J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2001) ; 011

PHOTODEGRADATION DE LA RHODAMINE B ET DU BLEU DE METHYLENE EN SOLUTION AQUEUSE

DJANEYE-BOUNDJOU G., BAWA L.M., BOUKARI Y. et DOVI K.
Laboratoire de Chimie de l'Eau, Faculté Des Science, Université de Lomé, B.P. 1515 - Togo

(Reçu le 18-06-1997 - accepté le 21/01/2001)

Summary : Rhodamine B and methylene blue in aqueous solution are destroyed by the titanium dioxide/sunlight radiations system. We determined some conditions which affect the photooxidation of both compounds carried out with this system.

The photooxidation of rhodamine B is affected by initial pH values; the rate is greater at pH 9 than at pH5 or pH 7. Such effect is not observed in the photooxidation of methylene blue. The rate of photooxidation of both compounds increases with concentration of titanium dioxide But ours results suggest that there is a concentration of catalyst above which the rate of photodegradation is contant. We noticed that the addition of chloride and chlorate ions reduces the efficiency of the catalyst.

Key words : rhodamine B, methylene blue, photooxidation, titanium dioxide, sunlight radiations

I - INTRODUCTION

L'industrialisation de plus en plus croissante des pays en voie de développement notamment les pays africains entraîne aujourd'hui de sérieux problèmes de pollution des sols, de l'air et surtout des eaux. Les industries qui y sont installées sont souvent des industries alimentaires, des industries textiles et des industries de peinture.

Particulièrement les industries textiles et de peinture utilisent des produits chimiques assez toxiques pour les écosystèmes aquatiques et parmi eux on retrouve des composés organiques quelque fois difficilement biodégradables. Malheureusement, dans les pays en voie de développement, les effluents de ces industries, rejetés dans le milieu naturel dans la plupart des cas, sont mal traités ou ne le sont pas du tout.

L'élimination des polluants avant le rejet d'effluents industriels dans la nature est de plus en plus une exigence des institutions des pays en voie de développement qui s'occupent de l'environnement. Cette exigence est soutenue par la volonté de ces pays à élaborer leurs propres normes de rejet.

Les traitements chimiques classiques (ozonation, chloration, action de bioxyde de chlore...) sont inefficaces pour l'élimination de certains micropolluants organiques (pesticides, composés organochlorés...). L'introduction de nouveaux moyens d'activation des oxydants a été évoquée depuis plusieurs années; par exemple la photolyse du peroxyde d'hydrogène, de l'ozone et du couplage ozone/peroxyde d'hydrogène conduisent à la formation in situ d'entités radicalaires (OH° principalement) très réactives vis-à-vis des micropolluants. Les constantes de vitesse des radicaux hydroxyles sur les composés minéraux et organiques sont comprises entre 10^6 et 10^{10} L $mol^{-1}s^{-1}$ [1,2,3,4]

Tout récemment la mise en oeuvre des systèmes d'oxydation photocatalytiques supportés par les semiconducteurs a retenu l'attention de plusieurs chercheurs. Parmi les semiconducteurs actuellement disponibles (TiO_2, ZnO, WO_3, CdS) le dioxyde de titane a été le plus souvent cité dans la littérature. Avec ces semiconducteurs l'oxydation de la matière organique a lieu également par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles formés. Par exemple, l'excitation par le rayonnement solaire du dioxyde de titane peut entraîner le transfert des électrons dans la bande de conduction (BC) et la formation des trous dans la bande de valence (BV). La création des trous (réaction 1) est suivie de la production en solution aqueuse des radicaux hydroxyles (réaction 2)

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow TiO_2\,(eBC + pBV) \qquad (1)$$

$$OH^- + pBV \longrightarrow OH^\circ \qquad (2)$$

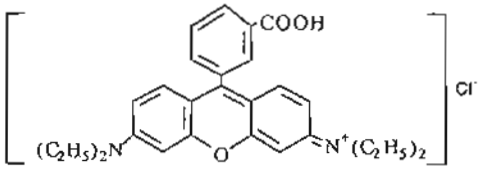
En général, avec le dioxyde de titane, l'oxydation est favorisée à pH basique. L'apport de certains anions inorganiques comme les ions phosphate, hydrogénophosphate et chlorure pour des pH inférieurs ou voisins au point de charge nulle (compris entre 6 et 6,5 pour TiO_2) entraîne une inhibition de la réaction [5, 6,7,8].

Si les méthodes d'activation de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène exigent des équipements lourds et très coûteux, l'utilisation du TiO_2 en suspension dans l'eau et en présence du rayonnement solaire peut être une alternative très intéressante pour la production des radicaux hydroxyles.

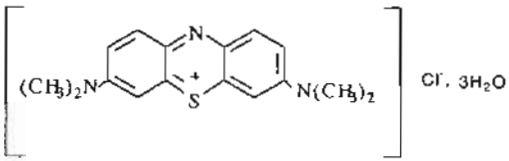
Par conséquent, la disponibilité permanente du rayonnement solaire dans plusieurs pays africains peut constituer un moyen très efficace et peu coûteux pour le traitement des eaux de consommation et pour l'épuration de certains effluents industriels.

Le présent travail est consacré à l'étude de la dégradation en solution aqueuse de deux composés organiques catalysée par le système dioxyde titane/rayonnement solaire.

Dans ce travail, la rhodamine B et le bleu de méthylène sont les substrats organiques étudiés :



Rhodamine B



Bleu de méthylène

La rhodamine B est un produit chimique ayant une toxicité bien connue. Sa dose létale LD50 est de 89,5 mg/kg pour les rats [10]. La rhodamine B est spécialement utilisée dans l'industrie du papier comme colorant. Le bleu de méthylène est le plus souvent utilisé comme un désinfectant et peut se retrouver dans les eaux naturelles par l'intermédiaire des rejets médicaux. La présence de ces deux composés dans le milieu aquatique peut être néfaste pour cet environnement.

L'objectif de cette étude est de montrer l'influence de certains paramètres (pH, concentration en catalyseur, anions inorganiques) sur l'efficacité du système d'oxydation étudié.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 - Produits chimiques utilisés

Le dioxyde de titane P-25 (DEGUSSA) avec une surface spécifique de 50 m^2g^{-1} utilisé dans tout le travail est essentiellement sous la forme anatase. La rhodamine B (RH) et le bleu de méthylène (BM) dont les formules chimiques indiquées précédemment, sont respectivement fournis par KUHLMANN et POINTET-GIRARD. Les mélanges réactionnels sont préparés avec des solutions mère de bleu de méthylène ou de rhodamine B de concentration 10 µM. Le chlorure de sodium (LABOSI) et le chlorate de sodium (RIEDEL-DE-HAEN-AG) ont été utilisés pour l'étude de l'influence des chlorures et des chlorates sur la réaction. Une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (GIFFER BARBEZAT) a servi à ajuster les solutions à étudier au pH désiré. Tous les produits chimiques utilisés ont une pureté supérieure ou égale à 99%. Toutes les solutions qui ont servi de mélanges réactionnels sont préparées à partir d'une eau bidistillée.

2.2 - Réacteur et source lumineuse

Le réacteur utilisé est un bécher en pyrex (30 cm de hauteur et 18,5 cm de diamètre) de 1 litre de capacité. Au cours de l'expérience, il est ouvert à l'air et exposé au soleil avec la solution étudiée. Les expériences ont été réalisées à Lomé (Togo) lorsque le temps est dégagé. Lomé a une latitude de 6°15', une longitude de 1°15' et une altitude de 19,60 m. Le moment de la journée choisi pour les manipulations se situe entre 10 heures et 15 heures (GMT).

La figure 1 montre un exemple de l'évolution de l'intensité du rayonnement solaire à Lomé, lorsque le ciel est dégagé. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire sur l'énergie solaire de l'Université du Bénin à Lomé. Cette figure montre que le moment choisi pour nos essais correspond à la période pour laquelle le rayonnement est globalement plus intense [9].

Le spectre solaire contenant initialement des radiations allant de l'ultraviolet lointain (proche de 121,6 nm) à l'infrarouge, présente un maximum autour de 500 nm. Dans la traversée des différentes couches de l'atmosphère certaines longueurs d'onde sont filtrées par les molécules d'ozone et de vapeur d'eau.

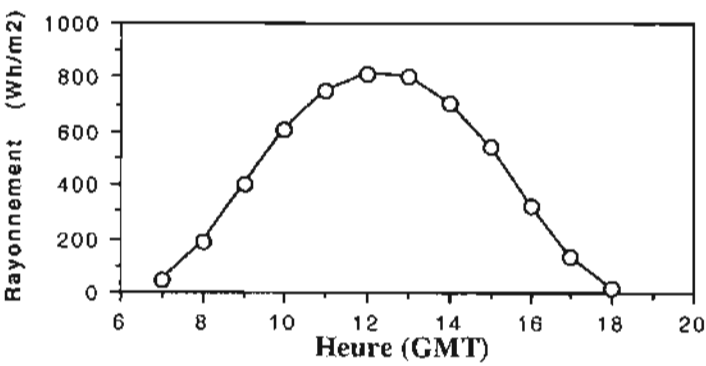


FIGURE 1 : *Exemple de l'évolution du rayonnement solaire dans le temps* [9]

Les températures mesurées au cours de notre étude varient en fonction de la période de la journée. Les valeurs des températures des solutions étudiées pour les périodes correspondantes au ciel dégagé et entre 10 heures et 15 heures sont comprises entre 30°C et 40°C.

2.3 - Analyses

La dégradation des composés étudiés a été suivie en mesurant la densité optique des mélanges réactionnels. La mesure de la densité optique est effectuée à l'aide du spectrophotomètre UV-visible Milton Roy Spectronic 601 avec une cuve d'un centimètre de trajet optique. Les longueurs d'onde de 665 nm et de 545 nm sont utilisées respectivement pour les solutions de bleu de méthylène et pour les solutions de la rhodamine B. Un litre de solution à étudier (100 µM pour le bleu de méthylène et 25 µM pour la rhodamine B) est exposé au soleil. La solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant toute la durée de la manipulation. Pour l'analyse, 25 ml de cette solution sont prélevés, centrifugés d'abord et filtrés ensuite avec une membrane millipore de 0,45 µm.

Le tableau I présente les méthodes utilisé pour l'analyse des nitrates, nitrites, azote ammoniacal et des sulfates formés au cours de la réaction. Les dosages de ces différentes espèces sont réalisés après une centrifugation de l'échantillon à analyser et une filtration sur membrane millipore de 0,45 µm.

Paramètres	Méthodes
Azote Ammoniacal	NFT 90-012 (Normes AFNOR)
Nitrates	NFT 90-013 (Normes AFNOR)
Nitrites	NFT 90-015 (Normes AFNOR)
Sulfates	Méthode néphélométrique

TABLEAU I : ***Méthodes utilisées pour le dosage des espèces minérales formées au cours de la dégradation de la rhodamine B et du bleu d méthylène***

2.4 - Reproductibilité des essais

Les taux d'abattement de la coloration des solutions étudiées ne sont pas assez reproductibles surtout pour des temps de réaction inférieurs à trois heures. On a constaté pour des essais dont les conditions sont les mêmes (pH initial, concentration en dioxyde de titane, concentration en substrat et concentration en ions inorganiques en présence) mais réalisés à des jours différents une variation relativement importante des abattements de la coloration. Cette variation est comprise entre 15% et 20% lorsque le temps de réaction est inférieur à trois heures. Elle est plus faible pour des temps de réaction supérieurs à trois heures (5 à 10%).

III - RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la concentration du dioxyde de titane en suspension dans la solution aqueuse, l'influence du pH initial, l'influence des ions chlorure et chlorate sur la photodégradation de la rhodamine B et du bleu de méthylène. Quelques espèces minérales formées au cours de la réaction ont été identifiées. Les concentrations en rhodamine B et en bleu de méthylène des solutions aqueuses étudiées sont respectivement 25 µM et 100 µM. La densité optique de la solution de rhodamine B de concentration initiale 25 µM est de 0,10 et celle de la solution de bleu de méthylène de concentration 100 µM est de 0,42. Nous avons suivi l'absorbance de ces solutions au cours du temps. Des essais préalables nous ont permis de constater que les concentrations choisies pour cette étude sont dans le domaine où les courbes des absorbances des solutions de rhodamine et du bleu de méthylène en fonction des concentrations en ces composés sont linéaires. Sur toutes les figures, A/Ao représente, le rapport entre l'absorbance A de la solution mesurée après un temps de réaction quelconque et l'absorbance Ao mesurée avant l'exposition de la solution au soleil. Ce rapport est exprimé en pour-cent.

3.1 - Influence du pH initial

Pour mettre en évidence l'influence du pH initial sur la dégradation photocatalysée des solutions de matière organique contenant 0,1g/L de dioxyde de titane et à différents pH ont été exposées au soleil. Des essais sans radiations lumineuses ont été également effectués à différents pH afin d'estimer la contribution de l'adsorption des substrats organiques à la dimunition de l'absorbance des milieux étudiés.

La figure 2 montre que pour des pH retenus au cours de cette étude, l'adsorption de la matière organique sur le dioxyde de titane est peu importante. Moins de 5% de la matière organique est adsorbée sur le catalyseur lorsque les solutions ne sont pas exposées aux radiations solaires dans le domaine de pH étudié. La taille des molécules étudiée et leur interaction avec la surface du catalyseur peuvent être évoquées pour justifier cette faible adsorption.

La figure 2 montre également l'évolution de la dégradation des deux composés étudiés. On constate qu'au cours des trente premières minutes de la réaction, l'absorbance des solutions de rhodamine B augmente (figure 2a) ; elle est plus prononcée avec un milieu réactionnel de pH initial égal à 9. Cette augmentation peut être attribuée aux produits intermédiaires de dégradation de la rhodamine B qui absorbent fortement à 545 nm. De récentes études réalisées avec des substrats organiques ont mis en évidence la formation d'intermédiares très réactifs qui se minéralisent et conduisent à la formation du dioxyde de carbone [13,14,15,16]. L'absorbance du milieu réactionnel diminue progressivement au-delà des trente premières minutes et tend vers zéro. Les valeurs des absorbances obtenues indiquent que la vitesse de la réaction est plus élévée à pH égal à 9. En effet, à pH 9, la concentration en ions OH^- promoteurs des radicaux OH° par action sur les trous formés sur le catalyseur, comme indiqué dans la réaction (2), est plus élevée et entraîne une production plus importante de ces radicaux oxydants. L'absorbance diminue progressivement au-delà des trente premières minutes et tend vers zéro.

Avec les solutions de bleu de méthylène (figure 2b), les absorbances diminuent régulièrement au cours du temps. Les produits de dégradation semblent dans ce cas ne pas présenter une interférence dans l'analyse du composé de départ. Les résultats (figure 2b) montrent que la vitesse initiale de dégradation du bleu de méthylène est assez importante. On note que les pH initiaux étudiés n'ont aucune influence sur la dégradation du bleu de méthylène.

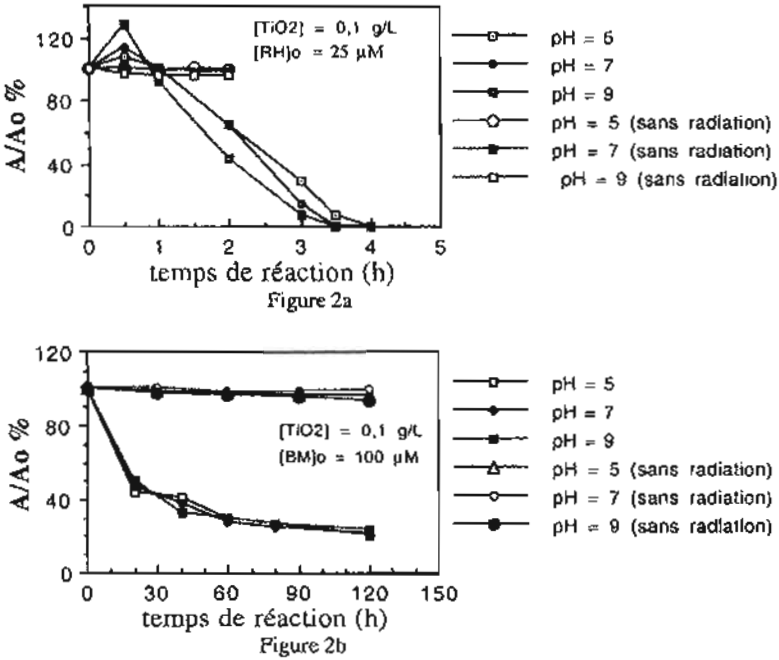


FIGURE 2 : ***Influence du pH initial sur la photodégradation de la rhodamine B (RH) et du bleu de méthylène (BM)***

L'effet du pH est en relation avec la nature de la molécule étudiée et la nature de la surface du catalyseur. Elle est variable suivant la molécule. Les résultats obtenus avec le bleu de méthylène semble montrer

qu'aux trois pH étudiés l'interaction de la surface et de la molécule de bleu de méthylène est la même. Les précédents travaux ont mis en évidence l'effet du pH sur la photodégradation d'un certain nombre de composés. Par exemple, la photocatalyse du chlorophénol est indépendante du pH initial [11] alors que celle du phénol admet un optimum à pH neutre [12].

3.2 - Influence de la concentration en photocatalyseur

Pour déterminer l'influence de la concentration en dioxyde de titane, nous avons étudié les solutions aqueuses de rhodamine B (25 µM) et de bleu de méthylène (100 µM). Les concentrations en photocatalyseur choisies sont inférieures ou égales à 1g/L. Pour ces expériences le pH initial est fixé à 7.

Les résultats (figure 3a) montrent que, pour un temps de réaction donné, la photodégradation de la rhodamine B est plus importante lorsque la concentration en dioxyde de titane augmente. Cette figure montre également que la photolyse directe de la rhodamine B, c'est-à-dire sans photocatalyseur, se stabilise à 20% d'abattement de la couleur au bout de deux heures d'exposition au soleil.

Une suspension de dioxyde de titane de 0,1 g/L donne au bout de trente minutes une valeur maximale de l'absorbance comme précédemment. Cette valeur maximale n'est pas observée avec des suspensions aqueuses de dioxyde de titane de concentrations de 0,5 g/L et de 1,0 g/L. Ainsi, pour une concentration en dioxyde de titane élevée, les produits intermédiaires formés au cours de la réaction semblent s'oxyder rapidement. Cette oxydation serait due à un plus grand nombre de sites actifs du photocatalyseur pour une concentration en catalyseur plus importante. La figure 3a montre enfin que les concentrations en dioxyde de titane de 0,5 g/L et 1,0 g/L font apparaître des valeurs voisines du rapport A/Ao. A pH 7 et pour une concentration en rhodamine B égale à 25 µM, il semble exister une valeur limite de la concentration en

dioxyde de titane comprise entre 0,5 g/L et 1,0 g/L au-delà de laquelle le taux de photodégradation pour un temps déterminé reste constant.

La figure 3b montre que sans le photocatalyseur la décoloration de la solution de bleu de méthylène a lieu de façon significative et que la vitesse de réaction du bleu de méthylène croît avec la concentration du photocatalyseur. Elle montre également que la vitesse initiale de transformation est assez importante. Au bout d'une heure de réaction on a obtenu un abattement d'environ 50% pour une concentration en dioxyde de titane de 0,1 g/L.

Les résultats de la figure 3b montrent également que la contribution de la photolyse directe à la dégradation du bleu de méthylène peut être assez importante surtout pour de faibles concentrations en catalyseur. On remarque que la différence entre les abattements de la coloration pour des concentrations en dioxyde de titane de 0,5 g/L et 1,0 g/L est faible. Comme dans le cas de la rhodamine B, il existe une valeur-limite de la concentration de dioxyde de titane voisine de 1,0 g/L au-delà de laquelle l'abattement de la concentration en bleu de méthylène tend vers une valeur constante.

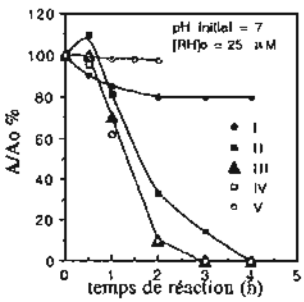


Figure 3a

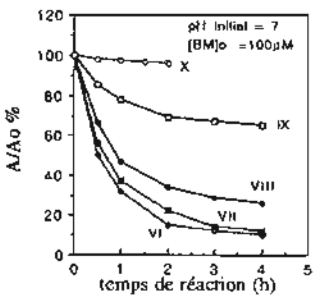


Figure 3b

FIGURE 3 : ***Influence de la concentration en dioxyde de titane sur la photodégradation de la rhodamine B et du bleu de méthylène (Concentrations en TiO_2 : I = IX = 0,0g/L ; II = VIII = 0,1 g/L ; III = VII = 0,5 g/L ; IV = VI = 1,0 g/L ; V = X = 1,0 g/L sans radiations lumineuses)***

Dans les deux cas de notre étude (rhodamine B et bleu de méthylène), l'augmentation de la concentration en catalyseur entraîne une augmentation de la surface active donc du nombre de sites actifs disponibles. Cette augmentation devrait permettre d'accroître le taux de dégradation des produits étudiés. Mais les fortes concentrations en catalyseur rendent le milieu très turbide, et donc empêchent une bonne pénétration de la lumière. Ceci se traduit par une réduction de sites efficacement excités pouvant induire la formation des radicaux responsables de la dégradation. Par conséquent l'activité catalytique spécifique décroît lorsque la concentration en catalyseur croît au-delà d'une valeur limite [16].

3.3 - Influence des chlorures

Les manipulations ont été effectuées à pH 7 et la concentration en dioxyde de titane est fixée à 0,1g/L. Les concentrations en ions chlorure sont inférieures à 200 µM.

Dans le domaine de concentrations étudié, on constate que le chlorure de sodium a un effet inhibiteur pour la photooxydation de la rhodamine B (figure 4a). Cet effet a été observé dans certains travaux [5, 6,7]. L'effet inhibiteur augmente avec la concentration en chlorures. Les absorbances des différents mélanges réactionnels sont toujours maximales au bout de trente minutes de réaction. Il se produirait donc, comme précédemment des composés intermédiaires qui peuvent se décomposer ensuite. La vitesse de réaction est fonction de la concentration en chlorures; elle est de plus en plus faible lorsque la concentration en chlorures augmente. L'effet inhibiteur semble être le même à partir d'une concentration donnée (concentration-limite). La concentration-limite en chlorure pourrait donc se situer au voisinage de 100 µM en chlorures et pour la concentration initiale en rhodamine B égale à 25 µM (figure 4a).

La vitesse de réaction du bleu de méthylène est également de plus en plus faible lorsque la concentration en chlorure augmente (figure 4b). Une concentration en chlorure de 200 µM montre un retard d'oxydation du substrat étudié. La vitesse initiale de réaction semble donc être nulle pour cette concentration. La réaction, relativement plus rapide dans les trente premières minutes, semble se stabiliser à un taux de décoloration de 25% environ pour une concentration en ions chlorure de 100 µM alors que pour des concentrations en ions chlorure de 100 µM et 200 µM la réaction est toujours observée même au-delà de trois heures de réaction. Pour ces deux concentrations, l'inactivation de la surface du photocatalyseur semble être importante et empêche la dégradation du bleu de méthylène. La dégradation du bleu de méthylène dans ces conditions est probablement due à la photolyse directe essentiellement. Par rapport à l'essai sans ajout de chlorure de sodium, l'essai avec une concentration de 10 mM de chlorure de sodium présente un taux de transformation relativement important. Pour les deux autres concentrations en ions chlorure (0,0 µM et 10 µM), la réaction est relativement rapide.

L'inhibition constatée dans les deux cas est vraisemblablement due à la modification de la surface du catalyseur qui résulterait de la pénétration des anions chlorure dans la sphère de coordination de l'oxyde de titane [17]. La modification de la surface du catalyseur semble donc entraîner une diminution du nombre de sites actifs disponibles et par conséquent ralentit la vitesse de la réaction.

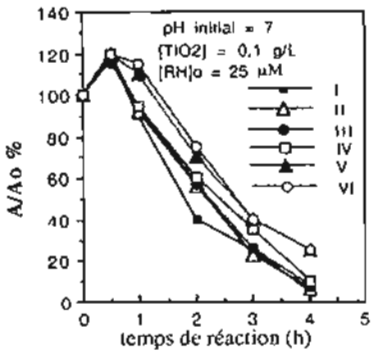


Figure 4a

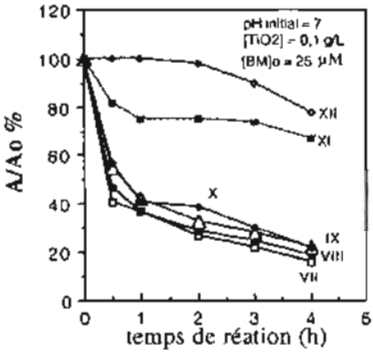


Figure 4b

FIGURE 4 : ***Influence des ions chlorure sur la photodégradation de la rhodamine B et du bleu de méthylène (concentrations en ions chlorure en millimoles/litre: I = 0,0 ; II = 1 ; III = 10 ; IV = 20 ; V = 50 ; VI = 100 ; VII = 0,0 ; VIII = 0,1 ; IX= 1 ; X = 10; XI = 100 ; XII = 200)***

3.4 - Influence des ions chlorate

L'effet des ions chlorate sur la photodégradation de la rhodamine B et du bleu de méthylène a été également étudié avec une concentration en dioxyde de titane de 0,1g/L et un pH initial égal 7. Les résultats de cette étude sont mentionnés sur la figure 5. Cette figure montre une différence entre le milieu réactionnel lorsqu'il contient des ions chlorate et le milieu réactionnel sans ions chlorate.

Les ions chlorate semblent présenter un effet inhibiteur pour la décoloration de la solution de rhodamine B (figure 5a).

Sans ions chlorate, on observe, comme précédemment, que le mélange réactionnel présente une valeur maximale de l'absorbance au bout de la demi-heure de réaction et les valeurs des absorbances trouvées après une heure de réaction sont plus faibles par rapport à celles obtenues en présence des ions chlorate. Par exemple, après quatre heures de réaction, on a obtenu un abattement de la coloration de la solution étudiée

de 95% alors qu'il n'est que de 60% environ en présence des ions chlorate à 20 µM. Par rapport au cas pour lequel la concentration en ions chlorate est nulle, l'apparition de l'absorbance maximale est déplacée pour les concentrations en ions chlorate de 20 µM, 50 µM et 100 µM. Elle est obtenue au bout d'une heure de réaction. Dans les conditions de notre étude, les valeurs des absorbances obtenues avec les trois concentrations sont voisines. Ce résultat montre que l'effet inhibiteur des ions chlorate est le même avec ces trois concentrations. Le comportement du milieu réactionnel vis-à-vis de la lumière solaire en présence des ions chlorate pourrait justifier l'apparition tardive des composés intermédiaires qui seraient comme précédemment à l'origine de l'augmentation de la valeur l'absorbance.

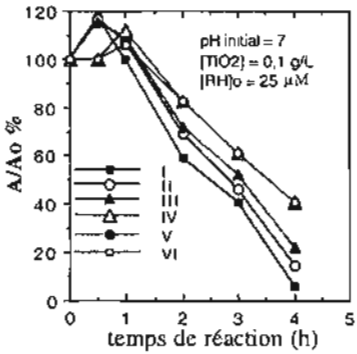


Figure 5a

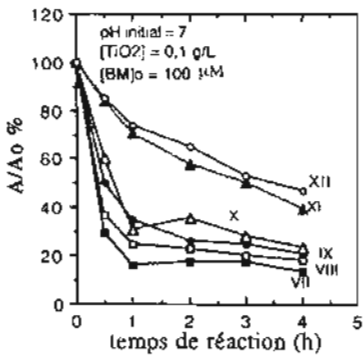


Figure 5b

FIGURE 5 : ***Influence des ions chlorate sur la photodégradation de la rhodamine B et du bleu de méthylène (Concentrations en ions chlorates en millimoles/litre : I = 0,0 ; II = 1 ; III = 10 ; IV = 20 ; V = 50 ; VI = 100 ; VII= 0,0 ; VIII = 0,1 ; IX = 1 ; XI = 100 ; XII = 200)***

Les courbes de la figure 5b indiquent que la transformation du bleu de méthylène est de plus en plus faible lorsque la concentration en ions chlorate est plus élevée. Les ions chlorate ont donc un effet néfaste sur

la photodégradation du bleu de méthylène. La photodégradation est particulièrement plus importante sans ajout d'ions chlorate au cours de la première heure. Les concentrations de 100 µM et de 200 µM en ions chlorate conduisent à un taux d'abattement de la coloration relativement plus faible surtout dans la première heure de la réaction. En effet, sans ajout d'ions chlorate un abattement de la coloration d'environ 50% est observé avant la première demi-heure de réaction alors que cette valeur de l'abattement est obtenue au-delà de la deuxième heure avec les concentrations de 100 µM et de 200 µM. L'écart entre les taux de décoloration des différents essais réalisés devient moins important pour des temps de réaction suffisamment long.

Les ions chlorate ont donc un effet inhibiteur sur l'élimination de la rhodamine B et du bleu de méthylène en milieu aqueux. Comme dans le cas des anions chlorures l'effet inhibiteur serait également dû à une interaction entre la surface du catalyseur et les anions chlorate qui peut modifier la vitesse de formation des radicaux hydroxyle responsables de la dégradation de la matière organique dans le milieu réactionnel.

3.5 - Formation des espèces minérales

Les composés organiques et particulièrement les composés aromatiques soumis au système étudié sont transformés d'abord en composés intermédiaires et ensuite en espèces minérales. Mais dans certains cas, la réaction est plus complexe et peut aboutir à une condensation du composé initial [18]. L'élaboration des mécanismes réactionnels est complexe dans le cas où les molécules étudiées ne sont pas simples. C'est par exemple le cas des composés étudiés dans ce travail. La formation de nombreux composés intermédiaires lorsqu'il s'agit des composés aromatiques rend difficile leur identification. Pour cette étude, l'existence dans les molécules étudiées des hétéroatomes tels que les atomes d'azote et de soufre nous a conduit à rechercher des ions NH_4^+, NO_3^-, NO_2^- et SO_4^{2-} dans le milieu réactionnel. Ces espèces

sont formées dans le milieu réactionnel à partir des molécules contenant des hétéroatomes [19].

Le tableau II présente les résultats des dosages de différentes espèces chimiques recherchées. Ces dosages sont réalisés après la décoloration complète des solutions étudiées c'est-à-dire au bout de six heures de réaction. Quatre essais ont été effectués pour chaque composé étudié. Ces essais ont été réalisés à pH 7 avec des concentrations en rhodamine B et en bleu de méthylène de 25 µM et 100 µM respectivement. La concentration en dioxyde de titane est de 0,1 g/L.

Espèces chimiques	Rhodamine B	Bleu de méthylène
NH_4^+ (mg/L)	0,45-0,665	1,15 - 1,23
NO_3^- (mg/L)	0,208 - 0,215	0,16 - 0,187
NO_2^- (mg/L)	0,0	0,0
SO_4^{2-} (mg/L)	-	2,25 - 2,30

TABLEAU II : ***Concentrations de quelques espèces chimiques minérales formées au cours de la dégradation des composés étudiés***

La dégradation de la rhodamine B et du bleu de méthylène conduit donc aux espèces chimiques minérales simples. En considérant la production du dioxyde de carbone évoquée dans les travaux précédents et les résultats relatifs à la présente étude on peut penser à une minéralisation des molécules de rhodamine B et du bleu de méthylène. (réaction 3 et 4) :

$$C_{26}H_{31}N_2O_3Cl + 34,5\ O_2 \xrightarrow{TiO_2/\ h\nu} 26CO_2 + 2NO_3^- + Cl^- + 3H^+ + 14H_2O$$

Les résultats du tableau II indiquent effectivement la formation des ions nitrates dans le milieu réactionnel. La formation des ions nitrites est également possible mais pour le cas du milieu réactionnel étudié, ces ions sont rapidement transformés en ions nitrate.

La production dans le milieu réactionnel de l'ion ammonium au cours de la dégradation des deux composés étudiés montre également que l'azote de ces composés est également trasnformé en ions ammonium. La formation de l'ion ammonium met alors en évidence l'existence d'une étape de réduction de l'azote des molécules étudiées. Des travaux précédents ont montré que la dégradation par le dioxyde de titane des composés organiques azotés conduit à la production de l'ion ammonium et des ions nitrates [20]. Les divers résultats de ces travaux montrent que le schéma réactionnel qui aboutit à la formation de l'ion annonium est complexe. Les résultats du présent travail indiquent que l'ion ammonium a une concentration plus importante que les autres espèces azotées. La formation de cette espèce semble alors être une voie majoritaire au cours de cette dégradation. Les concentrations des hétéroatomes des espèces recherchées sont assez faibles par rapport à leur concentration avant le début de la réaction. L'adsorption des espèces minérales formées sur le dioxyde de titane peut en être une cause.

V - CONCLUSION

Cette étude a montré que la photodégradation de la rhodamine B et du bleu de méthylène par l'intermédiaire du système catalytique dioxyde de titane/rayonnement solaire dépend de plusieurs facteurs. Alors que le pH initial joue un rôle déterminant pour la vitesse de photodégradation de la rhodamine B, il est sans effet pour celle du bleu de méthylène dans le domaine compris entre pH 5 et pH 9. La vitesse de la photodégradation est de plus en plus grande lorsque la concentration en dioxyde de titane augmente. Pour des concentrations peu élevées en dioxyde de titane, il semble exister une valeur-limite de la concentration en dioxyde de titane voisine de 1 g/L au-delà de laquelle l'abattement de la coloration des solutions étudiées reste constante. Les résultats de notre étude montrent par ailleurs que la présence des ions chlorure et des ions chlorate diminue l'efficacité du catalyseur.

La présence d'entités chimiques minérales qui n'ont pas été introduites initialement montre que les molécules étudiées se minéralisent au cours de leur dégradation.

BIBLIOGRAPHIE

[1] - PAILLARD H., BRUNET R.ET DORE M., Wat. Res.(1988), 22, 1, 91-103

[2] - ZEPP R. G., FAUSTAND B. C., HOIGNE J., Environ. Sci. Technol.(1992), 26, 313-319.

[3] - GLAZE W. H., KANG J. W. and CHAPIN D. H.; Ozone Sci. Eng.(1987) 9, 335-352.

[4] - GUITTONNEAU S., DELAAT J., DUGUET J. P., BONNEL C. et . DORÉ M., Envi. Technol. Letters (1988), 9, 1115-1128.

[5] - PICHAT P., GUILLARD C., MAILLARD C., AMARLIC L. and D'OLIVEIRA J.-C. in D. F. Ollis and H. AL- Ekabi (Edditors), Elsevier 1993, 207

[6] - BAHNEMANN D., CUNNINGHAM J., FOX M. A., PELIZZETI E., PICHAT P. and SERPONE N. in Aquatic and Surface Photochemistry, G. R. HELZ, R. G. ZEPP, D.G. CROSBY, Eds, Lewis Publ, (1994), 261

[7] - ABDULLAH M., LOW G. K.-C., MATTHEWS R. W., J. Phys. Chem.(1990), 94 , 6820

[81] - PICHAT P., Actualité Chimique - Supplément au Numéro 7 (Décembre 1994), 78-81

[9] - Résultats obtenues au Laboratoire sur l'Energie Solaire de l'université du Bénin -Lomé (non publiés)

[10] - The Merck index (1983),tenth edition, published by Merck and Co., Inc., 1180

[11] - TSENG J. M., HUANG C. P., Wat. Sci. Tech. (1991), 23 (1/3), 377-387

[12] - DAVIS A. P., HUANG C. P., Wat. Sci. Tech.(1989), 21 (6/7), 455-464

[13] - D'OLIVEIRA J.-C., AL-SAYYED G. and PICHAT P., Environ. Sci. Technol.(1990), 24, 990-996.

[14] - D'OLIVEIRA J.-C., MINERO C., PELIZZETI E. and PICHAT P., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. (1993), 72, 261-267.

[15] - SAMPATH S., UCHIDA H. and YONEYAMA H., Journal of Catalysis (1994), 149, 189-194.

[16] - GUPTA H.AND TANAKA S., Wat. Sci. Tech.(1995), vol 31, N° 9, 47-54.

[17] - PICHAT P., GUILLARD C., MAILLARD C., ARMALRIC L. and. D'OLIVIRA J-C., Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air - D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors), 1993, 207-223

[18] - MINERO C., PELIZZETTI E., PICHAT P., SEGA M. and VICENT M., Environmental Science and Technology (1995) 29 (9)

[19] - DOHERTY S., GUILLARD C.AND PICHAT P., J. Chem. Soc. Faraday Trans. (1995), 91(12), 1853-1859

[20] - LOW G. K.-C., MCEVOY S. R., MATTHEWS R. W., Environmental Science and Technology (1991) 25, 460-467