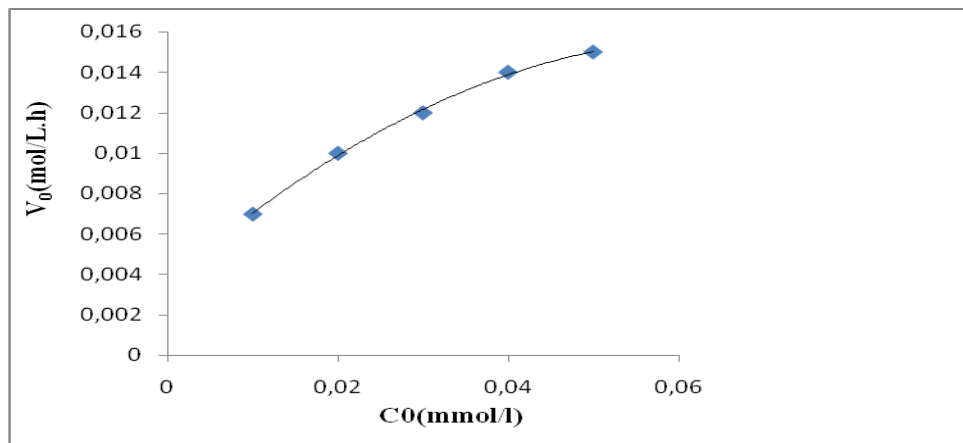


Figure 8 : Cinétique de photodégradation de différentes concentrations du bleu de méthylène en fonction du temps.



**Figure 9 :** Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène.

Les résultats indiquent que la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale. L'allure des courbes est similaire à celle obtenue dans l'hypothèse du modèle de Langmuir–Hinshelwood [8,16,17] et dont l'expression de la vitesse initiale est donnée par l'équation suivante :

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC_0}{1 + KC_0}$$

avec :

$V_0$  : Vitesse initiale de dégradation (mol/L.h).

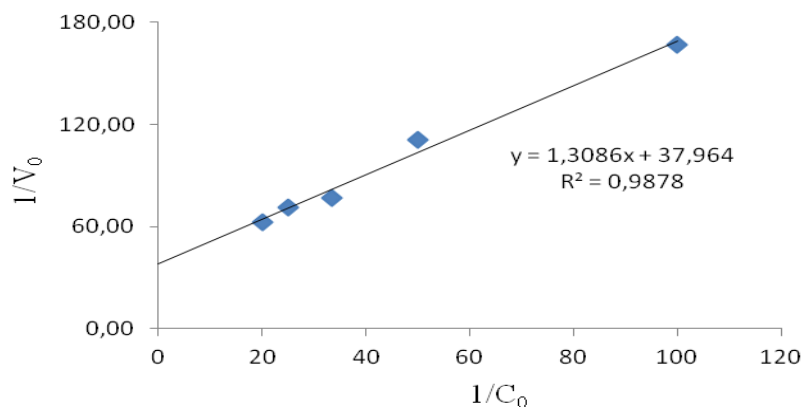
$K$ : Constante de l'équilibre d'adsorption (l/mol)

$k$ : Constante de dégradation photocatalytique (mol/l.min)

La linéarisation de l'équation précédente permet de déterminer graphiquement ces constantes, en considérant la droite de pente  $\frac{1}{kK}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k}$  :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKC_0}$$

La transformation de  $1/V_0$  en fonction de  $1/C_0$  (Figure 10) montre que la réaction suit bien le modèle de Langmuir-Hinshelwood. La photodégradation de ce polluant se produit donc essentiellement à la surface du dioxyde de titane. Le Tableau 1 rassemble la constante de vitesse  $k$  et la constante d'équilibre d'adsorption  $K$  calculées.



**Figure 10 :** Linéarisation de l'isotherme de Langmuir-Hinshelwood du bleu de méthylène.

**Tableau 1** : Constantes cinétiques observées

$k$ (mol/l.min)	$K$ (l/mol)
0,026	29,01

### 3.3. Influence du pH

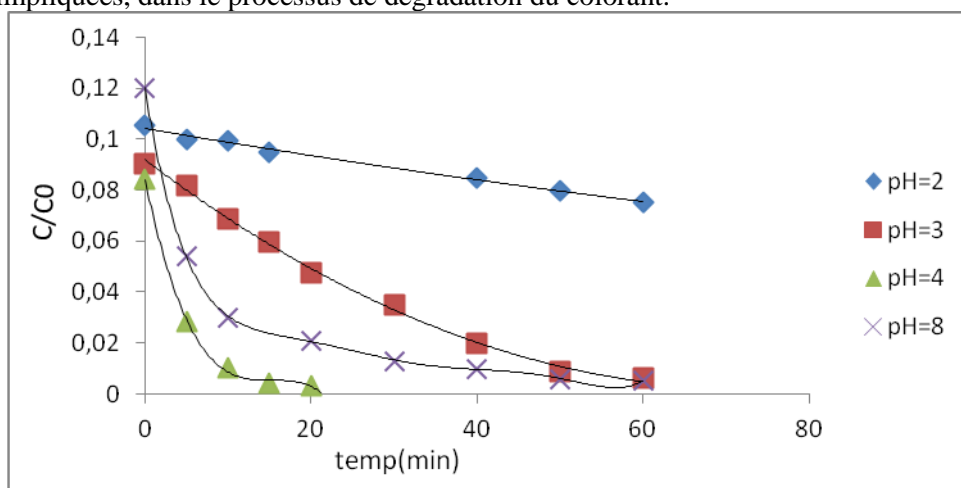
L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portée par  $TiO_2$ , à l'état ionique des molécules de colorants, à l'adsorption du colorant et à la concentration en radicaux hydroxyles produits. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur. La charge de surface du photocatalyseur est usuellement définie par la valeur du pH de point de charge nulle (zero point charge), soit  $pH_{PCN} = pH_{PZC}$ . C'est le pH où la charge de surface due aux ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  s'annule. Pour le  $TiO_2$ , la valeur de  $pH_{PCN}$  est proche de 6,3 [12]. Cette grandeur indique également que lorsque le pH est supérieur au  $pH_{PCN}$  du  $TiO_2$ , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à  $pH_{PCN}$ .

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du  $pH_{PCN}$  du  $TiO_2$ .

Pour mettre en évidence l'influence du pH sur la photodégradation du bleu de méthylène en présence de  $TiO_2$ , nous avons choisi quatre solutions de pH 2, 3, 4 et 8. Ces valeurs sont ajustées par addition de  $HNO_3$  (1N) et  $NaOH$  (0,5N), tout en gardant les concentrations, la température (20°C) et la vitesse d'agitation constantes.

La figure 11 montre l'importance de pH sur les capacités et les cinétiques d'adsorption de bleu de méthylène sur le  $TiO_2$  à 20°C dans la plage de pH= 2-8. Les résultats obtenus montrent qu'à pH = 4 la cinétique de dégradation de bleu de méthylène est très rapide par rapport aux cinétiques à d'autres valeurs de pH qui sont lentes. A pH=4, la minéralisation totale de colorant est atteinte rapidement au bout de 20 min de temps de dégradation. Alors que le colorant pour les solutions de pH=2, 4, et 8 ne se minéralise qu'après une heure de réaction.

Ces résultats peuvent être interprétés, en fonction de la charge de surface du photocatalyseur (pH de point de charge nulle :  $pH_{PCN} (TiO_2) = 6,3$ ) et l'état d'ionisation du colorant en fonction du pH. A pH = 4, une charge positive est développée sur la surface du photocatalyseur en conjonction avec les charges négatives du colorant bleu de méthylène, ce qui entraîne une attraction électrostatique de la charge positive de  $TiO_2$  et la charge négative du colorant d'où l'adsorption forte de la molécule sur la surface de photocatalyseur [18]. Ces résultats nous confirment, qu'en fonction de pH de la solution, les forces attractives et répulsives coulombiennes sont complètement impliquées, dans le processus de dégradation du colorant.



**Figure 12** : Photoélimination du bleu de méthylène pour différentes valeurs de pH.

## Conclusion

L'objectif principal de ce travail est dédié à l'étude de la dégradation photocatalytique d'un colorant, le bleu de méthylène utilisé dans l'industrie textile. Le travail est réalisé en suspension aqueuse en présence de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>-P25 sous rayonnement ultraviolet (UV). Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que la dégradation de bleu de méthylène par photolyse sous l'irradiation UV et en absence de TiO<sub>2</sub>, ne donne que une diminution de 12% de la quantité initialement introduite dans le réacteur. Par contre, la photocatalyse en présence simultanée de TiO<sub>2</sub> et d'UV, donne une disparition rapide de 95% après 30 minutes d'irradiation. Cette étude comparative a nettement mis en évidence l'effet du photocatalyseur TiO<sub>2</sub> sur la dégradation du colorant. Le comportement photochimique de cette molécule dépend beaucoup des conditions et de la nature du milieu réactionnel, à savoir le pH de la solution à dégrader, et la concentration en polluant. La vitesse initiale de dégradation augmente au fur et à mesure que la concentration en solution augmente, et la vitesse de disparition de ce colorant suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Les résultats obtenus ont également montré que la cinétique de dégradation est influencée par le pH; la photodégradation à pH=4 permet d'atteindre un meilleur taux de dégradation en peu de temps (minéralisation totale du colorant en 20 min d'irradiation). Toutefois, la photocatalyse est une méthode rapide et efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux de rejets textiles, en particulier le bleu de méthylène.

## Références

1. Barka N., Assabbane A., Nounah A., Albourine A., Y Ait-Ichou., *Sci. Technol. A* 27 (2008) 9.
2. Grzechulska J., Morawski A.W., *Appl. Catal., B: Environ* 36 (2002) 45.
3. Mashkour M.S., Al-Kaim, A.F. Ahmed L.M., Hussein F.H., *Int.J.Chem.Sci* 9 (2011) 969.
4. Maasoomah K., Nezameddin D., Soodabeh S., *Iran. J. Chem & Chemi Eng* 29 (2010) 19.
5. Lachheb H., Puzenata E., Houas A., Ksibi I., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J-M. *Appl. Catal. B* 31 (2001) 145.
6. Aguedach A., Brosillon S., Morvan J., Lhadi E.K., *J. Hazard. Mater* 150 (2008) 250.
7. Alinsafi A., Evenou F., Abdulkarim E.M., Pons M.N., Zahraa O., Benhammou A., Yaacoubi A., Nejmeddine A., *Dyes Pigm.* 74 (2007) 439.
8. Qourzal S., Tamimi M., Assabbane A., Ait-Ichou Y., *J. Colloid Interface Sci* 286 (2005) 621.
9. Faisal M., Tariq M.B., Muneer M., *Dyes Pigm.* 72 (2007) 233.
10. Elatmani K., Afanga H., Qourzal S., Assabbane A., Ait-Ichou Y., Costa Pereira J., Emilia Azenha M., *Annales .Chim .Sci Mater* 35 (2011) 269.
11. Galindo C., Jaques P., Kalt A., *J. Photochem. Photobiol. A* 141 (2001) 47.
12. S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, *J. Mater. Environ. Sci* 4 (2013) 239.
13. Hachem C., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M., *Dyes Pigm.* 49 (2001) 117.
14. Jiang G., Zheng X., Wang Y., Li T., Sun X. *Powder Technology* 207 (2011) 465
15. Huang H., Leung D.Y.C., Kwong C.W., Xiong J., Zhang L. *Catal. Today* 201 (2013) 189.
16. Parra S., Olivero J., Pulgarin C., *Appl Catal B. Environ* 36 (2002) 75.
17. Bouzaida I., Ferronato C., Chovelon J.-M., Rammah M.E., *J. Photochem. Photobiol. A* 168 (2004) 23.
18. Wang K., Hsieh Y., Wu C., Chang C. *Chemosphere* 40 (2000) 389.

(2016) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>