



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2./GP/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie chimique

Photodégradation catalytique d'un colorant cationique

Présenté par :

- 1- HANNAN Chaimaa
- 2- MAHI Chaimaa

Soutenu le 07/07/ 2019 devant le jury composé de :

Président :	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	MEROUANI Réda Djillali	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaire (S.E.A.2.M, Université de Mostaganem), dirigé par Monsieur le Professeur A. BELOUATEK. Nous le remercions vivement de nous avoir accueillies au sein du laboratoire.

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer notre gratitude et nos vifs remerciements à notre encadreur Mme K.MAROUF, professeure à l'université de Mostaganem pour avoir assuré la direction de ce mémoire, pour nous avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement, sa grande disponibilité, ses conseils et son aide précieuse durant l'élaboration de ce travail.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur A. KHELIFA, Professeur à l'université de Mostaganem qui nous fait l'honneur de présider le jury en dépit de ses nombreuses occupations. Nous lui sommes très reconnaissantes pour avoir mis tous les moyens à notre disposition afin d'accomplir ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous sommes honorées par la présence de Monsieur D.R. MEROUANI, Professeur à l'Université de Mostaganem. Qu'il trouve ici l'expression de notre sincère gratitude pour avoir bien voulu se détacher, pour quelque temps, de ses activités très prenantes afin d'examiner ce travail.

Nous sommes très reconnaissantes à Mme I. BELARBI, doctorante 3ème cycle à l'Université de Mostaganem, de nous avoir initiées à la technique de la photodégradation et pour sa contribution importante lors de la réalisation de ce travail. Nous la remercions également pour l'aide et le soutien qu'elle nous a apporté.

Nos remerciements vont également à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste mémoire.

INTRODUCTION

En 1835, Berzelius inventa le terme catalyse pour désigner un processus visant à modifier la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir. L'objectif de la catalyse est d'augmenter la vitesse à laquelle se produit une réaction chimique. Les réactions catalytiques jouent un rôle important dans notre vie c'est-à-dire notre corps et notre quotidien. Le transport et l'assimilation des aliments ainsi que la photosynthèse des plantes en sont les exemples. Dans les processus industriels tels que la synthèse d'ammoniac et le méthanol. En raffinage comme la fabrication des paraffines et les cires, l'isomérisation, le craquage ...

La catalyse joue également un rôle important dans la science de l'environnement. C'est ainsi que plusieurs procédés de dépollution, appelés procédés avancés d'oxydation, font appel à la catalyse [1-3]. Cette dernière repose sur l'utilisation d'un catalyseur avec d'excellentes performances. Durant ces dernières années, les chercheurs se sont orientés vers la synthèse de nouveaux matériaux susceptibles d'avoir des propriétés catalytiques importantes. Parmi ces derniers les oxydes tels ZnO [4], ZrO₂ [5], CuO [6], SiO₂ [7] et les argiles telles que la bentonite [8].

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser une argile de type 1 :1 comme catalyseur dans la photodégénération de la rhodamine B. Il s'agit d'un colorant basique très utilisé dans divers domaines mais qui s'avère toxique à long terme à cause de sa bioaccumulation. L'argile en question est une halloysite, provenant de Djebel Debbagh gisement n°3 situé à Guelma, connue sous la dénomination de DD3. A l'état brut, les propriétés physicochimiques de l'halloysite sont peu significatives d'où la nécessité d'une modification dans le but de les améliorer. En effet, l'halloysite a subi un traitement thermique suivi d'une attaque acide par HCl à 5N. Le solide obtenu est nommé H600-N.

Dans cet ordre d'idées, le mémoire est divisé en deux chapitres. Le premier est dédié à une étude bibliographique relative aux procédés d'oxydation avancés et la photocatalyse en particulier, les argiles et les colorants. Une attention particulière est portée à l'halloysite et la rhodamine B. Le second chapitre expérimental est consacré à la photodégradation de la rhodamine B en présence de l'halloysite modifiée. Plusieurs paramètres ont été considérés tels que le pH, la concentration initiale du colorant, la quantité du catalyseur et le temps. L'étude a été complétée par un suivi cinétique et la détermination de l'ordre de la réaction de la dégradation.

- [1] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review, *Water Res.* 139 (2018) 118-131.
- [2] N. Villota, J. M. Lomas, L. M. Camarero, Kinetic modelling of water-color changes in a photo-Fenton system applied to oxidate paracetamol, *J. Photoch. and Photob. A: Chem.* 356 (2018) 573–579.
- [3] Q. Dai, J. Wang, J. Yu, J. Chen, J. Chen, Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO₂ nanometer catalyst particles, *Appl. Catal., B: Env.* 144 (2014) 686-693.
- [4] X. Lei, Y. Cao, Q. Chen, X. Ao, Y. Fang, B. Liu, ZIF-8 derived hollow CuO/ZnO material for study of enhanced photocatalytic performance, *Colloids Surf., A: Physicoch. and Eng. Asp.* 568 (2019) 1-10.
- [5] S. Wang, H. Niu, J. Wang, T. Chen, G. Wang, Preparation and catalytic property of Pb-Zr mixed oxides for methyl phenyl carbonate disproportionation to synthesize diphenyl carbonate, *J. Alloys and Comp.* 777 (2019) 18-25.
- [6] K. Sahu, J. Singh, S. Mohapatra, Catalytic reduction of 4-nitrophenol and photocatalytic degradation of organic pollutants in water by copper oxide nanosheets, *Op. Mater.* 93 (2019) 58-69.
- [7] E. Ramya, A. Thirumurugan, V. S. Rapheal, K. Anand, CuO@SiO₂ Nanoparticles assisted photocatalytic degradation of 4-nitrophenol and their antimicrobial activity studies, *Env. Nanotech., Monitoring & Management* 12 (2019) 100240.

CHAPITRE I : CONSIDERATINS THEORIQUES

I.1. INTRODUCTION

Les effluents issus des diverses industries sont une des causes principales de la pollution et de la contamination des eaux de surface et souterraines. Leur rejet dans la nature n'est pas sans conséquence sur l'environnement. Leur traitement, avant rejet, par les méthodes conventionnelles (filtration, adsorption ...) ne permet pas la minéralisation totale des polluants contenus dans l'effluent.

Durant ces dernières années, se sont développées de nouvelles technologies efficaces pour éliminer et décomposer complètement de tels polluants organiques et minimiser leurs effets sur la nature. La technologie la plus attrayante et la plus prometteuse semble être la photocatalyse. L'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour l'oxydation des polluants organiques et inorganiques dans l'eau et l'air a été intensément étudiée durant ces vingt dernières années [1]. Ce procédé, faisant partie de la famille des procédés d'oxydation avancée (POA), utilise des semi-conducteurs, tels que TiO_2 et ZnO , et peut mener à la minéralisation totale des composés organiques en CO_2 , eau et acides minéraux [2].

I.2. PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA)

Le terme POA désigne un ensemble de procédés d'oxydation, faisant appel à des espèces oxydantes hautement réactives tels que les radicaux OH^\bullet . Ces derniers sont mis à contribution afin de détruire les composés organiques complexes, non biodégradables et les plus récalcitrants. Les OH radicalaires réagissent avec les composés organiques à travers les doubles liaisons $-\text{C}=\text{C}-$ et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires [3].

Les applications des procédés avancés d'oxydation sont multiples. En effet, ils ont été mis à contribution dans le traitement des eaux de surface et souterraine [4], dans l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles [5], dans la décoloration des eaux [6] et la dégradation de produits phytosanitaires [7] et pharmaceutiques [8], la désinfection des eaux [9] et le traitement de lixiviat [10]. Les POA peuvent être photochimiques ou non photochimiques, le tableau I.1 résume les différents types de procédés d'oxydation avancée.

Chapitre I

Tableau I.1 : Les différents types de procédés d'oxydation avancée

POA photochimiques	POA non photochimiques
UV/H ₂ O ₂	Peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂)
UV/ H ₂ O ₂ /O ₃	Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)
Photo-Fenton	Sonochimie
Photocatalyse hétérogène	Radiolyse
Sonophotocatalyse	Electro-Fenton
Photolyse de l'eau	Oxydation électrochimique

La particularité de ces procédés réside dans la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes. Les radicaux hydroxyles OH[•] (E°= 2,8 V/ESH à 25°C) sont des oxydants plus puissants que l'eau oxygénée H₂O₂ (E°=1,77V/ESH à 25°C) ou l'ozone (E°= 2,07V/ESH à 25°C). Le tableau I.2 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé.

Tableau I.2: Potentiel d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
OH [•]	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
H ₂ O [•]	1,70
MnO ₄	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

I.3 DEFINITION DE LA PHOTODEGRADATION

La photodégradation est la décomposition d'une molécule photodégradable causée par l'absorption de photons $h\nu$, en particulier ceux émis par le soleil et correspondant aux rayonnements ultraviolet, visible et infrarouge. Ce moyen de traitement peut se faire directement ou par l'intermédiaire de substance appelées catalyseur. Dans le premier cas, il s'agit de la photolyse directe dans le second, de la photocatalyse.

I.3.1 La photodégradation directe ou Photolyse directe

La photodégradation directe implique l'absorption des radiations UV par la molécule à détruire, qui passe ainsi par un état excité favorisant sa dégradation. Pour ce faire, les

Chapitre I

polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation. Généralement, le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq I.1) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits. Dans ce cas, la transformation du composé chimique est une conséquence directe de l'absorption d'un photon.



I.3.2 La photodégradation indirecte ou Photocatalyse

Cette dernière a lieu lorsque la molécule considérée est impossible à dégrader directement par les UV. Dans ce cas, il devient nécessaire d'utiliser un catalyseur qui sera excité par les UV pour donner des espèces très réactives [11]. Deux types de photocatalyse peuvent être envisagés :

- Photocatalyse homogène
- Photocatalyse hétérogène

I.4 Photocatalyse homogène

La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption (H_2O_2 / UV , $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$) ou des faibles solubilités de leurs réactifs (O_3 / UV , $O_3 / H_2O_2 / UV$). Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV (UV , O_3 / UV , $O_3 / H_2O_2 / UV$, H_2O_2 / UV), l'application reste limitée aux effluents textiles de faibles turbidités. Ainsi les procédés de photolyse homogène nécessitent de longues périodes de traitement. La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de dégradation restent non identifiés.

I.5 Photocatalyse hétérogène

Au cours des dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a connu un progrès considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et à des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

Chapitre I

I.5.1 Définition de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle consiste à dégrader plusieurs composés organiques sources de pollution tels que : les colorants, solvants, engrais, pesticides composés organiques volatiles (COV) etc. Cette dégradation peut être totale (minéralisation totale des polluants) ou partielle (génération de produits intermédiaires). En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence d'un catalyseur. Le terme de photoréaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée [12].

La photocatalyse hétérogène est un processus qui repose sur l'excitation d'un semiconducteur (catalyseur) par un rayonnement lumineux conduisant à la création de paires électron/trou. Ces derniers entrent en réaction avec les produits organiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur. Ainsi, la photoréaction devient facile et voit sa vitesse accélérée. Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

➤ Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur

La diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux J_i (en mol. s⁻¹.m⁻²) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C_i de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz. Ce qui s'explique par la loi de Fick dont l'expression est la suivante:

$$J_j = -\rho D_{ij} \nabla C_j \quad (I.4)$$

La loi exprime une relation linéaire entre le flux de matière et le gradient de concentration de celle-ci

Avec :

- J_j : flux massique (Kg. m⁻².S⁻¹).
- ρ : Masse volumique (Kg. m⁻³).
- D_{ij} : coefficient de diffusion binaire (m².S⁻¹).

Chapitre I

- C_j : Fraction massique.

➤ Adsorption des réactifs sur le catalyseur

L'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et formation de liaisons avec la surface. Les espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui réagissent entre eux.

➤ Interactions entre réactifs adsorbés à la surface

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.

➤ Désorption des produits de la surface catalytique

Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

➤ Transfert des produits quittant le catalyseur

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent être représentées de manière globale par la figure I.1.

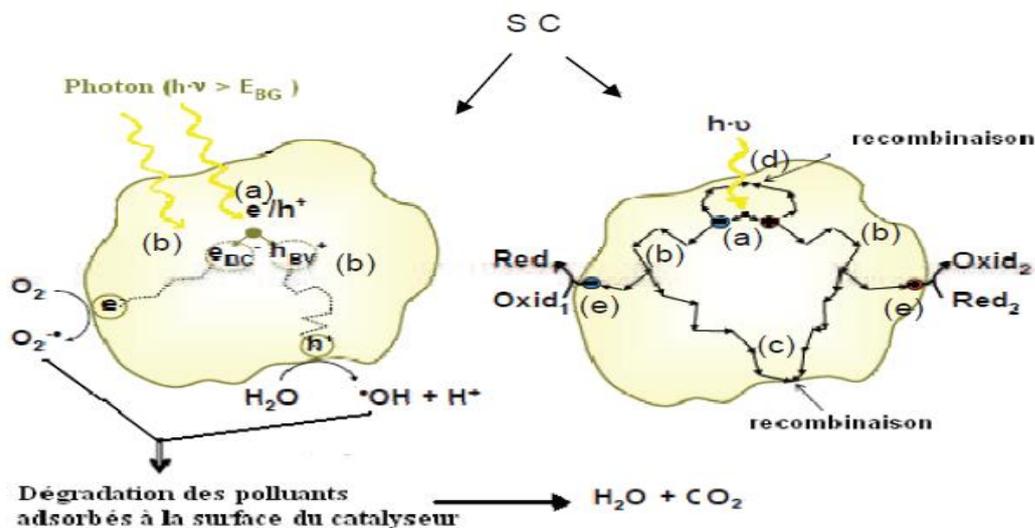


Figure I.1: Schéma de principe de la photocatalyse [13]

Chapitre I

- (a) absorption des photons et formation d'une paire (e-/h+),
- (b) migration de la paire (e-/h+) dans le catalyseur,
- (c) recombinaison de la paire (e-/h+) en surface de la particule,
- (d) recombinaison de la paire (e-/h+) dans le bulk de la particule,
- (e) oxydoréduction des espèces adsorbés à la surface

I.5.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

L'efficacité de la dégradation photocatalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que :

- la nature du photocatalyseur
- sa concentration en suspension dans l'eau
- L'intensité lumineuse
- la concentration en O₂ dissout
- la température
- le pH
- la concentration en polluants [14]

Elle peut dépendre également du taux d'adsorption des molécules à la surface du semi conducteur [15].

I.5.3 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

I.5.3.1 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- ❖ Il s'agit d'une technique destructive et non sélective ;
- ❖ minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces ;
- ❖ elle se déroule à température et pression ambiantes ;
- ❖ le catalyseur utilisé est non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché ;
- ❖ elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants ;
- ❖ elle nécessite une faible consommation d'énergie [16].

I.5.3.2 Les inconvénients de la photocatalyse

Comme toute technique, la photocatalyse est limitée par :

- ❖ limitation par le transfert de masse ;
- ❖ récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction ;
- ❖ colmatage des filtres;

Chapitre I

- ❖ efficacité et durée de vie de la lampe limitée;
- ❖ les eaux usées troubles diminuent l'effet catalytique.

I.5.4 Les catalyseurs utilisés

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS [17-21]. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement, ils sont instables durant l'oxydation photocatalytique. TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité dans la minéralisation des polluants organiques [20]. Plusieurs auteurs ont constaté une efficacité photocatalytique très élevée en présence de TiO_2 [18,19,21].

Bien que le TiO_2 soit le photocatalyseur le plus utilisé pour la dégradation d'une large gamme de composés organiques, en raison de ses propriétés physiques et chimiques stables, faible coût, sa disponibilité, non-toxicité et ses propriétés électronique et optique, d'autres matériaux peuvent représenter une alternative intéressante. Parmi ces derniers, les argiles ont suscité l'intérêt d'un certain nombre de chercheurs récemment [22].

I.6 LES ARGILES

I.6.1 Introduction

Les matériaux argileux sont connus et utilisés par l'homme dès l'aube de son histoire. En effet, depuis l'ère préhistorique jusqu'à l'avènement de l'ère industrielle, les argiles ont traversé les millénaires en prenant de plus en plus d'importance au sein de la société. Ainsi, de nos jours, les argiles naturelles sont employées dans des domaines aussi divers que la céramique, le forage pétrolier, le bâtiment, la médecine et la dépollution. Cependant, l'inhomogénéité de la taille des particules et de la composition chimique, ainsi que la présence d'impuretés, limitent leur utilisation en chimie fine et en pétrochimie. Un traitement préalable est souvent nécessaire [23].

I.6.2 Définition

Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc. Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la

Chapitre I

silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [24].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux de dimension moyenne de l'ordre de 2μ [25]. Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre qu'une argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg) et de faibles quantités de sodium (Na) et de potassium (K).

Tableau I.3 : Composition des minéraux argileux

Eléments	Pourcentage (%)
Silice	40 à 60
Alumine	15 à 48
Fer	0,5 à 4
Calcium	0,15 à 5
Potassium	0,85 à 4
Magnésium	0,05 à 2
Autre sels minéraux	4 à 15

I.6.3 Structure des argiles

Les argiles sont caractérisées par une structure en feuillets appelée aussi structure phylliteuse, du grec « phyllon » qui veut dire feuillet. La structure des minéraux argileux est constituée par un empilement de plans hexagonaux et plans compacts [26]. Ces deux arrangements fondamentaux entrent dans la constitution du feuillet dont l'épaisseur est d'ailleurs une des caractéristiques essentielles [27].

- ❖ La première couche est constituée de tétraèdres SiO_4 (figure I.2). Sa projection sur le plan XOY fait apparaître des motifs hexagonaux des empilements des oxygènes dont les centres sont occupés par les ions OH^- [28].
- ❖ La deuxième couche est constituée d'octaèdres (figure I.1) formés par deux ions oxygènes et quatre ions OH^- . Leurs centres sont occupés par un métal trivalent (Al ou Fe) ; divalent (Mg, Fe, Zn,...) ou même monovalent (Li...).

Chapitre I

Ces éléments s'organisent pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets consécutifs s'appelle espace interfoliaire [29].

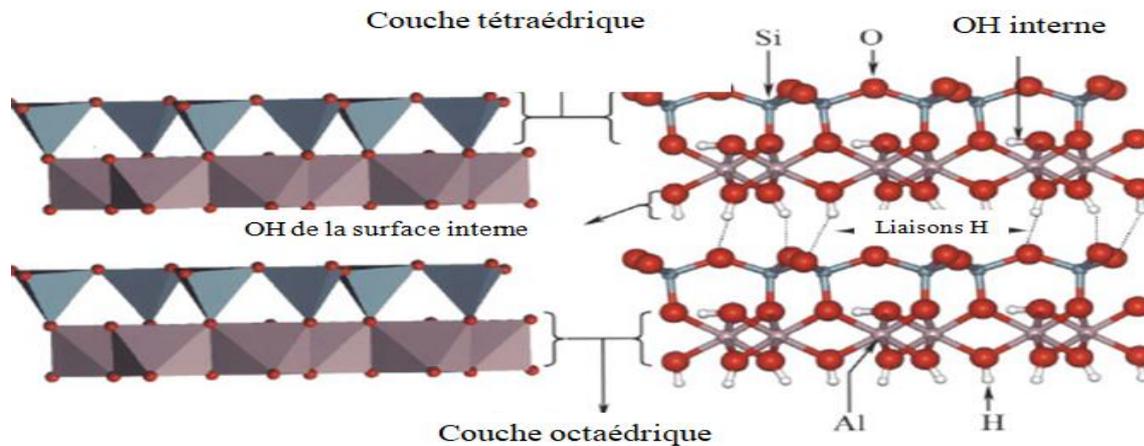


Figure I.2: Type de liaisons existant dans un minéral argileux de type 1 : 1

I.6.4 Classification des minéraux argileux

Les argiles se divisent en trois grandes familles. La distinction entre ces familles a été établie en fonction de la composition et de l'épaisseur des feuillets élémentaires.

a) Minéraux à 7Å° (type 1/1)

Cette famille est caractérisée par un feuillet constitué d'une couche tétraédrique (Te) et d'une octaédrique (Oc), il est qualifié de T-O, exemple : kaolinite.

b) Minéraux à 10Å° (type 2/1)

Dans cette famille le feuillet est constitué d'une couche octaédrique (Oc) placée entre deux couches tétraédriques (Te), il est qualifié de T-O-T, exemple : Montmorillonite.

c) Minéraux à 14 Å° (type 2/1/1)

Les feuillets sont constitués par deux couches tétraédriques (Te) et deux couches octaédriques (Oc), on l'appelle aussi type T-O-T, exemple : les chlorites [30].

Chapitre I

I.6.5 L'halloysite

Le nom halloysite (H) a été attribué en hommage au belge Omalius d'Halloy. Il s'agit d'une variété hydratée de la kaolinite, nommée également endellite, de formule chimique: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$. La structure de ce minéral est semblable à celle de la kaolinite à l'exception que les feuillets d'halloysite sont séparés par une couche de molécules d'eau. Des ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogène comme le montre la figure I.6 [31]

L'halloysite connue sous le nom DD3 est une argile de type 1 :1, de couleur grise, onctueuse au toucher, elle provient de Djebel Debbagh gisement n°3. La structure de ce matériau est représentée sur la figure I et sa composition chimique dans le tableau I.4.

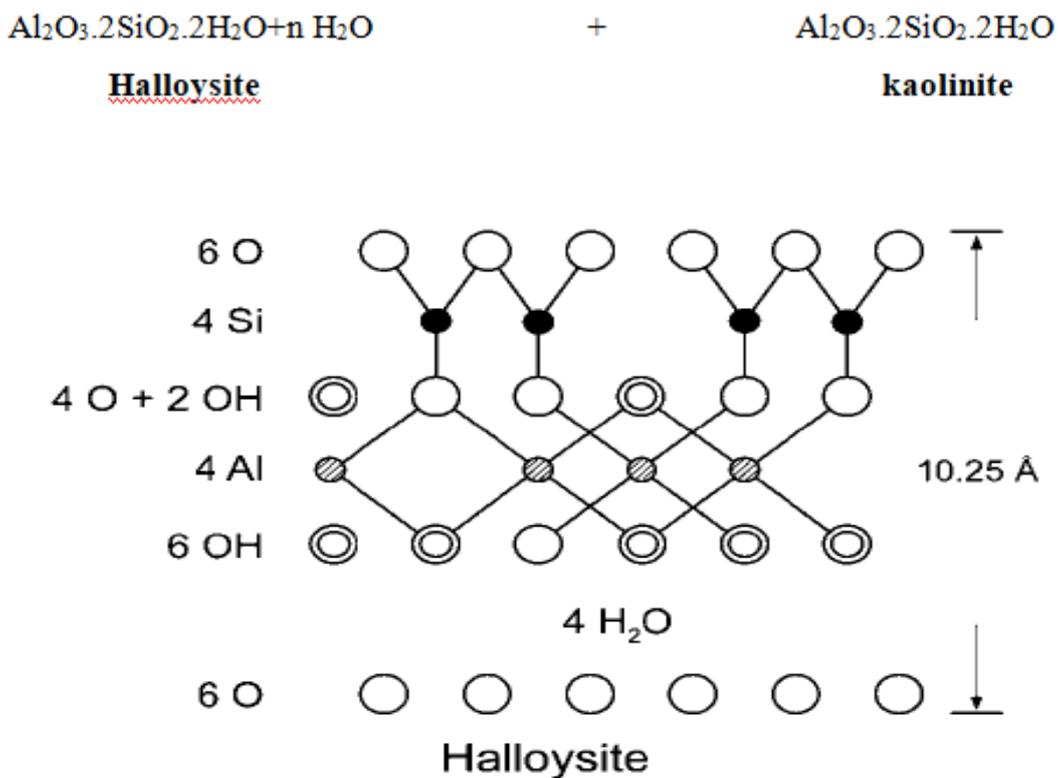


Figure I.3: Structure de l'halloysite

Chapitre I

Tableau I.4: Analyse chimique de l'halloysite

Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	K ₂ O	Na ₂ O	Mn O ₂	P.F
45,08	39,22	0,05	0 ,83	0,08	0,02	0,02	1,25	13,45

I.6.5 Utilisation des argiles

Les argiles sont employées dans divers domaines pratiques comme : la céramique, les terres cuites, la cimenterie, la papeterie, la raffinerie, la catalyse, l'agriculture, l'industrie électrique et l'industrie thermique. Récemment, nombreux auteurs se sont intéressés à l'emploi des argiles en tant que catalyseurs dans les réactions catalytiques. C'est ainsi que la dégradation du phénol a été rendue possible par la présence du kaolin, modifié par l'acide phosphorique, comme catalyseur [32], la bentonite traitée par l'acide sulfurique dans la photodégradation de l'Acide orange 8 (AO 8) [33], la montmorillonite modifiée par LiOH dans l'esterification du glycérol [34]

I.7 LES COLORANTS

I.7.1 Généralités

Les colorants sont des substances à la fois colorées à l'état solide et colorantes en solution, et donc susceptibles de communiquer leur coloration à un support. Une substance colorée ne peut pas être considérée comme un colorant si elle n'est pas capable de se fixer sur un support. La coloration d'une molécule est due à la présence des groupements fonctionnels appelés : « groupements chromophores », qui absorbent certaines radiations composantes la lumière. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes -NH₂, -OH, -COOH. -SO₃H. Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants [35]. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité croissante dans le tableau I.5 ci dessous:

Chapitre I

Tableau I.5: Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (-C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (-C=S)	Groupes donneurs d'électrons (-Cl)

Les colorants sont largement utilisés dans de nombreux domaines tels que: les textiles: 60%, les papiers : 10%, les matières plastiques: 10%, les cuirs et les fourrures: 3% et autres applications concernant les produits alimentaires, le bois, la photographie, la peinture, le bâtiment [36].

I.7.2 Toxicité

Durant ces dernières années, la pollution des eaux a pris un saut considérable et devenue une vraie menace pour la vie humaine. Parmi les différents types de pollution, les eaux résiduaires, contenant des colorants, sont la source principale de pollution de l'eau. Environ 40.000 à 50.000 tonnes de colorants sont déversées, annuellement, sans interruption dans les systèmes aquatiques [37,38]. Il y a environ 3000 types de colorants dans le marché mondial.

Des études ont montré que les colorants cationiques, généralement connus sous le nom de colorants basiques, sont largement employés et sont très toxiques vis-à-vis des cellules des mammifères. Ils peuvent facilement agir l'un sur l'autre avec les surfaces négativement chargées des membranes cellulaires, et peuvent se concentrer dans le cytoplasme. Ce groupe de colorants inclue un large éventail de différentes structures chimiques, principalement basées sur les groupes aromatiques substitués. En raison de leur structure chimique complexe, ces derniers persistent dans l'environnement à cause de leur non-biodégradabilité, ils résistent fortement aux traitements chimiques et physiques. Les effluents fortement colorés peuvent déranger la vie aquatique en diminuant la pénétration de lumière du soleil et empoisonnent la vie des organismes et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui

Chapitre I

peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. La plupart de ces colorants contiennent des anneaux aromatiques qui les rendent muta-géniques et cancérigènes. Par ailleurs, l'exposition à ce groupe de colorants peut causer la dermatite, l'irritation de la peau et des yeux et les mutations allergiques [37-38].

Parmi les colorants basiques, nous retrouvons la rhodamine B qui a suscité l'intérêt d'un certain nombre de chercheurs [39].

I.8 La Rhodamine B

I.8.1 Introduction

La rhodamine B est un composé organique colorant (teinture). Comme les autres rhodamines, elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants de rhodamine sont fluorescents et sont ainsi facilement détectables par des instruments appelés fluoromètres.

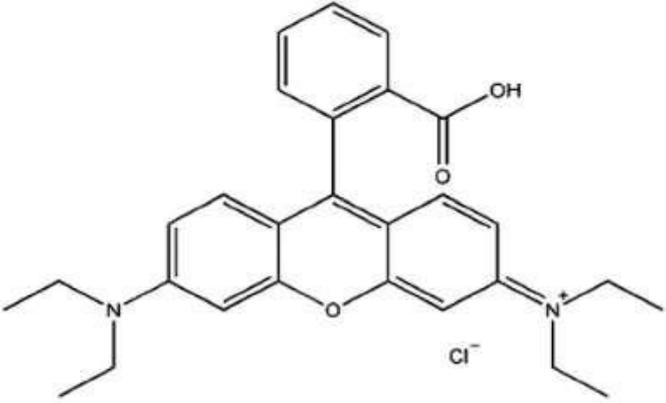
La rhodamine B, de couleur rouge intense, est utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, quelques fois en association avec l'auramine O. Le complexe auraminerhodamine peut colorer les bacilles acido-alcool-résistants (BAAR), notamment Mycobactérie. La rhodamine B émet vers 610 nm quand elle est utilisée dans un laser à colorants. Elle est également employée pour colorer le verre, la laine, la soie, le jute, le cuir et le coton [40].

I.8.2 Caractéristiques physico-chimique de la rhodamine B

La rhodamine B appartient à la classe des colorants xanthènes, c'est un colorant cationique qui est très soluble dans l'eau, méthanol, éthanol. Dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume sa solubilité est de $\sim 400 \text{ g.L}^{-1}$. Il faut utiliser des verreries en verre car la Rh-B est sujette à l'adsorption sur tous les plastiques. Les propriétés physicochimiques de la Rh-B sont résumées dans le tableau I.6.

Chapitre I

Tableau I.6 : Propriétés physico-chimiques de rhodamine B

structure	
Nomenclature	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire	479,01 ± 0,028 g/mol
T° fusion	210-211°C décompositions
Solubilité	50 g.L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
Masse volumique	0,79 g.cm ⁻³

I.8.3 Toxicité

La Rhodamine B est nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et voies respiratoires, en raison d'effets multiples sur la santé humaine, certains pays ont légiféré et interdit son application. Au Etats-Unis la rhodamine B est classée comme un colorant illégal à cause de sa nature dangereuse.

Elle a tendance à la bioaccumulation. Ainsi, si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [40].

Chapitre I

I.8.4 Moyens e traitement

Beaucoup de techniques sont mise à contribution pour le traitement d'effluents contenant les colorants pour réduire leurs quantités dans les rejets. Ces techniques sont actuellement bien maîtrisées à l'échelle du laboratoire et souvent appliquées à grande échelle incluant les méthodes de traitement physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Ces méthodes sont utilisées dans différentes filières de traitement et de récupération des colorants issus en majorité des rejets industriels [41].

I.9 CONCLUSION

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations générales, nous avons présenté un certain nombre de définitions qu'il est nécessaire de connaître avant d'entamer notre travail. La photodégradation catalytique est un procédé d'oxydation faisant appel à des espèces oxydantes très réactives qui réagissent avec le polluant à la surface d'un semi conducteur. La photocatalyse se présente comme une technique efficace pour l'élimination des colorants toxiques. Un aperçu bibliographique sur les argiles de type 1:1 particulièrement l'halloysite connue sous la dénomination de DD3 (Djebel Debbagh gisement n°3) ainsi que leur utilisation en tant que catalyseur.

Au final, notre intérêt s'est porté sur la rhodamine B, un colorant basique, utilisé largement dans divers domaines mais qui s'avère très toxique. Pour le travail expérimental, nous allons tenter de dégrader ce colorant en présence de l'halloysite comme catalyseur. Au préalable, l'halloysite subira une calcination suivie d'une attaque par HCl.

OH

II.1 INTRODUCTION

La Rhodamine B (Rh-B) est classée parmi les colorants néfastes pour la santé et l'environnement. Plusieurs auteurs se sont intéressés à cette substance afin de l'éliminer. C'est ainsi que nombreuses méthodes d'élimination ont été mises à contribution, parmi lesquelles, on cite l'oxydation par le persulfate activé [42], l'adsorption [43], la dégradation catalytique par H_2O_2 /Fenton [44], l'ozonation [45], la sonochimie [46], la photodégradation catalytique [47]...

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressées à la photodégradation de la rhodamine B en présence et en absence de catalyseur. L'étude sera menée en considérant un certain nombre de paramètres tels que la concentration initiale de la rhodamine B, le pH et la quantité de catalyseur.

II.2 TRAITEMENT DE LA RHODAMINE B EN ABSENCE DE CATALYSEUR

II.2.1 Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

Avant d'entamer la dégradation de la rhodamine B, la première approche consiste en la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-Visible de ce colorant, c'est-à-dire la détermination de λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration. Le spectrophotomètre UV-Vis mono-faisceau utilisé est un appareil de marque UV mini-1240 Shimadzu. Les cuves utilisées sont en quartz de 1cm de diamètre. Le spectre UV/Visible de la Rh-B est représenté sur la Figure II.1.

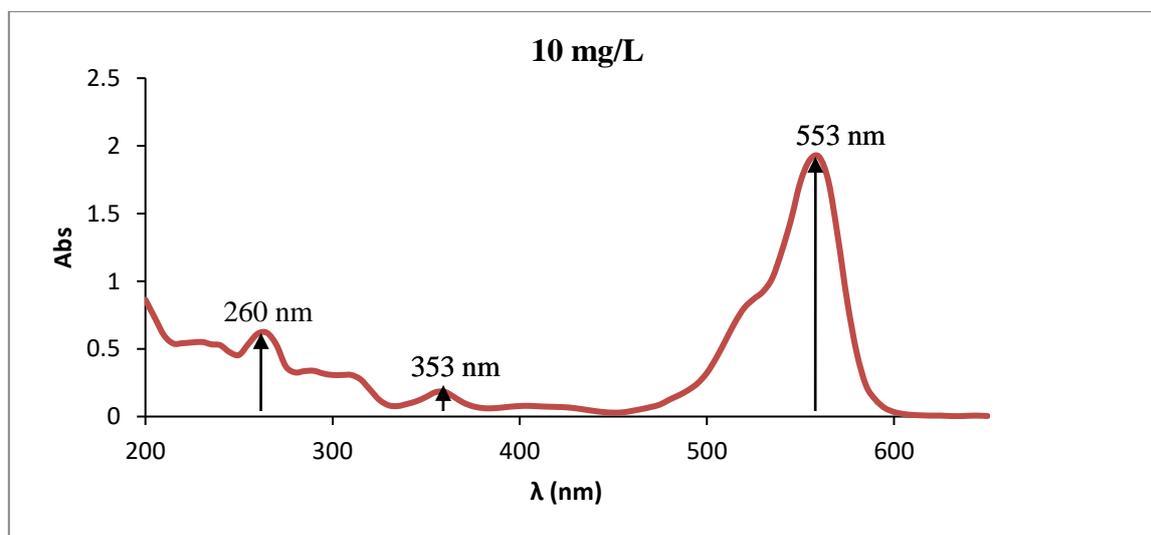


Figure II.1: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde

CHAPITRE II : PHOTOCATALYSE DE LA RHODAMINE B

Le spectre d'absorption de la rhodamine B montre une multitude de bandes à 265, 310, 353 et une intense bande dans le visible à 553 nm. Le spectre obtenu est similaire à celui trouvé par Sharma et al. [43]. Pour la suite des travaux, nous avons considéré la bande à 553 nm. Afin de déterminer les concentrations après la dégradation, nous avons établi une courbe d'étalonnage représentée sur la figure II.2.

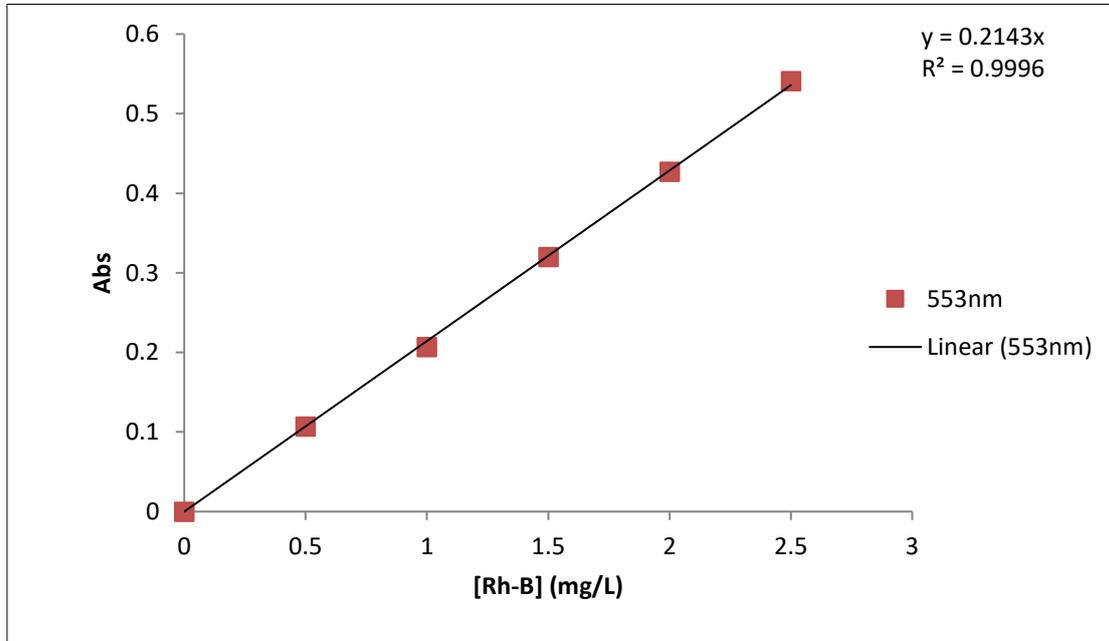


Figure II.2: Courbe d'étalonnage de la Rh-B

L'évolution de la densité optique en fonction de la concentration est linéaire jusqu'à 2,5 mg/L.

II.2.2 Mode opératoire

20 mL de solution de Rh-B (10 mg/L) ont été exposés au rayonnement UV (360 nm) en variant le temps de traitement. Le pH de la solution étant égal 4,45. Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure II.3.

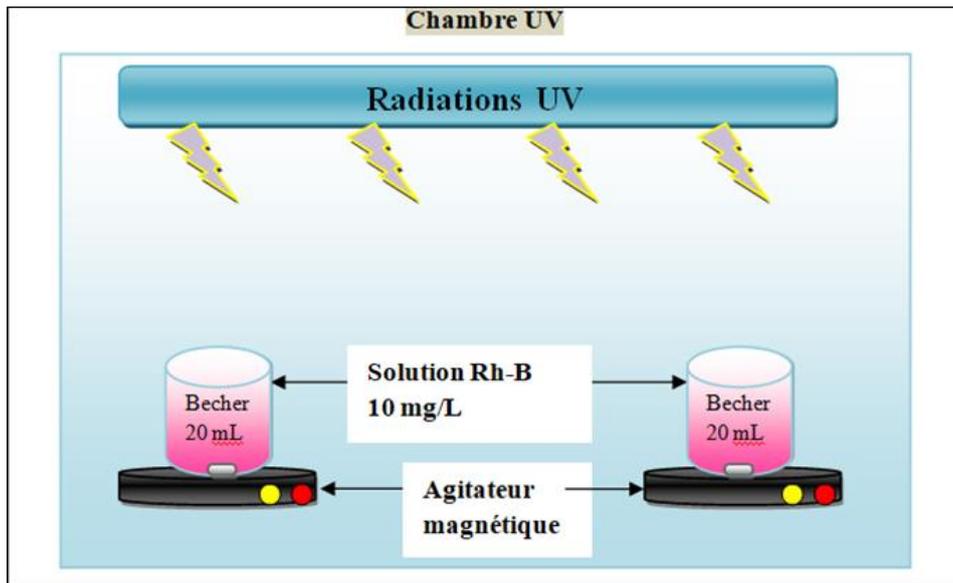


Figure II.3 : Schéma du dispositif expérimental

II.2.3 Analyse par spectrophotométrie UV

Les échantillons traités ont été analysés par spectrophotométrie UV/Vis. Pour chaque temps de traitement, nous avons effectué un balayage. Les spectres obtenus sont illustrés sur la figure II.4.

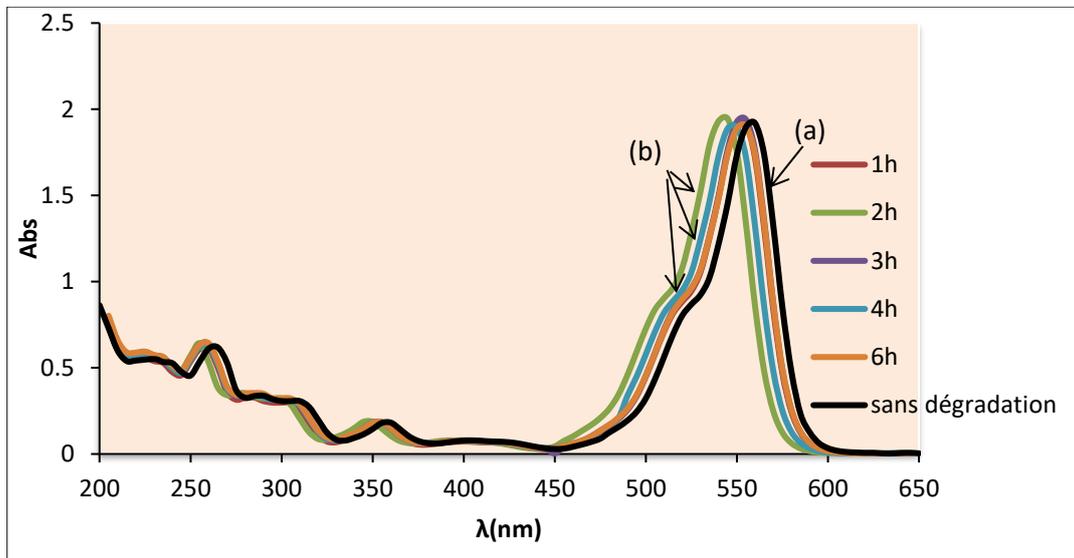


Figure II.4: Evolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde : (a) Rh-B sans dégradation ; (b) Rh-B après (1h-2h-3h-4h-6h) de traitement

Nous remarquons que les spectres obtenus restent inchangés, c'est-à-dire aucune diminution de l'intensité, des bandes caractéristiques de la rhodamine B, n'est observée, surtout celle à

553 nm même après 6 heures d'irradiation. Un résultat similaire a été trouvé par plusieurs auteurs [43, 48-49]. Dans la plupart des photolyses, le traitement reste difficile et même si une dégradation se produit, elle demande un temps assez long d'où la nécessité de l'améliorer en utilisant un catalyseur. Dans le cas de la rhodamine B, un grand nombre de catalyseurs ont été considérés tels que ZnO [50], g-C₃N₄ /montmorillonite composite [51], SrCO₄/TiO₂ [52]...

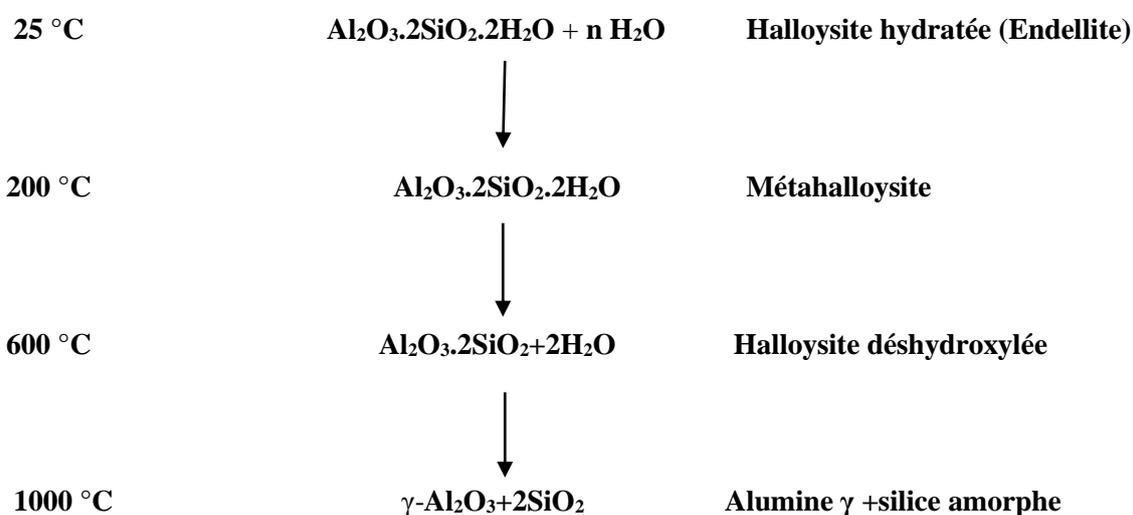
II.3 DEGRADATION DE LA RHODAMINE-B EN PRESENCE DE CATALYSEUR

II.3.1 Introduction

Le catalyseur utilisé est le H600-5N. Il s'agit d'une argile de type 1 :1 connue sous le nom d'halloysite ou DD3 provenant de Djebel Debbagh, gisement n°3, situé à Guelma. Cette dernière a subi une calcination à 600 °C suivie d'une attaque acide par HCl à 5N. Si l'halloysite a été utilisée en tant qu'adsorbant au niveau du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M) [53-55], il n'existe aucun travail portant sur l'utilisation de l'halloysite en tant que catalyseur. De part le monde, les catalyseurs à base d'argiles en général ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs, notamment dans l'estérification [56], procédé Fenton [57], photodégradation [58].

II.3.2 Traitement thermique et chimique de L'halloysite

Avant de procéder au traitement de la rhodamine B en présence de l'halloysite, nous avons effectué un traitement thermique à 600 °C puis chimique avec HCl (5N). La température 600°C est choisie sur la base d'une étude antérieure [59]. Le traitement thermique de l'halloysite conduit au départ de l'eau interfoliaire ainsi que celle de constitution selon:



CHAPITRE II : PHOTOCATALYSE DE LA RHODAMINE B

En revanche, l'attaque acide conduit à l'élimination de l'aluminium au fur et à mesure que la concentration en acide augmente. Les résultats relatifs à la composition chimique sont regroupés dans le tableau II.1. Cette dernière a été rendue possible grâce à la technique ICP-AES (Spectroscopie d'Emission Atomique Inductivement Couplée de Plasma) [60].

Tableau II.1: Evolution de la composition chimique des différents échantillons modifiés

Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	Rapport molaire SiO ₂ /Al ₂ O ₃
H600-0N	44,71	39,69	0,65	0,45	0,32	0,05	2,01	0,34	1,92
H600-0,5N	57,31	26,46	0,26	0,43	0,17	0,02	1,09	0,11	3,68
H600-3N	72,2	5,15	0,12	0,16	0,12	0,01	0,82	0,25	23,83
H600-5N	73,03	4,59	0,03	0,09	0,30	0,003	0,05	0,16	27,11
H600-7N	73,28	4,49	0,02	0,08	0,26	0,002	0,03	0,14	27,75

Nous remarquons que le traitement acide entraîne une augmentation de la teneur en SiO₂ au détriment de celle de Al₂O₃. Il existe, ainsi, une lixiviation des ions aluminium au fur et à mesure que l'acidité de la solution augmente. La désalumination provoque une augmentation du rapport SiO₂/Al₂O₃, passant, ainsi, de 1,92 à 27,75. La composition chimique change considérablement jusqu'à une concentration 3 N, laquelle est à corrélérer avec la perte de masse. La lixiviation réduit également la teneur en impuretés, telles que CaO, MnO et Fe₂O₃. A titre d'illustration, elle passe de 0,45 à 0,09% pour l'oxyde ferrique. En parallèle, nous avons également mesuré la surface spécifique par la méthode BET. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Aire spécifique

Echantillon	H600-0N	H600-0,5N	H600-3N	H600-5N	H600-7N
S _{BET} (m ² /g)	60,5	115,4	434,0	503,3	364,0

CHAPITRE II : PHOTOCATALYSE DE LA RHODAMINE B

La surface spécifique de l'halloysite calcinée à 600 °C est de 60,5 m²/g. L'attaque avec HCl augmente graduellement la surface jusqu'à 5 N, conduisant à un maximum de 503 m²/g (H600-5N), soit un ratio de 8,3 par rapport à H600. Ceci montre que le départ de Al (phénomène de lixiviation) engendre une augmentation de la surface. La diminution de la surface de H600-7N de 503 à 364 m²/g pourrait s'expliquer par un effondrement de la structure. Suite à ces résultats, notre choix s'est porté sur l'échantillon H600-5N pour l'utiliser en tant que catalyseur dans la photodégradation de la rhodamine B. Ce dernier possède la plus grande surface spécifique. Celle-ci est un paramètre important dans l'activité catalytique. Plus la surface est grande plus l'activité catalytique est meilleure [61].

II.3.2 Optimisation de la quantité de catalyseur

Avant d'entamer la dégradation une optimisation de la quantité de H600-5N s'impose. A cet effet, un volume de 20 ml d'une solution de rhodamine B de concentration de 10 mg/l, a été soumis à l'irradiation par les UV. Le temps de traitement étant fixé à 1 heure, différentes quantités de H600-5N ont été considérées. Les échantillons sont, ensuite, centrifugés pendant 30 minutes et filtrés. La variation du taux de dégradation en fonction de la concentration de H600-5N est illustrée sur la figure II.6. Le taux est calculé d'après la formule :

$$\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

avec :

C_0 : Concentration initiale du polluant (Rh-B)

C_t : Concentration à l'instant t (t= 1h)

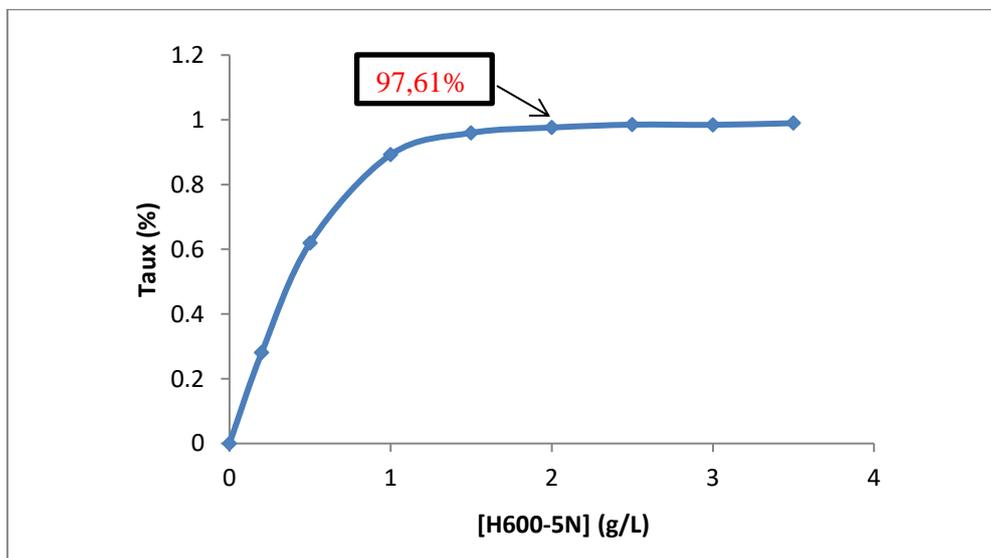


Figure II.5 : Evolution du taux de dégradation de la Rh-B en fonction de la quantité de H600-5N

Nous remarquons que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur. On atteint un palier à 97,61% à partir de 2g/L de H600-5N. Cette concentration sera considérée pour la suite de notre travail.

La photo présentée sur la figure II.6 montre la dégradation de la rhodamine B pour différentes concentrations de H600-5N.

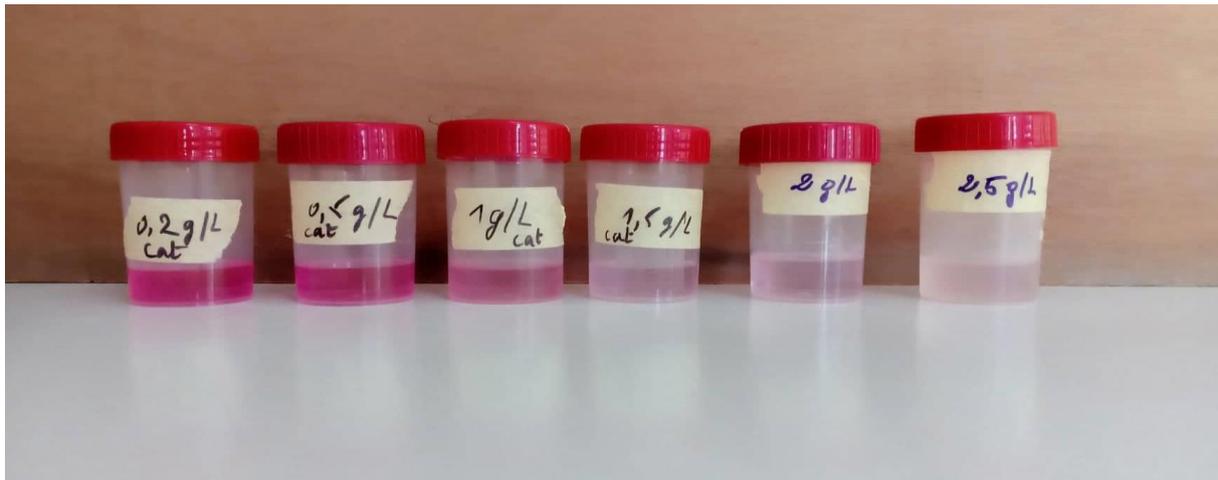


Figure II. 6 : Les échantillons traités en fonction de la quantité de H600-5N

II.3.3 Cinétique de dégradation

Pour chaque expérience, 20 mL de solution contenant une concentration de Rh-B de 10 mg/L (pH= 4,45) ont été mélangés avec une concentration optimisée du catalyseur de 2 g/L. Avant de tester l'activité photocatalytique de H600-5N, le mélange réactionnel a été maintenu à l'obscurité sous agitation continue pendant 1 h pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption et éliminer la contribution de l'adsorption à la dégradation. Après chaque temps d'irradiation, la suspension obtenue est centrifugée pendant 30 minutes ensuite filtrée et analysée par le spectrophotomètre UV/Vis (figure II.7).

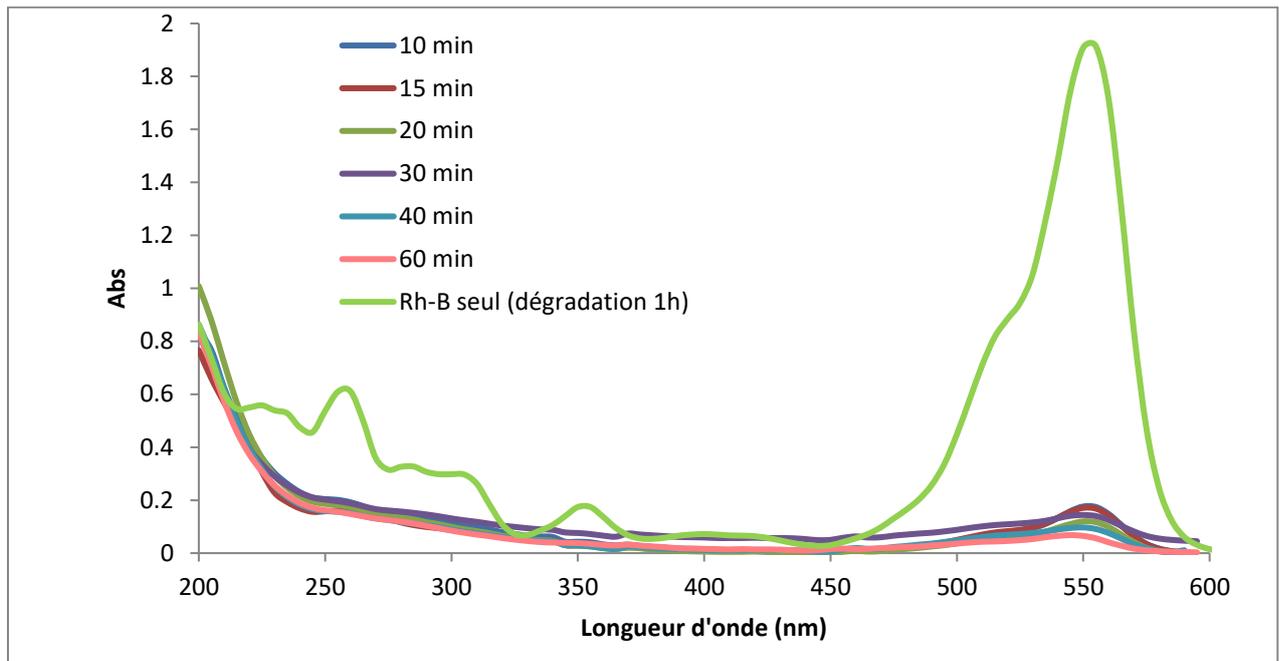


Figure II.7: Spectre d'absorption de Rh-B avant et après dégradation

Les spectres représentés sur la figure II.7, du colorant Rh-B en présence de H600-5N, montrent l'abattement des bandes caractéristiques de Rh-B en fonction du temps d'irradiation. Après 60 minutes de traitement, on observe une nette diminution de la bande dans l'UV à 353 nm caractéristique du squelette de la Rh-B et celle dans le visible à 556 nm responsable de la couleur. A titre comparatif, nous avons reporté le spectre de la Rh-B dans le cas de son dégradation en présence ZnO [48].

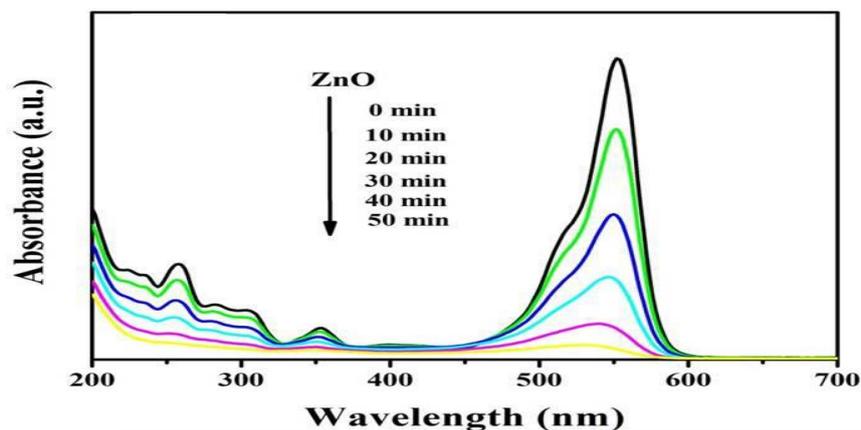


Figure II.8: Spectre d'absorption de Rh-B avant et après dégradation d'après Ni et al. [48]

Nous remarquons que les spectres obtenus par Ni et al, sont identiques aux notre.

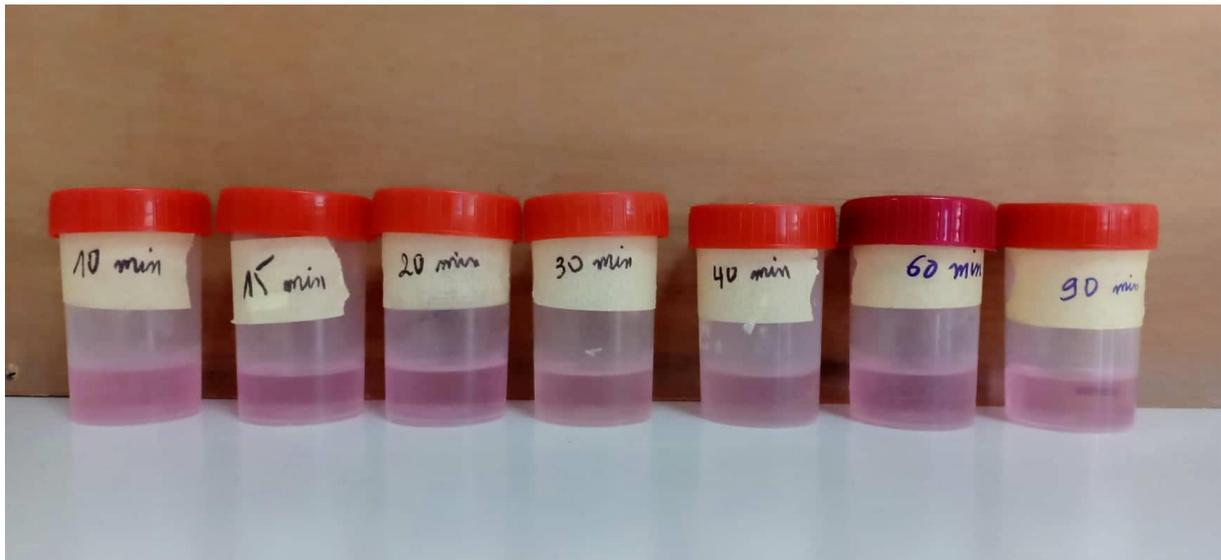


Figure II.9 : Les échantillons traités en fonction du temps

Les spectres de la figure II.7 ont permis de déterminer les concentrations résiduelles après le traitement. Les concentrations calculées à 353 nm et à 553 nm sont représentées sur la figure II.10.

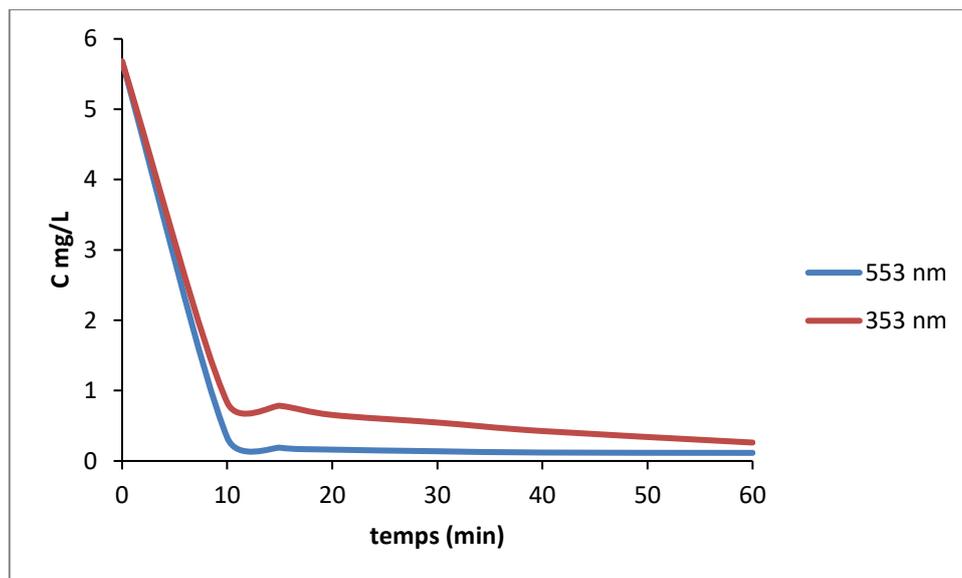


Figure II.10 : Evolution de la concentration en fonction du temps de traitement

L'exposition de la solution de Rh-B au rayonnement UV, en présence de H600-5N, a conduit à une diminution considérable de sa concentration, tout au long du traitement. Il a fallu seulement une heure, pour avoir un taux d'élimination égal à 98 %. En revanche, la photodégradation de la Rh-B en présence de ZrO_2 a nécessité un temps de 80 min pour un taux de 88,5% [61].

II.4 Effet de pH de solution de Rh-B

CHAPITRE II : PHOTOCATALYSE DE LA RHODAMINE B

Vu l'importance de ce paramètre dans la photodégradation catalytique du Rh-B qui peut influencer sur la charge de la surface du photocatalyseur et sur la structure de la molécule du polluant (forme ionique ou forme moléculaire), nous avons étudié son impact sur la photocatalyse de la rhodamine B. Le pH a été ajusté par addition de NaOH (0,1N) pour le milieu basique et HCl (1N) pour le milieu acide. Pour un temps de traitement de 1h, $[H600-5N] = 2g/L$ et $[Rh-B] = 10 mg/L$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.11

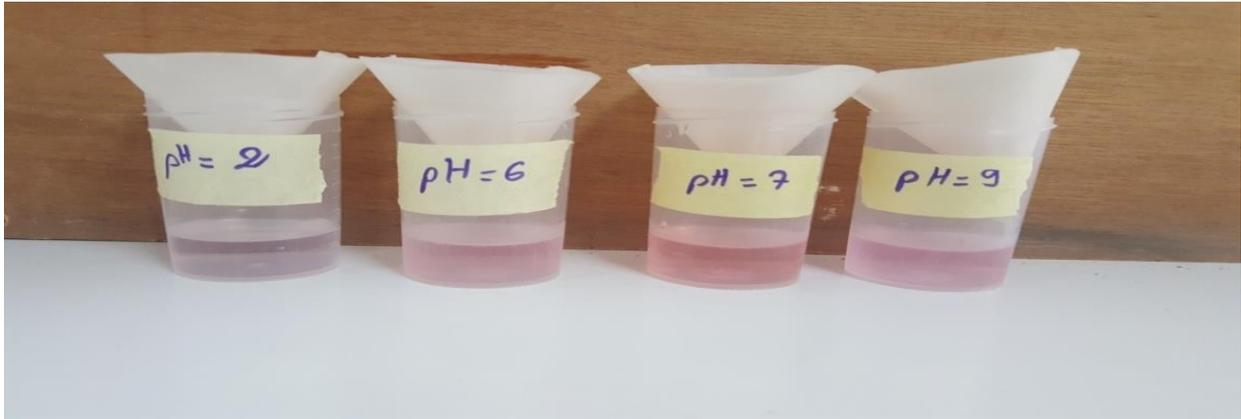


Figure II.11: Effet de pH sur la dégradation de Rh-B

On remarque que pour un pH= 2 la décoloration de la solution est totale. Les valeurs relatives au taux de dégradation pour les différents pH sont représentées sur la figure II.12.

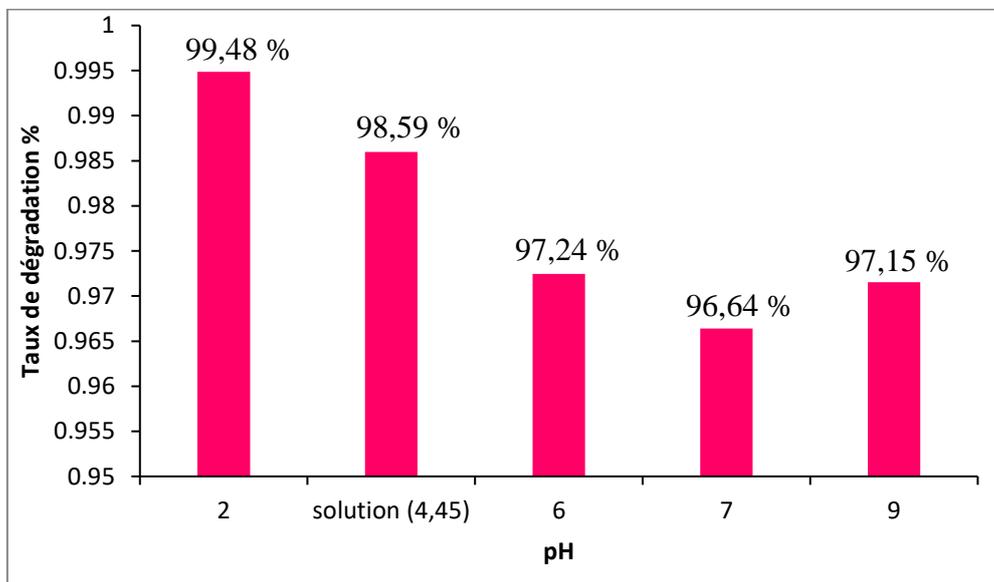


Figure II.12 : Variation du taux de dégradation en fonction d'effet de pH

Le meilleur taux de dégradation soit 99,48% est obtenu pour le pH = 2.

II.4.1 Dégradation de la Rh-B à pH =2

Avant de procéder au traitement du colorant par les UV, au préalable nous avons établi une courbe d'étalonnage correspondant à la solution de pH=2 (figure II.13).

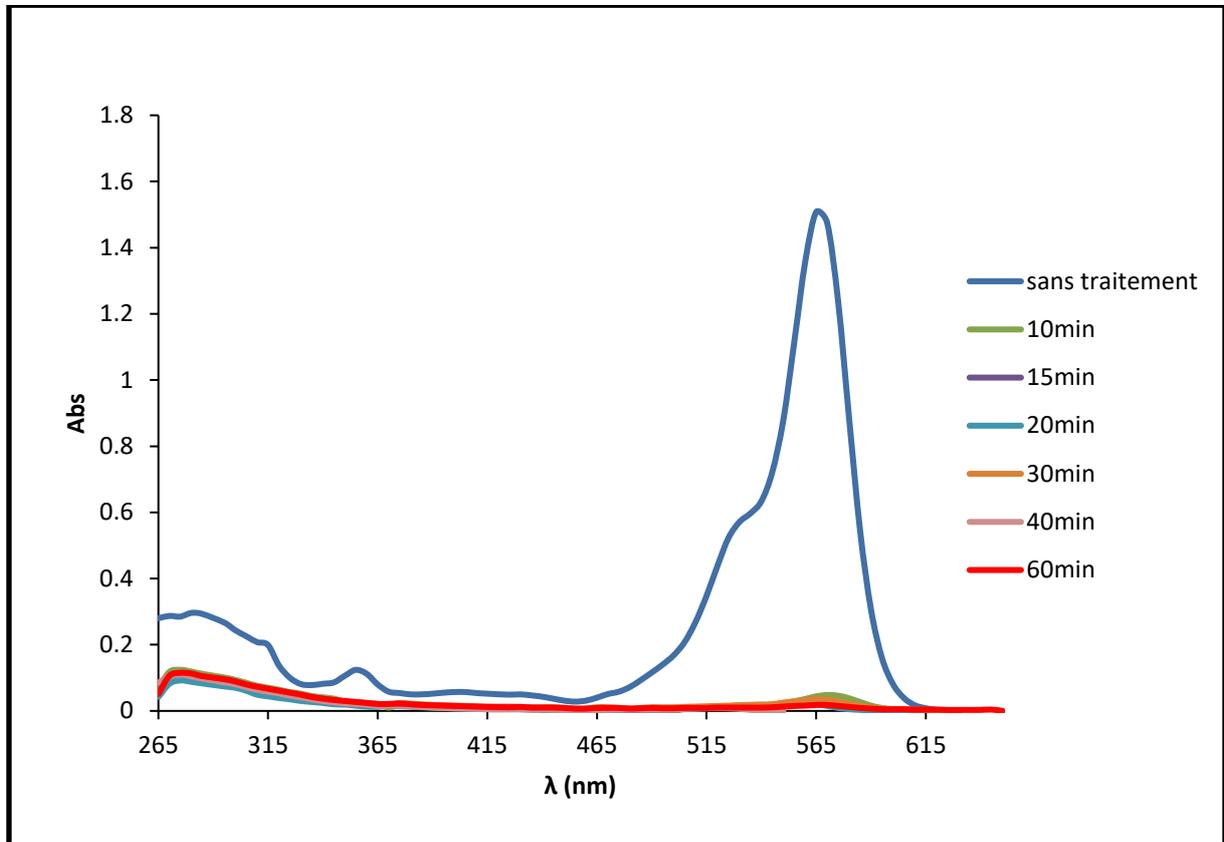


Figure II.13: Spectre d'absorption UV-Visible de Rh-B en présence de H600-5N

Nous remarquons une légère différence à pH=2, la bande à 553 a été décalée vers 556,5 nm et celle à 353 vers 355 nm.

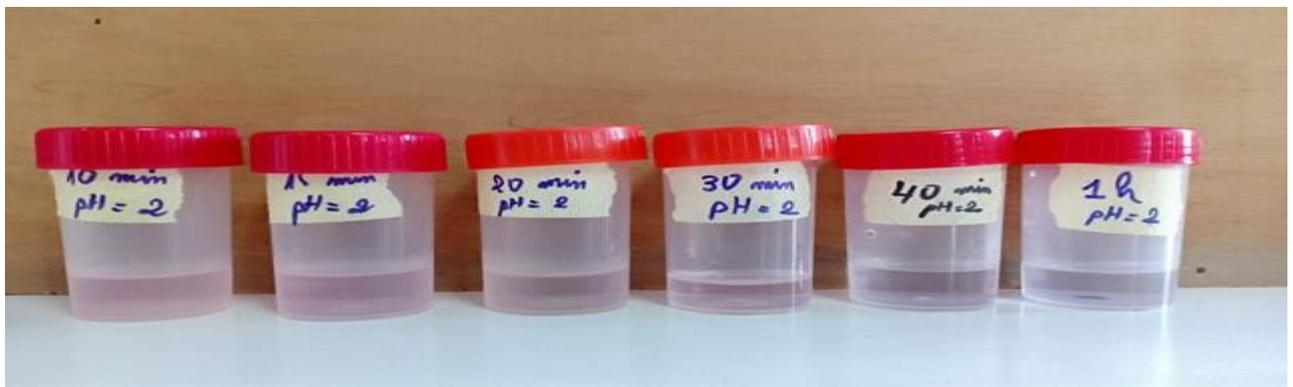


Figure II.14 : Photo représentant les échantillons traités en fonction du temps. A première vue, nous avons obtenu une décoloration totale de la solution de la Rh-B en présence de H600-5N au bout de 60 minutes (figure II.14).

II.4.2 Courbe d'étalonnage à pH=2

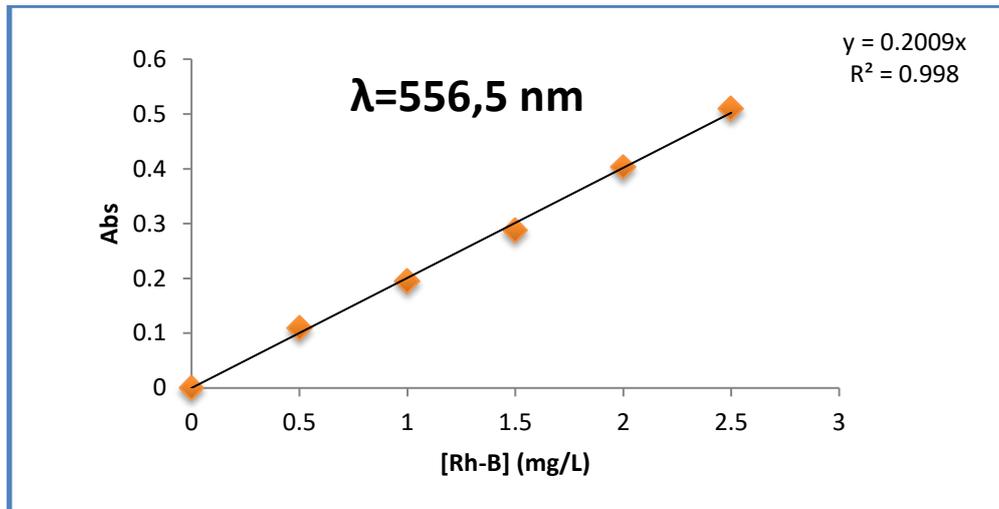


Figure II.15 : Courbe d'étalonnage de Rh-B à pH=2

L'évolution de l'absorbance de Rh-B en fonction de la longueur d'onde est linéaire jusqu'à 2,5 mg/L.

II.5 Effet de la concentration initiale de Rh-B

Pour voir l'influence de la concentration initiale sur la photocatalyse de la Rh-B, nous avons choisi cinq concentrations : 2,5, 5, 10, 15 et 20 mg/L. Chaque solution, additionnée de 2 g/L de H600-5N, a été soumise à l'irradiation UV pendant 1 heure. Au préalable, le pH a été ajusté à 2. La photo de la figure II.16 montre le changement de couleur après traitement.



Figure II.16 : Effet de la concentration initiale du colorant sur la dégradation du Rh-B par le procédé UV/H600-5N

On remarque une décoloration totale pour les échantillons de concentration initiale égale à 2,5 et 5 mg/L. Pour confirmer cette observation, nous avons calculé le taux de dégradation dont les résultats sont regroupés sur la figure II.17

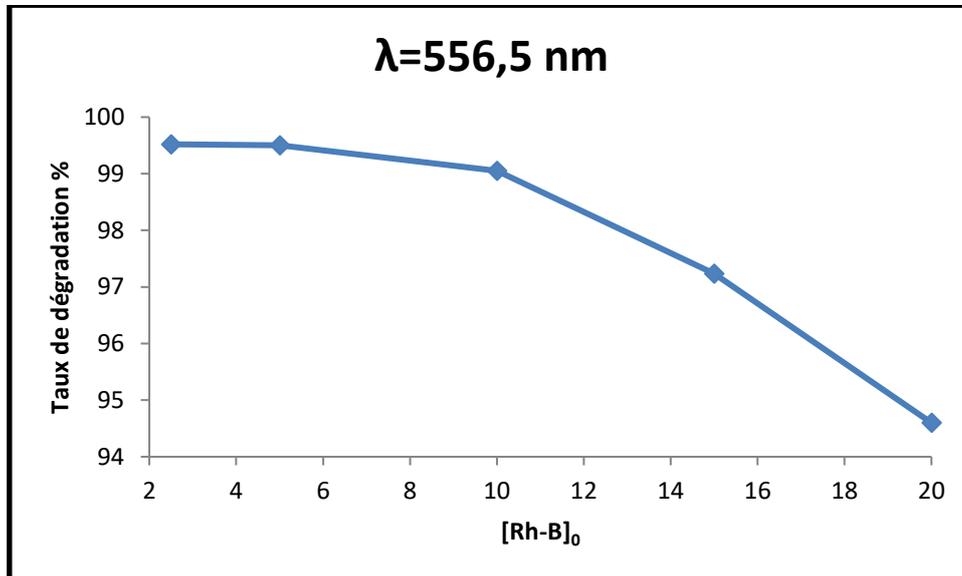


Figure II.17: Variation du taux de dégradation en fonction de la concentration initiale de Rh-B

On remarque que le pourcentage de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de la rhodamine B. Le meilleur taux soit 99,52 % est obtenu pour une concentration de Rh-B égale à 2,5 g/L.

II.5.3 Cinétique de dégradation de Rh-B dans les conditions optimales

Pour une étude comparative entre les concentrations initiales de la Rh-B, nous avons réalisé la dégradation en considérant les concentrations de 2,5 – 20 mg/L. A titre illustratif, nous avons tracé le spectre obtenu pour différents temps de traitement pour une concentration de 2,5 mg/L (figure II.18).

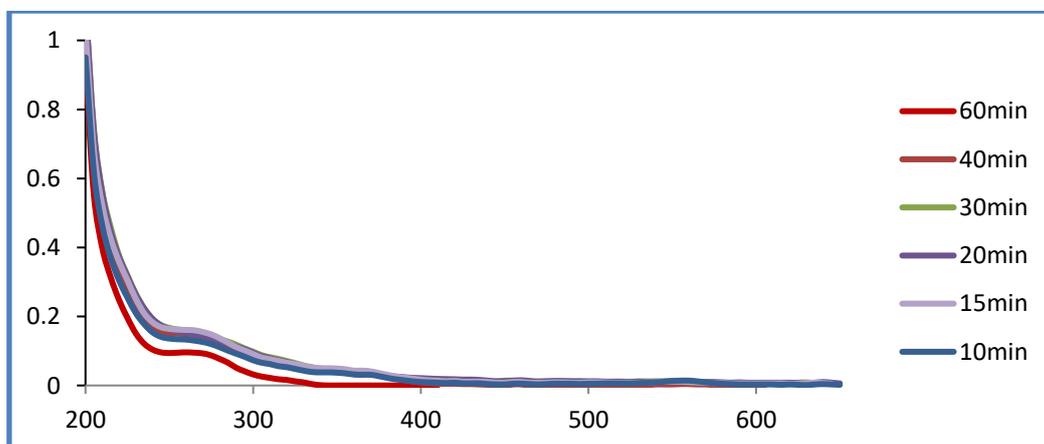


Figure II.18 : Spectre d'absorption de la Rh-B à différents temps de traitement

CHAPITRE II : PHOTOCATALYSE DE LA RHODAMINE B

Le spectre de la Rh-B traitée fait apparaître clairement la disparition totale des bandes caractéristiques à 356 et 556,5 nm.



Figure II.19: cinétique de dégradation ($[Rh-B]=2,5$ mg/L $[H600-5N]=2$ g/L à pH=2)

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction et la loi de vitesse correspondante, nous avons tracé $\ln(v)$ en fonction de $\ln([Rh-B])$. Le tracé est représenté sur la figure II.20.

La loi de vitesse en général s'écrit :

$$v = k[Rh - B]^\alpha \quad (II.2)$$

Avec :

v : vitesse de la réaction

k : Constante de vitesse

$[Rh - B]$: Concentration de la Rh-B à l'instant t

α : Ordre de la réaction

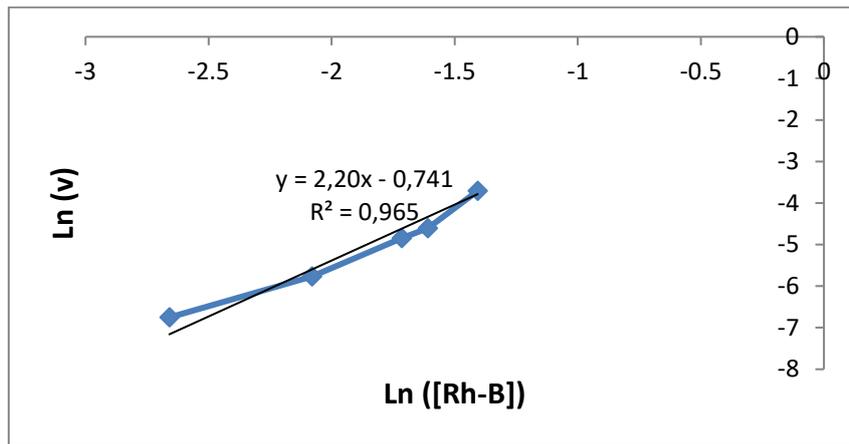


Figure II.20 : Evolution de $\ln(v)$ en fonction de $\ln([Rh-B])$

D'après la valeur de α qui est égale à 2, on peut dire que la photocatalyse de la Rh-B est d'ordre 2. Si c'est le cas le tracé de $\frac{1}{[Rh-B]}$ en fonction du temps doit être linéaire. Les droites, relatives à chaque concentration initiales, obtenues sont illustrée sur la figure II.21.

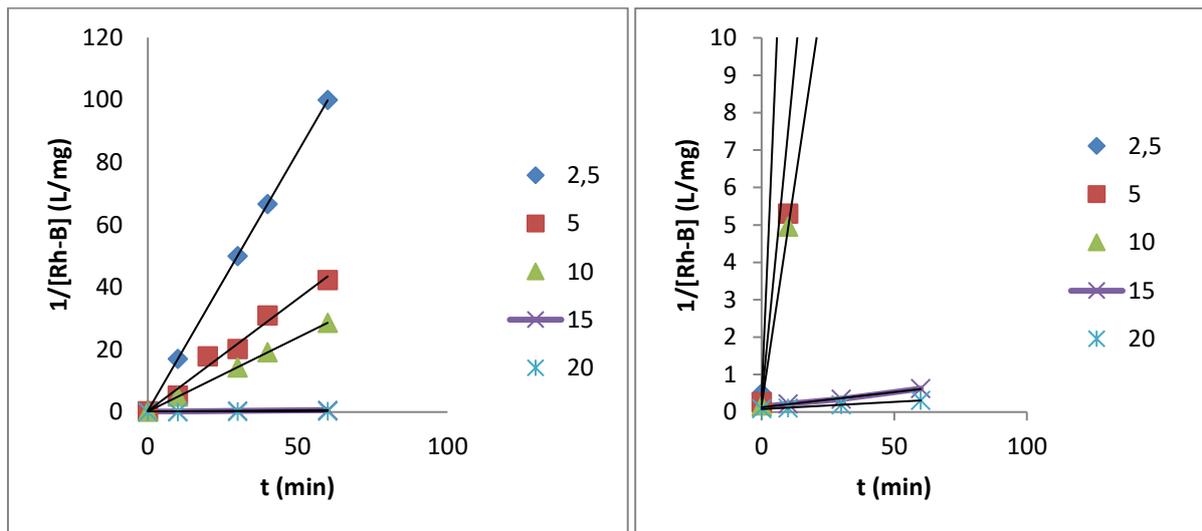


Figure II.21: Evolution de $1/[Rh-B]$ en fonction du temps

D'après les valeurs du coefficient de détermination $R^2 > 0,95$, on peut confirmer que la dégradation de la Rh-B obéit à la loi cinétique d'ordre 2. Un résultat similaire a été obtenu dans le cas de la dégradation d'un certain nombre de colorant dont la rhodamine en présence de ZnO [62] et le dodecylbenzenesulphonate en présence de TiO_2 [63]. L'application du pseudo second ordre s'explique par le fait que la vitesse de la réaction ne dépend pas uniquement de la concentration en polluant mais également de la concentration des intermédiaires réactionnels [64]. Les droites de la figure II.21 correspondent à l'équation :

CHAPITRE II : PHOTOCATALYSE DE LA RHODAMINE B

$$\frac{1}{[Rh-B]} = kt + \frac{1}{[Rh-B]_0} \quad (II.3)$$

Les valeurs de la constante de vitesse sont regroupées dans le tableau II.3.

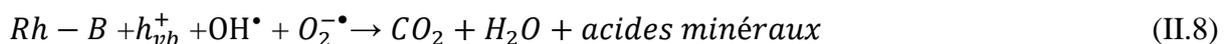
Tableau II.3 : Les valeurs de la constante de vitesse à différentes concentrations de Rh-B

[Rh-B] (mg/L)	2,5	5	10	15	20
K	1,657	0,637	0,473	0,037	0,017
R ²	0,993	0,981	0,994	0,993	0,994
Equation	Y=1,657x+0,419	Y=0,718x+0,316	Y=0,473x+0,184	Y=0,008x+0,127	Y=0,003x+0,078

II.5.4 Activité catalytique de H600-5N

L'activité catalytique de H600-5N est probablement due à sa grande surface spécifique qui offre une grande possibilité pour la production des radicaux OH. En effet, une grande surface permet facilement l'absorption des radiations UV et accélère la génération des radicaux OH responsable de la dégradation de la rhodamine B. Par ailleurs, la Rh-B se comporte comme un donneur d'électron qui sera adsorbé sur la surface de H600-5N et réagira avec l'oxygène adsorbé pour donner le radical superoxyde.

L'irradiation de H600-5N génère des trous fortement oxydants ($h\nu_B^+$) dans la bande de valence et des électrons réducteurs (e_{CB}^-) dans la bande de conduction. Le $h\nu_B^+$ peut oxyder directement la Rh-B ou réagir avec H_2O pour générer les radicaux OH. Les réactions possibles sont comme suit :



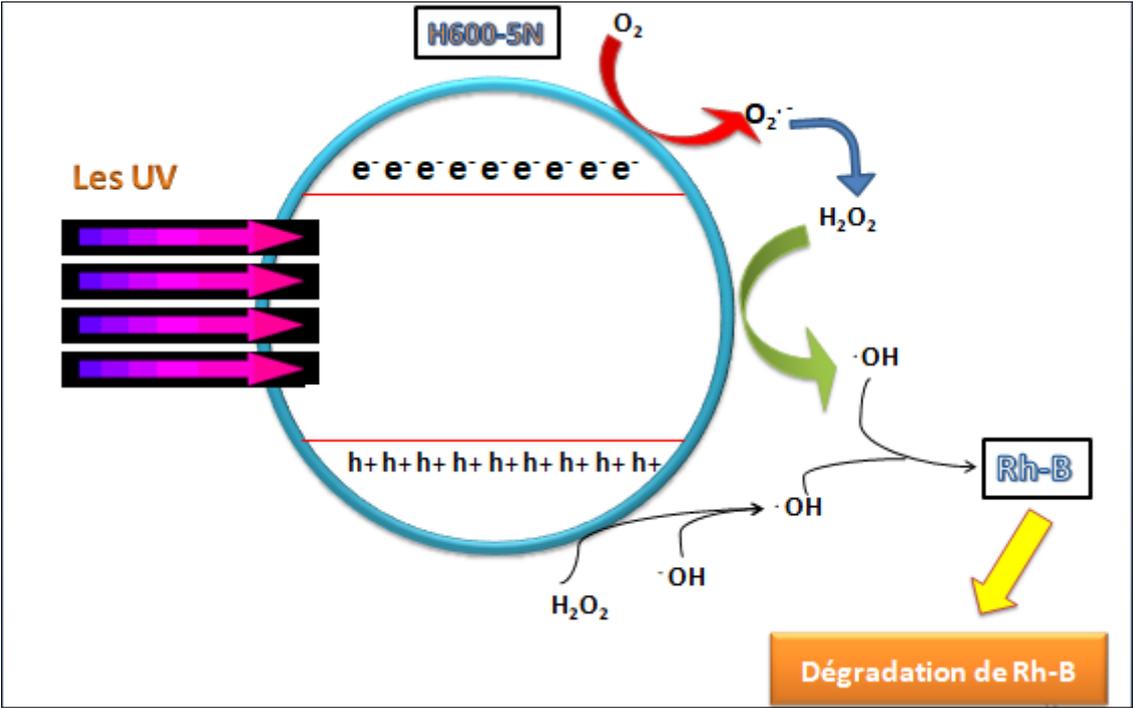


Figure II.22: Mécanisme proposé de la photocatalyse de Rh-B en presence de H600-5N

CONCLUSION

Ce travail avait pour but d'évaluer les performances de l'halloysite en tant que catalyseur. Comme réaction catalytique, nous avons choisi la photodégradation et la rhodamine comme réactif. Au préalable, l'halloysite a subi un traitement thermique à 600 °C suivi d'une attaque par le HCl à 5N.

La calcination de l'halloysite, constituée principalement de SiO₂ et Al₂O₃, à 600 °C conduit à la déshydroxylation c'est à dire au départ de l'eau de surface et interfoliaire. L'attaque acide provoque la désalumination de l'halloysite. L'élimination de l'aluminium engendre une augmentation du rapport Si/Al. Le solide obtenu nommé H600-5N possède une surface spécifique de 503 m²/g, ce paramètre joue un rôle important dans l'activité catalytique.

La dégradation de la rhodamine B en absence de catalyseur n'a abouti à aucun résultat même à 6 heures de traitement. L'élimination de Rh-B en présence de H600-5N conduit à un taux de dégradation de 97% et ce à l'issue d'une heure seulement.

L'effet de la concentration initiale sur la photocatalyse a montré que le taux de dégradation diminue lorsque la concentration augmente. Ce dernier diminue également lorsque le pH augmente de 2 à 11. Ainsi, un taux de dégradation de 99% a été obtenu pour une concentration initiale en colorant égal à 2,5 mg/L et un pH de 2.

L'étude cinétique de dégradation a établi que le modèle de pseudo second ordre convient parfaitement aux données expérimentales. Ceci suggère que la vitesse de réaction n'est pas contrôlée uniquement par la variation de la concentration de la rhodamine B mais également celle des produits intermédiaires.

Au final, l'emploi simultané de la photodégradation et des catalyseurs hétérogènes (H600-5N) permet de dégrader la rhodamine B et également réduire considérablement la

CHAPITRE II : PHOTOCATALYSE DE LA RHODAMINE B

durée de la dégradation. L'avantage de la photocatalyse est le fait qu'il y a une importante production de $\text{OH}\cdot$ provenant du rayonnement UV et du catalyseur. La présence de ces radicaux, en excès, explique la dégradation accélérée de la rhodamine B.

Références bibliographiques

- [1] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Photocatalytic purification and treatment of water and air (1993)
- [2] P.M. Badot, G. Crini; Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés Membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ; Presses Université Franche – Comté (2007) 339.
- [3] P.R. Gogate, A.B. Pandit A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8, (2004) 501-551.
- [4] G. Mascolo, R. Ciannarella, L. Balest, A. Lopez, Effectiveness of UV-based advanced oxidation processes for the remediation of hydrocarbon pollution in the groundwater: A laboratory investigation, *J. Haz. Mat*, 135 (2008) 1138-1145.
- [5] M. Antonopoulou, E. Evgenidou D. Lambropoulou I. Konstantinou, A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media, *Water Res.* 53 (2014) 215-234.
- [6] T. Fotioua, T. M. Triantis, T. Kaloudis, E. Papaconstantinou, A. Hiskia, Photocatalytic degradation of water taste and odour compounds in the presence of polyoxometalates and TiO₂: Intermediates and degradation pathways, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 286 (2014) 1–9.
- [7] J. P. Montañez, C. L. Heredia, E. L. Sham, E. M. F. Torres, Photodegradation of herbicide Metsulfuron-methyl with TiO₂ supported on magnetite particles coated with SiO₂, *J. Env. Chem. Eng.* 6 (2018) 7402-7410.
- [8] S. H. Yun, E. H. Jho, S. Jeong, S. Choi, Y. Kal, S. Cha, Photodegradation of tetracycline and sulfathiazole individually and in mixtures, *Food and Chemical Toxicology* 116 (2018)

108–113.

- [9] J. E. Kim, J. Kuntz, A. Jang, In S. Kim, J. Y. Choi, S. Phuntsho, H. K. Shon, Techno-economic assessment of fertiliser drawn forward osmosis process for greenwall plants from urban wastewater, *Process Safety and Environmental Protection*, 127 (2019) 180-188.
- [10] A. P. Jambers Scandelai, L. C. Filhoa, D. C. Campos Martins, T K. Formicoli de Souza Freitas, J. C. Garcia, C. R. Granhen Tavares, Combined processes of ozonation and supercritical water oxidation for landfill leachate degradation, *Waste Management* 77 (2018) 466-476.
- [11] P.M. Badot, G. Crini, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés Membranaires, bioadsorption et oxydation chimique* ; Presses Université Franche – Comté ; (2007) 339.
- [12] S.E. Chitour, *Chimie des surface, introduction à la catalyse* ; 2ème édition avec complément (1981).
- [13] A. Mills, S.L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1-35.
- [14] N. Guettaï, H. Ait Amar (2005), L. Vulliet et al (2003), H. Sleiman et al (2007), H. Lin et al (2009).
- [15] S. Bouzaida et al (2004), N. Guetaï, Part II (2005), F. Zhan et al. 1998, W. Liu et al (1999), A. Thyagarajan, G. Madras (2007)
- [16] K.M. Schindler, M. Kunst, Charge - carrier dynamics in titania powders, *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 8222-8226.
- [17] S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 81 (1994) 199-203.
- [18] S.P. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂

and ZnO, 31 (2010) 247-249

- [19] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 34 (1999) 1829-1838.
- [20] S.HELALI, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1. France (2012) 196.
- [21] J.M. Herrmann, M.N.I. Mozzanega, P. Pichat, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, *Journal of Photochemistry* 22 (1983) 333-343.
- [22] S. Malato, Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water, Editorial CIEMAT, Madrid, Spain(1999)
- [23] M. Reinholds, Thèse doctorat, Université de haute Alsace (2001).
- [24] S. CAILLERE, S. HENIN, *Minéralogie des argiles*, MassonetCie (1963)
- [25] G. MILLOT, *Géologie des argiles*, Tome1, Masson(1954).
- [26] R. Morel, *Les Sols cultivés*, Techniques et Documentation, Lavoisier, paris (1989).
- [27] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, *Minéralogies des argiles*, 1-2, Masson, Paris (1982).
- [28] A. Baron, A. Bernard, F. X. Deloye, J. Louvrier, J. Millet, R. Sierra, I. Voïnovitch, *L'analyse minéralogique des sols argileux* .Ed .Eyrolles Paris (1971).
- [29] F. E .Bear, Jackson, in *chemistry of the soil*, by litton Educational publishing, Inc. Ed (1964).
- [30] C. A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux*, Eds. Septima (1982).
- [31] E. Castellini et al, *Colloids and surfaces. Physicochem. Eng. Aspects* 329 (2008) 31-37.
- [32] P.Yuan,P. D. Southon,Z. Liu,M. E. R. Green,J. M. Hook,S. J. Antill, C. J. Kepert. *J.Phys. Chem.* 112 (2008) 15742–15751.
- [33] Q. Guanzhou, J. Tao, L. Guanghui ,F. Xiaohui, H. Zhucheng, Activation and removal of silicon in kaolinite bythermochemicalprocess, *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 33

- (2004) 121-128.
- [34] O. ASAO, K. KAZUHISA, O. SUGIO, Porous materials prepared by heating derivatives from halloysite, *J. Materials Science*. 22 (1987) 4541-4545.
- [35] D. M. Jose ´ Daniel, C. de Carvalho Costa Tharsia, M. de Medeiros Antonio, A. P. Carlos, Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite. *Ceramics International*. 36 (2010) 33-38.
- [36] A. Heaton, the chemical industry, 2nd edition (1994)
- [37] S.K. Li, F.Z. Huang, Y. Wang, Y.-H. Shen, L.-G. Qiu, A.-J. Xie, S.-J. Xu, Magnetic Fe₃O₄@C@Cu₂O composites with bean-like core/shell nanostructures: synthesis, properties and application in recyclable photocatalytic degradation of dye pollutants, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 7459.
- [38] A. Safavi, S. Momeni, Highly efficient degradation of azo dyes by palladium/hydroxyapatite/Fe₃O₄ nanocatalyst, *J. Hazard. Mater.* (2012) 125-131.
- [39] R.A. Goyer, M.A. Lehlmen, Toxicology of trace elements. Edition John Wiley and Sons (1977)
- [40] J. Shi, L. Chen, Determination of rhodamine B in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. *Analytical Methods* 6 (2014) 8627.
- [41] S.K. Srivastava, G. Bhattacharjee, R. Tyagi, N. Pant, N. Pal, Studies on the removal of some toxic metal ions from aqueous solutions and industrial waste. Part I ;Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminium oxide (2008)
- [42] L. Jiang, Y. Zhang, M. Zhou, L. Liang K. Li, Oxidation of Rhodamine B by persulfate activated with porous carbon aerogel through a non-radical mechanism a non-radical mechanism, *J. Hazard. Mater.*, 358 (2018) 53-61.

- [43] M. Sharma, J. Singh, S. Basu, Efficient metal ion adsorption and photodegradation of Rhodamine-B by hierarchical porous Fe-Ni@SiO₂ monolith, *Microchem. J.* 145 (2019) 708–717.
- [44] S. Guo, Z. Yang, Z. Wen, H. Fida, G. Zhang, J. Chen, Reutilization of iron sludge as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of Rhodamine B: Role of sulfur and mesoporous structure, *J. Colloid Interf. Sci.* 532 (2018) 441-448.
- [45] B. Cuiping, X. Xianfeng, G. Wenqi, F. Dexin, X. Mo, G. Zhongxue, X. Nian, Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process advanced oxidation process, *Desalination* 278 (2011) 84-90.
- [46] J. Wang, Z. Jiang, Z. Zhang, Y. Xie, X. Wang, Z. Xing, R. Xu, X. Zhang, Sonocatalytic degradation of acid red B and rhodamine B catalyzed by nano-sized ZnO powder under ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 768-774.
- [47] A.A. Isaria, A. Payana, M. Fattahi, S. Jorfi, B. Kakavandi, Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO₂ anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO₂/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies, *Applied Surf. Sci.* 462 (2018) 549-564.
- [48] Y. Ni, D. Wang, Y. Jiang, Y. Gao, X. Zhu, H. Zhang, Raspberry-like monodispersity ZnO microspheres for photodegradation of rhodamine B, *Mater. Res. Bull.* 99 (2018) 37-44.
- [49] S. K. Yadav, P. Jeevanandam, Synthesis of Ag₂S-TiO₂ Nanocomposites and Their Catalytic Activity towards Rhodamine B Photodegradation, *Journal of Alloys and Compounds*, 649 (2015) 483-490.)
- [50] E. M. Rangel, C. C. Nogueira de Melo, F. M. Machado, Ceramic foam decorated with ZnO for photodegradation of Rhodamine B dye, *Boletín de la Sociedad Española de*

Cerámica y Vidrio, 58 (2019) 134-140.

- [51] C. Li, Z. Sun, W. Huang, S. Zheng, Facile synthesis of g-C₃N₄ /montmorillonite composite with enhanced visible light photodegradation of rhodamine B and tetracycline, *J. Taiwan Insti Chem Eng*, 66 (2016) 363-371.
- [52] T. K. Ghorai, N. Biswas, Photodegradation of rhodamine 6G in aqueous solution via SrCrO₄ and TiO₂ nano-sphere mixed oxides, *J. Mater. Res. Technol.* 2 (2013) 10-17.
- [53] F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Characterization and application of heat-treated and acid-leached halloysites in the removal of malachite green: adsorption, desorption, and regeneration studies, *Desal. Wat. Treat.* 57 (2016) 14609–14621.
- [54] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cadmium(II) and lead(II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite, *Desal. Wat. Treat.* 113 (2018) 213–226.
- [55] K. Belkassa, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, J.D. Comparot, A. Khelifa, Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 421 (2013) 26– 33.
- [56] M. Ayoub, A.Z. Abdullah, Diglycerol synthesis via solvent-free selective glycerol etherification process over lithium-modified clay catalyst, *Chem Eng. J.* 225 (2013) 784–789.
- [57] P. V. Nidheesh, Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review, *RSC Adv.*, 5 (2015) 40552-40577.
- [58] R. Wang, G. Jiang, Y. Ding, Y. Wang, X. Sun, X. Wang, W. Chen, Photocatalytic

- Activity of Heterostructures Based on TiO₂ and Halloysite Nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 4154–4158.
- [59] S. Kadi, Etude des propriétés structurales, texturales et applications d'une argile de type 1:1 traitée thermiquement, thèse de doctorat, Université de Mostaganem (2013).
- [60] F. Bessaha, Modification thermique, chimique et application d'une argile de type 1:1 à la coadsorption de colorants, thèse de doctorat, Université de Mostaganem (2016).
- [61] S. Wang, H. Niu, J. Wang, T. Chen, G. Wang, Preparation and catalytic property of Pb-Zr mixed oxides for methyl phenyl carbonate disproportionation to synthesize diphenyl carbonate, *J. Alloys and Comp.* 777 (2019) 18-25.
- [62] S. Rani, M. Aggarwal, M. Kumar, S. Sharma, D. Kumar, Removal of methylene blue and rhodamine B from water by zirconium oxide/graphene, *Wat. Sc.* 30 (2016) 51-60
- [63] Y.H. Chiu, T.F. M. Chang, C.Y. Chen, M. Sone, Y.J. Hsu, Review : Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts, *Catalyst* 9 (2019) 398-430.
- [64] M. Sanchez, M. J. Rivero, I. Ortiz, Kinetics of dodecylbenzenesulphonate mineralisation by TiO₂ photocatalysis, *Appl. Catal. B: Env.* 101 (2011) 515–521.
- [65] L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, V. Belgiorno, Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, *wat. Res.* 43 (2009) 979 – 988.

