



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



N° d'ordre : M2...../GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des procédés

Option: Génie chimique

Thème

**Etude de la dégradation photo-catalytique d'un polluant organique
par un matériau composite**

Présenté par

LATROCHE Maroua

Soutenu le 07/07/ 2022 devant le jury composé de :

Présidente :	BESSAHA Fatiha	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BENYAMINA Imane	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BENALIOUA Bahia	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS

Au terme de cette étude, Nous remercions tout d'abord, notre Dieu le tout puissant de nous avoir guidé de suivre le chemin de la science et donner le courage pour réaliser le présent travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à **Professeur BENTOUAMI Abdelhadi** directeur de laboratoire de valorisation des matériaux de m'avoir accueillie an sein de son laboratoire.

Mes vifs remerciements vont à mon encadrante **Madame BENALIOUA Bahia**, maitre de conférence B à l'université ABDELHAMID IBN BADIS de Mostaganem, pour sa patience, sa disponibilité, son soutien, ses encouragements et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Les mots ne pourront jamais exprimer la profondeur de mon respect et reconnaissance. Ce fut un privilège et un honneur de travailler avec-elle.

Je tiens à remercier **Madame BESSAHA Fatiha**, Maitre de conférence A à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidente le jury de ce Mémoire.

Mes vifs remerciements vont à **Madame BENYAMINA Imane**, Maitre de conférence B à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour avoir accepté d'être membres de jury de ce travail.

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

Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et ma chère amie qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I: Introduction générale sur les semi-conducteurs.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Classification des catalyseurs.....	4
I.2.1. Les isolants.....	4
I.2.2. Les conducteurs.....	4
I.2.3. Les semi-conducteurs	4
I.3. Les semi-conducteurs à priorités photo-catalytique	5
II.3.1. Le choix de photocatalyseur	7
I.4. Mode d'action des catalyseurs	7
I.5. Classification des réactions catalytiques.....	7
I.5.1. La catalyse homogène.....	8
a) la catalyse acide.....	8
b) la catalyse basique	8
I.5.2. La catalyse hétérogène	8
I.6. La photocatalyse.....	9
I.7. La photo-catalyse hétérogène.....	10
I.7.1. Transfert du ou des réactifs vers la surface du catalyseur	10
I.7.2. Adsorption d'au moins d'un réactif.....	10
I.7.3. Réactions en phase adsorbée	10
I.7.4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finals	10
I.7.5. Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide	10
I.8. Principe et mécanisme de la photo-catalyse hétérogène.....	10
I.9. Application de la photo-catalyse hétérogène	12
I.9.1. Applications environnementales	12
a)- Traitement de l'eau.....	12
b)- Traitement de l'air.....	13
C)- Autonettoyant et antibuée	13
I.9.2. Application énergétique	13
a)- Production d'hydrogène à partir d'un alcool.....	13
b)- Production d'hydrogène à partir de l'eau	13
I.10. Les avancées récentes relatives aux matériaux photocatalytiques	14
I.10.1. Les semi-conducteurs composites	14

CHAPITRE II: Application d'un matériau composite dans la dégradation d'un polluant organique ..	16
II.1. Introduction	16
II.2. Matériels et méthodes.....	16
II.3. Synthèse de matériau B_M_T.....	19
II.3.1. Optimisation des paramètres de synthèse	20
II.3.1.1. L'effet de masse	20
II.3.1.2. L'effet de la température de traitement thermique de matériau	21
II.3.2. Cinétique d'adsorption	21
II.3.3. Isotherme d'adsorption	21
II.3.4. Cinétique de la photo-dégradation	21
a) En absence du catalyseur: photolyse directe	21
b) En présence du catalyseur	22
II.3.5. Etude de réutilisation de photo catalyseur	22
II.4. Résultats et discussions	22
II.4.1. L'effet de masse de support B_M/TiO ₂	22
II.4.2. L'effet de la température de traitement thermique	23
II.4.3. Cinétique d'adsorption	24
a) Détermination du temps d'équilibre	24
b) Modélisation de la cinétique de l'adsorption	24
II.4.4. Isotherme d'adsorption	27
a) Modèle d'Isotherme de Langmuir	27
b) Modèle d'isotherme de Freundlich.....	28
II.4.5. Aspect cinétique de la photo-décoloration de la rhodamine B.....	30
II.4.5.1. Cinétique de la photo-décoloration.....	30
a) Modélisation de la cinétique de photo-décoloration	33
II.5. Etude de réutilisation du photo-catalyseur	36
Conclusion Générale	37
Référence Bibliographique	39

Liste des figures

Figure I. 1: Représentation schématique de la structure de bande de différents matériaux.	5
Figure I. 2: Energies entre les bandes de conduction et de valence de quelques semi-conducteurs	6
Figure I. 3: Diagramme énergétique entre une réaction catalytique et non catalytique.	7
Figure I. 4: Visualisation des étapes en catalyse hétérogène.....	9
Figure I. 5: Processus physico-chimiques du phénomène photo catalytique.	9
Figure I. 6: Principe de la photo catalyse hétérogène.	12
Figure I. 7: Types d'hétérojonctions de composés binaires.	15
Figure II. 1 : Structure du Xanthène	17
Figure II. 2: Structure et spectre UV-vis de Rhodamine B à 10 mg/L.....	18
Figure II. 3: Le spectre d'émission de la lampe de Tungstène de 500 W de marque TUNGSRAM.....	19
Figure II. 4 : Schéma de processus général de la synthèse du matériaux.	20
Figure II. 5: Effet de masse de support sur le taux de la photo-décoloration de Rh B à 35 mg/L.	23
Figure II. 6: Effet de la température de calcination sur le taux de la photo-décoloration de la rhodamine B 35 mg/L.	23
Figure II. 7: Cinétique d'adsorption de la rhodamine B par B_M_T	24
Figure II. 8: Application du modèle cinétique du premier ordre à l'adsorption de la rhodamine B par B_M_T.....	26
Figure II. 9: Application du modèle cinétique du premier ordre à l'adsorption de la rhodamine B par B_M_T.....	26
Figure II. 10: Isotherme d'adsorption de la rhodamine B par B_M_T.....	27
Figure II. 11: Représentation des résultats d'adsorption de rhodamine B par B_M_T selon le modèle de Langmuir (a) et Freundlich (b).	29
Figure II. 12: Cinétique de la photo-décoloration de la rhodamine B en absence de matériau: ($C_{i(Rh B)} = 20$ mg/L, $V = 100$ mL, sous la lampe visible).	30
Figure II. 13: Cinétique de dégradation photo-catalytique de la rhodamine B par B_M_T à différentes concentrations.....	31
Figure II. 14: Récapitulatif des résultats de photo-décoloration de la rhodamine B après 45 min d'irradiation en absence et en présence B_M_T, TiO ₂ -P25 B, M, B_M_550.....	32
Figure II. 15: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-décoloration de la Rhodamine B en présence de B_M_T.....	33
Figure II. 16: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de la Rhodamine B par B_M_T sous l'irradiation visible (pH initial= 5, rapport solide/liquide: 1 g/L, lampe visible de 500 W).....	34
Figure II. 17: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de la Rhodamine B par B_M_T l'irradiation visible (pH initial= 5, rapport solide/liquide: 1 g/L, lampe visible de 500 W).....	35
Figure II. 18: Réutilisation et performance de stabilité de B_M_T.....	36

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.....	6
Tableau II. 1: Les caractéristiques physicochimiques de la Rhodamine B	18
Tableau II. 2: les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de la Rhodamine B par les deux matériaux.....	27
Tableau II. 3: Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de Rh B par le B_M_T.	29
Tableau II. 4: L'effet de la concentration initiale de Rhodamine B et de B_M_T sur la cinétique de la photo-décoloration.....	34
Tableau II. 5: les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo-décoloration de Rhodamine B par B_M_T et TiO ₂ -P25 sous l'irradiation visible.....	36

Introduction Générale

La catalyse occupe une place importante dans le monde industriel dans divers domaines tels que la production d'énergie, la synthèse de produits chimiques et la protection de l'environnement. Ainsi, près de 80% des réactions chimiques mises en œuvre à l'échelle industrielle nécessitent au minimum une étape catalytique. Dans ce domaine, les catalyseurs hétérogènes sont majoritairement utilisés puisque 80% des procédés catalytiques impliquent des catalyseurs hétérogènes contre 17% de catalyseurs homogènes et 3% de biocatalyseurs.

La catalyse est le processus qui permet d'accélérer les réactions chimiques, c'est-à-dire d'abaisser les barrières d'énergie mises en jeu lors du déroulement d'une réaction chimique. De ce fait, un catalyseur est un composé chimique qui exerce un effet accélérateur et un effet d'orientation sur l'évolution d'une réaction chimique. Il en modifie seulement la cinétique car il impose un chemin réactionnel particulier aux molécules en réaction. Il doit être retrouvé inaltéré à la fin de la réaction.

La photocatalyse hétérogène se distingue de la catalyse par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer un rayonnement solaire ou artificiel au catalyseur solide ou photo catalyseur pour qu'il devienne actif. La particularité principale d'un semi-conducteur (photo catalyseur) est de présenter un saut énergétique, appelé aussi transition interdite (ou gap), entre sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC). L'absorption d'un photon d'énergie au moins égale à ce gap entraîne l'occupation par un électron d'une orbitale vacante de la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou. L'électron (e^-_{BC}) et le trou (h^+_{BV}) ainsi formés vont pouvoir réagir avec les molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur pour donner des espèces radicalaires : il s'agit de réactions d'oxydo-réduction gouvernées par les potentiels redox des réactifs adsorbés et par la position des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur.

Les photo catalyseurs à ce jour, sont généralement actifs dans la région des UV (représentant 4% du rayonnement solaire) et ainsi n'ont pas une efficacité assez élevée pour permettre leur utilisation à une échelle industrielle. Alors, plusieurs techniques et matériaux ont été utilisés et testés pour l'amélioration de l'efficacité photo catalytique des photos catalyseurs et ainsi augmenter la production d'hydrogène ou diminuer le temps nécessaire pour la dépollution des eaux usées. C'est pour cela l'idée de base de cette étude est

desynthétiser un nouveau matériau semi-conducteur afin d'améliorer ces propriétés photo catalytique, élargir sa gamme spectrale vers le visible, réduire sa propriété colloïdale en vue de le séparer facilement de la suspension par décantation et en fin, lui permettre son utilisation pour la dépollution des eaux industrielles.

Parmi les polluants les plus dangereux qui sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels figurent les colorants tels que les produits alimentaires, cosmétiques et médicaux, en particulier dans les industries textiles. Les molécules de ces pigments sont difficilement biodégradables et il est difficile de les dégrader par les méthodes conventionnelles.

Dans cette chronologie d'idées, et dans le but de vérifier les propriétés photo catalytique de ce matériau on a procédé à une photo dégradation d'un polluant organique et plus précisément le colorant Rhodamine B.

Notre mémoire suit un plan qui comporte une introduction générale, une partie théorique, une partie pratique et une conclusion générale.

Dans la première partie, consacrée à l'étude bibliographique sur les catalyseurs (semi-conducteur) et la photo catalyse hétérogène.

Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats de l'étude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la dégradation d'un polluant organique qui est la Rhodamine B (RhB) avec le procédé photo catalyse hétérogène.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale, exposant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus.

Chapitre I: Introduction générale sur les semi-conducteurs

I.1. Introduction

Les matériaux semi-conducteurs (les catalyseurs) font parties de notre vie quotidienne et leur apport est d'une grande importance. De nos jours, les problèmes environnementaux à savoir le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique, la pollution de l'eau peut trouver une de leur solution par le biais des semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques pour une énergie propre, les couches photo catalytiques pour traiter l'air et les eaux ou réduire la pollution dans les eaux industrielles et estuaires dont l'impact environnemental est sans précédent. Un semi-conducteur absorbe une radiation de longueur d'onde λ (nm) donnée par la relation [1].

$$\lambda = \frac{1240}{Eg(eV)} \quad (\text{Eq. I.1})$$

Eg: l'énergie de la bande interdite du semi conducteur.

La lumière absorbée suit la loi d'extinction suivante

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) \quad (\text{Eq. I.2})$$

I: Intensité absorbée et I_0 l'intensité de la lumière incidente ;

α : Le coefficient d'extinction ;

L: La longueur de la zone traversée par la lumière.

Le catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction chimique sans paraître participer à cette réaction et sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Cela implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse [2].

Deux paramètres sont importants en catalyse, l'activité et la sélectivité :

- Son activité : mesurée par le taux de transformation des réactifs en produits de réaction par unité de temps.

- Sa sélectivité : mesurée par la proportion d'un produit donné par rapport à l'ensemble des produits de réaction [3].

I.2. Classification des catalyseurs

On peut distinguer trois groupes de catalyseur qu'ils sont classifiés selon leurs propriétés électriques et à l'aide de leurs bandes électroniques, soit : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants

I.2.1. Les isolants

Ce sont des matériaux qui ne conduisent pas l'électricité due à sa résistivité électrique élevée ($10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$) comme le bois, le plastique. Un isolant est constitué de deux bandes énergétiques d'une bande de conduction supérieure et une bande de valence inférieure, les deux bandes sont séparées par une bande interdite (énergie de gap), l'écart énergétique est très élevé, ceci empêche le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction [4].

I.2.2. Les conducteurs

Sont généralement des métaux comme (le cuivre, le fer et l'or...ect); ce sont des matériaux qui ont une résistivité électrique très faible ($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$).

Pour les conducteurs soit les bandes d'énergie sont jointives, il n'y a donc pas d'énergie de gap, ce qui signifie que CB est partiellement occupé [4]. Ceci implique qu'il existe un champ électrique faible, qui permettrait aux électrons de passer de la bande de valence vers la bande de conduction sans apport d'énergie important, comme celui observé dans plusieurs métaux [5] soit des électrons libres sont situés en permanence dans sa bande de conduction [6].

I.2.3. Les semi-conducteurs

Un matériau semi-conducteur est un matériau dont la conductivité (à température ambiante, sa résistivité électrique 10^{-3} à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) peut varier en fonction des conditions auxquelles il se trouve, autrement dit il est intermédiaire entre un métal et un isolant. A $T = 0$ K, il se comporte comme un isolant, mais une fois que la température augmente, il conduit l'électricité. Contrairement aux métaux, sa conductivité augmente avec la température [7].

Sa structure de bande est analogue à celle des isolants séparant de valence de celle de conduction; mais la largeur de celle-ci est plus faible.

A $T = 0 \text{ K}$, la bande permise occupé la plus haute est complètement remplie :c'est la bande de Valence. La bande permise vide la plus basse est la bande de conduction elle est vide à $T=0\text{K}$. Lorsque la température augmente l'énergie d'agitation thermique excite un certain nombre d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction comme celle-ci incomplètement remplie. Il y a conduction si l'on applique un champ électrique. A cette conduction d'origine électrique s'ajoute celle des trous qui sont les places vacantes laissées par les électrons dans la bande de Valence. Pour un semi-conducteur la conductivité est d'autant plus grande le nombre d'électrons dans la bande de conduction est élevé que la température et plus grande [4].

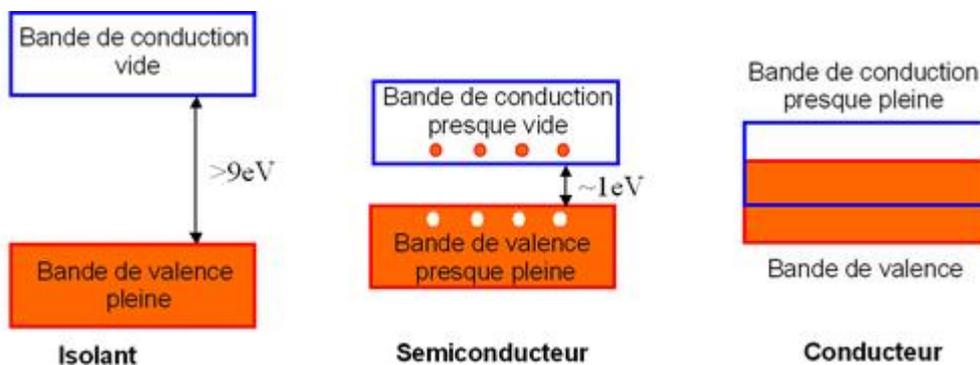


Figure I. 1: Représentation schématique de la structure de bande de différents matériaux.

I.3. Les semi-conducteurs à priorités photo-catalytique

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour les propriétés photo-catalytiques, en raison de leurs résistances à la photo-corrosion, en effet ils possèdent une structure électronique à bande interdite (semi-conducteur), et ont été appliqués dans plusieurs domaines en photocatalyse.

Les semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 ont prouvés leurs activités photo-catalytique et sont classés parmi les meilleurs photo-catalyseurs, en particulier sa stabilité et sa non toxicité. En fonction des applications recherchées la gamme de la longueur d'onde d'irradiation a son importance. Mais la corrosion reste le principal inconvénient à éviter.

Les potentiels des bandes d'énergies (bandes de valence (BV) et de conduction (BC)) de différents semi-conducteurs par rapport aux potentiels redox des couples $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$ et $\text{O}_2/\text{HO}_2^\bullet$ à pH 0 et des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{OH}^-/\text{OH}^\bullet$, H^+/H_2 à pH 7 sont présentés dans la figure I.1 [8, 9], avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (BV), bande de conduction (BC).

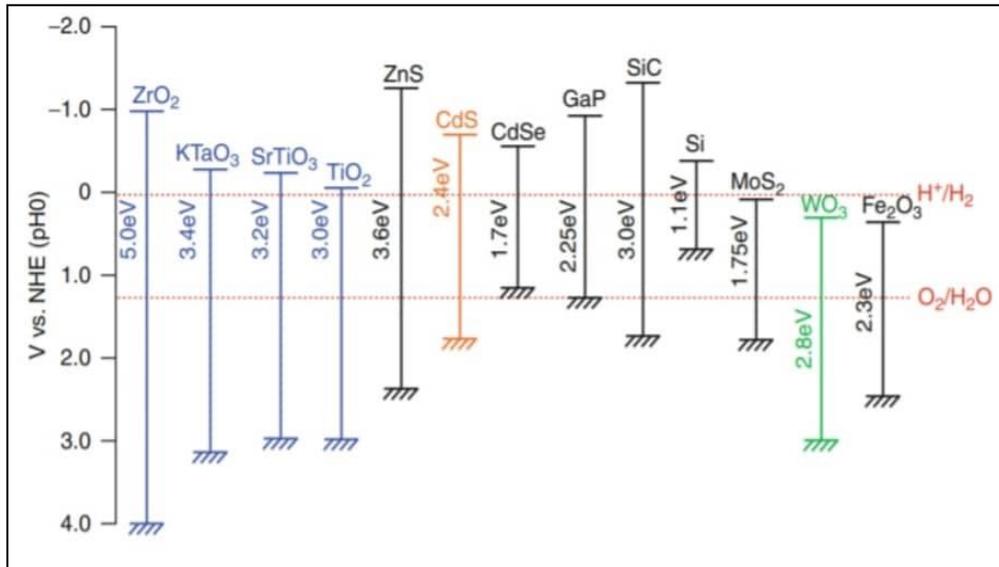


Figure I. 2: Energies entre les bandes de conduction et de valence de quelques semi-conducteurs.

Plusieurs photo-catalyseurs tels que TiO_2 , ZnO [10], ZnS , Ag_2S [11], WO_3 , MoO_3 , ZrO_2 , SnO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12] ont été étudiés dans ces dernières années en raison de leur forte activité photo-catalytique sous irradiation des rayons UV ou visible. Quelques photo-catalyseurs tels que CdS et GaP ont été testés, et ils ont une capacité d'absorption sous la lumière solaire [13], mais ces derniers ne sont pas stables et se dégradent pendant le processus photo-catalytique, tableau I-1 [14].

Tableau I. 1: Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.

Semi-conducteur	Bande de valence E_{BV} (eV)	Bande de conduction E_{BC} (eV)	Largeur de la bande interdite E_g (eV)	Band gap longueur d'onde (nm)
TiO_2	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO_2	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO_3	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

II.3.1. Le choix de photocatalyseur

L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs (semi-conducteurs) homogènes ou hétérogènes [15], Le catalyseur doit posséder certaines propriétés afin d'être en mesure de convertir l'énergie lumineuse fournie en énergie chimique. En effet, un photon d'une énergie $h\nu$ supérieure ou égale à la bande interdite (gap) entre la bande de valence et la bande de conduction est absorbé par un semi-conducteur, celui-ci voit un de ses électrons franchir le gap et passer dans l'état d'énergie supérieure, c'est-à-dire la bande de conduction [16].

Un bon photo catalyseur doit posséder les propriétés suivantes [17,18]

1. Photo active ;
2. Excité en présence des rayons UV ou de la lumière visible ;
3. Biologiquement et chimiquement inerte ;
4. Photo stable et non photo corrosif ;
5. Peu couteux et non toxique.

I.4. Mode d'action des catalyseurs

On peut faire intervenir un catalyseur a pour but de remplacer plusieurs étapes difficiles dans la réaction non catalytique par une succession d'étapes plus facile.

Ceci se traduit généralement par une énergie d'activation globale de la réaction catalysée plus faible que celle de la réaction spontanée ou non catalytique [3].

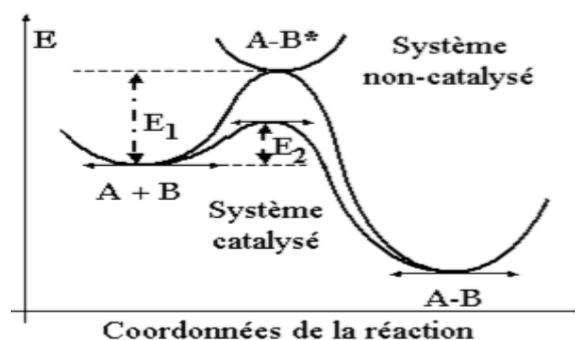


Figure I. 3: Diagramme énergétique entre une réaction catalytique et non catalytique.

I.5. Classification des réactions catalytiques

On peut distinguer deux réactions catalytiques. Réaction catalyse homogène et réaction catalyse hétérogène.

I.5.1. La catalyse homogène

C'est une réaction dont le catalyseur et les réactifs forment une seule phase, il y a plusieurs types des catalyses par exemple la catalyse redox, la catalyse acido-basique, etc. [19].

a) la catalyse acide

L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ du catalyseur HA au substrat X [19].



Avec : HX^+ = produits;

HA = catalyseur.

b) la catalyse basique

L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ du réactif XH vers le catalyseur considéré comme une base [19].



Avec : B = catalyseur;

X^- = produits.

Quant à la catalyse redox, son principe est basé sur le transport d'un électron de la phase réductrice vers phase oxydante. Le transfert de plusieurs électrons est possible. Il est évident que la facilité de ce transfert sera liée à la différence du potentiel redox entre le catalyseur et les réactifs [3].

I.5.2. La catalyse hétérogène

Généralement la catalyse hétérogène se fait en phase solide, le milieu réactionnel étant en phase gazeuse ou liquide. Cependant, la réaction catalytique se produit à la surface du catalyseur. Toutes les réactions de la catalyse hétérogène impliquent le phénomène de la chimie-sorption d'au moins un des réactifs sur le catalyseur sur lequel a lieu la réaction catalytique, l'essentiel des produits de la réaction étant dans la phase fluide. Le transfert de matière de la phase gazeuse ou liquide vers la surface active du catalyseur est fortement lié à la surface et à la nature poreuse du catalyseur. Le schéma réactionnel général (Figure I-4) est donc un processus en 7 étapes [20]:

- 1- Migration diffusionnelle des réactifs de la phase fluide à la surface du grain de catalyseur : diffusion externe (intra-granulaire);
- 2- Migration diffusionnelle des réactifs vers les pores du grain : diffusion interne ; Adsorption des réactifs sur les sites actifs ;
- 3- Réaction de surface ou superficielle ;
- 4- Désorption des produits de réaction ;
- 5- Diffusion interne des produits ;

6- Diffusion externe des produits.

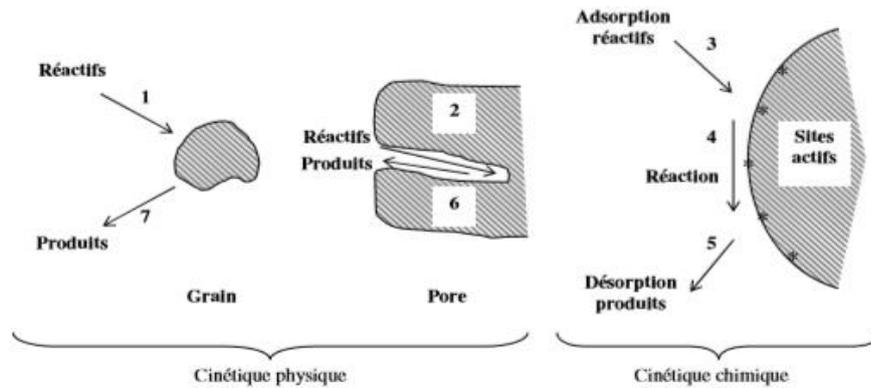


Figure I. 4: Visualisation des étapes en catalyse hétérogène.

On distingue en particulier la cinétique physique caractérisée par les étapes de transfert de matière (1), (2), (6) et (7) et la cinétique chimique déterminée par les étapes de chimie sorption et de réaction (3), (4) et (5).

I.6. La photocatalyse

La photo catalyse a été introduit dans les années 30 [21]. Elle reste toujours un sujet d'actualité. La photo catalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation d'un matériau semi-conducteurs avec des photons d'énergie, les photo catalyseurs engendrent la formation de réactifs, capables de décomposer par oxydoréduction des substances organiques ou inorganiques. Certains auteurs, expliquent que lors d'une réaction photo catalytique, la lumière remplace le catalyseur. Par contre, le terme de photo catalyse est plus large, il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique par excitation d'un semi-conducteur sous irradiation de la lumière [22]. Le schéma suivant (figure I-5) résume l'ensemble des processus physico-chimiques qui se créent au phénomène photo catalytique.

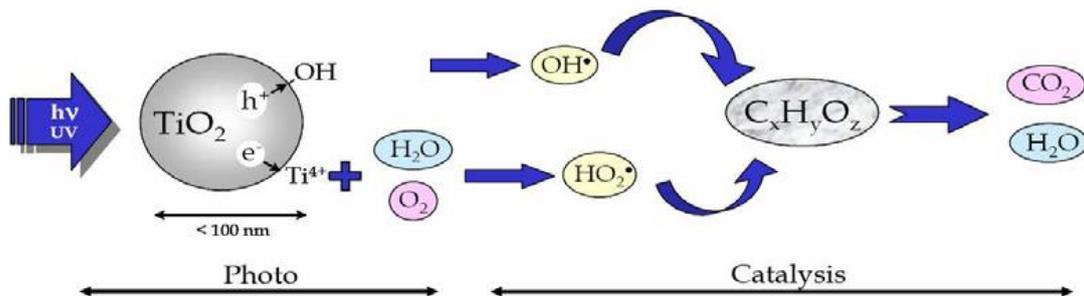


Figure I. 5: Processus physico-chimiques du phénomène photo catalytique.

I.7. La photo-catalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo-réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Le processus de la photo catalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

I.7.1. Transfert du ou des réactifs vers la surface du catalyseur

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

I.7.2. Adsorption d'au moins d'un réactif

L'adsorption est une rupture des liaisons intramoléculaires et formation des liaisons avec la surface. En effet, les espèces adsorbées à la surface constituent des intermédiaires actifs qui réagissent entre eux.

I.7.3. Réactions en phase adsorbée

Les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur sont généralement trop rapides. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenantes réellement dans une transformation.

I.7.4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finals

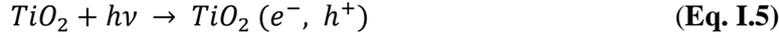
Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

I.7.5. Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide

La catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide.

I.8. Principe et mécanisme de la photo-catalyse hétérogène

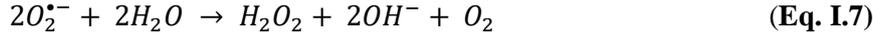
Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou/ h^+) et un site de réduction (électron e^-), Fig. I.6. [Eq. I.5].



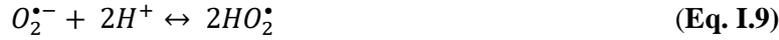
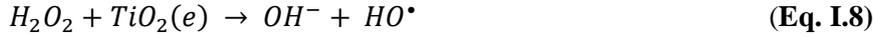
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation de radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$, [23], L'oxygène moléculaire agit comme une espèce accepteur d'électrons dans la réaction de transfert, [23, 24],



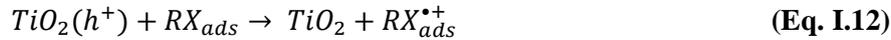
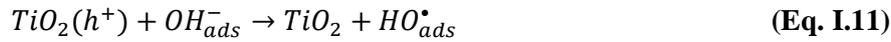
Le radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ peut réagir avec H_2O pour donner OH^{\bullet} , OH^- et O_2 comme il est montré sur les réactions suivantes [25]:



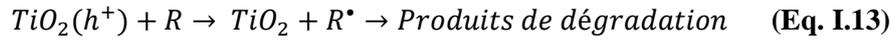
La photo-catalyse de l'eau oxygénée régénère le radical hydroxyle libre OH^{\bullet} ,



Tandis que les h^+ (trous positifs) réagissent avec H_2O ou OH^- adsorbés, donnant ainsi un radical OH^{\bullet} , [26], suivant les réactions Équations I.9–I.11, on peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé (polluant) à la surface selon la réaction Équation I.10 [24, 26, 27]:



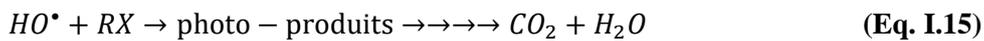
Oxydation directe, [28].



A titre d'exemple du dernier processus, Équation I.13, les radicaux hydroxyles oxydent la liaison C-H pour donner un groupement carboxylique qui se décarboxyle ensuite selon l'équation III-10 que l'on appelle réaction photo-Kolbe [29]:



Les radicaux hydroxyles formés, participent également à la dégradation des polluants comme (RX) [30] et RH [31].



L'étape suivante est de grande importance, surtout en raison de la forte concentration d'ions OH^- , compte tenu de dissociation de l'eau en ions.



Une grande partie des paires électron-trous se recombine dans le volume de la particule ou sur la surface, ce qui diminue le rendement quantique [30].



La Figure I-6, illustre le principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur.

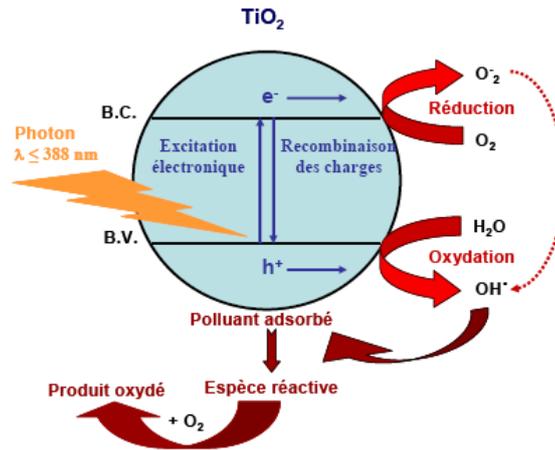


Figure I. 6: Principe de la photo catalyse hétérogène.

I.9. Application de la photo-catalyse hétérogène

La photo catalyse hétérogène est appliquée dans plusieurs domaines de recherche incluant particulièrement des applications environnementales comme le traitement des eaux pour la dégradation de divers polluants comme les pesticides, les insecticides, les composés azotés et les colorants. En dehors de traitement des eaux, la photo catalyse hétérogène est utilisée dans la purification de l'air, les revêtements auto nettoyants de surface (verre, bétons, ciments, etc.), et dans les applications énergétiques comme la production d'hydrogène, énergie solaire et photodissociation de l'eau, et la réduction de CO₂ [32].

I.9.1. Applications environnementales

a)- Traitement de l'eau

La photo catalyse hétérogène est considérée comme une alternative ou une nouvelle technologie pour le traitement des eaux usées en utilisant des sources lumineuses, qui présente une solution économique et adéquate pour dégrader des polluants organiques [33]. Le bleu de méthylène est très utilisé dans le domaine de la photo catalyse hétérogène, où il est considéré comme une référence pour analyser les performances photo catalytiques de TiO₂, sous forme de poudre ou de film [34].

b)- Traitement de l'air

La production industrielle et les modes de transport constituent les principales sources de pollution de l'air. Le traitement de l'air permet de dégrader plusieurs molécules toxiques présentes telles que : NO, NO₂, CO et d'une façon générale les composés organiques volatils (COV) comme les solvants organiques [35-37]

C)- Autonettoyant et antibuée

La surface du film de TiO₂ peut éliminer sous illumination UV des contaminants organiques adsorbés à la surface du vitrage par effet mécanique. De plus, il est possible de traiter d'autres surfaces telles que : céramiques, plastiques, béton, ciment, carrelage et textiles [38].

I.9.2. Application énergétique

a)- Production d'hydrogène à partir d'un alcool

La production de l'hydrogène et de l'aldéhyde (ou la cétone) est obtenue suite à une réaction photo catalytique sur un alcool pur par une réaction de déshydratation.

Le reformage par les réactions photo-catalytique des composés organiques tels que les alcools, est une autre méthode de production d'hydrogène. Ces réactions sont généralement constituées de plusieurs étapes successives qui aboutissent à la formation de CO₂ et H₂, selon les réactions suivantes :

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



b)- Production d'hydrogène à partir de l'eau

Cette méthode est connue par «Water splitting» ou dissociation de l'eau. C'est une réaction d'électrolyse de l'eau dont l'application principale est la production d'hydrogène. En photo catalyse le «Water splitting» est une technique qui utilise une énergie lumineuse (photons) pour la décomposition de l'eau. Ce procédé utilise un semi-conducteur, des photons d'énergie et de l'eau pour produire de l'hydrogène sans avoir des effets néfastes sur l'environnement, ni produire les gaz à effet de serre.



En milieu aqueux, la dissociation de l'eau suit deux demi-réactions électrochimiques : l'oxydation de l'eau par les trous photo générés (eq.I.23), et la réduction des protons par les électrons photo générés (eq.I.24).



Le photo catalyseur doit avoir une bande de conduction (BC) avec un potentiel électrochimique inférieur à celui du couple redox H^+/H_2 pour réduire l'hydrogène, et une bande de valence (BV) avec un potentiel électrochimique supérieur à celui du couple redox O_2/H_2O pour oxyder l'eau, et également présenter une large bande interdite pour une meilleure absorption dans le spectre solaire.

I.10. Les avancées récentes relatives aux matériaux photocatalytiques

La photo catalyse est devenu le procédé le plus efficace pour le traitement des effluents organique et inorganique et dépend d'un certain nombre de défis relevés par la communauté industrielle et scientifique. Pour la recherche, le défi le plus important est d'améliorer les performances des photo catalyseurs par la mise au point de matériaux photo catalytiques faciles à synthétiser, recyclables et pouvant être actifs dans le visible.

I.10.1. Les semi-conducteurs composites

Le design de semi-conducteurs composites est une stratégie très efficace pour augmenter l'activité photo catalytique en limitant la recombinaison des électrons et des trous [39]. Les électrons cherchent à atteindre un état le moins énergétique possible, ils migrent dans le semi-conducteur pour réduire leur potentiel. Dans un composé binaire, les électrons de la bande de conduction cherchent à migrer vers le composé ayant un potentiel de la bande de conduction le plus bas. Les électrons de valence se déplacent vers le composé ayant la bande de valence la plus basse faisant migrer le trou vers le composé avec une bande de valence plus élevée. Cet effet permet de séparer la paire électron-trou. On compte trois types d'hétérojonctions (jonction des bandes entre les deux semi-conducteurs) classés en fonction de la position de la bande interdite des oxydes (Figure I.7) [41].

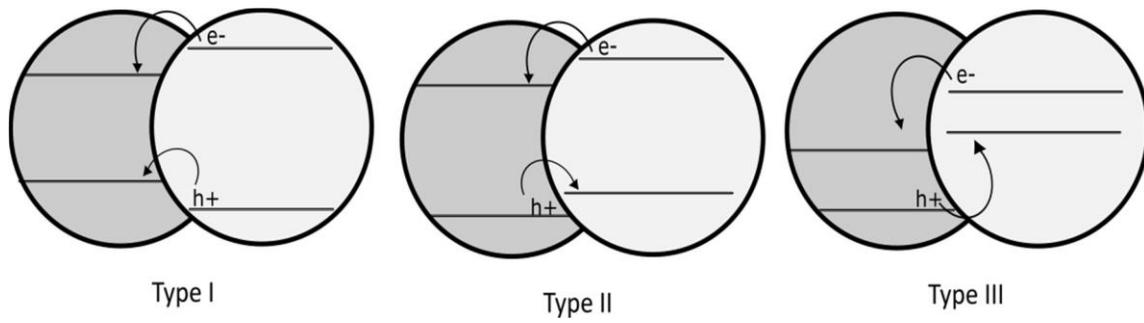


Figure I. 7: Types d'hétérojonctions de composés binaires.

Le type I ne donne aucun avantage par rapport à la séparation des porteurs charges car ils migrent tous vers le même semi-conducteur. Le type II permet une séparation des charges et une augmentation de l'activité d'un matériau. Le type III permet aussi une séparation des porteurs de charges.

CHAPITRE II: Application d'un matériau composite dans la dégradation d'un polluant organique

II.1. Introduction

La photo catalyse hétérogène présente une nouvelle technologie de choix pour la dépollution des eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ces nombreuses caractéristiques avantageuses ont attiré plusieurs chercheurs pour la compréhension l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé. Son principe repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement le plus souvent l'ultraviolet. Parmi les photo catalyseurs les plus utilisés, l'oxyde de titane qui est un semi-conducteur très convoité qui donne par sa phase anatase des bons rendements de photo dégradation, mais son inconvénient qu'il n'adsorbe pas dans la région visible, et la vitesse de recombinaison e-/trou est très rapide.

Actuellement, les matériaux composites a été utilisé par plusieurs chercheurs [41, 42], car ils ont une activité photo catalytique élevée, une bande interdite plus basse, et une stabilité élevée [43, 44]. Les semi-conducteurs comme le TiO₂, ZnO,..ect présente une faible performance photo catalytique car ils ont une forte recombinaison des e^-/h^+ photo-générés, ce qui constitue un problème majeur. Par conséquent, il est intéressant de trouver un photo catalyseur à hétérojonction semi-conducteur en couplant le TiO₂ avec un ou plusieurs oxydes métalliques.

Dans ce chapitre, nous présenterons la méthode de préparation de nos catalyseurs ainsi que son application sur un polluant organique «**Rhodamine B**».

Les catalyseurs préparés dans ce travail sont des composites à base d'oxydes mixtes à différents taux B_M_T.

II.2. Matériels et méthodes

La Rhodamine B est un est composé organique appartient à la famille xanthine. En effet, Le xanthène est constitué d'un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques. Par extension, on appelle xanthènes les dérivés substitués du xanthène. Ces composés sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine, les éosines ou les rhodamines. Les

colorants de type xanthène ont tendance à être fluorescents, brillant et varient du jaune à rose rouge-bleuté tout en passant par le rose.

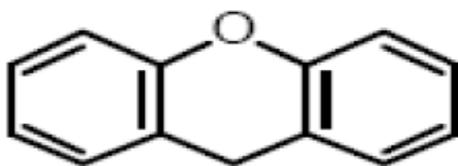


Figure II. 1 : Structure du Xanthène

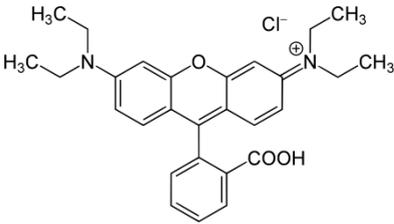
La rhodamine B est largement appliquée en tant que colorant pour tissus et pigment dans des préparations pharmaceutiques et cosmétiques [45]. Elle a été couramment utilisée dans les lasers colorants et comme marqueur fluorescent dans la coloration biologique [46], elle est aussi utilisée comme un agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau et marqueur de couleur dans les pulvérisations d'herbicides, verre coloré, teinture de laine de soie, le jute, le cuir et le coton [45].

La rhodamine B est un colorant cationique qui est très soluble dans l'eau, méthanol, éthanol. Dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume sa solubilité est de 400 g.L⁻¹. Il faut utiliser des verreries en verre car la Rh B est sujette à adsorption sur tous les plastiques [47].

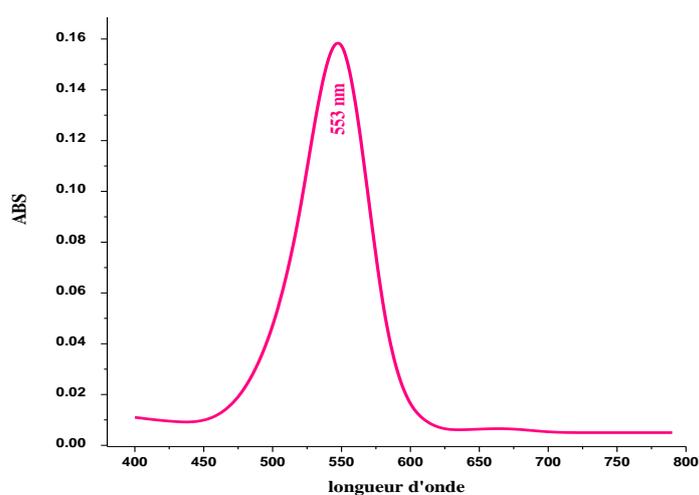
La Rhodamine B est un colorant nocif cela conduit à une irritation des voies respiratoires et de la peau en cas d'ingestion. Elle peut provoquer de graves dommages en touchant les yeux [48]. En outre, elle peut être génotoxique, neurotoxique et cancérigène.

Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis [48]. La rhodamine B doit être manipulée avec prudence et porter des gants car elle est toxique [49].

Tableau II. 1: Les caractéristiques physicochimiques de la Rhodamine B [50].

Propriétés	
Structure	
Nomenclature	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Formule brute	C₂₈H₃₁ClN₂O₃
Masse molaire	479,02 g/mol
Température de fusion	210–211 °C
Masse volumique	479,02 g/mol
λ (nm)	553 nm
pH	5

La figure II-2 illustre le spectre de balayage entre 400 et 800 nm d'une solution aqueuse de rhodamine B obtenu à pH égal à (5). Le spectre exhibe le maximum d'absorption dans le visible exactement à 553 nm.

**Figure II. 2: Structure et spectre UV-vis de Rhodamine B à 10 mg/L.**

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 Ava soft 7.0. Le maximum d'intensité d'irradiance mesurée est de $114.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ à $659,9 \text{ nm}$. La distribution spectrale de la lampe est présentée dans la Figure II-3.

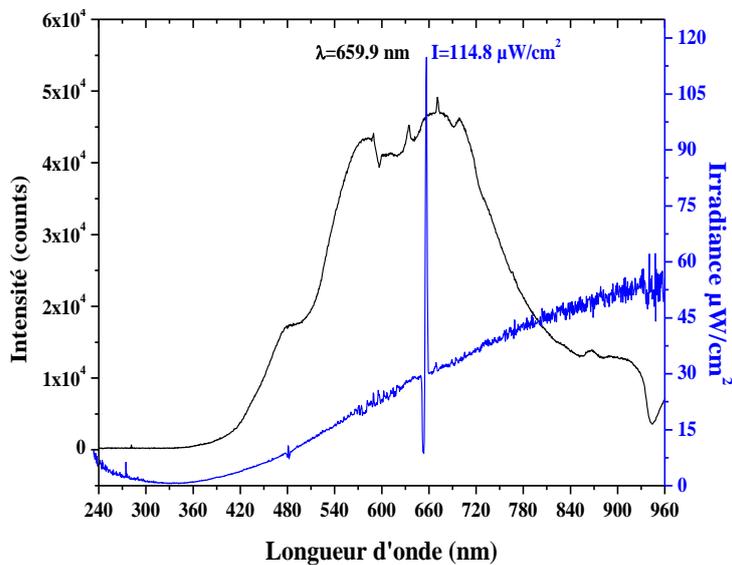


Figure II. 3: Le spectre d'émission de la lampe de Tungstène de 500 W de marque TUNGSRAM.

II.3. Synthèse de matériau B_M_T

La synthèse de matériau B_M_T a été faite par dissolution de deux oxydes métalliques différents avec des taux différents. Une solution contenant une masse d'un oxyde «B» dissoute dans l'éthanol par effet ultrasonique a été mélangée avec une autre solution contenant une masse d'un autre oxyde métallique «M» dissoute dans une solution de l'éthanol. Le mélange a été mis dans l'autoclave et par la suite dans l'étuve à 160°C pendant 24 heures. Le matériau obtenu est séparé par filtration, lavé plusieurs fois puis séché à 60°C toute une nuit, ce matériau est noté B_M. Ce dernier a été subit à un traitement thermique à 550°C pendant deux heures. Le matériau B_M_550°C a été ajouté à une autre solution de tétrachlorure de titane qui a été dissoute dans un volume d'isopropanol-2. Le mélange final a

été mis dans un autoclave en suite dans l'étuve à 160°C pendant une nuit. Le matériau obtenu est filtré, lavé plusieurs fois puis séché à 60°C toute une nuit, ce matériau est noté dans la suite de ce travail B_M_T. figure II-4 illustre le processus général de la synthèse de notre matériau.

La synthèse a été faite avec différentes masses des oxydes métalliques (100, 200, 300), et différentes températures de calcinations.

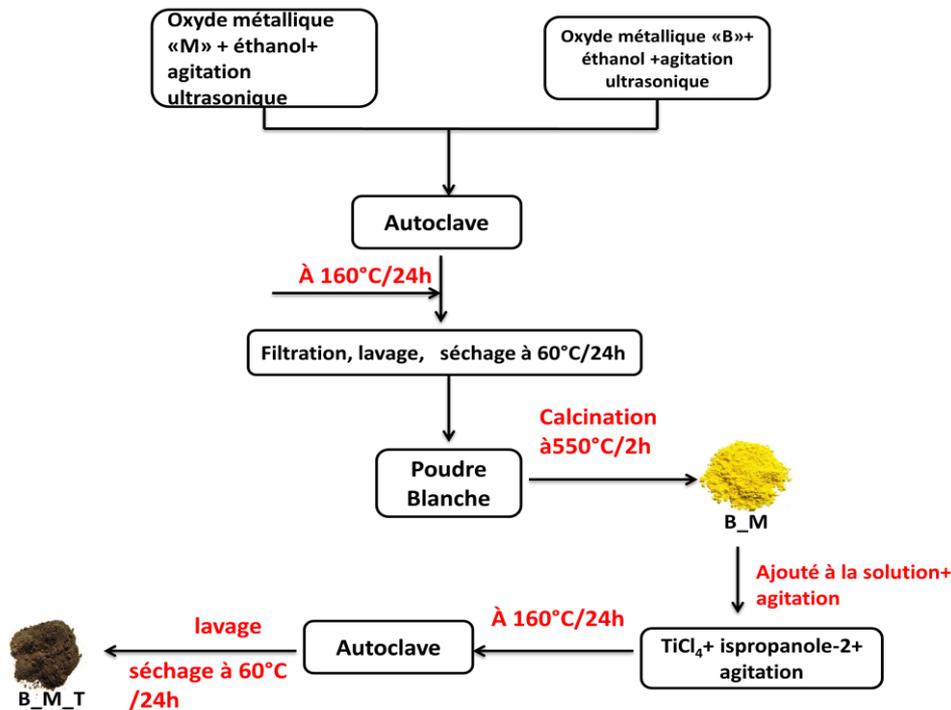


Figure II. 4 : Schéma de processus général de la synthèse du matériau.

II.3.1. Optimisation des paramètres de synthèse

II.3.1.1. L'effet de masse

Afin de déterminer l'effet de masse de support B_M sur l'efficacité photo catalytique, le matériau a été préparé à différentes masses de B_M sur TiO₂ (100, 200, 300 mg) pour obtenir le B_M_T, L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau dans 100 ml d'une solution de rhodamine B à 35 mg/L à pH naturel (pH=5). Le mélange a été mis sous agitation pendant 30 minutes à l'abri de la lumière pour établir l'équilibre d'adsorption. Une fois l'équilibre d'adsorption est atteint, le mélange a été irradié pendant 120 min par la lumière visible provenant d'une lampe de 500 watts. Le matériau a été séparé par centrifugation pendant 10 min et le surnageant analysé à 553 nm à l'aide d'un

spectrophotomètre UV-vis HACH DR/4000, le taux de photo-décoloration est calculé par la différence entre la concentration initiale et finale.

II.3.1.2. L'effet de la température de traitement thermique de matériau

Le test consiste à déterminer la température optimale de calcination de matériau pour une meilleure activité photo-catalytique. Le traitement thermique a été réalisé dans un four à moufle à différentes températures (0,200, 300 et 400°C) pendant 2 heures. L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau comme précédemment.

II.3.2. Cinétique d'adsorption

Dans des réactions catalytiques hétérogènes il est admis que ces 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 la réaction photo-catalytique du polluant.

Afin de vérifier le phénomène d'adsorption dans le mécanisme d'élimination de la rhodamine B par le matériau B_M_T au niveau de laboratoire, une solution de 50 mg/L de colorant a été mise sous agitation à l'abri de la lumière pendant deux heures à pH naturel (pH=5) et à température ambiante avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers pendant 2 heures puis centrifugés. Les concentrations à l'équilibre en colorants dans les surnageant après centrifugation sont analysées à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV vis HACH DR4000.

II.3.3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont établies à pH naturel avec un rapport solide/solution égal à 1 g/L en présence du matériau B_M_T. La concentration en colorant rhodamine B a été variée de 35 à 80 mg/L. Après un temps d'équilibre de 30 min à l'abri de la lumière, la solution a été séparées par centrifugation et la concentration résiduelle du colorant dans les surnageant est analysées comme précédemment.

II.3.4. Cinétique de la photo-dégradation

a) En absence du catalyseur: photolyse directe

Dans le but de vérifier la stabilité de la rhodamine B vis-à-vis des radiations de la lumière visible, une étude de photo-décoloration a été réalisée en absence de matériau. Cette étude a été réalisée dans un bécher de 250 ml avec 100 ml de Rh B à 35 mg/L à pH naturel et à température ambiante a été exposé à la lumière de la lampe visible de 500 W. Des

prélèvements d'environ 7 ml sont effectués pendant deux heures et analysés à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre HACH DR4000.

b) En présence du catalyseur

L'étude de la cinétique de la photo-dégradation de rhodamine B en présence B_M_T avec un rapport solide/solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse directe à différentes concentrations en colorant entre 35 et 80 mg/L à un pH naturel et à température ambiante.

Une adsorption à l'obscurité doit être réalisée. Une fois le temps d'équilibre est atteint, la lampe est allumée. Des prélèvements à temps régulier sont effectués, la décoloration est déterminée en mesurant l'absorbance à 553 nm des surnageant après centrifugation des échantillons à 3500 tr/min pendant 10 minutes en présence de catalyseur.

II.3.5. Etude de réutilisation de photo catalyseur

Les expériences de réutilisation de B_M_T dans la photo-dégradation de la rhodamine B ont été effectuées avec une concentration initiale de polluant utilisé de 35mg/L à un pH de 5, et avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Après décoloration totale obtenue après 70 min sous irradiation de la lumière visible, le matériau B_M_T est séparé par centrifugation, puis séché à 80°C pendant une nuit, et sans qu'il soit broyé, a été ajouté ensuite à une nouvelle solution de 35mg/L de la rhodamine B dans les mêmes conditions précédentes. Le nombre de réutilisation était de trois fois (à cause de la perte de masse on n'a pas fait une quatrième réutilisation la masse finale=35mg).

II.4. Résultats et discussions

II.4.1. L'effet de masse de support B_M/TiO₂

L'efficacité de l'activité photo catalytique des matériaux préparés en fonction de support de B_M sur le TiO₂ est tracée sous forme d'histogramme dans la figure II-5. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité photo catalytique a été obtenue pour le matériau dont la masse du support B_M_550°C dans de TiO₂ est de 200mg. En effet, des taux de photo décoloration de 60,23, 86,56, 100, et 87,62% ont été obtenus avec B_M_550°C, B_M_100/TiO₂, B_M_200/TiO₂, et B_M_300/TiO₂ respectivement.

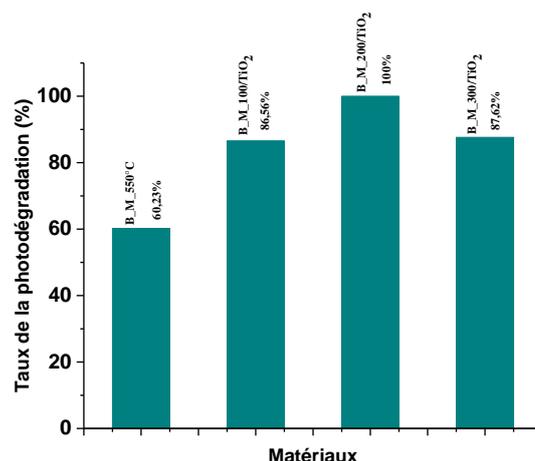


Figure II. 5: Effet de masse de support sur le taux de la photo-décoloration de Rh B à 35 mg/L.

D'après les résultats de l'optimisation de masse de support B_M_550°C, la suite de l'étude de l'application a été réalisée avec le matériau B_M_200/TiO₂ qui est noté B_M_T.

II.4.2. L'effet de la température de traitement thermique

L'efficacité photo-catalytique B_M_T en fonction de la température de calcination est tracée sous forme d'histogramme dans la figure II-6. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité est meilleur avec le matériau B_M_T non calciné (NC) par rapport à celui calciné à différentes températures. En revanche, l'efficacité diminue avec l'augmentation de la température de calcination. En effet, des taux de photo-décoloration de 100; 90,56; 85,87et 65,78 % ont été obtenus pour des températures de calcination de 0; 200; 300 et 400°C respectivement.

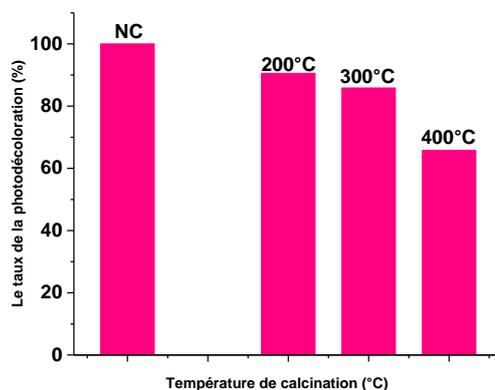


Figure II. 6: Effet de la température de calcination sur le taux de la photo-décoloration de la rhodamine B 35 mg/L.

A cet effet, la suite de l'étude de l'application a été réalisée par le matériau B_M_T non calciné.

II.4.3. Cinétique d'adsorption

a) Détermination du temps d'équilibre

Les résultats de la cinétique d'adsorption de Rh B par le matériau B_M_T, sont tracés sous forme de graphe, et sont présentés dans la figure II-7. A partir de tracé, il en ressort que l'adsorption de la Rh B est rapide. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes. Cette rapidité est probablement due aux phénomènes de sorption physique à la surface qui sont généralement rapides.

De plus, la capacité d'adsorptions du matériau vis-à-vis le colorant est de 36,29 mg/g et ce pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L. Cette valeur est importante par rapport aux autres sorbants [51, 52]. Ceci peut être dû à la différence entre les surfaces des matériaux.

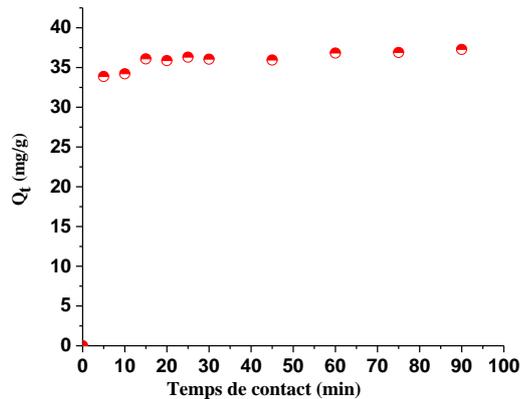


Figure II. 7: Cinétique d'adsorption de la rhodamine B par B_M_T

b) Modélisation de la cinétique de l'adsorption

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

⇒ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme [53]:

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq. II.1})$$

En intégrant l'équation II-1 entre les instants $t=0$ et $t=t$ on obtient l'équation :

$$\log_{10}(Q_e - Q_t) = \log_{10}Q_e - \frac{K_1}{2,303}t \quad (\text{Eq. II.2})$$

Avec:

Q_e et Q_t (mg/g) respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre à l'instant 't';

k_1 (min^{-1}) constant cinétique de la réaction d'adsorption.

⇒ *Modèle cinétique du pseudo-second ordre*

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme [54]:

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq. II.3})$$

Avec:

k_2 : (mg/g. min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre se fait par le tracé de t/Q_t en fonction du temps de l'équation II-4, tel que $1/Q_t$ représente la pente et $1/K_2Q_e^2$ l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue à partir de la forme linéarisée donnée par l'équation II-3:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t \quad (\text{Eq. II.4})$$

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 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) la constante de vitesse apparente du second ordre et t (mn) le temps de contact.

Les tracés des résultats d'adsorption de rhodamine B selon les deux modèles par B_M_T sont présentés dans les Figures II-8 et 9.

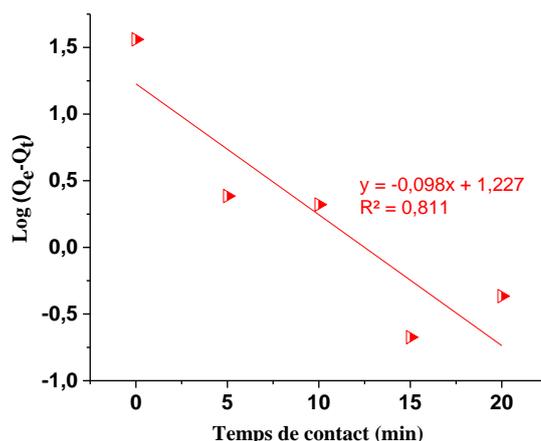


Figure II. 8: Application du modèle cinétique du premier ordre à l'adsorption de la rhodamine B par B_M_T.

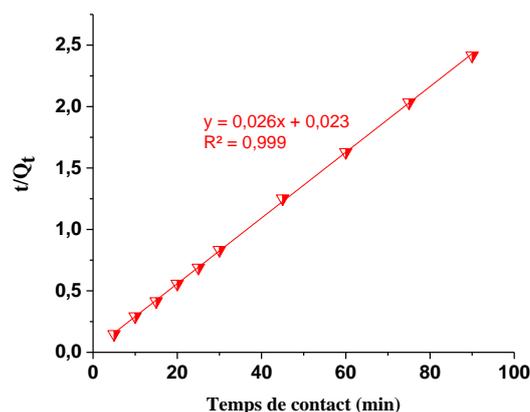


Figure II. 9: Application du modèle cinétique du second ordre à l'adsorption de la rhodamine B par B_M_T.

Les paramètres cinétiques des deux modèles déterminés à partir des tracés sont regroupés dans le tableau II-2. A partir des valeurs de coefficient de corrélation (R^2), les résultats de la cinétique d'adsorption sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle pseudo-second ordre qu'avec le pseudo-premier ordre. En effet, les valeurs de R^2 du pseudo-second ordre sont supérieures à 0,99, de plus, la valeur de la quantité maximale adsorbée théoriquement est proche à celles de l'expérimentale.

Tableau II. 2: les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de la Rhodamine B par le B_M_T.

Matériaux	Q_e (exp) mg/g	Pseudo-Premier ordre			Pseudo-Second ordre		
		K_1 (min^{-1})	$Q_{e, \text{the}}$ (mg/g)	R^2	K_2 (mg/g.min)	$Q_{e, \text{the}}$ (mg/g)	R^2
B_M_T	36,29	0,2256	16,86	0,8110	0,0294	38,46	0,9990

$Q_{e, \text{exp}}$: quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre;

$Q_{e, \text{the}}$: quantité théorique adsorbée à l'équilibre.

II.4.4. Isotherme d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés différemment selon les propriétés de surfaces différentes des uns et des autres. Les tracés des quantités adsorbées en fonction de la concentration du soluté représentent des courbes d'isothermes à une température constante.

La figure II-10 représente les résultats des isothermes d'adsorptions de rhodamine B par le B_M_T, il en ressort que le tracé suivent une isotherme de type I. A ce type d'isotherme plusieurs modèles d'adsorption peuvent être appliqués pour déterminer les paramètres d'adsorption en particulier la capacité d'adsorption du matériau utilisé. Parmi ces modèles, deux d'entre eux sont les plus utilisés, le modèle de Freundlich et celui de Langmuir.

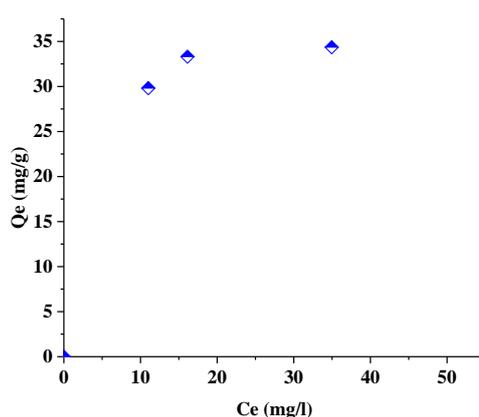


Figure II. 10: Isotherme d'adsorption de la rhodamine B par B_M_T.

a) Modèle d'Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour d'écrire les résultats d'adsorption à température constante des matériaux vis-à-vis des solutés.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité b par l'équation connue par la constante de Langmuir.

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (\text{Eq. II.5})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [55]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{Eq. II.6})$$

Avec:

Q_m et b : constantes spécifiques pour chaque adsorbant et chaque substance adsorbée.

C_e : concentration de la substance à l'équilibre.

Q_e : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide.

En portant C_e/Q_e en fonction de C_e , une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/bQ_m$ est obtenue (Figure II-11 (a)), à partir du tracé de cette droite, les deux paramètres du modèle Q_m et b ont été déterminés.

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et b , ont un sens physique. La valeur de b est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide, certains auteurs considèrent la constante b comme un coefficient de distribution du soluté entre le solide et la solution, et la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [56]: l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

b) Modèle d'isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'isotherme d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toute fois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption de molécules de faibles concentrations par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [57]. Elle se présente sous la forme:

$$Q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. II.7})$$

Avec:

Q_e : la Quantité adsorbée par gramme du solide, C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption, K et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique:

$$\text{Ln}Q_e = \text{Ln}K + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \quad (\text{Eq. II.8})$$

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 (Figure II-11 (b)).

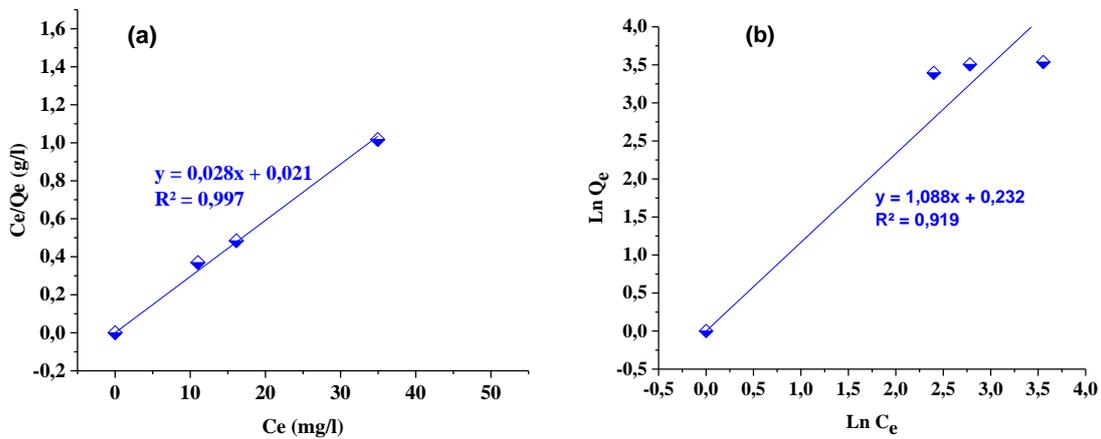


Figure II. 11: Représentation des résultats d'adsorption de rhodamine B par B_M_T selon le modèle de Langmuir (a) et Freundlich (b).

A partir des tracés linéaires, les paramètres des deux modèles ont été déterminés et regroupés dans le tableau II-3.

Tableau II. 3: Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de Rh B par le B_M_T.

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	N	K	R^2	b (L/g)	Q_m (mg/g)	R^2
B_M_T	0,9191	1,2611	0,9190	1,3335	35,71	0,9970

Les constatations faites à partir des graphes de la figure II-11 (a) et (b) révèlent que les résultats d'élimination de la Rh B par le B_M_T sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle de Langmuir qu'avec celui de Freundlich. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation du modèle de Langmuir ($R^2 > 0,98$) sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich.

Il en ressort également du tableau II-2 que la capacité d'adsorption de B_M_T vis-à-vis la Rh B est supérieure.

II.4.5. Aspect cinétique de la photo-décoloration de la rhodamine B

II.4.5.1. Cinétique de la photo-décoloration

⇒ *Etude de l'effet de l'absence du matériau*

La cinétique de la photo-décoloration de la rhodamine B par photolyse direct pendant 120 minutes (en absence du matériau) est présentée dans la figure II-12. Il apparaît à partir du graphe de cette figure que la rhodamine B résiste bien aux irradiations de la lumière visible. En effet, un taux de photo-décoloration de 23,37% a été obtenu après 45 minutes d'irradiation sous la lampe visible. Ce faible taux de décoloration est resté inchangé même après 120 minutes d'irradiation.

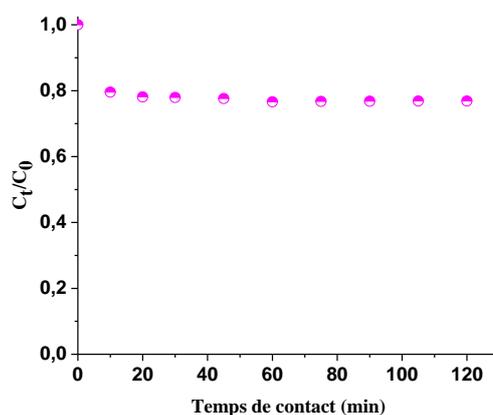


Figure II. 12: Cinétique de la photo-décoloration de la rhodamine B en absence de matériau:

($C_{i(Rh\ B)} = 20\text{ mg/L}$, $V = 100\text{ mL}$, sous la lampe visible).

⇒ *Etude de l'effet de présence du matériau*

L'étude de cinétique de la photo-dégradation de la Rh B en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en Rh B de 35

à 80 mg/L à pH naturel (5,0). Les résultats obtenus en présence de B_M_T sont présentés dans la figure II-13. Les courbes tracées montrent que pour chaque concentration de colorant, la photo-décoloration est plus rapide et meilleure avec B_M_T qu'avec TiO₂-P25 [51]. En effet et à titre d'exemple pour une concentration de 35mg/L en rhodamine B, le temps de photo-dégradation avec B_M_T est de 45 minutes en comparant avec TiO₂-P25 qui a été déjà étudié, et qui a donné un temps de photo-dégradation de 180 minutes et avec une concentration de 10mg/L.

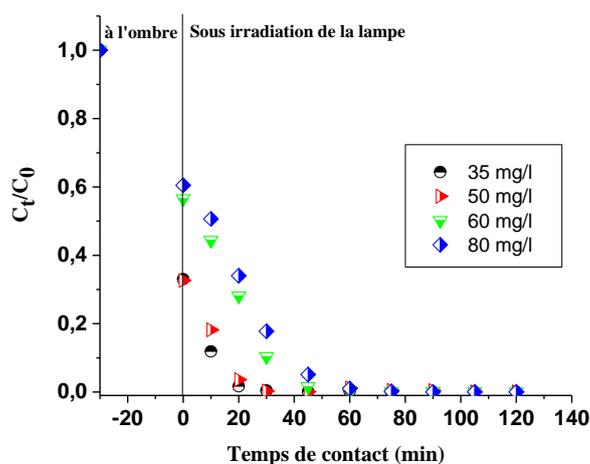


Figure II. 13: Cinétique de dégradation photo-catalytique de la rhodamine B par B_M_T à différentes concentrations.

En récapitulatif, l'efficacité du matériau a été comparée et tracée sous forme d'histogramme dans la figure II-14 et ce dans le cas d'une concentration en rhodamine B de 35 mg/L et un rapport solide sur solution de 1 g/L, il en ressort qu'un taux de 100 % a été obtenu durant 45 min en présence de B_M_TiO₂, alors que en présence de TiO₂-P25, un taux de 57% a été obtenu et ce après 120 min d'irradiation et avec une faible concentration de 10 mg/l [51].

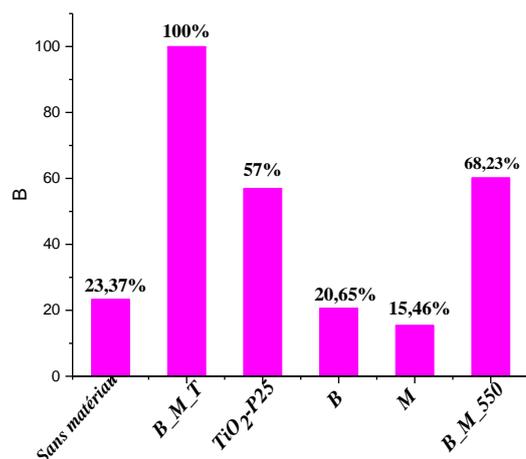


Figure II. 14: Récapitulatif des résultats de photo-décoloration de la rhodamine B après 45 min d'irradiation en absence et en présence B_M_T, TiO₂-P25 B, M, B_M_550.

a) Modélisation de la cinétique de photo-décoloration

Selon plusieurs travaux [58, 59], La cinétique photo-catalytique de dégradation de la plupart des composés organiques est décrit par le model cinétique du pseudo premier ordre.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad (\text{Eq. II.9})$$

D'où, K_{app} (min^{-1}) Constante apparente de vitesse de réaction.

L'intégration de l'équation II-9 donne la relation suivante (avec respectivement la condition aux limites $C_t=C_{i,cor}$ à $t=0$).

$$\ln\left(\frac{C_{i,cor}}{C_t}\right) = k_{app}t \quad (\text{Eq. II.10})$$

Les résultats de la photo-dégradation par B_M_T sont tracés selon le modèle linéaire du pseudo-premier-ordre dans les figures II-15.

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

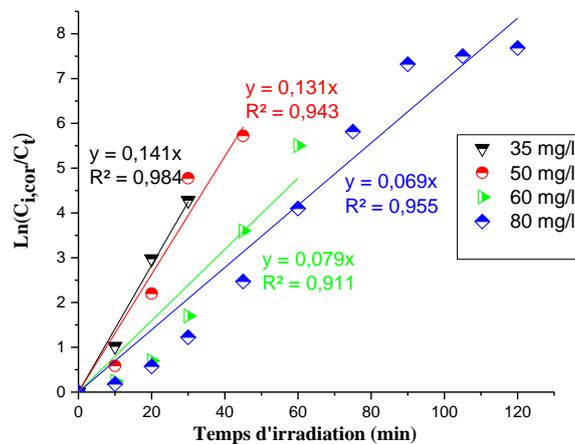


Figure II. 15: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-décoloration de la Rhodamine B en présence de B_M_T.

Le tableau II-4 regroupe les valeurs de constantes cinétiques k_{app} et les vitesses de concentrations initiales r_0 à différentes concentrations initiales de Rhodamine B avec le rapport solide/liquide de 1 g/L et pH naturel de la solution 5. On constate que la vitesse initiale est proportionnelle à la concentration initiale en colorant avec des coefficients de corrélations (R^2) supérieurs à 0,911 dont l'intervalle de concentration initial (de 35 à 80 mg/L).

Tableau II. 4: L'effet de la concentration initiale de Rhodamine B et de B_M_T sur la cinétique de la photo-décoloration.

Matériaux	[RhB] _i (mg/L)	[RhB] _{i,cor} (mg/L)	k _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
B_M_T	35	11.0240	0.141	1,5538	0,9840
	50	16.1312	0.131	2,1130	0,9430
	60	34.9530	0.079	2,7610	0,9110
	80	47.4771	0,069	3,2754	0,9550

[Rh B]_i: Concentration initiale de Rhodamine B.

[Rh B]_{i,cor}: Concentration initiale corrigé de Rhodamine B.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour modéliser la cinétique de dégradation photo-catalytique hétérogène [60,64]. Il détermine la relation entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale des composés:

$$r_0 = K_{app} C_{i,cor} = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_{i,cor}}{1 + K_{ads} C_{i,cor}} \quad (\text{Eq. II.11})$$

La figure II-16 représente le tracé de la courbe de model de Langmuir Hinshelwood:

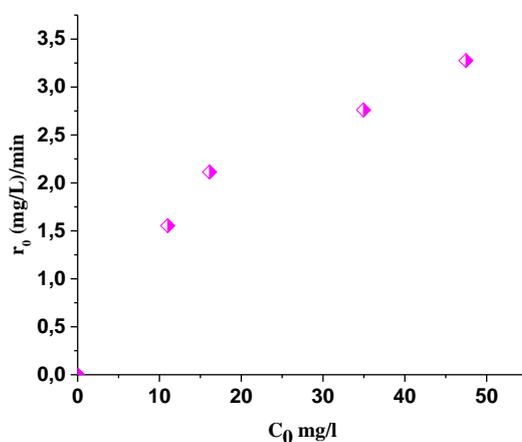


Figure II. 16: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de la Rhodamine B par B_M_T sous l'irradiation visible (pH initial= 5, rapport solide/liquide: 1 g/L, lampe visible de 500 W).

La linéarisation de l'équation III-18 donne l'équation III-19 indiquant la relation entre 1/r₀ et 1/C_{i,corr}.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H} K_{ads}} \frac{1}{C_{i,cor}} \quad (\text{Eq. II.12})$$

Où:

r_0 ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la vitesse initiale de décoloration photo-catalytique, K_{L-H} ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) 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} , et $C_{i,\text{cor}}$ (mg L^{-1}) est la concentration initiale de la phase liquide à l'équilibre (après 30 min d'agitation à l'ombre).

L'application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood a été confirmé par le tracé du $1/r_0$ en fonction $1/C_{i,\text{cor}}$ présenté dans la figure II-17.

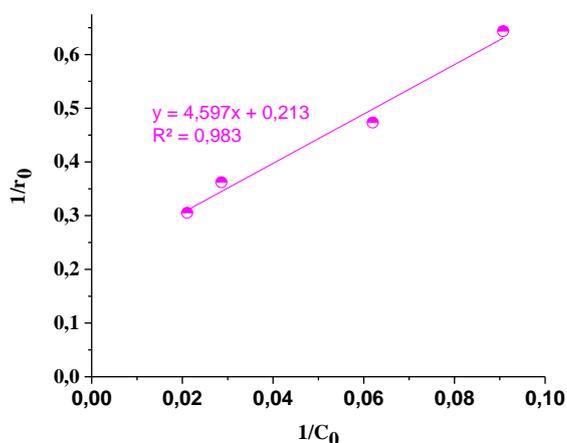


Figure II. 17: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de la Rhodamine B par B_M_T l'irradiation visible (pH initial= 5, rapport solide/liquide: 1 g/L, lampe visible de 500 W).

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 II-5.

La première observation faite est que la valeur de la constante K_{L-H} est nettement supérieure à celle de K_{ads} . Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, de multiples hypothèses ont été avancées pour expliquer cette différence. Lin et al, [53] supposent que cette augmentation de K_{L-H} est due à une photo-adsorption, alors que selon Cunningham et al, [54,55], la réaction de photo-dégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution.

Les valeurs de K_{L-H} sont $4,6948 \text{ mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour B_M_T et $0,092 \text{ mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour $\text{TiO}_2\text{-P25}$ [51]. Les résultats indiquent que B_M_T est plus efficace que le $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

Tableau II. 5: les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo-décoloration de Rhodamine B par B_M_T et TiO₂-P25 sous l'irradiation visible.

Matériaux	K_{L-H} (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	K_{ads} (L mg ⁻¹)	R^2
TiO ₂ -P25	0,092	0,006	0,9711
B_M_T	4,6948	0,9791	0,9830

II.5. Etude de réutilisation du photo-catalyseur

La stabilité du photo-catalyseur a été vérifiée par l'efficacité photo catalytique en fonction du nombre de réutilisation sur la dégradation de rhodamine B dans les mêmes conditions pendant 70 min pour chaque utilisation. À partir de la troisième utilisation (**figure II. 18**), le matériau commence à perdre légèrement de son efficacité. En effet, une baisse d'environ 0,6 des la quatrième utilisation.

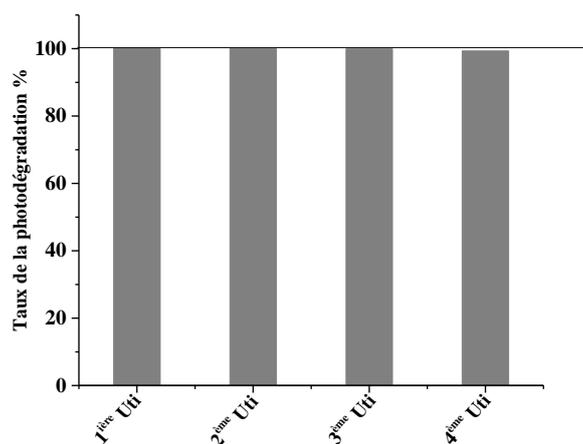


Figure II. 18: Réutilisation et performance de stabilité de B_M_T.

Conclusion Générale

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire de Master est inscrit dans une thématique très importante qui utilise le procédé photo-catalyse hétérogène qui s'avère être une technique d'émergence pour la résolution des problèmes énergétiques ainsi qu'environnementales précisément la pollution aquifère qu'elle soit organiques ou inorganiques.

La photo catalyse hétérogène utilise un catalyseur photosensible au rayonnement solaire ou artificiel comme source d'irradiation pour photo activer. Actuellement, l'efficacité de ce procédé est principalement limitée par les propriétés des catalyseurs. Ces derniers utilisent soit le rayonnement UV qui ne représente que 5 % du spectre solaire, soit le rayonnement visible avec des rendements relativement faibles. Pour lever ces verrous, deux axes de recherches sont développés. La première partie sur l'amélioration des propriétés des catalyseurs pour utiliser une gamme spectrale plus large. Le deuxième consiste à améliorer l'utilisation du rayonnement disponible.

L'objectif de cette étude, est la synthèse d'un semi-conducteur ayant une activité photo catalytique dans le domaine du visible, et appliqué dans la dégradation d'un polluant organique (rhodamine B) qui est un colorant cationique.

Les résultats de l'étude de l'effet de masse de support B_M/TiO₂ (100, 200 et 300) sur la photo dégradation montrent une meilleure décoloration photo catalytique obtenue avec la masse de support de 200mg.

Les résultats de l'effet de la température de calcination (0, 200, 300, et 400°C) ont montrés que l'efficacité photo-catalytique est meilleur avec le B_M/TiO₂ non calciné. Autrement dit l'efficacité diminue avec l'augmentation de la température de calcination.

Dans ce travail l'étude de l'efficacité photo-catalytique sous une lampe visible a été menée en comparaison avec l'oxyde de titane commercial le TiO₂-P25.

Tout d'abord, les résultats de l'étude cinétique d'adsorption de rhodamine B par le matériau B_M/TiO₂ a révélé une cinétique d'adsorption rapide.

En effet, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes. Par ailleurs, les résultats ont été modélisés selon les deux modèles fréquemment utilisés et ils montrent que c'est le modèle de pseudo-second ordre qui est en adéquation avec B_M/TiO₂. Cependant, la capacité d'adsorption à l'équilibre vis-à-vis la Rhodamine B d'environ 36,29 mg/g obtenue avec B_M/TiO₂ est supérieure à celle obtenue avec TiO₂-P25 (2,08 mg/g) [51].

Les résultats des isothermes d'adsorption avec le matériau est de type I, et la modélisation de ces résultats montre l'adéquation du modèle de Langmuir par rapport à celui de Freundlich.

Dans l'étude de la photo-décoloration de Rhodamine B (Rh B), en absence du matériau, il apparaît que la rhodamine B résiste bien aux irradiations de la lumière visible. En effet, un taux de photo-décoloration d'environ 23,37% a été obtenu pour une concentration faible de 20 mg/L après 45 minutes d'irradiation sous la lampe visible et reste inchangé pendant 120 minutes. Alors que la présence du matériau, révèle la photo-dégradation de la rhodamine B d'une concentration de 35 mg/L après 45 minutes et 180 minutes pour TiO₂-P25 avec une concentration de 10mg/L.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que le matériau préparé (B_M/TiO₂) a montré une activité photo-catalytique efficace sous la lumière visible dans la dégradation de la rhodamine B meilleure que celle de TiO₂-P25 (commercial). En effet, ce matériau composite a réussi à déplacer la bande d'absorption de TiO₂ vers le visible et ralenti la recombinaison des paires e^-/h^+ .

Référence Bibliographique

[1] K. Tomkouani, études et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, école doctorale: Sciences pour l'Environnement Gay Lussac, thèse de doctorat (2011).

[2] W. Grünert, heterogeneous catalysis. fundamentals and applications. By Julian R. H. Ross. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(22), 5289–5289, (2012).

[3] H. Haoua Moussa Fodi, synthèse et caractérisations d'un semi-conducteur dopé: application photo catalytique sous le soleil, université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem, mémoire de master académique (2017).

[4] A. Azzoug, L. Mihoubi, transistor bipolaire, université Mohamed el Bachir Ibrahim, Bourdj Bou Arreridj, mémoire de master académique (2015).

[5] D. Rawach, photo catalyseurs hétérogène à base de nitrure de titane pour le photoclivage d'eau, université de SHERBROOKE, Québec Canada, mémoire de master académique (2020).

[6] B. Benalioua, contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organique par adsorption et photo catalyse, université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem, thèse de doctorat (2015).

[7] I. Benyamina, contribution à l'élimination d'un polluant organique à partir d'une solution aqueuse par la photo catalyse hétérogène, université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, thèse de doctorat (2020).

[8] A. Mills, S. Le Hunte, *journal of photochemistry and photobiology A: chemistry* 108 (1997) 1-35.

[9] M. Gratzel, «colloïdal semi-conductors» dans "photocatalysis, fundamentals and applications », N. Sepone, E. Pelizzetti, éd., J. Wiley& sons, New York, (1989),P. 123.

[10] 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).

[11] G. M. Neelgund, A. Oki, and Z. Luo, “ZnO and cobalt phthalocyanine hybridized graphene: efficient photocatalysts for degradation of rhodamine B,” *J. Colloid Interface Sci.*, (2014).

[12] P. Magalhaes, L. Andrade, O. C. Nunes, and A. Mendes, “titanium dioxide photocatalysis: fundamentals and application on photoinactivation,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 51, pp. 91–129, (2017).

[13] H. Bube Richard, *electrons in solids: an introductory survey*, academic press Third Edition, (1992).

[14] P. Cardona Sandra Patricia, *coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: Catalytic and Technological aspects*, These N° 2470, école polytechnique Fédérale de Lausanne, (2001).

[15] S. Ahmed, M. Rasul., Martens W.N., B. Richard, M. A. Hashib, *water air and soil pollution* 215(1), (2011), 3-29.

[16] S. Hout, *étude de la dégradation d’un antibiotique dans un photo réacteur à lit fixe*, faculté de science et technologie de Houari Boumediene Alger, mémoire de magister (2012).

[17] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, *heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems*, *J. photochem. photobiol. C: photochemistry reviews* 9 (2008) 1-12.

[18] N. Hadj Salah, *étude de la dégradation photo catalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe*, universités Mentouri Constantine-Grenoble, thèse de doctorat (2012).

[19] *Catalyseurs* Cécile VANHAVERBEKE, Université Joseph Fourier de Grenoble, cours (2012).

[20] G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa, Edition Lavoisier (1996) 431.

[21] J. Laurent, *traitement des eaux par photocatalyse et photolyse VUV : dégradation oxydative de polluants organiques*, Thèse de doctorat, lausanne, EPFL, (1992).

[22] S. Chergui, Bouafia et Alloune R., Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications, Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen pp.163 – 170, (2007).

[23] M. Trillas, J. Peral, X. Donèch, Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a flow system. J Chem Technol Biotechnol, 67 (1996), pp. 237-242.

[24] M. Karkma, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, Applied Catalysis B: Environmental 51 (2004), pp. 183-194.

[25] T. Peternel Igor, N. Koprivanac, M. LoncaricBozic Ana, M. KusicHrvoje, Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution, Journal of Hazardous Materials 148 (2007), pp. 477-484.

[26] R. M. Prairie, R.L. Evans, M.B Stange, S.L. Martinez, an investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. Environ Sci Technol, 27 (1993), pp. 1776-1782.

[27] K. I. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂ assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review, Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004), pp.1-14.

[28] R. B. Draper, M.A. Fox, titanium dioxide photosensitized reactions studied by diffuse reflectance flash photolysis in: Aqueous suspensions of TiO₂ powder, Langmuir, 6 (1990), pp. 1396-1402.

[29] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, Applied Catalysis B: Environmental 51 (2004), pp. 183-194.

[30] C. Sarantopoulos, photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, institut national polytechnique de Toulouse, thèse de doctorat (2007).

[31] C. H. Kwon, H. Shin, J. H. Kim, W. S. Choi, K. H. Yoon, degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 78–82.

[32] Nakata, T. Ochiai, T. Murakami et A. Fujishima, photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta*, 84, 103–111 (2012).

[33] S. Malato, P.F. Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59 (2009).

[34] C.H. Kwon, H. Shin, J.H. Kim, W.S. Choi, K.H. Yoon, *Mat. Chem.* degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. *Phys.* 86 (2004) 78-82.

[35] S.B. Kim & S.C Hong, kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35(4), 305–315. (2002).

[36] T.H. Lim, S.M Jeong, S.D Kim & J. Gyenis, photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 134(3), 209–217. (2000).

[37] Y. Paz, application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), 448–460. (2010)

[38] T. Watanabe, A. Nakajima, R.Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima & K. Hashimoto, photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films*, 351(1-2), 260–263. (1999)

[39] U. I. Gaya, principles of heterogeneous photocatalysis. In *heterogeneous photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, Springer Netherlands: (2014); pp 1-41.

[40] R. Marschall, *Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity*. *Advanced Functional Materials* (2014), 24 (17), 2421-2440.

[41] M. Mansour, I. Benyamina, B. Benalioua, A. Bentouami, B. Boury, H. Hentit, P. E. Lippens, combined effect between PVP and glass wool for improvement of the

photocatalytic activity under visible light of bismuth (III) oxyhalide and access to α -Bi₂O₃-BiOI-BiOBr, *J. App. Surf. Sci.* 534 (2020) 147577.

[42] I. Benyamina, K. Manseri, M. Mansour, B. Benalioua, A. Bentouami, B. Boury, new Bi₂O₃-ZnO composite deposited on glass wool. Effect of the synthesis method on photocatalytic efficiency under visible light, *J. App. Sur. Sci.* 483 (2019) 859-869.

[43] X. W. Wang, Y. Zhang, C. X. Zhou, D. Z. Huo, hydroxyl-regulated BiOI nanosheets with a highly positive valence band maximum for improved visible-light photocatalytic performance, *J. App. Cata. B: Envi.* 268 (2020) 118390.

[44] D. F. Sun, J. P. Li, L. He, B. Zhao, facile solvothermal synthesis of BiOCl-TiO₂ heterostructures with enhanced photocatalytic activity, *J. Cryst. Eng. Comm.* 16(2014)7564.

[45] Shi, J. and I. Chen, determination of rhodamine B in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. *Analytical Methods*, (2014). 6: p. 8627.

[46] K., Helttunen et al, interaction of aminomethylated resorcinarenes with rhodamine B. *New Journal of Chemistry*, (2009). 33(5): p. 1148.

[47] A.K. Gustavsson- Emil Schuler, Solar Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by TiO₂ Nanoparticle Composites.

[48] R. Goudjil, A. Didi, étude comparative de la dégradation de la Rhodamine B par différents semi-conducteurs, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, mémoire de master académique (2020).

[49] H. Djebbari, étude cinétique de l'adsorption des colorants (bleu méthylène, rhodamine B) sur les gypses locaux, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, mémoire de master académique (2011).

[50] The photophysics of Rhodamine B, M. J. Snare, F. E. Treloar, K. P. Ghiggino, and P. J. Thistlethwaite; *J. Photochem.*, (1982), vol. 18, p. 335-346.

[51] A. Ferdaous B. Ikram, étude de la décoloration par la photo-catalyse hétérogène de la rhodamine B sous les rayons visibles, Université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem mémoire de master académique (2017)

[52] S. Bendehiba, étude d'élimination d'une pollution colorante par photo-catalyse hétérogène, mémoire de master académique (2016).

[53] Z. Akzo, The cholesterol absorption inhibitor, ezetimibe, decreases diet-induced hypercholesterolemia in monkeys, *Biochem. Eng. J.* 7 (2001) 79-84.

[54] C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization, *J. Hazard. Mater.* 81 (2001) 167-177.

[55] W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Ed. 2, Wiley inter-science J., Wiley sons (1981).

[56] P. C. Hiemenz, in: *principales of colloid and surface chemistry*, Ed., Marcel Dekker, New York, (1986) 353-419.

[57] R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu, bibliographic review. Adsorption of pesticides by soils and their constituents. II. The adsorption factors. *Ann. Argon* 31 (1980) 239-257.

[58] A.P. Toor, A. Verma, C.K. Jotshi, P.K. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor, *Dyes and Pigments*, 68 (2006) 53-60.

[59] S. Senthilkumar, K. Porkodi, Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ suspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, 288 (2005) 184-189.

[60] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (2001) 47-56.

[61] J. P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 87 (1995) 261-266.

[62] A. M. Peiro, J. A. Ayllon, X. Domenech, TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 359-373.

[63] T. Sauer, G. Cesconeto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 149 (2002) 147-154.

[64] E. Vulliet, C. Emmelin; J. M. Chovelon, C. Guillard, J. M. Herrmann. Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO₂, Applied Catalysis B: Environmental, 38 (2002) 127-137.