



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT 3^{ème} cycle

SPECIALITE : GENIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Par

M^{elle} BENYAMINA IMANE

**CONTRIBUTION A L'ELIMINATION DE POLLUANTS
ORGANIQUES A PARTIR DE SOLUTIONS AQUEUSES PAR LA
PHOTO-CATALYSE HETEROGENE**

Soutenue le 13/12/2020 devant le jury composé de :

Président	KHELIFA Amine	Professeur	U. Mostaganem
Examineur	AZIZ Abdallah	Professeur	U. Mostaganem
Examineur	HASNAOUI Abdelkrim	Professeur	Université d'Oran 1
Examineur	BENHAMOU Abdellah	Professeur	UST-Oran
Examineur	DRIOUCH Aouatef	MCA	U. Mostaganem
Rapporteur	BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	U. Mostaganem

2019/2020

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

A ma chère maman Zohra & mon cher papa Abed

, pour leurs encouragements et sacrifices,

A mes frères Aoued et Daddy,

A mes soeurs: Mimi, Moya, Khadija & Fethia,

A ma chère nièce Maria-Imane

A mes amis et à tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée

de la réalisation de ce travail au niveau de laboratoire de

valorisation des matériaux

REMERCIEMENT

En premier lieu, je remercie Allah le Tout Puissant et mes parents, de m'avoir accordé la volonté et le courage afin de réaliser ce travail. A la mémoire du feu professeur **OUALI Mohand Said** qui nous a quittés le 13 février 2011.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, sous la direction de Professeur **BENTOUAMI Abdelhadi** aucun remerciement ne pourra exprimer ma profonde gratitude et mon grand estime envers mon tuteur et j'ai le privilège de travailler sous sa direction. La motivation et les connaissances scientifiques qu'il m'a transmises ainsi sa disponibilité sur le plan expérimental et scientifique m'ont permis d'avancer et d'apprendre toujours plus tout au long de ce parcours, étant dit je tiens à lui remercier de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier Monsieur **Bruno BOURY** professeur et chercheur au laboratoire de chimie moléculaire et organisation du solide (CMOS) de l'université de Montpellier II pour son précieux aide qui m'a apporté dans la caractérisation de matériaux préparés

Je tiens à remercier Monsieur **KHELIFA Amine**, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse. Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont voulu expertiser ce travail :

Monsieur **HASNAOUI Abdelkrim**, Professeur de l'université d'Oran, Monsieur **BENHAMMOU Abdallah**, Professeur à l'université Des Sciences et de la Technologie (USTO), Madame **DRIOUCH Aouatef**, Maître de conférences « A » à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem et Monsieur **AZIZ Abdallah**, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Je tiens à remercier Madame **BENALIOUA Bahia** et Madame **MANSOUR Meriem** pour leur aide non seulement pour le travail, mais aussi pour leur amabilité, leur grande disponibilité, leurs encouragements, leur soutien et leurs précieux conseils. Mes remerciements particuliers s'adressent à tous les membres du laboratoire de valorisation des matériaux surtout à Madame **Daoud Meriem**, ingénieur de laboratoire de recherche de « Valorisation des Matériaux ».

En fin, je remercie toute personne qui de près ou de loin a contribué à la réalisation de ce travail.

*La chose la plus vrai en nous, c'est notre Capacité
de créer, d'endurer, de surmonter, de
transformer, d'aimer et de dépasser nos
souffrances.*

Ben Okri

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans l'optimisation des catalyseurs pour un traitement des solutions colorantes par la photocatalyse hétérogène (sous la lumière visible et solaire). L'objectif de ce travail est de comparer les efficacités photocatalytiques des semi-conducteurs synthétisés dans le but de développer un photocatalyseur exploitant efficacement la région visible et d'améliorer les paramètres clés régissant les réponses photocatalytiques.

Dans cette optique, l'étude a été divisée en deux parties, la première tranchée a été menée sur une comparaison entre deux méthodes de synthèse du composite $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ déposé sur de la laine de verre, ce dernier a été réalisé par voie de synthèse en couches à double hydroxyde (LDH) suivie d'un traitement à 450°C . Les matériaux obtenus ont été caractérisés par ATG, DRS, DRX, MEB, BET, XPS et UV-visible. Les résultats de la caractérisation ont montré deux structures identifiées: LDH et $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ avec et sans laine de verre avant traitement thermique. Le composite $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ a été obtenu après traitement à 450°C ; cependant, la synthèse solvothermale avec la laine de verre semblerait être plus meilleure que l'hydrothermale. En effet, le matériau préparé par solvothermale déposé sur la laine de verre puis traité à 450°C présente une bonne cristallinité, une surface spécifique élevée et une énergie de bande interdite inférieure à celle des matériaux synthétisés par la voie hydrothermale. De plus, ce matériau a montré une efficacité photocatalytique de 20 min pour une décoloration totale du carmin indigo (CI), c'était le meilleur temps de décoloration obtenu par rapport aux autres matériaux préparés et à ceux de la littérature.

La seconde partie d'étude expérimentale se focalise sur un matériau composite $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$, sa synthèse est de type solvothermale suivie d'un traitement thermique à 550°C . Les nano-composites élaborés ont été soumis à des différentes caractérisations tels que ; ATG, BET, MEB, DRX et EDX. L'efficacité photocatalytique a été évaluée dans la dégradation d'un polluant organique la rhodamine B (RhB) sous la lumière solaire en comparaison avec un matériau de référence ($\text{TiO}_2\text{-P25}$). Le diffractogramme du matériau calciné a montré la présence des phases (anatase et rutile) de TiO_2 ainsi que la phase monoclinique de Bi_2WO_6 . Les cinétiques de la photo-décoloration est plus rapide avec $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ qu'avec $\text{TiO}_2\text{ P25}$. En effet, une décoloration complète a été obtenue après 40 min et 120 min en présence de $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ et $\text{TiO}_2\text{ P25}$ respectivement.

Les deux nano-composites ont montré une stabilité photocatalytique élevée après cinq utilisations.

Mots-clés: Photo-catalyseur, composite $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ -laine de verre, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$, lumière visible et solaire, carmin indigo, Rhodamine B, solvothermal-hydrothermal.

Abstract

This thesis is a part of the optimization of catalysts for a treatment of coloring solutions by heterogeneous photocatalysis (under visible and solar light). The objective of this work is to compare the photo-catalytic efficiencies of synthesized semiconductors in order to develop a photo-catalyst effectively exploiting the visible region and to improve the key parameters replaying to the photo-catalytic responses.

In this perspective, the study was divided into two parts, the first trench was conducted on a comparison between two methods of synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ composite deposited on glass wool, and the latter was made by synthesis in double hydroxide (LDH) layers followed by treatment at 450°C . The materials obtained were characterized by ATG, DRS, XRD, SEM, BET, XPS and UV-visible. The results of the characterization showed two identified structures: LDH and $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ with and without glass wool before heat treatment. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ composite was obtained after treatment at 450°C ; however, solvothermal synthesis with glass wool would appear to be better than hydrothermal. Indeed, the material prepared by solvothermal deposited on the glass wool and then treated at 450°C has a good crystallinity, a high specific surface area and lower band gap energy than materials synthesized by the hydrothermal voice. In addition, this material showed a photocatalytic efficiency of 20 min for a total discoloration of indigo carmine (IC), it was the best time of discoloration obtained compared to other materials and those of the literature.

The second part of the experimental study focuses on a material composite $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$, its synthesis is the solvothermal type followed by a heat treatment at 550°C . The elaborate nano-composites are submitted to different characterizations such as; ATG, BET, SEM, XRD and EDX. Photo-catalytic efficiency was evaluated in the degradation of an organic pollutant rhodamine B (RhB) under sunlight compared to a reference material ($\text{TiO}_2\text{-P25}$). The diffraction pattern of the material calcined shows the presence of the TiO_2 (anatase and rutile) phases as well as the monoclinic phase of Bi_2WO_6 . The kinetics of photo-fading and is faster with $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ than with $\text{TiO}_2\text{ P25}$. Indeed, a complete discoloration was obtained after 40 min and 120 min in the presence of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{ P25}$ respectively.

Both of nano-composites showed high photocatalytic stability after five uses.

Keywords: Photo-catalyst, composite $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ -glass wool, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$, visible and solar light, carmine indigo, Rhodamine B, solvothermal-hydrothermal.

ملخص

هذه الأطروحة تناقش تحسين المحفزات لمعالجة المحاليل الملوثة عن طريق التنشيط الضوئي الغير متجانس (تحت الضوء المرئي والشمسي). الهدف من هذا العمل هو مقارنة فعالية المنشطات الضوئية المركبة، بهدف تطوير منشط ضوئي يستغل المنطقة المرئية بفعالية وتحسين المعايير الأساسية التي تحكم الاستجابات الخاصة بعملية التنشيط الضوئي. في هذا المنظور ، تم تقسيم الدراسة إلى جزأين، الجزء الأول عبارة عن مقارنة بين طريقتين لتحضير المركب بناء على أكسيد الزنك المودع على الصوف الزجاجي ، وقد تم إجراء هذا الأخير استعمال طريقة جديدة لتحضير الهيدروكسيد الثنائي الورقي تليها المعالجة تحت درجة حرارة 450 درجة مئوية. المواد التي تم الحصول عليها اجرينا لها التحاليل الفيزيوكيميائية وأظهرت النتائج أن المادة المصنعة التي تم تحضيرها بطريقة solvothermal المودعة على الصوف الزجاجي و التي تم معالجتها عند 450 درجة مئوية تحتوي على تبلور جيد ، ومساحة سطح محددة عالية وطاقة فجوة شريط أقل من المادة المصنعة بطريقة hydrothermale، بالإضافة إلى ذلك، أظهرت هذه المادة فعالية المنشط الضوئي للحصول على معالجة الملوث اللوني نيلي كارمين (CI) بعد مدة 20 دقيقة، و تعد أفضل نتيجة تم الحصول عليها مقارنة بالمواد المصنعة الأخرى وتلك الموجودة في المراجع.

يركز الجزء الثاني من الدراسة التجريبية على مادة مصنعة بناء على ثاني أكسيد التيتانيوم تم تحضيرها بطريقة solvothermal متبوعاً بمعالجة حرارية عند 550 درجة مئوية، ثم خضعت الى تحاليل فيزيوكيميائية. تم تقييم فعالية المنشط الضوئي في معالجة الملوث العضوي رودامين ب (RhB) تحت أشعة الشمس بالمقارنة مع ثاني أكسيد التيتانيوم التجاري. النتائج المتحصل عليها أثبتت النجاعة الطريقة و ذلك بتسجيل مردود معالجة يقدر ب 100% بعد 40 دقيقة فيما يخص المركب المصنع بعد 120 دقيقة بالنسبة لثنائي أكسيد التيتانيوم التجاري. أظهرت نتائج كلا المركبين استقرار فعالية التنشيط الضوئي بعد خمسة استخدامات.

الكلمات المفتاحية: محفز ضوئي ، $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ -الصوف الزجاجي، $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$. الضوء المرئي والشمسي ، نيلي كارمين ، رودامين ب ، solvothermal-hydrothermal.

Table des Matières

REMERCIEMENT	
RESUME.....	
ABSTRACT.....	
ملخص.....	
TABLE DES MATIERES	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES POLLUANTS ET LEURS TRAITEMENTS	
CONVENTIONNELS ET AVANCES	4
I-1. INTRODUCTION	4
I-2. DEFINITION D'UN POLLUANT :.....	5
I-3. LA POLLUTION AQUATIQUE :	5
I-4. LES PRINCIPAUX TYPES DE POLLUANTS, LEURS SOURCES & LEUR IMPACT	5
I-5. LES DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT DES AQUA-POLLUTIONS :.....	8
I-5.1. PROCEDES BIOLOGIQUES.....	8
I-5.2. PROCEDES PHYSIQUES/PHYSICO-CHIMIQUE	8
I-5.3. PROCEDES CHIMIQUES.....	9
a) <i>Les méthodes de récupération</i>	9
b) <i>Les méthodes d'oxydation classiques</i>	9
I-6. GENERALITE SUR PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA).....	10
I-7. LES ESPECES RADICALAIRES	10
I-7.1. LA FORMATION DES RADICAUX	10
1-7.2. REACTIVITE ET MECANISME DU RADICAL HYDROXYLE :.....	11
I-8. LES DIFFERENTS TYPES DES TECHNIQUES D'OXYDATION AVANCEE	13
I-8.1. PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE CHIMIQUE EN PHASE HOMOGENE	13
a) <i>Procédé Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})</i>	13
b) <i>Couplage H_2O_2/O_3 (peroxonation)</i>	14
I-8.2. LES PROCEDES D'OXYDATION DE NATURE PHYSIQUE.....	15
a) <i>La sonolyse (irradiation par les ultrasons)</i>	15
b) <i>Radiolyse</i>	17
I-8.3. LES PROCEDES D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE	18

a) Oxydation anodique	18
b) Electro-Fenton	18
I-8.4. LES PROCEDES PHOTOCHIMIQUES	20
a) Procédé de photolyse.....	20
b) Procédé de photo-Fenton	20
c) Photolyse de peroxyde d'hydrogène (Couplage H_2O_2/UV)	21
d) Photolyse de l'ozone (Couplage O_3/UV).....	22
e) Photo-peroxonation (Couplage $H_2O_2/O_3/UV$).....	22
f) Photocatalyse hétérogène.....	23
CHAPITRE II : LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE ET SES APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES	24
II-1. INTRODUCTION	24
II-2. GENERALITE SUR LE SEMI-CONDUCTEUR	25
II-3. PRINCIPE ET MECANISME DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE	27
II-3.1. PRINCIPE	27
II-3.2. MECANISME REACTIONNEL DES ESPECES ADSORBES.....	27
II-3.3. RECOMBINAISON DES CHARGES PHOTO-INDUITES	29
II-4. FACTEURS INFLUENÇANT LE PROCEDE DE PHOTOCATALYSE.....	29
II-4.1. PARAMETRES INTRINSEQUES.....	29
a) La structure cristalline et les propriétés optiques.....	29
b) La porosité et la surface spécifique	31
II-4.2. PARAMETRES EXTRINSEQUES	31
a) L'oxygène dissous	31
b) Le pH de la solution	31
c) La température.....	32
d) La concentration en catalyseur.....	32
e) Effet de concentration de polluant	32
f) L'intensité du flux lumineux.....	33
II-5. APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES	33
II-5.1. APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES.....	33
a) Traitement de l'eau	33
b) Traitement de l'air.....	34
II-5.2. APPLICATION ENERGETIQUE.....	35
a) Production d'Hydrogène.....	35
b) La réduction du CO_2	37
II-6. LES AVANTAGES DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE	39

II-7. OPTIMISATION DES PHOTOCATALYSEURS	39
II-7.1 CHOIX DU SEMI-CONDUCTEUR PHOTOACTIF	39
II-7.2. ELARGISSEMENT DU SPECTRE D'ABSORPTION DE PHOTOCATALYSEUR VERS LE VISIBLE	40
a) <i>Dopage par les cations métalliques</i>	41
b) <i>Dopage par les anions non-métalliques</i>	42
c) <i>Semi-conducteur composite</i>	42
II-7.3. VOIES DE SYNTHÈSE DES SEMI-CONDUCTEURS	43
 CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS D'UN COMPOSITE SEMI-CONDUCTEUR A BASE DE	
ZNO.....	45
 III-1. INTRODUCTION	45
 III-2. MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	46
III-2.1. SYNTHÈSE HYDROTHERMALE :.....	47
III-2.2. EFFET DU RAPPORT MOLAIRE Zn/Bi	47
III-2.3. EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION.....	48
III-2.4. SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE	49
III-2.5. EFFET DE LA MASSE DU SUPPORT (LA LAINE DE VERRE)	50
III-2.6. SYNTHÈSES SOLVOTHERMALE ET HYDROTHERMALE SUR LA LAINE DE VERRE	50
 III-3. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	53
III-3.1. ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)	53
III-3.2. MESURE DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE (BET)	53
III-3.3. DÉTERMINATION DE LA CRISTALLINITÉ PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	54
III-3.4. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	55
III-3.5. SPECTROSCOPIE DES PHOTO-ÉLECTRONS INDUITS PAR RX	55
III-3.6. SPECTROSCOPIE DE RÉFLEXION DIFFUSE UV-VIS DRS	56
 III-4. RESULTATS ET DISCUSSION.....	56
III-4.1. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX PRÉPARÉS	56
a) <i>Analyse thermogravimétrique</i>	56
b) <i>Mesure de la surface spécifique</i>	57
c) <i>Diffraction des rayons X</i>	59
d) <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	62
e) <i>Analyses par spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)</i>	65
f) <i>Analyse par spectroscopie de réflexion diffuse UV-visible</i>	67
 CHAPITRE IV : SYNTHÈSE & CARACTÉRISATIONS D'UN COMPOSITE SEMI-CONDUCTEUR A BASE DE TiO₂	
.....	69

IV-1. INTRODUCTION	69
IV-2. PRODUITS ET SYNTHESE	70
IV-2.1. PRECURSEURS ET SOLUTIONS UTILISES	70
IV-2.2. PREPARATION DU COMPOSITE W-BI-TI	70
IV-2.3. EFFET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION	71
IV-3. RESULTATS ET DISCUSSION DES CARACTERISATIONS DE MATERIAU PREPARE.....	72
IV-3.1. PAR ATG	72
IV-3.2. ANALYSE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE	73
IV-3.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	75
IV-3.4. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE	76
IV-3.5. SPECTROSCOPIE DE RAYON X	78
IV-3.6. SPECTRE DE PHOTOLUMINESCENCE DE W-BI-TI	79
 CHAPITRE V : PHOTODEGRADATION DE CARMIN INDIGO PAR Bi_2O_3-ZNO SOUS L'IRRADIATION	
VISIBLE : ETUDE COMPARATIVE.	81
V-1. INTRODUCTION	81
V-2. MATERIELS ET METHODES.....	82
V-2.1. ETUDE D'ADSORPTION	83
a) <i>Cinétique d'adsorption</i>	83
b) <i>Modélisation de la cinétique d'adsorption</i>	84
c) <i>Isotherme d'adsorption</i>	85
V-2.2. ETUDE DE PHOTODECOLORATION	86
a) <i>Cinétique de photo-décoloration</i>	86
b) <i>Modélisation de la photo-décoloration.</i>	86
V-3. RESULTATS ET DISCUSSION :	87
V-3.1. ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE.....	87
V-3.2. EFFET DU RAPPORT EN MASSE DES MATERIAUX.....	88
V-3.3. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES MATERIAUX SYNTHETISES :	89
V-3.4. SUIVI D'ADSORPTION VIS-A-VIS DE CARMIN INDIGO	90
a) <i>Etude du cinétique d'adsorption</i>	90
b) <i>Modélisation de la cinétique d'adsorption</i>	91
c) <i>Isotherme d'adsorption</i>	92
d) <i>Modélisation de l'isotherme d'adsorption</i>	93
V-3.5. SUIVI DE PHOTO-DECOLORATION DU CARMIN INDIGO	96
a) <i>Effet de la photolyse</i>	96
b) <i>Cinétique de la photo-décoloration du Carmin indigo</i>	97

c) <i>Modélisation de la cinétique de la photodégradation de Carmin Indigo</i>	98
V-3.6. ETUDE DE REUTILISATION DES PHOTOCATALYSEURS	100
V-3.7. IDENTIFICATIONS DES ESPECES ACTIVES	101
V-3.8. EFFET DU PH DE LA SOLUTION SUR LA PHOTODEGRADATION DU CARMIN INDIGO	102
CHAPITRE VI: APPLICATION DE W-BI-TI DANS LA PHOTODECOLORATION DE LA RHODAMINE B SOUS LA LUMIERE VISIBLE ET SOLAIRE EN COMPARAISON AVEC LE TIO₂ COMMERCIAL	105
VI-1. INTRODUCTION	105
VI-2. MATERIAUX ET METHODES	106
VI-2.1. CINETIQUE D'ADSORPTION	107
VI-2.2. L'ISOTHERME D'ADSORPTION	107
VI-2.3. CINETIQUE DE LA PHOTO DEGRADATION	107
VI-2.4. ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE	108
VI-3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	108
VI-3.1. ADSORPTION DE RHODAMINE B	108
a) <i>Cinétique d'adsorption</i>	109
b) <i>Modèles Cinétiques</i>	109
c) <i>Isotherme d'adsorption</i>	110
VI-3.2. PHOTODECOLORATION DE LA RHODAMINE B	112
a) <i>L'effet de l'absence de matériau</i>	112
b) <i>Etude de l'effet de la présence de matériau</i>	113
c) <i>Modélisation de la cinétique de photo-décoloration</i>	113
VI-3.3. IDENTIFICATION DES ESPECES RESPONSABLE A LA PHOTOCATALYSE	116
VI-3.4. EFFET DU PH DE LA SOLUTION SUR LA DECOLORATION PHOTOCATALYTIQUE DE LA RHB	117
CONCLUSION GENERALE	120
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	122

Liste des Figures

Figure I- 1: Différents procédés d'oxydations avancées.....	10
Figure I- 2: Déplacement d'une onde sonore reliée à la croissance et l'implosion des bulles	16
Figure I- 3: Représentation schématique d'un réacteur à réservoir de photo-Fenton	19
Figure I- 4: La réaction de Photo-Fenton.....	21
Figure II- 1: Positionnement de la BC et de la BV dans le cas d'un conducteur, d'un isolant et d'un semi-conducteur	25
Figure II- 2: Relation entre la valeur de la bande interdite et la couleur apparente dans les semi-conducteurs.	26
Figure II- 3: Mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semi-conducteur	28
Figure II- 4: la recombinaison électron/ trou	29
Figure II- 5: Les structures cristallines des différentes phases de ZnO.	30
Figure II- 6: Les trois structures cristallines de TiO ₂	30
Figure II- 7: Mécanisme de déshydrogénation photocatalytique d'un alcool.....	35
Figure II- 8: Cellules DS-PEC à la base de composés moléculaires de dissociation photo-induit de l'eau (A) photo-cathode (B) photo-anode (C) photocathode et photo-anode couplées.	37
Figure II- 9: représentation simplifiée sur les types de dopages des semi-conducteurs .	40
Figure II- 10: Différents types d'hétérojonctions de composé binaire	42
Figure III- 1: Effet du rapport molaire Zn/Bi sur l'activité photocatalytique du matériau	48
Figure III- 2: Effet de la température de calcination sur l'efficacité photocatalytique du matériau	49

Figure III- 3: Histogramme sur les taux de décoloration de la solution colorante (CI) en fonction des matériaux superposés sur des masses variantes de la laine de verre.	50
Figure III- 4: L'organigramme des étapes de synthèse des différents matériaux.	52
Figure III- 5: Plans réticulaires.	54
Figure III- 6: Courbe d'ATG de Zn-Bi LDH avec et sans laine de verre préparé par synthèse solvothermale et hydrothermale	57
Figure III- 7: Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ à 77 K du composite Bi ₂ O ₃ -ZnO avec et sans laine de verre synthétisé par les méthodes hydrothermale (a) et solvothermale (b), puis calciné à 450 ° C.	58
Figure III- 8: Diffractogrammes des LDH (A) et de leur transformation en composites Bi ₂ O ₃ -ZnO (B) avec et sans la laine de verre.	60
Figure III- 9: Diffractogrammes comparatives entre la laine verre (GW), S-450 sans laine de verre et avec différentes masses de laine de verre (100, 200 et 500 mg)	62
Figure III- 10: Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) des LDH -Zn-Bi et de leurs transformées en composites Bi ₂ O ₃ -ZnO.	64
Figure III- 11: Analyse XPS du composite Bi ₂ O ₃ -ZnO avec et sans laine de verre: (a) et (a ') étude, (b) et (b') Zn 2p, (c) et (c ') Bi 4f.	66
Figure III- 12: Analyse XPS du composite Bi ₂ O ₃ -ZnO avec et sans laine de verre: O 1s (d), (d') ; (e) et (e '), hydrothermal et solvothermal respectivement.	67
Figure III- 13: Les courbes de la fonction de Kubelka-Munk en fonction de la longueur d'onde des spectres de réflectance diffuse UV- visible (a) et de la fonction de Tauc en fonction de hv (b).	68
Figure IV- 1: L'organigramme de la synthèse de W-Bi -Ti	71
Figure IV- 2: Effet de la température de calcination du matériau sur l'efficacité photocatalytique.	72
Figure IV- 3: Analyse thermogravimétrique de W-Bi -Ti.	73
Figure IV- 4: Diffractogrammes de W-Bi-Ti-HDL, W-Bi-Ti et TiO ₂ -P25.	74

Figure IV- 5: Microscopie électronique à balayage des matériaux préparés (a).W-Bi-Ti non calciné, (b).W-Bi-Ti calciné.....	76
Figure IV- 6: Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ à 77 K du W-Bi-Ti.	77
Figure IV- 7: spectre EDX de W-Bi-Ti	78
Figure IV- 8 : Spectre d'émission de photoluminescence de W-Bi-Ti.....	79
Figure V- 1: Structure et spectre UV-vis du colorant carmin indigo à 16 mg/L.	82
Figure V- 2: Le spectre d'émission de la lampe de Tungstène de 500 W de marque TUNGSRAM	83
Figure V- 3: Courbe d'étalonnage d'une solution aqueuse du Carmin Indigo.....	87
Figure V- 4: Variation de la vitesse initiale réduite de la décoloration en fonction de la concentration de photocatalyseur (colorant CI, T= 25 °C ; C _i = 16 mg.L ⁻¹ ; pH naturel).....	88
Figure V- 5: Etude comparative entre matériaux préparés et ceux de référence sur la décoloration photocatalytique du CI.	90
Figure V- 6: Cinétique d'adsorption de CI par H-GW-450 et S-GW-450	90
Figure V- 7: Application du modèle cinétique du pseudo premier-ordre (a) et pseudo-second ordre (b) à l'adsorption du C I par H-GW-450 et S-GW-450.....	91
Figure V- 8: Isothermes d'adsorption des deux matériaux.....	92
Figure V- 9: Modèle d'adsorption en monocouche.	93
Figure V- 10: Représentation des résultats d'adsorption de carmin Indigo par S-GW-450 et H-GW-450 selon les modèles de Langmuir (a) et de Freundlich (b).	95
Figure V- 11: Cinétique de la photodécoloration du colorant carmin indigo à 5 mg/L par photolyse directe (la lampe visible de 500W)	96
Figure V- 12: cinétiques de la photodécoloration sous lumière visible à différentes concentrations de CI par S-GW-450(a) et H-GW-450(b).	97
Figure V- 13: Tracés du modèle linéarisé de pseudo premier ordre de la cinétique de photodécoloration du CI à différentes concentrations initiales sous la lumière visible en présence de (a) S-GW-450 et (b) H-GW-450	98

Figure V- 14: Tracé du modèle Langmuir-Hinshelwood linéarisé appliqué aux résultats de la photodécoloration de Carmine Indigo par S-GW-450, H-GW-450 sous la lampe visible	99
Figure V- 15: Réutilisation et performance de stabilité du S-GW-450.	100
Figure V- 16: Identification les espèces actives.	101
Figure V- 17: Effet du pH de la solution sur la photodécoloration du CI à 16 mg/L par le S-GW-450.	103
Figure V- 18: Modélisation selon le modèle de pseudo-premier ordre des résultats de l'effet de pH sur la cinétique de dégradation de la Carmin indigo.....	103
Figure VI- 1: le spectre UV-visible et la structure de la RhB.....	106
Figure VI- 2: Etalonnage des solutions du colorant RhB par spectrophotométrie à $\lambda_{\max}=554$ nm.	108
Figure VI- 3: Cinétique d'adsorption de la RhB par les deux matériaux.....	109
Figure VI- 4: Application du modèle cinétique (a) et (b) du pseudo premier ordre et second ordre respectivement à l'adsorption de la RhB par W-Bi-Ti et TiO ₂ P25.	109
Figure VI- 5: Isotherme d'adsorption de RhB par W-Bi-Ti et TiO ₂ P25.	111
Figure VI- 6: (a) et (b) Représentation du modèle linéaire de Freundlich et de Langmuir respectivement à l'adsorption de la RhB par W-Bi-Ti et TiO ₂ P25.....	111
Figure VI- 7: Cinétiques de photodécoloration de la RhB sous irradiation solaire en absence de matériaux.	112
Figure VI- 8: (a) et (b) Cinétique de dégradation photocatalytique de la RhB à différentes concentrations en présence respectivement de W-Bi-Ti et TiO ₂ P25.....	113
Figure VI- 9: (a) et (b) application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photodécoloration de la RhB en présence de W-Bi-Ti et TiO ₂ P25 respectivement.	114
Figure VI- 10: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photodécoloration de la RhB par W-Bi-Ti et TiO ₂ P25 sous l'irradiation solaire.	115
Figure VI- 11: Identification des espèces actives avec différent scavengers sur la photodégradation de la RhB à 10 mg/L sous la lumière solaire en présence de W-Bi-Ti.	116

Figure VI- 12: Effet du pH de la solution sur la photodécoloration du RhB par le W-Bi-Ti [RhB]=10 mg/L. 118

Figure VI- 13: Cinétique de dégradation de la RhB en fonction du pH de la solution selon la réaction pseudo premier ordre 118

Liste des Tableaux

Tableau I- 1: les principaux polluants en cause, leurs origines et leurs impacts sur le milieu aquatique.	7
Tableau I- 2: Classification des procédés d'oxydation avancée.....	11
Tableau I- 3: Constantes de vitesses de réaction des radicaux HO [•] ($k_{HO^{\bullet}}$) avec des composés organiques aliphatiques et aromatiques en milieu aqueux	12
Tableau III- 1: Noms des matériaux, voie de synthèse (H pour hydrothermale, S pour solvothermale), et température de calcination des matériaux obtenus.....	52
Tableau III- 2: Propriétés texturales et optiques des composites préparés obtenus par adsorption–désorption de N ₂ à 77 K.	59
Tableau III- 3: Caractéristiques et paramètres du réseau de ZnO dans les composites obtenus.	61
Tableau IV- 1: Résultats des surfaces spécifiques obtenues à partir des transformés des équations de BET des isothermes d'adsorption de N ₂	77
Tableau IV- 2: la composition chimique élémentaire du W-Bi-Ti.....	78
Tableau V- 1: Paramètres calculés (k_{app} , R ² , Q _e) de la dégradation photocatalytique du colorant (C ₀ :16 mg/g), en présence de semi-conducteur à différent dosage.....	89
Tableau V- 2: Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de C I par les deux matériaux.	92
Tableau V- 3: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du Carmin Indigo par S-GW-450 et H-GW-450.....	96
Tableau V- 4: L'effet de la concentration initiale de carmin indigo et de matériau sur la cinétique de la photodégradation.....	99
Tableau V- 5: les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photodécoloration du carmin indigo par S- GW-450et S- GW-450-S sous l'irradiation visible.	100

Tableau V- 6: Les constantes de vitesse apparente en fonction du pH de la solution. .	103
Tableau VI- 1: Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de la RhB par les deux matériaux.....	110
Tableau VI- 2: Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de la RhB par W-Bi-Ti et TiO ₂ P25.	112
Tableau VI- 3: L'effet de la concentration initiale de RhB et des matériaux sur la cinétique de la photodécoloration	114
Tableau VI- 4: Les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photodécoloration de RhB par les deux matériaux sous l'irradiation visible.....	115
Tableau VI- 5: les constantes de vitesse apparente en fonction du pH de la solution ..	119

Introduction Générale

Au cours de la dernière décennie, la vie sur terre est menacée par divers problèmes, dont la pénurie et la pollution de l'eau. En effet, l'accroissement de la population et les fortes activités industrielles, urbaines et agricoles combinées à la rareté de l'eau, sont les causes principales qui provoquent une pression sur les réserves d'eau naturelles. Les rejets domestiques et industriels ainsi que les pollutions d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines.

En 2012, il a été estimé que plus d'un milliard de personnes n'ont pas accès à l'eau potable [1]. En effet, La pollution des eaux se place devant la malnutrition comme responsable de maladies mortelles, Selon l'Organisation Mondiale de la Santé OMS [2]. Les micropolluants de l'eau dépassent largement sa capacité d'autoépuration et, par conséquent, l'eau polluée devient le principal vecteur de maladies dans le monde. Cependant, les maladies d'origine hydriques ne sont pas limitées aux pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable.

Vers la fin du vingtième siècle et au début du vingt et unième, la communauté scientifique, a pris conscience de la gravité de la situation, poussant les gouvernants politiques à mettre en place progressivement une réglementation de plus en plus stricte, en matière de rejets de polluants.

Les polluants de l'eau à traiter ont diverses origines, ils peuvent être inorganiques ou organiques, certains sont facilement dégradables par voie chimique/physico-chimique ou biologique, alors que d'autres polluants restent récalcitrants aux méthodes de traitement classiques.

Le traitement des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisé par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire mais ces techniques classiques de traitement des eaux, comme les méthodes physiques (adsorption, filtration, coagulation, floculation, ...), chimiques (chloration, ozonation, oxydation classique...) et biologiques (boue activée, ...), se sont avérées insuffisantes et présentent des limites (coût élevé, présence de sous-produits plus nocifs, inefficacité pour l'élimination des microorganismes pathogènes, vu que l'élimination des polluants n'est pas totale, en effet, les polluants peuvent se trouver après le traitement mais à des faibles concentrations. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients.

Pour limiter ces inconvénients, il est primordial d'intégrer aux traitements classiques de nouveaux procédés tertiaires permettant d'éliminer efficacement les micropolluants. Parmi les techniques existantes, des procédés dits d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Certains POA comme l'ozonation ont atteint un niveau de développement à l'échelle industrielle tandis que d'autres sont en plein essor dans le domaine de la recherche.

Ces procédés permettent la dégradation de polluants organiques, à température ambiante et pression atmosphérique, jusqu'à la minéralisation complète des polluants par des espèces radicalaires.

La photocatalyse hétérogène apparaît comme l'un des POA les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la dégradation des composés organiques non biodégradable, ce procédé est basé sur la photo-excitation d'un catalyseur solide nommé semi-conducteur par un rayonnement lumineux générant ainsi la paire e^-/h^+ , ces derniers peuvent réagir avec des espèces adsorbées à la surface du catalyseur.

La finalité du traitement de ces effluents est essentiellement la protection du milieu naturel, et l'obtention d'une bonne gestion de l'eau en milieu industriel.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de synthétiser des catalyseurs aux propriétés maîtrisées, destinés à une utilisation photocatalytique hétérogène à des fins de dépollution de l'eau. La démarche a été d'améliorer et d'optimiser les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de zinc en premier, en utilisant deux procédés de synthèse ; solvothermale et hydrothermale, et en seconde la production du dioxyde de titane modifié par la voie de synthèse solvothermale dans le domaine de rayonnement visible sur une gamme spectrale plus large. L'approche dans cette étude vise à montrer l'efficacité des propriétés de ces matériaux préparés par leur application photocatalytique sous la lampe visible, dans l'élimination d'un colorant acide (le carmin indigo) pour le matériau à base du ZnO et la dégradation sous les rayons solaires d'un colorant cationique (Rhodamine B) par un semi-conducteur modifié à base de TiO₂.

Ce modeste travail est structuré en 6 chapitres ;

Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique ; il concerne le contexte environnemental actuel de l'eau, les différents types de pollutions présents dans l'eau, ainsi que les différents procédés de traitement conventionnel appliqués mettant en lumière les problématiques à résoudre, et d'autre part on a développé la compréhension des différentes techniques d'oxydation avancée

Le second chapitre se focalise sur l'aperçu bibliographique de la photocatalyse hétérogène et ses domaines d'application, ainsi qu'une étude bibliographique a été faite sur les semi-conducteurs ;

Le troisième chapitre regroupe la préparation des photocatalyseurs supportés sur la laine de verre traitée, et ceux non supportés à base des nanoparticules du composite ZnO/Bi₂O₃ par deux voies de synthèses différentes (solvothermale et hydrothermale), ces derniers ont fait l'objet des différentes caractérisations tel que ATG, BET, DRX, MEB, XPS et UV-Visible DRS dont leurs résultats sont détaillées par la suite, leurs efficacités photocatalytiques sont rassemblées dans le cinquième chapitre.

Le quatrième chapitre se focalise sur la synthèse des nano-composites à base de TiO₂ par la voie solvothermale, le matériau obtenu a été caractérisé par différentes caractérisations tel que ATG, BET, DRX, MEB, EDX dont leurs résultats sont détaillées par la suite, son étude photocatalytique est approfondie dans le sixième chapitre.

L'étude de la dégradation photocatalytique sous la lumière visible d'un colorant acide (carmin indigo) en phase aqueuse comporte deux parties. La première partie est consacrée à l'utilisation des matériaux non supportés. Dans la deuxième partie, une application avec les composites supportés a eu lieu (**chapitre cinq**).

Le sixième chapitre expose les résultats expérimentaux de l'élimination photocatalytique du colorant cationique (Rhodamine B) par le matériau synthétisé à base de TiO₂ en comparaison avec le TiO₂-P25 commercial sous les rayons solaires.

Finalement une conclusion générale résume l'essentiel des résultats entrepris dans ce travail et permet d'ouvrir des perspectives afin d'améliorer la technique de photocatalyse, et de développer des solutions envisagées afin d'augmenter l'efficacité des catalyseurs dans le domaine du visible.

Chapitre I : Approche bibliographique sur les polluants et leurs traitements conventionnels et avancés

I-1. Introduction

La faible disponibilité de l'eau douce, la prise de conscience des menaces et des conséquences causées par la croissance démographique, accompagnées de l'intensification des activités industrielles, de l'accroissement de l'utilisation des composés organiques de synthèses et du lancement de nouveaux produits consommables (les colorants, les détergents, les pesticides, les matières plastiques,...) ont poussé les collectivités à agir pour préserver et protéger l'environnement. Ainsi, pour tenter de retrouver le confort existant ou d'améliorer la qualité de vie, tous les regards ont convergés vers les scientifiques de l'environnement dont le principal défi est de mettre sur pied des méthodes de dépollution plus efficaces et plus adaptées. L'impact des polluants sur la santé humaine et la qualité de l'eau est devenue de plus en plus préoccupante et la législation de plus en plus strictes ces dernières années [3]. En outre, certains polluants ne sont pas biodégradables et s'accumulent tout au long de la chaîne alimentaire, même si elles se trouvent en petites quantités dans le milieu, sans conséquences sur les organismes, des effets toxiques peuvent s'observer chez les espèces prédatrices situées en haut de la chaîne alimentaire. La pollution hydrique perturbe les conditions de la vie de la flore et de la faune aquatiques, elle peut compromettre l'équilibre du milieu naturel, elle est provoquée par le rejet d'eau salie par les activités domestiques (lavages et nettoyages divers, évacuation des urines et matières fécales,) et également par les rejets dus aux activités industrielles et agricoles.

Les principales méthodes de traitement de l'eau telles que la coagulation, floculation, filtration, électro-floculation, osmose inverse, et l'adsorption ne dégradent pas les polluants, mais diminuent leurs niveaux en convertissant les polluants d'une seule forme à une autre, créant ainsi une pollution secondaire comme des boues qui deviendront des déchets spéciaux [4].

Afin d'améliorer ou de remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens, les scientifiques se sont intéressés aux techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées à ce type de pollution dit procédés d'oxydation avancée qui ont vu le jour vers les années 1970 [5].

I-2. Définition d'un polluant :

Un polluant désigne un agent physique, chimique ou biologique d'origine naturelle ou non qui provoque une gêne ou une nuisance dans le milieu liquide ou gazeux, susceptible d'avoir des effets délétères sur les organismes vivants. On peut désigner sous le terme de polluant toute substance artificielle produite par l'homme et dispersée dans l'environnement, mais aussi toute modification d'origine anthropogène affectant le taux ou (et) les critères de répartition dans la biosphère d'une substance naturelle propre à tel ou tel milieu [6].

I-3. La pollution aquatique :

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. La pollution de l'eau a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels. La pollution de l'eau se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par [6,7] :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous ;
- La présence de produits toxiques ;
- Une prolifération d'algues
- Une modification physique du milieu récepteur ;
- La présence de bactéries ou virus dangereux.

L'introduction des éléments perturbateurs dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement.

I-4. Les principaux types de polluants, leurs sources & leur impact

Il y a principalement deux sources de pollution des eaux, la première comprend les usines, les installations de traitement des eaux usées, et les systèmes de fosses septiques et la seconde a des origines plus complexes car on ne peut pas les localiser à un emplacement particulier.

Les classes générales de composés qui se produisent dans l'eau contaminée sont les solvants, les colorants, les dioxines, les dibenzofuranes, les pesticides, les polychlorobiphényles (PCB), les chlorophénols, l'amiante, l'arsenic et les métaux lourds [8].

Les matières organiques fermentescibles (MOF) et/ ou la matière en suspension (MES) constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en particulier). La première conséquence de cette pollution se manifeste par l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets néfastes sur la survie de la faune [9].

Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques, mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable [10].

Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium ...) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [11].

Les composés organiques de synthèse (produits phytosanitaires) s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus de production de l'eau potable. D'autres sources, comme les eaux usées provenant des industries du papier ou du textile ont un impact visuel important du fait de leur coloration [12]. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler par effet de volume au fil de la chaîne alimentaire.

Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités: rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents [13]. Le **tableau I-1** énumère de manière non exhaustive les principaux polluants en cause [14].

Tableau I- 1: les principaux polluants en cause, leurs origines et leurs impacts sur le milieu aquatique.

	Substances	Impacts environnementaux	Origine
Polluants organiques	<ul style="list-style-type: none"> ✓ PCB (polychlorobiphényles) Pesticides, herbicides, insecticide ✓ HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bioaccumulation dans la chaîne alimentaire ✓ Dérèglements hormonaux ✓ Effets sur les fœtus 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Industrie et procédés de combustion (incinération) agriculture ✓ Les ménages
	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Azote, Phosphore Potassium (sels nutritifs, lessives...) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Eutrophisation ✓ Diminution de la qualité de l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Industrie, agriculture ✓ Rejets urbains
	Emises dans l'air: SO ₂ (dioxyde de soufre) H ₂ SO ₄ (acide sulfurique) NO _x (oxydes d'azote)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Acidification des lacs et des cours d'eau et diminution de la biodiversité 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Transport Combustion ; ✓ Production de pétrole ; ✓ Enfouissement des déchets ; ✓ Industrie, agriculture
Polluants inorganiques	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Les métaux lourds: (Arsenic, Cadmium, Chrome, Cuivre, Mercure, Nickel, Plomb, Zinc) Détergent solvants ✓ Essence, mazout de chauffage ... 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ecotoxicité et diminution de la biodiversité (végétation, animaux) ✓ Santé publique (atteintes du métabolisme, cancers, effets sur les fœtus...) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Enfouissement des déchets Industries ✓ Transport ✓ Boues d'épuration et cendres d'incinération ✓ Nettoyage domestique et industriel

L'eau représente une source de vie, mais cette substance vitale peut se transformer en un vecteur de propagation de différentes maladies d'origine hydrique. Le traitement de l'eau usée est considéré comme une étape primordiale ayant pour but d'empêcher le déséquilibre d'aqua-système, donc il est important de résoudre le problème de pollution des eaux.

I-5. Les différents procédés de traitement des aqua-pollutions :

La dépollution des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements biologique, physique/physicochimiques et chimique.

I-5.1. Procédés biologiques

Ces procédés mettent à profit l'activité de certaines bactéries afin d'éliminer les polluants des eaux résiduaires. Ces microorganismes ne seront capables de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou de les minéraliser que lorsque ces molécules présentent un minimum de biodégradabilité et une faible toxicité. Les procédés biologiques diffèrent en fonction de la présence (aérobie) ou de l'absence (anaérobie) de l'oxygène. Le procédé le plus courant utilise les boues activées. Plusieurs travaux décrivent le traitement biologique des eaux contaminées par divers polluants chimiques comme les perchlorates [15], les bromates [16] et les hydrocarbures aromatiques polycycliques [17]. Ces procédés présentent des inconvénients comme le coût élevé de traitement de boue, ainsi ils restent inefficaces vis-à-vis des effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité (des substances bio-résistantes).

I-5.2. Procédés physiques/physico-chimique

Dans le domaine de traitement des eaux ou d'élimination des polluants, plusieurs procédés physiques sont largement employés. Ces procédés sont basés sur la séparation d'un ou plusieurs composés de l'effluent et sont le plus souvent utilisés en tant que pré ou post-traitement. Il est à noter que dans cette séparation, le polluant passe d'une phase à une autre (changement de l'état physique). Ces procédés incluent : l'adsorption [18]; la filtration sur membrane [19] et le stripping [20]. Ensuite, des procédés physico-chimiques se font par l'ajout d'un agent chimique qui les rend un peu volumineux et insoluble tel que : la coagulation et la filtration servent principalement à éliminer les matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport de sels minéraux de fer ou d'aluminium puis éliminées sous formes de floccs [21,22] et la précipitation des espèces chimiques en solution pour pouvoir les filtrer par la suite [23,24].

Malheureusement, on assiste ici à un simple transfert des micropolluants contenus dans les eaux à traiter.

I-5.3. Procédés chimiques

Il existe plusieurs procédés chimiques qui sont appliqués dans le traitement des eaux usées. Ces procédés peuvent à priori être classés en deux catégories:

a) Les méthodes de récupération

qui consistent en élimination des matières en suspension soit par « coagulation-floculation-décantation » où les matières colloïdales sont coagulées par l'ajout d'un sel minéral (de fer ou d'aluminium) suivie par formation de floccs ensuite la décantation [25], soit en utilisant la méthode de « précipitation » qui se caractérise par l'ajout d'un agent chimique permettant de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration.

b) Les méthodes d'oxydation classiques

Ce sont des procédés basés sur des réactions chimiques notamment l'ozonation et la chloration [26]. Ces technologies étaient utilisées comme procédés de désinfection de l'eau potable et pour le traitement tertiaire des effluents d'eaux usées.

Dans le cas de l'ozonation, la production de l'ozone se fait dans des générateurs d'ozone par le biais de décharges électriques appliquées à l'air purifié et séché ou directement dans de l'oxygène industriel [27]. En effet, L'ozone peut agir de deux manières différentes, la première étant directe du fait de son pouvoir oxydant, il entre en réaction directe avec des molécules organiques en les dégradant par des réactions d'oxydoréduction. La seconde étant indirecte, l'ozone entre en contact avec des molécules d'eau en milieu alcalin se décompose rapidement pour former notamment des radicaux hydroxyles [28]. De plus, l'ozone possède aussi la capacité de détruire les microorganismes, ce qui lui confère un grand intérêt en tant que désinfectant [29]. Le procédé d'ozonation peut avoir des inconvénients tels que la nécessité d'occuper un grand espace pour l'installation de l'unité de traitement, ainsi le coût pour l'achat du gaz pur et d'électricité.

D'autres produits sont utilisés pour la potabilisation des eaux tel le chlore, il employé essentiellement sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (eau de Javel). Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques: l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (ClO⁻) et l'ion chlorure (Cl⁻). A l'intérieur de la cellule, HOCl bloque toute activité enzymatique, entraînant ainsi la mort cellulaire [30]. De plus, il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques [31]. Par conséquence, La formation des sous-produits potentiellement dangereux comme les chloro-amines organiques issus de la désinfection crée un autre problème [32].

Ces procédés classiques ne permettent malheureusement pas une élimination totale des polluants ce qui ne résout pas le problème. Pour ces raisons de nouveaux procédés d'oxydation avancés sont constamment recherchés et développés comme alternatives à ces procédés conventionnels.

I-6. Généralité sur Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Actuellement, les Procédés d'Oxydation Avancées appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans domaine de traitement des eaux polluées, ils sont définis comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques [33] ainsi pour le traitement des eaux et des effluents industriels. Il a été montré que les POA, fonctionnant à pression et température ambiante [34] sont relativement moins chère que d'autres techniques classiques qui nécessite une grande énergie pour réaliser le même travail. Ces POAs sont basés sur la génération transitoire et l'utilisation d'espèces radicalaires oxydantes avec un grand pouvoir oxydant, principalement les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) [35]. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POAs pour le traitement de divers effluents, souvent cités dans la littérature et les plus utilisés, sont décrits par la suite dans la figure I-1.

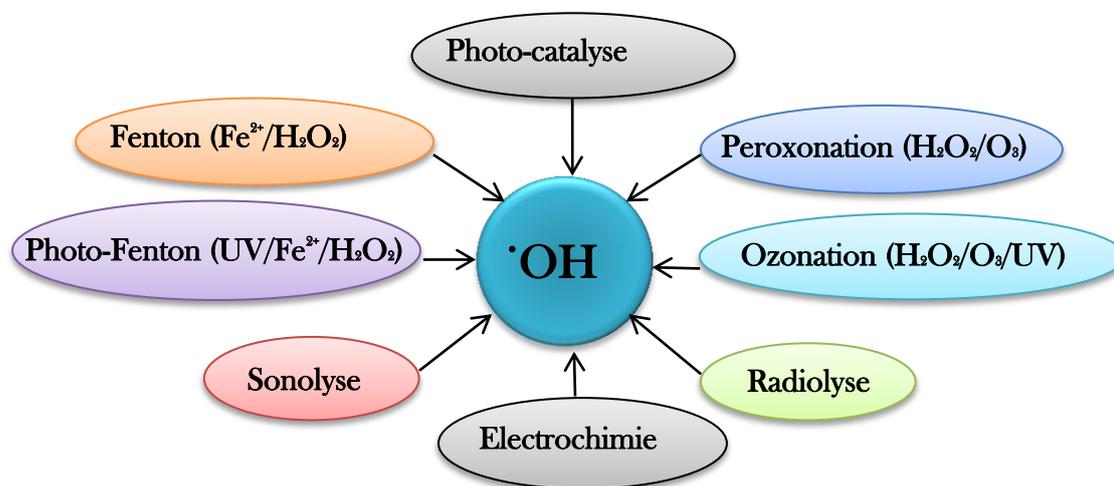


Figure I- 1: Différents procédés d'oxydations avancées

I-7. Les espèces radicalaires

I-7.1. La formation des radicaux

Les principaux radicaux produits par les POA sont les HO^\bullet , HO_2^\bullet et $\text{O}^{2-\bullet}$. Leur mécanisme de formation est spécifique à chaque procédé. Cependant le plus intéressant de

radicaux reste le radical hydroxyle HO^\bullet qui est un puissant oxydant non sélectif possédant un très fort potentiel standard ($E^\circ_{\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}} = 2,81 \text{ V/ENH}$). Ce radical hydroxyle peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques (**Tableau I-2**).

Tableau I- 2: Classification des procédés d'oxydation avancée

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H ₂ O ₂)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV/O ₃)
Radiolyse	UV/H ₂ O ₂ /O ₃
Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	Photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)

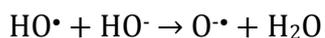
1-7.2. Réactivité et mécanisme du radical hydroxyle :

Le radical HO^\bullet a l'avantage de ne pas induire de pollution secondaire, d'être relativement simple à manipuler et d'être le plus rentable possible, il est un oxydant puissant, il se produit facilement, il est omniprésent dans la nature et il possède un électron non apparié responsable de son caractère électrophile. En effet, le radical hydroxyle est une espèce hautement active capable de réagir rapidement et de manière non sélective, il peut attaquer de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques) et inorganiques, il peut même détruire des microorganismes. Il possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V caractérisé par un temps de demi-vie de l'ordre de 10^{-9} secondes [36]. Cette faible durée de vie le rend très peu disponible dans le milieu.

Le mécanisme réactionnel du radical hydroxyle avec les molécules organiques peut se faire de 3 manières différentes [37].

- Abstraction d'hydrogène : $\text{HO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ Eq-I. 1
- Addition électrophile : $\text{HO}^\bullet + \text{R} \rightarrow \text{ROH}^\bullet$ Eq-I. 2
- Transfert d'électron : $\text{HO}^\bullet + \text{RX} \rightarrow \text{OH}^- + \text{RX}^{\bullet+}$ Eq-I. 3

En effet, le $^\bullet\text{OH}$ est un acide faible, son pKa est égal à 11,9 dans le couple $^\bullet\text{OH}/\text{O}^\bullet$. Il se trouve sous forme de $^\bullet\text{OH}$ à pH acide et neutre. Dans un milieu fortement basique, il se déprotone suivant l'équilibre de l'équation (**Eq-I.4**) pour former le radical (O^\bullet) qui se protone aussitôt par l'eau, raison pour laquelle sa réaction avec les substrats est négligeable [38].



$$\text{pKa}(\text{HO}\cdot) = 11,9 \quad \text{Eq-I. 4}$$

Une étude cinétique de la réaction des radicaux HO[•] avec des composés organiques a été réalisée par Buxton et al, les résultats obtenus sont montrés dans le (Tableau I-3)

Tableau I- 3: Constantes de vitesses de réaction des radicaux HO[•] (k_{HO[•]}) avec des composés organiques aliphatiques et aromatiques en milieu aqueux

	Composés	Formule chimique	Substituants	pH	k _{OH[•]} (L/mol/s)
Aliphatiques	Méthane	CH ₄	-H	/	0,11 10 ⁹
	Méthano	CH ₃ OH	-OH	6	0,97 10 ⁹
	Méthylamine	CH ₃ NH ₂	-NH ₂	10,5	1,80 10 ⁹
				11,1	4,10 10 ⁹
				11,5	5,70 10 ⁹
	Ion méthylammonium	CH ₃ NH ₃ ⁺	-NH ₃ ⁺	4	3,50 10 ⁷
	Ethylamine	C ₂ H ₅ NH ₂	-NH ₂	8 – 13,1	6,40 10 ⁹
	Ion éthylammonium	C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	-NH ₃ ⁺	8 – 13,1	4,10 10 ⁸
	Triméthylamine	(CH ₃) ₃ N	-N	12	1,30 10 ¹⁰
	Ion triméthylammonium	(CH ₃) ₃ NH ⁺	-NH ⁺	7,5	4,00 10 ⁸
	Diméthyl éther	(C ₂ H ₅) ₂ O	-OCH ₃	/	1,00 10 ⁹
	Acétone	C ₃ H ₆ O	-COCH ₃	6	1,3 10 ⁸
Acide acétique	CH ₃ COOH	-COOH	1	1,6 10 ⁷	
Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O	-COH	1	7,3 10 ⁸	
Aromatiques	Benzène	C ₆ H ₆	-H	7	7,8 10 ⁹
	Phénol	C ₆ H ₅ OH	-OH	7,4 – 7,7	1,4 10 ¹⁰
	Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	-NH ₂	8,4 – 9,5	1,5 10 ¹⁰
	Anisole	C ₇ H ₈ O	-OCH ₃	6,5	5,4 10 ⁹
	Toluène	C ₇ H ₈	-CH ₃	3	3,0 10 ⁹
	Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	-COOH	3	4,3 10 ⁹

Le radical hydroxyle est tributaire de la nature du composé, il réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques), il présente une vitesse élevée avec les aromatiques monosubstitués que les polysubstitués à l'instar du phénol ou du chlorobenzène. Par contre, il présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation. Il est à noter que la forte régiosélectivité de la réaction d'addition des HO[•] peut donner lieu à la transition de π- à σ- complexe [39]. les possibilités qui prévalent concernent

sa détection par l'identification du produit par la Méthode de Compétition (MC) avec un inhibiteur adéquat [40]. Il en découle plusieurs méthodes de détection en milieu aqueux, soit indirectement par hydroxylation aromatique (acide téréphtalate, acide salicylique, phénylalanine, chlorobenzène, nitro-benzène, 4-nitrobenzoate (ion), acide benzoïque, acétophenone, PCBA (acide para-chlorobenzoïque), DMPO (5,5-diméthylpyrroline-N-oxide), 2-propanol, et accélérine (N,N-diméthyl-4-nitroso-benzenamine), etc...), soit directement par piégeage des spins ou par spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) [41].

I-8. Les différents types des techniques d'oxydation avancée

Les TOA ou POA peuvent être subdivisés en quatre groupes :

- ✓ les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ;
- ✓ les procédés d'oxydation électrochimique ;
- ✓ les procédés d'oxydation avancée de nature physique ;
- ✓ les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène.

I-8.1. Procédés d'oxydation avancée chimique en phase homogène

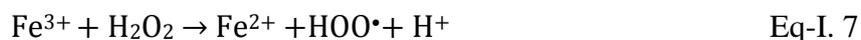
Les procédés photochimiques d'oxydation avancés permettent la production des radicaux hydroxyles en utilisant soit les ions Fe (II) (procédé Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), soit l'ozone ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$).

a) Procédé Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

En 1890, H. Fenton, observa pour la première fois qu'en ajoutant une petite quantité de Fe^{2+} à une solution contenant le H_2O_2 , le mélange réactionnel produit des radicaux HO^\bullet [42]. Ce n'est que plus tard, en 1934, que Haber et Weiss [43] émettent l'hypothèse que l'agent oxydant, dans la réaction de Fenton, était le radical hydroxyle (HO^\bullet) généré par la décomposition catalytique de H_2O_2 en milieu acide.

La réaction de Fenton consiste à mélanger dans une solution acide du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec un sel ferreux (le rôle du catalyseur) (FeCl_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ...etc). En présence de Fe^{2+} , le peroxyde d'hydrogène se décompose en HO^\bullet et OH^- (**Eq-I.5**). Fe^{2+} peuvent aussi réagir avec les HO^\bullet pour donner HO^- (**Eq-I.6**). Les ions ferriques Fe^{3+} générés peuvent être réduits par réaction avec le H_2O_2 en excès pour former des ions ferreux Fe^{2+} et les radicaux HOO^\bullet (**Eq-I.7**). A leur tour, les radicaux HOO^\bullet peuvent réagir avec Fe^{3+} pour former O_2 (**Eq-I.8**) [7].

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss [43] ont observé qu'en présence d'un excès de H₂O₂ où le fer est préjudiciable, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires tels que les radicaux HO[•] responsable de l'oxydation directe du composé cible qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne (**Eq-I.9-I.11**) [44]. En revanche, en présence de composés organiques (RH), le radical hydroxyl peut former, par abstraction d'hydrogène, un radical R[•] (**Eq-I.12**)



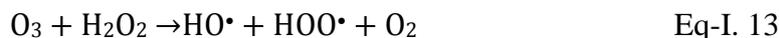
Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu. Trois paramètres influencent principalement la réaction de Fenton: le pH, la température, les concentrations de Fe²⁺ et de H₂O₂ et la concentration initiale des polluants [45]. Par conséquence, l'utilisation des sels de Fer (II) (réactif de Fenton) produit la boue inorganique qui peut causer des dommages aux installations de traitement [46].

b) Couplage H₂O₂/O₃ (peroxonation)

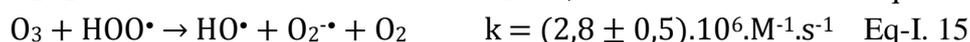
L'ozone est un oxydant puissant. Il se dissout dans l'eau et agit directement sous sa forme moléculaire (action directe) ou se décompose rapidement pour former des radicaux hydroxyles (action indirecte). Cette dernière action est moins sélective et conduit ainsi à une minéralisation complète, il présente un maximum d'absorption des radiations UV à 254 nm ce qui conduit à la production de puissants oxydants pour éliminer les polluants organiques et bactériens [46].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour accroître la décomposition de l'ozone, rentabiliser la production des radicaux hydroxyles dans l'objectif de favoriser l'oxydation des composés réfractaires et minimiser le coût. L'un des procédés les plus communément utilisés

implique l'ajout de peroxyde d'hydrogène à une eau ozonée. La réaction directe entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène est très lente pour des pH inférieurs à 5.



L'action de l'O₃ sur le H₂O₂ est faible, le mécanisme réactionnel est résumé suivant les réaction ci-dessous [47] :



Au cours de ce procédé, un composé à oxyder subit une compétition entre une réaction avec l'ozone moléculaire et une réaction radicalaire via les radicaux HO[•] produits par la décomposition de l'ozone. Le rapport d'oxydation directe par l'ozone moléculaire est relativement plus faible (constantes cinétiques de l'ordre de 10⁵–10⁷ M⁻¹.s⁻¹) comparé à l'oxydation par les radicaux HO[•] (constantes cinétiques de l'ordre de 10¹²–10¹⁴ M⁻¹.s⁻¹).

Cependant l'efficacité de ce procédé reste liée à la structure du composé à dégrader. Par ailleurs le couplage UV/O₃ est particulièrement complexe car plusieurs mécanismes interviennent, ce qui conduit à la production des radicaux HO[•], soit par une succession de réactions radicalaires complexes initiées par l'attaque de l'ozone résiduel sur la forme dissociée de H₂O₂ soit par photolyse directe selon le système H₂O₂/UV [39,40].

I-8.2. Les procédés d'oxydation de nature physique

a) La sonolyse (irradiation par les ultrasons)

Dans cette étude, il sera donc question d'appliquer les ultrasons pour résoudre certains problèmes environnementaux notamment la contamination chimique des eaux. Les ultrasons sont des ondes vibratoires de compression longitudinale dont la propagation induit à la fois une variation spatiale et temporelle de la pression. Les grandeurs physiques qui les caractérisent sont notamment la fréquence f (Hertz ou cycle par seconde), la longueur d'onde λ (m), la vitesse de propagation ou célérité c (m·s⁻¹), telle que [48,49]:

$$\lambda = c/f \quad \text{Eq-I. 18}$$

Certains ultrasons sont connus pour produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides où la cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion) soudaine des microbulles de gaz dans les liquides. Des bulles de cavitation sont produites pendant le cycle de compression-raréfaction des ondes acoustiques.

Une forme simplifiée de l'évolution temporelle de la pression $P(t)$ à un point donné d'un milieu élastique (gaz, liquide et solide) est donnée par l'équation (Eq-I.19) et représentée (Fig.I-2) :

$$P(t) = P_A \sin 2\pi ft \quad \text{Eq-I. 19}$$

P_A représente l'amplitude de pression maximale, t le temps, f la fréquence.

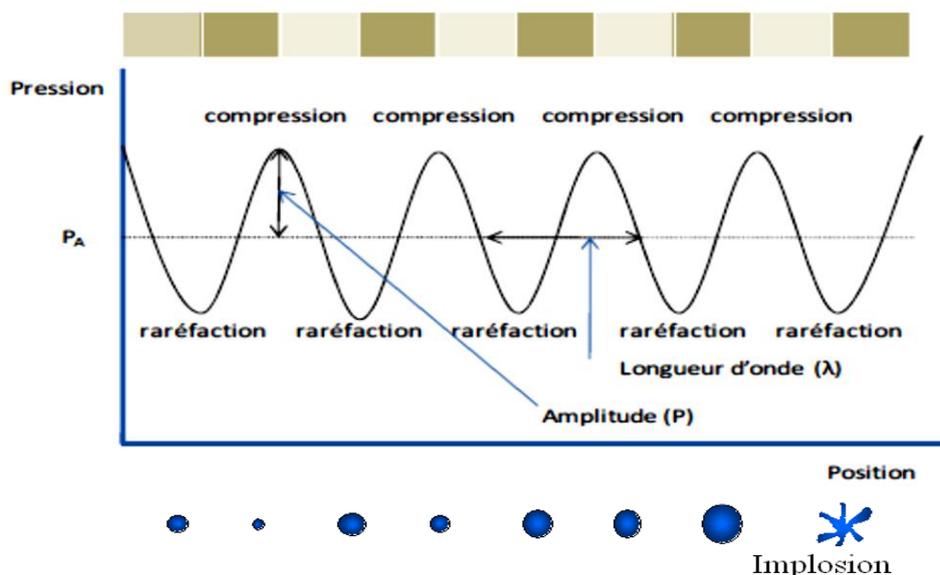


Figure I- 2: Déplacement d'une onde sonore liée à la croissance et l'implosion des bulles

Les réacteurs sonochimique fonctionnent en général avec des convertisseurs piézo-électriques, ils sont conçus à base de deux principes différents : les bacs et les sondes [5].

Le clivage sonolytique de la liaison O-H de la molécule d'eau produit les radicaux ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$, etc.) (Eq-I.20) [50].



Les radicaux libres formés peuvent par la suite procéder à quelques réactions secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène ou l'eau (Eq-I.21- I.23). Les fréquences des ultrasons utilisées varient de 20 MHz à 400 MHz [51].



La dégradation des polluants organiques a lieu par les radicaux libres, d'une part, et par la combustion dans des bulles de cavitation ($\approx 3000^\circ\text{C}$), d'autre part l'efficacité du traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques [52]:

L'un des inconvénients de la sonolyse est son faible efficacité de dégradation. En revanche, plusieurs études ont rapporté que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de photocatalyse [51,52].

b) Radiolyse

Sous rayonnement ionisant, l'énergie est introduite dans le milieu de façon très hétérogène, et localement intense entraînant des ruptures de liaisons, ce phénomène est dit « radiolyse », observé pour la première fois en 1903 par F. Giesel [53].

En milieu aqueux, les molécules d'eau chargée de l'énergie de rayonnement ionisant se décompose pour former H_2O^* et H_2O^+ (étape physique). Lors de l'ionisation, des électrons, appelés électrons de subexcitation sont formés [54]. Ces derniers peuvent [55]:

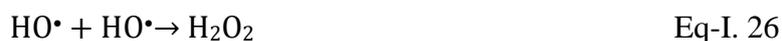
- ✓ se recombiner avec leur ion parent :



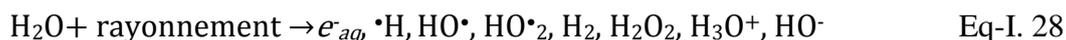
- ✓ interagir avec une molécule d'eau pour former l'hydrure et le radical $\cdot OH$



Lors de l'étape physico-chimique, la formation de l'ion H_2O^+ n'est pas stable et il va réagir avec une molécule d'eau pour former l'ion H_3O^+ et le radical $HO\cdot$. Lors de la troisième réaction chimique, la diffusion des espèces radicalaires conduit à un équilibre chimique au cours duquel les espèces moléculaires, telles que H_2O_2 et H_2 , se forment.



Dans un premier temps, les réactions entre les radicaux ont lieu dans les régions où le passage de la particule chargée a donné lieu à une ionisation. Ces zones sont appelées grappes. Entre 10^{-11} et 10^{-8} secondes, la concentration élevée des radicaux favorise leur recombinaison et la formation des produits moléculaires (espèces primaires). Puis ces espèces diffusent dans la masse de la solution. De nombreuses espèces intermédiaires peuvent être formées telles que $O\cdot^-$ ou $O_2\cdot^-$. Lors de cette phase de chimie homogène, de nouvelles réactions peuvent avoir lieu entre les radicaux et le soluté ou les radicaux de différentes grappes. Après 10^{-6} secondes, la distribution des espèces radiolytiques est considérée comme étant homogène. Le résultat de la radiolyse de l'eau est résumé par l'équation suivante où les produits primaires de radiolyse sont présentés.



Les rayonnements peuvent être de nature différente (photons, neutrons, électrons, particules chargées lourdes). Le rayonnement le plus couramment employé est le rayonnement gamma émis soit par le ^{60}Co (photon de 1,17 et 1,33 MeV), soit par le ^{137}Cs (photon d'environ 660 KeV). Ces rayonnements ionisent le solvant, en produisant très rapidement (en quelques dizaines de nanosecondes) des espèces radicalaires [56].

I-8.3. Les procédés d'oxydation électrochimique

Les procédés d'oxydation électrochimique permettent de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu soit par électrochimie (oxydation anodique), soit via le réactif de Fenton (électro-Fenton) dont il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie.

a) Oxydation anodique

De nombreuses recherches ont été consacrées, ces vingt dernières années, à l'étude du traitement des eaux usées polluées par des composés organiques, la destruction des polluants organiques se fait habituellement par la méthode électrochimique classique nommée l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$) adsorbés sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau :



L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution comme le Pb [57].

b) Electro-Fenton

L'électrochimie offre un excellent moyen de générer et de contrôler la concentration du réactif de Fenton, permettant ainsi le développement du procédé électro-Fenton (EF). Ce procédé a été développé pour pallier les inconvénients du procédé Fenton grâce à une synthèse contrôlée de H_2O_2 dans la solution à traiter et à catalyser la réaction de Fenton par régénération électrochimique de Fe^{2+} [58]. Le H_2O_2 est généré par une réduction à deux électrons de l' O_2 de l'air comprimé (**Eq-I.30**) dans une cellule électrochimique (**Fig.I-3**) dans un milieu acide d'environ $\text{pH}=3$ [50,51]. L'approvisionnement électrochimique de H_2O_2

présente un grand intérêt car la génération in situ évite les risques liés à son transport et son stockage, en plus des économies de coûts des réactifs.

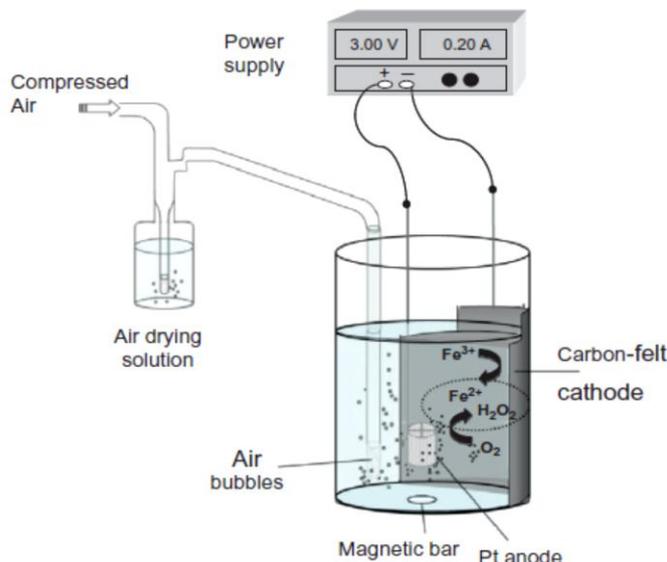


Figure I- 3: Représentation schématique d'un réacteur à réservoir de photo-Fenton

La réaction de Fenton génère des ions ferriques qui seront réduits à la cathode en ions ferreux (**Eq-I.31**), au même potentiel servant à la génération de H_2O_2 pour régénérer les ions Fe^{2+} [52,53]:



Ainsi, dans le processus EF, le réactif de Fenton est généré en continu et de manière contrôlée dans un réacteur électrochimique. Cela conduit à la formation continue de HO^\bullet sans accumulation de réactif de Fenton, évitant ainsi les réactions de gaspillage [54,55].

Par conséquent, le procédé EF présente plusieurs avantages majeurs par rapport au système chimique de Fenton:

- i la production sur site de H_2O_2 en évitant les risques liés à son transport, son stockage et sa manutention;
- ii la possibilité de contrôler la cinétique d'oxydation dégradante et d'effectuer des études mécanistiques;
- iii un taux d'élimination plus élevé des polluants organiques dû à la catalyse de la réaction de Fenton par régénération continue de Fe^{2+} à une concentration faible et constante;
- iv empêcher l'utilisation de réactifs chimiques et la formation de boues;

- v la possibilité d'atteindre la minéralisation globale à un coût relativement faible par optimisation des paramètres de fonctionnement [56,57,58,59].

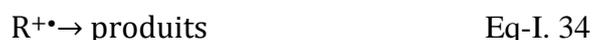
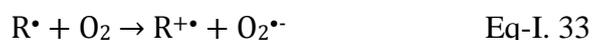
I-8.4. Les procédés photochimiques

a) Procédé de photolyse

Le principe de la photolyse est basé sur l'irradiation directe (UV) des polluants organiques par une intensité lumineuse de longueur d'onde choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse.

Dans un mécanisme d'oxydation en distingué, trois étapes initiales, la première étape consiste en l'absorption d'un photon par la molécule pour donner l'état excité (la photo-excitation) (**Eq-I.32**). Pour chacune des autres étapes ; le cation radicalaire réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (**Eq-I.33 et I-34**).

Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [69]



Le traitement des composés organiques par photodégradation directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons. Le système de décontamination de l'eau par UV possède de nombreux avantages mais ces derniers sont contrecarrés par quelques inconvénients majeurs. Il n'y a pas de possibilité d'apprécier de façon immédiate l'efficacité du traitement par la mesure d'un résiduel comme dans le cas d'un oxydant chimique. Il n'y a pas d'effet rémanent. L'emploi de la désinfection par UV est donc réservé à la désinfection d'eaux dont le circuit de distribution est court et bien entretenu.

b) Procédé de photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificielle. En effet, la réaction de Fenton, utilise le sel de fer comme catalyseur pour produire des radicaux hydroxyles en présence du peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant. Dans ce contexte, un couplage d'UV/H₂O₂ avec le Fe(II)

ou Fe(III) est promoteur en utilisant des rayonnements UV-Vis ($\lambda < 580$ nm) pour augmenter le taux de formation des radicaux libres en stimulant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} .

La **figure I-4** résume le mécanisme de réaction.

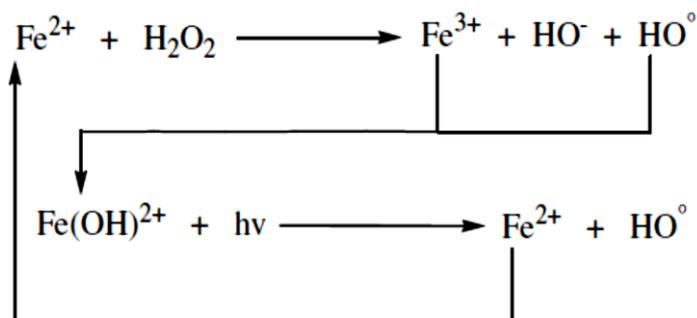


Figure I- 4: La réaction de Photo-Fenton

Cependant l'irradiation UV ne conduit pas seulement à la formation supplémentaire des radicaux HO^\bullet mais aussi au recyclage du catalyseur Fe(II) par réduction de Fe(III), ce qui entraîne l'augmentation des Fe(II) par conséquent l'accélération de la réaction.

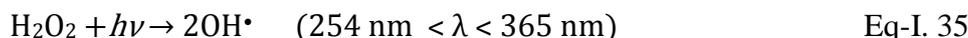
L'inconvénient majeur du procédé photo-Fenton est la nécessité de travailler à faible valeurs de pH. Un pH de 2,8 a été fréquemment trouvé comme valeur optimale [70]. En effet, à cette valeur de pH, la précipitation n'a pas encore eu lieu et l'espèce dominante de fer en solution est $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3 et 5, le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique.

C'est seulement dans les années 1960 que la photocatalyse hétérogène prend son essor avec notamment le travail de Kato et Mashio au Japon sur l'auto-oxydation à partir de TiO_2 et celui de Doerffler et Hauffe en Allemagne sur l'oxydation du CO en utilisant le ZnO en tant que catalyseur sous illumination [71][72]. Dans les années 1970, Fujishima et Honda mettent en évidence le potentiel du dioxyde de titane à décomposer l'eau en formant de l'oxygène et de l'hydrogène lorsque celui-ci est irradié sous rayonnement UV [73].

c) Photolyse de peroxyde d'hydrogène (Couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

L'irradiation ultraviolette provoque l'excitation de la molécule du peroxyde d'hydrogène qui subit une scission homolytique entre la liaison O-O qui se résulte par la formation de deux radicaux par un procédé direct à un rapport de deux radicaux formés par un photon absorbé [74]. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de

longueur d'onde de 254 nm [75] ou de 365 nm [76]. Le rayonnement UV provoque la photo-décomposition du peroxyde d'hydrogène en générant des radicaux hydroxyles [Eq-I.35] :



La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène est plus rapide dans les conditions acides en fonction du polluant à traiter [77] cela est dû à la bonne absorption de la lumière par la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO_2^-) (Eq-I.36) par rapport à sa forme moléculaire (H_2O_2)



Le procédé est donc très dépendant du pH. Le principal inconvénient est dû à la présence de composés organiques dans l'eau qui absorbe une partie du rayonnement UV, ralentissant ainsi la vitesse de décomposition de H_2O_2 .

d) Photolyse de l'ozone (Couplage O_3/UV)

Le procédé O_3/UV , un peu plus complexe que les précédents, produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Il est utilisé pour la destruction des bactéries et des virus, il est aussi utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires. Les réactions initiales généralement citées sont les suivantes (Eq-I.37- I.39) [78]:



La production des radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de H_2O_2 sous l'effet du rayonnement UV.

Par conséquent, ce mécanisme réactionnel permet de comprendre que le système O_3/UV peut être assimilé à un couplage par l'addition de peroxyde d'hydrogène pour avoir un autre procédé d'oxydation O_3 et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

e) Photo-peroxonation (Couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$)

Dans l'ensemble $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, l'ozone absorbe les photons issus du rayonnement UV, et produit du peroxyde d'hydrogène (Eq-I.40) qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2 (Eq-I.39). L'ajout de H_2O_2 accélère la décomposition de l'ozone O_3 en

milieu aqueux, en radicaux $\cdot\text{OH}$ (**Eq-I.13**). Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat de l'ensemble des réactions: ozonation, photo-décomposition directe et décomposition radicalaire [79].



Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé reste lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 ainsi de sa réactivité lente sur H_2O_2 .

f) Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus d'oxydation avancée rapide, elle offre un grand avantage par rapport à d'autres techniques modernes permettant la dégradation totale des polluants. Plusieurs types de polluants organiques peuvent être aisément détruits et totalement minéralisés (transformés en composés inertes tels que l'eau et le gaz carbonique) à température ambiante par voie photocatalytique. La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur sous le nom « photocatalyseur », ce dernier se trouve sous deux catégories ; semi-conducteur photo-actif sous la lumière ultraviolette et semi-conducteur photo-actif sous la lumière visible. En effet, la structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide, sous l'effet d'une irradiation UV ou visible, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence transite dans la bande de conduction (noté e_{BC}^-), laissant un trou dans la bande de valence (noté h_{BV}^+), les espèces photo-générées sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés à la surface ou proche de la surface du semi-conducteur jusqu'à les minéraliser. Les informations détaillées sur la photocatalyse hétérogène seront explorées dans le chapitre qui suit.

Chapitre II : la photocatalyse hétérogène et ses applications environnementales

II-1. Introduction

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancé qui apparente au processus chimique de la photosynthèse: les catalyseurs en général du dioxyde de titane et l'oxyde de zinc (TiO_2 , ZnO) employés dans la photocatalyse hétérogène utilisent l'énergie lumineuse [72], l'eau et l'oxygène de l'air pour engendrer la formation d'espèces radicalaires très réactives. Ces derniers sont capables de décomposer certaines substances organiques et inorganiques. De ce fait, cette technique d'oxydation avancée trouve sa place dans une large gamme d'application, en particulier environnementales. En effet, plusieurs études ont prouvé son application dans le domaine environnemental, des applications habituelles comme l'élimination des polluants organiques bio-récalcitrants jusqu'à la stérilisation, la désinfection, la récupération des métaux [73] et surtout récemment à l'obtention des surfaces autonettoyantes en passant par les procédés de base celles de destruction des polluants de l'eau et dans l'air [76]. Il est à noter également ces dernières années, étendre le domaine d'application dans l'énergétique par la réduction de CO_2 et la production de l'hydrogène.

Ce procédé est basé sur une double aptitude du semi-conducteur à adsorber les réactifs (transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du catalyseur) et à absorber les photons simultanément, ce processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes [71] :

- ✓ Production de paires-électron/trou ;
- ✓ Séparation des électrons et des trous ;
- ✓ Réactions d'oxydation et de réduction.

Les semi-conducteurs utilisés sont généralement sous forme des oxydes métalliques suite à leurs propriétés photocatalytiques, ils ont été reconnus comme des catalyseurs pour diverses applications. Ces semi-conducteurs se présentent sous forme d'oxydes, de sulfures, de composites et d'oxydes complexes, quelques exemples notables de ces solides semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse hétérogène environnementale comprennent TiO_2 ,

ZnO, Bi₂O₃, CdS, WO₃, SnO₂, ZnS, CdTe, CdTe, Fe₂O₃, AgNbO₃ et SrTiO₃. Ces composés ont montré des propriétés photochimiques variées. Par exemple, ZnO présente plusieurs caractéristiques importantes telles que les propriétés piézoélectriques et absorption spectrale étendue, ce photocatalyseur a parfois surpassé le TiO₂ en terme d'efficacité photocatalytique [80].

II-2. Généralité sur le semi-conducteur

Entre les conducteurs et les isolants se trouvent les semi-conducteurs (SC) dont la résistivité varie de 10^{-5} à 10^5 Ω .cm. Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières, ces deux bandes sont séparées par un gap, la bande interdite, correspondant à une barrière d'énergie. Si un semi-conducteur est pur, il est dit "intrinsèque". S'il est dopé par des impuretés, il est dit "extrinsèque" [81].

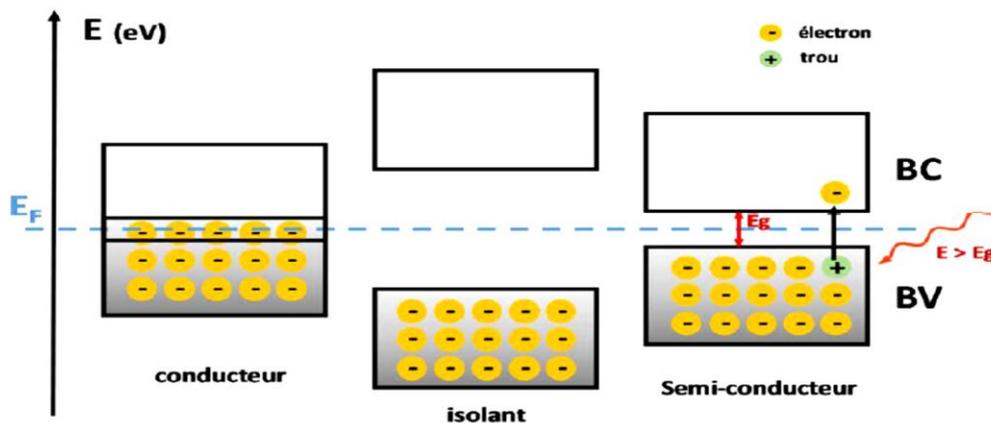


Figure II- 1: Positionnement de la BC et de la BV dans le cas d'un conducteur, d'un isolant et d'un semi-conducteur

- La *Bande de Conduction*, notée BC, où se situent les états d'énergie supérieurs délocalisés. Les électrons occupant cette bande sont appelés *électrons de conduction*, ou *électrons libres*. Le niveau énergétique minimum de la BC est noté E_C .
- La *Bande de Valence*, notée BV, est la bande d'énergie où se situent les électrons contribuant à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins). Le niveau énergétique maximum de la BV est noté E_V .
- La *Bande Interdite* notée BI. La BI d'un isolant ou d'un semi-conducteur est la différence entre le haut de la Bande de Valence et le bas de la Bande de Conduction.

L'énergie de la BI (E_g), aussi appelé énergie de *gap* est définie par l'équation suivante [81]:

$$E_g = E_C - E_V \quad \text{Eq-II. 1}$$

L'adsorption et la catalyse faisant appel aux électrons de surface (interactions électroniques et transfert d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction) en déduisant la conduction électrique, ce qui rend possible d'évaluer l'efficacité photocatalytique des semi-conducteurs [82].

Le choix d'un photocatalyseur se fait par rapport à plusieurs critères tels que ; les propriétés électroniques, optiques, chimique et catalytiques. Les oxydes métalliques sont très utilisés en raison de leur résistance à la photo-corrosion car ils possèdent une structure électronique à large bande interdite, ils sont également stables et non toxique. Parmi les photocatalyseurs les plus étudiés, le ZnO et le TiO₂ sont les semi-conducteurs les plus utilisés dans l'application photocatalytique.

Les semi-conducteurs se caractérisent également par une couleur (Fig. II-2) qui est directement reliée à la valeur du gap optique par la relation $E(\text{eV}) = (hc)/\lambda \approx 1240/\lambda (\text{nm})$. Sachant que l'œil humain n'est sensible qu'à des longueurs d'onde comprises entre 380 et 750 nm (c'est-à-dire visible) (soit de 3,25 à 1,65 eV). Ainsi, un matériau présentant une valeur d'énergie de gap supérieur à 3 eV (absorbant dans le domaine de l'UV) apparaîtra blanc tel que ZnO et TiO₂, tandis qu'un matériau avec un gap optique inférieur à 1,5 eV (absorbant tout le spectre du visible) apparaîtra noir comme GaAs. Dans le cas intermédiaire, le semi-conducteur présentera une coloration variant du jaune (Bi₂O₃: $E_g \approx 2,8 \text{ eV}$) jusqu'au rouge (CdSe: $E_g \approx 1,8 \text{ eV}$), voir même l'orange (AlAs, GaP: $E_g \approx 2,2 \text{ eV}$).

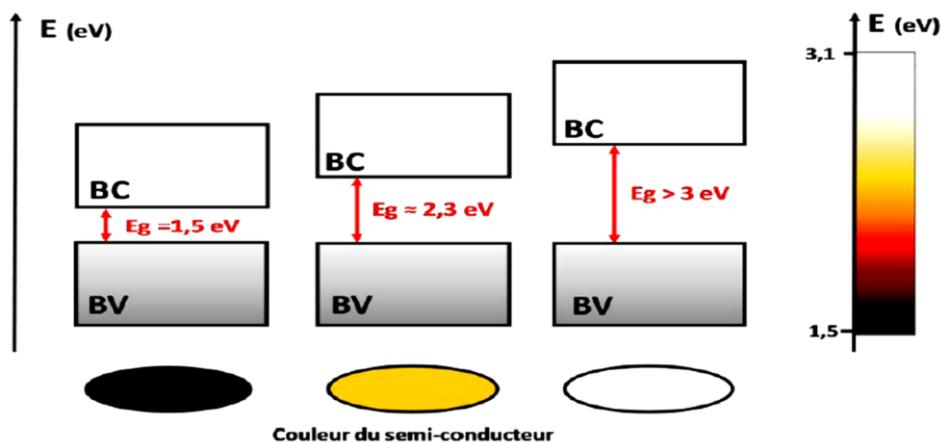
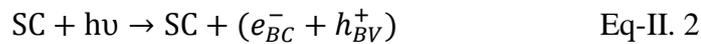


Figure II- 2: Relation entre la valeur de la bande interdite et la couleur apparente dans les semi-conducteurs.

II-3. Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène

II-3.1. Principe

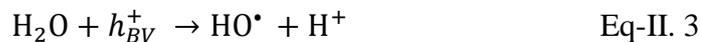
En photocatalyse, lorsqu'un semi-conducteur est irradié par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande d'interdite, l'absorption de ces derniers crée une excitation à la surface du semi-conducteur [37]. Sous excitation, un électron migre de l'orbitale la plus haute en énergie (HOMO) de la bande de valence à l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) de la bande de conduction qui se résulte par la formation des carences en électron au niveau de la bande de valence appelées trous (ou holes en anglais) « h^+ », et une surcharge électronique notée « e^- » au niveau de la bande de conduction, selon la réaction suivante [83] :



En conséquence, si leur durée de vie le permet, les paires (e^-/h^+) entrent dans des réactions oxydoréductions avec des espèces adsorbées à la surface du catalyseur comme H_2O et O_2 .

II-3.2. Mécanisme réactionnel des espèces adsorbés

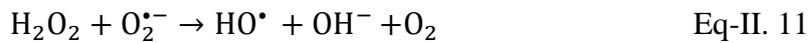
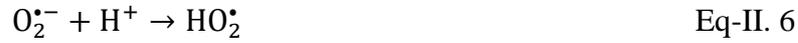
Les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées pour générer des espèces radicalaires ou oxyder les molécules polluantes. Ainsi par exemple, H_2O et les ions OH^- réagiront avec les trous positifs pour former des radicaux hydroxyles HO^\bullet selon les réactions ci-dessous [84]:



Il est bien connu que les radicaux HO^\bullet se forment non seulement via les trous de la BV mais également via les électrons de la BC. En effet, l'oxygène présent dans le fluide va piéger les électrons de la BC pour former les anions super-oxydes ($O_2^{\bullet-}$) selon la réaction suivante :



Ces anions super-oxydes vont conduire à la formation des radicaux (HO_2^\bullet , HO^\bullet) selon la chaîne réactionnelle qui suit :



Ces intermédiaires (ion radical super-oxyde, hyper-oxyde, peroxyde d'hydrogène radical hydroxyle). initient la transformation oxydative des substances organiques en produits finaux de réaction (CO_2 , H_2O et sels minéraux) [85].



L'efficacité de la dégradation photocatalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que la nature du photocatalyseur, sa concentration en suspension dans l'effluent à traiter [86], mais également du taux d'adsorption des molécules à la surface du semi-conducteur [87] et de la paire (e^-/h^+) qui forment un système des réactions oxydo-réducteur puissants misent en jeu, capables de dégrader la plupart des composés adsorbés, comme présenté par la suite (Fig. II-3).

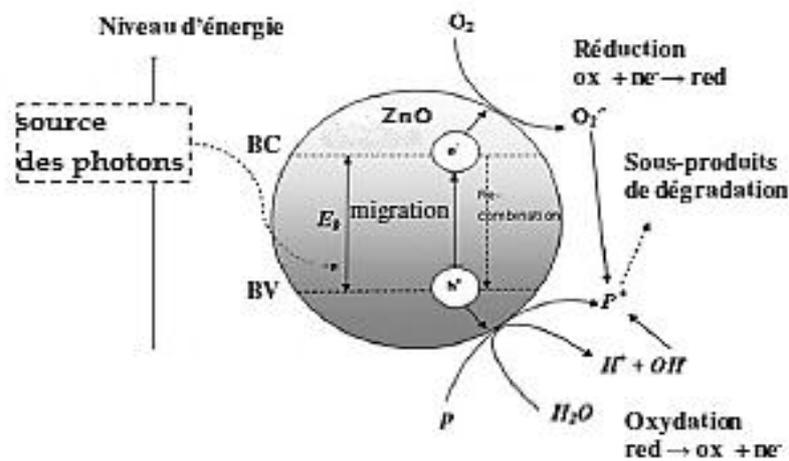


Figure II- 3: Mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semi-conducteur

II-3.3. Recombinaison des charges photo-induites

La recombinaison de paires électron-trou (e^-/h^+) est un phénomène qui peut annuler ou réduire l'efficacité photocatalytique [88]. Vu que la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse du piégeage doit être élevée (une nanoseconde pour les électrons et 250 nanosecondes pour les trous) [89]. La vitesse requise étant plus rapide que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation. La **figure II-4** montre le mécanisme de la recombinaison électron/trou [90].

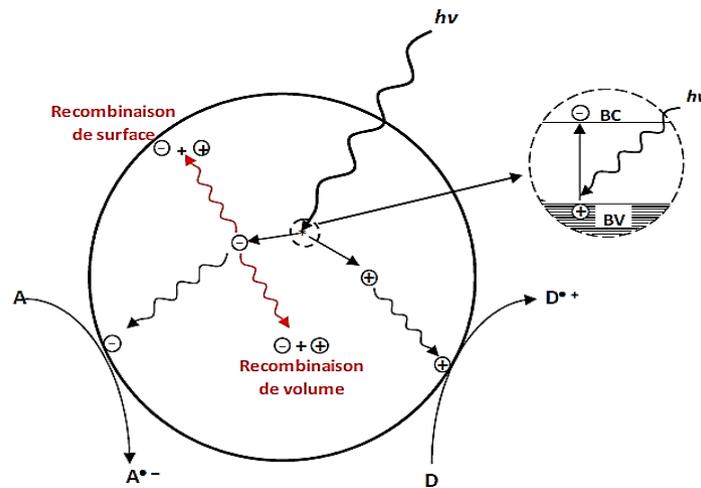


Figure II- 4: la recombinaison électron/ trou

II-4. Facteurs influençant le procédé de photocatalyse

Plusieurs paramètres influent sur l'efficacité photocatalytique. Ces paramètres peuvent être internes (paramètres intrinsèques) ou externes (paramètres extrinsèques). Parmi les paramètres internes on peut citer la structure cristalline, les propriétés optiques du catalyseur, la surface spécifique et la porosité, par ailleurs, dans les paramètres externes, on peut noter la concentration du catalyseur, de l'oxygène et du polluant, le pH, la température, la nature et l'intensité lumineuse et la présence d'autres ions ou molécules dans le milieu réactionnel.

Les paramètres en rapport avec les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même [91].

II-4.1. Paramètres intrinsèques

a) La structure cristalline et les propriétés optiques

La vitesse de dégradation de certains polluants dépend de la structure cristalline du photocatalyseur obtenue par différentes synthèses. Par exemple, le catalyseur ZnO possède

trois structures cristallines différentes (Fig. II-5) wurtzite, blende de zinc ou rocksalt, il peut également être considéré comme une alternative au dioxyde de titane en raison de leurs propriétés optiques similaires [92].

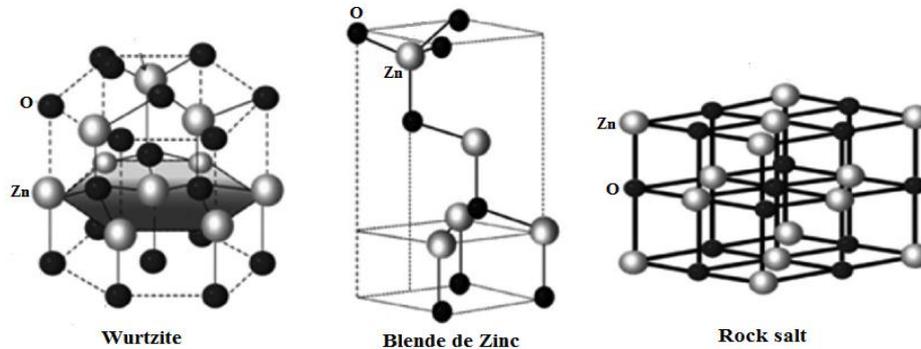


Figure II- 5: Les structures cristallines des différentes phases de ZnO.

La valeur maximale de la fonction de localisation électronique est 0,837, 0,836 et 0,824 pour les phases : wurtzite, blend de zinc et rocksalt respectivement, la structure covalente supérieure est plus stable. C'est pourquoi le ZnO se stabilise avec la structure wurtzite aux conditions ambiantes, sa bande interdite a une énergie de 3,37 eV [93], les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 371 nm, il possède donc des propriétés optiques intéressantes dans les domaines du proche ultra-violet (UV) et du visible. Une autre propriété importante du ZnO est sa forte liaison excitonique de l'ordre de 60 meV. Cette propriété est souvent citée comme favorisant la recombinaison radiative de la paire électron trou et permettant aussi de baisser le seuil d'excitation pour l'émission stimulée [94]. Ainsi, le ZnO dopé fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs TCO (Transparent Conductive Oxide).

D'autre part, Le TiO_2 , peut être cristallisé en trois polymorphes différents (Fig. II-6): anatase (quadratique), rutile (tétraogonale) et métastable brookite (orthorhombique).

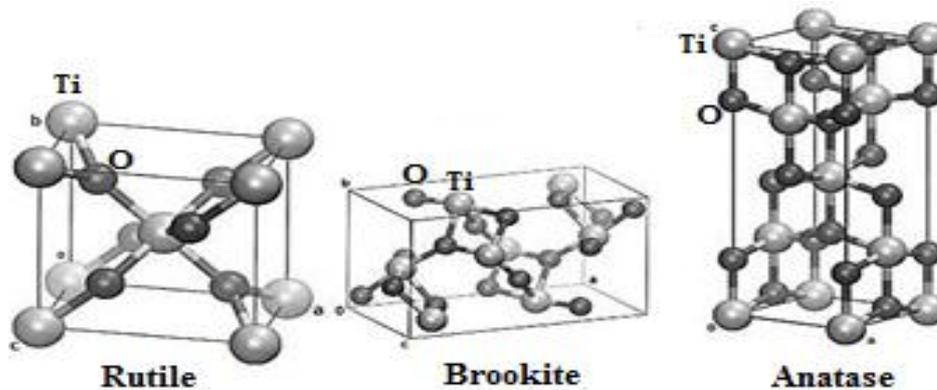


Figure II- 6: Les trois structures cristallines de TiO_2

La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une énergie de 3,02 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,22 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase. Par contre, la phase brookite ne peut être utilisée en photocatalyse vu que sa structure cristalline n'est pas suffisamment stable. En effet, La photo-activité catalytique de l'anatase est généralement supérieure à celle du rutile, car :

- ✓ La vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase limitant la production des radicaux [95];
- ✓ L'anatase possède une meilleure adsorption vis-à-vis de l'oxygène que le rutile [83].

b) La porosité et la surface spécifique

La surface spécifique qui est inversement proportionnelle à sa taille des particules possède une importance fondamentale dans le taux d'efficacité photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) [97].

II-4.2. Paramètres extrinsèques

a) L'oxygène dissous

La présence d'oxygène dissous (accepteur d'électrons) est essentielle pour l'élimination photocatalytique des polluants organiques. Les molécules d'oxygène adsorbées à la surface du catalyseur, favorisent la séparation des charges en limitant leur recombinaison en formant les ions radicalaires super oxyde $O_2^{\bullet-}$, ils peuvent également contribuer à la stabilisation des radicaux organiques issus des polluants présents dans la solution aqueuse [98].

b) Le pH de la solution

Le pH est l'un des paramètres déterminant l'efficacité photocatalytique. En effet, l'adsorption du polluant est étroitement liée au pH du milieu. Ainsi, en solution aqueuse, le pH affecte énormément la charge de la surface du catalyseur (elle peut être négative ou positive selon le pH de la solution) comme il peut également avoir un effet sur la charge du polluant à éliminer [99].

En effet, la charge de surface du photocatalyseur est définie par la valeur du pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) (ou point isoélectrique). La surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre selon le pH de la solution (cela est due aux ions H_3O^+ et OH^-). Cette grandeur indique également que lorsque :

- $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCN}}$: la surface est électriquement neutre, le catalyseur aura tendance à mieux s'agglomérer du fait de la diminution des rejets électrostatiques des particules [100].

- $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$: la solution est chargée négativement, elle exercera une attraction électrostatique sur les anions présents en solution.

- $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$: c'est la forme cationique qui domine sur les ions présents dans la solution.

c) La température

La température est un paramètre important, son augmentation a une influence sur la vitesse de dégradation due à la fréquence croissante des collisions entre les molécules en solution par l'effet thermique ce qui entraîne des modifications des propriétés de sorption du catalyseur [101]. Une réduction de l'activité photocatalytique a lieu entre 20°C et 80°C due à deux raisons majeures ; la désorption favorisée par la faible dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de la température [102] et l'augmentation du phénomène de recombinaison des paires d'électron/trou [103].

d) La concentration en catalyseur

La vitesse de réaction initiale de dégradation est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur engagé, cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la quantité de catalyseur [104]. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photo-réacteur. En revanche, pour des grandes concentrations en catalyseur, la suspension devient opaque et l'absorption de la lumière par les particules de photocatalyseur n'est pas totale ce qui diminue l'efficacité de la réaction photocatalytique, ce phénomène est connue par l'effet d'écran [105].

e) Effet de concentration de polluant

Généralement, il est admis que la vitesse de la réaction est fonction de la concentration en réactifs et elle dépend aussi de la constante d'adsorption. La relation de la vitesse réactionnelle est décrite par une équation mathématique connue par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. En négligeant en première approximation l'adsorption des produits et des intermédiaires, la vitesse de dégradation est proportionnelle au taux de recouvrement des sites actifs. Ainsi, à faible concentration, la vitesse apparente est directement proportionnelle à la concentration en réactif, alors qu'à forte concentration (sites actifs saturés), la vitesse de réaction est indépendante de la concentration [106].

f) L'intensité du flux lumineux

L'efficacité photocatalytique dépend à la longueur d'onde pour laquelle l'excitation des électrons est efficace et de l'intensité lumineuse pour un rendement optique optimal. La paire électron-trou ne se forme que si l'énergie photonique d'irradiation ou d'excitation est supérieure ou égale à celle de bande interdite du semi-conducteur. Cette énergie (E en eV) est inversement proportionnelle à la longueur d'onde d'un photon (λ en m) selon la relation de Planck suivante:

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad \text{Eq-II. 13}$$

h: constante de Planck ($4,14 \cdot 10^{-15}$ eV.s), **c**: célérité de la lumière dans le vide ($3,0 \cdot 10^8$ m.s⁻¹)

Par ailleurs, l'intensité lumineuse est un facteur crucial dans la dégradation photocatalytique. Il est très important que le réacteur soit bien éclairé. En fait, une bonne illumination (forte intensité) de la surface du catalyseur favorise l'augmentation du taux de formation des paires électron-trou et les radicaux hydroxyles [107].

II-5. Applications environnementales

II-5.1. Applications environnementales

a) Traitement de l'eau

La pollution de l'eau peut être provoquée par diverses sources de pollution, les rejets agricoles (des pesticides, des engrais), les rejets industriels ainsi qu'aux rejets domestiques. Les procédés de traitements conventionnels comme l'adsorption, la coagulation-floculation, la précipitation peuvent clarifier les eaux de rejets sans autant satisfaire les normes de rejets qui de plus en plus drastiques. De plus, ces traitements génèrent d'énorme quantité de boues qu'on doit impérativement stabiliser. La solution à ces problèmes peut être apportée par les procédés d'oxydation avancés (POA), très intéressantes pour la dégradation de polluants organiques bio-récalcitrants. Ces techniques sont complémentaires aux techniques conventionnelles. Le traitement chimique par les POA peut conduire à la minéralisation complète des polluants en CO₂ et autres composés minéraux tels que Cl⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺.

Parmi les POA, la photocatalyse hétérogène est très intéressante du fait que c'est un procédé non-consommateur de produits chimiques et non-générateur de déchets. De plus, que le soleil, une énergie gratuite, peut être utilisé comme source d'irradiation. On s'intéresse de plus en plus à la photocatalyse comme procédé de traitement de l'eau car l'utilisation de

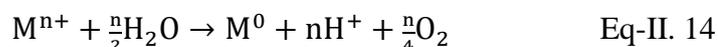
l'énergie solaire en fait une solution économique et adéquate pour dégrader certains polluants organiques présents dans l'eau avec une attention particulière pour les polluants émergents [108]. La dépollution de l'eau consiste soit à la photodégradation de polluants organiques ou à la photo-réduction des polluants inorganiques, comme le chrome hexavalent.

i- Polluants organiques

De très nombreuses recherches académiques s'intéressent à la dégradation de polluant organique dans l'eau. La variété des polluants pouvant être minéralisés est très grande car elle porte sur l'ensemble des produits organiques de synthèse, des solvants, des pesticides, des colorants, etc. En général, la purification de l'eau résulte de l'oxydation totale et de la minéralisation en CO₂ et H₂O de la partie hydrocarbonée. Chaque hétéroatome conduit dans le meilleur des cas à un produit minéral final (produits soufrés en sulfate...). Le colorant bleu de méthylène est l'un des polluants de référence pour analyser les performances photocatalytiques de nanoparticules, sous forme de poudres ou de films [109].

ii- Polluants inorganiques

La dépollution inorganique consiste à la réduction du polluant minéral généralement les métaux qui se trouvent à un degré d'oxydation élevée, la forme sous laquelle ils sont très toxiques (Cr(VI) par exemple). En effet, la photocatalyse peut éliminer certains métaux lourds à l'exemple du plomb (Pb²⁺) et réduire d'autres en présence de photocatalyseurs dopés par certains métaux surtout les métaux nobles (Ag⁺, Pd²⁺, Au³⁺, Pt⁴⁺, Rh³⁺, Ir⁴⁺) [110]. A l'exemple de cette dernière on peut citer par la photo-réduction du Cr(VI) très toxique en Cr(III) beaucoup moins toxique [111]. L'équation générale de photo-réduction des métaux est la suivante :



Par ailleurs, dans le cas des produits minéraux soufrés (H₂S, HS⁻, S²⁻, SO₂, S₂O₃²⁻) le soufre est oxydé en sulfate SO₄²⁻ très stable, les phosphites en phosphates, les ions cyanure CN⁻ en ions iso-cyanate OCN⁻ hydrolysés ensuite en carbonate d'ammonium.

b) Traitement de l'air

Les surfaces photocatalytiques ont le potentiel d'agir contre une variété de polluants d'air émanant des odeurs, des composés organiques volatils (COV), le formaldéhyde,

l'ammoniac et des substances gazeuses acides (NO_x, SO_x). Ces polluants se décomposent dans des techniques d'épuration spéciales, ces derniers se divisent en deux familles [112] :

- Les épurateurs d'air utilisés en intérieur, mobiles (unité autonome), fixes (plafonnier, console murale) ou couplés au réseau de ventilation (chauffage, ventilation et conditionnement de l'air), servent à dégrader certain COV, et à détruire les microorganismes sous l'effet bactériostatique ou bactéricide ;
- Des matériaux dits « photoactifs » utilisés pour le traitement de l'air intérieur ou extérieur (peintures de décoration, carrelages, revêtements de plaques ou de dalles, béton, ciments, enduits, céramiques, verres autonettoyants, peintures mais aussi bitumes) [113], permettent la dégradation de polluants comme les dioxydes d'azote.



II-5.2. Application énergétique

a) Production d'Hydrogène

i- A partir d'un alcool

Par déshydratation, la réaction photocatalytique sur un alcool pur aboutit à la formation d'hydrogène et de l'aldéhyde (ou la cétone) correspondant à l'alcool choisi suivant le mécanisme de la **figure II-7** [114]

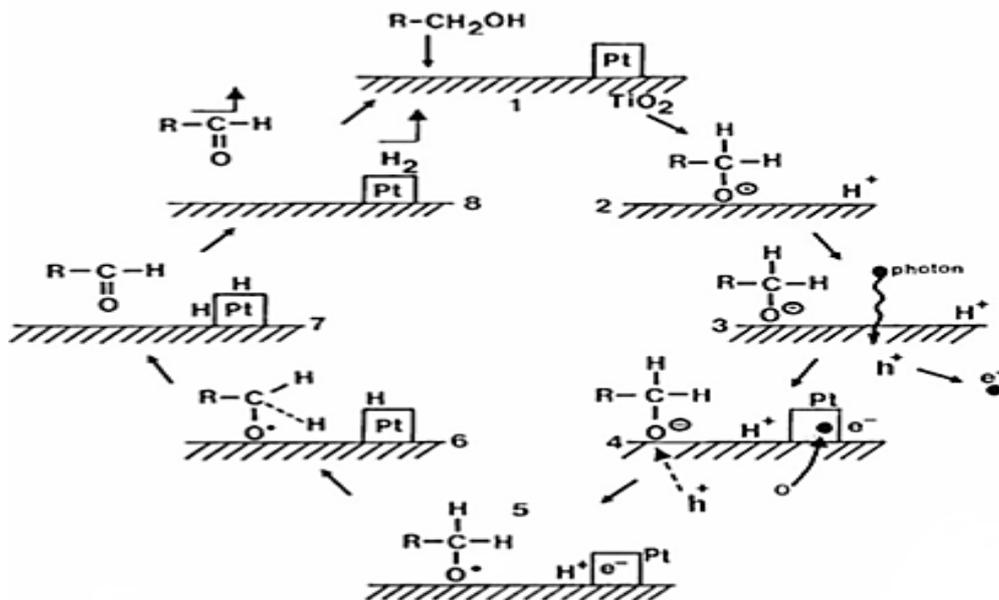
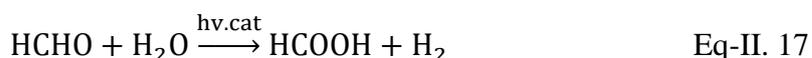


Figure II- 7: Mécanisme de déshydrogénation photocatalytique d'un alcool

Le reformage photocatalytique de composés organiques tels que les alcools, est une autre méthode de production d'hydrogène. Ces réactions sont généralement constituées de plusieurs étapes successives aboutissant à la formation de CO₂ et H₂. Pour le méthanol par exemple, le mécanisme est constitué de trois étapes successives seulement:

- ✓ Déshydrogénation du méthanol
- ✓ Former l'acide formique et de l'hydrogène
- ✓ La dissociation de l'acide formique en hydrogène et en dioxyde de carbone.



ii- A partir de l'eau (H₂O)

Connue par « Water splitting » la réaction thermodynamiquement impossible de production de H₂ à partir de H₂O peut être possible soit par un procédé électrochimique ou soit par un procédé photocatalytique. L'objectif de ce dernier est d'utiliser l'énergie solaire en présence d'un photocatalyseur pour obtenir de l'hydrogène qui servira à la production de l'électricité via une pile à combustible, avec l'eau comme seul sous-produit [115].

Deux demi-réactions électrochimiques : l'oxydation de l'eau (**Eq II.19**) et la réduction du proton (**Eq II.20**) régissent ce mécanisme. La paire e^-/h^+ est générée à partir de l'irradiation d'un semi-conducteur par des photons lumineux.



L'exigence du choix du catalyseur qui doit présenter une bande de conduction avec un potentiel électrochimique inférieur à celui du couple redox H⁺/H₂ pour réduire l'hydrogène et présenter une bande de valence avec un potentiel électrochimique supérieur à celui du couple redox O₂/H₂O pour oxyder l'eau, limite cette réaction. La conversion d'énergie solaire en hydrogène reste faible pour cette réaction, inférieure à 0,5 %.

La photo-électrolyse est une technique de dissociation de la molécule d'eau qui est assurée par rayonnement solaire. Elle peut être réalisée par une cellule photo-électrode couplée DS-PEC (**figure II-8**) [116] associant une photo-anode permettant l'oxydation de

l'eau en oxygène et d'une photocathode servant à la production de H₂ la photo-électrochimie repose sur quatre principes : [117]

- ✓ génération d'une charge électronique à la surface de la photo-anode soumise au rayonnement solaire, produisant des paires électron-trou ;
- ✓ l'oxydation de l'eau à la photo-anode par les trous produisant des molécules d'oxygène ;
- ✓ le transport des ions hydrogène (H⁺) et des électrons de la photo-anode à la cathode, respectivement via l'électrolyte et la connexion électrique (la cathode pouvant être une photocathode induite par la lumière).
- ✓ réduction des ions H⁺ à la cathode sous forme de molécules d'hydrogène (H₂) à l'aide des électrons.

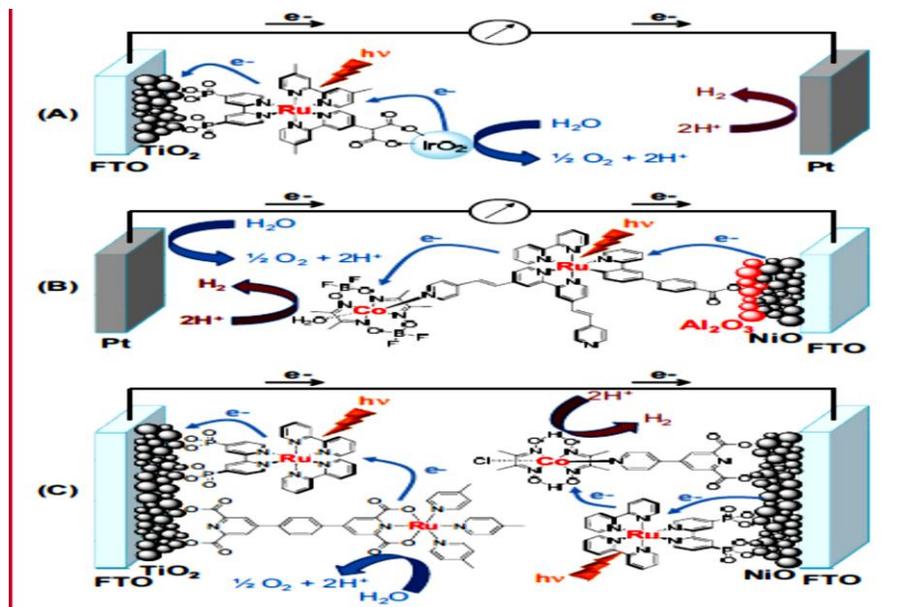


Figure II- 8: Cellules DS-PEC à la base de composés moléculaires de dissociation photo-induit de l'eau (A) photo-cathode (B) photo-anode (C) photocathode et photo-anode couplées.

b) La réduction du CO₂

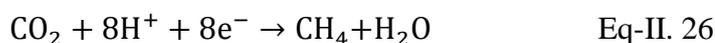
La réduction par photocatalyse du dioxyde de carbone, molécule thermodynamiquement inerte et très stable, a pour objectif de réduire sa quantité dans l'atmosphère tout en le valorisant par la synthèse de combustibles (solar fuel) ou d'autres molécules organiques d'intérêt. Ces réactions assimilées à une photosynthèse artificielle aboutissent à la production d'acide formique, de formaldéhyde, de méthanol, de méthane, mais aussi de monoxyde de carbone.

En 1979, Inoue et Fujishima ont été les premiers à réaliser la première étude relative à l'utilisation de semi-conducteurs inorganiques opérants pour la réduction photocatalytique du CO₂ avec H₂O en méthanol, acide formique et formaldéhyde [118].

Depuis, de nombreux autres systèmes photocatalytiques employant quelques semi-conducteurs photocatalytiques, non seulement TiO₂ mais aussi ZrO₂, Ga₂O₃, Ta₂O₅ et SrTiO₃ ont été étudiés [119].

Bien qu'il reste de nombreux problèmes à résoudre, comme la faible sélectivité ou le faible rendement quantique, le développement de photocatalyseurs semi-conducteurs semble intéressant. En effet, la combinaison de semi-conducteurs avec des co-catalyseurs comme des nanoparticules de Pt, Cu et RuO₂, ou encore des complexes métalliques [120] présentent une activité pour la réduction de CO₂ ainsi que les semi-conducteurs inorganiques, plus particulièrement les oxydes de métaux, sont des solides stables et des collecteurs de lumière efficaces.

Comme mentionné auparavant, l'absorption de lumière par un semi-conducteur provoque le transfert d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Une paire électron-trou est générée simultanément, l'électron (e^-) excité migre vers la bande de conduction laissant un trou (h^+) dans la BV [121]. Les électrons peuvent, selon leur potentiel, être utilisés pour la réduction du CO₂. Une série de demi-réactions de réduction du CO₂ ainsi que leurs potentiels associés est présentée ci-dessous [122].



D'autre part, le trou photo-généré est neutralisé par l'injection d'électron venant d'une espèce donneuse (réducteur). Pour utiliser H₂O comme réducteur, le potentiel de la bande de valence doit être plus positif que le potentiel d'oxydation de l'eau.

II-6. Les avantages de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est une voie émergente pour résoudre les problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. C'est un processus de purification combinant à la fois la catalyse hétérogène et les photons lumineux visibles artificiels ou solaires. Il offre plusieurs avantages par rapport à d'autres techniques d'oxydation avancée parmi lesquelles on peut citer :

- ✓ Une technologie subversive et non sélective ;
- ✓ Le fonctionnement à température et pression ambiante ;
- ✓ La nécessité d'une faible consommation d'énergie (parfois une source naturelle) ;
- ✓ L'utilisation d'un catalyseur non toxique, actif sous différentes formes physiques ;
- ✓ L'efficacité pour de faibles concentrations en polluants ;
- ✓ La minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.

Les avantages de la photocatalyse sont entravés par quelques inconvénients comme indiqué précédemment tels que la recombinaison de charges photo-générées , et la nécessité de la consommation d'énergie (UV irradiation), ce qui limite l'efficacité de cette technologie dans le visible, c'est pour cette raison qu'actuellement des recherches dans la photocatalyse sont axées sur la modification des semi-conducteurs (généralement le ZnO et TiO₂) afin de déplacer leur spectre d'absorption vers le domaine du visible (Redshift) ont été publiées.

II-7. Optimisation des photocatalyseurs

II-7.1 Choix du semi-conducteur photoactif

L'oxyde de zinc et le dioxyde de titane suscitent un très vif intérêt approprié à la dépollution des eaux par l'application photocatalytique due à leurs multiples propriétés en commun telles que : la grande conductivité thermique, la haute résistivité, la forte absorption des rayonnements ultraviolets/visible, la stabilité photochimique, l'inertie chimique et biologique dans une solution aqueuse, l'aspect non toxique et le coût relativement faible et la disponibilité abondante dans le commerce [82,123].

Leur utilisation dans le domaine de la photocatalyse peut être optimisée en modifiant les propriétés physico-chimiques du matériau. Ceci est possible en le dopant avec d'autres éléments ou en le combinant avec des matériaux différents. Ces modifications sont également bénéfiques pour diminuer le taux de recombinaisons des électrons et des trous et augmenter ainsi le rendement quantique du processus photocatalytique. Les paramètres déterminants pouvant influencés les propriétés des matériaux dopés sont: la méthode de synthèse, la

concentration, la nature du dopant et le traitement thermique. Des recherches intensives sont consacrées à l'élargissement de la gamme spectrale d'absorption du matériau vers le domaine du visible, ce qui permettrait d'utiliser la lampe visible ou le rayonnement solaire comme source de radiation.

II-7.2. Elargissement du spectre d'absorption de photocatalyseur vers le visible

Lorsqu'on introduit des atomes dans un semi-conducteur, ses propriétés sont profondément modifiées. Le semi-conducteur est alors dit dopé. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés

En effet, un dopant, dans le domaine des semi-conducteurs, est une impureté qui s'introduit dans la matrice d'un matériau, et donc le dopage consiste à l'incorporation intentionnelle des atomes dans la maille cristalline d'un semi-conducteur afin de modifier ou d'ajuster ses propriétés optiques ou chimiques [124]. Ces propriétés sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge (électrons et trous) qu'ils contiennent (Fig. II-9).

L'ajout des éléments dopants à TiO_2 et/ou ZnO entraîne des modifications au niveau des énergies des deux bandes (de valence et de conduction) [125] [126]. Ce dopage peut aussi provoquer la création de sites de piégeage de porteurs de charge, la réduction du « band-gap » [127] et l'amélioration de la surface spécifique [37]. Il existe généralement deux types de dopages ; type p et type n.

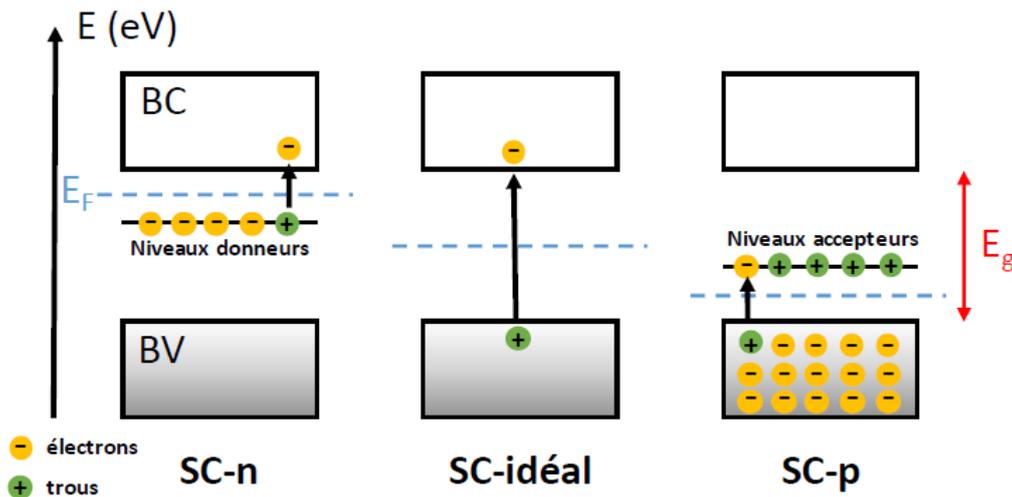


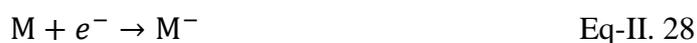
Figure II- 9: représentation simplifiée sur les types de dopages des semi-conducteurs

a) Dopage par les cations métalliques

Dopage cationique ou autrement dit dopage de type p qui consiste à produire un déficit d'électrons, donc un excès de trous, ces derniers sont chargés positivement. C'est un dopage qui se fait par des métaux, ces derniers se trouvent sous deux catégories ; les métaux nobles et les métaux de transitions.

i. Dopage par des métaux nobles

Les métaux nobles (Ag, Au, Pd, Pt) [128][129] agissent alors comme des pièges à électrons et des séparateurs de charges. Un tel dopage permet une diminution du taux de recombinaison des charges photo-induites selon les équations **II.28** et **II.29**:



Cependant, un taux de dopage trop élevé crée des centres de recombinaison. En effet, la réaction d'oxydation du métal réduit par les trous (**Eq-II.30**) entre en compétition avec les réactions des équations **II.29** et **II.30**.



ii. Dopage par les métaux de transitions

Dans tous les cas, le dopage par les métaux de transitions (Zr, Mn, Cr, W, Ni...) [130,131] permet une extension de la gamme spectrale vers le visible grâce à la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite de semi-conducteur. Des transitions de faible énergie ont lieu entre ces niveaux et les bandes de conduction et/ou de valence du photocatalyseur. En outre, l'effet des dopants métalliques sur l'activité photocatalytique du semi-conducteur tels que ZnO et TiO₂ reste confus. La corrélation des résultats reste difficile tant les paramètres électroniques et physicochimiques à prendre en compte sont nombreux.

En effet, des études ont suggéré que la nature du cation est un paramètre influant la qualité du dopant, son efficacité est due au pouvoir de piéger à la fois les trous et les électrons [132], et donc le degré d'oxydation du cation introduit est très important. Cependant ce critère à lui seul ne permet pas de prévoir la capacité d'un dopant car de nombreux autres paramètres entrent en jeu, tels que le niveau d'énergie du dopant, sa capacité à relarguer les charges piégées et à diffuser à la surface, sa concentration et sa méthode de préparation.

b) Dopage par les anions non-métalliques

Au début des années 90, le premier dopage anionique a été apparu et réalisé par Salo [133]. Depuis 2001, de nombreux travaux portent sur le dopage par anion non-métalliques (ou dopage de type n), il consiste à substituer un élément du semi-conducteur par un élément possédant un électron supplémentaire, en utilisant des éléments tels que Br, C, Cl, F, N, S [125], et à produire par la suite un excès d'électrons qui vont former un niveau donneur sous la bande de conduction. Ces électrons vont facilement être promus dans la bande de conduction après un faible apport d'énergie, ainsi ils peuvent librement se déplacer (Fig. II-9).

Par conséquent, il sera observé qu'une photo-activité dans le domaine du visible pour la dégradation de plusieurs polluants par les matériaux dopés devient importante [134,135]

c) Semi-conducteur composite

Le design de coupler deux semi-conducteurs pour former un composite photocatalyseur est une stratégie très efficace pour séparer les charges photo-induites (inhiber la recombinaison électron/trou), et aussi d'élargir la gamme spectrale d'irradiation. Ainsi, pour augmenter l'activité photocatalytique [136], deux types de système sont possibles (Fig. II-10): le premier type dont les radiations incidentes sont absorbées par un seul matériau, et le second type où les deux matériaux absorbent les photons incidents à la fois.

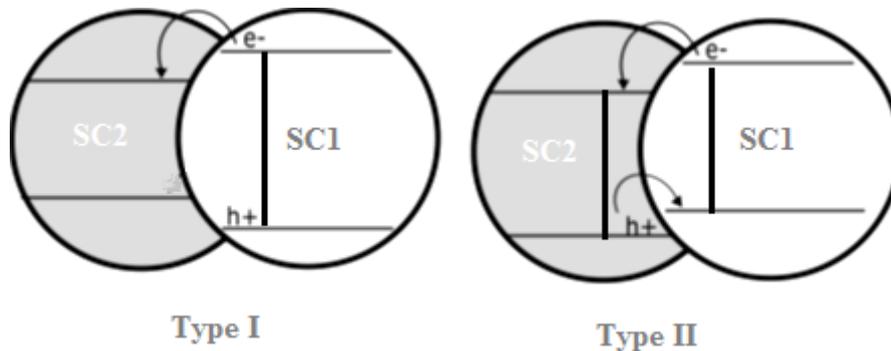
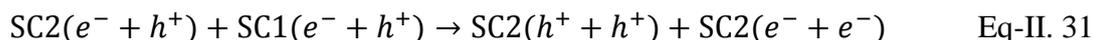


Figure II- 10: Différents types d'hétérojonctions de composé binaire

Dans le cas où seulement le semi-conducteur à bande interdite la plus faible est irradié (type I), le transfert d'électrons dans la bande de conduction du (SC1) est possible à des longueurs d'onde supérieures à longueur d'onde d'absorption maximale du (SC2). Le type I ne donne aucun avantage par rapport à la séparation des porteurs charges car ils migrent tous vers le même semi-conducteur.

Dans le cas où les deux semi-conducteurs sont excités par une irradiation à λ (type II), il y a création de charges au sein des deux semi-conducteurs.

Tandis que l'électron de la bande de conduction du premier semi-conducteur (SC1) ajouté est transféré au deuxième (SC2), le trou formé dans (SC2) est transféré dans la bande de valence de (SC1). Ce système permet donc une séparation des charges efficace et l'augmentation de la durée de vie des charges photo-induites. L'excès de trous à la surface du (SC1) ajouté oxyde les composés adsorbés alors que les électrons présents à la surface de (SC2) engendrent la formation d'espèces réactives oxydantes. Le type II permet une séparation des charges et une augmentation de l'activité d'un matériau.



Matériau supporté

Il est possible d'obtenir des espèces ayant la même composition chimique supportées sur des matériaux amorphes de plus grande surface spécifique à base de fibre de verre, cellulose. L'activité photocatalytique du matériau peut être optimisée en ajoutant à sa surface spécifique des matériaux afin de modifier leurs propriétés physico-chimiques ou optiques. Parmi ces matériaux on peut citer les zéolithe, le charbon actif ou les barreaux de quartz [137]

II-7.3. Voies de synthèse des semi-conducteurs

Différentes méthodes de synthèse des matériaux semi-conducteurs ont ainsi été développées afin d'être utilisés dans le domaine de la photocatalyse. En effet, Les voies de synthèse peuvent être classées en deux catégories distinctes: les procédés mécano-chimiques (c'est-à-dire à partir d'une action mécanique) et les procédés par voie chimique « classique ». La première catégorie permet de synthétiser des nanoparticules à partir du broyage d'un mélange des oxydes métalliques sous les conditions ambiantes. La seconde catégorie compose la majorité des voies d'obtention des matériaux semi-conducteurs. Parmi les méthodes de synthèses chimiques les plus utilisées :

➔ Méthode de précipitation : cette voie de synthèse de chimie douce est largement utilisée et plus répertoriée [135,98], elle a pour avantage d'être réalisée à température ambiante ou modérée ($T < 100^\circ\text{C}$). Son protocole consiste à précipiter un sel métallique dans un milieu basique. Pour cela, il faut se placer dans des conditions permettant la saturation. Cette saturation est directement dépendante du pH du milieu réactionnel. Cette voie de synthèse permet d'obtenir des micro- ou des nanostructures possédant différentes morphologies telles que des sphères, des bâtonnets ou des structures plus complexes en fonction des conditions de synthèse.

➤ Méthode de co-précipitation : cette synthèse permet l'obtention de matériaux en particule par précipitation simultanée, elle met en jeu plusieurs et un agent précipitant. Elle met en jeu des solutions de sels métalliques et un agent précipitant. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Toutes les espèces ont été précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, [138,139]. La méthode par co-précipitation peut être réalisée soit par la voie directe en ajoutant la solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques, soit par la voie inverse (l'ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant).

➤ Méthode sol-gel : C'est une méthode simple, reproductible et peu coûteuse qui permet l'obtention de suspensions colloïdales avec des particules nanométriques, dont la taille des particules a une faible polydispersité [126,136]. En fonction du pH de la solution et de la température de synthèse, les nanoparticules présentent des tailles de cristallite légèrement différentes [140]. Par voie sol-gel, les poudres obtenues présentent une pureté élevée et des températures de cristallisation des alentours de 700 °C.

➤ Voie hydrothermale : Elle est diverge un peu des deux procédés précédents, dans ce type de synthèse une solution aqueuse contenant les précurseurs dissouts, est mise dans un autoclave sous pression et température élevés et contrôlés [141,142]. Ce procédé a pour objectif d'augmenter la réactivité entre un précurseur sous forme particulaire et un fluide qui sous l'effet de la température en milieu confiné va se dilater et donc générer une pression. L'avantage de cette voie de synthèse est l'obtention des nanoparticules de différentes tailles et morphologies (nano-bâtonnets, nano-baguettes,...), en fonction de la température, de la pression, du temps de réaction, du pH...

➤ Voie solvothermale : suivant le même protocole tel que la voie de synthèse hydrothermale, à l'exception l'eau est remplacée par des solvants organiques. Les méthodes hydro ou solvothermale sont également assez répandue Les particules des matériaux synthétisés sont ainsi aisément élaborées en milieu contenant les solvants organiques.

Les voies de synthèses hydro et solvothermale ont été retenues pour la préparation des matériaux étudiés dont leurs résultats seront détaillés dans le reste du manuscrite.

Chapitre III : Synthèse et caractérisations d'un composite semi-conducteur à base de ZnO

III-1. Introduction

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur II-VI (c'est-à-dire composé d'éléments appartenant au groupe 12 (Zn, Cd et Hg) et aux chalcogènes (O, S, Se, Te...)) avec une bande interdite de 3,3 eV semblable à celle de TiO₂. De ce fait, ces deux semi-conducteurs sont capables d'absorber un rayonnement ultra-violet inférieur ou égal à 375 nm. Ce dernier représente environ 3 à 5 % du spectre solaire total reçu par le sol [143]. Le ZnO, comme le TiO₂, est devenu un matériau plus important en tant que candidat efficace et prometteur dans plusieurs domaines d'application tels que l'optoélectronique [144], les cellules solaires et les photo-détecteurs [145]. Lee et al.[146] ont rapporté dans une revue que le ZnO avait la capacité d'absorber mieux le rayonnement solaire que certains semi-conducteurs d'oxydes métalliques. En effet, le ZnO présente une efficacité photocatalytique dans la dégradation de certains colorants plus élevée que TiO₂. L'extension de l'absorption spectrale de ZnO dans le visible peut être réalisée par dopage avec des éléments anioniques comme l'azote, le fluor, le soufre ou avec des éléments cationiques comme le fer, le cuivre, le nickel et d'autres. Le dopage au ZnO permet donc de réduire l'énergie de sa bande de gap c'est-à-dire d'étendre son spectre d'absorption au visible et dans certain cas de -minimiser la recombinaison des paires e^-/h^+ photo-générées [147]. Cependant, le dopage au ZnO n'a pas été exploré autant que le TiO₂, à l'exception de certains travaux publiés ces dernières années sous forme d'article et des revues [126,130]. Le dopage du ZnO par le bismuth, probablement le plus efficace en comparaison avec d'autres dopants, a montré une efficacité photocatalytique similaire à celle du TiO₂, voire meilleure dans certains cas [148]. De plus, le décalage optique vers le visible (red-shift) de ZnO peut également être effectué en mélangeant des semi-conducteurs à hétéro-structure, en particulier du type à hétérojonction p-n tel que Bi₂O₃/ZnO.

La synthèse de ce type de composite par différentes méthodes a été modérément rapportée. Balachandran et Swaminathan [149] ont synthétisé un Bi₂O₃-ZnO hétéro-structuré par une méthode hydrothermale simple. Yi an al [150] ont synthétisé un composite p-Bi₂O₃/n-ZnO par la méthode hydrothermale différemment.

L'efficacité photocatalytique ne se résume pas uniquement sur la propriété optique du semi-conducteur mais également sur ses propriétés structurales et de surfaces. Ces paramètres influent d'une manière mutuelle dans l'efficacité photocatalytique des photocatalyseurs. Certains matériaux avec des surfaces spécifiques élevées sont utilisés comme support de photocatalyseur pour augmenter l'efficacité photocatalytique. Ces supports peuvent être optiquement actifs ou inactifs. Parmi les supports optiquement actifs en augmentant la surface spécifique du semi-conducteur, l'oxyde de graphène, le graphène. He et al.[151] ont synthétisé d'abord un composite ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$) puis ils l'ont déposé sur l'oxyde de graphène. L'activité photocatalytique du composite a été évaluée dans la dégradation du bleu de méthylène sous la lumière visible. En conséquence, le $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ supporté sur l'oxyde de graphène a montré une meilleure efficacité photocatalytique par rapport au $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ non supporté. Les auteurs expliquent que cette efficacité est due à l'augmentation de la surface spécifique du composite supporté.

Dans ce contexte, nous avons trouvé intéressant de cibler la laine de verre, optiquement inactif, comme support de composite $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ et de comparer l'effet de la méthode de synthèse entre l'hydrothermale et solvothermale qui n'a jamais été rapporté jusqu'à présent à notre connaissance, à l'exception de Li et al. [152] qui a synthétisé le photocatalyseur ZnAl_2O_4 par les deux voies de synthèse. L'utilisation de laine de verre comme support amorphe permettrait d'augmenter la surface spécifique du photocatalyseur.

III-2. Matériels et méthodes

Tous les produits chimiques sont de qualité analytique et utilisés directement tels qu'ils ont été reçus de la société Sigma-Aldrich;

- Acétate de zinc di-hydraté $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- Nitrate de bismuth penta-hydraté $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- Urée NH_2CONH_2 ;
- Acide acétique (CH_3COOH) ;
- Di-éthylène glycol (DEG) (HOCH_2CH_2)₂O ;
- Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ;
- Ethylènediamine acide tétra-acétique sel disodique dihydraté $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Na_2EDTA);
- Nitrate d'argent AgNO_3 ;
- Acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

III-2.1. Synthèse hydrothermale :

La préparation du matériau par voie hydrothermale a été faite à différentes valeurs du rapport molaire Zn/Bi (5,10,12.5, 16.67, 19.54 et 26.03) selon le processus suivant : la solution « A » a été préparée par dissolution d'une masse (m) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un volume contenant 20 mL d'eau distillée et 1 mL d'acide acétique, la solution « B » est composée d'une masse (m') de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans une solution aqueuse CH_3COOH 50% et enfin dans une solution « C », une masse (m'') d'urée a été dissoute dans 40 ml d'eau distillée. La solution « A » a été ajoutée d'abord à la solution « B », ensuite le mélange de solutions « A et B » a été ajoutés à la solution « C », puis le mélange total obtenu a été transféré dans un autoclave en acier inoxydable revêtu d'une bonbonne en téflon et placé dans l'étuve à 160 °C pendant 24 h. Ensuite, le réacteur a été naturellement refroidi à température ambiante, le précipité a été récupéré et lavé soigneusement avec de l'eau bi-distillée plusieurs fois suivi par un dernier lavage à l'éthanol en utilisant la centrifugation et séché à 80 °C pendant 12 h. La poudre séchée a été ensuite traitée thermiquement à différentes températures pendant 1 h dans un four à moufle.

III-2.2. Effet du rapport molaire Zn/Bi

Les matériaux synthétisés à différents rapport molaire Zn/Bi ont été menés à des tests photocatalytiques afin d'identifier le rapport optimale, le déroulement du test était fait par l'ajout d'une masse connue du matériau dans un volume précis d'une solution colorante de carmin indigo (16 mg/L, pH=6,1), ensuite exposé à un rayonnement en utilisant la lampe de lumière visible de 500 watts. Le suivi de la comparaison a été réalisé par des prélèvements prisent parallèlement après une durée déterminée (temps de contact et d'irradiation), jusqu'à la décoloration de la solution. La concentration résiduelle de chaque prélèvement a été obtenue après centrifugation pendant 15 minutes, puis mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre Uv-vis HACH DR/4000 à 610 nm. Les résultats sous forme d'histogramme sont présentés dans le graphe suivant (**Figure III-1**) :

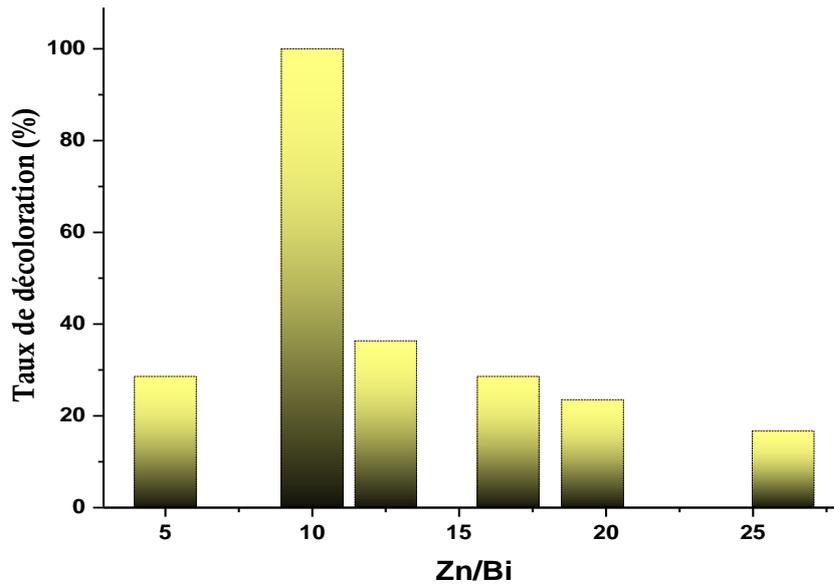


Figure III- 1: Effet du rapport molaire Zn/Bi sur l'activité photocatalytique du matériau

III-2.3. Effet de la température de calcination

Le matériau qui a donné un meilleur résultat de photodégradation avec un rapport molaire optimal (Zn/Bi=10) a été calciné dans un four à moufle à différentes températures (300, 350, 400, 425, 450, 500, 550, 600) pendant une heure. L'efficacité photocatalytique est évaluée une masse de matériau. En effet, cette masse est mise en suspension dans une solution de carmin indigo à 16 mg/L à pH naturel 6,1 sous agitation à l'abri de la lumière pour atteindre l'équilibre d'adsorption, en suite la lampe de lumière visible de 500 watts est allumée pour irradier la solution de colorant en présence de matériau, le taux de photodécoloration est déterminé après 60 min d'irradiation seulement en analysant après centrifugation pendant 15 minutes, la concentration résiduelle dans le surnageant a été mesurée à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR/4000. Les résultats ont été tracés sous forme d'un histogramme (Figure III-2).

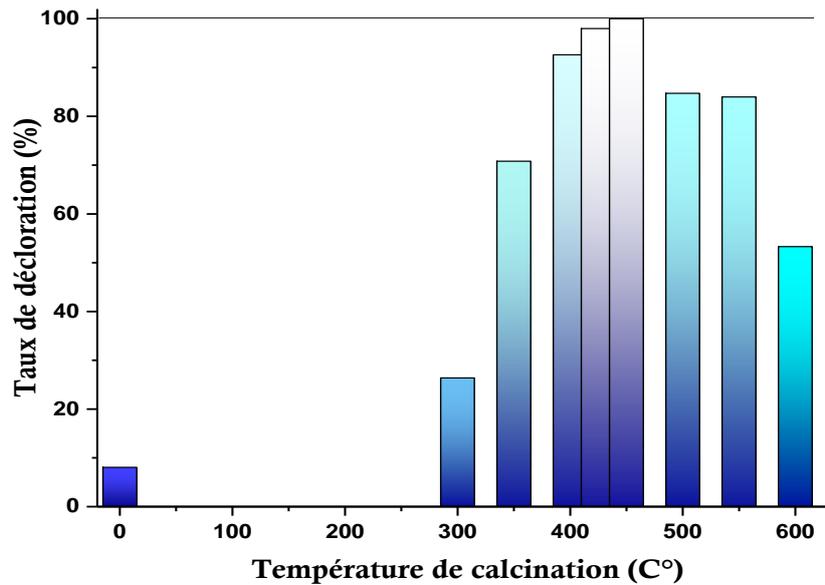


Figure III- 2: Effet de la température de calcination sur l'efficacité photocatalytique du matériau

III-2.4. Synthèse solvothermale

Trois solutions ont été préparées dans la synthèse solvothermale en utilisant le rapport molaire optimal de Zn/Bi égale à 10, dans la solution « A » a été préparée par dissolution de 12,13 g (55,30 mmol) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un solvant mélangé de 10 ml de Diéthylène glycol (DEG) et 10 ml d'éthanol, la solution « B »: 2,68 g (5,53 mmol) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a été dissous dans 10 ml de DEG, et dans la solution « C »: 20,06 g (334,00 mmol) d'urée ont été dissous par ultrasons dans 30 ml de DEG. Solution « D »: 250 mg de laine de verre ont été dispersées dans 10 ml de DEG en utilisant un appareil à ultrasons. Les solutions « A » et « B » ont été mélangées et ajoutées au mélange des solutions de « C » et « D », puis le mélange obtenu a été transféré dans un autoclave en acier inoxydable revêtu d'une bonbonne en téflon et placé dans l'étuve à 160 °C pendant 24 h. Ensuite, le réacteur a été refroidi naturellement à température ambiante, le précipité a été récupéré et lavé soigneusement avec de l'eau bi-distillée suivi par un dernier lavage avec l'éthanol en utilisant la centrifugation, et séché à 80 °C pendant 12 h. La poudre séchée a ensuite été traitée dans un four à moufle à 450 °C pendant 1 heure.

Le matériau obtenu a été testé dans la décoloration photocatalytique en ajoutant une masse de chaque matériau dans une solution colorante du carmin indigo afin de comparer son efficacité par rapport au matériau préparé par voie hydrothermale, les résultats obtenue ont montré que le matériau préparé par voie solvothermale présente une efficacité de photo-

décoloration au bout de 30 minutes, alors que celui préparé par la voie hydrothermale nécessite un temps de 60 minutes.

III-2.5. Effet de la masse du support (la laine de verre)

L'optimisation des paramètres influençant l'efficacité photocatalytique reste un sujet à focaliser, le choix de la laine de verre comme support au composite synthétisé afin d'optimiser la surface spécifique fait partie de l'originalité de notre travail. En effet, après avoir optimiser les autres paramètres comme le rapport molaire de Zn/Bi, la méthode de synthèse, la température de calcination, la masse de la laine de verre étant un autre paramètre à optimiser pour une efficacité photocatalytique meilleure. Ainsi, une série de matériaux ont été préparés par la voie solvothermale à différente masse de la laine de verre (100 -500 mg).

L'effet de la masse de la laine de verre a été vérifié à partir des résultats des tests photocatalytiques sur la décoloration de la solution du Carmin Indigo à 16mg/L, tracés sous forme d'un histogramme (**figure III-3**). Des prélèvements ont été pris après 20 minutes d'irradiation sous la lumière visible.

Il en ressort que le meilleur résultat photocatalytique a été obtenu avec le matériau préparé par solvothermale en présence de 250 mg de la laine de verre.

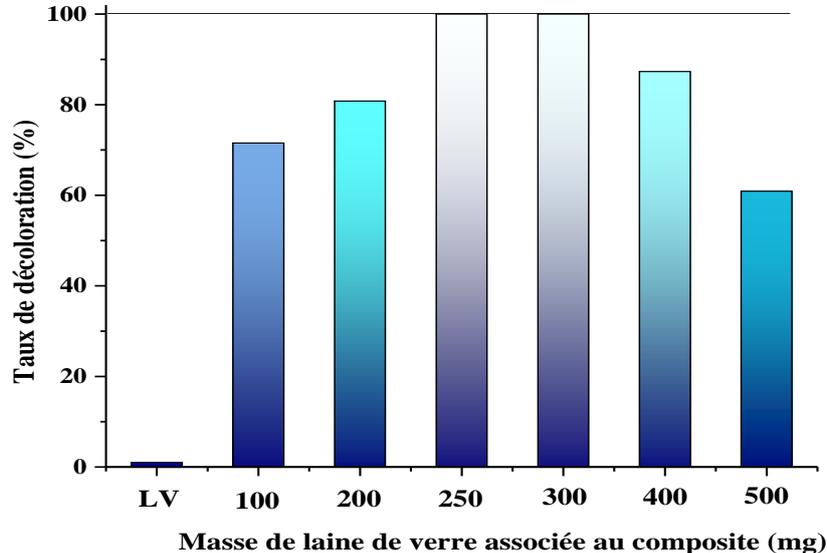


Figure III- 3: Histogramme sur les taux de décoloration de la solution colorante (CI) en fonction des matériaux superposés sur des masses variantes de la laine de verre.

III-2.6. Synthèses solvothermale et hydrothermale sur la laine de verre

La préparation de nos matériaux avec la laine de verre a été réalisée par les méthodes solvothermale et hydrothermale en utilisant le rapport molaire Zn/Bi égale à 10.

En premier, la synthèse solvothermale supportée a été réalisé selon les étapes du processus solvothermale cité précédemment en ajoutant une nouvelle solution « D » contenant 250 mg de laine de verre dispersée dans 10 ml de DEG en utilisant un appareil à ultrasons, cette solution a été mélangée avec la solution « C » (**figure III-4**). D'une autre part, le cas de la synthèse hydrothermale supportée, le DEG et l'éthanol ont été remplacés par un mélange de l'eau bi-distillée et l'acide acétique.

Les matériaux obtenus par les voies de synthèse solvothermale et hydrothermale, sans et avec la laine de verre ont été codifiés comme indiqué dans le **tableau III-1**.

Tableau III- 1: Noms des matériaux, voie de synthèse (H pour hydrothermale, S pour solvothermale), et température de calcination des matériaux obtenus.

Nom de matériau	Voie de synthèse	la laine de verre	T de Calcination (C°)
H-LDH	Hydrothermale	Sans	Non calciné
H-LDH-GW*	Hydrothermale	Avec	Non calciné
S-LDH	Solvothermale	Sans	Non calciné
S-LDH-GW	Solvothermale	Avec	Non calciné
H-450	Hydrothermale	Sans	450
H-GW-450	Hydrothermale	Avec	450
S-450	Solvothermale	Sans	450
S-GW-450	Solvothermale	Avec	450

GW* : Glass-Wool

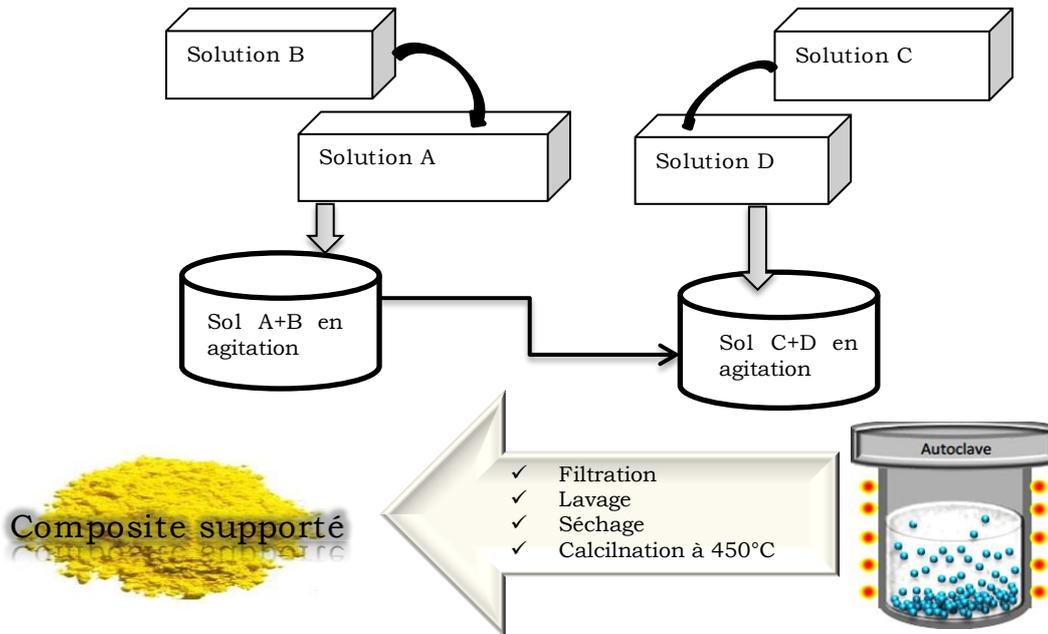


Figure III- 4: L'organigramme des étapes de synthèse des différents matériaux.

III-3. Les Techniques de caractérisation

Suite à leur synthèse les échantillons produits sont caractérisés par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques.

III-3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique analytique permet d'étudier les réactions de changement d'état physico-chimique des composés. Ces dernières s'accompagnent souvent d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique) ou d'une absorption de chaleur (réaction endothermique) et parfois d'une perte de masse. L'échantillon et la référence sont placés symétriquement dans des creusets en alumine sur le support d'une balance qu'un four vient recouvrir. Un système de thermocouples permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon et la référence. L'analyse est effectuée en montée de température. La différence de masse entre l'échantillon et une référence inerte permet d'observer la perte ou la prise de masse par l'échantillon.

III-3.2. Mesure de la surface spécifique (BET)

Dans l'analyse texturale, on s'intéresse aux propriétés de surface des matériaux à savoir la surface spécifique déterminée selon le modèle BET (Brunauer Emmett Teller), le diamètre et le volume des pores.

La surface spécifique, S_{BET} représente le rapport entre la surface et la masse d'un solide, la surface d'un solide est déterminée à partir de la quantité de gaz qu'il adsorbe. La méthode BET par Brunauer Emmett et Teller permet de relier la quantité du gaz adsorbé à la surface du solide.

$$S_{BET} = \frac{\text{surface développée par la poudre}}{\text{Masse de la poudre}} \quad \text{Eq-III. 1}$$

Pour des particules sphériques de rayon r et de densité ρ , la valeur de S_{BET} Peut être relié au diamètre équivalent de particules

$$S_{BET} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 * \rho} = \frac{3}{r * \rho} = \frac{6}{\phi * \rho} \quad \text{Eq-III. 2}$$

$$\phi = \frac{6}{S_{BET} * \rho} \quad \text{Eq-III. 3}$$

Le principe physique pour la détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces faibles

ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide. Il rend possible une mesure de la texture géométrique sans modification de l'échantillon ainsi que la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts, accessible aux molécules de gaz extérieures.

III-3.3. Détermination de la cristallinité par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter-réticulaire ou d (hkl) (**figure III-5**) [153].

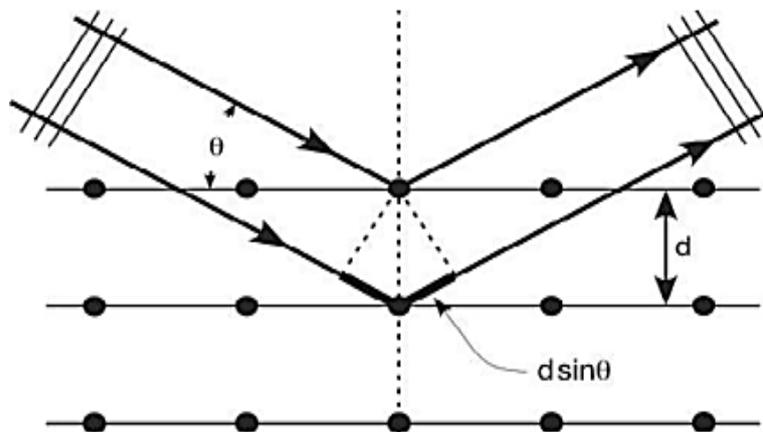


Figure III- 5: Plans réticulaires.

Les indices hkl se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg qui est définie par:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq-III. 4}$$

$2d_{hkl}$: Distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å;

θ : Angle de Bragg, en degré;

n : Ordre de diffraction;

λ : Longueur d'onde du rayon, en Å.

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles 2θ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (avec n : ordre de diffraction).

III-3.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a le grand avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'une image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface.

III-4.5. Spectroscopie des photo-electrons induits par RX

Egalement connu sur le nom «Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)», son principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide impacté par un faisceau de photons X (XPS) d'énergie $h\nu$. Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté. Cette énergie, caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments peut être calculée par la relation d'Einstein de conservation de l'énergie:

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} \quad \text{Eq-III. 5}$$

Les énergies de liaison des niveaux des électrons de cœur sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome. Ce phénomène, appelé déplacement chimique, se traduit par des variations d'énergie de liaison, liées aux changements d'états électroniques, à la nature des liaisons chimiques, à la variation de degrés d'oxydation. Ce déplacement peut être de quelques $1/10^{\text{ème}}$ eV à quelques eV. La mise en évidence de ces différences d'états chimiques dans un composé n'est dans la plupart des cas pas immédiate et nécessite une décomposition du spectre par des logiciels spécifiques.

Le spectre des électrons de cœur en nombre et en énergie est caractéristique d'un atome dans un composé donné. Tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La technique s'applique aussi bien aux solides conducteurs qu'aux isolants, avec différentes morphologies: échantillons massiques, poudres, films minces, couches déposées.

III-3.6. Spectroscopie de réflexion diffuse UV-Vis DRS

UV-Vis DRS mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide, le pourcentage de réflectance (% R). Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk avec l'expression:

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Eq-III. 6}$$

α est le coefficient d'absorption.

Pour un semi-conducteur à gap indirect tel que le ZnO la valeur du gap (E_g) peut être obtenu à partir de α par la relation de Tauc [154].

$$\alpha h\nu = \beta(h\nu - E_g)^n \quad \text{Eq-III. 7}$$

α : le coefficient d'absorption,

β : coefficient de la proportionnalité,

h : la constante de Planck (J.s),

ν : la fréquence de la lumière (s^{-1}) et

E_g : l'énergie de la bande interdite (eV).

n est une constante dépend de la nature de la transition de la bande interdite, et sa valeur est égale à 1/2 et à 2 pour la transition de la bande interdite directe et indirecte respectivement.

L'analyse DRS permet de mesurer de façon indirecte l'absorption des photons des échantillons et de calculer leur gap optique.

III-4. Résultats et discussion

III-4.1. Caractérisation des matériaux préparés

La synthèse du matériau $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ a été réalisée en respectant un choix de rapport molaire des deux métaux, en utilisant les deux voies de synthèse (solvothermale et hydrothermale), en revanche, le matériau obtenu a été traité thermiquement à différentes température pour optimiser l'efficacité photocatalytique.

a) Analyse thermogravimétrique

Les diagrammes thermogravimétriques (**figure III-6**) révèlent qu'à partir de 400°C, une transformation des LDH et du $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ en phases d'oxydes de zinc et de bismuth est réalisée et qu'avant cette température, des transformations telles que la déshydratation, la décarbonatation et la déshydroxylation sont effectuées successivement dans l'ordre respectif.

En effet, avant 400°C, des pertes de masse d'environ 23 à 24% ont été enregistrées pour les matériaux préparés sans laine de verre par la méthode solvothermale ou hydrothermale. Cependant, des pertes de 13 à 17% ont été obtenues en présence des fibres pour les matériaux synthétisés respectivement par les voies hydrothermale et solvothermale.

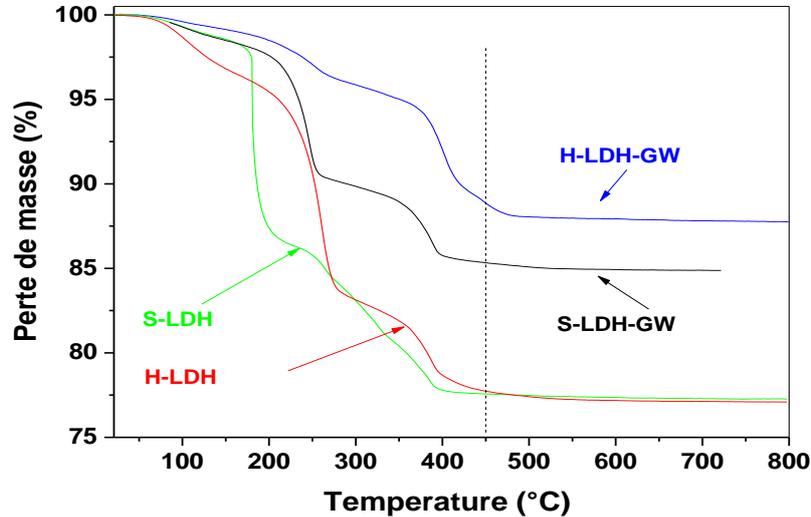


Figure III- 6: Courbe d'ATG de Zn-Bi LDH avec et sans laine de verre préparé par synthèse solvothermale et hydrothermale

b) Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique de Bi-Zn-HDL et Bi₂O₃-ZnO, avec et sans la laine de verre, a été déterminée par la méthode BET à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à 77K. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégagée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les mesures texturales de nos échantillons ont été effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics Tristar 3000 Laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation des Solides (CMOS) de l'Institut Charles Gerhardt de l'Université Montpellier II (France).

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ représentés sur les **figures III-7 (a) et (b)** sont caractérisées par la boucle d'hystérésis étroite typique des matériaux mésoporeux.

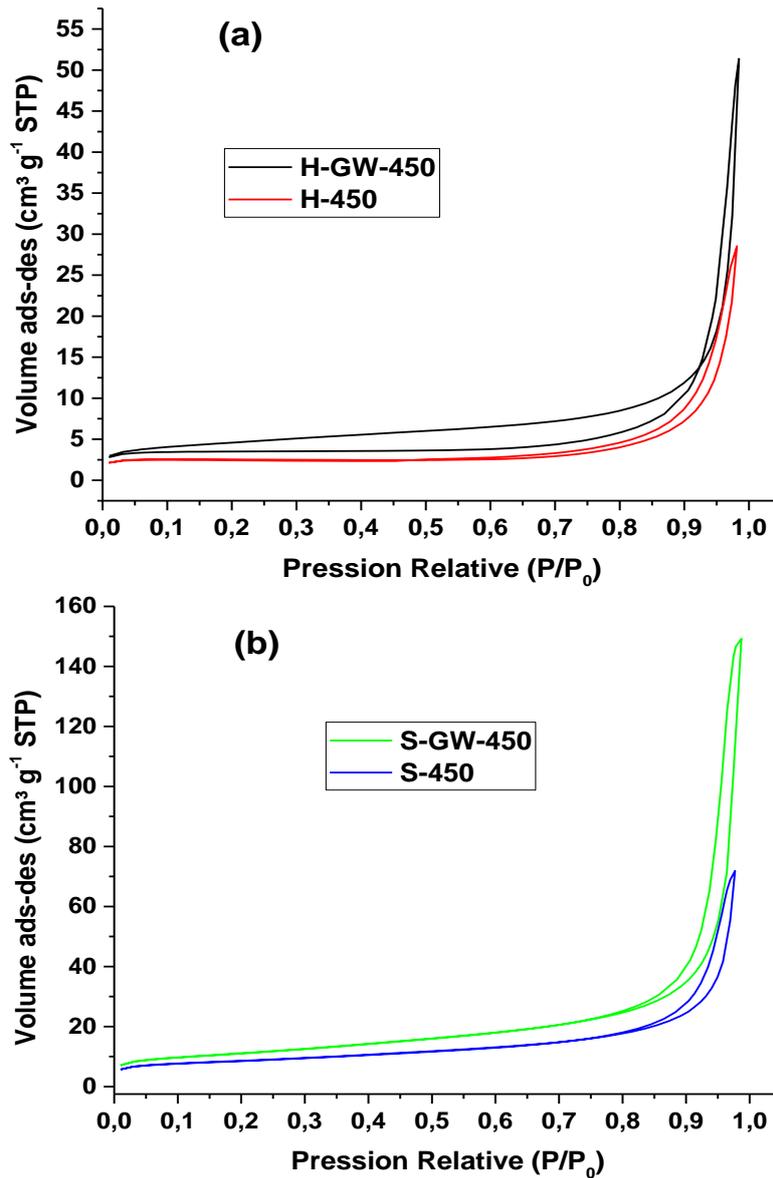


Figure III- 7: Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K du composite Bi₂O₃-ZnO avec et sans laine de verre synthétisé par les méthodes hydrothermale (a) et solvothemale (b), puis calciné à 450 ° C.

Les valeurs de surface spécifique (SSA) du modèle BET, de la surface des micropores, de la surface externe et du volume et de la taille des pores sont données dans le **tableau III-2**.

Tableau III- 2: Propriétés texturales et optiques des composites préparés obtenus par adsorption–désorption de N₂ à 77 K.

Matériau	S _{BET} (m ² /g)	S _{µp} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	D (nm)	V (cm ³ /g)	E _g (eV)
H-GW-450	15.74	5.66	10.08	27.39	0.05181	2.2 et 2.8
H-450	7.38	6.11	1.27	21.78	0.03441	2.27 et 2.35
S-GW-450	38.80	4.76	34.04	20.21	0.19056	2.2 et 2.6
S-450	29.34	6.88	22.46	15.45	0.09352	2.2 et 2.7

Il en ressort des valeurs présentées dans le **tableau-III.2** que, d'une part, les composites préparés par la méthode solvothermale présentent des surfaces spécifiques supérieures à celles préparées par la méthode hydrothermale; d'autre part, l'utilisation de laine de verre améliore modérément la surface spécifique par rapport aux composites sans laine de verre. En effet, la surface spécifique la plus élevée (38,80 m²/g) a été obtenue pour Bi₂O₃-ZnO déposé sur les fibres de la laine de verre synthétisé par la méthode solvothermale puis traité à 450°C (S-GW-450). Balachandran et Swaminathan [155] ont préparé un Bi₂O₃-ZnO d'une surface spécifique de 28,86 m²/g similaire à celle de notre composite S-450 sans laine de verre (29,34 m²/g) et ainsi supérieur à celle de ZnO (11,52 m²/g).

c) Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuées sur un diffractomètre automatique de marque XPERT PRO PHILIPS travaillant sur la radiation monochromatique K α 1 du Cu ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) au laboratoire «CMOS» de l'institut Charles Gerhardt à l'université de Montpellier II (France).

Les pics de diffractogramme des matériaux non calcinés de la **figure III-8 (A)** montrent deux structures identifiées comme LDH et (BiO)₂CO₃. Cependant, les matériaux préparés sans laine de verre par méthode hydrothermale ou solvothermale présentent des pics modérément intenses caractéristiques des LDH à des valeurs 2 θ de 12,93 ° (003), 26,03 ° (006), 36,19 ° (009). De plus, les pics aux valeurs 2 θ de 12,93 °, 23,92 °, 26,03 °, 30,28 °, 32,76 °, 35,33 °, 36,19 °, 42,26 °, 46,98 °, 52,23 ° et 56,95 ° qui peuvent être associés à (002), (011), (004), (013), (110), (112), (006), (114), (020), (116) et (123) plans de structure (BiO)₂CO₃ (carte JPCDS no. 41-1488). Une bonne cristallinité a été obtenue notamment dans le cas de la synthèse hydrothermale avec la laine de verre. D'autre part, des modifications et des transformations ont été apportées lors du traitement des matériaux à 450°C.

En effet, les pics caractéristiques de la structure $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ont disparu pour les quatre matériaux (**figure III-8 (B)**).

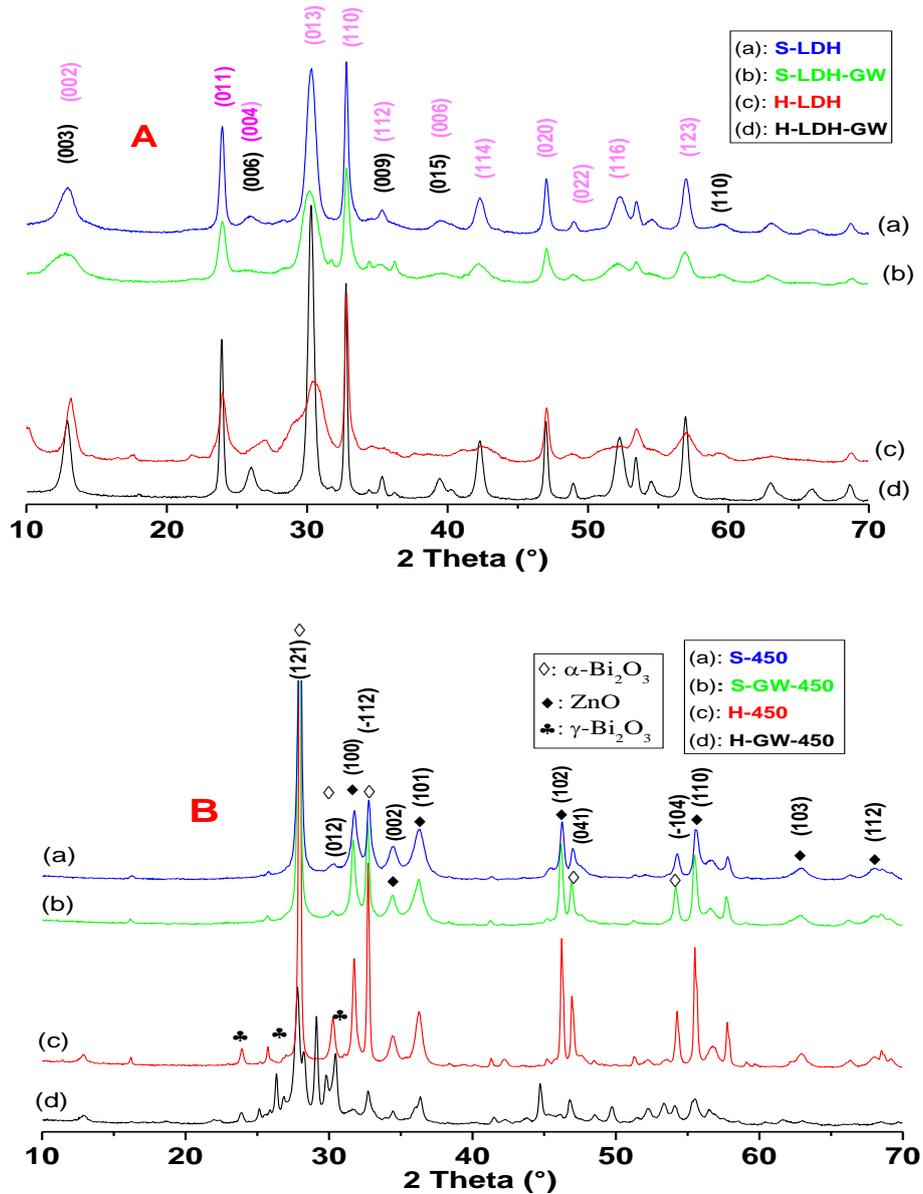


Figure III- 8: Diffractogrammes des LDH (A) et de leur transformation en composites $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (B) avec et sans la laine de verre.

De même, le diffractogramme des matériaux calcinés montrent des pics caractéristiques à $31,67^\circ$, $34,44^\circ$, $36,25^\circ$, $46,16^\circ$, $55,46^\circ$, $55,96^\circ$, $62,92^\circ$ et $67,91^\circ$ qui correspondent à des diffractions de ZnO wurtzite (phase hexagonale, groupe spatial $P63mc$) (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) plans cristallins, respectivement (carte JCPDS 36-1451) [134,135,136].

De plus, les pics à $27,91^\circ$, $30,22^\circ$, $32,69^\circ$, $46,88^\circ$ et $54,18^\circ$ correspondent à des diffractions de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (121), (012), (-112), (041) et (-104) plans cristallins (carte JCPDS 71-

2274) [134,135], respectivement. Cependant, les pics à 24,9°, 27,9° et 30,5° avec une intensité modérée à faible uniquement à partir du diffractogramme du matériau préparé par la méthode hydrothermale, sont attribués à la phase cubique de γ -Bi₂O₃ [137,138].

Néanmoins, une très bonne cristallinité a été obtenue pour les matériaux préparés par la voie solvothermale; de plus, la présence de la laine de verre n'a d'effet ni sur l'intensité ni sur la position des pics, ni sur la cristallinité du matériau, par contre, sa présence a eu un effet moindre sur la cristallinité du matériau préparé par la voie hydrothermale. En effet, les pics de diffractogramme du matériau sans laine de verre sont plus intenses, contrairement au matériau superposé. Les paramètres de réseau «a» et «c» de la phase wurtzite ont été déterminés à l'aide des équations correspondantes (**Eq-III.8** et **Eq-III.9**) [159] Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans le **tableau III-3**.

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \cdot \sin\theta} \quad \text{Eq-III. 8}$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad \text{Eq-III. 9}$$

Tableau III- 3: Caractéristiques et paramètres du réseau de ZnO dans les composites obtenus.

Materials	2θ (100)	2θ (002)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
S-450	31.77	34.51	3.2497	5.1937	1.59821	55.00
S-GW-450	31.67	34.44	3.2597	5.20397	1.59646	55.30
H-450	31.77	34.41	3.2497	5.2084	1.60273	55.00
H-GW-450	31.77	34.44	3.2497	5.20397	1.60137	54.96

A partir du **tableau III-3**, il apparaît que le volume du réseau de matériau préparé par la synthèse solvothermale en présence de la laine de verre est supérieur à celui des autres matériaux.

Afin de dévoiler l'effet de la masse de la laine de verre sur la structure cristalline du composite, une analyse de diffraction des rayons X a été appliquée sur différents échantillons ; la laine de verre (LV), le composite S-450 (M), les matériaux obtenus par l'association du composite S-450 avec des masses de laine de verre variantes (100, 250,500) mg correspondantes à M-100LV, M-250LV, M-500LV respectivement, les diffractogrammes obtenus ont été regroupés dans la **figure III-9**.

Les résultats des diffractogrammes montrent que la laine de verre seule est caractérisée par une structure amorphe. De plus, les autres diffractogrammes confirment que l'effet de la

laine de verre sur la position des pics et la structure cristalline du composite S-450 est presque négligeable, par contre la variation de l'intensité des pics est observable, ils deviennent de plus en plus intense en augmentant la masse de la laine de verre.

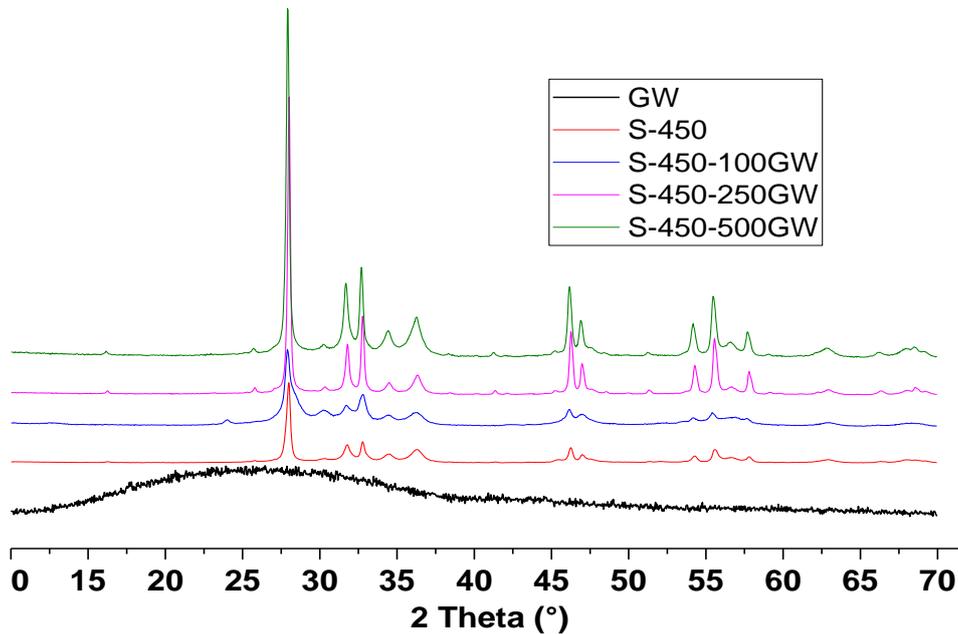


Figure III- 9: Diffractogrammes comparatives entre la laine verre (GW), S-450 sans laine de verre et avec différentes masses de laine de verre (100, 250 et 500 mg)

En effet, le changement de l'intensité des pics et le choix de la masse de la laine de verre ont été expliqués) à partir d'un diffractogramme tracé (**figure III-3**)

La masse optimale associée avec le composite S-450 pour avoir une meilleure efficacité photocatalytique correspond à 250 mg. En revanche, la diminution de l'efficacité photocatalytique en augmentant la masse de la laine de verre au-delà du 300 mg a été définie par la haute dispersion des particules du composite ainsi que la grande occupation des fibres de la laine de verre qu'ils ne sont pas photo-actifs donc une diminution du rapport semi-conducteur/volume de solution colorante.

d) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de surface de nos échantillons a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de marque HITACHI S-4800, du laboratoire «CMOS» de l'institut Charles Gerhardt à l'université de Montpellier II (France).

Les micrographies (**Figure III-10 (A1- A4)**) des matériaux non calcinés montrent des micro-flocons dispersés et moins agglomérés les uns sur les autres sur la fibre la laine de verre préparée par la méthode hydrothermale ou solvothermale. Autrement, en absence de la laine de verre, on observe une morphologie en forme de feuille totalement agglomérée (**image A4**)

avec un matériau préparé par la méthode solvothermale et ces flocons apparaissent plus grands que dans le cas où la laine de verre est utilisée (**image A3**). De plus, la taille de la feuille (ressemblant à un pétale) sur la laine de verre est petite comparée à celle des matériaux sans laine de verre. Pour les matériaux calcinés, les micrographies (**Figure III-10 (B1-B4)**) montrent la diffusion et l'agglomération légère des particules sous forme de pétales sur la laine de verre (**images B1 & B3**) respectivement) et dont la taille a diminué légèrement par rapport aux matériaux non calcinés préparés par la méthode hydrothermale. Par ailleurs, pour les matériaux préparés par la méthode solvothermale, les particules se présentent sous la forme de micro-grains dispersés et collés sur de la fibre de la laine de verre (**image B3**) par rapport aux matériaux préparés par la méthode hydrothermale (**image B1**).

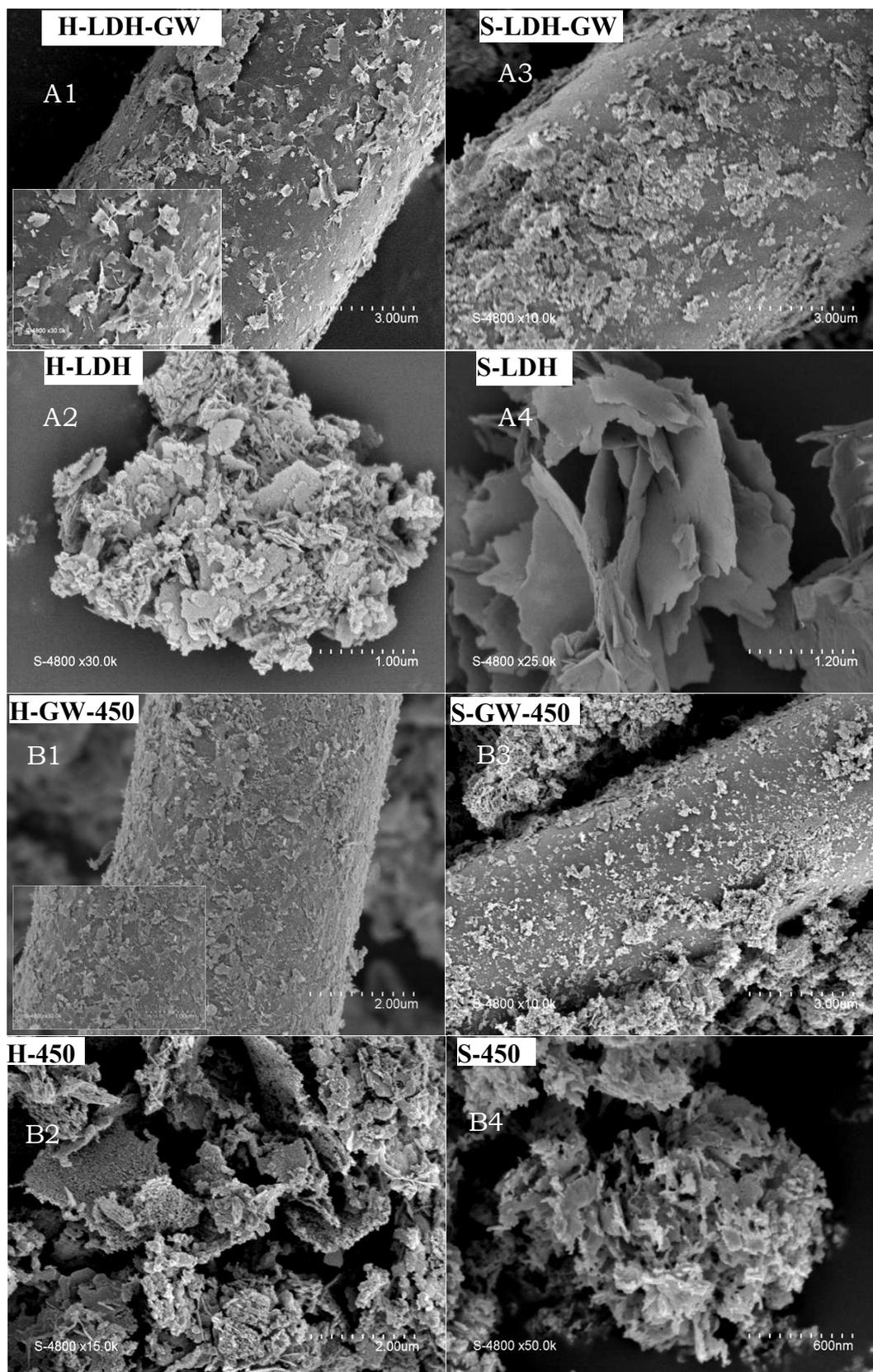


Figure III- 10: Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) des LDH -Zn-Bi et de leurs transformées en composites $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

e) Analyses par spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)

Les spectres XPS ont été enregistrés sur un spectromètre thermo-électron ESCALAB 250, il muni d'une source d'irradiation mono chromatique Al K α (1486,6 eV).

La composition et les états chimiques élémentaires ont été analysés par spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) et les spectres de levé sont présentés sur la **figure III-11 (a) et (a')** pour les composites préparés par les méthodes hydrothermale et solvothermale, respectivement. Les spectres XPS de Zn 2p pour chaque matériau préparé par les deux méthodes hydrothermale et solvothermale sont présentés sur le **figure III-11 (b) et (b')** respectivement.

Le spectre relatif aux composites préparés par la méthode hydrothermale montre des pics à 1044,5 et 1021,3 eV (**figure III-11 (b)**) pour « Zn 2p $_{1/2}$ » et « Zn 2p $_{3/2}$ » respectivement. De plus, pour le composite préparé par la méthode solvothermale, le spectre indique des pics à 1044,3 et 1021,3 eV (**figure III-11 (b')**) correspondant au niveau de « Zn 2p $_{1/2}$ » et « Zn 2p $_{3/2}$ » respectivement et avec ou sans laine de verre. Ces valeurs d'énergie de liaison sont légèrement inférieures à celles du composite préparé par la méthode hydrothermale. Les mêmes observations sont faites pour l'énergie de liaison « Bi 4f » pour le composite préparé par la méthode solvothermale. En effet, l'énergie de liaison à 163,7 et 158,5 eV attribuée à « Bi 4f $_{7/2}$ » et « Bi 4f $_{5/2}$ », respectivement, (correspond à une phase Bi $_2$ O $_3$ bien définie) et à des valeurs inférieures (163,9 et 158,6 eV) à celles du matériau préparé par la méthode hydrothermale. Sinon, les pics intenses à 530.09, 530.11, 530.09 et 530.07 eV attribués aux « O 1s » sur la **figure III-12 (d), (d'), (e) et (e')** correspondent respectivement à l'énergie de liaison de « ZnO » selon le Manuel « Spectroscopie photo-électronique à rayons X » [160].

Le déplacement négatif de l'énergie de liaison suggère une diminution de la densité électronique autour de l'oxygène probablement due à un autre métal tel que « Bi » lié à l'oxygène. Sinon, les pics intenses modérés à 531,53, 531,49, 531,65 et 531,49 eV de la **figure III-12 (d), (d'), (e) et (e')** correspondent à l'énergie de liaison de « BiO » dans « Bi $_2$ O $_3$ » [160]. Néanmoins, le déplacement positif de ces valeurs suggère une diminution de la densité électronique autour de l'atome de bismuth probablement due à la présence d'un autre métal tel que le « Zn » lié à l'oxygène. Enfin, les pics de faible intensité comparés aux autres pics et situés à 532,09, 532,15, 532,37 et 531,51 eV sur la **figure III-12 (d), (d'), (e) et (e')** correspondent respectivement aux énergies des liaisons probablement O—H ou C=O de « H $_2$ O » ou « CO $_2$ », adsorbé.

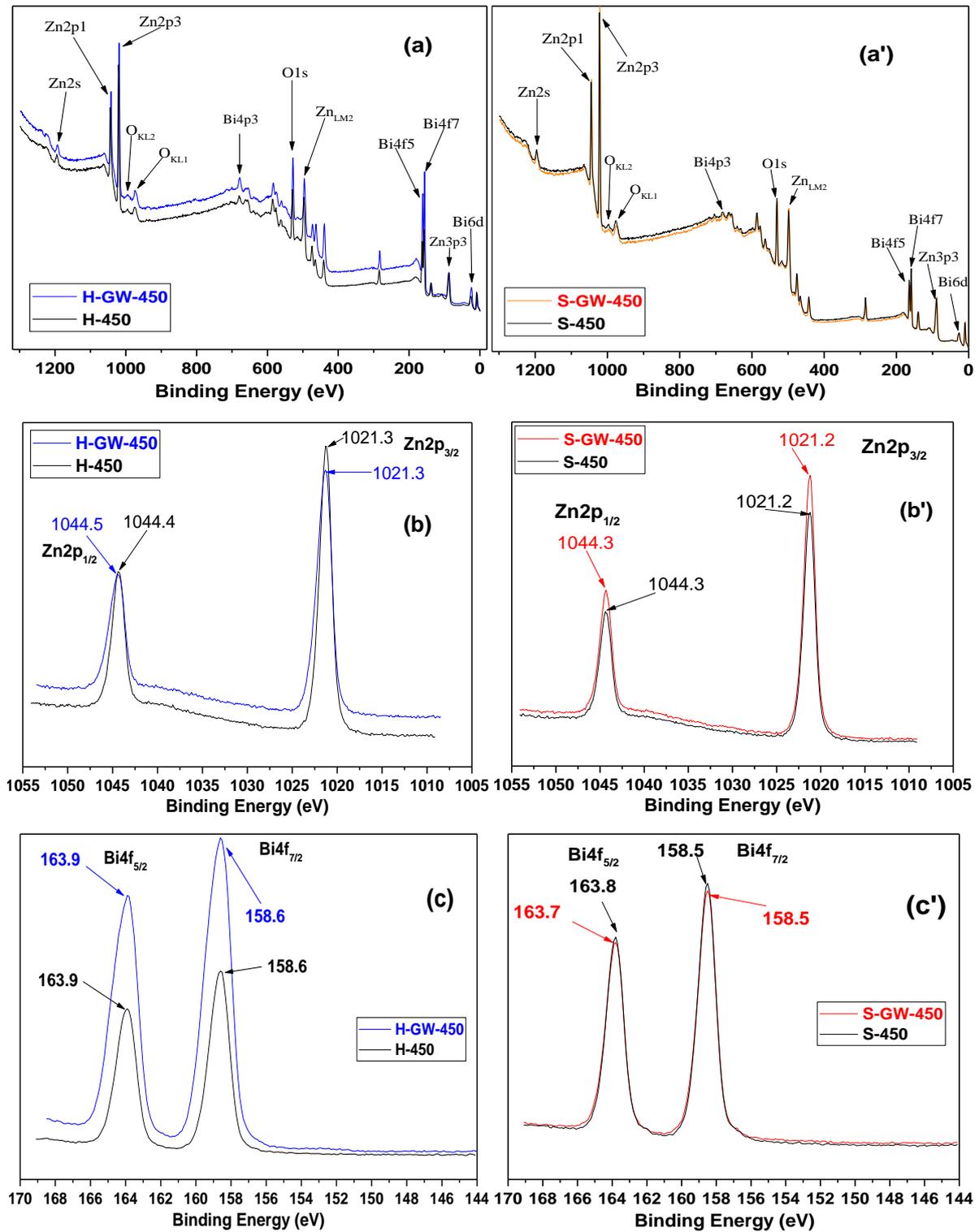


Figure III- 11: Analyse XPS du composite $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ avec et sans laine de verre: (a) et (a ') étude, (b) et (b') Zn 2p, (c) et (c ') Bi 4f.

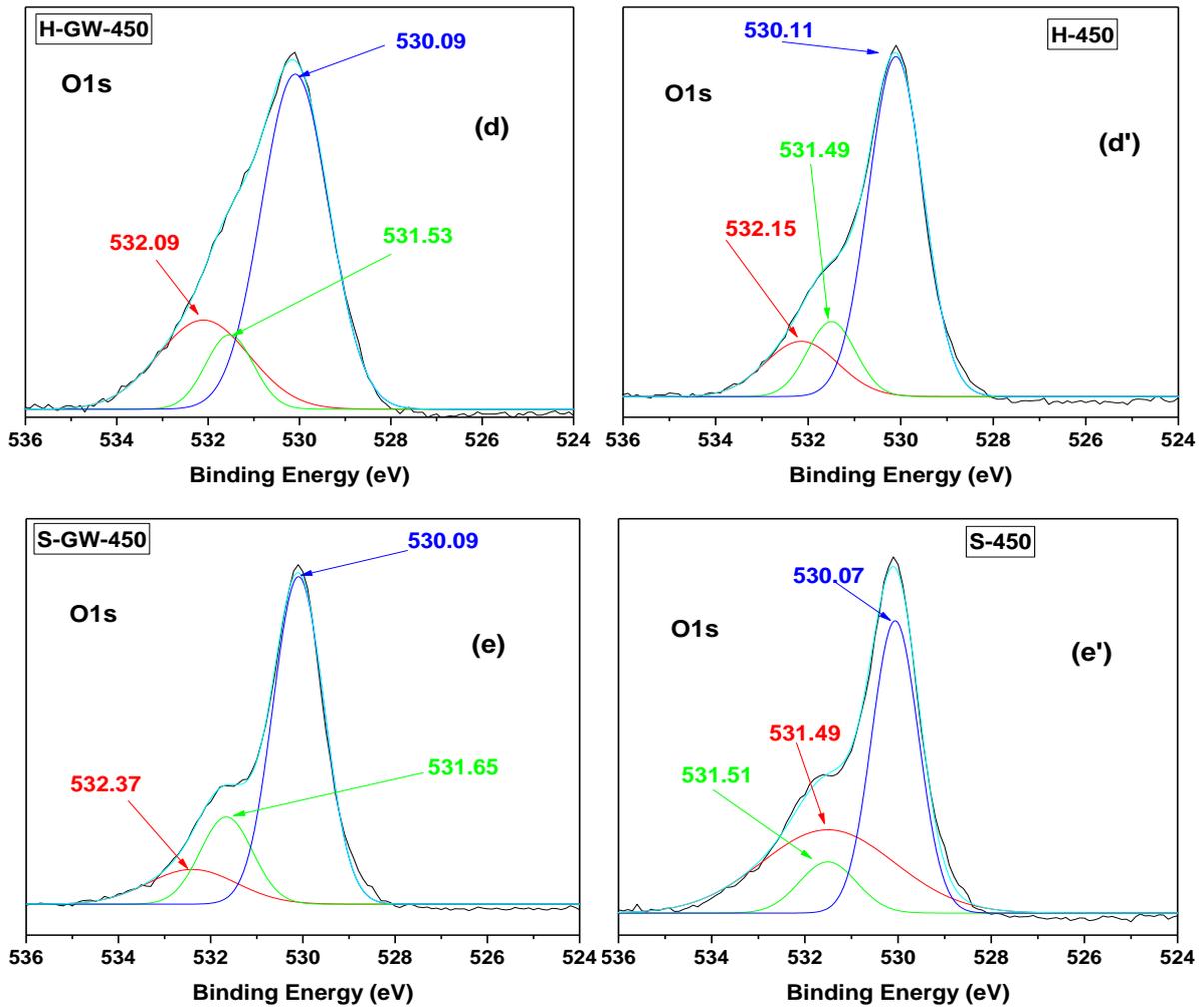


Figure III- 12: Analyse XPS du composite $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ avec et sans laine de verre: O 1s (d), (d') ; (e) et (e'), hydrothermal et solvothermal respectivement.

f) Analyse par spectroscopie de réflexion diffuse UV-visible

Les résultats de la spectroscopie UV-visible DRS des composites préparés ont été recueillis et présentés par le laboratoire de fonction de Kubelka-Munk [161] **figure III-13 (a)**. La détermination de l'énergie de la bande interdite (E_g) a été réalisée en traçant les équations de Tauc **Eq-III.7** [88–90]:

Selon l'étude comparative menée par R. Lopez et R. Gomez [162] sur l'estimation de l'énergie de la bande interdite par spectroscopie de réflexion diffuse, il est jugé judicieux d'appliquer l'équation de Tauc par la transition indirecte pour déterminer l'énergie de la bande interdite des composites semi-conducteurs. Sur la base des résultats de cette étude, nous estimons que la transition optique est indirecte pour nos composites préparés. Les courbes de la **figure III-13 (b)** ont donc été établies en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$.

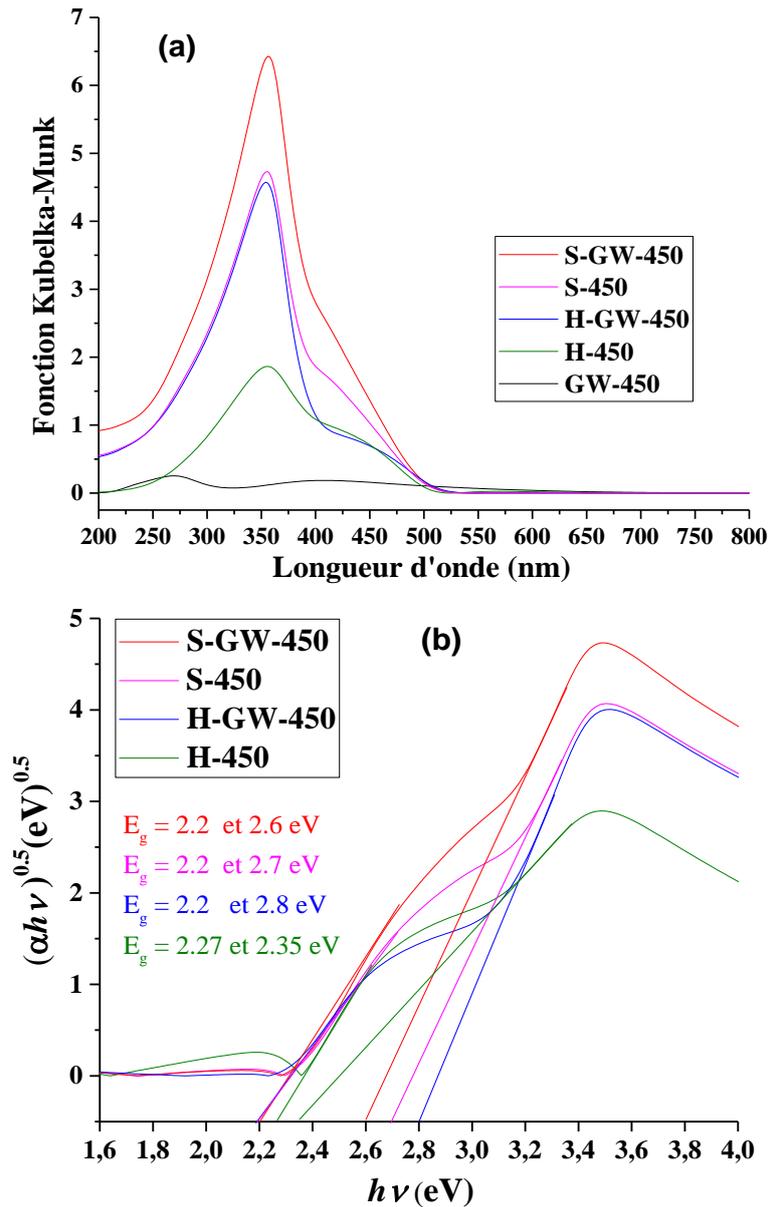


Figure III- 13: Les courbes de la fonction de Kubelka-Munk en fonction de la longueur d'onde des spectres de réflectance diffuse UV– visible (a) et de la fonction de Tauc en fonction de $h\nu$ (b).

Pour chaque composite, deux valeurs d'énergie de la bande interdite ont été obtenues en extrapolant les deux parties linéaires de chaque courbe à l'intersection de ces deux lignes avec l'axe des x. En conséquence, les quatre composites ont une énergie de bande interdite inférieure (déplacement bathochrome (décalage vers le rouge)) par rapport au ZnO. Par conséquent, ni la méthode solvothermale, ni la méthode hydrothermale, ni la présence de la laine de verre n'ont d'effet sur la propriété optique du composite.

Cependant, l'effet de ces deux méthodes de synthèse et celui de la présence de laine de verre n'a été observée que sur les propriétés de surfaces (surface spécifique et porosité).

Chapitre IV : Synthèse & caractérisations d'un composite semi-conducteur à base de TiO₂

IV-1. Introduction

A travers une large lecture de la bibliographie, il apparaît que le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus étudié dans les applications de photocatalyse vu son rendement très élevé dans diverses réactions photocatalytique. Nous avons noté également que l'anatase possède une photo-activité plus supérieure que celle de rutile. La phase anatase de TiO₂ est un polymorphe stable dans le domaine de basse température, mais il se reconverti en rutile à des températures supérieures à 500°C [163]. Un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa TiO₂-P25, donne une photo-activité plus importante que chaque forme utilisée seule [164].

L'application commerciale de TiO₂ et la conception optimale du réacteur pour le traitement des eaux usées sont toujours en cours [165], le dioxyde de titane (TiO₂) attire de plus en plus l'attention en raison de sa basse température de fonctionnement, sa stabilité chimique, non toxique, son coût relativement faible [166].

La séparation des nanoparticules de TiO₂ de la solution nécessite un temps important, ce qui entrave son application pratique [167], la limite de domaine d'absorption des photons, ainsi la recombinaison des électrons trous, minimisent le rendement de l'efficacité photocatalytique. Cependant, la séparation de la paire e^-/h^+ pourrait également conduire à la photo-corrosion et à la photo-instabilité de certains photocatalyseurs [168].

Afin de remédier à ces inconvénients, de nombreuses études ont été faites sur la modification morphologique de dioxyde de titane, dont on peut citer ;

- le dopage par des métaux de transition ; Ag [169], Ni [130] ou par des éléments non-métalliques ; N [170], C [171] ;
- le co-dopage métal-non métal [172] ;
- le couplage de deux semi-conducteurs (oxydes, sulfures) pour former des matériaux composites (des nano-composites) [173][174].

Le dopage ou le couplage du dioxyde de titane le rend plus facilement séparable de la suspension aqueuse et permet d'élargir sa gamme spectrale d'absorption vers le domaine du visible, ce qui permettrait d'utiliser le rayonnement solaire comme source photonique.

Dans le but d'obtenir des performances photocatalytiques améliorées, une modification sur la surface de dioxyde de titane a été réalisée par l'ajout du tungstène et bismuth, ces

derniers sont des métaux moins chers, non toxiques, ainsi ils sont en mesure de favoriser le piégeage des électrons photo-générés en réduisant la bande interdite du matériau, du fait qu'il peut étendre son spectre d'absorption dans le domaine du visible.

IV-2. Produits et synthèse

IV-2.1. Précurseurs et solutions utilisés

Tous les produits chimiques sont de qualité analytique et sont utilisés directement tels qu'ils ont été reçus de la société Sigma-Aldrich.

- Tétrachlorure de titane TiCl₄. ;
- Nitrate de bismuth penta-hydraté Bi(NO₃)₃.5H₂O ;
- Tungstate de sodium dihydraté Na₂WO₄.2H₂O ;
- Ethylène glycol (CH₂OH-CH₂OH) ;
- Glycérol (HOH₂C-CHOH-CH₂OH) ;
- Hydroxyde de sodium (NaOH) ;
- Ethanol (CH₃CH₂OH) ;
- Ethylènediamine acide tétra-acétique sel disodique dihydraté C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈ 2H₂O (Na₂EDTA);
- Nitrate d'argent AgNO₃ ;
- Acide ascorbique C₆H₈O₆.

IV-2.2. Préparation du composite W-Bi-Ti

Le matériau synthétisé a été préparé par la méthode solvothermale décrite par un organigramme présenté à la figure IV-1, avec un rapport molaire Ti/Bi de 5 et le ratio molaire de Bi/W égale à 2 suivant la littérature [142], le choix de la méthode solvothermale a été choisi après un teste préliminaire comparatif entre la méthode hydrothermale et solvothermale.

Une solution « A » contenant un volume de 3 mL du TiCl₄ et un mélange de 10 ml d'éthylène glycol + 10mL de glycérol a été homogénéisée par effet ultrasonique, une autre solution « B » contenant 2,63g de Bi₂(NO₃)₃.5H₂O dissoute dans un mélange de 10 ml d'éthylène glycol + 10mL de glycérol a été ajoutée à la solution « A » mise en agitation, et ensuite une solution : d'une masse de 0,562g du Na₂WO₄.2H₂O dissoute dans 10mL de solution NaOH de concentration 10⁻¹mM a été ajouté à un bécher contenant le mélange des solutions « A » et « B ». Le mélange total a été mis dans l'autoclave revêtu de téflon et par la

suite dans l'étuve à 160°C pendant 24 heures. Le matériau obtenu est récupéré, lavé plusieurs fois avec l'eau distillée suivie d'un dernier lavage à l'éthanol par centrifugation puis séché à 60°C toute une nuit, la poudre séchée a été calcinée dans un four à moufle à différentes températures (de 350 jusqu'à 700°C) pendant 1 heure dont les résultats sont détaillés par la suite. Le matériau optimale obtenu et qui a utilisé pour l'application photocatalytique a été nommé W-Bi -Ti.

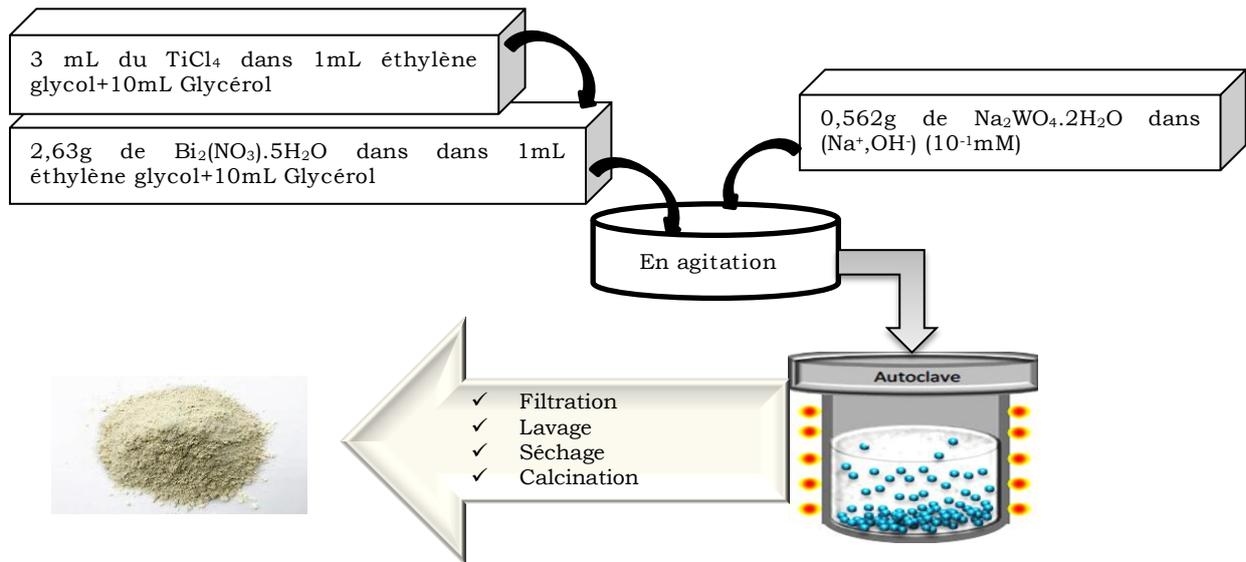


Figure IV- 1: L'organigramme de la synthèse de W-Bi -Ti

IV-2.3. Effet de la température de calcination

L'efficacité photocatalytique du matériau préparé en fonction de la température de calcination est tracée sous forme d'historgramme dans la **figure IV-2**. Il en ressort de cette figure, que l'efficacité augmente avec la température jusqu'à 550°C , au-delà de cette température, l'efficacité diminue. En effet, des taux de photo-décoloration ont été calculés après un temps de 40 minutes d'irradiation pour chaque teste à une concentration de 10mgL^{-1} de la solution colorante (Rhodamine B).

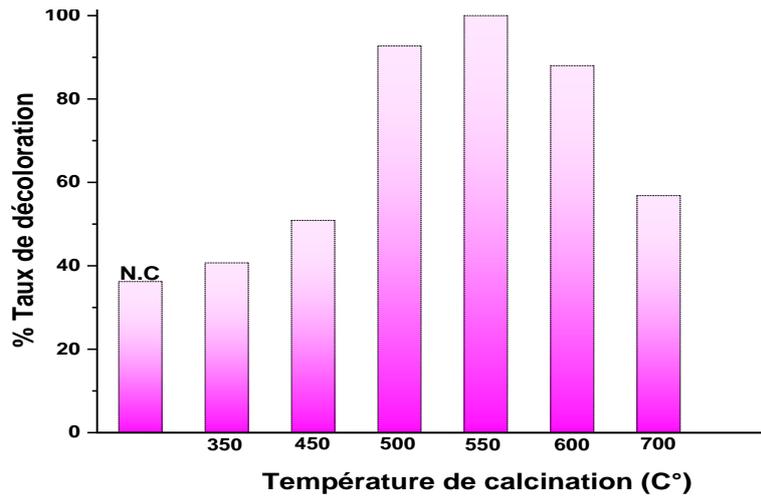


Figure IV- 2: Effet de la température de calcination du matériau sur l'efficacité photocatalytique.

Il ressort de cet histogramme que la température de calcination optimale pour une efficacité photocatalytique du composite W-Bi-Ti est de 550°C.

Le matériau préparé a été caractérisé par différentes techniques : la thermogravimétrie (ATG), la diffraction aux rayons X (DRX), la microscopie électronique de balayage (MEB), l'analyse dispersive en énergie (EDX) et BET par Brunauer Emmett et Teller.

IV-3. Résultats et discussion des caractérisations de matériau préparé

IV-3.1. Par ATG

L'analyse thermogravimétrie (ATG) a été réalisée en utilisant un thermo-analyseur Netzsch TGA 409 PC, au laboratoire «CMOS» de l'institut Charles Gerhardt à l'université de Montpellier 2 (France), dans une gamme de température de 20-800°C, avec une vitesse de chauffe de 20°C/min.

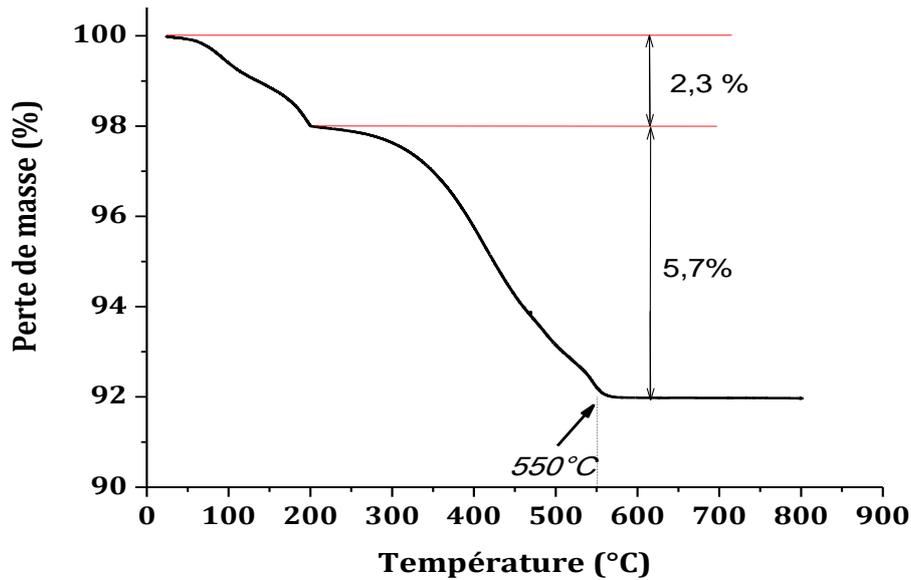


Figure IV- 3: Analyse thermogravimétrique de W-Bi -Ti.

L'analyse thermogravimétrie (**figure IV-3**) de matériau montre deux branches principales de perte de masse: jusqu'à 200 °C, une perte de 2,3% est signalée, elle est due à la perte de quantité d'eau adsorbée, dans la deuxième branche, un taux de 5,7% de perte a été notée entre 300 °C et 550 °C, elle est probablement due à la perte du reste des composés organiques (éthylène glycol et glycérol) et aux groupements hydroxyles. En conséquence, les autres caractérisations ont été appliquées sur le matériau calciné à 550°C dans un four sous air pendant 1 heure.

IV-3.2. Analyse de la structure cristalline

L'analyse par diffractions des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique de marque X'Pert PHILIPS travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) au laboratoire « CMOS » de l'université Montpellier II (France). Les diffractogrammes du matériau préparé et le TiO₂ P25 sont présentés dans la **figure IV-4**.

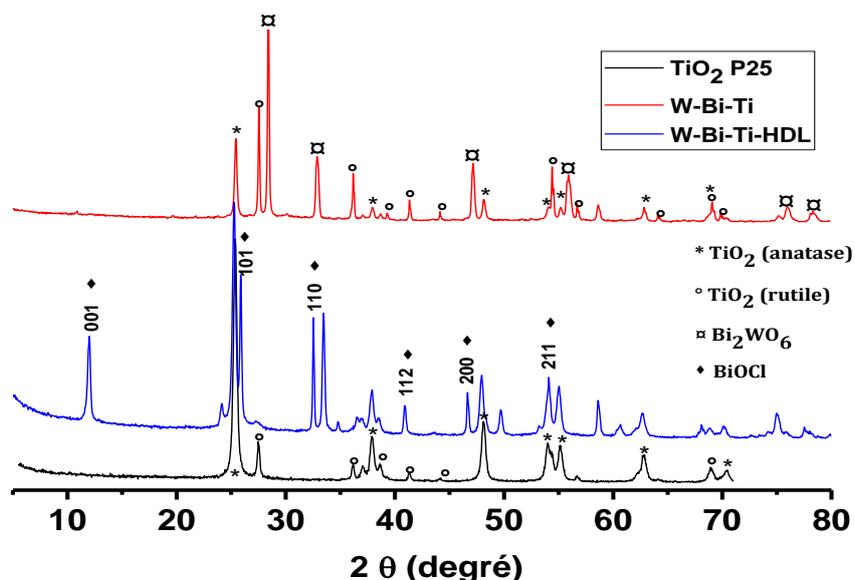


Figure IV- 4: Diffractogrammes de W-Bi-Ti-HDL, W-Bi-Ti et TiO₂-P25.

La diffraction des rayons X est une méthode efficace pour confirmer la pureté des phases, ainsi que pour étudier les phases existantes et leur structure. Il est important d'étudier leur cristallinité car la structure cristalline est étroitement liée aux propriétés des particules.

Les diffractogrammes des matériaux préparés (non-calciné et calciné) ont été comparé à celui de TiO₂-P25. La première remarque observée du diffractogramme tracé en bleu et qui correspond au matériau non calciné, est qu'il s'agirait d'un mélange de plus que deux phases. En effet, des pics aux mêmes positions que ceux de TiO₂ par ces deux formes allotropiques avec un avantage de l'anatase par rapport au rutile selon l'intensité des pics et ce en comparaison avec le diffractogramme de TiO₂-P25 commercial. Par ailleurs, des pics aux positions de 2θ de 12,01 ; 25,86 ; 32,54 ; 40,88 ; 46,66° et 54,09° correspondent respectivement aux plans *hkl* (001), (101), (110), (112), (200) et (211) de la phase pure de l'oxychloro de bismuth (BiOCl) selon (JCPDS no. 006- 0249). Par ailleurs, le diffractogramme du matériau calciné à 550°C montre une bonne qualité des pics traduisant une bonne cristallinité et une grande dispersion des cristallites pour en déduire qu'il s'agit d'un solide polyphasé. En effet, la phase anatase de TiO₂ (phase tétragonale, groupe d'espace I4₁/amd) est présente par l'apparition des pics aux 2θ de; 25.41°, 37.03°, 37.92°, 38.76°, 48.12°, 54.01°, 55.18° et 62.84° correspondant respectivement aux plans (101), (103), (004), (122), (200), (105), (211) et (204) (JCPDS 73-1764). En outre, des pics à 2θ égales; 27,52°, 36,17°, 39,27°, 41,32°, 44,12°, 54,3°, 56,71°, 64,05° et 69,83° correspondant respectivement aux plans (101), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (310) et (112), sont probablement attribués à la phase rutile (tétragonale, groupe d'espace P4₂/mnm) (JCPDS 73-1232). Par

ailleurs, d'autres pics qui apparaissent à 28.36°, 32.85°, 47.13°, 55.91°, 58.63°, 67.32°, 75,98° et 78.45° correspondant respectivement aux plans (113), (020), (220), (133), (226), (137), (333) et (0310) seraient vraisemblablement caractéristiques de la phase russellite orthorhombique de Bi₂WO₆ (a = 5,436Å, b = 5,456Å, c = 16,416Å) (JCPDS 20-0172). Cependant, les pics de la phase BiOCl qui était présente dans le diffractogramme du matériau non-calciné ont disparu probablement par la disparition de l'atome chlore sous forme de gaz Cl₂ par l'effet de la température.

IV-3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de surface de nos échantillons a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de marque HITACHI S-4800, du laboratoire «CMOS» de l'institut Charles Gerhardt à l'université de Montpellier II (France).

Les micrographies (**figure IV-5 (a)**) montrent que le W-Bi-Ti est composé d'un ensemble de deux formes différentes ; des facettes (nano-plaques) probablement aux phases de BiOCl et celles de Bi₂WO₆ (un matériau lamellaire) et des grains (nano-sphères) plus ou moins fusionnés les uns aux autres qui pourraient être attribués aux phases de TiO₂.

En effet, les nano-plaques de Bi₂WO₆ [175] avec des faces lisses et de forme différente sont moins abondantes. De plus, les nano-sphères de TiO₂ [142] (anatase et rutile) se trouvent uniformément et de façon abondante avec des tailles entre 26 et 28 nm. Après le traitement thermique (**Figure IV-5 (b)**), les formes de plaques ont visiblement disparu ou se sont transformés en nano-sphères avec une taille moyenne de 49 nm. La disparition des plaques pourrait vraisemblablement dû également à la disparition de la phase BiOCl par l'évaporation de l'atome de chlore sous forme de gaz Cl₂ comme a été suggéré dans l'interprétation des résultats de l'analyse par DRX.

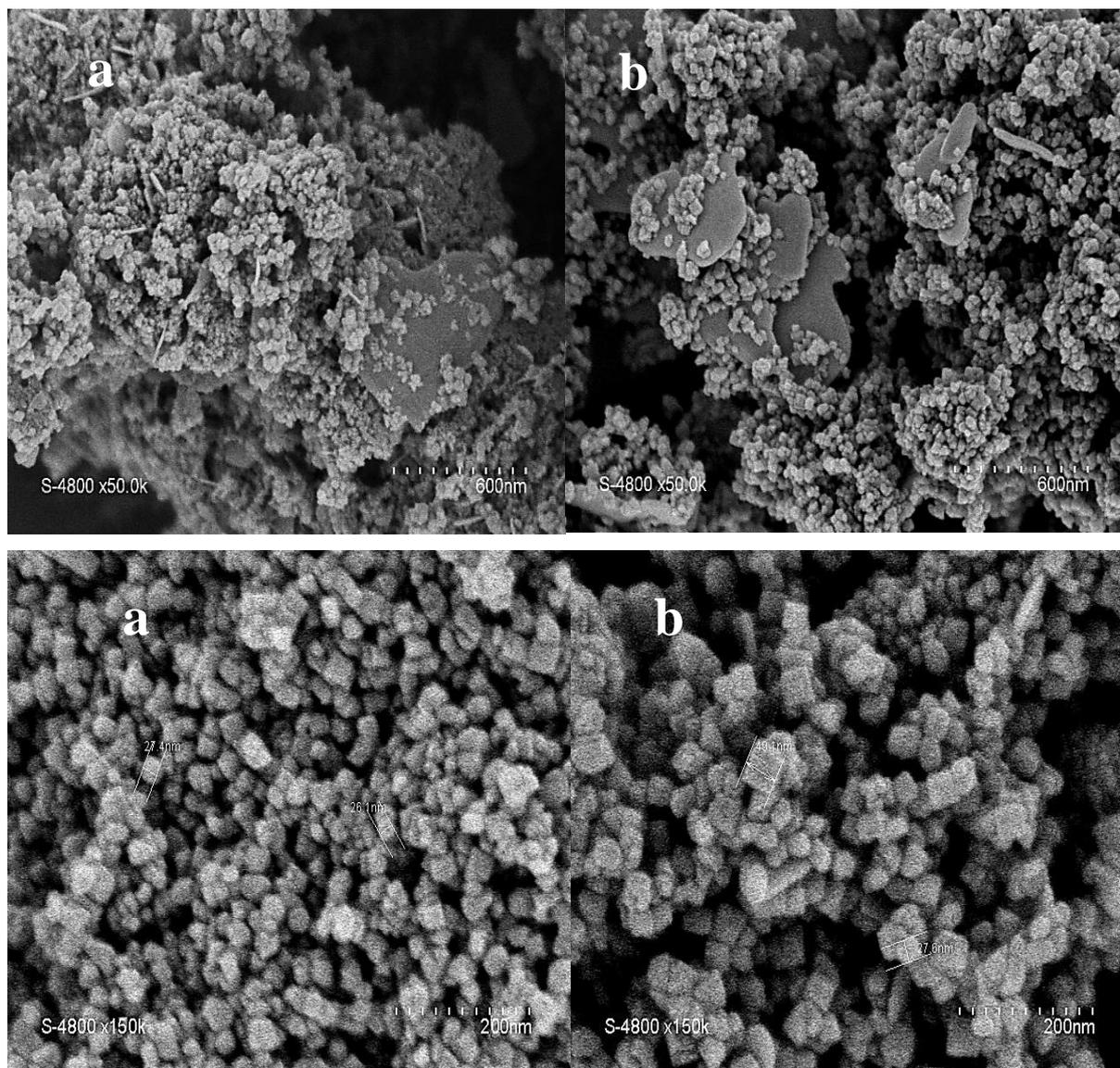


Figure IV- 5: Microscopie électronique à balayage des matériaux préparés (a).W-Bi-Ti non calciné, (b).W-Bi-Ti calciné

IV-3.4. Mesure de la surface spécifique

Les mesures texturales ont été effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé Micromeritics ASAP 2020 du Laboratoire « CMOS » de l'université Montpellier II (France).

Les échantillons ont été soumis au préalable à un dégazage à pression réduite, à 120°C , pendant 5 heures. La surface spécifique des matériaux préparés a été déterminée par la méthode BET à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à 77 K.

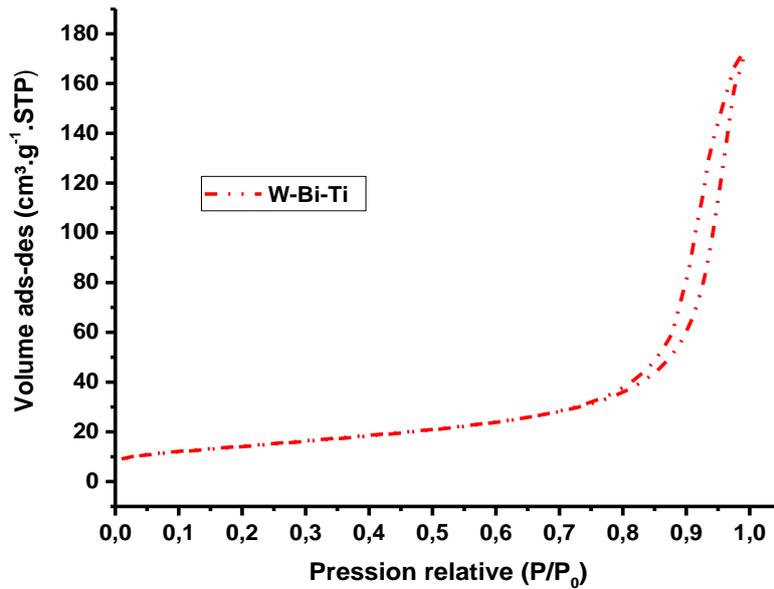


Figure IV- 6: Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K du W-Bi-Ti.

La **figure IV-6** regroupe les isothermes d'adsorption/désorption du matériau préparé. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC, les isothermes d'adsorption et de désorption sont du type IV présentant une boucle d'hystérésis de type H3 [132], qui correspond à l'isotherme caractéristique des matériaux mésoporeux. Les données de distribution de la taille des pores indiquent qu'une majorité des pores sont plus petits que 184,32 nm en un seul point à $P/P_0 = 0,989$. Ces pores proviennent vraisemblablement des espaces entre les microsphères et microplaques dans les nano-sphères W-Bi-Ti.

La surface BET de l'échantillon est de 51,02 m²/g, Cette surface est de même grandeur que celle de TiO₂ P25 commercial d'environ 50 m²/g. Les valeurs de surfaces S_{BET} , la taille et le volume des pores (calculées par le logiciel de l'appareil) et les valeurs du TiO₂ P25 commercial extraites de la littérature [176] sont regroupées dans le **tableau IV-1**. Ces mesures ont été effectuées pour examiner la nature poreuse des microsphères W-Bi-Ti.

Par conséquent, la surface BET et le grand volume poreux total indiquent fortement que les nano-sphères préparées ont une structure mésoporeuse.

Tableau IV- 1: Résultats des surfaces spécifiques obtenues à partir des transformés des équations de BET des isothermes d'adsorption de N₂.

Matériau	S_{BET} (m ² /g)	$S_{\mu p}$ (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	D (nm)	V (cm ³ /g)
W-Bi-Ti	51,02	0,649	50,37	20,85	0,266
TiO ₂ P25	50	1,546	48,454	3,5	0,109

IV-3.5. Spectroscopie de rayon X

Les compositions chimiques du matériau W-Bi-Ti synthétisé ont été déterminées à partir de l'analyse EDX. Le spectre d'analyse élémentaire représenté sur la **figure IV-7** indique clairement la présence des raies d'émission du titane, de l'oxygène, de bismuth et du tungstène, ce qui implique que le matériau synthétisé est composé de ces éléments sans détecter la présence d'autres éléments différents.

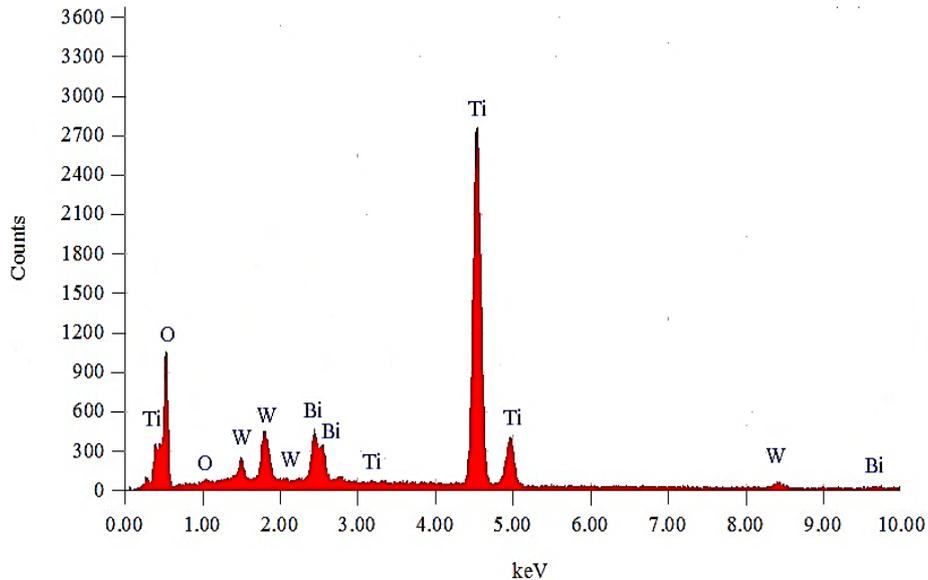


Figure IV- 7: spectre EDX de W-Bi-Ti

Le spectre montre une distribution homogène des composants Bi, W, O et Ti dans toute la gamme, ce qui confirme que la présence des deux composés Bi₂WO₆ et TiO₂ comme il est indiqué dans le résultat des analyses de diffractogramme par les rayons X, il indique également la combinaison de ces composés l'un avec l'autre. La distribution des composants élémentaires dans le composite W-Bi-Ti a également été détaillée dans le **tableau IV-2**.

Tableau IV- 2: la composition chimique élémentaire du W-Bi-Ti

Elément	Masse %	Atome %	KeV	Sigma
O	41.29	72.66	0.525	0.41
Ti	39.56	23.58	4.508	0.24
W	8.20	1.17	1.774	0.23
Bi	10.95	2.59	2.419	0.21

Une adéquation est observée en comparant les valeurs du pourcentage atomique obtenues à partir de l'analyse EDX (**Tableau IV-2**) et les rapports molaires théoriques des éléments Ti, Bi et W.

IV-3.6. Spectre de photoluminescence de W-Bi-Ti

Les spectres de photoluminescence sont connus par leur utilisation dans la révélation des processus de migration, de transfert et de recombinaison des paires électron/trou photo-induites dans un semi-conducteur photoactifs, et utiles pour comprendre le sort des paires électron-trou dans les particules semi-conductrices. L'émission de photoluminescence résulte principalement de la recombinaison des paires électron/trou excitées [177][178]. La **figure IV- 8** montre le spectre de photoluminescence du composite préparé W-Bi-Ti

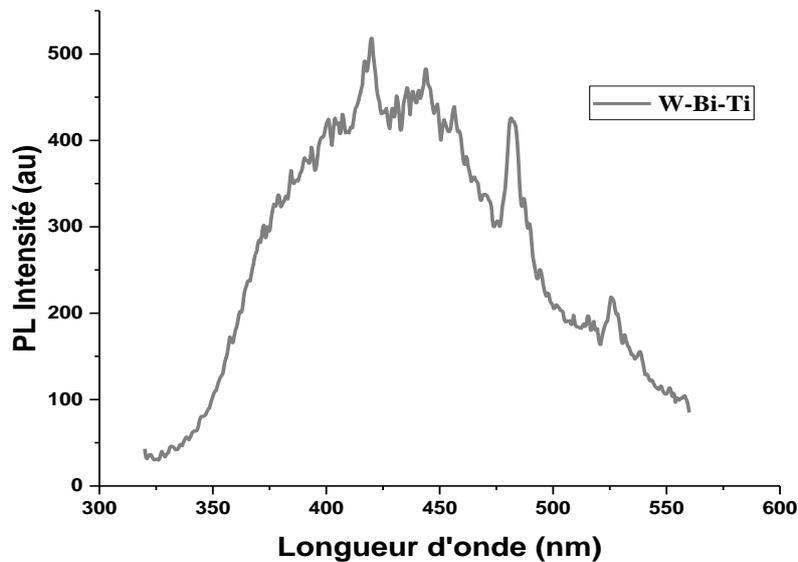


Figure IV- 8 : Spectre d'émission de photoluminescence de W-Bi-Ti

Lorsque la longueur d'onde d'excitation est de 285 nm, le matériau a un large pic d'émission bleu-vert à 380-530 nm. Le spectre PL du composite préparé a révélé que trois pics apparaissaient à 420,5, 482 et 520 nm. Il a été constaté que le spectre d'émission PL de photocatalyseur Bi-W-Ti et celui de Bi₂WO₆ pure et TiO₂ pure, montraient les principaux pics à des positions similaires mais avec des intensités différentes selon la littérature [179,180]. En outre, pendant que le photocatalyseur Bi₂WO₆/TiO₂ est irradié, les électrons de la bande de valence (BV) de Bi₂WO₆ sont excités et transférés directement à la bande de conduction correspondante (BC) de Bi₂WO₆ en laissant les trous photo-induits (h^+) sur sa bande de valence. Vu que la bande de conduction de Bi₂WO₆ est abaissée que celle de TiO₂, le transfert d'électrons de Bi₂WO₆ vers TiO₂ a été inhibé, tandis que les trous de la bande de valence de Bi₂WO₆ pourraient migrer vers la bande de valence de TiO₂ [181]. Le processus de transfert d'électrons est plus rapide que la recombinaison d'électrons et les trous entre la bande de valence et la bande de conduction de Bi₂WO₆.

Étant donné que l'émission PL résulte de la recombinaison d'électrons et de trous excités, c'est-à-dire une faible intensité PL implique un faible taux de recombinaison du trou d'électrons sous irradiation lumineuse. En effet, l'intensité PL du composite synthétisé est inférieure à celle du Bi₂WO₆ et du TiO₂, ce qui indique clairement que la recombinaison des paires électron-trou photo-générées est fortement restreinte dans le composite W-Bi-Ti [182].

En conséquence, les porteurs photo-générés peuvent migrer facilement à travers la surface inter-faciale des deux semi-conducteurs Bi₂WO₆ et TiO₂, ainsi leur recombinaison est grandement diminuée dans le composite Bi-W-Ti, ce qui est en bon accord avec leurs performances photocatalytiques.

Chapitre V : Photodégradation de Carmin Indigo par $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ sous l'irradiation visible : Etude comparative.

V-1. Introduction

L'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère en conséquence des rejets fortement contaminés par des colorants. Ces derniers sont généralement synthétiques et de différentes classes ayant des caractéristiques spécifiques comme résister aux dégradations chimiques, microbiennes et surtout solaires. Ces colorants sont constitués de molécules organiques récalcitrantes avec une faible biodégradabilité rendant ainsi les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue un réel danger aux écosystèmes aquatiques. Les traitements conventionnels ne peuvent apporter des solutions de dépollution vu que ces traitements génèrent des déchets spéciaux non stables et constitueraient une autre source de contamination à l'environnement.

La photocatalyse hétérogène a prouvé son efficacité pour résoudre les problèmes environnementaux au cours des trois dernières décennies [181]. Les photocatalyseurs utilisés sont des semi-conducteurs à base d'un mono-oxyde (contenant un seul métal) ou d'oxyde mixte. Parmi eux, le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc, ils ont été largement étudiés en tant que semi-conducteurs opérant sous irradiation UV en raison de leurs valeurs d'énergie de bande interdite très proches [182].

L'adsorption des polluants sur la surface d'un photocatalyseur, est un processus aussi important que le processus photocatalytique. En effet, l'adsorption du polluant sur la surface du semi-conducteur est une étape préalable à sa décomposition, très importante pour le déroulement des réactions photocatalytiques. Selon certains auteurs [167,168] l'adsorption est au préalable indispensable à la photodégradation.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la photodégradation d'un polluant organique (colorant), dans un milieu aqueux en présence des composites à base de zinc et bismuth synthétisé sous la lumière visible. Cependant, ce travail a pour but de montrer l'efficacité photocatalytique de ces matériaux sous la lumière visible, en les comparant en fonction du temps d'irradiation. Ensuite, les espèces responsables de la décoloration photocatalytique ont été identifiées.

V-2. Matériels et Méthodes

Le test photocatalytique a été appliqué sur deux colorant ; le premier anionique (carmin indigo) et le second cationique (rhodamine B), les résultats ont montrés que le matériau est plus efficace avec le colorant anionique (un taux d'élimination de 100% après 20 minutes), qu'avec le colorant cationique (taux d'élimination de 30% après 2 heures).

Le colorant choisi étant le carmin indigo, un composé organique synthétique soluble dans l'eau extrait de l'indigotier, une plante des régions chaudes, il est utilisé dans l'industrie textile pour la teinture de vêtements (jeans) et d'autres denims bleus, dans les industries cosmétiques, en médecine comme une aide au diagnostic (dans la détection des néoplasies qui sont des cellules cancéreuses) [185]. Il a également été employé comme indicateur d'oxydoréduction en chimie analytique et en tant qu'une tache microscopique dans le domaine biologique [186]. Toutefois, le carmin indigo provoque une irritation du tube digestif conduisant à des nausées, des vomissements et la diarrhée [187]. Il peut également causer une irritation des voies respiratoires. Les symptômes peuvent inclure la toux et l'essoufflement [188]. Les effluents contenant le C.I sont générés à partir de l'industrie de textiles, impression et peinture, papier, produits cosmétiques, les industries plastiques, etc.

Le carmin indigo est de formule [3,3'-dioxo-1,3,1',3'-tetrahydro- [2,2']-bi-indolylidene-5,5'-disulfonic acid disodium] de masse molaire égale à 466,35 g/mol a été utilisé sans aucune purification. La structure moléculaire et le spectre d'absorption dans l'UV-vis de carmin indigo sont présentés dans la **figure V-1**.

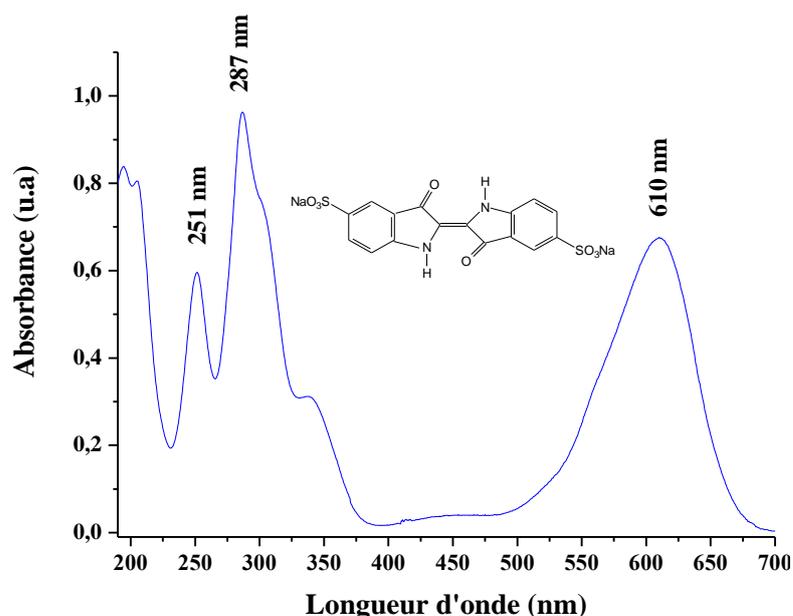


Figure V- 1: Structure et spectre UV-vis du colorant carmin indigo à 16 mg/L.

La **figure V-1** illustre le spectre d'absorption du colorant carmin Indigo à 16 mg/L et à pH = 6,1 avec l'existence d'une seule bande dans la région du visible à 610 nm et deux autres bandes principales dans la région UV à 287 et 251 nm.

La source d'irradiation est assurée par une lampe en tungstène de 500 watts dont le spectre d'émission a été déterminé par un spectrophotomètre AvaSpec-2048 équipé par un monochromateur asymétrique Czerny-Turner couplé à détecteur CCD avec 2048 pixels à l'Institut de la Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon en France (IRCELyon) . La distance entre la lampe et le détecteur était de 10 cm. Le spectrophotomètre est connecté à un diaphragme (FOA-Inline) par la fibre optique (FC-UV-400-2) pour réduire l'intensité du flux lumineux reçu par le détecteur. La mesure est acquise par le logiciel Avasoft 7.0. Le maximum d'intensité d'irradiation mesurée est de 114.8 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ à 659,9 nm. La distribution spectrale de la lampe est présentée dans la **figure V-2**.

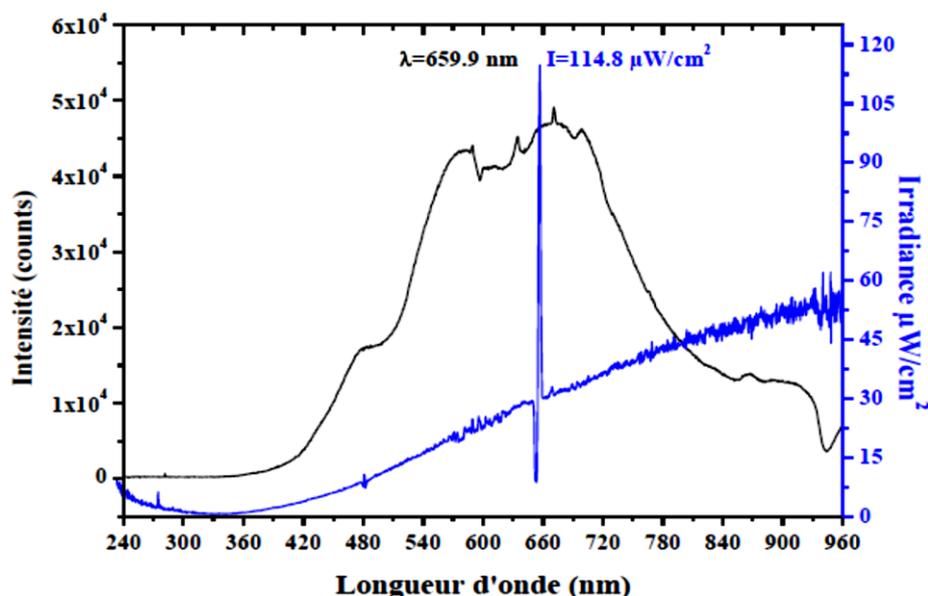


Figure V- 2: Le spectre d'émission de la lampe de Tungstène de 500 W de marque TUNGSRAM

V-2.1. Etude d'adsorption

a) Cinétique d'adsorption

En photocatalyse, l'adsorption est une étape initiale qui précède la dégradation photocatalytique des composés organiques en solution aqueuse. Il s'agit d'un transfert de masse de la phase liquide ou gaz vers un solide et qui provoque une diminution plus ou moins importante de la concentration du composé en solution. Ce transfert se fait en un temps généralement rapide sauf dans certains cas à cause de la taille des molécules à adsorber et

celle des pores présente à la surface de l'adsorbat. En effet, cette surface est définie comme l'espace accessible aux particules minérales ou organiques, c'est ainsi que chaque solide possède une capacité d'adsorption vis-à-vis d'une substance, cette capacité d'adsorption dépendra de la surface spécifique du support, de la charge du matériau et celle du soluté, de la concentration des substances à adsorber et des paramètres hydrodynamiques (température, vitesse d'agitation, pH).

Pour étudier les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration avant même l'exposition de la molécule à l'irradiation, l'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint. L'intérêt de cette étude d'adsorption est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre d'adsorption des substrats sur la surface du semi-conducteur..

b) Modélisation de la cinétique d'adsorption

La vitesse du transfert peut être exprimée par des modèles cinétiques d'adsorption, ces derniers sont en générale des lois de cinétiques du premier ou du second ordre.

i- Modèle de cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren [189] est de la forme suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq-V. 1}$$

En intégrant l'équation **Eq-V.1** entre les instants $t = 0$ et $t = t$ on obtient l'équation **Eq-V.2**:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Eq-V. 2}$$

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation en monocouche et à l'instant t respectivement ;
 k_1 (min^{-1}) la constante cinétique d'adsorption du premier ordre ;
 t (min) le temps de contact.

La cinétique du premier ordre peut être représentée par un autre modèle exprimé dans l'équation suivante [190]:

$$\ln(1 - U(t)) = -k' t \quad \text{Eq-V. 3}$$

k' (min^{-1}) la constante de vitesse ; $U(t) = (C_0 - C_t) / (C_0 - C_e)$ avec C_0 , C_t et C_e en mg/l les concentrations initiale du soluté dans la solution, à l'instant t et à l'équilibre respectivement.

ii- Modèle de cinétique du pseudo second-ordre

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay [191] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq-V. 4}$$

Après intégration de l'équation **Eq-V.4** on obtient une forme linéaire d'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq-V. 5}$$

Le tracé de t/Q_t en fonction de t donne une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 Q_e^2$.

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant t respectivement ;

k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) la constante de vitesse apparente du second ordre ;

t (mn) le temps de contact.

c) Isotherme d'adsorption

L'efficacité photocatalytique dépend de plusieurs paramètres parmi eux, la surface de photocatalyseur et ses propriétés de sorption. Chaque matériau possède sa propre capacité d'adsorption vis-à-vis de soluté. Dans la perspective d'évaluer la quantité adsorbée sur le catalyseur, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée. Cette isotherme est régie par des modèles mathématiques mettant en relation la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre du soluté.

Le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse de solide en fonction de la concentration à l'équilibre de l'adsorbat à température constante représente l'isotherme d'adsorption selon l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} \quad \text{Eq-V. 6}$$

Q_e : quantité adsorbée (mg/g) à l'équilibre;

C_i et C_e : concentrations (mg/L) initiales et à l'équilibre respectivement;

V : volume (L) de la solution ;

m : la masse de l'adsorbant (g).

V-2.2. Etude de photodécoloration

a) Cinétique de photo-décoloration

Dont le but de vérifier le comportement du polluant vis-à-vis des radiations de la lumière visible, une étude de photodécoloration a été réalisée sur la solution à traité en absence du catalyseur

b) Modélisation de la photo-décoloration.

La vitesse de la cinétique photocatalytique de dégradation de la plupart des composés organiques est décrit par le modèle cinétique du pseudo premier ordre, selon les résultats inspirés de la littérature [192][193].

$$V = -\frac{dc}{dt} = K_{app}C \quad \text{Eq-V. 7}$$

V: Vitesse de dégradation photocatalytique (mg L⁻¹ min⁻¹);

K_{app}: Constante apparente de dégradation (min⁻¹);

C: Concentration en solution du colorant (mg/L); t: temps d'irradiation (min).

L'intégration de l'équation (**Eq-V.7**) (avec la limitation: C_t=C_{i,corr} quand t = 0) aboutit à l'équation suivante:

$$\text{Ln} \left(\frac{C_{i,corr}}{C_t} \right) = K_{app} t \quad \text{Eq-V. 8}$$

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour modéliser la cinétique de dégradation photocatalytique hétérogène Il détermine la relation entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale des composés [193]

$$r_i = K_{app} C_{i,corr} = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_{i,corr}}{1 + K_{ads} C_{i,corr}} \quad \text{Eq-V.9}$$

La linéarisation de l'**Eq-V.9** donne l'**Eq-V.10** indiquant la relation entre 1/r_i et 1/C_{i,corr}.

$$1/r_0 = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H} K_{ads}} \frac{1}{C_{i,corr}} \quad \text{Eq-V.10}$$

r_i (mgL⁻¹ min⁻¹) est la vitesse initiale de photodégradation,

K_{L-H} (mgL⁻¹ min⁻¹) est la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (dépend de la nature d'irradiation lumineuse),

K_{ads} la constante d'équilibre d'adsorption sur l'adsorbant en L mg⁻¹,

C_{i,corr} (mgL⁻¹) est la concentration initiale de la phase liquide à l'équilibre

V-3. Résultats et discussion :

V-3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage (Fig. V-3) a été réalisée par des solutions filles de concentrations comprises entre 5 et 25 mg/L à partir d'une solution aqueuse de colorant carmin indigo de 100 mg/L. Le suivi de l'absorbance à 610 nm de chaque solution fille a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR/4000.

Le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration de colorant est une droite qui obéit à la loi Beer-Lambert selon l'équation (**Eq-V.11**). La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées: une lumière monochromatique; des solutions très diluées et ne pas avoir de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot \ell \cdot C \quad \text{Eq-V.11}$$

Abs: L'absorbance à une longueur d'onde λ ;

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (L. mol⁻¹. cm⁻¹). Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température;

C: La concentration molaire de la solution (mole. L⁻¹);

ℓ : Epaisseur de la cuve (cm).

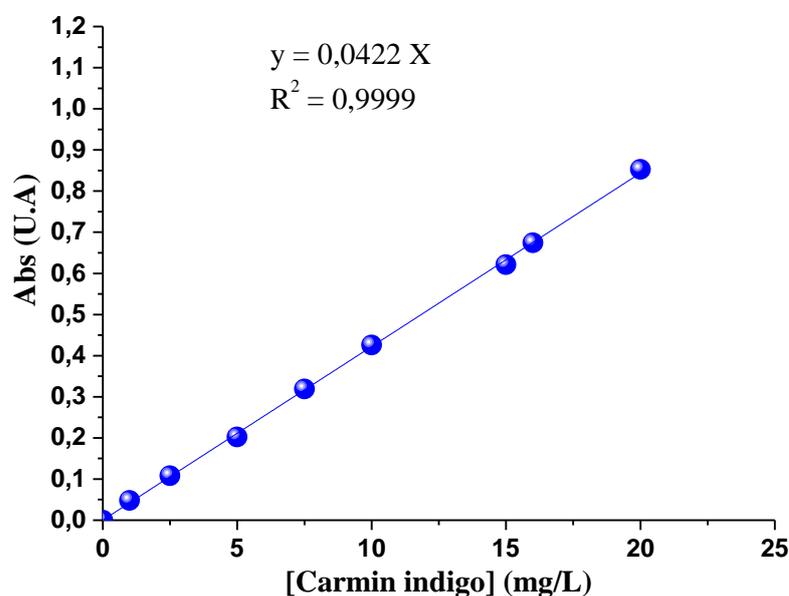


Figure V- 3: Courbe d'étalonnage d'une solution aqueuse du Carmin Indigo

V-3.2. Effet du rapport en masse des matériaux

Afin de d'optimiser le dosage du photocatalyseur, un test de dégradation photocatalytique d'un colorant (Carmin indigo) a été soumis, tout en faisant varier le rapport solide/solution du matériau entre 0,1 et 2 g/L pour une bonne efficacité photocatalytique. La comparaison a été évaluée sur la base de la vitesse initiale de décoloration calculée après 5 min, et rapportée à la concentration initiale C_i , après adsorption et avant irradiation. La vitesse initiale rapportée à la concentration réduite | Les résultats obtenus sont illustrés sur la **figure V-4**.

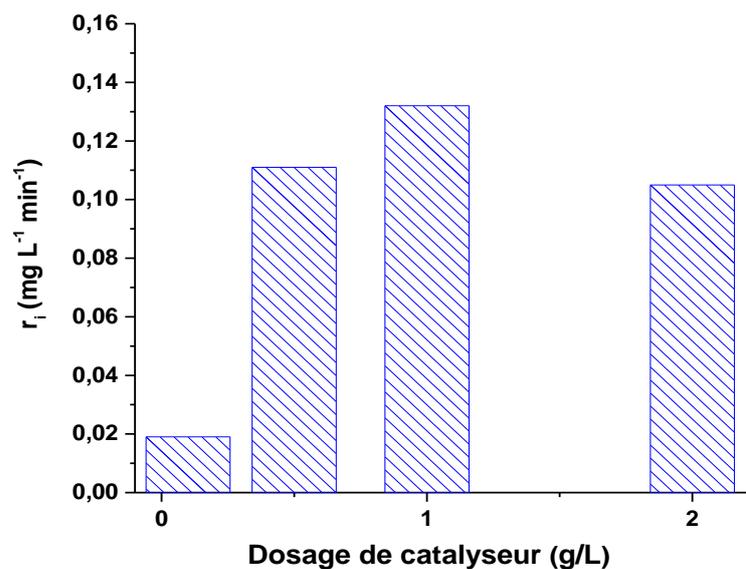


Figure V- 4: Variation de la vitesse initiale réduite de la décoloration en fonction de la concentration de photocatalyseur (colorant CI, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $C_i = 16\text{ mg.L}^{-1}$; pH naturel).

Les résultats montrent que la vitesse de dégradation augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une masse en photocatalyseur égale à 1 g/L, puis diminue au-delà de cette valeur. Les résultats obtenus sont en adéquation avec ceux publiés dans la littérature [194]. En effet, dans la majorité des cas, l'optimum de la dose du photocatalyseur est de 1 g/L, ainsi, l'augmentation de la masse de photocatalyseur au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié, en masquant une partie de la surface photosensible (effet d'écran), diminuant donc l'activité photocatalytique.

Ces observations sont étayées par les résultats du tableau où sont présentées les quantités adsorbées après équilibre d'adsorption et avant irradiation, ainsi que les constantes cinétiques apparentes k_{app} de dégradation, en fonction de la masse du photocatalyseur après irradiation. Les paramètres de la cinétique sont obtenus en traçant $\text{Ln}(C_t/C_i)$ en fonction du t .

Tableau V- 1: Paramètres calculés (k_{app} , R^2 , Q_e) de la dégradation photocatalytique du colorant (C_0 :16 mg/g), en présence de semi-conducteur à différent dosage

$C_{catalyseur}$ (g/L)	k_{app} (min ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)
0,1	0,03	0,809	1,574
0,5	0,119	0,964	5,790
1	0,166	0,995	7,205
2	0,111	0,960	5,209

Les quantités adsorbées Q_e (mg/g), avant irradiation, diminuent pour les deux premières concentrations, cela est probablement dû à la faible quantité de catalyseur vis-à-vis la solution colorante, et concernant le dosage de 2 g/L, une diminution de sa surface spécifique par l'agglomération importante des particules (un surdosage) ; tandis que les valeurs des k_{app} augmentent jusqu'à 1 g/L et puis elle diminue. Ainsi, le rapport solide/solution adéquat du photocatalyseur pour le reste de l'étude est de 1 g/L.

V-3.3. Etude comparative entre les matériaux synthétisés :

Afin d'évaluer les activités photocatalytiques des composites tels que préparés par rapport aux matériaux référencés comme ZnO et Bi₂O₃, l'étude de décoloration a été menée sur des solutions aqueuses de CI sous lumière visible et également de mettre en évidence l'effet de la laine de verre en tant que support de photocatalyseur et la comparaison entre les deux méthodes de synthèse (hydrothermale et solvothermale). Le CI a été pris comme colorant approprié et modèle pour la comparaison avec les résultats obtenus dans nos travaux précédents [162,167].

La **figure V-5** montre les résultats sous forme d'histogramme de la photo-décoloration de CI sous lumière visible par les différents composites préparés. Ici, le résultat montre l'efficacité photocatalytique de deux composites S-GW-450 et H-GW-450 plus élevés que tous les autres matériaux. Mais entre ces deux derniers matériaux, le composite S-GW-450 montre une efficacité photocatalytique plus supérieure que celui H-GW-450. Cette efficacité est probablement due aux propriétés cristallographiques et de surface du matériau préparé par la voie solvothermale différente à celles de celui préparé par la méthode hydrothermale. Ainsi, la synthèse solvothermale offre probablement une meilleure cristallinité et une surface spécifique plus élevée par rapport à la méthode hydrothermale.

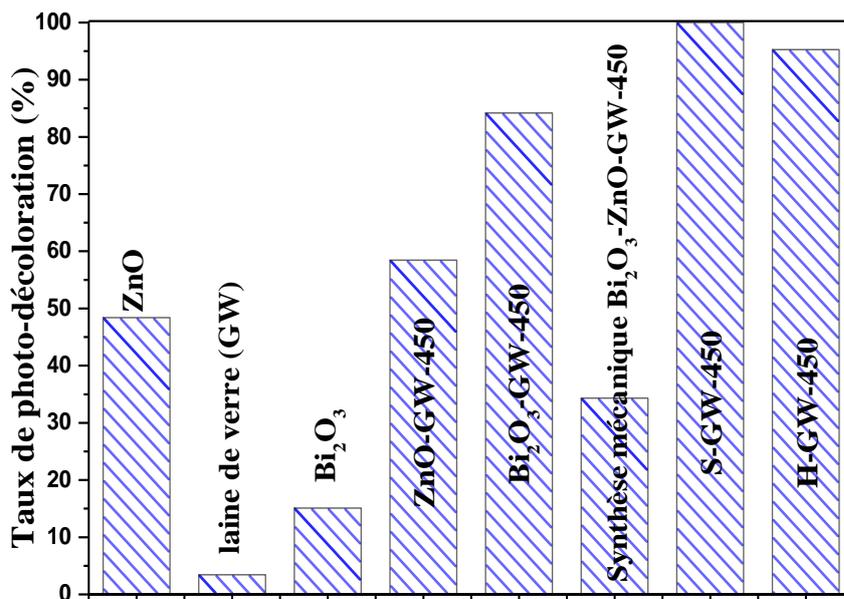


Figure V- 5: Etude comparative entre matériaux préparés et ceux de référence sur la décoloration photocatalytique du CI.

V-3.4. Suivi d'adsorption vis-à-vis de Carmin Indigo

a) Etude du cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption de carmin indigo avec une concentration initiale de 16 mg/L dans l'obscurité en présence de H-GW-450 et de S-GW-450 séparément, est tracée dans la **figure V-6**. Une cinétique rapide a été observée avec un temps d'équilibre d'adsorption trouvé pour les deux composites de 30 min.

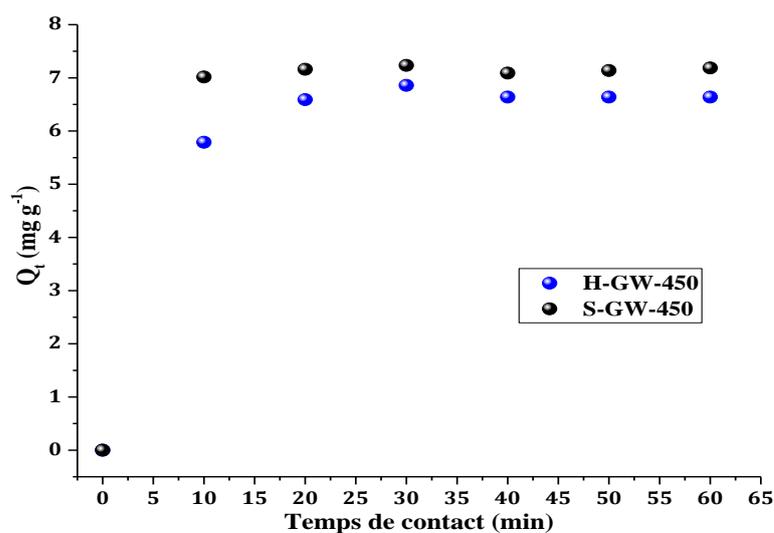


Figure V- 6: Cinétique d'adsorption de CI par H-GW-450 et S-GW-450

Cependant et pour la même concentration initiale en colorant, la quantité adsorbée est légèrement plus élevée avec S-GW-450 qu'avec H-GW-450. En effet, la quantité maximale adsorbée de colorant à l'équilibre était de 7,2 et 6,6 mg/g, respectivement. Ces capacités de sorption sont probablement faibles comparées à d'autres adsorbants, ce qui constitue un avantage pour la photocatalyse. Par conséquent, il est préférable que la surface du photocatalyseur ne soit pas complètement recouverte par le colorant absorbé empêchant les photons lumineux d'arriver à la surface du semi-conducteur.

b) Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les tracés des résultats de la cinétique d'adsorption de Carmin Indigo par les deux matériaux selon les deux modèles pseudo-premier et pseudo-second ordre sont respectivement présentés dans les **figures V-7 (a) et (b)**.

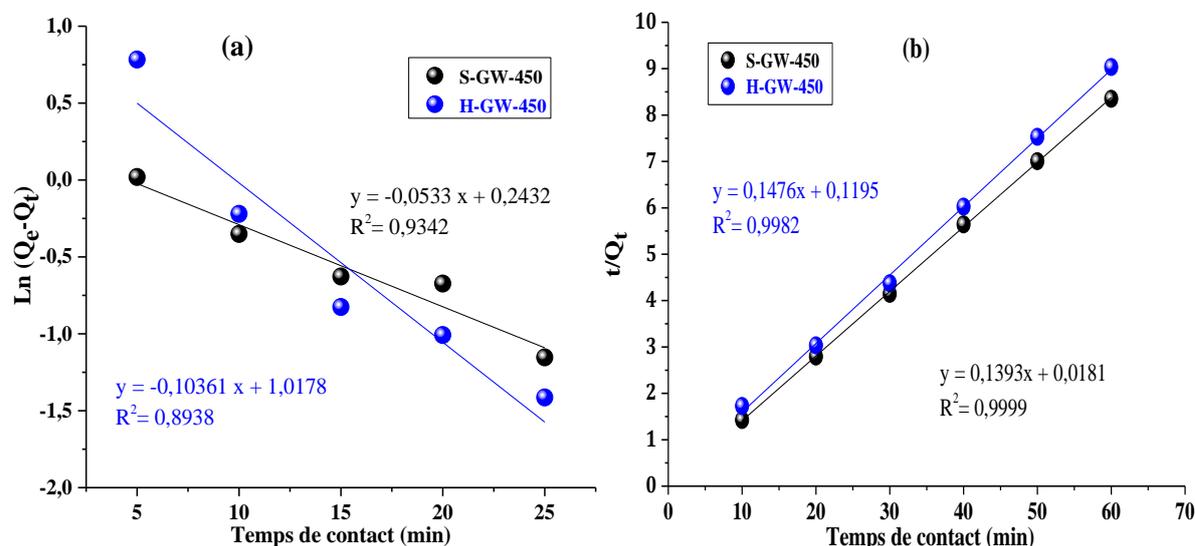


Figure V- 7: Application du modèle cinétique du pseudo premier-ordre (a) et pseudo-second ordre (b) à l'adsorption du C I par H-GW-450 et S-GW-450.

Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles ont été déterminées à partir des tracés et sont regroupés dans le **tableau V-2**. A partir des valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles, les résultats de la cinétique d'adsorption sont beaucoup plus en adéquation avec le modèle de pseudo-second ordre qu'avec celui de pseudo-premier ordre. En effet, les coefficients de corrélation R^2 du pseudo-second ordre sont largement supérieurs à 0,99, alors qu'ils sont médiocres dans le cas du pseudo-premier ordre. De plus, les capacités d'adsorption théorique des deux matériaux vis-à-vis de Carmin Indigo déterminées par le modèle pseudo-second ordre sont très proches à celles déterminées expérimentalement alors

que celles déterminées par le modèle pseudo-premier ordre sont largement différentes. Par ailleurs, la capacité d'adsorption de S-GW-450 est légèrement plus supérieure que celle obtenue avec H-GW-450.

Tableau V- 2: Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de C I par les deux matériaux.

Matériaux	/	Premier Ordre			Second Ordre		
	Q _{e, exp} (mg/g)	k ₁ (mn ⁻¹)	Q _{e, the} (mg/g)	R ²	k ₂ ((mg/g) ⁻¹ mn ⁻¹)	Q _{e, the} (mg/g)	R ²
H-GW-450	6,658	0,2385	2,767	0,8938	0,1823	6,775	0,9982
S-GW-450	7,238	0,1227	1,275	0,9998	0,0721	7,179	0,9999

Q_{e,exp}: quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre

Q_{e,the}: quantité théorique adsorbée à l'équilibre

c) Isotherme d'adsorption

Toutes les isothermes d'adsorption ont été réalisées à l'obscurité après un temps d'équilibre de 30 min à pH naturel et à température ambiante de 25 °C avec un rapport solide/solution de 1 g/L et dans un intervalle de concentration entre 16 et 50 mg/L. Pour chaque échantillon les concentrations en solution à l'équilibre du colorant (C_e) ont été mesurées à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR/4000 permettant d'en déduire la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (Q_e) calculée selon l'équation **Eq-V.6**.

Les résultats des isothermes d'adsorptions de carmin indigo par les deux matériaux H-GW-450 et S-GW-450 ont été tracés dans la **figure V-8**.

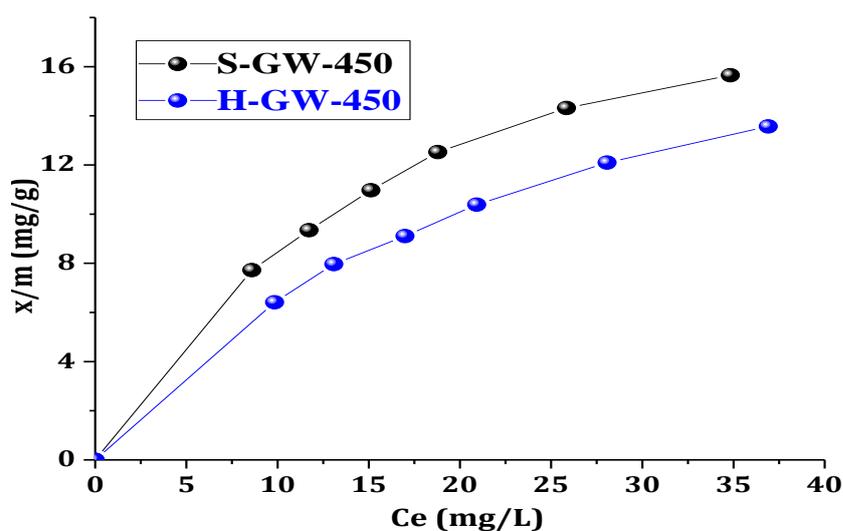


Figure V- 8: Isothermes d'adsorption des deux matériaux

Il en ressort que les tracés suivent une isotherme de type I. Ainsi, avec ce type d'isotherme plusieurs modèles d'adsorption peuvent être appliqués pour déterminer les paramètres d'adsorption en particulier la capacité d'adsorption des matériaux utilisés. Parmi ces modèles, deux d'entre eux ont été les plus utilisés dans la littérature, le modèle Freundlich et celui de Langmuir.

d) Modélisation de l'isotherme d'adsorption

i- Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir décrit la plupart des réactions d'adsorption. Initialement apparue comme théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [196]. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, vue sa facilité d'application il a contribué à faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption [197], ce modèle repose sur trois hypothèses :

- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche.



Figure V- 9: Modèle d'adsorption en monocouche.

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche (**figure V-9**). L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celle qui la quittent (molécules désorbées ou relarguée) permet d'évaluer l'adsorption. En effet, le changement du taux d'adsorption est proportionnel à la pression P et au nombre de sites vacants N(1-θ) ;

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \quad \text{Eq-V.12}$$

N est le nombre total de sites,

θ le taux de recouvrement ;

k_a la constante cinétique d'adsorption.

D'autre part, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbés $N\theta$,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N\theta \quad \text{Eq-V.13}$$

k_d est la constante cinétique de désorption

A l'équilibre dynamique, la quantité adsorbée et désorbée sont égaux, et la combinaison des équations ; **Eq-V.12** et **Eq-V.13** conduit à l'isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \text{ avec } b = \frac{k_a}{k_d} \quad \text{Eq-V.14}$$

En insérant $\theta = \frac{N_a}{N_{am}}$ dans l'équation précédente, l'isotherme s'écrit sous la forme linéaire :

$$\frac{P}{N_a} = \frac{P}{N_{am}} + \frac{1}{bN_{am}} \quad \text{Eq-V.15}$$

N_a : représente adsorbé de gaz ;

N_{am} : représente la capacité d'adsorption maximale en monocouche de l'adsorbant.

Par analogue cette isotherme est appliquée à l'adsorption des solutés en phase liquide et qui peut être présentée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = Q_{\max} \left(\frac{b.C_e}{1+b.C_e} \right) \quad \text{Eq-V.16}$$

Q_{\max} et b constantes spécifiques pour chaque adsorbant et chaque substance adsorbée ;

C_e : concentration de la substance à l'équilibre.

La capacité d'adsorption et le coefficient d'isotherme b sont déterminés à partir du tracé (**Fig. V-10 (a)**) de la forme linéaire du modèle selon l'équation :

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{Q_{\max}b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{Eq-V.A. 17}$$

ii- Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants (aux faibles concentrations) par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [198]:

$$Q_e = \frac{x}{m} = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq-V.18}$$

$\frac{x}{m}$: Quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide.

C_e : concentration la substance à l'équilibre.

K et n : constante à une température donnée.

Ces constantes sont déterminées expérimentalement en représentant l'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques [199] :

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \frac{1}{n} \log C_e + \log K \quad \text{Eq-V.19}$$

En traçant $\text{Ln}(Q_e)$ en fonction de $\text{Ln}(C_e)$, une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln}(K)$ est obtenue (**Fig. V-10 (b)**).

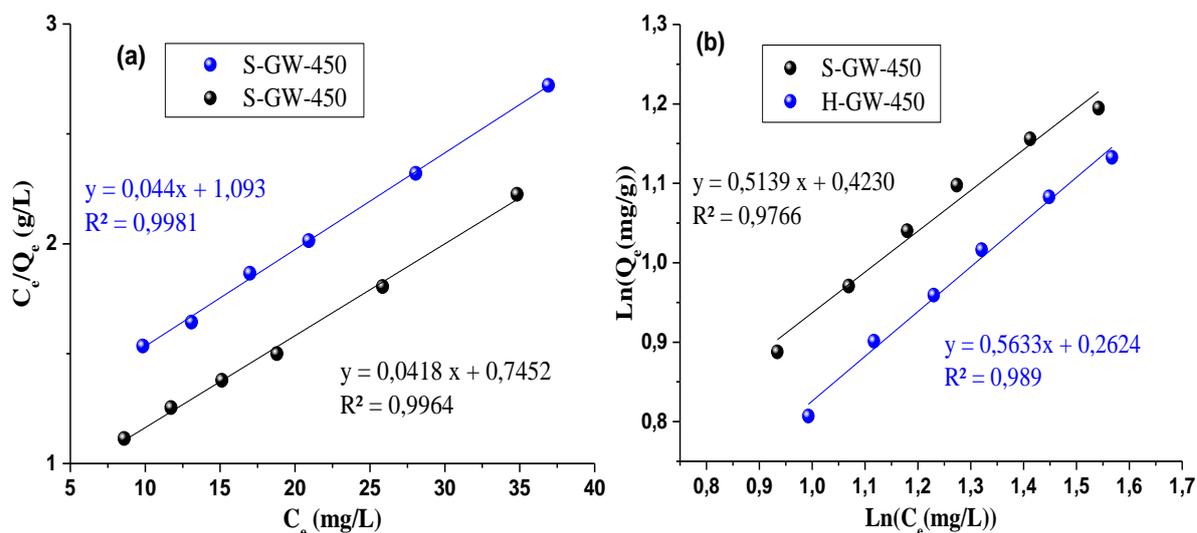


Figure V- 10: Représentation des résultats d'adsorption de carmin Indigo par S-GW-450 et H-GW-450 selon les modèles de Langmuir (a) et de Freundlich (b).

Il en ressort à partir des coefficients de corrélation que les résultats expérimentaux suivent les deux modèles de Langmuir et Freundlich. Les paramètres de ces deux modèles ont été déterminés à partir des équations de leurs tracés linéaires. Ces paramètres sont regroupés dans le **tableau V-3**.

Tableau V- 3: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du Carmin Indigo par S-GW-450 et H-GW-450.

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	n	K	R ²	b (L/g)	Q _m (mg/g)	R ²
S-GW-450	1,9459	1,1503	0,9765	0,03117	23,929	0,9964
H-GW-450	1,7762	0,7121	0,9890	0,0482	22,727	0,9981

Les constatations faites à partir des graphes des **figures V-10 (a) et (b)** révèlent que les résultats d'adsorption du carmin indigo par les deux matériaux S-GW-450 et H-GW-450 sont en adéquation avec les deux modèles de Langmuir et de Freundlich. En effet les valeurs des coefficients de corrélation R² (**tableau V-3**) des deux modèles sont largement supérieures à 0,97. Selon la littérature, le modèle de Freundlich reflète mieux les résultats d'adsorption obtenus avec les faibles concentrations alors que le modèle de Langmuir peut refléter mieux les résultats d'adsorption obtenus avec un intervalle de concentration élargi.

La capacité d'adsorption maximale de S-GW-450 vis-à-vis de carmin indigo est légèrement plus supérieure que celle de H-GW-450.

V-3.5. Suivi de photo-décoloration du Carmin Indigo

a) *Effet de la photolyse*

Une étude préliminaire de la photolyse directe a été appliquée sur la solution du Carmin indigo à 5 mgL⁻¹. La solution aqueuse a été menée jusqu'à 100 minutes d'irradiation sous la lampe de 500 W (en absence du matériau).

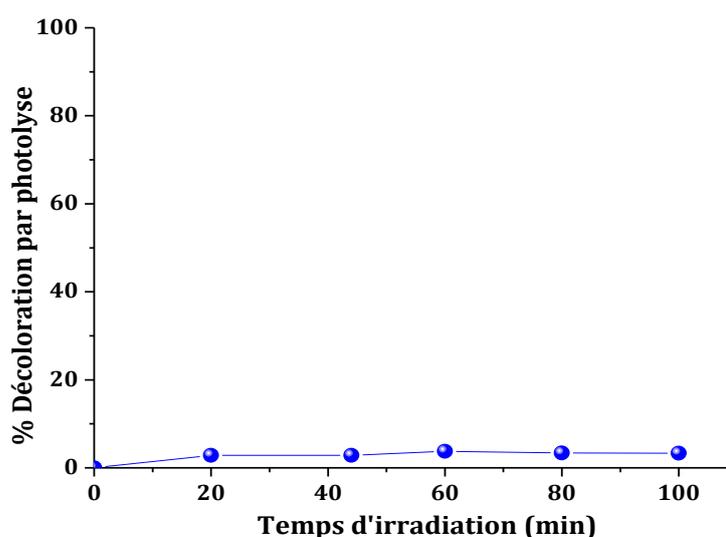


Figure V- 11: Cinétique de la photodécoloration du colorant carmin indigo à 5 mg/L par photolyse directe (la lampe visible de 500W)

Il apparaît à partir du graphe de la figure V-11 que le colorant présente un caractère récalcitrant vis-à-vis des irradiations de la lumière visible. En effet, environ 4% seulement de décoloration a été obtenu après une durée de 100 min et ce pour une concentration faible de 5 mg/L.

b) Cinétique de la photo-décoloration du Carmin indigo

En photocatalyse, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Une estimation de la part d'adsorption du substrat sur le semi-conducteur peut donc fournir des éléments utiles à l'étude de la cinétique de photocatalyse du polluant. une étude de photodécoloration de ce colorant a été réalisée en absence du catalyseur. Cette étude a été effectuée dans un bécher de 250 mL contenant 100 mL de solution de carmin indigo à 5 mg/L en absence du catalyseur à pH naturel et à température ambiante. L'irradiation est assurée par une lampe visible de 500 W à une distance de 17 cm de la solution. Les prélèvements d'environ 5 mL sont effectués chaque 15 minute et analysé à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre HACH modèle DR4000.

Les tracés des rapports $C_{i\text{corr}}/C_t$ de la photodécoloration du colorant sous la lumière visible en fonction du temps de contact en présence de S-GW-450 et de H-GW-450 sont présentés dans la figure V-12 (a) et (b) respectivement. Ainsi, le tracé de la photolyse dont le but de vérifier le comportement du colorant carmin indigo vis-à-vis des radiations de la lumière visible

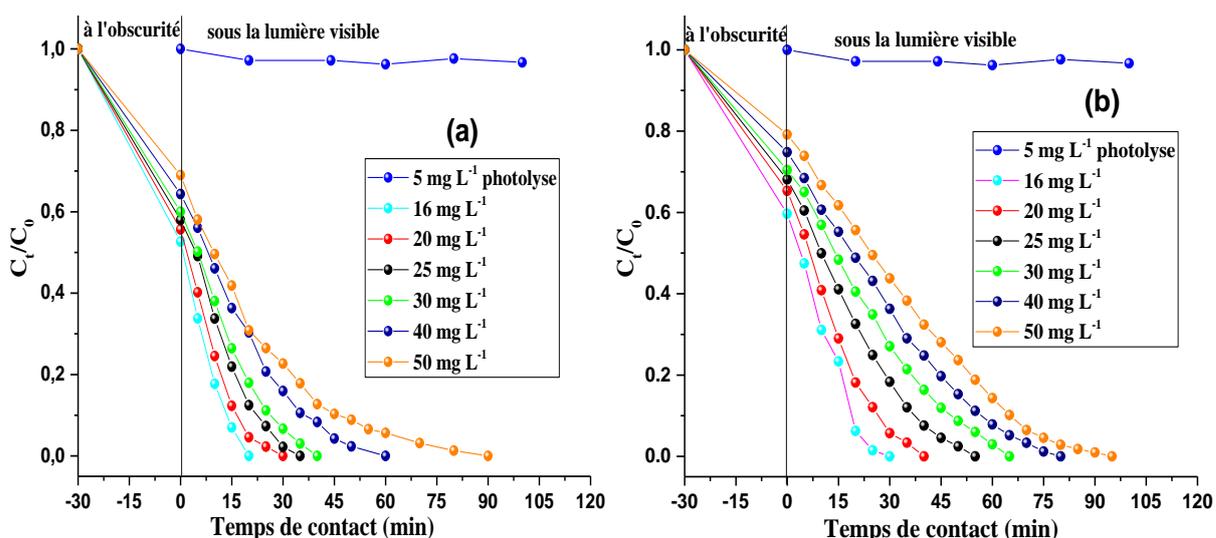


Figure V- 12: cinétiques de la photodécoloration sous lumière visible à différentes concentrations de CI par S-GW-450(a) et H-GW-450(b).

Les premières découvertes révélées sont la photodécoloration rapide en présence de matériau S-GW-450 par rapport à H-GW-450 avec une concentration initiale de colorant de 16 mg L⁻¹. En effet, 15 min d'irradiation après le temps de contact, plus de 93% du colorant était décoloré, et une photodécoloration totale était obtenue juste avant 20 min. Au contraire, pour le composite H-GW-450, un taux de décoloration d'environ 76% a été observé après 15 min; de plus, après 30 min d'agitation sous la lumière visible, une décoloration totale a été observée. En outre, dans nos travaux précédents et pour la même concentration initiale de colorant, le temps de décoloration complet était respectivement de 120 min et 70 min pour TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ [195].

c) Modélisation de la cinétique de la photodégradation de Carmin Indigo

Le traçage de Ln (C_{i,corr}/C_t) en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{app} (selon Eq-V.8). Les figures V-13 (a) et (b) illustrent le traçage de Ln (C_{i,corr}/C_t) en fonction du temps pour la photodégradation du carmin indigo par le H-GW-450 et S-GW-450 à différentes concentrations initiales respectivement.

Les figures montrent que, la dégradation photocatalytique du carmin indigo par les deux matériaux suit une cinétique du premier ordre.

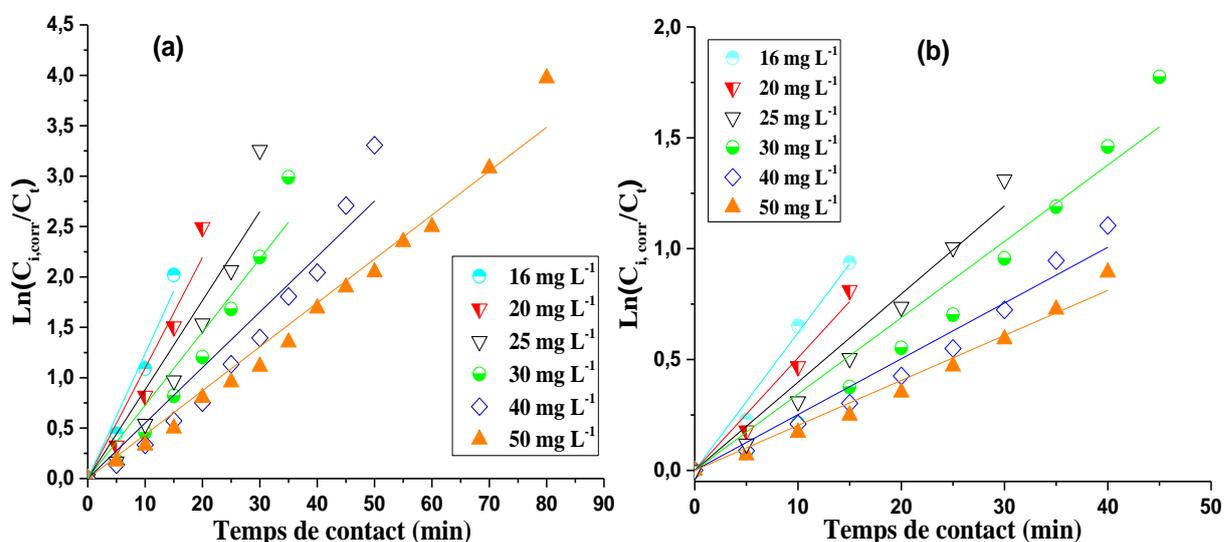


Figure V- 13: Tracés du modèle linéarisé de pseudo premier ordre de la cinétique de photodécoloration du CI à différentes concentrations initiales sous la lumière visible en présence de (a) S-GW-450 et (b) H-GW-450

Le **tableau V-4** regroupe les valeurs de constantes cinétiques k_{app} et les constantes vitesses de concentrations initiales r_0 (selon **Eq-V.9**) à différentes concentrations initiales de carmin indigo. On constate que la vitesse de concentration initial est proportionnelle à la concentration initiale en colorant avec des coefficients de corrélations (R^2) supérieurs à 0,950 dont l'intervalle de concentration initial (de 16 à 50 mg/L).

Tableau V- 4: L'effet de la concentration initiale de carmin indigo et de matériau sur la cinétique de la photodégradation.

Matériau	C_i (mg/L)	$C_{i,corr}$ (mg/L)	K_{app} (min ⁻¹)	r_i (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
S-GW-450	16	8,59	0,12403	1,10263	0,9808
	20	11,73	0,10966	1,28631	0,9683
	25	15,12	0,08828	1,33479	0,9520
	30	18,73	0,07268	1,36129	0,9723
	40	25,85	0,05506	1,42331	0,9714
	50	34,83	0,04357	1,51754	0,9918
H-GW-450	16	9,73	0,06207	0,60394	0,9925
	20	13,62	0,05077	0,69149	0,9859
	25	18,11	0,03978	0,72042	0,9873
	30	24,47	0,03443	0,84250	0,9802
	40	32,13	0,02516	0,80839	0,9877
	50	41,70	0,02030	0,84651	0,9911

L'application du model linéaire de Langmuir-Hinshelwood a été confirmé par le tracé du $1/r_i$ en fonction de $1/C_{i,corr}$ représenté sur la **figure V-14**.

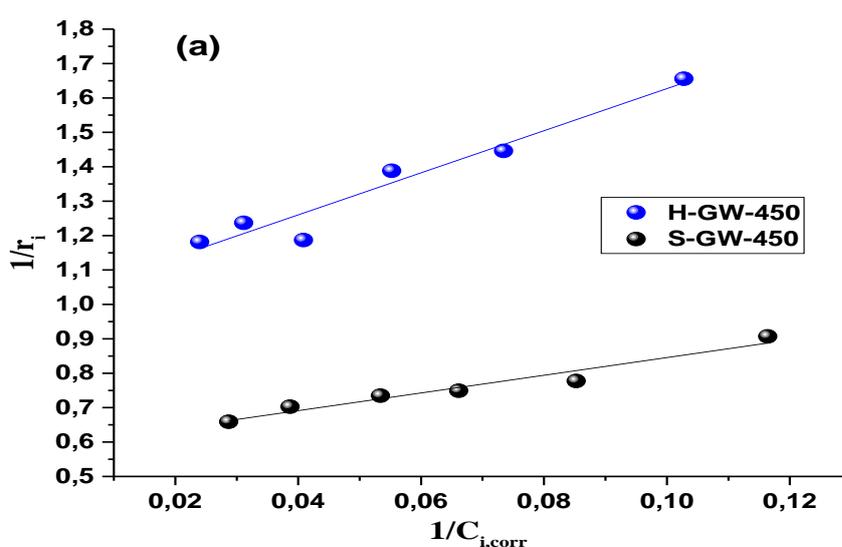


Figure V- 14: Tracé du modèle Langmuir-Hinshelwood linéarisé appliqué aux résultats de la photodécoloration de Carmine Indigo par S-GW-450, H-GW-450 sous la lampe visible

Les tracés de $1/r_i$ en fonction de $1/C_{i,corr}$ sont présentés à la figure V-14 et suivent bien le modèle de Langmuir-Hinshelwood selon les valeurs des coefficients de corrélation qui sont supérieurs à 0,93. A partir de ces tracés, les paramètres du modèle ont été déterminés et reportés (selon Eq-V.A.10) dans le **tableau V-5**.

Les valeurs de k_{L-H} sont d'environ 1,7 et 0,98 mg L⁻¹ min⁻¹ pour S-GW-450 et H-GW-450, respectivement. Cela montre que le taux de décoloration avec le photocatalyseur S-GW-450 est 1,73 fois plus rapide que celui avec le H-GW-450.

Tableau V- 5: les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photodécoloration du carmin indigo par S- GW-450et S- GW-450-S sous l'irradiation visible.

Matériaux	k_{LH} (mgL ⁻¹ min ⁻¹)	K_{ads} (L mg ⁻¹)	R ²
S- GW-450	1,1699	0,2290	0,9419
H- GW-450	0,9847	0,1660	0,9332

V-3.6. Etude de réutilisation des photocatalyseurs

La stabilité du photocatalyseur a été vérifiée par son photocatalyse efficacité en fonction du nombre de réutilisation sur la décoloration par colorant dans les mêmes conditions pendant 20 min pour chaque utilisation. À partir de la troisième utilisation (**figure V-15**), le composite commence à perdre légèrement de son efficacité. En effet, une baisse d'environ 1,4; 2,8, 4,4; 6,7 et 9,6% des 3^{ème}, 4^{ème}, 5^{ème}, 6^{ème} et 7^{ème} utilisations respectivement.

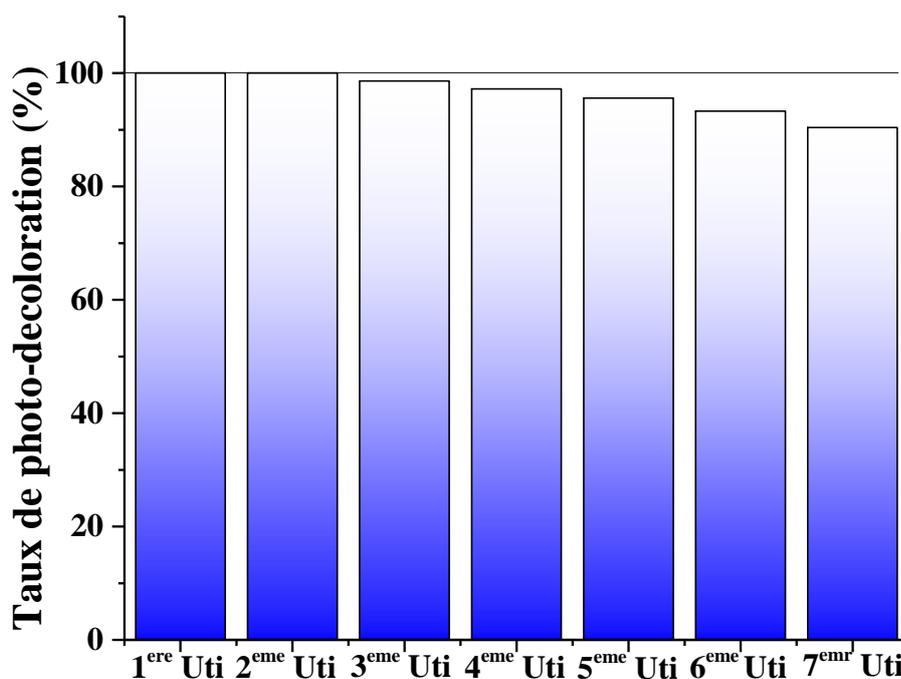


Figure V- 15: Réutilisation et performance de stabilité du S-GW-450.

V-3.7. Identifications des espèces actives

Les espèces les plus actives dans les réactions photocatalytiques hétérogènes sont les radicaux superoxydes anioniques ($\text{O}_2^{\cdot-}$), les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), les trous photo-générés (h^+) et les électrons (e^-) qui peuvent être détectés en ajoutant un capteur spécifique pour chaque espèce active. La **figure V-16** montre l'effet de l'inhibiteur sur l'efficacité photocatalytique de la décoloration d'un colorant avec uniquement le S-GW-450 en tant que photocatalyseur.

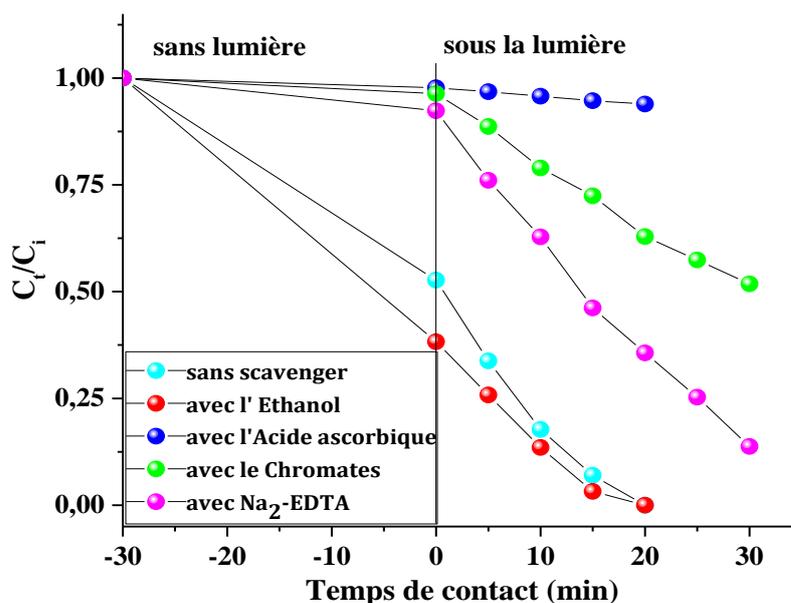
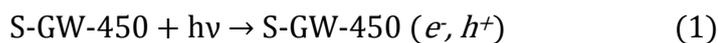


Figure V- 16: Identification les espèces actives.

Une décoloration totale a été obtenue après 20 minutes d'irradiation à la lumière visible avec de l'éthanol (stoppeur des radicaux $\cdot\text{OH}$) ou sans scavenger. Seulement 6% de la décoloration ont été atteints au cours de la même période, lorsque de l'acide ascorbique (inhibiteur des espèces $\text{O}_2^{\cdot-}$) a été ajouté. De plus, l'ajout de chromates (capteur des électrons) a provoqué une légère décoloration du colorant avec un taux $> 37\%$. En effet, aucune décoloration totale n'a été atteinte pour le même temps d'irradiation. Cependant, l'ajout de $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ (h^+ piègeur) a entraîné une légère diminution du taux de décoloration (64%).

Par conséquent, ce résultat indique que l'espèce responsable de la décoloration du Carmin Indigo est l'anion superoxyde radical ($\text{O}_2^{\cdot-}$) avec une légère contribution de la paire e^-/h^+ photo générée. Il semblerait que le radical hydroxyle n'ait aucune contribution dans le mécanisme de la photodécoloration, comme le décrivent les l'ensemble des réactions suivantes.



Probablement, d'autres réagissent avec la paire (e^-/h^+) photo-générée qui conduit à d'autres espèces plus réactives pour le colorant. Cependant, selon les résultats des espèces responsables de la photodécoloration, il apparaît que l'O₂ dissous représente l'espèce la plus responsable de la décoloration des CI (réaction dominante). En fait, l'O₂ dissous et adsorbé réagit d'abord avec l'électron pour donner le radical superoxyde (réactions (2) et (4)), mais le radical superoxyde réagit également avec d'autres espèces telles que H⁺, [•]OH (réactions (5), (6) et (7)). Lors de l'ajout d'acide ascorbique (en tant que piègeur de radicaux anioniques superoxydes), l'efficacité photocatalytique du matériau a cessé. En outre, en ajoutant de l'éthanol (en tant que capteur de radicaux hydroxyles), l'efficacité a sensiblement augmenté, indiquant que la réaction (7) était inhibée. Sinon, la formation du radical superoxyde dépend de la production des électrons (réaction (2)). En fait, lors de l'ajout du capteur d'électrons, l'efficacité diminue considérablement. De plus, la contribution des trous sur l'efficacité semble légère à modérée car après l'ajout de h^+ scavenger, le taux de décoloration a atteint 65%, indiquant également la recombinaison négligeable de l'électron-trou.

V-3.8. Effet du pH de la solution sur la photodégradation du Carmin Indigo

Les résultats de la photo-décoloration du CI sous irradiation de la lumière visible à différents pH sont reportés dans la **figure V-17**. D'après cette figure, il est conclu que le pH de la solution est un facteur qui influe sur la de décoloration du CI, Le taux de photodégradation du Carmin Indigo est maximum (100%) pour un pH faiblement basique (pH=10), après 15 min d'irradiation, cependant, ce taux diminue durant la même période à pH=6,4 (99,62%), et une légère diminution davantage à pH faiblement acide (pH=3,8) (60,42%).

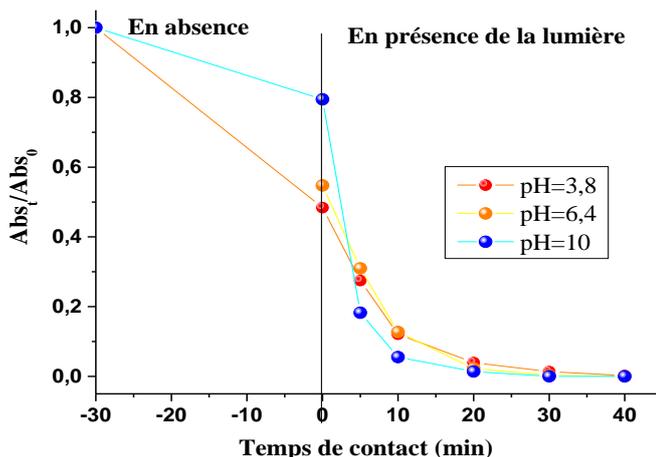


Figure V- 17: Effet du pH de la solution sur la photodécoloration du CI à 16 mg/L par le S-GW-450.

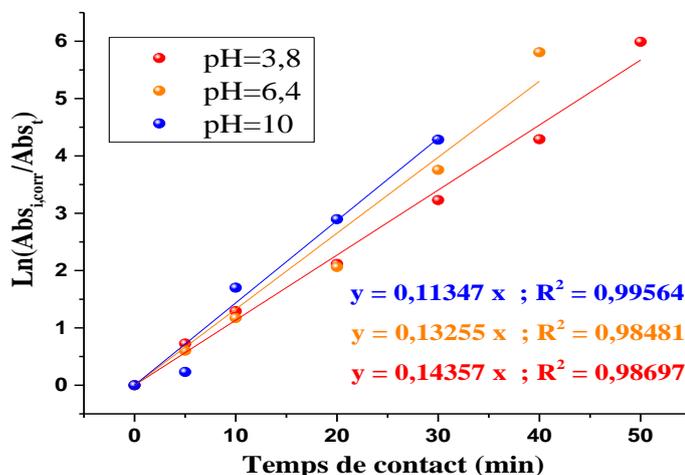


Figure V- 18: Modélisation selon le modèle de pseudo-premier ordre des résultats de l'effet de pH sur la cinétique de dégradation de la Carmin indigo

La figure V-18 regroupant les tracés de $\ln(\text{Abs}_{i,\text{corr}}/\text{Abs}_t)$ en fonction du temps d'irradiation de l'effet de pH sur la cinétique de photodécoloration, montre que les résultats corrént parfaitement avec le modèle de pseudo-premier ordre selon les coefficients de corrélations. A partir des équations des tracés, les valeurs des constantes de vitesse apparente et celles coefficients de corrélation ont été relevées et présentées dans le tableau V-6.

Tableau V- 6: Les constantes de vitesse apparente en fonction du pH de la solution.

pH	3,8	6,4	10
$K_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$	0,11347	0,13255	0,14357
R^2	0,9956	0,9848	0,9869

Il en ressort à partir des deux figures V-17 et 18, que la cinétique de la photodécoloration de carmin indigo est plus rapide à pH 10 qu'à pH 6,4 et moins rapide à pH 3,8. Cette différence est probablement due au comportement de l'effet de pH sur à la fois la charge de la surface de photocatalyseur, et surtout sur le mécanisme de dégradation. En effet, la constante cinétique apparente la plus élevée a été obtenue à pH 10 malgré la faible quantité adsorbée du colorant (anionique) sur la surface de photocatalyseur (S-GW-450), ceci peut être justifié par l'adsorption des ions hydroxyles qui rentrent en compétition avec les ions du colorant et qui rentrent en réaction avec le trou pour générer d'avantage les radicaux hydroxyles augmentant ainsi le rendement de dégradation du colorant avec ces radicaux.

Chapitre VI: Application de W-Bi-Ti dans la photodécoloration de la Rhodamine B sous la lumière visible et solaire en comparaison avec le TiO₂ commercial

VI-1. Introduction

La photocatalyse hétérogène apparaît comme un procédé de choix pour l'élimination de la pollution en particulier la pollution organique. En effet, elle permet l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques adsorbés à la surface du photocatalyseur, entre autre les colorants. Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions de température ambiante et pression atmosphérique.

La photocatalyse est une technique de traitement assez efficace qui se positionne comme une alternative aux techniques classiques. En effet, elle a l'avantage d'être relativement peu coûteuse et basé sur la photo-excitation par le rayonnement solaire ou artificiel afin de produire des espèces radicalaires non sélectives. L'utilisation d'une source d'énergie solaire rentable et économique pour conduire à des réactions photochimiques constitue un enjeu majeur en vue d'une gestion autonome, de la non-présence d'une source de pollution extérieure et de la stratégie du développement durable. Cependant, les catalyseurs les plus couramment utilisés tels que le ZnO et le TiO₂, développent des rendements d'efficacité élevés mais sous la lumière UV ce qui limite l'usage de l'énergie solaire dont le développement d'un procédé industrialisable. Par ailleurs, ce dernier ne représente que 5%, soit 50 Wm⁻² du flux solaire total disponible, c'est le seul à pouvoir activer le semi-conducteur TiO₂. Or le rayonnement visible représentant près de 40 % de la ressource solaire engendrerait des gains importants au niveau des performances photocatalytiques des catalyseurs. Plusieurs travaux ont montré que le dopage de ce dernier avec des éléments métalliques et non métalliques permet d'étendre son activité dans le visible, ce qui permet donc d'élargir le domaine d'application [187,188].

La photocatalyse solaire va s'imposer progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau notamment dans les pays à fort taux d'ensoleillement comme c'est le cas de notre pays ; elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable.

Les résultats d'une étude comparative entre l'oxyde de titane commercial TiO₂-P25, et le matériau composite synthétisé W-Bi-Ti, sont présentés. Cette étude comprend l'adsorption

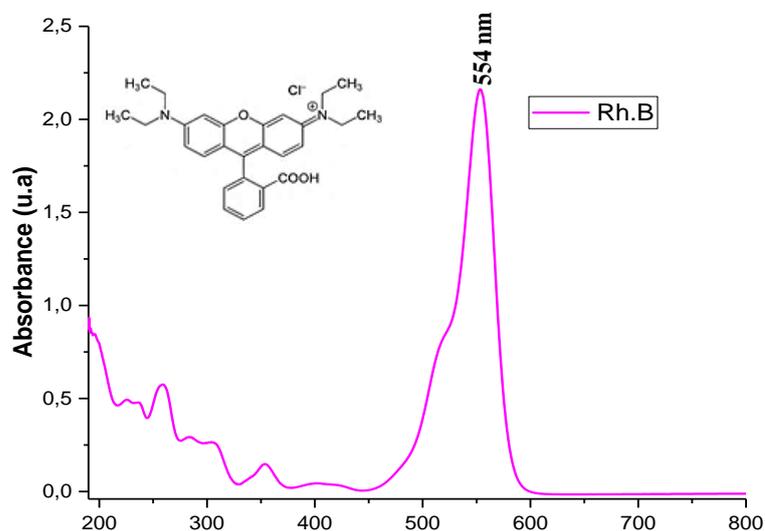
et la décoloration d'un colorant cationique la Rhodamine B, par photocatalyse sous l'excitation par les photons issus d'un rayonnement solaire.

VI-2. Matériaux et Méthodes

Le colorant choisi pour cette application photocatalytique du composite W-Bi-Ti est la Rhodamine B (RhB), après un test préliminaire comparatif entre ce colorant qui porte un caractère cationique avec un autre colorant anionique (Carmin indigo), les résultats du test ont montrés que les nano-composites W-Bi-Ti décolorent la RhB rapidement par rapport au Carmin Indigo. Un taux de décoloration de 100% a été obtenu pour la RhB et 48% pour le Carmin Indigo après une durée de 40 min.

La RhB est un composé organique appartenant à la famille Xanthène. Cette dernière a tendance à être fluorescent, brillante et varie du jaune au rose rouge-bleuté tout en passant par le rose. La RhB est utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les débits, les volumes et les directions d'écoulement et de transport.

La solubilité de la RhB dans l'eau est d'environ 50 g·L⁻¹. Cependant la solubilité dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume est de 400 g·L⁻¹. Une eau du robinet chlorée décompose la RhB. Les plastiques absorbent la RhB de ses solutions ainsi celles-ci doivent être gardées dans des récipients en verre. La **figure VI-1** illustre le spectre UV-visible et la structure de la RhB.



Irritant, nocif, dangereux pour l'environnement et la santé de l'être vivant car elle provoque un risque de lésions oculaires graves chez l'homme et il peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique. L'efficacité photocatalytique du

matériau préparé (W-Bi-Ti) a été évaluée dans la photodécoloration de la RhB en comparaison avec le TiO₂ P25 commercial.

VI-2.1. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption de colorant RhB par les deux matériaux W-Bi-Ti calciné et TiO₂-P25 a été menée dans un bécher de 250 ml contenant une solution de 10 mg/L en RhB à pH naturel 5,65 et avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Les solutions sont mises sous agitation magnétique à l'obscurité, des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers pendant 2 heures puis centrifugées. Les surnageants sont analysés à 554 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000 et les concentrations en RhB sont déterminées grâce à une courbe d'étalonnage.

VI-2.2. L'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont établies à pH naturel 5,65 dans des suspensions de rapport solide/solution de 1 g/L en présence de W-Bi-Ti et TiO₂ P25. La concentration en colorant RhB varie entre 2 et 10 mg/L. Après un temps d'équilibre de 60 min à l'obscurité, les suspensions sont séparées par centrifugations et les concentrations à l'équilibre dans les surnageants sont analysées comme précédemment.

VI-2.3. Cinétique de la photo dégradation

Une étude préliminaire de photolyse a été effectuée pour vérifier l'effet de l'irradiation du soleil sur le colorant en absence de matériau. Cette étude a été réalisée dans un bécher de 250 mL contenant 100 mL de solution de 4 mg/L en RhB à pH naturel de 5,65 et à température ambiante. Les prélèvements sont effectués régulièrement à un instant t , centrifugés et analysés comme précédemment.

L'étude de la cinétique de la photodécoloration de RhB en présence de matériaux W-Bi-Ti et TiO₂ P25 avec un rapport solide sur solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse à différentes concentrations en colorant comprise entre 5 et 10 mg/L et à un pH naturel de 5,65.

Des prélèvements d'environ 6 à 7 mL sont effectués à différents temps de contact. Les solutions sont séparées par centrifugation à 4000 tr/min et les surnageants sont analysés comme précédemment.

VI-2.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage pour la RhB à $\lambda_{\max}=554$ nm est présentée dans le tracé de la figure VI-3.

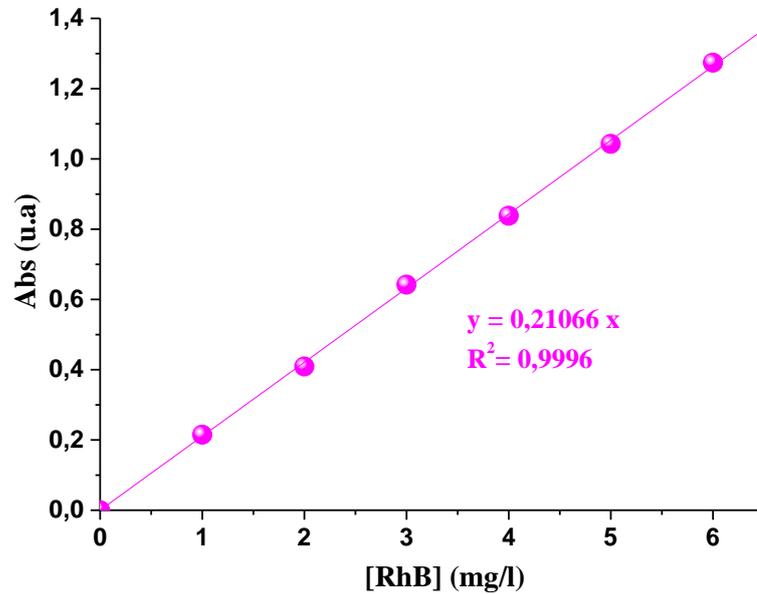


Figure VI- 2: Etalonnage des solutions du colorant RhB par spectrophotométrie à $\lambda_{\max}=554$ nm.

VI-3. Résultats et discussions

VI-3.1. Adsorption de Rhodamine B

L'adsorbant ou le support d'adsorption est caractérisé par une grande surface grâce à l'existence de pores dans le solide. Cette surface, est définie comme l'espace accessible aux substances minérales ou organiques, c'est ainsi que chaque solide possède une capacité d'adsorption vis-à-vis d'une substance. Cette capacité d'adsorption dépendra :

- de la surface spécifique du support ;
- de la dimension, de la valence, de la concentration des substances à adsorber ;
- des paramètres hydrodynamiques : temps de contact, température, vitesse d'agitation ;
- pH.

L'étude de l'adsorption a été réalisée en présence des deux matériaux W-Bi-Ti calciné et TiO₂ P25.

a) Cinétique d'adsorption

Les résultats de l'étude cinétique d'adsorption du colorant RhB par le matériau W-Bi-Ti et le TiO₂ P25 sont présentés dans la **figure V-4**. Ils décrivent les quantités adsorbées en fonction du temps de contact.

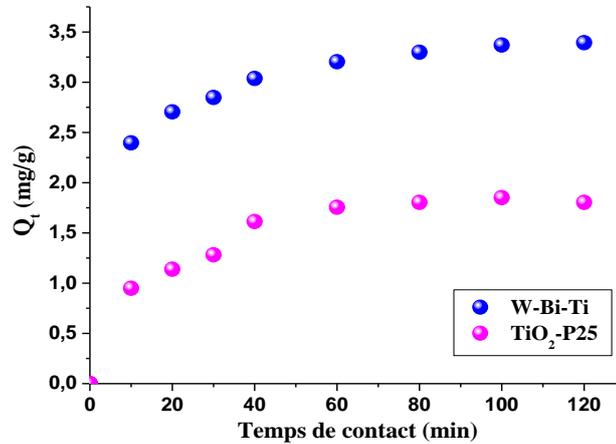


Figure VI- 3: Cinétique d'adsorption de la RhB par les deux matériaux.

Il en ressort du graphe que la cinétique d'adsorption du colorant RhB par le matériau W-Bi-Ti est aussi rapide que celle de TiO₂ P25. En effet, l'équilibre est atteint après 60 min de temps de contact. Par ailleurs, la quantité adsorbée par le matériau synthétisé est environ deux fois plus supérieure que celle obtenue par TiO₂ P25.

b) Modèles Cinétiques

Les tracés des résultats d'adsorption de RhB par les deux matériaux selon les deux modèles sont présentés dans les **figures V-4 (a) et (b)**.

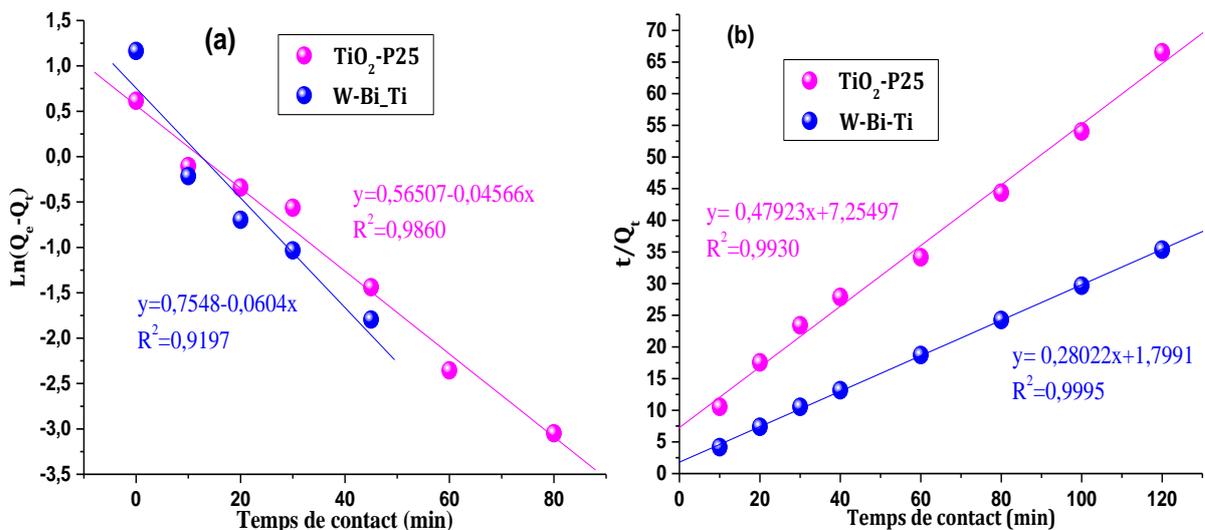


Figure VI- 4: Application du modèle cinétique (a) et (b) du pseudo premier ordre et second ordre respectivement à l'adsorption de la RhB par W-Bi-Ti et TiO₂ P25.

Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles ont été déterminées à partir des équations des tracés et sont regroupés dans le **tableau VI-1**.

Selon les coefficients de corrélation des deux modèles, les résultats de la cinétique d'adsorption sont beaucoup plus en adéquation avec le modèle de pseudo-second ordre qu'avec celui de pseudo-premier ordre. En effet, les valeurs de R² du pseudo second ordre sont largement supérieures à 0,999, alors qu'ils sont médiocres dans le cas du pseudo premier ordre. De plus, les capacités d'adsorption théorique de la RhB déterminées par le modèle pseudo-second ordre sont très proches des valeurs expérimentales alors que celles déterminées par le modèle pseudo-premier ordre sont largement différentes. Par ailleurs, la capacité d'adsorption de W-Bi-Ti est deux fois plus supérieure que celle obtenue avec TiO₂ P25.

Tableau VI- 1: Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de la RhB par les deux matériaux.

Matériaux	Premier Ordre				Second Ordre		
	Q _{e, exp} (mg/g)	k ₁ (mn ⁻¹)	Q _{e,the} (mg/g)	R ²	k ₂ ((mg/g) ⁻¹ mn ⁻¹)	Q _{e, the} (mg/g)	R ²
W-Bi-Ti	3,30	0,029	1,43	0,935	0,043	3,57	0,999
TiO₂ P25	1,80	0,056	1,93	0,955	0,034	2,07	0,993

Q_{e,exp}: quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre

Q_{e,the}: quantité théorique adsorbée à l'équilibre

c) Isotherme d'adsorption

Les résultats d'isotherme d'adsorption de RhB par les deux matériaux sont tracés dans la **figure VI-5**, il en ressort que les tracés suivent une isotherme du type I. Les deux modèles d'adsorption les plus utilisés ont été appliqués en relation avec le type d'adsorption. Les tracés des isothermes selon les deux modèles linéarisés sont présentées dans les **figures VI-6 (a) et (b)**.

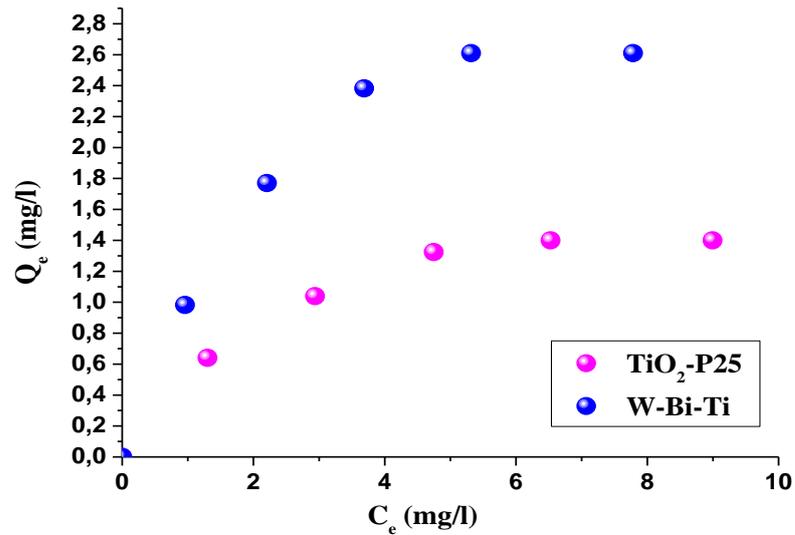


Figure VI- 5: Isotherme d'adsorption de RhB par W-Bi-Ti et TiO₂ P25.

A partir des coefficients de corrélations qui sont supérieurs à 0,96, les résultats expérimentaux suivent les deux modèles de Langmuir et Freundlich. Ainsi, les paramètres des deux modèles ont été déterminés à partir de leurs équations linéaires et sont regroupés dans le **tableau VI-2**.

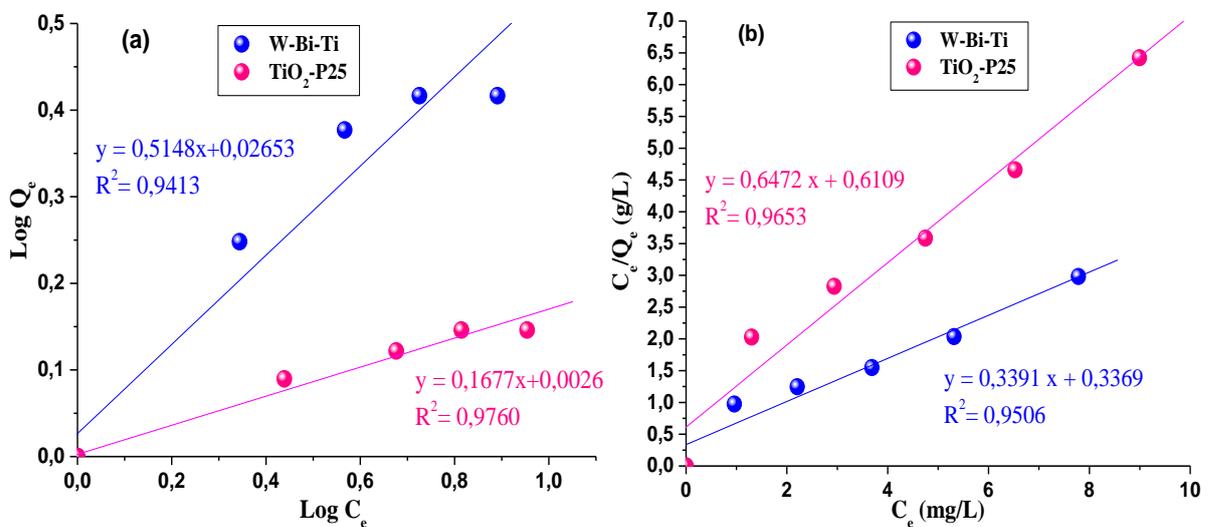


Figure VI- 6: (a) et (b) Représentation du modèle linéaire de Freundlich et de Langmuir respectivement à l'adsorption de la RhB par W-Bi-Ti et TiO₂ P25.

Les constantes relevées à partir des **figures VI-6 (a) et (b)** révèlent que les résultats d'adsorption de RhB par le matériau W-Bi-Ti et TiO₂ P25 sont en adéquation avec les deux modèles.

Tableau VI- 2: Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de la RhB par W-Bi-Ti et TiO₂ P25.

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèles de Langmuir		
	n	K	R ²	b (L/g)	Q _{max} (mg/g)	R ²
W-Bi-Ti	2,05	1,11	0,919	1,01	2,94	0,950
TiO ₂ P25	6,06	1,01	0,964	3,57	1,44	0,997

Il ressort également du **tableau-VI-2** que la quantité maximale adsorbée du colorant (RhB) par W-Bi-Ti est deux fois plus élevée que celle de TiO₂ P25, indiquant que le matériau possède une affinité de sorption vis-à-vis de RhB.

VI-3.2. Photodécoloration de la Rhodamine B

a) L'effet de l'absence de matériau

Une étude préliminaire (photolyse) a été effectuée pour vérifier la stabilité du colorant vis-à-vis de la lumière solaire. Pour cela, un bécher de 250 mL contenant 100 mL d'une solution de 4 mg/L à pH naturel de 5,65 en RhB a été exposé à l'irradiation directe en absence de matériaux.

Les résultats de cette étude c'est-à-dire la cinétique de la photolyse directe de RhB pendant 120 minutes sous le soleil ont été présentés dans la **figure VI-7**. Il en ressort du graphe de la figure que la cinétique de photolyse directe du colorant est très lente. En effet, le taux de photodécoloration est d'environ 15% pendant 120 min d'irradiation. Il n'y a donc pas de dégradation significative de la RhB par photolyse directe sous le soleil. On peut dire que la RhB résiste bien aux irradiations solaires en absence de matériaux, et ce, malgré une concentration faible en RhB.

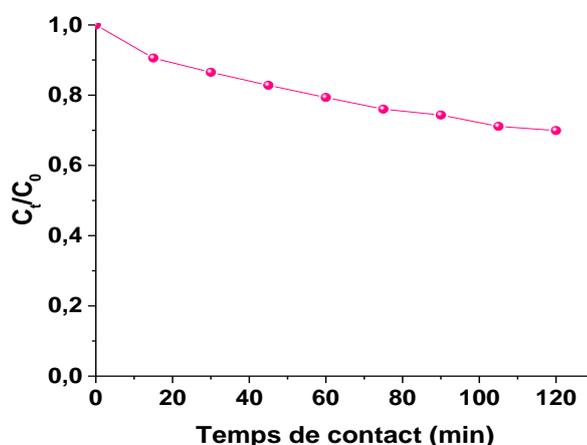


Figure VI- 7: Cinétiques de photodécoloration de la RhB sous irradiation solaire en absence de matériaux.

b) Etude de l'effet de la présence de matériau

La cinétique de dégradation photocatalytique de RhB à différentes concentration par les deux matériaux, montre l'efficacité de la présence de matériau sous l'irradiation solaire de colorant en présence de matériau. Les **figures VI-8 (a) et (b)** présentent le tracé de C_t/C_0 en fonction tu temps de contact à différentes concentrations respectivement pour W-Bi-Ti et le TiO₂ P25. Les courbes montrent une diminution de la concentration en RhB beaucoup plus rapide en présence de W-Bi-Ti qu'en présence de TiO₂ P25.

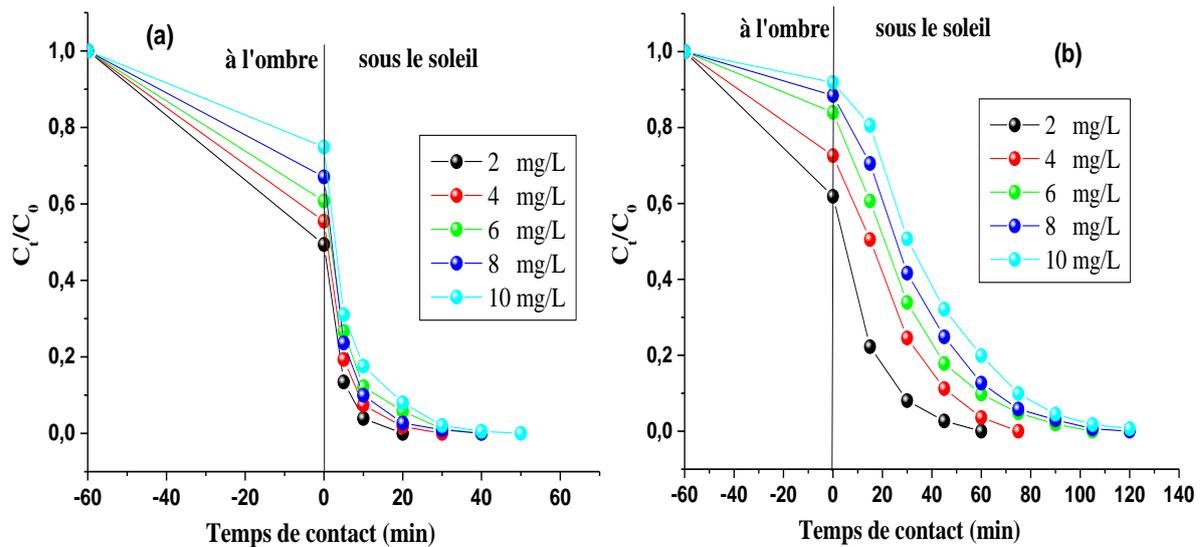


Figure VI- 8: (a) et (b) Cinétique de dégradation photocatalytique de la RhB à différentes concentrations en présence respectivement de W-Bi-Ti et TiO₂ P25.

En effet, une décoloration totale de 100 % a été atteinte après seulement un temps de 40 min en présence de W-Bi-Ti, alors qu'en présence de TiO₂ P25, la décoloration totale a été 3 fois plus lente (après 120 min).

c) Modélisation de la cinétique de photo-décoloration

Les résultats de la photodégradation par W-Bi-Ti et TiO₂ P25 ont été tracés selon le modèle linéarisé du pseudo-premier-ordre dans les **figures VI-9 (a) et (b)** respectivement.

Pour chaque valeur de la concentration initiale la valeur k_{app} a été déterminée à partir de la pente de la droite tracée.

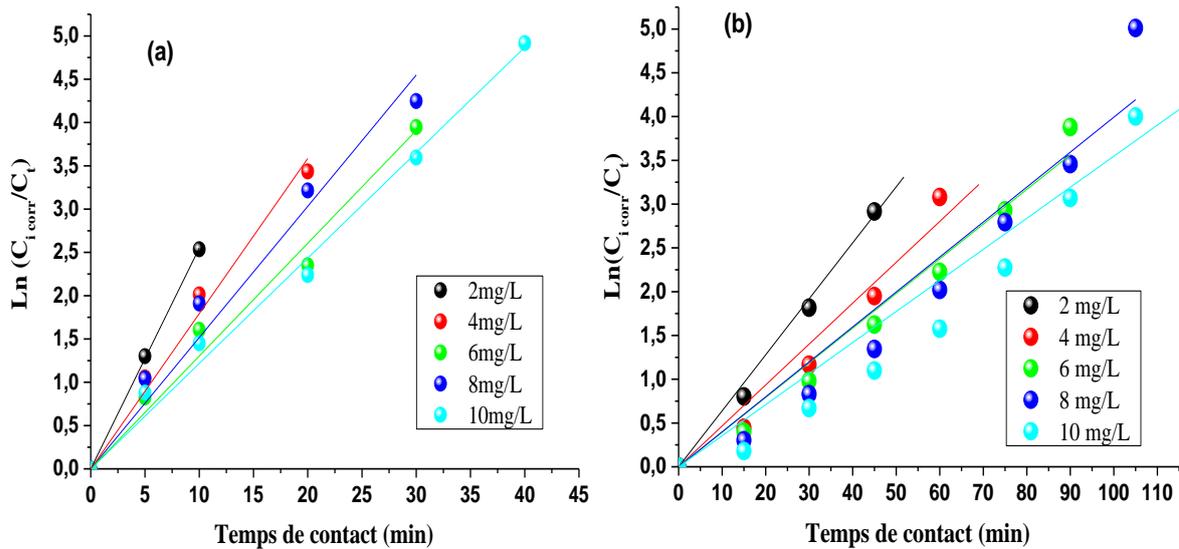


Figure VI- 9: (a) et (b) application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photodécoloration de la RhB en présence de W-Bi-Ti et TiO₂ P25 respectivement.

Le **tableau VI-3** regroupe les valeurs de constantes cinétiques apparentes k_{app} et les vitesses initiales r_i à différentes concentrations initiales de RhB avec le rapport solide/solution de 1 g/L et pH naturel de la solution 5,65. On constate que l'inverse de la vitesse initiale est proportionnelle à l'inverse de la concentration initiale en colorant avec des coefficients de corrélations (R^2) supérieurs à 0,980 dont l'intervalle de concentration initial (de 2 à 10 mg/L).

Tableau VI- 3: L'effet de la concentration initiale de RhB et des matériaux sur la cinétique de la photodécoloration

Matériaux	[RhB] _i (mg/L)	[RhB] _{i,corr} (mg/L)	k_{app} (min ⁻¹)	r_0 (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
W-Bi-Ti	2	0,9586	0,1271	0,1268	0,999
	4	2,2068	0,1092	0,2506	0,998
	6	3,6876	0,0893	0,3420	0,998
	8	5,3155	0,0724	0,3877	0,998
	10	7,7834	0,0611	0,4866	0,988
TiO₂ P25	2	1,2007	0,0628	0,0754	0,993
	4	2,7621	0,0466	0,1287	0,963
	6	4,6985	0,0369	0,1733	0,980
	8	7,2613	0,0357	0,2792	0,972
	10	9,6343	0,0355	0,3420	0,934

C_i : Concentration initiale de RhB

$C_{i,corr}$: Concentration initiale corrigée de RhB

Les résultats de la cinétique de la photodécoloration de la RhB par les deux matériaux sont tracés selon le modèle Langmuir-Hinshelwood par le tracé du $1/r_i$ en fonction $1/C_{i,corr}$ présenté dans la **figure VI-10**.

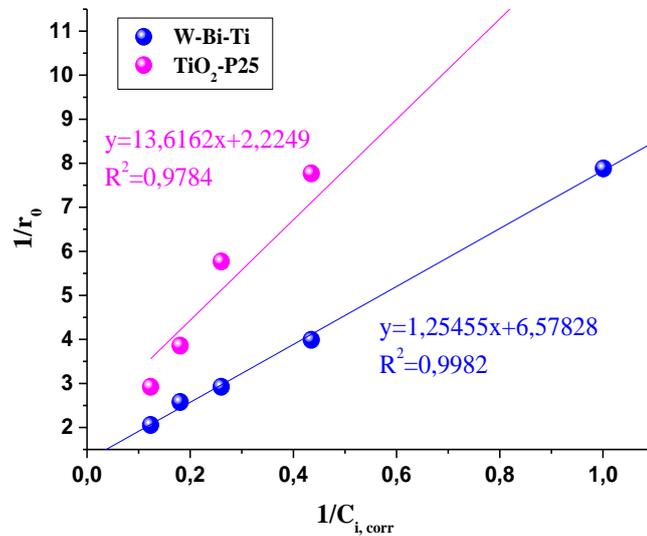


Figure VI- 10: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photodécoloration de la RhB par W-Bi-Ti et TiO₂ P25 sous l'irradiation solaire.

Les valeurs de K_{L-H} et K_{ads} sont obtenues respectivement à partir des ordonnées à l'origine et des pentes des équations et sont regroupées dans le **tableau VI-4**. Les valeurs de K_{L-H} sont $0,797 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour W-Bi-Ti et $0,449 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour TiO₂ P25. Les résultats indiquent que W-Bi-Ti est plus efficace que le dioxyde de titane P25.

Tableau VI- 4: Les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photodécoloration de RhB par les deux matériaux sous l'irradiation visible

Matériaux	$k_{L-H} (\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$K_{ads} (\text{L mg}^{-1})$	R^2
W-Bi-Ti	0,797	0,190	0,998
TiO₂ P25	0,449	0,033	0,978

La première observation faite est que la valeur de la constante K_{L-H} qui représente la constante de vitesse de Hinshelwood est nettement supérieure à celle de K_{ads} (constante d'adsorption de Langmuir) [200][201]. Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, de multiples hypothèses ont été avancées pour expliquer cette différence. Lin et al, [202] supposent que cette augmentation de K_{L-H} est due à une photo-adsorption, alors que selon Cunningham et al, [203] la réaction de photodégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution. Meng et al, [204] pensent plutôt à une insuffisance de sites d'adsorption pour initier la réaction. Et enfin, Xu et al, [205] supposent qu'il y aurait un

changement des propriétés électroniques de surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption.

VI-3.3. Identification des espèces responsable à la photocatalyse

Les anions radicalaires superoxydes ($O_2^{\bullet-}$), les radicaux HO^{\bullet} , les trous et les électrons photo-générés sont des espèces actives qui contribuent d'une manière individuelle ou mutuelle dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques. L'ajout des inhibiteurs (scavengers) a été proposé pour identifier les espèces actives responsables de la dégradation [134][206]. La **figure VI-11** montre le rôle de différents scavengers utilisés pour identifier les espèces actives dans la décoloration photocatalytique en utilisant la RhB par W-Bi-Ti sous les rayonnements solaires. Une décoloration complète obtenue après 40 min sans aucun scavengers. L'addition de Na₂EDTA (piégeur des h^+) diminue le taux de décoloration; en effet après 40 min d'irradiation un taux de disparition du colorant de 51,62% a été obtenu similaire à ce obtenu après l'utilisation de AgNO₃ (comme piégeur des e^-). De plus, environ 73% de décoloration était atteinte durant le même temps d'irradiation lorsque l'acide ascorbique (scavengers de $O_2^{\bullet-}$) est utilisé. Cependant, la présence de l'éthanol (piégeur de radicaux HO^{\bullet}) donne le même taux de photo décoloration en comparant à celui du cas sans scavengers.

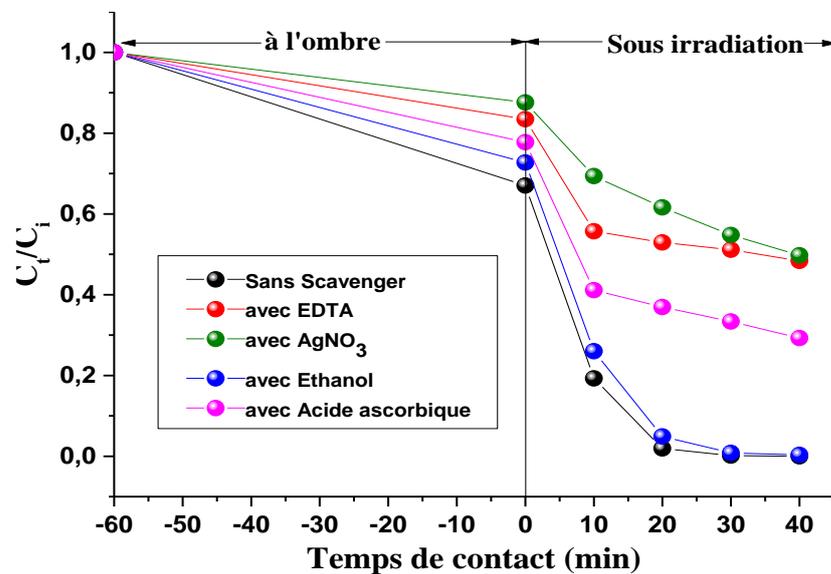


Figure VI- 11: Identification des espèces actives avec différent scavengers sur la photodégradation de la RhB à 10 mg/L sous la lumière solaire en présence de W-Bi-Ti.

Le résultat indique que les espèces responsables de la décoloration de la RhB en utilisant le matériau Bi-W-Ti sous la lumière solaire sont la paire électron/trou photo-générés

d'une manière directe et indirecte. En effet, le trou (h^+) contribue moyennement à la dégradation de RhB d'une manière directe ; en revanche l'électron (e^-) d'une manière indirecte formant le radical d'anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$). Ce dernier, contribue majoritairement à la dégradation de la RhB.

Il semblerait que le radical hydroxyle n'ait aucune contribution dans le mécanisme de la photodécoloration, comme le décrivent l'ensemble des réactions suivantes.



L'oxygène adsorbé sur la surface du photocatalyseur réagit avec l'électron e^- de la bande de conduction pour devenir un radical superoxyde. Ce dernier, sans quitter la surface du photocatalyseur, réagit directement avec la RhB. Les trous aussi ont un effet sur la dégradation de la RhB. Par conséquent, on peut dire que l'adsorption de polluant sur la surface du photocatalyseur et l'oxygène dissout en solution aqueuse sont très important pour le processus de la dégradation de RhB avec le matériau préparé W-Bi-Ti.

VI-3.4. Effet du pH de la solution sur la décoloration photocatalytique de la RhB

L'effet du pH sur la photodécoloration de la RhB (10 mg/L) par W-Bi-Ti sous la lumière solaire a été examiné dans trois milieux de pH ; 3,2 ; 5,4 et 10,8, les résultats de la cinétique photocatalytique sont reportés dans la **figureVI-12**.

D'après cette figure, il est patent que le pH de la solution soit un paramètre clé dans la réaction de décoloration de RhB, Le taux de photodégradation de RhB est maximum à 100% pour un pH faiblement acide (pH=3,2), après 20 min d'irradiation. Cependant, ce taux diminue durant la même période à pH=5,4 (92,01%), par contre il diminue drastiquement atteignant 15,79% pour un pH faiblement basique (pH=10). Ce résultat peut être expliqué probablement par la charge de la surface du composite et celle du colorant RhB. Le pH a eu un effet soit sur la charge de la surface du composite soit sur le colorant soit sur les deux.

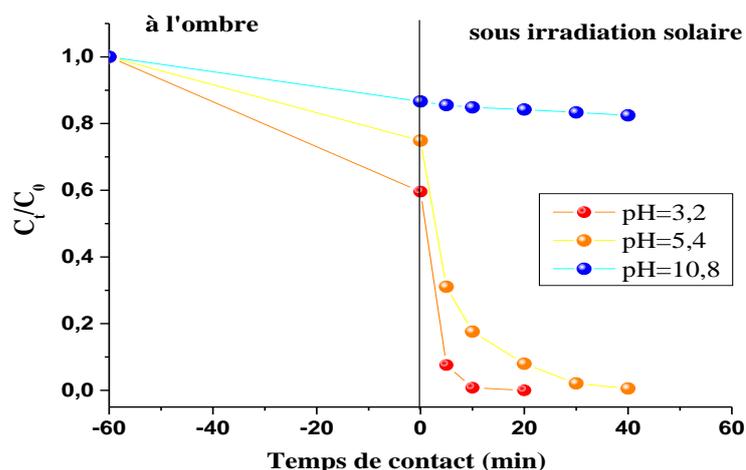


Figure VI- 12: Effet du pH de la solution sur la photodécoloration du RhB par le W-Bi-Ti [RhB]=10 mg/L.

Il est remarquable à partir du graphe (sous l'obscurité) que la quantité adsorbée varie dans les trois milieux de pH. Une très faible adsorption est notée pour le milieu faiblement basique par rapport à celle obtenue dans le milieu acide, ce qui implique que le pH a une influence sur la surface du photocatalyseur.

La cinétique de la photodégradation en fonction du pH a été évaluée en déterminant les constantes de vitesse à partir des tracés de $\ln(C_{i,corr}/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation.

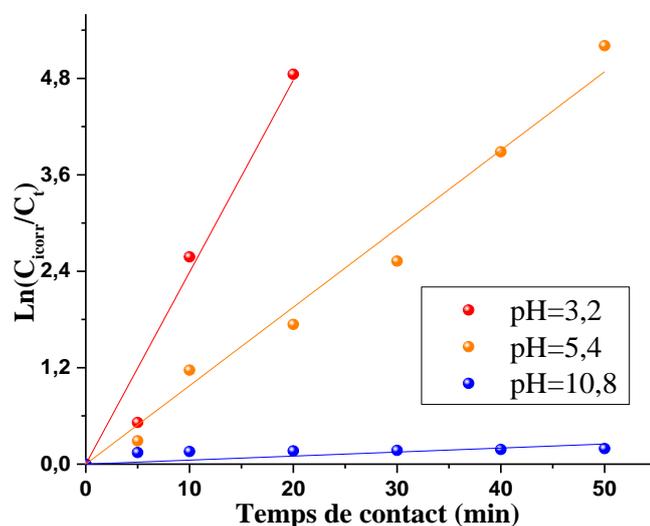


Figure VI- 13: Cinétique de dégradation de la RhB en fonction du pH de la solution selon la réaction pseudo premier ordre

La **figure VI-13** regroupant les tracés, montre qu'elle corrèle parfaitement avec l'allure d'une droite d'équation $\ln(C_{i,corr}/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation avec des coefficients de corrélation élevés ce qui permet de déduire que la photodécoloration du RhB suit la

réaction du pseudo premier ordre. Les valeurs des constantes de vitesse apparente ont été déterminées à partir des équations des tracées et sont reportées dans le tableau VI-5.

Tableau VI- 5: les constantes de vitesse apparente en fonction du pH de la solution

pH	3,2	5,4	10,8
K_{app} (min⁻¹)	0,238	0,092	0,005

Les résultats obtenus montrent qu'à pH acide la disparition est très rapide, ce résultat peut être expliqué par la force d'attraction entre le photocatalyseur qui est caractérisé par l'espèce responsable négative (peroxyde) et les substrats positives (parce qu'il existe des groupements cationiques dans la structure du colorant), ce qui favorise l'activité photocatalytique. En outre, une chute de l'activité photocatalytique a été observée à pH basique, à cause des interactions répulsives entre le colorant et la charge de surface du photocatalyseur, ceci est dû à la réduction de la charge positive du colorant devant la charge du milieu alcalin (ions OH⁻). Elle induit alors une diminution de l'adsorption en minimisant par la suite l'efficacité photocatalytique.

Conclusion Générale

Dans le présent travail de la thèse, nous avons développé un nouveau procédé de préparation d'un photocatalyseur supporté sur la laine de verre avec pour objectif la dépollution de l'eau par la photocatalyse

Ce travail s'inscrit dans la thématique de laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem, mettant en valeur un semi-conducteur modifié dans une application photocatalytique.

Les techniques d'oxydation avancée en générale et particulièrement la photocatalyse catalyse hétérogène s'avère être une technique d'émergence pour la résolution des problèmes énergétiques ainsi qu'environnementales précisément la pollution aquifère. En revanche, l'application de la photocatalyse hétérogène nécessite des semi-conducteurs photo-actifs de préférence dans le domaine visible. Les semi-conducteurs les plus étudiés sont l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) dont leur efficacité se limite dans le domaine ultra-violet, qui ne représentant que le 5% du spectre solaire.

En conséquence, l'objectif majeur de ce travail repose sur l'optimisation des performances photocatalytiques des semi-conducteurs en élargissant leur spectre d'absorption de l'irradiation, ainsi en diminuant la recombinaison des espèces photo-générés (électron/trou).

Tout d'abord, la synthèse de photocatalyseur à base du ZnO était préparé par la méthode solvothermale et hydrothermale en utilisant un métal de transition « le bismuth », puis le composite obtenu a été supporté sur la laine de verre. Les matériaux optimaux obtenus ont été calcinés à 450 ° C et leur efficacité photocatalytique a été évaluée dans la décoloration du carmin indigo sous lumière visible. Cette étude montre que la méthode de synthèse solvothermale offre plus d'avantages qu'hydrothermale. De plus, l'utilisation de la laine de verre en tant que support composite a effectivement amélioré l'activité photocatalytique par des propriétés de surface améliorées par rapport au composite sans la laine de verre. En effet, la paire électron-trou était bien séparée après irradiation à la lumière visible et l'espèce responsable de la photodécoloration était l'anion radical superoxyde. De plus, le photocatalyseur préparé présentait une bonne et longue stabilité après sept utilisations sous lumière visible, avec une perte d'efficacité de 10% environ. En conséquence, ce composite est très actif à la lumière visible, préserve l'espèce radicalaire et que la recombinaison était presque complètement inhibée ou fortement réduite. Ce matériau pourrait constituer un très

bon candidat en tant que photocatalyseur pour une dégradation supplémentaire, en particulier à la lumière naturelle, le soleil.

Ensuite, la préparation du matériau à base de TiO_2 a été faite en utilisant la voie de synthèse solvothermale dont les métaux de transitions choisis sont « le bismuth et le tungstène ». L'efficacité photocatalytique du composite obtenu après un traitement thermique à $550\text{ }^\circ\text{C}$ était évaluée par l'étude de la photo-décoloration de la rhodamine B sous irradiation solaire, dans ce contexte une étude comparative a été réalisée entre le matériau synthétisé et l'oxyde de titane commercial « TiO_2 P25 ».

Les résultats obtenus ont démontré une amélioration photocatalytique de W-Bi-Ti par rapport au TiO_2 P25, en effet une décoloration totale d'une solution de 10 mg/L en Rhodamine B a été obtenue après 40 et 120 minutes d'irradiation solaire, en présence respectivement de W-Bi-Ti et TiO_2 P25. En effet, il a été montré que deux espèces responsables de l'activité photocatalytique du composite synthétisé ; l'anion radical superoxyde et le trou (h^+). Par ailleurs, le matériau se sépare facilement par simple décantation contrairement au TiO_2 P25 commercial.

Sur le plan d'application, et en perspectives, l'utilisation de ce procédé sera envisagée dans le traitement des effluents aqueux provenant d'activités liées à l'élaboration et à l'utilisation de produits phytosanitaires et dans le traitement des rejets industriels faiblement chargés en matières organiques et inorganiques toxiques.

Dernièrement, l'attention s'est focalisée sur la possibilité de combiner la photocatalyse hétérogène avec les technologies solaires pour éliminer les polluants organiques ainsi que certains micro-organismes présents dans l'eau. Cette technique doit être privilégiée notamment par les pays en voie de développement, comme l'Algérie, car elle fait intervenir une source d'énergie inépuisable, gratuite et non polluante, le soleil.

Références Bibliographiques

- [1] S. Ede, L. Hafner, P. Dunlop, J. Byrne, and G. Will, "Photocatalytic Disinfection of Bacterial Pollutants Using Suspended and Immobilized TiO₂ Powders," *Photochem. Photobiol.*, vol. 88, pp. 728–735, 2012.
- [2] P. Kerdoncuff, *Guide méthodologique ETV pour la vérification d'écothecnologies innovantes dans le domaine de l'eau*. 2013.
- [3] C. Sichel, S. Malato, and P. Fern, "Effects of experimental conditions on E. coli survival during solar photocatalytic water disinfection," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 189, pp. 239–246, 2007.
- [4] W. Z. Tang and H. An, "UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions," *Chemosphere*, vol. 31, pp. 4157–4170, 1995.
- [5] E. Gonze, Y. Gonthier, P. Bold, and A. Bernis, "Etude de l'oxydation du pentachlorophenol dans différentes géométries de réacteurs à ultrasons de haute fréquence," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 75, pp. 245–255, 1997.
- [6] P. Melquiot, *1.001 mots et abréviations de l'Environnement et du Développement Durable*. 2003.
- [7] H. L. Wiegand, C. T. Orths, K. Kerpen, H. V. Lutze, and T. C. Schmidt, "Investigation of the iron-peroxo-complex in the Fenton reaction : Kinetic indication , decay kinetics and hydroxyl radical yields," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 24, pp. 14321–14329, 2017.
- [8] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems," *J Photochem Photobiol C*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2008.
- [9] E. Koller, *Traitement des pollutions industrielles - 2ème édition*. 2009.
- [10] M. Exner, A. Kramer, L. Lajoie, and J. Gebel, "Prevention and control of health care – associated waterborne infections in health care facilities," *Am. J. Infect. Control*, vol. 33, pp. 26–40, 2005.
- [11] S. B. Dominique, C. Petignat, B. Janin, J. Bille, and P. Francioli, "Frequency and molecular diversity of *Pseudomonas aeruginosa* upon admission and during hospitalization : a prospective epidemiologic study," *Clin. Microbiol. Infect.*, vol. 4, no. 5, pp. 242–247, 1998.
- [12] E. J. Anaissie, M. Scott, R. Penzak, M. PharmD, and M. Cecilia Dignani, "The Hospital Water Supply as a Source of Nosocomial Infections," *Arch. Intern. Med.*, vol. 162, pp. 1483–1492, 2002.
- [13] S. Hazourli, L. Boudiba, and M. Ziati, "Caractérisation de la pollution des eaux résiduaires de la zone industrielle d'El-Hadjar, Annaba.," *Larhyss*, vol. 6, pp. 45–55, 2007.
- [14] F. G. Survey, *Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes Applications dans un contexte d'évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau*. 2001.
- [15] B. Min, P. J. Evans, A. K. Chu, and B. E. Logan, "Perchlorate removal in sand and plastic media bioreactors," *Water Res.*, vol. 38, pp. 47–60, 2004.
- [16] R. Butler, S. Ehrenberg, A. R. Godley, R. Lake, L. Lytton, and E. Cartmell, "Remediation of bromate-contaminated groundwater in an ex situ fixed-film bioreactor," *Sci. Total Environ.*, vol. 366, pp. 12–20, 2006.
- [17] B. Guieysse, I. Bernhoft, B. E. Andersson, T. Henrysson, S. Olsson, and B. Mattiasson, "Degradation of acenaphthene , phenanthrene and pyrene in a packed-bed biofilm reactor," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 54, pp. 826–831, 2000.

- [18] C. Namasivayam and D. Kavitha, "Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste," *Dye. Pigment.*, vol. 54, pp. 47–58, 2002.
- [19] I. Chang and S. Kim, "Wastewater treatment using membrane filtration — effect of biosolids concentration on cake resistance," *Process Biochem.*, vol. 40, pp. 1307–1314, 2005.
- [20] J. Huang and C. Shang, "Air Stripping," *Adv. Phys. Treat. Process.*, vol. 4, pp. 47–79, 2006.
- [21] A. K. Verma, R. R. Dash, and P. Bhunia, "A review on chemical coagulation / flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters," *J. Environ. Manage.*, vol. 93, pp. 154–168, 2012.
- [22] O. J. Hao, H. Kim, and P. Chiang, "Decolorization of Wastewater Oliver," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 4, pp. 449–505, 2000.
- [23] R. Dhankhar and A. Hooda, "Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions," *Environ. Technol.*, vol. 32, no. 5, pp. 467–491, 2011.
- [24] J. Poerschmann, U. Trommler, P. Nyplova, P. Morgenstern, and T. Gorecki, "Complexation – flocculation of organic contaminants by the application of oxyhumolite-based humic organic matter," *Chemosphere*, vol. 70, pp. 1228–1237, 2008.
- [25] M. Franceschi, A. Girou, A. M. Carro-Diaz, M. T. Maurette, and E. Puech-Costes, "Optimisation of the coagulation–flocculation process of raw water by optimal design method," *Wat. Res*, vol. 36, pp. 3561–3572, 2002.
- [26] C. R. Darnall, "The purification of water by anhydrous chlorine," *J. Am. public Heal. Assoc.*, vol. 1, no. 11, pp. 783–797, 1911.
- [27] B. Langlais, D. A. Reckhow, and D. R. Brink, "Ozone in water treatment, AWWA Research Foundation," 1992.
- [28] J. Hoigné, "Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidation processes," in *Quality and Treatment of Drinking Water II*, vol. 5, no. C, 1998, pp. 83–141.
- [29] U. Von Gunten, "Ozonation of drinking water : part (II). Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine," *Water Res*, vol. 37, pp. 1469–1487, 2003.
- [30] J. M. Albrich and J. K. Hurst, "Oxidative inactivation of Escherichia coli by hypochlorous acid. Rates and differentiation of respiratory from other reaction sites.," *FEBS Lett*, vol. 144, no. 1, pp. 157–161, 1982.
- [31] J. L. Acero, F. J. Benítez, F. J. Real, and M. González, "Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters," *J. Haz. Mat*, vol. 153, pp. 320–328, 2008.
- [32] R. Sadiq and M. J. Rodriguez, "Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence : a review," *Sci. Total Environ.*, vol. 321, pp. 21–46, 2004.
- [33] K. G. McGuigan, T. M. Joyce, and R. M. Conroy, "Solar disinfection : use of sunlight to decontaminate drinking water in developing countries," *J. Med. Microbiol.*, vol. 48, pp. 785–787, 1999.
- [34] S. Bilal-Butt, M. Nasir Masood, N. H. Hengra, and C. M. Mansha, "Gamma Radiolytic Degradation of 4-Chlorophenol Determination of Degraded Products with HPLC and GC-MS, Pak.," *J. Anal. Environ. Chem.*, vol. 8, pp. 75–81., 2007.
- [35] L. Lopez Jorge *et al.*, "Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 137,

- pp. 177-184., 2000.
- [36] C. Pulgarin, N. Adler, P. Péringier, and C. Comninellis, "Electrochemical Detoxification of a 1,4-Benzoquinone solution in wastewater treatment," *Water Res.*, vol. 28, no. 4, pp. 887–893, 1994.
- [37] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment," *Chem. Rev.*, vol. 93, pp. 671–698, 1993.
- [38] G. V Buxton *et al.*, "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot/\text{O}\cdot^-$) in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, pp. 513–530, 1988.
- [39] L. Ashton, G. V Buxton, and R. S. Craing, "Temperature Dependence of the Rate of Reaction of OH with Some aromatic compounds in aqueous solution," *J. Chem. Soc. faraday Trans.*, vol. 91, no. 11, pp. 1631–1633, 1995.
- [40] W. R. Haag and C. C. D. Yao, "Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 1005–1013, 1992.
- [41] F. Radicals, F. R. Biology, O. Medical, O. City, and B. Sciences, "Chiral Spin Traps. The Spin Trapping Chemistry of 5-Methyl-5-phenylpyrroline- N -oxide (MPPO)," *J. Magn. Résonance*, vol. 261, pp. 254–261, 1996.
- [42] H. J. Horstman Fenton, M.A., F.R.S., H. O. Jones, B.A., and B.Sc., "The oxidation of organic acids in presence of ferrous iron.," *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 77, no. 1, pp. 69–76, 1899.
- [43] F. Haber and J. Weiss, "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts," *Proceeding R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 147, pp. 332–351, 1934.
- [44] M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech, and J. Peral, "Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents," *Water Res.*, vol. 36, pp. 2703–2710, 2002.
- [45] P. Bautista, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, "Application of fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment," *J. Hazard. Materials*, vol. 143, pp. 128–134, 2007.
- [46] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, and J. Blais, "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents: Application à la dégradation des polluants réfractaires," *J. Water Sci.*, vol. 22, no. 4, pp. 535–564, 2009.
- [47] C. Gottschalk, J. Ann Libra, and A. Saupe, *Biological Wastewater Ozonation of Water and Waste Water; A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications*. 2010.
- [48] I. Nicole, J. De Laat, M. Dore, J. P. Duguet, and H. Suty, "Etude de la dégradation des trihalo-methanes en milieu aqueux dilue par irradiation UV - détermination du rendement quantique de photolyse à 253,7 nm," *Environ. Technol.*, vol. 12, pp. 21–31, 1991.
- [49] P. R. Gogate, S. Mujumdar, and A. B. Pandit, "Large-scale sonochemical reactors for process intensification: design and experimental validation," *J. of Chemical Technol. Biotechnol.*, vol. 78, pp. 685–693, 2003.
- [50] R. H. Lima Leite, P. Cognet, A. M. Wilhelm, and H. Delmas, "Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, pp. 767–778, 2002.
- [51] V. Ragaini, E. Selli, i C. L. Bianchi, and C. Pirola, "Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 8, pp. 251–258, 2001.
- [52] A. Francony and C. Petrier, "Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 3, pp. 77–82, 1996.

- [53] F. Amano, K. Nogami, R. Abe, and B. Ohtani, "Preparation and Characterization of Bismuth Tungstate Polycrystalline Flake-Ball Particles for Photocatalytic Reactions," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 9320–9326, 2008.
- [54] Y. Frongillo, M. Fraser, V. Cobut, T. Goulet, J. Jay-Gerin, and J. Patau, "Evolution des espèces produites par le ralentissement de protons rapides dans l'eau liquide : simulation fondée sur l'approximation des temps de réaction indépendants," *J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol.*, vol. 93, pp. 93–102, 1996.
- [55] A. Bernas, C. Ferradini, and J.-P. Jay-Gerin, "Electrons en excès dans les milieux polaires homogènes et hétérogènes," *Can. J. Chem.*, vol. 74, pp. 1–23, 1996.
- [56] K. Djebbar, S. Aliouche, H. Chenini, and T. Sehili, "Decolourization process of an azo dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium," *Desalination*, vol. 247, pp. 412–422., 2009.
- [57] C. Comninellis and C. Pulgarin, "Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment," *J. Appl. Electrochem*, vol. 21, pp. 703–708, 1991.
- [58] N. Oturan and M. A. Oturan, *Electro-Fenton Process: Background, New Developments, and Applications*. Elsevier Inc., 2018.
- [59] E. Brillas, R. M. Bastida, E. Llosa, and J. Casado, "Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for waste-water treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 1733–1741, 1995.
- [60] M. A. Oturan and J. Pinson, "Hydroxylation by electrochemically generated OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers distribution," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 13948–13954, 1995.
- [61] M. A. Oturan, J. Pinson, D. Deprez, and B. Terlain, "Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated OH radicals," *New J. Chem*, vol. 16, pp. 705–710, 1992.
- [62] E. Brillas, E. Mur, and J. Casado, "Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, pp. L49–L53, 1996.
- [63] E. Brillas, J. C. Calpe, and J. Casado, "Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes," *Water Res.*, vol. 34, pp. 2253–2262, 2000.
- [64] M. A. Oturan, "An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D," *J. Appl. Electrochem*, vol. 30, pp. 475–482, 2000.
- [65] E. Brillas, I. Sires, and M. A. Oturan, "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry," *Chem. Rev.*, vol. 109, pp. 6570–6631, 2009.
- [66] M. A. Oturan and J. J. Aaron, "Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications.," *A Rev. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, pp. 2577–2641, 2014.
- [67] I. Sires, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, and M. Panizza, "Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow.," *A Rev. Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 21, pp. 8336–8367, 2014.
- [68] P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, "Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview," *Desalination*, vol. 299, pp. 1–15, 2014.
- [69] A. Mallakin, D. G. Dixon, and B. M. Greenberg, "Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation," *Chemosphere*, vol. 40, pp. 1435–1441, 2000.
- [70] J. J. Plgnatello, "Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 5, pp. 944–951, 1992.

- [71] S. Kato and F. Mashio, *Auto Oxidation by TiO₂ as a photocatalysis*, *Abstr B. Annual Meeting Chemical. Society of Japan*. 1956.
- [72] W. Doerffler and K. Hauffe, "Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated Zinc oxide surfaces," *J. Catal.*, vol. 3, pp. 171–178, 1964.
- [73] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*," vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [74] L. Guohui *et al.*, "Laccase-immobilized bacterial cellulose/TiO₂ functionalized composite membranes: Evaluation for photo- and bio-catalytic dye degradation Guohui," *J. Membrane Sci.*, vol. 525, pp. 89–98, 2017.
- [75] J. J. Pignatello, D. Liu, and L. P. Huston, "Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 1832–1839, 1999.
- [76] P. Mazellier, A. Rachel, and V. Mambo, "Kinetics of benzenesulfonates elimination by UV and UV/H₂O₂," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 163, pp. 389–393, 2004.
- [77] P. K. Malik and S. K. Sanyal, "pH effect on decolorization of raw textile wastewater polluted with reactive dyes by advanced oxidation with UV/H₂O₂," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 36, pp. 167–175, 2004.
- [78] E. Reisz and W. Schmidt, "Photolysis of Ozone in Aqueous Solutions in the Presence of Tertiary Butanol," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 9, pp. 1941–1948, 2003.
- [79] Y. Aleboyeh and H. Moussa, "The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74," *Aleboyeh Dye. Pigment.*, vol. 66, pp. 129–134, 2005.
- [80] Umar Ibrahim Gaya, *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*,. 2013.
- [81] O. FRUCHIER, "Étude du comportement de la charge d'espace dans les structures MOS : Vers une analyse du champ électrique interne par la méthode de l'onde thermique," 2006.
- [82] L. Vayssieres, "Advanced semiconductor nanostructures," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5, pp. 691–701, 2006.
- [83] A. L. Linsebigler, L. Guangquan, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ surfaces : principles, mechanisms and selected results," *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 735–758, 1995.
- [84] L. Ellselami *et al.*, "Applied Catalysis A : General Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 380, pp. 142–148, 2010.
- [85] S. Chergui-Bouafia and R. Alloune, "Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications," *Rev. des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, pp. 163–170, 2007.
- [86] Y. Lin, C. Ferronato, N. Deng, F. Wu, and J. Chovelon, "Applied Catalysis B : Environmental Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO₂ : Multivariable experimental design and mechanism," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, pp. 32–41, 2009.
- [87] T. Aarthi and G. Madras, "Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes with Nano-TiO₂," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 7–14, 2007.
- [88] R. T. Sapkal, S. S. Shinde, T. R. Waghmode, S. P. Govindwar, K. Y. Rajpure, and C. H. Bhosale, "Photo-corrosion inhibition and photoactivity enhancement with tailored zinc oxide thin films," *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 110, pp. 15–21, 2012.
- [89] Y. Nosaka and M. A. Fox, "Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, pp. 1893–1897, 1988.
- [90] M. Haddou, "Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo- Fenton et

- photocatalyse,” 2010.
- [91] I. Bouzaida, C. Ferronato, J. M. Chovelon, M. E. Rammah, and J. M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye , Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 168, pp. 23–30, 2004.
- [92] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, and J. R. Ramos-barrado, “Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis,” *Thin Solid Films*, vol. 426, no. 02, pp. 68–77, 2003.
- [93] F. G. Kuang, X. Y. Kuang, S. . Kang, M. M. Zhong, and X. W. Sun, “Ab initio study on physical properties of wurtzite, zinblende, and rocksalt structures of zinc oxide using revised functionals,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 31, pp. 700–708, 2015.
- [94] A. Janotti and C. G. Van De Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 72, no. 12, p. 126501, 2009.
- [95] K. M. Schindler and M. Kunst, “Charge-carrier dynamics in titania powders,” *J. Phys. Chem*, vol. 94, pp. 8222–8226, 1990.
- [96] A. Sclafani and J. M. Herrmann, “Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of Titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions,” *J. Phys. Chem*, vol. 100, pp. 13655–13661, 1996.
- [97] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, and D. K. Sharma, “Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, pp. 8054–8059, 1985.
- [98] S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M. J. Dianez, and M. J. Sayagues, “Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 58, pp. 193–202, 2005.
- [99] P. Fernández-Ibáñez, F. J. de las Nieves, and S. Malato, “Titanium Dioxide / Electrolyte Solution Interface : Electron Transfer Phenomena,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 227, pp. 510–516, 2000.
- [100] A. J. Nozik and R. J. Memming, “Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties,” *J. Phys. Chem*, vol. 100, pp. 1306–13078, 1996.
- [101] A. Piscopo, D. Robert, and J. V. Weber, “Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution,” *Appl. Catal. B Env*, vol. 35, no. 2, pp. 117–124, 2001.
- [102] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review,” *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010.
- [103] J. Blanco, S. Malato, J. Nieves de las, and P. Fernandez, “method of sedimentation of colloidal semiconductor particles,” *Eur. Pat. Appl. Eur. Pat. Off. Bull.*, vol. 21, pp. 101–737, 2001.
- [104] M. Muruganandham and M. Swaminathan, “Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process,” *Dye. Pigment.*, vol. 68, no. 2–3, pp. 133-142., 2006.
- [105] M. Muruganandham and M. Swaminathan, “TiO₂-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: effect of operational parameters,” *J. Hazard. Mater. B*, vol. 135, no. 1–3, pp. 78–86, 2006.
- [106] J. Nishio, M. Tokumura, H. T. Znad, and Y. Kawase, “Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry

- photoreactor,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 138, no. B, pp. 106–115, 2006.
- [107] J. M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems,” *Catal. today*, vol. 24, no. 1–2, pp. 157–164, 1995.
- [108] S. Malato, P. F. Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis,” *Recent Overv. trends, Catal.*, vol. 147, 1990.
- [109] C. H. Kwon, H. Shin, J. H. Kim, W. S. Choi, and K. H. Yoon, “Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide,” *Phys., Mater. Chem.*, vol. 86, pp. 78–82, 2014.
- [110] J. M. Rmann, J. Disdier, and P. Pichat, “Photocatalytic deposition of platinum and other noble metals on titania,” *J. Phys. Chem.*, 1986.
- [111] H. Yoneyama, Y. Yamashita, and H. Tamura, “Heterogeneous photocatalytic reduction of dichromate on n-type semiconductor catalysts,” *Nature*, vol. 282, pp. 817–818, 1979.
- [112] Imane Sayah, *Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.* 2014.
- [113] L. Kimfung, A. Xiaoqiang, H. Kyeong, K. Majeda, and T. Junwang, “A critical review of CO₂ photoconversion : Catalysts and reactors,” *Catal. Today*, vol. 224, pp. 3–12, 2014.
- [114] T. Kawai and T. Sakata, “Photocatalytic hydrogen-production from liquid methanol and water,” *J. Chem. Soc. Commun.*, vol. 15, pp. 694–695, 1980.
- [115] Julien Rodriguez., “Production d’hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible.” 2013.
- [116] Marie-Noëlle Collomb et Jérôme Fortage, “Photo-électrochimie, photo-catalyse et énergie,” *l’actualité chimique*, pp. 22–23, 2015.
- [117] J.Rodriguez, “Production d’hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible, thèse de Doctorat de l’Université de Grenoble,” 2013.
- [118] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, and K. Honda, “Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders,” *Nature*, vol. 277, pp. 637–638, 1979.
- [119] M. Higashi, R. Abe, A. Ishikawa, T. Tanaka, B. Ohtani, and K. Domen, “Z-Scheme overall water splitting on modified-TaON photocatalysts under visible light ($\lambda > 500$ nm),” *Chem. Lett*, vol. 37, pp. 138–139, 2008.
- [120] S. C. Yan *et al.*, “A Room-Temperature Reactive-Template Route to Mesoporous ZnGa₂O₄ with Improved Photocatalytic Activity in Reduction of CO₂,” *J. Mesoporous Mater.*, vol. 49, pp. 6400–6404, 2010.
- [121] Y. Shirashi and T. Hirai, “3 Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts,” *J. Photochem. Photobiol.*, vol. 9,4, no. C, pp. 157–170, 2008.
- [122] Dina. Lofficial, “Photosynthèse artificielle: élaboration de matériaux composites pour la valorisation de CO₂ par photocatalyse.” 2015.
- [123] Y. Ding, Z. L. Wang, T. Sun, and J. Qiu, “Zinc-blende ZnO and its role in nucleating wurtzite tetrapods and twinned nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 153510, 2007.
- [124] D. J. Norris, A. L. Efros, and S. C. Erwin, “doped nanocrystals,” *Science (80-.)*, vol. 319, no. 5871, pp. 1776–1779, 2008.
- [125] B. Dindar and A. C. Guler, “Comparison of facile synthesized N doped, B doped and undoped ZnO for the photocatalytic removal of Rhodamine B,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, 2018.
- [126] A. Burns, C. Baker, W. Li, and S. I. Shah, “Sol-Gel Synthesis and Characterization of Neodymium-Ion Doped Nanostructured Titania Thin Films,” *Mater Res Soc Symp*

- Proc.*, vol. 703, pp. 521–526, 2002.
- [127] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, “Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping,” *App. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 454–456, 2002.
- [128] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Banhemann, and V. Murugesan, “Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst .,” *Wat. Res.*, vol. 38, pp. 3001–3008, 2004.
- [129] Y. C. Weng and K. T. Hsiao, “Composition optimization of ZnO-based photocatalyst arrays by scanning electrochemical microscopy and the characterization of efficient photocatalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 3238–3248, 2015.
- [130] A. Kaiba *et al.*, “Characterization and catalytic performance of Ni-Doped TiO₂ as a potential heterogeneous nanocatalyst for the preparation of substituted pyridopyrimidines,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1203, p. 127376, Mar. 2020.
- [131] F. Shirini and H. F. Moafi, “Introduction of W-doped ZnO nanocomposite as a new and efficient nanocatalyst for the synthesis of biscoumarins in water Introduction of W-doped ZnO nanocomposite as a new and efficient nanocatalyst for the synthesis of biscoumarins in water,” *J Nanostruct Chem*, vol. 5, pp. 123–130, 2015.
- [132] W. Choi, A. Termin, and M. . Hoffman, “The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photo-reactivity and charge carrier recombination dynamics,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, pp. 13669–13679, 1994.
- [133] S. Sato, “Photocatalytic activity of NO_x doped TiO₂ in the visible region,” *J. Chem. Phys. Lett.*, vol. 123, pp. 126–128, 1986.
- [134] F. T. Li *et al.*, “Ionic-liquid-assisted synthesis of high-visible-light-activated, N–B–F-tri-doped mesoporous TiO₂ via a microwave route,” *J. Appl. Catal. B*, vol. 144, pp. 442–453, 2014.
- [135] A. Hagfeldt and M. Gratzel, “Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems Anders,” *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 49–68, 1995.
- [136] U. I. Gaya, *Principles of Heterogeneous Photocatalysis. In Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, Springer Netherlands.* 2014.
- [137] P. Monneyron, M.-H. Manero, J.-N. Foussard, and M.-T. Maurette, “Heterogeneous photocatalysis of butanol and methyl ethyl ketone—characterization of catalyst and dynamic study,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. (3-6), pp. 971–978, 2003.
- [138] Z. Zhengzhi, Y. Ding, Z. Xihong, and D. Yulin, “ZnO spheres and nanorods formation: Their dependence on agitation in solution synthesis,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 4, pp. 1689–1696, 2011.
- [139] Y. Wang, X. Zhang, and C. Hou, “Facile synthesis of Al-doping 1D ZnO nanoneedles by co-precipitation method for efficient removal of methylene blue,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 16, pp. 250–257, 2018.
- [140] M. F. Khan *et al.*, “Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: potential role as nano-antibiotics,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 27689, 2016.
- [141] S. Baruah and J. Dutta, “Hydrothermal growth of ZnO nanostructures,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, p. 13001, 2009.
- [142] Y. Liu *et al.*, “Facile hydrothermal synthesis of TiO₂ / Bi₂ WO₆ hollow microsphere with enhanced visible-light photoactivity,” *Powder Technol.*, vol. 283, pp. 246–253, 2015.
- [143] S. P. Newman and W. Jones, “Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions,” *J. Solid State Chem.*, vol. 148, pp. 26–40, 1999.
- [144] C. Li *et al.*, “Highly compact CsPbBr₃ perovskite thin films decorated by ZnO

- nanoparticles for enhanced random lasing,” *Nano Energy*, vol. 40, pp. 195–202, 2017.
- [145] Z. Zang, “Efficiency enhancement of ZnO/Cu₂O solar cells with well oriented and micrometer grain sized Cu₂O films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, p. 042106, 2018.
- [146] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, “Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review,” *Water Res.*, vol. 88, pp. 428–448., 2016.
- [147] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, and A. Z. Moshfegh, “Recent progression doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis,” *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 2–19, 2016.
- [148] J. b. Zhong *et al.*, “Fabrication of Bi³⁺ doped ZnO with enhanced photocatalytic performance,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, pp. 4929–4933, 2012.
- [149] S. Balachandran and M. Swaminathan, “Facile Fabrication of Heterostructured Bi₂O₃–ZnO Photocatalyst and Its Enhanced Photocatalytic Activity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 50, pp. 26306–26312, 2012.
- [150] S. Yi *et al.*, “Study on photogenerated charge transfer properties and enhanced visible-light photocatalytic activity of p-type Bi₂O₃/n-type ZnO heterojunctions,” *new J. Chem.*, vol. 39, no. 4, pp. 2917–2924, 2015.
- [151] G. Y. He, J. Huang, W. F. Liu, X. Wang, H. Q. Chen, and X. Q. Sun, “ZnO–Bi₂O₃/graphene oxide photocatalyst with high photocatalytic performance under visible light,” *J. Mater. Technol.*, vol. 27, no. 4, pp. 278–283, 2012.
- [152] X. Li, Z. Zhu, Q. Zhao, and L. Wang, “Photocatalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl₂O₄ prepared by different methods: A comparative study,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 2089–2096, 2011.
- [153] R. Jenkins and R. L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley and Sons, New York, . 1996.
- [154] A. Dolgonos, T. O. Mason, and K. R. Poeppelmeier, “Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: a critical look at the Tauc method,” *J. Solid State Chem.*, vol. 240, pp. 43–48, 2016.
- [155] S. Balachandran and M. Swaminathan, “Facile fabrication of heterostructured Bi₂O₃–ZnO photocatalyst and its enhanced photocatalytic activity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 26306–26312., 2012.
- [156] V. L. Chandraboss, L. Natanapatham, B. Karthikeyan, J. Kamalakkannan, S. Prabha, and S. Senthilvelan, “Effect of bismuth doping on the ZnO nanocomposite material and study of its photocatalytic activity under UV-light,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 10, pp. 3707–3712, 2013.
- [157] G. Liu, S. Li, Y. Lu, J. Zhang, Z. Feng, and C. Li, “Controllable synthesis of α -Bi₂O₃ and γ - Bi₂O₃ with high photocatalytic activity by α -Bi₂O₃→ γ -Bi₂O₃→ α -Bi₂O₃ transformation in a facile precipitation method,” *J. Alloy. Compd.*, vol. 689, pp. 787–799, 2016.
- [158] V. L. Chandraboss, J. Kamalakkannan, S. Prabha, and S. Senthilvelan, “An efficient removal of methyl violet from aqueous solution by an AC-Bi/ZnO nanocomposite material,” *RSC Adv*, vol. 5, pp. 25857–25869, 2015.
- [159] J. H. Yang, J. H. Zheng, H. J. Zhai, L. Yang, L. Liu, and M. Gao, “Solvothermal growth of highly oriented wurtzite-structured ZnO nanotube arrays on zinc foil,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 44, pp. 619–623, 2009.
- [160] C. D. WAGNER, W. M. RIGGS, L. E. DAVIS, J. F. MOULDER, and G. E. MUILENBERG, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA*. 1979.
- [161] P. Kubelka, “New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 38, no. 5, pp. 448–457., 1948.

- [162] R. Lopez and R. Gomez, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, pp. 1–7, 2012.
- [163] J. Liqiang, S. Xiaojun, X. Baifu, W. Baiqi, C. Weimin, and F. Honggang, "The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity," *J. Solid State Chem*, vol. 177, pp. 3375–3382, 2004.
- [164] A. G. Rincón and C. Pulgarin, "Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration," *Appl. Catal. B Env.*, vol. 44, pp. 263–284, 2003.
- [165] T. S. Natarajan, M. Thomas, K. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, "Study on UV-LED / TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye," *Chem. Eng. J.*, vol. 169, pp. 126–134, 2011.
- [166] R. Su, J. Sun, Y. Sun, K. Deng, D. Cha, and D. Wang, "Oxidative degradation of dye pollutants over a broad pH range using hydrogen peroxide catalyzed by FePz(dtnCl₂)₄," *Chemosphere*, vol. 77, pp. 1146–1151, 2009.
- [167] K. Lv, J. Yu, L. Cui, S. Chen, and M. Li, "Preparation of thermally stable anatase TiO₂ photocatalyst from TiOF₂ precursor and its photocatalytic activity," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, pp. 4557–4562, 2011.
- [168] X. Ma *et al.*, "Substantial change in phenomenon of 'self-corrosion' on Ag₃PO₄/TiO₂ compound photocatalyst," *Appl. Catal. B-Environ*, vol. 158–159, pp. 314–320, 2014.
- [169] P. Peerakiatkhajorn, C. Chawengkijwanich, O. Wandee, and S. Chiarakorn, "Novel Photocatalytic Ag/TiO₂ Thin Film on Polyvinyl Chloride for Gaseous BTEX Treatment," *Mater Sci. Forum*, vol. 712, pp. 133–145, 2012.
- [170] V. P. Kothavale, T. S. Patil, P. B. Patil, and C. H. Bhosale, "Photoelectrocatalytic degradation of Rhodamine B using N doped TiO₂ thin Films," *Mater. Today Proc.*, vol. 23, pp. 382–388, Jan. 2020.
- [171] S. Varnagiris, A. Medvids, M. Lelis, D. Milcius, and A. Antuzevics, "Black carbon-doped TiO₂ films: Synthesis, characterization and photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 382, p. 111941, Sep. 2019.
- [172] N. Sharotri, D. Sharma, and D. Sud, "Experimental and theoretical investigations of Mn-N-co-doped TiO₂ photocatalyst for visible light induced degradation of organic pollutants," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 3995–4009, Sep. 2019.
- [173] D. Wang *et al.*, "SiO₂/TiO₂ composite powders deposited on cement-based materials: Rhodamine B removal and the bonding mechanism," *Constr. Build. Mater.*, vol. 241, p. 118124, Apr. 2020.
- [174] H. Ghafari, M. Dehghani, A. Rashidzadeh, and M. Rabbani, "Synthesis and characterization of magnetic nanocomposite Fe₃O₄@TiO₂/Ag,Cu and investigation of photocatalytic activity by degradation of rhodamine B (RhB) under visible light irradiation," *Optik (Stuttg.)*, vol. 179, pp. 646–653, Feb. 2019.
- [175] Y. Chen, Y. Zhang, C. Liu, L. Aimin, and W. Zhang, "Photodegradation of Malachite Green by Nanostructured Bi₂WO₆ Visible Light-Induced Photocatalyst," *J. Photoenergy*, vol. 1, pp. 1–6, 2012.
- [176] H. Chaker, L. Chérif-Aouali, S. Khaoulani, A. Bengueddach, and S. Fourmentin, "Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous TiO₂ catalysts," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 318, pp. 142–149, 2016.
- [177] S. Balachandran, N. Prakash, K. Thirumalai, M. Muruganandham, M. Sillanpää, and M. Swaminathan, "Facile Construction of Heterostructured BiVO₄-ZnO and Its Dual Application of Greater Solar Photocatalytic Activity and Self-Cleaning Property," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 20, pp. 8346–8356, May 2014.

- [178] J. A. B. Pérez *et al.*, “Structural, optical, and photoluminescence properties of erbium doped TiO₂ films,” *Vacuum*, vol. 169, p. 108873, 2019.
- [179] D. Wang, G. Xue, Y. Zhen, F. Fu, and D. Li, “Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the surface of spherical Bi₂WO₆ nanoarchitectures with enhanced photocatalytic activities,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 4751–4758, 2012.
- [180] Q. Guo *et al.*, “The effects of solvent on photocatalytic properties of Bi₂WO₆/TiO₂ heterojunction under visible light irradiation,” *Solid State Sci.*, vol. 17, pp. 1293–2558, 2018.
- [181] J.M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications in honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill),” *Top. Catal.*, vol. 34, pp. 49–65., 2005.
- [182] K. Wenderich and G. Mul, “Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 23, pp. 14587–14619, 2016.
- [183] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, and J. M. Herrmann, “Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen,” *Appl. Catal. B-Environ*, vol. 51, pp. 183–194, 2004.
- [184] X. Yin, F. Xin, F. Zhang, S. Wang, and G. Zhang, “Kinetic Study on Photocatalytic Degradation of 4BS Azo Dye Over TiO₂ in Slurry,” *Environ.Eng. Sci.*, vol. 23, pp. 1000–1008, 2006.
- [185] A. Bentouami and M. Said, “Photocatalytic decolourization of indigo carmine on 1,10-phenanthroline intercalated bentonite under UV-B and solar irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 212, pp. 101–106, 2010.
- [186] I. Othmana, R. M. Mohamed, I. A. Ibrahim, and M. . Mohamed, “Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 299, pp. 95–102, 2006.
- [187] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, and S. Inutsuka, “Intra-arterial dye method with vasomotors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine,” *Endoscopy*, vol. 14, pp. 119–123, 1982.
- [188] W. F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T. J. Akamatsu, and J. J. Bonica, “Cardiovascular and respiratory effects of indigo carmin,” *J.Urol*, vol. 100, pp. 775–778, 1968.
- [189] C. Comminellis and A. Nerini, “Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment,” *J. appl. Electrochem*, vol. 25, pp. 23–28, 1995.
- [190] F. C. Wu, R. L. Tseng, and R. S. Juang, “Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization,” *J. Hazard. Mater*, vol. 81, pp. 167–177, 2001.
- [191] Y.S. Ho, “Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods,” *J Water Res*, vol. 40, pp. 119–125, 2006.
- [192] S. Senthilkumar and K. Porkodi, “Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ suspensions,” *J. Colloid Interf. Sci*, vol. 288, pp. 184–189, 2005.
- [193] E. Evgenidou, K. Fytianos, and I. Poullos, “Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts,” *Appl. Catal. B-Environ*, vol. 59, pp. 81–89, 2005.
- [194] Silva C.G and J. L. Faria, “Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 155, pp. 133–143, 2003.
- [195] B. Benalioua, M. Mansour, A. Bentouami, B. Boury, and E. H. Elandaloussi, “The layered double hydroxide route to Bi–Zn co-doped TiO₂ with high photocatalytic activity under visible light,” *J. Hazard. Mater*, vol. 288, pp. 158–167, 2015.

- [196] LANGMUIR, “the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, pp. 1361–1403, 1918.
- [197] K. László, “Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 265, pp. 32–39, 2005.
- [198] R. Calvet, M. Terce, and J. C. Arvieu, “Adsorption des pesticides par les sols,” *Ann. Argon*, vol. 31, pp. 239–257, 1980.
- [199] W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Second ed. Wiley inter-science, 1981.
- [200] Y. Ku, R.-M. Leu, and K.-C. Lee, “Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide,” *Water Res.*, vol. 30, no. 11, pp. 2569–2578, 1996.
- [201] M. Masahiko and T. Watanabe, “Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films,” *Surf. coatings Technol.*, vol. 201, no. 22–23, pp. 9309–9312, 2007.
- [202] H. F. Lin, R. Ravikrishna, and K. T. Valsaraj, “Reusable adsorbents for dilute solution separation Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 28, pp. 87–102, 2002.
- [203] J. Cunningham and G. Al-Sayyed, “Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitized photodegradation,” *Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 86, pp. 3935–3941, 1990.
- [204] Y. Meng, X. Huang, X. Wang, and Y. Qian, “Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities,” *Environ. Pollut.*, vol. 117, pp. 307–313, 2002.
- [205] Y. Xu and C. H. Langford, “Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 133, pp. 67–71, 2000.
- [206] L. M. Pastrana-Martinez *et al.*, “TiO₂, surface modified TiO₂ and graphene oxide-TiO₂ photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light,” *J. Chem. Eng.*, vol. 224, pp. 17–23, 2013.