

ETUDES COMPARATIVES DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DE DIFFERENTS MATERIAUX : EFFET DE PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES

[COMPARATIVE STUDIES OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF DIFFERENT MATERIALS : EFFECT OF PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS]

*Drissa BAMBA¹, Elogne Guessan ZORO¹, Mariame COULIBALY¹, Léon Koffi KONAN², Bini DONGUI³,
and Jonas Yao ANDJI-YAPI², and Didier ROBERT⁴*

¹Laboratoire de Chimie des Eaux (LCE),
Ecole Normale Supérieure d'Abidjan,
08 BP 10 Abidjan 08, Côte d'Ivoire

²Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques (LCMI), UFR SSMT,
Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody-Abidjan,
22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

³Unité de Formation et de Recherche en Environnement,
Université Jean Lorougnon Guédé,
BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire

⁴Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES),
CNRS Université de Strasbourg, Antenne de Saint-Avold, Université de Lorraine,
rue Victor Démange, 57500 Saint-Avold, France

Copyright © 2018 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: Pollution abatement techniques, inexpensive and environmentally friendly, are highly desirable and recommended. That is a reason when heterogeneous photocatalysis using TiO₂ as a semiconductor is of considerable interest. In this study, the performance of 5 materials was evaluated in the photocatalytic degradation of diuron herbicide. The kinetic of disappearance is pseudo-order 1 whatever the material. This photodegradation is very little influenced by the initial pH of the solution; even if the best results are obtained for initial pH between 5 and 8. The presence of ions such as nitrate, sulfate and ammonium ions in the reaction medium causes a slight decrease in the initial rate of disappearance of the pollutant. This is explained by a competitive adsorption between the pollutant and the added ions and / or an oxidation reaction of these ions by the photogenerated oxidative species. A photocatalytic degradation order of the diuron according to the material used has been established. This order would be: TiO₂ P25 > TiO₂ PC500 > Our TiO₂ > Quartzel > Média 1048.

KEYWORDS: Diuron, pollution, photodegradation, TiO₂, mineral ions, pH.

RÉSUMÉ: Les techniques de réduction de la pollution, peu coûteuses et respectueuses de l'environnement, sont hautement souhaitables et recommandées. C'est pourquoi la photocatalyse hétérogène utilisant le TiO₂ comme semi-conducteur présente un intérêt considérable. Dans cette étude, la performance de 5 matériaux a été évaluée dans la dégradation photocatalytique de l'herbicide diuron. La cinétique de disparition est du pseudo-ordre 1 quel que soit le matériau. Cette photodégradation est très peu influencée par le pH initial de la solution ; même si les meilleurs résultats sont obtenus pour des pH initiaux compris entre 5 et 8. La présence d'ions tels que les ions nitrate, sulfate et ammonium dans le milieu réactionnel entraîne une légère

diminution de la vitesse initiale de disparition du polluant. Cela s'explique par une adsorption compétitive entre le polluant et les ions additionnés ou/et une réaction d'oxydation de ces ions par les espèces oxydantes photogénérées. Un ordre de dégradation photocatalytique du diuron selon le matériau utilisé a été établi. Cet ordre serait : TiO_2 P25 > TiO_2 PC500 > Our TiO_2 > Quartzel > Média 1048.

MOTS-CLEFS: Diuron, pollution, photodégradation, TiO_2 , ions minéraux, pH.

1 INTRODUCTION

L'eau est un élément essentiel à la vie. Elle est en particulier nécessaire à l'homme d'abord pour ses besoins alimentaires, ensuite pour son hygiène et enfin pour ses activités agricoles et industrielles. Il en résulte que de tout temps, l'installation des populations humaines sur la terre s'est faite en fonction des ressources en eau douce. La consommation mondiale de l'eau double tous les 20 ans, ce qui est plus de deux fois le taux de croissance de la population humaine [1]. Pour assurer l'approvisionnement en eau douce, beaucoup d'efforts sont déployés dans l'analyse et le traitement des eaux. Cet approvisionnement nécessite souvent le recyclage des eaux polluées en utilisant des méthodes peu coûteuses et des technologies respectueuses de l'environnement [2]. Cependant, l'attitude de l'homme laisse croire qu'il sous-estime son importance et surestime son abondance surtout en ce qui concerne l'eau potable. C'est pourquoi les recherches visant à mieux connaître la potabilité ou la qualité générale des eaux dont disposent les populations, et à surveiller ou à améliorer l'état de ces ressources sont de plus en plus nombreuses et nécessaires [3], [4], [5], [6].

Pour aider à assurer l'approvisionnement en eau, les eaux polluées, les eaux usées domestiques et surtout industrielles en particulier doivent être régénérées. Les rejets industriels et agricoles sont souvent très chargés en polluants organiques [7], [8], véritable danger pour l'homme et pour l'environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [9], [10]. Tous ces produits de synthèse menacent dangereusement notre planète. Pour faire face à ce problème, de nombreuses méthodes ont été proposées ; parmi lesquelles la photocatalyse hétérogène qui permet de dégrader et dans le meilleur des cas de minéraliser le polluant.

La photocatalyse hétérogène utilisant des semi-conducteurs continue de susciter beaucoup d'intérêt [11], [12]. Le faible coût des catalyseurs, l'utilisation d'énergie renouvelable (lumière du soleil) et la protection de l'environnement rendent cette technologie très attrayante par rapport à d'autres techniques. Le procédé est basé sur la photoactivation de semi-conducteurs, l'efficacité est régie par la capacité de produire des paires électron-trou en plus de la génération des radicaux ($O_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet}). Par conséquent, la sélection de semi-conducteurs adéquats est la clé du contrôle de la réactivité. Le TiO_2 a été le matériau le plus étudié pour de telles applications. Il possède l'activité photocatalytique la plus élevée, qu'il soit utilisé sous forme de poudre ou supporté. Les propriétés physicochimiques du TiO_2 dépendent de manière significative de la phase cristalline (anatase, rutile ou brookite), mais l'anatase s'est avérée supérieure dans la conversion de l'énergie solaire et les applications catalytiques [13].

Des efforts particuliers ont été faits dans la synthèse des nanoparticules de TiO_2 . Ces efforts ont permis de contrôler la taille, la forme et la phase cristalline du semi-conducteur. Les méthodes employées sont très variées. C'est le sol-gel [14], le gel-sol [15] ou les méthodes hydrothermiques [16]. De nombreux catalyseurs aussi bien commerciaux que de synthèse, en poudre ou supportés, ont déjà été l'objet de nombreuses études [16], [17], [18]. Cependant, même si le catalyseur le plus utilisé en laboratoire et peut-être le plus efficace reste le TiO_2 P25, les raisons de cette meilleure activité photocatalytique restent très peu analysées ou identifiées.

L'objectif du présent travail est de comparer l'efficacité photocatalytique du TiO_2 P25, à celle d'autres photocatalyseurs commerciaux. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux propriétés physicochimiques des catalyseurs utilisés, ensuite à leur efficacité dans la dégradation d'un polluant modèle tel que le diuron. Enfin, nous nous attèlerons à établir les effets de certains paramètres sur l'efficacité photocatalytique des photocatalyseurs utilisés.

2 MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 PRODUITS UTILISÉS

Le diuron, N-(3,4-dichlorophényl)-N',N'-diméthyl urée, utilisé au cours du présent travail provient de la Compagnie Aldrich. Sa pureté est estimée à 99,5%. C'est un herbicide appartenant à la famille des urées et précisément au sous-groupe

des phénylurées [19]. C'est un produit non ionique se présentant sous la forme d'un solide incolore, inodore et dont la solubilité dans l'eau est très modérée de l'ordre de 42 mg.L^{-1} à 20°C . Il est fortement toxique et persistant [20]. Sa demi-vie est d'environ 300 jours. Cette persistance est nécessaire pour réaliser l'activité herbicide désirée pendant la germination de la graine. Des concentrations relativement élevées de ce polluant ont été notées à travers le monde [21]. Il est beaucoup utilisé en Côte d'Ivoire aussi bien dans l'agriculture que dans l'entretien des voiries.

Cinq types de catalyseurs ont été utilisés pendant cette étude ; quatre types de catalyseurs commerciaux et un catalyseur que nous avons synthétisé au laboratoire. La méthode de préparation a été l'objet de travaux antérieurs publiés [22]. Il s'agit, dans le cas des catalyseurs commerciaux, du TiO_2 P25, du TiO_2 PC500, du papier non tissé enduit de TiO_2 PC500 produit par la société française Ahlström sous la référence *Média 1048* et la fibre Quartzel, non poreuse, amorphe et faite de verre de silice ultra-pur produite par la société Saint Gobain.

Tous les autres produits chimiques utilisés sont de qualité analytique et n'ont subi aucune autre purification complémentaire.

2.2 APPAREILLAGES

Le photoréacteur utilisé est un cristalliseur en Pyrex de 1000 mL. La suspension est agitée par un barreau magnétique. Il est placé dans une chambre solaire de marque ATLAS SUNTEST CPS PLUS simulant le rayonnement naturel. La source lumineuse est une lampe à vapeur xénon dont le spectre d'émission varie entre 300 nm et 800 nm. Le système permet un refroidissement permanent de la lampe.

Les concentrations résiduelles du polluant sont déterminées à l'aide d'un HPLC. L'éluant est composé d'eau et d'acétonitrile dans les proportions 70/30 (V/V). L'eau et l'acétonitrile utilisés sont à usage HPLC. La colonne d'analyse est une colonne greffée C-18 (octadécylsilane) MACHERY-NAGEL, de longueur 150 mm, de diamètre intérieur 4,60 mm et de diamètre de particules 5 μm . Le débit de l'éluant à l'intérieur de la colonne est de 1 mL.min^{-1} . Le volume d'injection est fixé à 10 μL . La pompe utilisée est une pompe à gradient WATERS 600 pump. Les spectres ultraviolets des produits ont été obtenus à l'aide d'un détecteur à barrettes de photodiodes (Waters 996 Photodiode Array detector) qui permet une acquisition rapide des spectres. Les enregistrements ont été réalisés avec un microprocesseur assisté d'un logiciel EMPOWERS.

2.3 MÉTHODES DE PHOTODÉGRADATION DU POLLUANT

Des solutions de 20 mg.L^{-1} de diuron (soit $85,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$) sont introduites dans le photoréacteur. Le volume de la solution est de 1000 mL. Avant irradiation, on ajoute une masse désirée de TiO_2 selon le test et la concentration de TiO_2 souhaités. En ce qui concerne les catalyseurs supportés, ils sont découpés sous forme de disque de rayon 5 cm et placé dans le photoréacteur contenant la solution à traiter.

L'agitation est mise en marche et la première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur dans l'obscurité. La solution est placée sous agitation dans l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint dans le photoréacteur. Dans notre cas, cet état d'équilibre est obtenu en moins de 45 minutes. Cependant, au cours de toutes les expériences réalisées, nous avons attendu une heure. Après une heure à l'obscurité, un échantillon est prélevé. C'est l'instant initial de la cinétique de dégradation photocatalytique. La solution est placée dans la chambre solaire (marque ATLAS SUNTEST CPS PLUS), la lampe est alors allumée et le chronomètre déclenché. Pendant l'irradiation, des échantillons sont prélevés à la seringue, centrifugés (ou filtrés sur filtres Millipore Wattman 0,45 μm) puis analysés au HPLC à la longueur d'onde de 248 nm.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 CARACTÉRISATION DES DIFFÉRENTS PHOTOCATALYSEURS UTILISÉS

Le TiO_2 P 25 est constitué de deux formes cristallines : l'anatase (80%) et le rutile (20%) tandis que le TiO_2 PC 500 n'est constitué que d'anatase. En ce qui concerne le TiO_2 synthétisé il est constitué de 99,4% d'anatase et de 0,6% de brookite. Sa surface spécifique est évaluée à $95 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. L'ensemble de ces caractéristiques est résumé dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques physicochimiques des photocatalyseurs en poudre utilisés

Photocatalyseur		TiO ₂ P 25	TiO ₂ PC 500	Our TiO ₂
Surface spécifique (m ² /g)		50	300	95
Taille des particules (nm)		30	10–15	10–17
Largeur des pores (Å)		104	54	75
Phase cristalline	Anatase (%)	80	100	99,4
	Rutile (%)	20	0	0
	Brookite (%)	0	0	0,6

Dans le cas des photocatalyseurs supportés facilement intégrables dans un réacteur photocatalytique, deux types de matériaux ont été utilisés. Il s'agit de la référence "Media 1048" et de la fibre de Quartzel.

La référence "Media 1048" déposé sur un support appelé "média" qui est un papier non tissé développé par la firme papetière Ahlström. Ce média cellulosique fibreux est ensuite enduit de TiO₂ PC 500, lequel est fixé sur le papier selon un procédé propre à Ahlström appelé le *size press*. L'adhésion du TiO₂ à la surface du support papier est assurée par un liant inorganique (SiO₂) mélangé à la suspension de TiO₂ déposé sur le papier. Le "Média 1048" est constitué de 18 g/m² de TiO₂ PC 500 (surface spécifique 300 m²/g), de 2 g/m² de Zéolithe (surface spécifique 2000 m²/g) et de 20 g/m² de liant inorganique. Le TiO₂ représente donc 45% en masse de ce média photocatalytique. Les pertes de charges engendrées par ces supports sont faibles.

Alors que la fibre de Quartzel est faite par Saint Gobain. Elle est homogène, non poreuse, amorphe et faite de verre de silice ultra-pur (99,99% SiO₂). Ce produit a une masse surfacique de 100 g/m² et une surface spécifique de 120 m²/g. La quantité de TiO₂ (TiO₂ PC 500) déposée est de 16 g/m².

3.2 ACTIVITÉS PHOTOCATALYTIQUES

Il est nécessaire de développer des méthodes de traitement efficaces pour éliminer le diuron et ses dérivés de l'eau.

Les variations spectrales UV-vis en fonction du temps pendant la dégradation photocatalytique du diuron en solution aqueuse sont présentées sur la Figure 1. Les spectres d'absorbance du diuron montrent des pics à la longueur d'onde de 248 nm dans la région UV. On observe que le pic diminue avec le temps et disparaît presque après 180 min, synonyme d'une disparition quasi totale du diuron de l'eau.

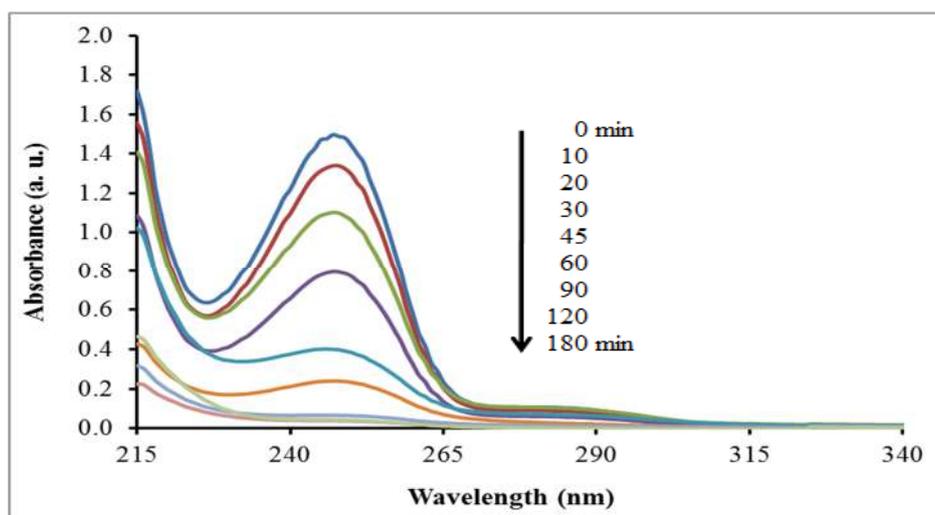


Fig. 1. Spectres d'absorption du diuron pendant sa dégradation par notre TiO₂

La Figure 2 présente les cinétiques de photodégradation du diuron suivant les différents catalyseurs. Les courbes obtenues sont décroissantes, ce qui caractérise une diminution de la quantité du polluant dans le milieu réactionnel. Cette quantité n'est plus mesurable après environ 50 minutes d'irradiation en présence de TiO_2 P25, alors qu'il faut attendre plus de 2 heures pour obtenir le même résultat avec les photocatalyseurs utilisés (TiO_2 PC 500, Média 1048, Quartzel et TiO_2 synthétisé). Le TiO_2 P25 apparaît alors comme plus efficace que le TiO_2 PC 500 qui lui est plus efficace que le TiO_2 synthétisé pour la dégradation du diuron.

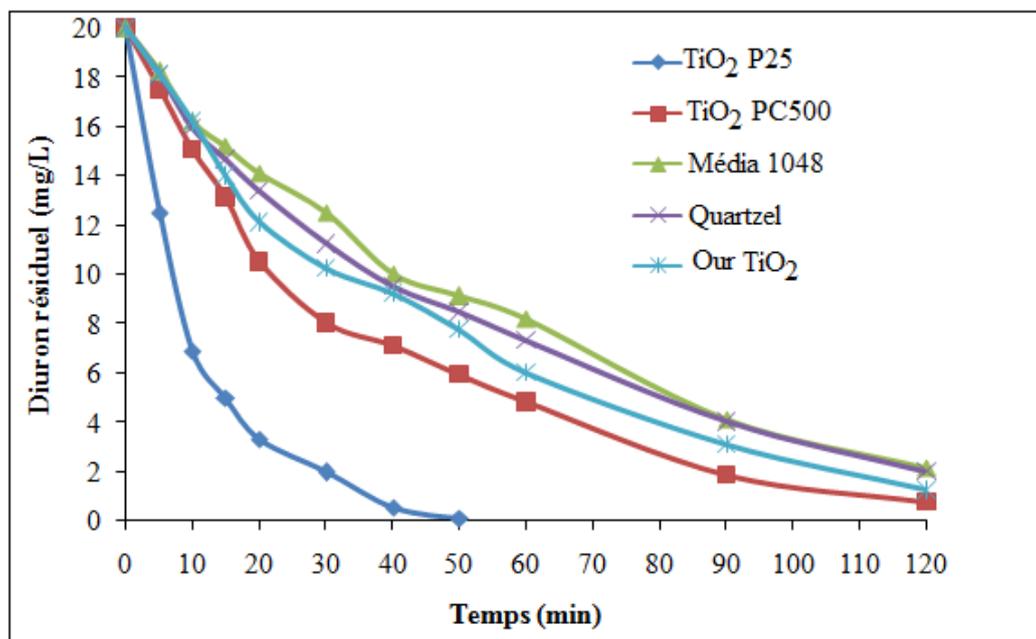


Fig. 2. Cinétiques de photodégradation du diuron en présence de différents TiO_2

Cela pourrait être expliqué par les propriétés physicochimiques des matériaux en poudre présentées dans le Tableau 1. La surface spécifique du TiO_2 P 25 ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) est plus petite que celle du TiO_2 PC 500 ($300 \text{ m}^2/\text{g}$) prouvant ainsi que la surface spécifique du catalyseur n'est certainement pas le seul facteur influençant l'activité photocatalytique. En effet, la structure et l'état de surface jouent un rôle fondamental dans l'activité photocatalytique. L'augmentation de la densité des défauts de surface peut également favoriser la recombinaison des paires e^-/h^+ et par conséquent diminuer les performances photocatalytiques. En effet, cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants organiques adsorbés sur la surface du catalyseur.

Selon plusieurs auteurs [23], [24], la vitesse de formation des paires e^-/h^+ sous l'impact des photons dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. La vitesse de diffusion des charges vers la surface du semi-conducteur est déterminante pour la formation des radicaux et donc pour la vitesse de dégradation du polluant. D'autres auteurs [25] ont également reporté une activité plus importante de TiO_2 P 25 que TiO_2 PC 500 lors de la dégradation de l'acétylène. Le TiO_2 P 25 étant une mixture avec 80% d'anatase et 20% de rutile, on pourrait penser qu'il est constitué de trois sortes de particules : (1) anatase pure, (2) rutile pure et (3) insertion d'anatase au niveau d'une couche de rutile. Ce troisième type de particule serait responsable de cette activité photocatalytique, offrant ainsi une jonction entre deux phases cristallographiques dont le niveau de Fermi est sensiblement différent.

Les électrons qui sont produits sous UV sont attirés dans la phase anatase, tandis que les trous positifs ou lacunes sont conduits dans la phase rutile. Ce contact de phase pourrait augmenter la séparation des charges et réduire le taux de recombinaison. Par conséquent, les électrons et les lacunes seraient plus disponibles pour les réactions d'oxydoréduction. En ce qui concerne les TiO_2 supportés, le support Quartzel semble être plus efficace que le support cellulosique.

Cette différence peut s'expliquer par la moindre accessibilité de TiO_2 dans le milieu cellulosique (Média 1048). Dans ce cas, une grande quantité de TiO_2 est contenue dans une matrice de liants inorganiques, qui est due aux processus de revêtement (Figure 3).

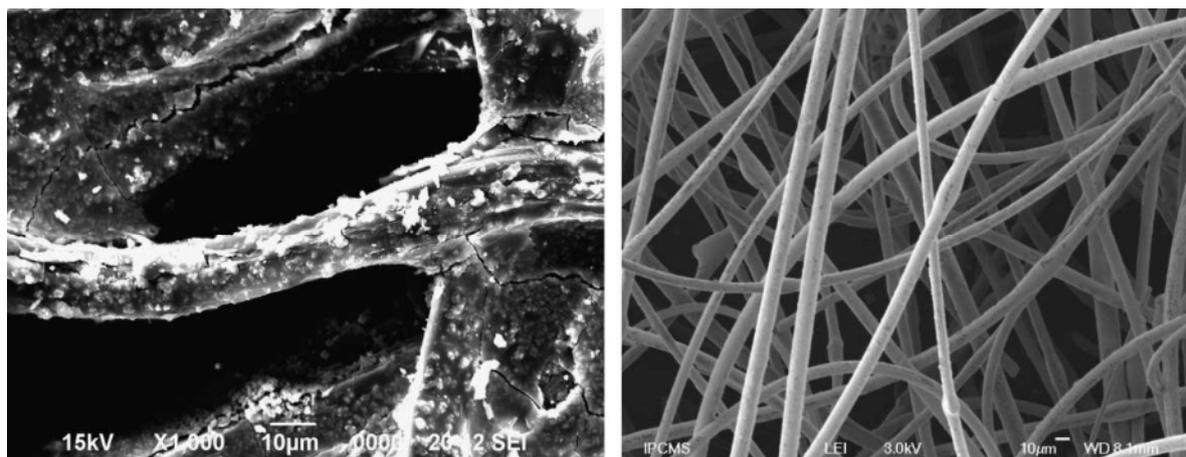


Fig. 3. Micrographies électroniques à balayage du média 1048 (à gauche) et du Quartzel.

Par conséquent, il n'y a pas de contact direct entre le TiO₂ et le diuron. Ce n'est pas le cas pour le support Quartzel car le photocatalyseur est déposé par la méthode sol-gel sur la fibre de quartz et après traitement thermique, les fibres ne sont recouvertes que d'une fine couche ou d'agréats de TiO₂. En outre, lorsque l'on utilise du papier Ahlstrom, un côté est éclairé et seulement la moitié de la quantité de TiO₂ est activée, alors qu'en raison de la géométrie de la fibre de quartz, une grande quantité de TiO₂ est activée par la lumière U.V.

Tableau 2. Constante apparente et demi-vie de photodégradation du diuron

	k_{ap} (min ⁻¹)	$T_{1/2}$ (min)	R^2
TiO ₂ P 25	0,095	7,296	0,976
TiO ₂ PC 500	0,026	26,660	0,992
Our TiO ₂	0,021	33,007	0,988
Média 1048	0,017	40,773	0,988
Quartzel	0,018	38,508	0,994

La diminution quasi-exponentielle du polluant résiduel observée au cours de la photodégradation indique que la cinétique est de pseudo-ordre 1. Les constantes cinétiques de la photodégradation du polluant ont été déterminées à partir de l'équation ci-après :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap}t \quad (\text{Eq.1})$$

où C_0 est la concentration initiale du diuron (mg.L⁻¹), C sa concentration (mg.L⁻¹) au temps t (min) et la k_{ap} constante de photodégradation apparente (min⁻¹).

Ces constantes (k_{ap}) ainsi que la demi-vie ($T_{1/2}$) de photodégradation du diuron sont présentées dans le Tableau 2 avec les coefficients de corrélation qui sont tous sensiblement égaux à 1. Elles sont plus élevées dans le cas du TiO₂ P25. Cela montre davantage que le TiO₂ P25 est le meilleur photocatalyseur.

3.3 EFFET DE PARAMÈTRES PHYSICOCHIMIQUES

Dans des études précédentes [26], nous avons étudié l'effet de la quantité du photocatalyseur en poudre, la concentration du polluant à dégrader sur la cinétique de dégradation du diuron aussi bien par le TiO₂ P 25 que par TiO₂ PC 500. Il est fort établi comme pour la plupart des polluants organiques étudiés en photocatalyse hétérogène [27]. [28] que la cinétique suit le modèle de Langmuir–Hinshelwood.

Dans la présente étude, nous nous intéresserons à l'effet des paramètres tels que le pH initial du milieu réactionnel et la présence d'ions minéraux en solution.

3.3.1 EFFET DU PH

Le pH est un paramètre qui conditionne les propriétés superficielles des solides et l'état dans lequel se trouve le polluant à dégrader en fonction de son pKa. C'est aussi un facteur qui caractérise les eaux à traiter. Son effet sur l'activité photocatalytique doit donc être étudié dans le cas d'une eau chargée en polluant. En effet, la dispersion des particules et la charge de surface du catalyseur sont influencées par le pH du mélange. Plusieurs études [29], [30] ont montré que le point de zéro charge ou pH_{pzc} des deux TiO_2 commerciaux utilisés (c'est-à-dire le pH auquel la surface du solide n'est pas chargée) est de 6,3 pour le P25 et 6,8 pour le PC500.

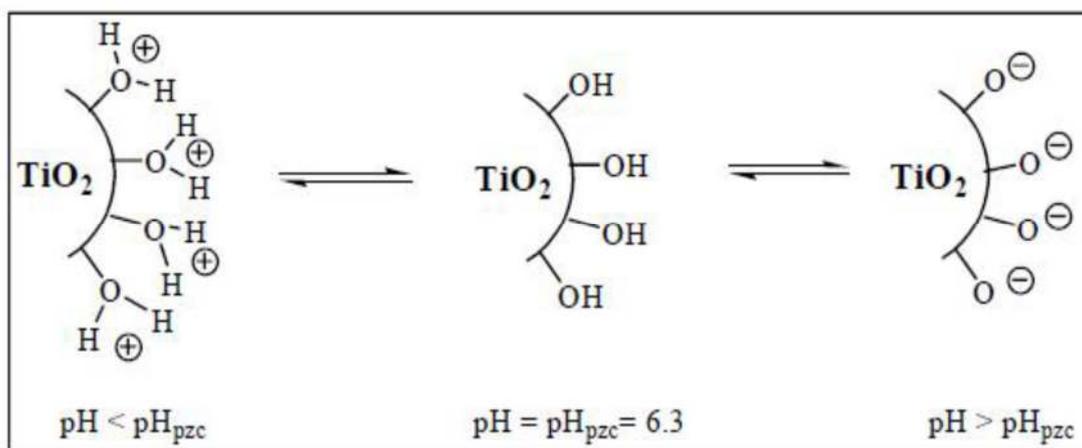
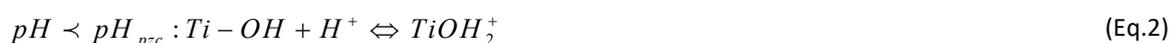


Fig. 4. Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH.

Selon C. Guillard *et al.* [31], en dessous de la valeur du pH_{pzc} , la surface se charge positivement et négativement au-delà de cette valeur suivant les équations 2 et 3.



et



Ces modifications sont résumées selon [32] en ce qui concerne le TiO_2 P 25 dans la Figure 4. L'allure des courbes de photodégradation est identique suivant le pH et quel que soit le catalyseur utilisé. La cinétique est du pseudo-ordre 1. Ainsi les constantes des différentes cinétiques ont été évaluées. Elles sont portées dans le Tableau 3.

Au regard de ces résultats, on peut affirmer que l'efficacité de la dégradation photocatalytique du polluant dépend du pH initial de la solution à irradier. La meilleure activité photocatalytique est obtenue sans modification du pH initial (6,8) de la solution de diuron à irradier (20 mg/L). De façon générale, les meilleures efficacités de dégradation du diuron ont été obtenues aux valeurs de pH initiales comprises entre 5 et 8 (Figure 5).

Tableau 3. Constantes apparentes k (min^{-1}) obtenues suivant le pH initial de la solution

	pH				
	3	5	6,8	8	10
TiO ₂ P 25	0,058	0,072	0,095	0,082	0,063
TiO ₂ PC 500	0,015	0,024	0,026	0,023	0,017
Our TiO ₂	0,013	0,02	0,021	0,018	0,014
Média 1048	0,010	0,016	0,017	0,015	0,008
Quartzel	0,012	0,017	0,018	0,016	0,01

En revanche, des solutions très acides ou très basiques retardent le processus photocatalytique du polluant. Ceci pourrait être dû au fait que le diuron est un composé non ionique et que la meilleure efficacité serait obtenue au pH_{pzc} des catalyseurs qui, de surcroît, est assez proche du pH initial (6,8) de la solution de diuron irradiée (20 mg/L) sans ajout de HCl ou de NaOH.

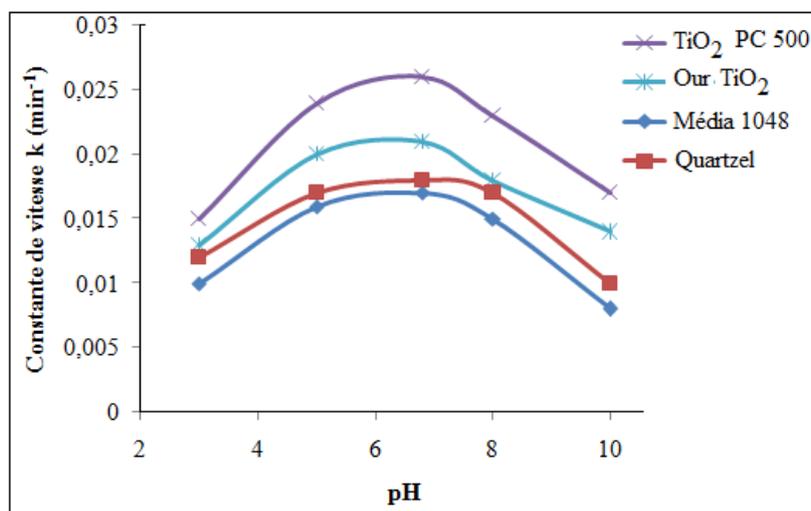


Fig. 5. Effet du pH sur la constante de la cinétique de photodégradation du diuron

La Figure 5 permet par ailleurs d'établir un ordre de dégradation photocatalytique du diuron selon le matériau utilisé. Cet ordre serait :

TiO₂ P 25 > TiO₂ PC 500 > Our TiO₂ > Quartzel > Média 1048.

3.3.2 EFFET D'IONS MINÉRAUX EN SOLUTION

Les eaux, de façon naturelle, contiennent toujours des ions inorganiques. En effet, les analyses physicochimiques des eaux ont souvent révélé la présence des ions nitrate, ammonium, sulfate, etc., avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements [33]. C'est pourquoi il nous paraît important d'étudier l'effet de la présence de ces ions sur la cinétique de disparition du polluant. Les concentrations choisies sont celles rencontrées dans les eaux des nappes phréatiques et de surface en Côte d'Ivoire [34].

Les cinétiques de photodégradation ont permis de déterminer les constantes de vitesse. Ces constantes apparentes k (min^{-1}) obtenues suivant les concentrations des ions minéraux sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Effet de la présence des ions minéraux sur la constantes apparentes k (min^{-1}) de la cinétique de photodégradation du diuron

	Sans ion	NO_3^- (mg.L^{-1})		NH_4^+ (mg.L^{-1})		SO_4^{2-} (mg.L^{-1})	
		20	40	3,4	20	50	100
TiO ₂ P 25	0,095	0,90	0,87	0,93	0,92	0,90	0,88
TiO ₂ PC 500	0,026	0,024	0,023	0,025	0,024	0,021	0,022
Our TiO ₂	0,021	0,019	0,018	0,020	0,020	0,019	0,020
Média 1048	0,017	0,016	0,015	0,017	0,017	0,015	0,015
Quartzel	0,018	0,017	0,016	0,017	0,017	0,016	0,015

De façon globale, on peut relever que la présence d'ions nitrate (NO_3^-), d'ions ammonium (NH_4^+), d'ions sulfate (SO_4^{2-}) a très peu d'influence sur les cinétiques de disparition du diuron dans la gamme de concentration choisie quel que soit

le catalyseur utilisé. En effet, il a été montré que les ions nitrate s'adsorbent faiblement à la surface du dioxyde de titane [32], et ont de ce fait, peu d'incidence sur la photodégradation des polluants.

L'inhibition de la cinétique de disparition du polluant peut s'interpréter en termes de blocage des sites actifs du catalyseur et par la compétition de réaction avec les radicaux oxydants. Les ions réagiraient selon l'équation 4 :



Le cas de l'ion sulfate pourrait être expliqué par deux effets apparemment opposés qui se neutraliseraient presque. Il s'agit de l'adsorption des ions (SO_4^{2-}) à la surface du TiO_2 entraînant le blocage des sites actifs du catalyseur, et qui, par la suite, réagiraient avec les trous-positifs [35] suivant l'équation 5 :



L'effet de l'adsorption resterait plus forte que la formation des radicaux anions $SO_4^{\bullet-}$ quel que soit le catalyseur utilisé.

De façon globale, il convient de relever que la présence d'ions minéraux en occurrence les ions nitrate, ammonium et sulfate ont très peu d'effet sur la photodégradation du diuron. L'empoisonnement de la surface du catalyseur qu'aurait occasionné leur présence est très faible. Leur effet est plus net en présence de TiO_2 P25 qu'en présence des autres photocatalyseurs. Cette différence entre les différents catalyseurs commerciaux pourrait provenir de la morphologie du catalyseur et peut-être des techniques de leur préparation et des impuretés présentes dans ceux-ci.

4 CONCLUSION

La dégradation photocatalytique de l'herbicide diuron avec 5 types de dioxyde de titane a été réalisée. Les résultats montrent que la cinétique de disparition du polluant est d'ordre 1 quel que soit le catalyseur utilisé et suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood. La photodégradation du diuron est très peu influencée par le pH initial du milieu. Les meilleurs résultats obtenus pour des pH compris entre 5 et 8 s'expliquent par le fait que ce polluant soit non ionique. De même, la présence d'ions tels que les ions nitrate, sulfate et ammonium a très peu d'influence sur les cinétiques de disparition du diuron dans la gamme de concentration choisie quel que soit le catalyseur utilisé. Cependant, la légère diminution de la vitesse initiale de disparition du polluant pourrait s'expliquer, soit par une adsorption compétitive entre le polluant et les ions additionnés, soit par une réaction d'oxydation de ces ions par les espèces oxydantes photogénérées. Un ordre de dégradation photocatalytique du diuron selon le matériau utilisé a été établi. Cet ordre serait :

TiO_2 P 25 > TiO_2 PC 500 > Our TiO_2 > Quartzel > Média 1048.

RÉFÉRENCES

- [1] S. Anandan, G. J. Lee, P. K. Chen, C. Fan and J. J. Wu, "Removal of orange II dye in water by visible light assisted photocatalytic ozonation using Bi_2O_3 and Au/Bi_2O_3 nanorods", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 20, pp. 9729–9737, 2010.
- [2] S. A. Kazi, H. H. Iqbal, N. Shahid and G. M. Shah, "Removal of reactive dye yellow 145 by adsorption using white quartz", *Bull. Environ. Stud.*, vol. 1, no. 2, pp. 43–47, 2016.
- [3] S. Behmel, M. Damour, R. Ludwig and M. J. Rodriguez, "Water quality monitoring strategies — a review and future perspectives", *Sci. Total Environ.*, vol. 571, pp. 1312–1329, 2016.
- [4] P. Chakraborty, B. Sharma, P. V. R. Babu, K. M. Yao and S. Jaychandran, "Impact of total organic carbon (in sediments) and dissolved organic carbon (in overlying water column) on Hg sequestration by coastal sediments from the central east coast of India", *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 79, no. 1–2, pp. 342–347, 2014.
- [5] T. Debenest, E. Pinelle, M. Coste, J. Silvestre, N. Mazzella, C. Madigou and F. Delmas, "Sensitivity of freshwater periphytic diatoms to agricultural herbicides", *Aquat. Toxicol.*, vol. 93, no. 1, pp. 11–17, 2009.
- [6] S. E. Hale, A. M. P. Oen, G. Cornelissen, M. T. O. Jonker, I. K. Waarum and E. Eek, "The role of passive sampling in monitoring the environmental impacts of produced water discharges from the Norwegian oil and gas industry", *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 111, no. 1–2, pp. 33–40, 2016.
- [7] M. Luan, G. Jing, Y. Piao, D. Liu and L. Jin, "Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation", *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, no. 1, pp. S769–S776, 2017.
- [8] Y. Zhou, L. Zhang and Z. Cheng, "Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 212, pp. 739–762, 2015.

- [9] A. K. Jain, V. K. Gupta, A. Bhatnagar and Suhas, "Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes", *J. Hazard. Mater.*, vol 101, no. 1, pp; 31–42, 2003.
- [10] K. Kadriavelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani and S. Pattabhi, "Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions", *Bioresour. Technol.*, vol. 87, no. 1, pp. 129–132, 2003.
- [11] C. Byrne, G. Subramanian and S. C. Pillai, "Recent advances in photocatalysis for environmental applications", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 3, pp. 3531–3555, 2018.
- [12] V. Likodimos, "Photonic crystal-assisted visible light activated TiO₂ photocatalysis", *Applied catalysis B: Environmental*, vol. 230, pp. 269–303, 2018.
- [13] S. Lacombe, T.-H. Tran-Thi, C. Guillard, J.-M. Hermann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M.-T. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, A.-G. Rincon and D. Robert, "La photocatalyse pour l'élimination des polluants", *Actualité chimique*, vol. 308-309, pp. 79–93, 2007.
- [14] W. A. Thompson, C. Perier and M. M. Maroto-Valer, "Systematic study of sol-gel parameters on TiO₂ coating for CO₂ photoreduction", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 238, pp. 136–146, 2018.
- [15] X. Chen and S. S. Mao, "Synthesis of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 4, pp. 906–925, 2006.
- [16] S. Sandeep, K. L. Nagashree, T. Maiyalagan and G. Keerthiga, "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid - A comparative study in hydrothermal TiO₂ and commercial TiO₂", *Applied Surface Science*, vol. 449, pp. 371–379, 2018.
- [17] Y. Lan, Y. Lu and Z. Ren, "Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications", *Nano Energy*, vol. 2, no. 5, pp. 1031–1045, 2013.
- [18] V. G. Bessergenev, M. C. Mateus, A. M. Botelho do Rego, M. Hantusch and E. Burkel, "An improvement of photocatalytic activity of TiO₂ Degussa P 25 powder", *Applied Catalysis A: General*, vol. 500, pp. 40–50, 2015.
- [19] P. Sharma and C. Raman Suri, "Biotransformation and biomonitoring of phenylurea herbicide diuron", *Bioresour. Technology*, vol. 102, no. 3, pp. 3119–3125, 2011.
- [20] M. El Madani, C. Guillard, N. Perol, J. M. Chovelon, M. EL azzouzi, A. Zrineh and J.-M. Hermann, "Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, no. 1–2, pp. 70–76, 2006.
- [21] H. Okamura, T. Watanabe, I. Aoyama and M. Hasobe, "Toxicity evaluation of new antifouling compounds using suspension-cultured fish cells", *Chemosphere*, vol. 46, no. 7, pp. 945–951, 2002.
- [22] D. Bamba, M. Coulibaly, C. I. Fort, C. L. Cotet, Z. Pap, K. Vajda, E. G. Zoro, N. A. Yao, V. Danciu and D. Robert, "Synthesis and characterization of TiO₂/C nanomaterials: Applications in water treatment", *Phys. Status Solidi B*, vol. 252, no. 11, pp. 2503–2511, 2015.
- [23] T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao and N. Serpone, "Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 140, no. 2, pp. 163–172, 2001.
- [24] M. Sleiman, C. Feronato and J.-M. Chovelon, "Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 77, no. 1–2, pp. 1–11, 2007.
- [25] F. Thevenet, O. Guaitella, J.-M. Herrmann, A. Rousseau and C. Guillard, "Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 61, no. 1–2, pp. 58–68, 2005.
- [26] D. Bamba, P. Atheba, D. Robert, A. Trokourey and B. Dongui, "Photocatalytic degradation of the diuron pesticide", *Environ. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 163–167, 2008.
- [27] Z. Khuzwayo and E. M. N. Chirwa, "Modelling and simulation of photocatalytic oxidation mechanism of chlorohalogenated substituted phenols in batch systems: Langmuir-Hinshelwood approach", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 300, pp. 459–466, 2015.
- [28] A. Yusuf, C. Garlisi and G. Palmisano, "Overview on microfluidic reactors in photocatalysis: Applications of graphene derivatives", *Catalysis Today*, vol. 315, pp. 79–92, 2018.
- [29] S. Para, S. E. Stanca, I. Guasaquillo, K. R. Thampi, "Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 51, no. 2, pp. 107–116, 2004.
- [30] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabane and Y. Ait-Ichou, "Influence de certains paramètres physico-chimiques sur la dégradation photocatalytique du β-naphtaol en présence de TiO₂", *Phys. Chem. News*, vol. 14, pp. 85–91, 2003.
- [31] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui and J.-M. Hermann, "Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 158, no. 1, pp. 27–36, 2003.

- [32] S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, "Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$ ", *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 239–250, 2013.
- [33] M. Alimohammadi, N. Latifi, R. Nabizadeh, K. Yaghmaeian, A. H. Mahvi, M. Yousefi, P. Foroohar, S. Hemmati, Z. Heidarinejad, "Determination of nitrate concentration and its risk assessment in bottled water in Iran", *Data in Brief*, vol. 19, pp. 2133–2138, 2018.
- [34] K. S. Konan, K. L. Kouassi, K. I. Kouamé, A. M. Kouassi and D. Gnakri, "Hydrologie et hydrochimie des eaux dans la zone de construction du chenal du pont de pêche de Grand-Lahou, Côte d'Ivoire", *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 819–831, 2013.
- [35] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabane, A. Ait-Ichou, "Influence de certains ions inorganique, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β -naphtol en présence de TiO_2 ", *C. R. Chim.*, vol. 10, no. 12, pp. 1187–1194, 2007.